



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS

**“DISEÑO, ARQUITECTURA Y CONSTRUCCIÓN
DEL ESPACIO INTERLAMINAR DE ARCILLAS
LAMINARES”**

**Tesis
Entregada A La
Universidad De Chile
En Cumplimiento Parcial De Los Requisitos
Para Optar Al Grado De**

Doctor En Química

**Facultad De Ciencias
Por**

CATERINA ROSSANA SALGADO CAMACHO

Octubre, 2018

Director de tesis: Dr. Guillermo González M.

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN
DE TESIS DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por la candidata.

CATERINA ROSSANA SALGADO CAMACHO

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctorado en Química, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día 7 de agosto 2018.

Director de Tesis:

Dr. Guillermo González

Co-directora de Tesis:

Dra. Eglantina Benavente

Comisión de Evaluación de Tesis:

Dr. Nicolás Yutronic

Dra. Ana María Atria

Dra. Ivonne Chávez

Dr. Raúl Quijada

Dicen que antes de nacer las almas elijen a sus padres,

Yo elegí a la mejor y más dulce de las madres

Te amo mamita

Jimena del Carmen Camacho Merino

BIOGRAFÍA



Caterina Rossana Salgado Camacho nació en Santiago de Chile el 15 de julio de 1981. Comenzó sus estudios de pregrado en el año 2005 en la Facultad de Ciencias Naturales, Matemáticas y del Medio ambiente de la Universidad Tecnológica Metropolitana, obteniendo su Título de Químico industrial, con grado académico de Licenciado en Ciencias, Mención Química en diciembre del año 2011. Su trabajo de tesis consistió en la Síntesis, caracterización y estudio de las propiedades ópticas y fotocatalíticas de las nanoestructuras de TiO_2 , dirigido por la Dra. Eglantina Benavente Espinosa. En el año 2012 ingresó al programa de Doctorado en Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, desarrollando su trabajo de tesis titulado, Diseño, arquitectura y construcción del espacio interlaminar de arcillas laminares, en el laboratorio de Síntesis Inorgánica y electroquímica, bajo la dirección del Dr. Guillermo González y la Dra. Eglantina Benavente.

AGRADECIMIENTOS

Primero quiero agradecer a mi profesor tutor Guillermo González quien con su perseverancia me enseñó a cuestionarme cada uno de los resultados que fui obteniendo durante la realización de esta tesis, muchas gracias por guiarme, enseñarme y apoyarme durante todos estos años. Agradecer también a mi co-tutora la profesora Eglantina Benavente por mostrarme el camino hacia la investigación contribuyendo gran parte en mi decisión de seguir por esta hermosa senda.

A mis compañeros y amigos Escarlett, Sindy, Leslie, Tamara, Bárbara, Manuel, Daniel, Toño y Harold. Muchas gracias a cada uno por brindarme su apoyo en todo momento, mostrando una calidez humana maravillosa. A mis amigas del alma Marjorie, Johanna, Rosita y Carmen por estar para mí siempre que las necesite día o noche. Gracias por su amor.

A mis padres Jimena y Hugo por amarme incondicionalmente. A mis hermanas Mariella, Ximena y Claudia y a mi hermano Hugo por ser los mejores hermanos del mundo. A mis pequeños grandes tesoros mis sobrinas Constanza y Fernanda y mis sobrinos Francisco y León verlos crecer es el mejor regalo que Dios me ha dado. A mis abuelitas Aida y Jovina por escucharme y entregarme su hermosa energía desde el cielo.

Gracias a Dios por darme la fuerza necesaria no tan solo para poder finalizar esta etapa de mi formación profesional, si no también, por enseñarme que el grado académico mayor que podemos obtener en esta vida es ser mejores seres humanos cada día.

Finalmente quiero decir que no me imagino la vida sin ustedes, espero que infinitamente nos encontremos en esta vida y en las que siguen.

CONTENIDOS

| | |
|---|------|
| CONTENIDOS | v |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | xi |
| ÍNDICE DE TABLAS | xvi |
| ABREVIATURAS..... | xix |
| RESUMEN | xxi |
| ABSTRACT..... | xxiv |
| CAPITULO I..... | 1 |
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| I.1.- Estado del arte de arcillas laminares. | 6 |
| I.1.1.- Arcillas funcionalizadas y su aplicación como adsorbentes de colorantes. . | 7 |
| I.1.2.- Antecedentes de arcillas funcionalizadas y su aplicación como adsorbentes de compuestos orgánicos volátiles..... | 13 |
| I.2.- Hipótesis..... | 18 |
| CAPITULO II | 21 |
| MATERIALES Y METODOS..... | 21 |
| II.1.- Tipos de reacciones químicas involucradas en la funcionalización de la bentonita. | 21 |
| II.1.1.- Reacciones de intercambio catiónico en arcillas..... | 22 |
| II-1.2.- Reacciones de intercalación en arcillas. | 23 |

| | |
|---|----|
| II.1.3.- Reacciones de injerto en arcillas. | 24 |
| II.2.- Métodos de síntesis. | 27 |
| II.2.1.- Intercambio iónico con sodio. | 27 |
| II.2.2.- Intercambio con surfactantes catiónicos (CTA ⁺ y OTA ⁺) | 28 |
| II.2.3.- Intercalación con surfactantes neutros (HDA y ODA). | 28 |
| II.2.4.- Injerto de alquilaminosiloxano (APTES). | 29 |
| II.2.5.- Bentonitas Surfactantes injerto con APTES. | 29 |
| II.3.- Técnicas utilizadas para la caracterización de la arcilla original y los productos originados de su funcionalización. | 31 |
| II.3.1.- Difracción de rayos X de polvo. | 31 |
| II.3.2.- Espectroscopía de Infrarrojo. | 32 |
| II.3.3.- Análisis termogravimétrico. | 33 |
| II.3.4.- Análisis elemental. | 34 |
| II.3.5.- Microscopía electrónica de barrido. | 35 |
| II.3.6.- Isotermas de adsorción BET. | 35 |
| II.3.7.- Espectroscopía de plasma ICP-OES. | 36 |
| II.3.8.- Espectroscopía de resonancia magnética nuclear con ángulo mágico. | 37 |
| II.3.9.- Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CEC). | 40 |
| II.4.- Procedimiento experimental para evaluar la capacidad de adsorción de las bentonitas funcionalizadas. | 41 |
| II.4.1.- Pruebas de adsorción de colorante rojo Congo en nanocompositos de arcillas. | 42 |
| II.4.2.- Pruebas de adsorción de tolueno. | 43 |

| | |
|--|----|
| II.4.3.- Pruebas de desorción del rojo Congo de la matriz del nanocomposito..... | 43 |
| CAPITULO III..... | 44 |
| RESULTADOS..... | 44 |
| III.1.- Caracterizaciones de las bentonitas mono-funcionalizadas..... | 44 |
| II.1.1. Caracterización bentonita sódica..... | 44 |
| Microscopía electrónica de barrido (SEM). | 44 |
| Espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). | 45 |
| Análisis termogravimétrico (TG/DTG)..... | 47 |
| Difracción de rayos X de polvo (DRX)..... | 48 |
| Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR). | 50 |
| III.1.2.- Bentonita/Surfactantes catiónicos..... | 51 |
| Microscopía electrónica de barrido (SEM). | 51 |
| Análisis elemental C, H y N (AE). | 51 |
| Análisis termogravimétrico (TG/DTG)..... | 53 |
| Espectroscopía de infrarrojo (FT-IT). | 57 |
| Modelo geométrico Bentonita surfactantes catiónicos..... | 58 |
| II.1.3.- Bentonita Surfactantes neutros..... | 62 |
| Microscopía electrónica de barrido (SEM). | 62 |
| Análisis elemental C, H y N (AE). | 62 |
| Análisis termogravimétrico (TG/DTG)..... | 63 |
| Difracción de rayos X de polvo (DRX)..... | 64 |

| | |
|--|----|
| Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)..... | 66 |
| Modelo geométrico Bent surfactantes neutros. | 67 |
| III.1.4.- Bentonita/3-(aminopropil)trietoxisilano (APTES). | 70 |
| Microscopía electrónica de barrido (SEM). | 70 |
| Análisis elemental C, H y N (AE). | 70 |
| Análisis termogravimétrico (TG/DTG). | 72 |
| Difracción de rayos X de polvo (DRX). | 73 |
| Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR). | 74 |
| Modelos geométricos Bent APTES. | 76 |
| Isotermas de adsorción de nitrógeno de los nanocompositos mono- funcionalizados (BET). | 79 |
| III.2.- Caracterizaciones de las bentonitas bi-funcionalizadas..... | 83 |
| III.2.1.- Bentonita CTA/APTES y Bentonita HDA/APTES | 83 |
| Microscopía electrónica de barrido (SEM). | 83 |
| Análisis elemental C, H y N (AE). | 84 |
| Análisis termogravimétrico (TG/DTG). | 85 |
| Difractograma de rayos X de polvo (DRX). | 87 |
| Modelos geométricos Bent CTA/APTES y Bent HDA/APTES. | 90 |
| Isotermas de adsorción Brunauer, Emmett y Teller (BET). | 92 |
| Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR). | 94 |
| Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN-MAS). | 96 |
| Espectroscopía RMN de ¹³ C..... | 96 |
| Espectroscopía RMN de ²⁹ Si..... | 99 |

| | |
|---|-----|
| Espectroscopía RMN del ^{27}Al | 101 |
| Espectroscopía RMN del ^{23}Na | 103 |
| CAPITULO IV..... | 106 |
| PRUEBAS DE ADSORCIÓN DE LAS BENTONITAS FUNCIONALIZADAS PARA REMEDIACIÓN MEDIO AMBIENTAL..... | 106 |
| IV.1.- Estudio de la capacidad de adsorción colorante rojo Congo..... | 106 |
| IV.1.1.- Isotermas de adsorción..... | 106 |
| Isotermas de adsorción de Langmuir..... | 110 |
| Isotermas de adsorción de Freundlich..... | 114 |
| Isotermas de adsorción de Sips (o Langmuir-Freundlich)..... | 116 |
| IV.1.2. cinética de adsorción..... | 119 |
| Cinética de pseudo primer orden..... | 120 |
| Cinética de pseudo segundo orden..... | 121 |
| Difractogramas de rayos X posterior al proceso de adsorción..... | 123 |
| IV.2. Prueba de adsorción de tolueno..... | 126 |
| IV.3.- Desorción de rojo Congo de la matriz nanocomposita..... | 127 |
| CAPITULO V..... | 130 |
| CONCLUSIONES..... | 130 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 133 |
| APENDICE I..... | 152 |
| APENDICE II..... | 154 |

APENDICE III156

APENDICE IV157

APENDICE V158

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1.- Estructura de las Esmectitas sódicas. | 4 |
| Figura 2.- Esquema de intercambio catiónico en arcillas. | 22 |
| Figura 3.- Esquema de intercalación de surfactantes neutros en arcillas. | 24 |
| Figura 4.- Esquema del proceso de injerto en arcillas. | 25 |
| Figura 5.- Diagrama secuencial del proceso de mono-funcionalización y bi-funcionalización de las bentonitas. | 27 |
| Figura 6.- Configuración de XRD para mediciones de polvo geometría de Bragg-Brentano [45] | 32 |
| Figura 7.- Imagen de una muestra en un ángulo $\theta=54,7^\circ$ respecto a la dirección del campo magnético [60]. | 39 |
| Figura 8.- Estructura (a) Rojo Congo y (b) tolueno. | 42 |
| Figura 9.- Imagen SEM obtenida de la Bent Na. | 44 |
| Figura 10.- Curvas de pérdidas de masa (TG) y diferencial del TG (DTG) Bent Na. | 48 |
| Figura 11.- Patrones de DRX de la Bent Na y Bent comercial. | 49 |
| Figura 12.- Espectro de FT-IR de la Bent Na y Bent comercial. | 50 |
| Figura 13.- Imagen SEM obtenida del nanocomposito Bent CTA. | 51 |
| Figura 14.- Curvas de pérdidas de masa (TG) y diferencial del TG (DTG) de la (a) Bent CTA, (b) Bent OTA y (c) CTAB comercial. | 55 |
| Figura 15.- Patrón de DRX de los nanocompositos Bent CTA, Bent OTA y Bent Na. ... | 56 |

| | |
|--|----|
| Figura 16.- (a) Espectro FT-IR Bent CTA, Bent OTA y CTA comercia, (b) Espectro FT-IR 3100 a 2800 cm^{-1} conformaciones tipo <i>gauche</i> de los nanocompositos monofuncionalizados. | 58 |
| Figura 17.- Dimensiones de la cabeza y cola en conformación de los surfactantes catiónicos..... | 60 |
| Figura 18.- Modelos geométricos tipo bicapa para moléculas catiónicas interdigitadas. 61 | |
| Figura 19.- Imagen SEM obtenida del nanocomposito (a) Bent ODA. | 62 |
| Figura 20.- Curvas de pérdidas de masa (TG) y diferencial del TG (DTG) de (a)Bent HDA, (b)Bent ODA y (c) HDA comercial. | 64 |
| Figura 21.- Patrón de DRX de los nanocompositos Bent ODA, Bent HDA y Bent Na. .65 | |
| Figura 22.- (a) Espectro FT-IR Bent ODA, Bent HDA y HDA comercial, (b) Espectro FT-IR 3100 a 2800 cm^{-1} conformaciones tipo <i>gauche</i> de los nanocompositos monofuncionalizados. | 67 |
| Figura 23.- Dimensiones de la cabeza y cola de los surfactantes neutros..... | 68 |
| Figura 24.- Modelos geométricos interacción de moléculas interdigitadas Bent HDA...69 | |
| Figura 25.- Imagen SEM obtenida del nanocomposito Bent APTES. | 70 |
| Figura 26.- RMN-MAS CP ^{29}Si cambios químicos [ppm], asignación de tipos de enlace de oxano utilizando notación T^n [90]. | 71 |
| Figura 27.- Curva de pérdida de masa y diferencial del TG del nanocomposito Bent APTES. | 73 |
| Figura 28.- Patrón de DRX del nanocomposito Bent APTES en comparación con la Bent Na. | 74 |

| | |
|---|----|
| Figura 29.- (a) Espectro FT-IR Bent APTES y APTES comercial, (b) Espectro FT-IR 3100 a 2800 cm ⁻¹ conformaciones tipo <i>all-trans</i> y <i>gauche</i> del nanocomposito mono-funcionalizado. | 76 |
| Figura 30.- Dimensiones cabeza y cola de las moléculas de APTES. | 77 |
| Figura 31.- Modelo geométrico de la APTES dentro de la matriz (a) intercalada, (b) injertada y (c) condensada. | 78 |
| Figura 32.- Características generales y fenómenos asociados a las isothermas de adsorción. | 79 |
| Figura 33.- Isothermas de adsorción de nitrógeno de los nanocompositos (a) Bent Na, (b) Bent CTA, (c) Bent HDA y (d), Bent APTES. | 82 |
| Figura 34.- Imagen SEM obtenida del nanocomposito Bent CTA/APTES. | 83 |
| Figura 35.- Imagen SEM obtenida del nanocomposito Bent HDA/APTES. | 83 |
| Figura 36.- Curva de pérdida de masa y diferencial del TG de los nanocompositos (a) Bent CTA/APTES y (b) Bent HDA/APTES. | 87 |
| Figura 37.- Patrón de DRX de los nanocompositos Bent CTA/APTES y Bent HDA/APTES. | 89 |
| Figura 38.- Modelos geométricos de (a) Bent CTA/APTES y (b) Bent HDA/APTES. ... | 91 |
| Figura 39.- Isothermas de adsorción de nitrógeno de los nanocompositos (a) Bent CTA/APTES, (b) Bent HDA/APTES, (c) Bent CTA y (d) Bent HDA. | 93 |
| Figura 40.- Espectro FT-IR de los nanocompositos (a) Bent CTA/APTES, Bent HDA/APTES comparado con la APTES comercial y (b) Espectro FT-IR 3100 a 2800 cm ⁻¹ conformaciones tipo <i>all-trans</i> y <i>gauche</i> de los nanocomposito bi-funcionalizados. | 95 |

| | |
|---|-----|
| Figura 41.- Espectro de RMN-MAS <i>Quantitative single-pulse</i> ^{13}C 11.7 T, 298 K, 10 kHz. CTAB comercial, Bent CTA y Bent CTA/APTES..... | 98 |
| Figura 42.- Enumeración de carbonos (a) CTA ⁺ comercial y (b) APTES comercial. | 98 |
| Figura 43.- Espectro de RMN-MAS <i>Quantitative single-pulse</i> ^{29}Si 11.7 T, 298 K, 10 kHz MAS (a) Bent Na, (b) Bent CTA y (c) Bent CTA/APTES..... | 100 |
| Figura 44.- Esquema de polimerización de tetraedros de SiO_4 encontrados en minerales de silicato [105]..... | 101 |
| Figura 45.- Espectro de RMN-MAS <i>single-pulse</i> ^{27}Al , 18.8 T, 298 K, 20 kHz MAS (a) Bent Na, (b) Bent CTA, (c) Bent CTA/APTES..... | 102 |
| Figura 46.- Espectro del ^{27}Al { ^1H } CP-MAS y (d) ^{27}Al { ^1H } CP-MAS 18.8 T, 298 K, 10 kHz MAS de la Bent Na..... | 103 |
| Figura 47.- Geometría de los aluminios tetraédricos (Al IV) y octaédricos (Al VI). | 103 |
| Figura 48.- Espectro de RMN-MAS <i>single-pulse</i> ^{23}Na , 18.8 T, 298 K, 20 kHz. | 105 |
| Figura 49.- Capacidad de adsorción q_e versus C_i de los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados..... | 107 |
| Figura 50.- Gráfico de barras de la capacidad de adsorción en porcentaje de los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados. | 108 |
| Figura 51.- Isotermas de adsorción de Rojo Congo $1/C_e$ versus $1/q_e$ de los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados. | 112 |
| Figura 52.- Isotermas de adsorción de Rojo Congo $\log C_e$ versus $\log q_e$ de los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados. | 115 |
| Figura 53.- Isotermas de adsorción de rojo Congo C_e versus q_e de los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados. | 118 |

| | |
|--|-----|
| Figura 54.- Cinética de adsorción de pseudo primer orden $\log(q_e - q_t)$ versus la t (min) para la adsorción de rojo Congo en los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados. | 120 |
| Figura 55.- Cinética de adsorción de pseudo segundo orden t/q_t versus la t (min) para los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados. | 122 |
| Figura 56.- Difractogramas obtenidos antes y después de realizadas las pruebas de adsorción con rojo Congo (RC). | 125 |
| Figura 57.- Gráfico de barras de la capacidad de adsorción en porcentaje de los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados. | 126 |
| Figura 58.- Solución antes y después de la desorción del rojo Congo del nanocomposito Bent HDA mediante tratamiento solvotermal. | 129 |
| Figura 59.- Espectro ATR posterior a la desorción del colorante rojo Congo de la Bent HDA. | 129 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1.- Clasificación de los filosilicatos hidratados. | 2 |
| Tabla 2.- Resumen de arcillas laminares modificadas aplicadas como adsorbente de contaminantes del medio ambientes (cationes de metales pesados y gases). | 17 |
| Tabla 3.- Agentes modificantes, método de síntesis, tipos de interacción matriz - huésped, y cambios estructurales (arquitectura) del espacio interlaminar esperados. | 20 |
| Tabla 4.- Estructura, nombre y número CAS de los surfactantes catiónicos, surfactantes neutros y alquilaminosiloxano utilizados durante la síntesis. | 26 |
| Tabla 5.- Reactivos y solventes..... | 30 |
| Tabla 6.- Equipos utilizados en la caracterización de las bentonitas funcionalizadas. | 40 |
| Tabla 7.- Resultados de la espectroscopía de emisión con plasma de la Bent Na para media celda unitaria. | 45 |
| Tabla 8.- Distancia interlaminar, espacio interlaminar libre, tamaño medio de partícula y número de láminas por grano de la Bent comercial y Bent Na..... | 49 |
| Tabla 9.- Análisis elemental C, H y N de los nanocompositos Bent CTA y Bent OTA. | 52 |
| Tabla 10.- Distancia interlaminar, espacio interlaminar libre, tamaño medio de partícula y número de láminas por grano de los nanocompositos Bent CTA y Bent OTA. | 56 |
| Tabla 11.- Análisis elemental C, H y N de los nanocompositos Bent HDA y Bent ODA. | 63 |

| | |
|--|----|
| Tabla 12.- Distancia interlaminar, espacio interlaminar libre, tamaño de partícula y número de láminas de los nanocompositos Bent HDA y Bent ODA. | 65 |
| Tabla 13.- Análisis elemental C, H y N de los nanocompositos Bent APTES para una reacción de injerto bidentada (T ²). | 71 |
| Tabla 14.- Distancia interlaminar, tamaño medio de partícula y número de láminas de la Bent APTES y Bent APTES/CTA. | 74 |
| Tabla 15.- Área específica, volumen y radio de poros de las bentonitas mono-funcionalizadas. | 81 |
| Tabla 16.- Diferencia en los porcentajes de C, H y N luego de la reacción de injerto de los nanocompositos Bent CTA (mono-funcionalizado) y Bent CTA/APTES (bi-funcionalizado). | 85 |
| Tabla 17.- Diferencia en los porcentajes de C, H y N luego de la reacción de injerto de los nanocompositos Bent HDA (mono-funcionalizado) y Bent HDA/APTES (bi-funcionalizado). | 85 |
| Tabla 18.- Análisis elemental C, H y N de los nanocompositos Bent CTA/APTES y Bent HDA/APTES. | 85 |
| Tabla 19.- Distancia interlaminar, espacio interlaminar libre, tamaño medio de partícula y número de láminas por grano de los nanocompositos Bent CTA/APTES y Bent HDA/APTES. | 89 |

| | |
|--|-----|
| Tabla 20.- Área específica, volumen y radio de poros de las bentonitas bi-funcionalizadas. | 93 |
| Tabla 21.- Tipos de isothermas de adsorción de Langmuir según valor de R_L | 112 |
| Tabla 22.- Valores calculados experimentalmente para q_e , q_m , K_L , R_L y R^2 de los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados. | 113 |
| Tabla 23.- Tipos de adsorción de Freundlich según valor de n | 115 |
| Tabla 24.- Valores calculados experimentalmente para K_F , $1/n$, n y R^2 de los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados. | 116 |
| Tabla 25.- Valores calculados experimentalmente para q_m , K_s , $1/n_s$, n_s y R^2 de los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados. | 119 |
| Tabla 26.- Valores calculados experimentalmente para q_{e1} , k_1 , R^2 , χ^2 de los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados. | 121 |
| Tabla 27.- Valores calculados experimentalmente para q_{e2} , k_2 , h , R^2 , χ^2 de los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados. | 122 |

ABREVIATURAS

| Símbolo | Significado |
|----------------|--|
| Bent | Bentonita. |
| CTAB | Hexadeciltrimetilamonio bromuro. |
| OTAB | Octadeciltrimetilamonio bromuro. |
| HDA | Hexadecilamina. |
| ODA | Octadecilamina. |
| APTES | 3-(aminopropil)triétoxissilano. |
| Bent Na | Bentonita sódica. |
| Bent CTA | Bentonita hexadeciltrimetilamonio. |
| Bent OTA | Bentonita octadeciltrimetilamonio. |
| Bent HDA | Bentonita hexadecilamina. |
| Bent ODA | Bentonita octadecilamina. |
| Bent APTES | Bentonita 3-(aminopropil)triétoxissilano. |
| Bent CTA/APTES | Bentonita hexadeciltrimetilamonio/3-aminopropil)triétoxissilano. |
| Bent HDA/APTES | Bentonita hexadecilamina/3-(aminopropil)triétoxissilano. |
| SEM-HR | Microscopía electrónica de barrido de alta resolución (del inglés <i>Scanning Electron microscope-High Resolution</i>). |
| AE | Análisis elemental. |

| | |
|---------|---|
| ICP-OES | Espectroscopia de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (del inglés <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy</i>). |
| TG/DTG | Análisis termogravimétrico (del inglés <i>Thermogravimetric Analysis</i>) y diferencial del análisis termogravimétrico (del inglés <i>Differential Thermogravimetric Analysis</i>). |
| FT-IR | Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (del inglés <i>Fourier Transform- Infrared Spectroscopy</i>). |
| RMN | Resonancia magnética nuclear. |
| CP-MAS | Rotación en ángulo mágico con polarización cruzada (del inglés <i>Cross Polarization-Magic Angle Spinning</i>) |

RESUMEN

En este trabajo se informa la modificación del espacio interlaminar de la arcilla natural bentonita (Bent) a través de la mono-funcionalización de esta mediante reacciones de intercambio catiónico con moléculas inorgánicas (Na^+) y orgánicas (CTA^+ y OTA^+), reacciones de intercalación con moléculas de amina de cadena larga (HDA y ODA) y reacciones de injerto con el alquilaminosiloxano (APTES). También se presenta la bi-funcionalización de la bentonita mediante la incorporación de las moléculas de CTA/APTES y de HDA/APTES. en una única matriz. Para finalizar, los nanocompositos funcionalizados se utilizaron como adsorbentes de contaminantes medio ambientales como el colorante aniónico rojo Congo y el hidrocarburo aromático tolueno de manera tal, de vislumbrar sus posibles aplicaciones como matrices mesoporosas adsorbentes.

Las bentonitas funcionalizadas fueron caracterizados a través de difracción de rayos X de polvo (DRX) obteniéndose difractogramas que presentan fases puras y ordenadas laminarmente; espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) en donde se observaron los grupos metilenos de los surfactantes y los enlaces Si-O de la contribución inorgánica de la bentonita; análisis termogravimétrico (TG/DTG) que corroboran la estabilidad térmica de la bentonita funcionalizada; microscopía electrónica de barrido de alta resolución (SEM-HR) en la que se observa la estructura laminar y porosas de las arcillas; análisis elemental C, H y N (AE) y espectroscopía de emisión óptica de plasma con acoplamiento inductivo (ICP-OES) en donde se asignan las estequiometrias para cada una de las bentonitas funcionalizadas las que coinciden con la capacidad de intercambio catiónico

(CEC) y relación molar de cada método de síntesis empleado; espectroscopía de resonancia magnética nuclear con ángulo mágico (RMN-MAS) para los núcleos de ^{29}Si , ^{27}Al , ^{13}C y ^{23}Na para los nanocompositos Bent CTA y Bent CTA/APTES. En los espectros se observaron señales características de las reacciones de injerto entre los grupos etoxi de las moléculas de APTES y los grupos silanol de la bentonita a -65 y -70 ppm en el RMN ^{29}Si . Adicionalmente, se confirmaron la presencia de aluminios tetraédricos los que se relacionarían con las sustituciones isomórficas de Si^{+4} por Al^{+3} en el espectro de RMN ^{27}Al . Además, se observan las señales características de los grupos cabeza ($^+\text{N}(\text{CH}_3)_3$) a 55 ppm, de la cadena alquílica a 33 ppm y de la cola alquílica a 17 ppm de los nanocompositos Bent CTA y Bent CTA/APTES confirmando la intercalación del surfactante en la matriz. Por último, el espectro de RMN de ^{23}Na indica que existe un menor contenido de agua en los nanocompositos funcionalizados con CTA y CTA/APTES en comparación con la Bent Na confirmando el carácter hidrofóbico de las arcillas luego de la modificación.

Las pruebas de adsorción de los nanocompositos revelan, en su mayoría, presentaron buenas propiedades adsorbentes de los contaminantes utilizados (rojo Congo y tolueno) siendo el nanocomposito Bent HDA el que presenta mayor capacidad de retención. Las pruebas de adsorción con colorante revelaron una cinética de reacción de pseudo segundo orden e isothermas del tipo Sips (o Langmuir-Freundlich). Además, es posible desorber (recuperar) aproximadamente un 60% del colorante de la matriz utilizando un reactor solvotermal.

Finalmente, los resultados indicaron que es posible modificar las arcillas con diferentes tipos de moléculas en donde cada uno de los productos sintetizados presentan propiedades y características únicas.

ABSTRACT

In this work we report the modification of the interlaminar space of natural bentonite clay (Bent) through the mono-functionalization of it, through cationic exchange reactions with inorganic (Na^+) and organic molecules (CTA^+ and OTA^+), intercalation reactions with long chain amine molecules (HDA and ODA) and grafting reactions with alkylaminosiloxane (APTES). The bi-functionalization of bentonite is also presented by the incorporation of CTA/APTES and HDA/APTES molecules in a single matrix. Finally, the functionalized nanocomposites were used as adsorbents of environmental pollutants such as the Congo red anion dye and the aromatic hydrocarbon toluene in such a way as to envisage their possible applications as mesoporous adsorbent matrices.

Functionalized bentonites were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), obtaining diffractograms that show pure phases and laminary ordered; infrared spectroscopy (FT-IR) where the methylene groups of the surfactants and the Si-O bonds of the inorganic contribution of the bentonite were observed; thermogravimetric analysis (TG / DTG) that corroborate the thermal stability of functionalized bentonite; high resolution scanning electron microscopy (SEM-HR) in which the laminar and porous structure of the clays is observed; elementary analysis C, H and N (AE) and spectroscopy of optical emission of plasma with inductive coupling (ICP-OES) where the stoichiometries are assigned for each of the functionalized bentonites which coincide with the capacity of cation exchange (CEC) and molar ratio of each synthesis method used; Magnetic angle nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR-MAS) for the nuclei of ^{29}Si , ^{27}Al , ^{13}C and ^{23}Na for the Bent CTA and Bent CTA/APTES nanocomposites.

In the spectra characteristic signals of the graft reactions between the ethoxy groups of the APTES molecules and the silanol groups of the bentonite were observed at -65 and -70 ppm in the ^{29}Si NMR. Additionally, the presence of tetrahedral aluminums was confirmed, which would be related to the isomorphic substitutions of Si^{+4} by Al^{+3} in the ^{27}Al NMR spectrum. In addition, the characteristic signals of the head groups ($^+\text{N}(\text{CH}_3)_3$) at 55 ppm, of the alkyl chain at 33 ppm and the alkylate at 17 ppm of the Bent CTA and Bent CTA / APTES nanocomposites are observed confirming the intercalation of the surfactant in the matrix. Finally, the NMR spectrum of ^{23}Na indicates that there is a lower water content in the nanocomposites functionalized with CTA and CTA/APTES compared to the Bent Na confirming the hydrophobic character of the clays after the modification. The adsorption tests of the nanocomposites reveal, for the most part, showed good adsorbent properties of the pollutants used (Congo red and toluene) being the nanocomposite Bent HDA the one with the highest retention capacity. Adsorption tests with dye revealed pseudo-order reaction kinetics and isotherms of the Sips (or Langmuir-Freundlich) type. In addition, it is possible to desorb (recover) approximately 60% of the dye from the matrix using a solvothermal reactor.

Finally, the results indicated that it is possible to modify clays with different types of molecules in which each of the synthesized products have unique properties and characteristics.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

La investigación de los minerales de arcilla, tanto en el estudio de sus estructuras naturales y sus derivados hemi-sintéticos, es un tema importante en investigación y potencial aplicación en ciencia de los materiales. Las arcillas y los minerales de arcilla pueden encontrarse en la corteza y los suelos, tanto en sedimentos continentales y marinos, depósitos volcánicos, campos geotermales, alteración de paredes de rocas producidas por la intrusión de rocas plutónicas, fluidos hidrotermales y en algunas ocasiones por metamorfosis de rocas [1]. La relación entre el origen, la estructura del cristal y la composición química determinan las características de cada arcilla. De acuerdo, al párrafo anterior, el término “minerales de arcilla” es difícil de definir, pero como primera aproximación éstas se pueden clasificar como filosilicatos hidratados constituidos por fracciones de rocas de grano fino, sedimentos y suelos. En la tabla 1 se presentan la clasificación de los diferentes tipos de filosilicatos hidratados [2].

Los minerales de arcilla laminares se caracterizan por presentar las siguientes propiedades:

1. La estructura de la capa presenta una dimensión de tamaño nanométrica; el grosor de la capa es aproximadamente 1,0 nm.
2. La anisotropía de las capas individuales y de las partículas del material.
3. La existencia de varios tipos de superficies: basal externa (planar), la superficie de los bordes, y la superficie interna (espacio interlaminar).

4. La relativa facilidad con la cual se puede modificar la superficie interna y externa de la arcilla mediante la adsorción, intercambio, o injerto.

Tabla 1.- Clasificación de los filosilicatos hidratados.

| Material interlaminaar ^a | Grupo | Carácter octaédrico ^b | Especies |
|---|---------------------------|----------------------------------|--|
| Mineral de arcilla 1:1 | | | |
| Sin o con solo una molécula de H ₂ O, $\xi \sim 0$ | Serpentina y caolinita | <i>Tri</i> | Amesita, bertierina, bridleita, cronstedtita, frairpontita, quelita, lizardita, nepouite |
| | | <i>Di</i> | Diquita, Halosita (planar), Caolinita, nacrita. |
| Minerales de arcilla 2:1 | | | |
| Sin moléculas de H ₂ O, $\xi \sim 0$ | Talco y pirofilita | <i>Tri</i> | Querolita, pimelita, talco, wilemsita |
| | | <i>Di</i> | Ferripirofilita, pirofilita |
| Cationes intercambiables hidratados, $\xi \sim 0,2 - 0,6$ | Esmectitas | <i>Tri</i> | Hectorita, saponita, sauconita, estevencita, swinefordita |
| | | <i>Di</i> | Beidelita, montmorillonita, nontronita, volconsoita |
| Cationes intercambiables hidratados, $\xi \sim 0,6 - 0,9$ | Vermiculitas | <i>Tri</i> | Vermiculita trioctaédrica |
| | | <i>Di</i> | Vermiculita dioctaédrica |
| Cationes monovalentes sin hidratar, $\xi \sim 0,6 - 1,0$ | Mica verdadera (flexible) | <i>Tri</i> | Biolita, lepidolita, flogopita, etc. |
| | | <i>Di</i> | Celadonita, illita, glauconita, muscovita, paragonita, etc. |
| Cationes divalentes sin hidratar, $\xi \sim 1,8 - 2,0$ | Mica frágil | <i>Tri</i> | Anandita, bitita, clintonita, kiroshtalita |
| | | <i>Di</i> | Margarita |

^a ξ , carga neta de la capa por unidad de fórmula. ^b *Tri*, trioctaédrica; *Di*, dioctaédrica.

Un tipo particular de arcilla laminar para la presente investigación es la bentonita o montmorillonita, la que independiente de su modo de ocurrencia u origen está formada esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas (tabla 1). En la literatura este tipo de arcillas son conocidas por presentar una estructura en capas formada por una lámina octaédrica de alúmina situada entre dos laminas tetraédricas de sílice (T:O:T). Estas capas presentan cargas negativas debido a lo que se denomina comúnmente sustituciones isomórficas las que ocurren de manera natural en las arcillas. Este fenómeno consiste en la sustitución de un catión tetravalente por otro trivalente en las láminas tetraédricas (ej. Si^{+4} por Al^{+3}) y/o de cationes trivalentes por divalentes en la lámina octaédrica (ej. Al^{+3} por Fe^{+2} o Mg^{+2} , etc), estas sustituciones generan cargas aniónicas en la estructura de la arcilla por lo cual, el espacio entre dos capas adyacente (espacio interlaminar) es ocupado por cationes que compensan las cargas negativas que generan las sustituciones (ej. Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , etc). Tanto los cationes monovalentes como los divalentes absorben agua con facilidad por lo que, en general, se encuentran como cationes hidratados entre las capas de arcillas. En la figura 1 se muestra la estructura de la esmectitas donde se indica el espesor aproximado de una capa (T:O:T), la localización de las cargas negativas producto de las sustituciones isomórficas y el catión sodio interlaminar.

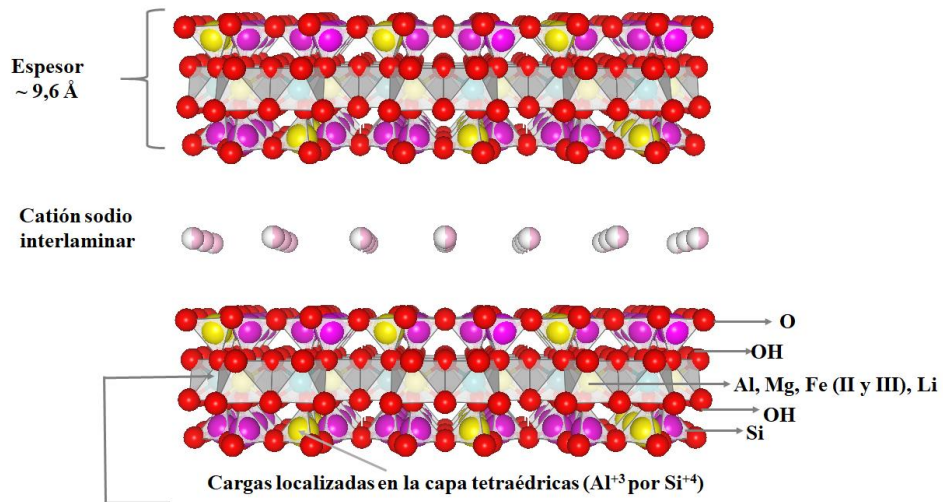


Figura 1.- Estructura de las Esmectitas sódicas.

Los minerales de arcillas tipo esmectita presentan las siguientes propiedades [4]:

- Tamaño de partícula coloidal.
- Alto grado de desorden en el apilamiento de sus láminas.
- Alta área superficial.
- Capas con cargas moderadas ($\xi \sim 0,2$ a $0,6$ cationes hidratados intercambiables).
- Gran capacidad de intercambio catiónico o *CEC* (del inglés *cationic exchange capacity*).
- Pequeña dependencia del pH en la capacidad de intercambio de aniones.
- Separaciones interlaminares variables, dependientes de la humedad del ambiente.

- Preferencia a la intercalación de sustancias extrañas, incluyendo compuestos orgánicos y macromoléculas.
- Habilidad de algunos cationes de intercambio como por ejemplo el Li^+ y el Na^+ que al hidratarse permiten que la expansión del espacio interlaminar que bajo condiciones óptimas permite que las partículas pueden exfoliarse y deslaminarse completamente.

Este proyecto de tesis se centra, principalmente, en desarrollar estrategias de síntesis apropiadas para construir un espacio interlaminar que presente características bien definidas para aplicaciones determinadas. En lo que concierne a este último punto se llevarán a cabo pruebas para determinar la capacidad de retención de las arcillas funcionalizadas, en donde estas últimas se probarán como adsorbentes de algún tipo de colorante e hidrocarburo aromático. Ello, nos permitirá a través de las interacciones adsorbente/adsorbato conocer con mayor profundidad la estructura y comportamiento de las bentonitas funcionalizadas.

En lo que sigue se describen aspectos fundamentales del estado del arte de arcillas seleccionadas de acuerdo para el desarrollo de esta propuesta. Los trabajos que se exponen a continuación corresponden a aquellos que se centran en la funcionalización de arcillas laminares con la finalidad de probar su capacidad de adsorción de colorantes y compuestos orgánicos volátiles. Sin embargo, nos parece importante manejar la mayor información posible respecto a los diversos tipos de modificaciones de las arcillas y las aplicaciones prácticas de éstas, particularmente de aquellas dirigidas hacia la remediación medio ambiental. Ello, contribuirá a plantearnos hipótesis y objetivos que estén sustentados en una amplia gama de información respecto a la estructura, propiedades y comportamiento de las arcillas funcionalizadas. En la tabla 2 se presenta un breve resumen de arcillas laminares modificadas y aplicadas en el área de control de metales pesados y gases tóxicos.

I.1.- ESTADO DEL ARTE DE ARCILLAS LAMINARES.

Desde hace ya algunas décadas existe gran interés en formular nuevos productos que, mediante modificaciones estructurales leves, originen propiedades a la medida para aplicaciones particulares. Especialmente interesantes, son aquellos materiales que, además de presentar propiedades útiles, poseen un costo adecuado en su preparación. Las arcillas naturales constituyen un buen ejemplo de este tipo de materiales y se destacan especialmente por sus propiedades físico químicas como: alta área superficial y gran capacidad de intercambio catiónico, por citar algunas [4]. En adición, son materiales versátiles, de bajo costo, abundantes, de fácil manipulación [5], generalmente

biológicamente inocuos y biocompatibles. Entre las aplicaciones tradicionales de un tipo de esos materiales, las bentonitas, se cuentan su utilización en la industria del petróleo (adsorbentes, catalizadores o soportes de catalizadores), la fabricación de materiales de construcción (pinturas, absorbentes, decolorantes, arenas de moldeo) así como productos químicos y farmacéuticos (adsorbente, estabilizante, agente suspensores, espesante y como modificador de la viscosidad) [6].

Aunque los minerales de arcillas naturales por si mismos presentan buenas características como adsorbentes, poseen una baja eficiencia para encapsular moléculas orgánicas, la causa de esto se debe al marcado carácter hidrofílico de la superficie de la arcilla opuesto al carácter hidrofóbico de las moléculas orgánicas. Para poder suplir esta deficiencia se ha recurrido a la modificación estructural de la superficie de los minerales de arcilla mediante la utilización de diversos agentes surfactantes (catiónicos, aniónicos, neutros, etc.) los cuales se auto-ensamblan dentro de los espacios interlaminares de la arcilla, permitiendo modificar la superficie del mineral de hidrofílica a hidrofóbica (o también llamada organofílica) mejorando sustancialmente la eficiencia de las arcillas como adsorbente de moléculas orgánicas [7-8].

I.1.1.- Arcillas funcionalizadas y su aplicación como adsorbentes de colorantes.

Eren *et al* 2007 [9], propusieron determinar la influencia de la homogenización de los cationes de la montmorillonita en comparación con la montmorillonita natural heterocatiónica. Para este fin homogenizaron el contenido catiónico intercambiable de la

arcilla mediante reacciones de intercambio catiónico con diferentes cloruros metálicos, entre ellos Al^{+3} , Fe^{+3} , Cr^{+3} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Ca^{+2} , Pb^{+2} y Ba^{+2} . Al finalizar el proceso de intercambio se eliminaron los cloruros de los metales desplazados, así como el exceso de reactivo quedando en la matriz sólo el catión metálico seleccionado. Los productos se utilizaron para adsorber el colorante verde bromocresol a diferentes concentraciones y pH. Las mediciones se realizaron monitoreando el contenido de colorante adsorbido mediante espectrofotometría UV-visible. Gil *et al* 2011 [10] reportan la intercalación de Al^{+3} y Zr^{+4} en la arcilla montmorillonita, así como su utilización como adsorbente de los colorantes anaranjado II y azul de metileno en solución acuosa. Las modificaciones se realizaron mediante $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en ambiente alcalino y de sales de Zr (IV) en ambiente acético conduciendo a la obtención de arcillas pilareadas denominadas Al-PILC y Zr-PILC respectivamente. Las pruebas de adsorción indicaron que ambos productos presentan la misma capacidad de retención de anaranjado II- Sin embargo, la adsorción de azul de metileno en la arcilla Zn-PILC fue mayor que en Al-PILC. La diferencia en la retención podría deberse a la variación en el tipo de difusión del colorante dentro de los microporos. La cinética de adsorción fue estudiada para los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden. Las isothermas de adsorción se evaluaron para los modelos de Langmuir, Freundlich y Sips (o también llamado Langmuir-Freundlich). Adarsh *et al* 2012 [11] modificaron dos tipos de arcillas, la attapulguita (ATP) y la bentonita (BNT), mediante intercambio catiónico con bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). Los productos obtenidos fueron probados como adsorbente del colorante aniónico azul brillante de remazol R (RBBR). La eficiencia de estos adsorbentes para la remoción de RBBR se examinada mediante una serie de isothermas de adsorción a diferentes

temperaturas. Las isothermas obtenidas fueron del tipo Langmuir y la cinética de adsorción fue de pseudo segundo orden. La capacidad de adsorción de la bentonita-CTAB mostró ser mayor que la de la attapulguita-CTAB. Los valores negativos en el cambio de la energía libre ΔG indican que la reacción de adsorción de RBBR es espontánea en ambas órgano-arcillas. Ello, a pesar de ser un proceso endotérmico ($\Delta H > 0$). Tang *et al* 2012 [12] estudiaron la capacidad de adsorción del anaranjado de metilo de la arcilla vermiculita previamente modificada con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB). La adsorción de anaranjado de metilo en la vermiculita-CTAB era notoriamente mayor que en la vermiculita natural; posiblemente debido al aumento del espacio interlamilar de la arcilla modificada. Estos autores demostraron además que utilizando condiciones controladas de temperatura se evita la descomposición del CTAB, permitiendo la reutilización de la matriz. Fan *et al* 2014 [13] funcionalizaron la arcilla montmorillonita (Mt) con el surfactante dodecilsulfobetaina (SB12). La capacidad de adsorción de la arcilla modificada Mt-SB12 se probó utilizando el colorante azul de metileno (MB) y el ión Cu^{+2} , tanto de manera individual como combinados. Los resultados revelan que el modelo cinético para los sistemas individuales es de pseudo segundo orden, donde el colorante (MB) presenta isothermas de adsorción de Langmuir mientras que el catión Cu^{+2} se ajusta mejor a las isothermas de adsorción de Freundlich. En estos procesos el MB presentaba una mayor difusión interlamilar que el Cu^{+2} . En el sistema combinado Cu^{+2}/MB existe una adsorción competitiva, según la ecuación de Dubinin-Radushkevitch (D-R), la adsorción tanto de Cu^{+2} como de MB ocurriría mediante intercambio catiónico y termodinámicamente se trataría de una reacción espontánea y un proceso endotérmico. Guo *et al* 2012 [14] estudiaron la capacidad de retención del colorante débil escarlata,

utilizando como material adsorbente bentonita (Bent) modificada con chitosan (CTS-bentonita) y con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB-bentonita) separadamente, y con ambos, (CTS-CTAB-Bent). Los resultados mostraron que la capacidad de retención del colorante en la CTS-Bent y CTAB-Bent es mayor que en Bent natural (4.9 %). La mezcla de ambos compuestos en la matriz (1CTS-10CTAB-Bent) resultó ser aún mejor en la retención del colorante. En condiciones óptimas (1% de CTS y 10% CTAB a 80°C) la retención del colorante débil escarlata alcanza un valor sobre el 85% (102,0 mg/g) mucho mayor que el del carbón activado 27,2 mg/g. Las isotermas de adsorción del colorante se corresponden con los modelos tipo Langmuir y Temkin. Kan *et al* 2011 [15] modificaron la arcilla bentonita (BT) con un nuevo surfactante catiónico gemini, el dibromuro glicol bis-N-cetilnicotinato (designado como GN 16-1-16), aplicándolo como adsorbente del colorante anaranjado de metilo (MO). Los resultados se compararon con el de la bentonita modificada con bromuro cetiltrimetilamonio (CTAB-BT). Los patrones de difracción de rayos x revelaron que ambos surfactantes se intercambian de manera eficiente dentro de la matriz, aumentando el espacio interlamina de la arcilla. Sin embargo, la GN-BT presentó un mayor espaciado basal (2,65 nm) en comparación con la CTAB-BT (2,14 nm). La capacidad de retención del MO en la GN-BT fue mayor (entre 99,02 % y 90,62%), en la C-BT (entre 80,12% y 75,49%). Sin embargo, la eficiencia de la GN-BT cae rápidamente a pH>6, posiblemente debido a la hidrólisis de los grupos éster de la GN. Wang *et al* 2013 [16] modificaron la bentonita-Na con el surfactante gemini, 1,1'-(butano-1,4-diil)-bis(3-(tetradeciloxycarbonil) piridinio) dibromuro (NG) y con su monómero 1-etil-3-(tetradeciloxycarbonil) piridinio bromuro (NS). Los autores también estudiaron el aumento de distancia interlamina y la eficiencia

de los productos en la remoción de anaranjado de metilo de aguas residuales. La bentonita con surfactante géminis (NG), con distancia basal de 4,02 nm, resultó ser mucho más efectiva (99,88% que con el monómero (NS) (9,68%) con separación basal de 2,63 nm. El surfactante monómero (NS) se intercala fácilmente en el espacio interlaminar de la bentonita- Na^+ mientras que el surfactante (NG) queda principalmente en la superficie de las partículas debido a su voluminosa cabeza formada por dos grupos hidrófilos. La adsorción en ambas muestras, que obedecen a isothermas de Langmuir y corresponden con un modelo cinético de pseudo-segundo orden. Wang *et al* 2008 [17] modificaron la arcilla laminar montmorillonita (MMT) con diferentes surfactantes catiónicos de diferentes largos de cadena alifática. Los surfactantes utilizados fueron el bromuro de octiltrimetilamonio (OTAB), bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTAB) y bromuro de esteariltrimetilamonio (STAB). Los productos obtenidos se probaron como adsorbentes del colorante aniónico rojo Congo. Los resultados obtenidos revelan que la MMT modificada con CTAB fue la arcilla que presentó la mayor capacidad de adsorción del colorante (229 mg/g) mientras que el resto de las MMT modificadas no superaron los 127 mg/g. Sin embargo, todas las órgano-arcillas presentaron una mayor capacidad de retención en comparación con la MMT natural (31,1 mg/g). La cinética de adsorción correspondería a un modelo de pseudo-segundo orden y las isothermas de adsorción se ajustan mejor a la ecuación de Langmuir. Kurniawan *et al* 2011 [18] modificaron la bentonita con un surfactante natural (rarasaponina) extraído de las plantas silvestres *Sapindus rarak DC*. El proceso de modificación se realizó mediante irradiación térmica de microondas. La capacidad de adsorción de la bentonita modificada se probó utilizando soluciones acuosas de azul de

metileno de diferentes concentraciones. La capacidad de adsorción de la órgano-bentonita a 60°C resultó ser significativamente mayor (256 mg/g) que el de la bentonita sin modificar (194 mg/g). El modelo cinético que se ajusta mejor fue el de pseudo-segundo orden y las isothermas de adsorción corresponden al modelo tipo Freundlich. Silva *et al* 2012 [19] modificaron la arcilla comercial KSF-montmorillonita (KSF-Na⁺) mediante la intercalación del surfactante neutro dodecilamina (D) obteniendo un material híbrido denominado KSF-DP. Los sólidos se testearon como adsorbentes de una solución acuosa de azul brillante de remazol. Se investigó la influencia de la dosis de adsorbente, el tiempo de contacto, la concentración inicial del colorante, la temperatura y el pH de la interfase sólido/líquido, bajo condiciones óptimas, se logró una retención de 38,99 mg/g de colorante de una solución inicial de este de 100 mg/L. Los datos indican que se trataría de un proceso exotérmico y de una reacción espontánea con una cinética de pseudo-segundo orden. Los autores sugieren que la KSF-montmorillonita podría ser empleado como un material de bajo costo para la remoción de colorantes aniónicos en solución acuosa. Boubarka *et al* 2005 [20] modificaron la bentonita sódica (BNa⁺) la que pilarearon con policationes de hidróxido de aluminio en presencia y ausencia de un surfactante neutro a los que denominaron como BP (bentonita policationes) y BPS (bentonita policationes surfactante), respectivamente. Los productos se probaron como materiales adsorbentes del colorante amarillo supranol 4GL (S.Y.4GL). Los resultados de adsorción del colorante revelaron que la arcilla modificada con BPS con el mayor espaciamiento basal, mayor retención fue la que presentó una mejor capacidad de retención del colorante, seguida de la BP. El cambio de pH no afecta de manera considerable en la adsorción del colorante en las matrices BP y BPS, mientras que la matriz BNa⁺ presenta una disminución

en la adsorción a $\text{pH} \geq 6$. Xue *et al* 2010 [21] estudiaron la arcilla paligorskita (o atapulgita) modificada con 3-aminopropil trietoxisilano (APTES). El producto se probó como material adsorbente de tres colorantes diferentes. Los resultados revelaron que la paligorskita presenta una baja capacidad de retención de los tres colorantes, mientras que la arcilla modificada con APTES presento un gran incremento en la capacidad de adsorción. La máxima capacidad adsorción, analizadas mediante el modelo de Langmuir fue de 34, 38 y 60 mg/g del colorante rojo 3BS, azul KE-R y negro GR respectivamente. La cinética de adsorción se describe mejor como un modelo de pseudo-segundo orden. Los autores sugieren que la arcilla sililada (parigorskita-APTES) presenta buenas características para ser utilizada en la remoción aguas contaminadas con colorantes.

I.1.2.- Antecedentes de arcillas funcionalizadas y su aplicación como adsorbentes de compuestos orgánicos volátiles.

Konstantinuo *et al* 1999 [22] investigaron la capacidad de adsorción de arcillas pilareadas con aluminio (AZA) y con hierro y aluminio (FAZA). También modificaron mesoporos de alumina con fosfato de aluminio (AAPs) para la retención soluciones de atrazina, propazina, prometrina, propacloro, propanilo y molinato utilizados en la fabricación de herbicidas. Los resultados demostraron que las arcillas pilareadas AZA y FAZA presentaban una mejor afinidad en la retención del herbicida en comparación con la AAPs. Las arcillas modificadas adsorbieron sobre el 90% de atrazina, propazina, y sobre el 60% del resto de los compuestos orgánicos. Uzochukwu *et al* 2014 [23]

prepararon montmorillonitas homoionicas mediante reacciones de intercambio catiónico para ser utilizadas en la biodegradación de hidrocarburos aromáticos policíclicos de algunos aceites crudos. Las montmorillonitas de calcio y de hierro mejoran notablemente la biodegradación respecto a la arcilla sin modificar. Las montmorillonitas de potasio y de zinc-montmorillonita no mejoran la biodegradación del hidrocarburo, pero si presentan una relativamente alta capacidad de adsorción hidrocarburos aromáticos policíclicos (45%). Koh *et al* 2001 [24] modificaron diferentes minerales, montmorillonita- Na^+ , sericita o zeolitas mediante reacciones de intercambio catiónico con sales de alquilamonio cuaternarias. La capacidad de adsorción de los productos frente a diferentes compuestos orgánicos volátiles como benceno, fenol o tolueno. Los autores demostraron que la tasa de adsorción correlaciona positivamente con la capacidad de intercambio catiónico (CEC) y el aumento del espacio interlaminar de la arcilla modificada. Vidal *et al* 2009 [25] reportaron la modificación de la montmorillonita con tetrametilamonio (TMA) y su capacidad como adsorbente de tolueno en agua. La retención de tolueno en solución acuosa aumentó de 0,2 a 22 mg/g tras su modificación con TMA. Li *et al* 2013 [26] probaron una bentonita modificada con bromuro de cetiltrimetilamonio (CTMAB) para la adsorción selectiva de penta clorofenol (PCP) en un sistema que contiene múltiples solutos. Esta técnica se consideró promisorio para la eliminación de contaminantes orgánicos hidrofóbicos de aguas contaminadas. Lazo *et al* 2009 [27] modificaron una bentonita sódica mediante intercambio catiónico con sales cuaternarias para evaluar su capacidad de remover una solución de fenol. La arcilla sódica no presentó una adsorción significativa de la solución fenólica, en tanto que las arcillas modificadas con tetrametilamonio (TMA), hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) y benciltrietilamonio

(BTEA) mejoraron notablemente la adsorción de fenol. El estudio de las isothermas de Freundlich y Langmuir indicó que, tanto la capacidad como el mecanismo de adsorción, están determinados por la naturaleza química de cada uno de los cationes cuaternarios. Los mejores resultados se obtuvieron de las arcillas intercambiadas con tetrametilamonio (TMA) y hexadeciltrimetilamonio (HDTMA). El estudio cinético mostró una buena correspondencia de los resultados experimentales con el modelo de pseudo segundo orden. Fatimah *et al* 2013 [28] midieron la capacidad de adsorción de tolueno de la una montmorillonita proveniente de indonesia intercalada con cetiltrimetilamonio (CTMA). Investigaciones previas demostraron que la incorporación del surfactante dentro del espacio interlaminar de la arcilla promovía la adsorción de moléculas hidrofóbicas. La cinética encontrada fue de pseudo segundo orden y las isothermas se corresponden mejor a las del tipo Langmuir. Deng *et al* 2003 [29] modificaron la arcilla esmectita con el surfactante Brij 56 y Igpal CO 720 probando la capacidad de retención de clorofenoles. Solo dos capas o menos de surfactante podrían estar intercaladas en la esmectita por lo que el aumento en el espacio interlaminar no excede los 1,8 nm (espacio interlaminar de la esmética 1 nm aproximadamente). Los resultados de adsorción indican que los compuestos surfactante-esmectica presenta una mayor capacidad de retención en comparación con la esmectita sin modificar. Yu *et al* 2015 [30] funcionalizaron la diatomita (Dt) con feniltrietoxisilano (PTES), PTES-Dt para determinar la capacidad de adsorción de benceno. Los resultados revelaron que la capacidad de adsorción del benceno en PTES-Dt fue de 28,1 mg/g, 4 veces mayor que la de la Dt. Los autores sugieren que la diatomita sililada podría ser utilizada como un método de bajo costo para el control de la emisión de benceno.

Los antecedentes bibliográficos, antes expuestos, se consideraron como base conceptual y experimental para la modificación y estudio de la arquitectura molecular del espacio interlaminar de la bentonita. El conocimiento previo del comportamiento físico químico y estructural de las arcillas obtenido de los artículos revisados, así como los tipos de agentes modificantes utilizados para ello, nos permitirán determinar a “conciencia” las estrategias de síntesis que utilizaremos para funcionalizar la bentonita. Además, en base a las características estructurales se intentará bi-funcionalizar el espacio interlaminar de la bentonita. La idea es elegir metodologías de síntesis en las cuales podamos incluir en la matriz más de un tipo de agente modificador, esperando que esta estrategia estimule un efecto sinérgico en la funcionalización de la arcilla. Con estas premisas podríamos obtener materiales para aplicaciones particulares o múltiples, tal y como se ha propuesto en los primeros párrafos de este capítulo.

Tabla 2.- Resumen de arcillas laminares modificadas aplicadas como adsorbente de contaminantes del medio ambientes (cationes de metales pesados y gases).

| Aplicación adsorbente | Tipo de arcilla *Agente modificante | Contaminante específico | Resultados principales |
|-----------------------------|--|---|---|
| Cationes de metales pesados | Montmorillonita *Etilendiamina(EDA). | Cu^{+2} y Zn^{+2} | Se observa un aumento en la retención Cu^{+2} debido a la formación de complejos de $[\text{Cu}(\text{EDA})_2]^{+2}$, así como también aumenta la adsorción de Zn^{+2} debido al aumento del espacio interlamilar. Kozák <i>et al</i> [31] |
| | Caolinita *Fosfatos. * Aniones sulfatos. | Pb^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} y Cu^{+2} | Los iones muestran una fuerte afinidad con las caolinitas modificadas. Obteniéndose una capacidad de retención mayor que el de la caolinita sin modificar. Capacidad de adsorción de Pb^{+2} (93,28%), Cu^{+2} (80,94%), Zn^{+2} (68,99%) y Cd^{+2} (61,44%). Adebowale <i>et al</i> 2005 [32]. |
| Gases contaminantes | Montmorillonita *Dendrimeros de poliglicerol: 500-1100 y 1700. | CO_2 | La capacidad de adsorción de CO_2 de las Mt-dendrímeros aumenta debido a la incorporación de grupos OH a la arcilla. Sin embargo, un mayor peso molecular del dendrímero empleado no necesariamente provoca un aumento en la adsorción de CO_2 ya que reducen el número de OH disponibles al formar dendrímeros <i>clusters</i> . La NaMt-500 presento una mayor capacidad de CO_2 (11,70 – 16,42 $\mu\text{mol/g}$) en comparación con las de peso 110 y 1700. Azzouz <i>et al</i> 2013 [33]. |
| | Esmectitas y caolinitas * Homoionización. * *Surfactantes catiónicos: tetrametilamonio (TMA), hexadecilpiridina (HDP) y hexadeciltrimetilamomio (HDTMA). | CO , CO_2 , SO_2 y CH_4 | Las arcillas modificadas mediante la homoionización del espacio interlamilar presentan una mayor capacidad de adsorción de gases que las arcillas sin modificar. Esto debido a las modificaciones que sufre el área superficial, tamaño de poros, etc. La capacidad de adsorción los diferentes gases evaluados decrecen de la siguiente manera dependiendo del catión de intercambio $\text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{+2} > \text{Al}^{+3} > \text{Na}^+$, por lo que el tamaño de los cationes afectaría en la capacidad de adsorción al modificar por ejemplo el área superficial, la porosidad, etc. Volzone-Ortiga <i>et al</i> 2002 [34]. La órgano-arcilla que presenta mayor capacidad de adsorción fue la Mt-HDTMA. Se observó, que esta última presentaba mayor capacidad de adsorción de SO_2 cuando estaba cargada con una mayor cantidad de HDTMA. Lagaly <i>et al</i> 1984 [35]. |

I.2.- HIPÓTESIS.

El diseño y construcción de la arquitectura del espacio entre las láminas de la arcilla natural bentonita mediante la intercalación de especies moleculares de diferente naturaleza y reactividad generará nuevos materiales funcionales con propiedades predeterminadas por la naturaleza química, volumen y rigidez de su espacio interlaminar. Más específicamente, el uso de especies anfífilas catiónicas, neutros, o capaces de unirse covalentemente a la arcilla (injerto) nos permitirá regular, volumen, densidad del espacio interlaminar, así como la rigidez y grado de hidrofobicidad de los productos.

La validación de esta hipótesis y los resultados esperados considera la realización de la serie de estudios indicada en la tabla 3. Adicionalmente se considera un conjunto de pruebas de la capacidad de adsorción de las bentonitas modificadas utilizando como modelo de contaminantes medio ambientes el colorante rojo Congo y el hidrocarburo aromático tolueno.

Objetivo General

Estudiar la síntesis, caracterización y propiedades de arcilla natural bentonita modificada mediante variaciones en la arquitectura de su espacio interlaminar mediante intercalación de especies moleculares de diferente naturaleza y reactividad química

Objetivos específicos

1. Estudio de la mono-funcionalización del espacio interlaminar de la arcilla con (i) cationes inorgánicos (ii) cationes orgánicos y surfactantes y (iii) siloxanos unidos covalentemente.
2. Investigar la bi-funcionalización de bentonita con moléculas con alquilaminosiloxanos y surfactantes catiónicos y/o neutros.
3. Crear uniones covalentes entre los grupos siloxanos de la 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) y las láminas de la bentonita.
4. Probar la capacidad de adsorción de las bentonitas mono-y bi-funcionalizadas para la retención de rojo Congo y tolueno.
5. Desorber el colorante rojo Congo de la matriz nanocomposita mediante la variación del solvente, temperatura y presión.

Tabla 3.- Agentes modificantes, método de síntesis, tipos de interacción matriz - huésped, y cambios estructurales (arquitectura) del espacio interlaminar esperados.

| Agente modificador | Modificación esperada | Método de síntesis | Interacción Arcilla/agente modificador | Esquema general |
|---|---|---|--|---|
| Sales de sodio | Homogenización de los iones de intercambio | Intercambio iónico | Electrostáticas |  |
| Surfactantes catiónicos | Aumento del espacio interlaminar. Aumento de la hidrofobicidad | Intercambio iónico | Electrostáticas |  |
| Surfactantes neutros | Aumento del espaciamento interlaminar. Aumento de la hidrofobicidad. Relleno del espacio interlaminar | Intercalación | Ácido-base de Lewis Enlaces de hidrogeno |  |
| Alquilaminosiloxanos | Espaciamiento interlaminar irreversible Funcionalización del seno de la estructura | Injerto hidrólisis/condensación | Enlaces covalentes |  |
| Surfactantes (catiónicos y/o neutros) /alquilaminosiloxanos | Aumento del espacio interlaminar Espaciamiento interlaminar irreversible | Intercambio iónico y/o intercalación/injerto hidrólisis/condensación | Electrostáticas y/o ácido base de Lewis/enlaces covalentes |  |

CAPITULO II

MATERIALES Y METODOS

En este capítulo se presentan los materiales a emplear en la modificación del espacio interlaminar de las bentonitas y se describe la metodología de síntesis de acuerdo con el tipo de funcionalización. Además, se especificarán los parámetros utilizados para evaluar la capacidad de adsorción de las arcillas funcionalizadas.

Antes de detallar los materiales y métodos a utilizar, se realizará una descripción de cada tipo de reacción seleccionada para funcionar las bentonitas (*i*) intercambio catiónico, (*ii*) intercalación, (*iii*) injerto. Además, nos referiremos brevemente a las técnicas de caracterización de los minerales de arcillas utilizadas, centrándonos específicamente en el rol de cada una ellas en este trabajo.

II.1.- TIPOS DE REACCIONES QUÍMICAS INVOLUCRADAS EN LA FUNCIONALIZACIÓN DE LA BENTONITA.

Las reacciones que se describen a continuación son las que se utilizarán en la construcción de la arquitectura del espacio interlaminar de las bentonitas, principalmente describiendo los factores y tipos de interacciones que determinan la reacción entre la bentonita y los agentes modificantes.

II.1.1.- Reacciones de intercambio catiónico en arcillas.

Este tipo de reacciones de intercambio se basa principalmente en el manejo de las uniones electrostáticas entre el catión de compensación y la superficie aniónica de la arcilla generada por las sustituciones isomórficas mencionadas en el Capítulo I. La mayor o menor facilidad del intercambio depende de la fuerza con que los cationes se encuentran retenidos en la arcilla. En la figura 2 se muestra un esquema del intercambio iónico en arcillas. Las propiedades más importantes al momento de seleccionar el catión de intercambio son: (i) carga y radio del ion; cuanto mayor sea la carga y menor el tamaño del catión, mayor será su fuerza enlazante con la arcilla, por ende, mayor resistencia al intercambio y (ii) entalpía de hidratación (los cationes menos hidratables se mantienen más fuertemente unidos a la arcilla). Un factor común de los cationes inorgánicos de intercambio es que todos presentan apreciables entalpías de hidratación, con valores que van de -300 a -2000 KJ/mol [36]. De ello, que el desplazamiento de la reacción de intercambio requiera altas concentraciones del reactante.

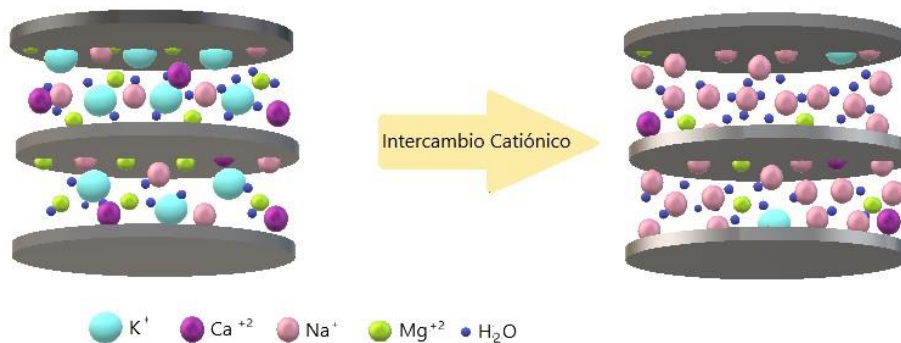


Figura 2.- Esquema de intercambio catiónico en arcillas.

II-1.2.- Reacciones de intercalación en arcillas.

La intercalación de moléculas neutras en las arcillas está determinado por una variedad de interacciones químicas: enlaces de hidrógeno, interacciones ion-ion dipolo, enlaces coordinados, reacciones ácido-base, transferencia de carga y fuerzas de Van del Waals [37]. La intercalación se realiza generalmente mediante la suspensión de la arcilla en una solución del huésped. En la figura 3 se muestra un esquema de intercalación de un surfactante neutro. El huésped puede ser intercalado en la arcilla seca o, más comúnmente, por desplazamiento del agua de hidratación de la arcilla. El tiempo reacción necesario para ese desplazamiento, así como el rendimiento del proceso, depende de la basicidad de Lewis del huésped y del carácter duro-blando del mismo [38]. En general las moléculas de agua alrededor de los cationes Na^+ , Mg^{+2} y Ca^{+2} son desplazadas fácilmente por compuestos que contienen grupos (OH^-) u (O^-) , pero no por aminas. Las aminas son bases de Lewis relativamente más blandas que los compuestos oxigenados, resultando apropiadas para el desplazamiento del agua de cationes algo más blandos como Cu^{+2} o Zn^{+2} .

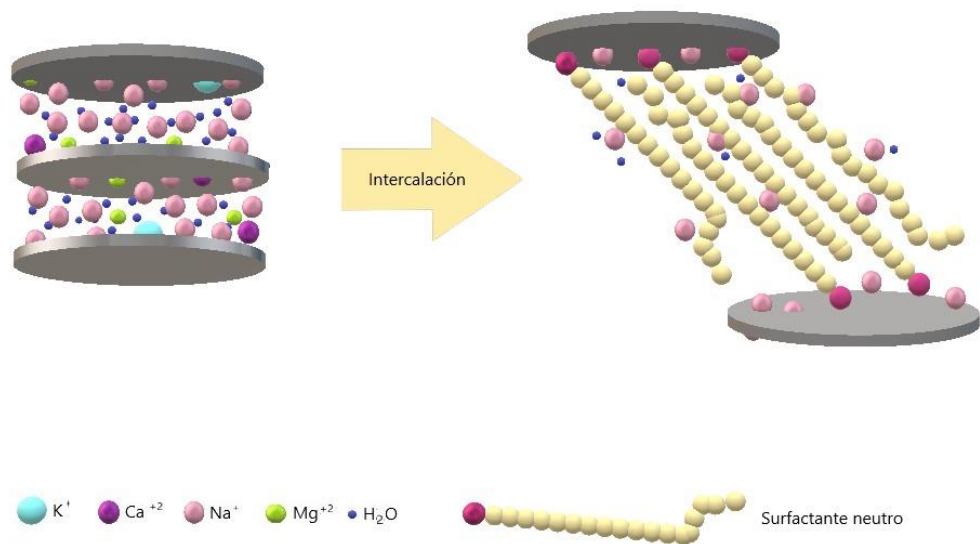


Figura 3.- Esquema de intercalación de surfactantes neutros en arcillas.

II.1.3.- Reacciones de injerto en arcillas.

El injerto de moléculas orgánicas en sustratos minerales ocurre mediante la formación de enlaces covalentes Si-O-Si mediante un proceso de condensación de agua o alcohol entre grupos hidroxilo del sólido y grupos Si-OH o Si-OR del reactivo sililante [4-5]. En el caso de arcilla estas reacciones involucran particularmente los grupos Si-OH presentes tanto en los bordes de las láminas del aluminosilicato, como en su superficie producto de defectos existentes sobre la misma. Además, dependiendo de las condiciones de reacción (concentración, temperatura, solvente) la reacción puede conducir a la formación de enlaces covalentes Si-O-Si entre moléculas del agente modificante (siloxanos). En la figura 4 se presenta un esquema del proceso de injerto en arcillas. En la tabla 4 se presenta la estructura de las moléculas de surfactantes catiónicos, neutros y

alquilaminosiloxanos que se utilizarán durante los procesos de síntesis de las arcillas funcionalizadas y bi-funcionalizadas.

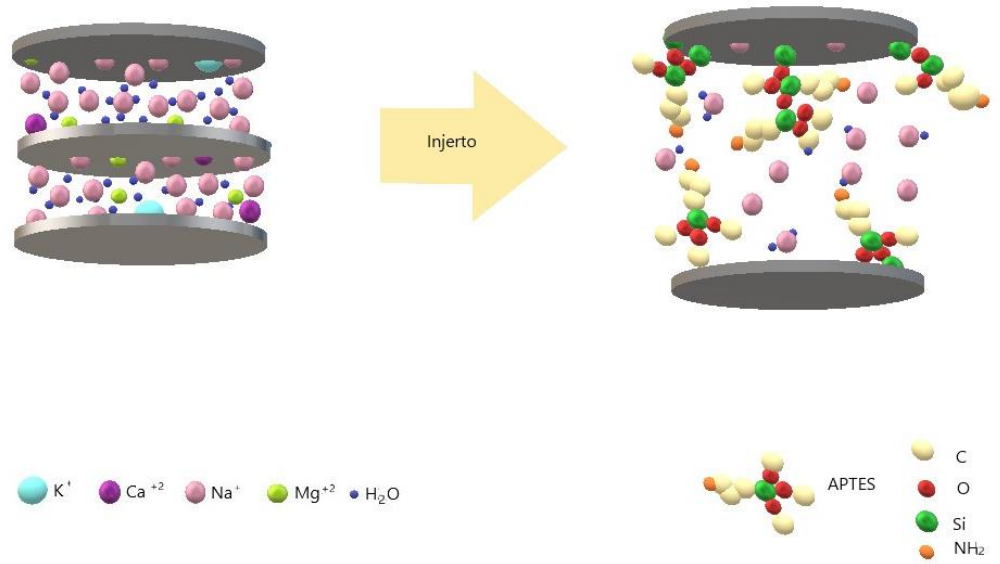
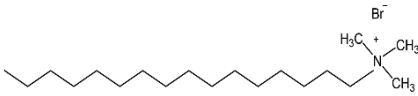
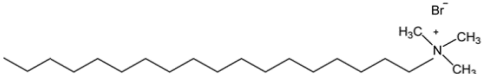
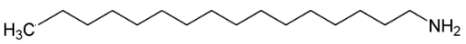
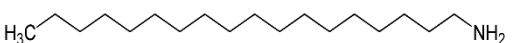
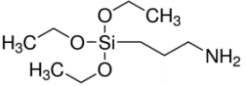


Figura 4.- Esquema del proceso de injerto en arcillas.

Tabla 4.- Estructura, nombre y número CAS de los surfactantes catiónicos, surfactantes neutros y alquilaminosiloxano utilizados durante la síntesis.

| Estructura del agente modificador | Nombre de la molécula (Número de CAS) |
|--|---|
|  | <p>Bromuro de hexadeciltrimetilamonio Bromuro cetiltrimetilamonio (CAS 57-09-0)</p> |
|  | <p>Bromuro de octadeciltrimetilamonio (CAS 1120-02-1)</p> |
|  | <p>Hexadecilamina (CAS 143-27-1)</p> |
|  | <p>Octadecilamina (CAS 124-30-1)</p> |
|  | <p>3-(aminopropil)triétoxissilano (CAS 919-30-2)</p> |

II.2.- MÉTODOS DE SÍNTESIS.

En esta parte se describen los métodos utilizados para mono-funcionalizar y bi-funcionalizar las bentonitas. La figura 5 muestra un diagrama resumen de los tipos de funcionalización realizadas.

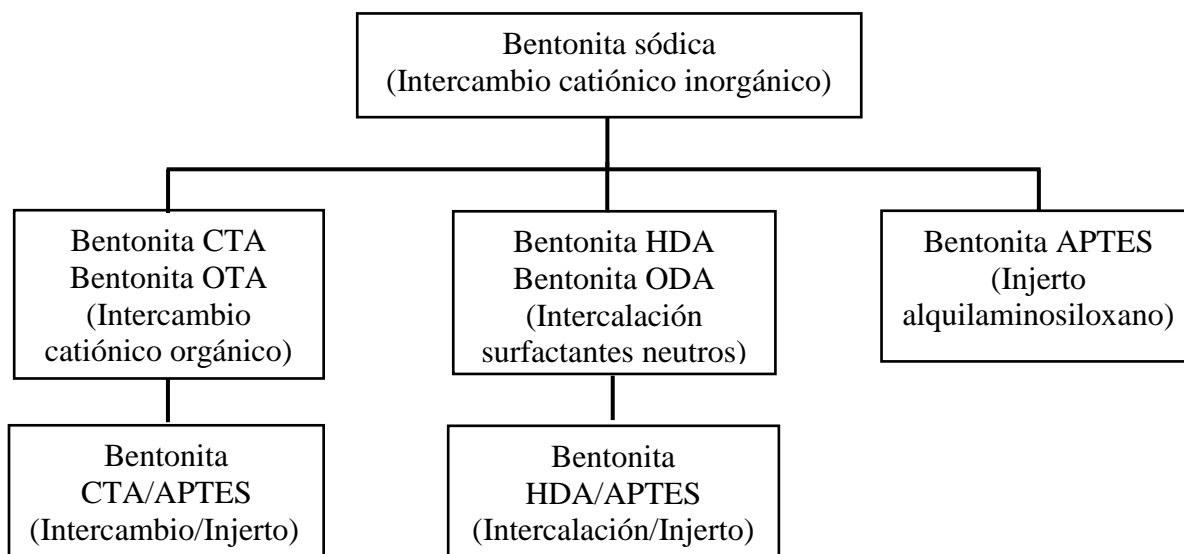


Figura 5.- Diagrama secuencial del proceso de mono-funcionalización y bi-funcionalización de las bentonitas.

II.2.1.- Intercambio iónico con sodio.

Típicamente, una suspensión de 50 g de la arcilla (bentonita marca Sigma Aldrich) en 1000 mL de NaCl (1M) se mantuvo bajo agitación durante 3 días a una temperatura de 20°C. Posteriormente la suspensión resultante se sonicó durante 3 horas a una potencia de 130 watts y una frecuencia de 40 kHz. Luego se eliminaron las sales formadas, debido al exceso de iones cloruros mediante diálisis en agua pura (membranas tubulares de diálisis

marca Sigma) hasta la eliminación total de los iones cloruro (solubilidad del AgCl). Luego la dispersión resultante se dejó decantar durante 24 horas en 2 probetas de 500 mL. Tras ello, se desechó el sólido y el sobrenadante se secó a 100°C. El sólido resultante rotulado como Bent Na se almacenó en recipiente cerrado para su caracterización y posterior utilización como reactivo en las reacciones de funcionalización.

II.2.2.- Intercambio con surfactantes catiónicos (CTA⁺ y OTA⁺)

Al surfactante disuelto en mezcla etanol agua 1:1 y se acidificó hasta pH 1 con HCl 0,1M; Tras subsecuente agitación durante 30 minutos, se agregó 1g de Bent Na. La suspensión resultante se mantuvo bajo agitación constante durante 3 días. Finalmente, el producto fue separado por centrifugación, se lavó 3 veces con etanol agua 1:1; se secó a 70°C. En estas preparaciones la cantidad del agente de intercambio catiónico utilizada (concentración) fue siempre equivalente a 3 veces el *CEC* de la arcilla. Los sólidos resultantes fueron rotulados como Bent CTA y Bent OTA.

II.2.3.- Intercalación con surfactantes neutros (HDA y ODA).

Al surfactante fue disuelto en una mezcla etanol agua 1:1 se le agregó 1 g de Bent Na manteniendo la suspensión resultante bajo agitación continua durante 3 días. Posteriormente el producto es centrifugado y lavado 3 veces con etanol agua 1:1. Finalmente, se seca a 70°C. La intercalación del surfactante neutro se realiza utilizando una proporción 1:3 con respecto al *CEC* de la arcilla. Los productos se rotulan como Bent HDA y Bent ODA.

II.2.4.- Injerto de alquilaminosiloxano (APTES).

La APTES disuelta en 30 mL de tolueno se deja bajo agitación constante durante 15 minutos; posteriormente, se agrega 1g de la muestra Bent Na. La suspensión resultante se deja en agitación durante 10 horas a 80°C. Luego se separa el sólido por centrifugación, lavando el producto 5 veces con tolueno y en un último lavado con etanol para posteriormente secar el sólido a 70°C. La reacción de injerto se realizó con una cantidad de alquilaminosiloxano equivalente a 6 veces el *CEC* de la arcilla. El producto se rotula como Bent APTES.

II.2.5.- Bentonitas Surfactantes injerto con APTES.

La APTES disuelta en 30 mL de tolueno se dejó bajo agitación constante durante 15 minutos. Luego se agregó 1 g del nanocomposito (Bent CTA o Bent HDA). La suspensión resultante se dejó en agitación durante 10 horas a 80 °C. El sólido separado por centrifugación se lavó 5 veces con tolueno seguidos por un último lavado con etanol. El producto se secó a 70°C. El injerto del alquilaminosiloxano se realizarón en una proporción 6 veces el *CEC* de la arcilla. Los productos fueron rotulados como Bent CTA/APTES y Bent HDA/APTES.

Tabla 5.- Reactivos y solventes.

| Reactivos | Pureza | Formula | Marca |
|--------------------------------|---------------|---|--------------|
| Bentonita | - | $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}_4\text{O}_2$ | Sigma |
| NaCl | 95,5% | NaCl | Merck |
| Hexadeciltrimetilamonio | 98,0 % | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ | Aldrich |
| Octadeciltrimetilamonio | 99,9 % | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ | Aldrich |
| Hexadecilamina | 99,9 % | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$ | Aldrich |
| Octadecilamina | 99,9 % | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$ | Aldrich |
| 3-(aminopropil)triétoxissilano | 99,0 % | $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$ | Aldrich |
| Ácido clorhídrico | 37,2% | HCl | Winkler |
| Etanol absoluto | 99,5% | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ | Merck |
| Tolueno | 99,8% | C_7H_8 | Merck |

II.3.- TÉCNICAS UTILIZADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA ORIGINAL Y LOS PRODUCTOS ORIGINADOS DE SU FUNCIONALIZACIÓN.

II.3.1.- Difracción de rayos X de polvo.

La utilización de esta técnica aplicada a minerales de arcillas permite entre otros el análisis cuantitativo de eventuales impureza, la identificación sus componentes, la determinación del grado de cristalinidad y de eventuales modificaciones estructurales, así como el tamaño de partícula [41]. La geometría más utilizada en equipos de difracción de rayos x convencionales es la geometría Bragg-Bretano en la cual el ángulo de incidencia del haz de rayos X es igual al ángulo de difracción respecto a la muestra [42]. En la figura 6 se muestra un esquema de la técnica de difracción de rayos X configurada para la geometría Bragg-Bretano. Esta técnica se limita casi exclusivamente a la identificación y análisis de la familia de planos ($00l$) que se observan a valores de 2θ bajos. Ello debido a que la naturaleza laminar de las muestras induce un ordenamiento de las laminillas de arcilla con sus planos basales orientados paralelamente al plano del porta-muestra. La alta intensidad relativa de las reflexiones ($00l$) que genera tal ordenamiento impide detectar las reflexiones a ángulos mayores. Para un mismo mineral de arcilla la distancia entre los planos cristalinos ($00l$) depende de la naturaleza de los cationes y del grado de hidratación de los mismo dentro del espacio interlaminar. Esta técnica es ampliamente utilizada en los estudios de minerales de arcilla, siendo una herramienta muy útil para determinar los cambios en la estructura, composición y grado de espaciamiento que presenta el mineral tras ser modificado [8-9].

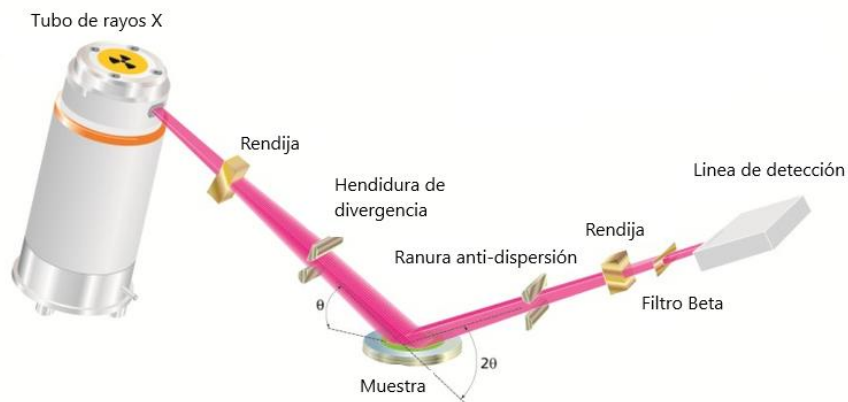


Figura 6.- Configuración de XRD para mediciones de polvo geometría de Bragg-Brentano [45]

II.3.2.- Espectroscopía de Infrarrojo.

Esta técnica entrega información relevante sobre la estructura del material a nivel molecular útil entre otros para identificar enlaces, fuerza relativa de las ligaduras y movimientos moleculares en grupos atómicos en las especies químicas involucradas. El espectro infrarrojo en muchos casos se utiliza para identificar unívocamente ("huella dactilar o "firma") las especies químicas presentes en los productos. En la química de arcillas esta técnica se utiliza a menudo para identificar los diferentes tipos de minerales proveyendo además información acerca de su estructura y composición. [46]. En el caso de las bentonitas o montmorillonitas, la espectroscopía infrarroja es una técnica complementaria a la difracción de rayos X de polvo para determinar la presencia de impurezas como caolinitas, calcita y cuarzo, particularmente en los casos de materiales mayormente amorfos o con cristalinización defectuosa [47]. La espectroscopía de absorción en el infrarrojo es prácticamente la única herramienta de fácil acceso para obtener información directa sobre la composición del espacio interlaminar en las

bentonitas. La principal información estructural de los materiales de arcilla potencialmente obtenible utilizando espectrómetros normales (rango $4000-500\text{ cm}^{-1}$ y una precisión de aproximadamente 2 cm^{-1}) es la observación de las bandas de absorción relacionadas con las vibraciones de los grupos OH presentes en la estructura de las láminas, muy sensibles a los cambios estructurales de esos minerales [48], así como del agua adventicia y/o de hidratación de las especies localizadas en los espacios interlaminares. Esta técnica, particularmente apropiada para identificar especies orgánicas, es una herramienta indispensable para el estudio de productos híbridos orgánico-inorgánicos generados por la intercalación de especies orgánicas en arcillas laminares. En esos casos los espectros infrarrojos proveen información no sólo de la presencia de material orgánico intercalado, sino que también de los grupos funcionales presentes, así como eventuales cambios estructurales de los mismos causados por su confinamiento en el espacio interlaminar. En el caso particular de este trabajo, por ejemplo, las bandas de absorción infrarrojo relacionadas con las vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico de los enlaces C-H en los grupos CH_3 y CH_2 en el rango $3050-2800\text{ cm}^{-1}$ [49] nos permiten identificar la formación de órgano-arcillas, así como en algunos casos obtener información sobre el tipo de empaquetamiento de las especies huésped en el espacio interlaminar.

II.3.3.- Análisis termogravimétrico.

Este método consiste en estudiar las pérdidas de peso de una sustancia, a medida que se aumenta la temperatura en una atmósfera controlada; gas inerte o gas reactivo.

Entre los gases el más utilizado es el aire (presencia de oxígeno). En tal atmósfera se pueden ocasionalmente registrar ganancias de peso, por ejemplo la oxidación de Fe^{+2} a Fe^{+3} [50]. En los minerales del grupo de las arcillas existen aguas adsorbidas en las superficies externas o internas de las láminas y/o solvatando los cationes en el espacio interlaminar, así como grupos OH estructurales en las láminas. Cuando estas especies minerales se someten a calentamiento, se observan pérdidas de peso debido a procesos de volatilización, deshidratación y deshidroxilación respectivamente. El perfil de la curva pérdida de masa versus temperatura (TG), así como de derivada de esta (DTG), permiten identificar dichos procesos, así como medir cuantitativamente la cantidad de masa volatilizada en cada uno de ellos. En el caso de los composites y nanocomposites híbridos orgánico-inorgánicos, la termogravimetría se convierte en una herramienta muy poderosa; permitiendo conocer la cantidad de material orgánico intercalado total, así como los mecanismos por los que éste se va transformando o perdiendo durante el ciclo de calentamiento (descomposición térmica u oxidación según sean la atmósfera utilizada). Estos resultados se esperan estén en línea con el análisis elemental de la misma muestra.

II.3.4.-Análisis elemental.

Esta tecnología permite generalmente conocer simultáneamente la concentración de C, H, N, S y O en muestras habitualmente orgánicas. Se utiliza un analizador en el que los gases procedentes de la combustión de las muestras a alta temperatura (900°C) o por tratamiento con oxígeno líquido son arrastrados por una corriente de He para luego separarlos mediante cromatografía de gases. Los óxidos gaseosos separados

cuantitativamente se reconocen mediante un detector de conductividad eléctrica donde finalmente; los resultados son representados en forma de picos cuya área es proporcional a los porcentajes de C, N, H [50]. El análisis de estos datos junto con el análisis termogravimétrico y peso fórmula de la arcilla permite obtener información sobre la diversidad y concentración de las especies que conforman la muestra.

II-3.5.- Microscopía electrónica de barrido.

La mayoría de los minerales de arcilla presentan pequeño tamaño de partícula a escala micrométrica o nanométrica, la microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica muy importante para la investigación de la morfología de las arcillas y los minerales de arcilla, en ella podemos ver la formación de capas, poros, ordenamientos, etc [51].

II.3.6.- Isotermas de adsorción BET.

Las isotermas Brunauer, Emmet y Teller se utilizan en las arcillas para determinar el área superficial específica del producto y el tamaño de poros, entre otros parámetros. La determinación del área superficial es fundamental ya que nos permite evaluar la superficie disponible en la muestra para reaccionar con su medio. Las mediciones se realizan mediante la adsorción de gas nitrógeno a 77K. Las isotermas de adsorción se describen como la cantidad de gas adsorbido en función de la presión relativa (P/P_0). Las isotermas pueden presentar diferentes características dependiendo del tamaño de partícula, la presencia y regularidad de poros (entre 0,5 - 50nm) y la energía superficial de las arcillas [52]. En el contexto de la fisisorción es conveniente clasificar los poros

dependiendo de su tamaño según recomendación de la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), 1985 [53]:

Los poros que superan una anchura de 50 nm aproximadamente se denominan macroporos, los poros con un ancho entre 2 y 50 nm se llaman mesoporos, y los poros que no exceden los 2 nm son citados como microporos.

II.3.7.- Espectroscopía de plasma ICP-OES.

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) componen el equipo ICP-OES. Esta técnica analítica es la versión más moderna de la espectrometría de absorción atómica. Esto es, un método que se basa en detectar cuantitativamente las emisiones luminosas características de cada elemento en estado gaseoso generadas por decaimiento de electrones excitados a niveles de mayor estabilidad. Se trabaja en condiciones de baja concentración (gas ideal) y alta energía (altas temperaturas, llama, horno o bien plasma) que garanticen emisiones muy estrechas cuya intensidad sea directamente proporcional a la concentración (Ley de Beer- Lambert). Los equipos modernos trabajan en forma pulsada lo que permite obtener la cuantificación simultánea de, en principio, todos los elementos presentes en la muestra, aunque estén a nivel de trazas [18-19]. Esta técnica se utilizó para determinar la composición elemental, la composición isomórfica, la capacidad de intercambio catiónico (CEC) y la fórmula global de la arcilla prístina utilizada en este trabajo.

II.3.8.- Espectroscopía de resonancia magnética nuclear con ángulo mágico.

Este tipo de espectroscopía entrega información importante acerca de la estructura y aspectos dinámicos de los minerales de arcilla. La espectroscopía de resonancia magnética nuclear se centra en las propiedades del núcleo de los elementos; específicamente en aquellos que presentan isótopos con espín distinto de cero que tienen una susceptibilidad magnética adecuada para el uso de la técnica. Una descripción muy simple de este fenómeno podría ser la siguiente. Los estados de espín en condiciones normales tienen la misma energía (estados degenerados). Sin embargo, en presencia de un campo magnético externo se levanta esa degeneración adquiriendo energías determinadas por su orientación respecto a la dirección del campo magnético externo lo que se denomina efecto Zeeman [56]. La separación de los niveles depende de la magnitud del campo aplicado. En esas condiciones el sistema puede absorber energía electromagnética para poblar niveles de energía mayor que estado fundamental. La espectroscopía de RMN se base en determinar las condiciones de fuerza del campo magnético externo (separación entre los niveles) y de frecuencia de la radiación electromagnética utilizados; esto es la condición de resonancia para que se produzca cambios en la ocupación relativa de los niveles de espín. Para los núcleos aislados la condición de resonancia es una característica intrínseca de los mismos. Sin embargo, cuando los núcleos se encuentran en un sistema químico real el campo magnético efectivo que experimenta el espín nuclear es alterado por el entorno de este. Entre ellos, la naturaleza física y química de ese entorno produce cambios de la condición de resonancia

detectables. Esto último hace que la espectroscopia RMN sea en principio una herramienta valiosa para investigar el entorno químico del núcleo en cuestión. Sin embargo, para ello es necesario anular la influencia física sobre la condición de resonancia, por ejemplo; campos dipolares magnéticos causados por la matriz líquida o sólida en que se encuentra el núcleo, que genera señales muy extendidas como por ejemplo NMR de banda ancha. Para remover esas interferencias y obtener señales angostas (NMR de alta resolución) se pueden utilizar soluciones diluidas del compuesto en cuestión y, además anular el efecto de los campos magnéticos dipolares (direccionales) por el promedio de estos mediante la rotación de la muestra. En el caso de los compuestos sólidos lo anterior no es suficiente debido a la rigidez del medio. Sin embargo, el desarrollo matemático de la integración de ese tipo de efectos incluye el término resonancia magnética con ángulo mágico en la cual la muestra se rota inclinada en un ángulo θ respecto a la dirección del campo. En la figura 7 se ilustra la imagen de una muestra en un ángulo θ respecto a la dirección del campo magnético. Cuando el experimento se realiza con la muestra inclinada respecto a la dirección del campo magnético externo en un ángulo $\theta=54,75^\circ$ ese término se hace cero ($3\cos^2 \theta - 1 = 0$), eliminando el efecto de las interacciones dipolares lo que posibilita obtener espectros de alta resolución utilizando muestras sólidas [57]. Tanto en muestra líquidas como sólidas el NMR de alta resolución puede entregar información cualitativa y cuantitativa de los alrededores químicos del núcleo en estudio, del tipo y número de ligandos lo que hace que en una muestra o incluso en una misma molécula se puedan distinguir e incluso cuantificar dos o más núcleos de la misma naturaleza, pero magnéticamente no equivalentes. En este trabajo se ha utilizado la espectroscopía de resonancia magnética con ángulo mágico, RMN-MAS, de la arcilla prístina, así como de

sus derivados funcionalizados con CTA y CTA/APTES. Ello con el fin de obtener una imagen más clara del efecto de la intercalación de huéspedes orgánicos sobre las propiedades estructurales de las láminas y la arquitectura del espacio interlaminar. En ese contexto realizaron mediciones NMR-MAS de ^{23}Na , ^{13}C , ^{29}Si y ^{27}Al para un grupo selecto de productos. En el caso de las arcillas, el estudio RMN-MAS de los isótopos de los elementos más importantes en las arcillas (aluminosilicatos), ^{29}Si y ^{27}Al , en forma conjunta, ha demostrado ser particularmente útil para conocer características estructurales de la arcilla; entre otros, el tipo de sustituciones isomorfas presentes. Esta técnica nos fue también de gran utilidad en el estudio de la arquitectura molecular del espacio interlaminar obtenida tras las reacciones de intercambio catiónico, observando los cambios en los espectros ^{23}Na y ^{13}C [58]. Los espectros de ^{29}Si nos sirvieron también para analizar la forma como se incorporó el APTES en los experimentos de injerto [59].

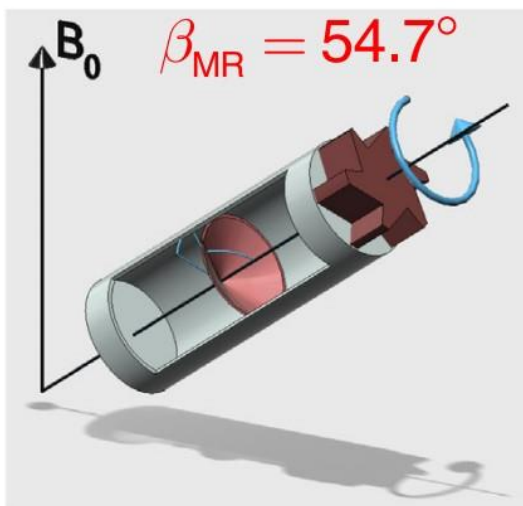


Figura 7.- Imagen de una muestra en un ángulo $\theta=54,7^\circ$ respecto a la dirección del campo magnético [60].

II-3.9.- Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CEC).

Esta técnica de caracterización es muy importante en química de arcillas por cuanto permite determinar la cantidad de carga negativa generada en las láminas por sustitución isomórfica. Esta es una característica intrínseca de las arcillas naturales que por provenir de procesos geológicos es la marca de origen para cada una de ellas. Existen varios métodos para determinar el CEC de las arcillas. Todos ellos se basan en medir el número de equivalente de diferentes especies catiónicas como por ejemplo: protones, amonio, cationes orgánicos, iones de metales de transición complejos organometálicos mediante procedimientos preestablecidos [61].

Tabla 6.- Equipos utilizados en la caracterización de las bentonitas funcionalizadas.

| Técnica de caracterización | Marca del equipo |
|--|------------------------------------|
| Difracción de rayos X | Siemens D-5000 |
| Espectroscopía infrarrojo | Bruker Vector 22 |
| Análisis termogravimétrico | Mettler Toledo TA Instruments Q 50 |
| Análisis elemental | Termo Finnigan Modelo Flash EA |
| Microscopía electrónica de barrido | Oxford LEO VP 1400 |
| Isotermas de adsorción BET | Micromeritics ASAP 2010. |
| Espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo. | Perkin Elmer ICP-OES Optima 1000DV |
| Espectroscopía de resonancia magnética nuclear con ángulo mágico | Bruker Avance NMR 500MHz WB |
| Espectroscopía de UV-visible | Shimadzu modelo 2450/2550 |

II.4.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA EVALUAR LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE LAS BENTONITAS FUNCIONALIZADAS.

Para las pruebas de adsorción de materiales orgánicos se utilizarán como moléculas modelo el colorante aniónico rojo Congo y el hidrocarburo aromático tolueno, cuyas fórmulas se muestran en la figura 8. Se han seleccionado para esta parte experimental el colorante aniónico rojo Congo (figura 8a) por ser uno de los colorantes sintéticos más utilizados en la industria textil. La producción textil genera un gran volumen de aguas de desecho que a menudo ha llevado a niveles peligrosos de contaminación de los cuerpos de agua [18]. Por otra parte, se utilizarán el hidrocarburo aromático tolueno (figura 8b) debido a que este tipo de solvente está presente en una variedad de productos de uso masivo tales como pinturas, adhesivos, barnices y detergentes [6]. Además, ambos contaminantes presentan estructuras aromáticas complejas por lo que se les clasifica como peligrosos debido a sus propiedades cancerígenas y mutagénicas [11-18]. Las mediciones —en ambos casos— se realizarán mediante espectroscopia de UV-visible. Además de las pruebas de adsorción se evaluaron los efectos de esta sobre la estructura de la arcilla mediante difracción de rayos X de los nanocompositos de manera tal de poder evaluar los cambios estructurales de los nanocompositos.

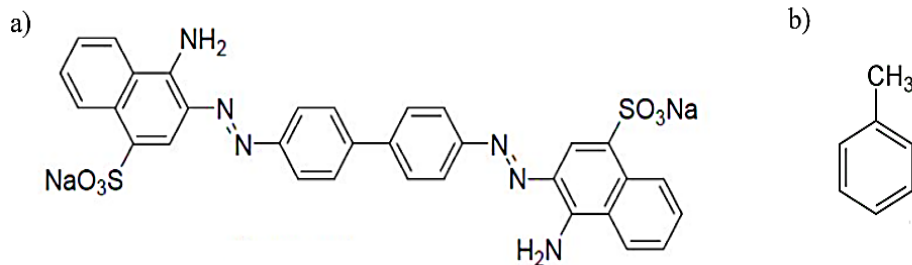


Figura 8.- Estructura (a) Rojo Congo y (b) tolueno.

II.4.1.- Pruebas de adsorción de colorante rojo Congo en nanocompositos de arcillas.

En estos experimentos se emplearon 50 mL de una solución acuosa de rojo Congo de concentración 40 mg/L y 10 ($\pm 0,2$) mg de los nanocompositos de arcilla. Los nanocompositos se dispersaron previamente en 200 μ L de etanol. El proceso se monitoreó analizando el contenido de colorante en el sobrenadante. Típicamente se tomaron alícuotas de 1 mL de las dispersiones cada 10 minutos, hasta alcanzar el equilibrio. También se determinó la capacidad de adsorción máxima de los nanocompositos suspendiendo 10 mg de la arcilla en 10 mL de una serie de soluciones de rojo Congo de concentración entre 10 mg/L y 500 mg/L. Las dispersiones se mantuvieron en agitación durante 24 horas. Las mediciones colorimétricas de la solución sobrenadante se realizaron en un espectrofotómetro de UV-visible observando el máximo de absorbancia del rojo Congo a aproximadamente 497 nm. Se determinó la capacidad de adsorción de los siguientes nanocompositos: Bent CTA, Bent HDA, Bent CTA/APTES, y Bent HDA/APTES. Los resultados se compararon con la capacidad de adsorción de la Bent Na

y Bent comercial en las mismas condiciones. Los resultados fueron calculados en miligramos de adsorbato (colorante) por gramo de adsorbente (arcilla).

II.4.2.- Pruebas de adsorción de tolueno.

Propiamente, las mediciones se realizaron utilizando 50 mL de una solución acuosa de tolueno 0,52 g/L (solubilidad máxima del tolueno en agua) y 20 ($\pm 0,2$) mg de arcilla. Las dispersiones se mantuvieron en agitación durante 24 horas. La cantidad de tolueno se determinó mediante espectrofotometría UV-visible observando la absorbancia a 261nm aproximadamente. Como blanco se utilizó la solución acuosa de tolueno (sin arcilla) para considerar una posible pérdida de tolueno por evaporación. Se determinó la capacidad de adsorción de los siguientes nanocompositos: Bent CTA, Bent HDA, Bent CTA/APTES, y Bent HDA/APTES. Los resultados se compararon con la capacidad de adsorción de la Bent Na y Bent comercial.

II.4.3.- Pruebas de desorción del rojo Congo de la matriz del nanocomposito.

En los experimentos de desorción del colorante rojo Congo de la matriz de arcilla se utilizaron 7,5 mg de arcilla Bent HDA (triplicado), 3 mL de etanol, y un sistema solvotermal (bomba Parr). Las muestras se mantienen en una estufa a 70°C durante 20 minutos. Posteriormente se toma una alícuota de 1,5 mL se centrifuga 15 minutos y se mide por espectroscopía de UV-visible.

CAPITULO III

RESULTADOS

Los productos sintetizados se caracterizaron mediante diversas técnicas analíticas. La composición de las muestras se determinó mediante análisis termogravimétrico, análisis elemental de combustión y por espectroscopía de emisión de plasma. La estructura de los productos se analizó a través de difracción de rayos X de polvo, espectroscopía infrarrojo y espectroscopía de resonancia magnética nuclear con ángulo mágico para los núcleos de ^{29}Si , ^{27}Al , ^{13}C y ^{23}Na . La morfología se observó por microscopía electrónica de barrido.

III.1.- CARACTERIZACIONES DE LAS BENTONITAS MONO-FUNCIONALIZADAS.

II.1.1. Caracterización bentonita sódica. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía SEM que se presenta en la figura 9 refleja de manera evidente la estructura laminar de la bentonita presentando apilamientos de hojas con bordes suaves y una superficie porosa con escalones y fracturas típicas de productos laminares [1-2].

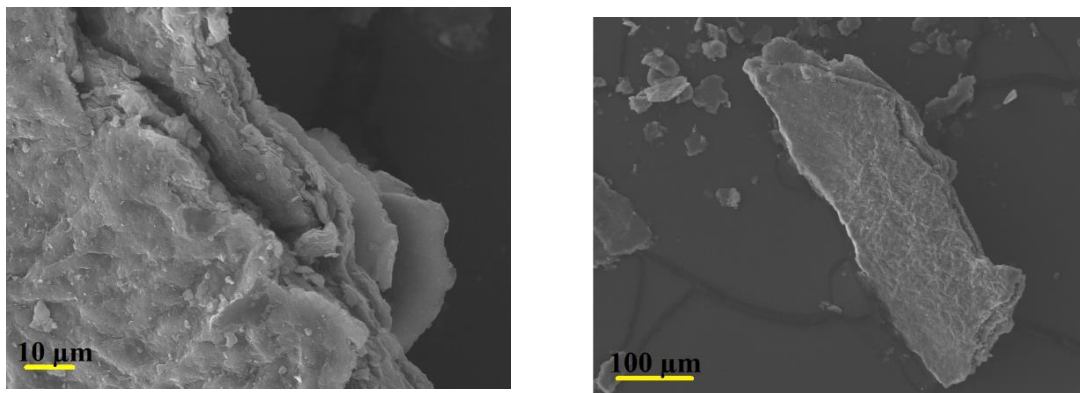


Figura 9.- Imagen SEM obtenida de la Bent Na.

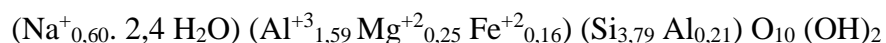
Espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).

Los resultados del análisis ICP-OES se presentan en la tabla 7. Los valores obtenidos para cada analito presente en la muestra Bent-Na nos permite realizar los cálculos para obtener las relaciones estequiométricas entre los elementos presentes en la muestra. Considerando la fórmula general de las bentonitas ($M^{+}_{x+y} \cdot nH_2O$) ($R^{3+}_{2-y} R^{2+}_y$) ($Si_{4-x}Al_x$) $O_{10} (OH)_2$. Donde x e y son las cargas presentes en las láminas resultantes de las sustituciones isomórficas en las capas tetraédricas y octaédricas, respectivamente; R^{2+} y R^{3+} representan a los cationes divalentes y trivalentes respectivamente, y M^{+} representa al catión monovalente del espacio interlamina [61].

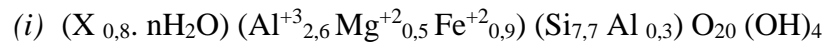
Tabla 7.- Resultados de la espectroscopía de emisión con plasma de la Bent Na para media celda unitaria.

| Elemento | ppm | Relación molar |
|----------|-------|----------------|
| Al | 512,0 | 1,80 |
| Si | 1120 | 3,79 |
| Ca | 16,30 | 0,04 |
| Na | 145,0 | 0,60 |
| K | 3,680 | 0,01 |
| Fe | 96,00 | 0,16 |
| Mg | 64,00 | 0,25 |
| Ti | 3,100 | 0,01 |

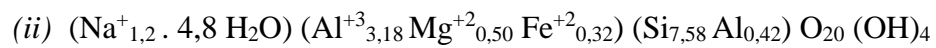
Los resultados se ajustan a la siguiente relación estequiométrica entre los elementos presentes.



La densidad de carga superficial medida para una montmorillonita alcanza $0,8 \text{ e}/\mu\text{m}^2$ asignándole la siguiente fórmula promedio por celda unitaria según lo encontrado en la literatura, esta fórmula presentaría un peso molecular promedio de 734 g/mol según indica Besoain en su libro “Mineralogía de arcillas de suelo” [4-5] en donde propone la siguiente estequiometría:



Si comparamos las estequiometrías asignadas en (i) experimental y (ii) literatura se deduce que estequiometría calculada en (i) obedece aproximadamente a la mitad de una celda unitaria de bentonita. De acuerdo con esto, la estequiometría propuesta para una celda unitaria de la bentonita sódica utilizada es la siguiente:



De acuerdo con la estequiometría propuesta en (iii) obtenemos una masa molar y 760 g/mol en fase anhidra y de 861 g/mol en fase hidratada por celda unitaria. La relación estequiométrica obtenidas corresponde a una capacidad de intercambio catiónico (CEC) de $139 \text{ meq}/100\text{g}$ de arcilla. Ello calculado a base de su contenido en sodio por celda unitaria de bentonita de acuerdo con la fórmula siguiente [63].

$$CEC (\text{meq}/100\text{g}) = (\text{carga Na}^+/\text{peso de la Bentonita}) \times 1000 \times 100 \text{ meq}$$

La capacidad de intercambio catiónico de la Bent Na también se determinó midiendo el número de equivalentes de cobre (II) que se intercambian por los iones sodio mediante valoración yodométrica [61-64]. El CEC obtenido fue de $104 \text{ meq}/100 \text{ g}$ de

arcilla. En este trabajo la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla utilizada se realizó mediante una doble titulación yodométrica la que se detalla en el APENDICE I.

Análisis termogravimétrico (TG/DTG).

En la figura 10 se observan dos pérdidas de masa a 60°C y 680°C. La primera pérdida de masa se debe a la desorción de las moléculas de agua adsorbida físicamente a la superficie de la bentonita a través de la interacción de las moléculas de H₂O con los Al-(OH)₂, Al-OH o Si-OH ubicados en los bordes rotos de la arcilla [65] y a agua de deshidratación de los iones de intercambio coordinados en el espacio interlaminar (2,5% pérdida de masa). La segunda pérdida de masa sobre los 500°C presenta dos picos luego de deconvolucionar la señal del DTG: 630°C que correspondería al límite de la deshidroxilación de los enlaces O-H de los bordes rotos de la arcilla y sobre 680°C que se atribuye al inicio del proceso de sinterización de la arcilla (5,7% pérdida de masa en esos rangos) tal como han descrito Meyers y Spencer en el libro Handbook of Thermal Analysis [6-7].

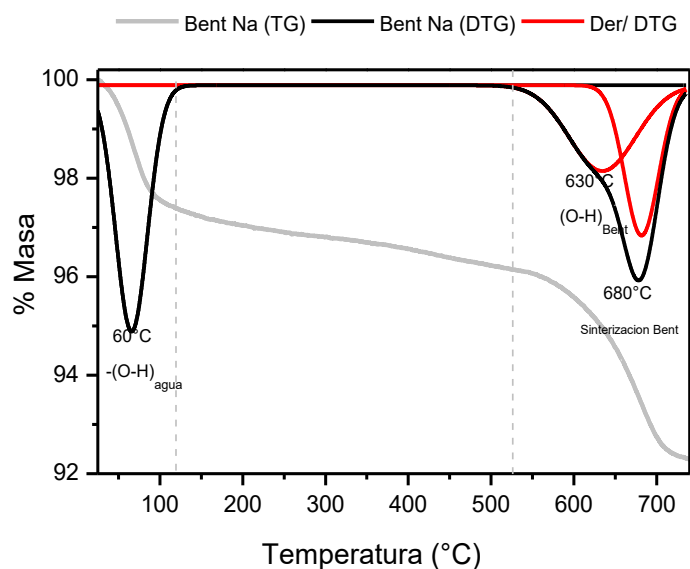


Figura 10.- Curvas de pérdidas de masa (TG) y diferencial del TG (DTG) de la Bent Na.

Difracción de rayos X de polvo (DRX).

En la figura 11 se muestra el difractograma de la Bent Na y de una bentonita comercial. En éste se observan reflexiones indexables a planos (001) y (002) en una fase ordenada laminarmente. En el difractograma Bent Na se aprecia la disminución de los picos característicos de feldspatos, cuarzo y cristobalita a valores de 2θ a 28° , 27° y 22° respectivamente [67], respecto a la bentonita natural. Ello demuestra la efectividad del proceso de purificación resultante del intercambio catiónico realizado, de acuerdo a lo reportado por Annabi-Bergaya y Benna [68].

Las distancias interlaminares se calcularon a base de la posición de los picos de difracción del difractograma, así también se evaluó el espacio interlaminar el tamaño medio de partícula y el número de láminas por grano de bentonita que se consignan en la

tabla 8. El plano de reflexión d_{001} tiene un valor aproximado de $\sim 9,6 \text{ \AA}$ para la fase anhidra [10-11]. Sin embargo, vemos los picos en ambas sobre los 12\AA lo que representaría la existencia de una mono capa de agua tal como reporta Ferrage *et al* [71]. Los cálculos efectuados en la tabla 8 se detallan en el APENDICE II.

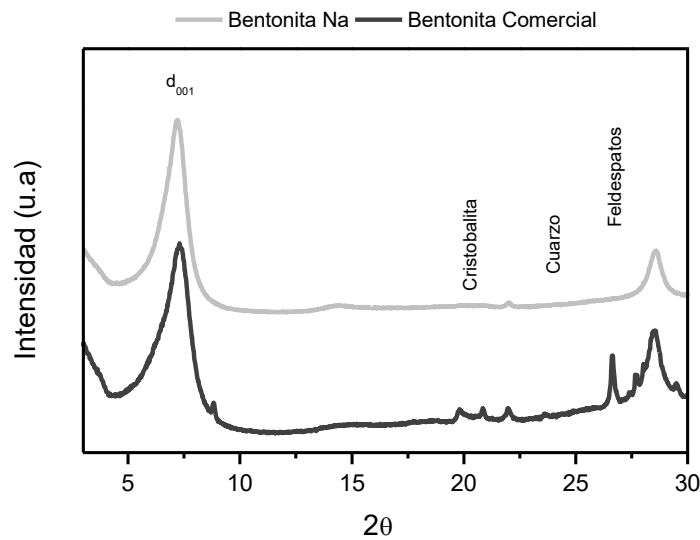


Figura 11.- Patrones de DRX de la Bent Na y Bent comercial.

Tabla 8.- Distancia interlaminar, espacio interlaminar libre, tamaño medio de partícula y número de láminas por grano de la Bent comercial y Bent Na.

| Nanocomposito | Distancia interlaminar d_{001} (Å) | Espacio libre interlaminar ($d_{001} - 9,6 \text{ \AA}$) | Tamaño medio de partícula (Å) | Número de láminas por grano |
|----------------|--------------------------------------|--|-------------------------------|-----------------------------|
| Bent comercial | 12,3 | 2,7 | 67 | 5 |
| Bent Na | 12,7 | 3,1 | 79 | 6 |

Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR).

En el espectro de la figura 12 se observa la banda de tensión vibracional de los grupos OH del Al y/o Mg a 3600 cm^{-1} . Las bandas a 3400 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión y flexión, respectivamente, de los enlaces O-H del agua. A 1040 cm^{-1} y 910 cm^{-1} se aprecian las bandas de tensión de los enlaces Si-O y Al_2OH respectivamente [11-12]. Además, se observa a 790 cm^{-1} una disminución de la banda de flexión del SiO_2 de la Bent Na en comparación con la Bent comercial, esta banda está relacionada con impurezas de las arcillas [72] por lo que se corrobora que el proceso de purificación fue eficiente.

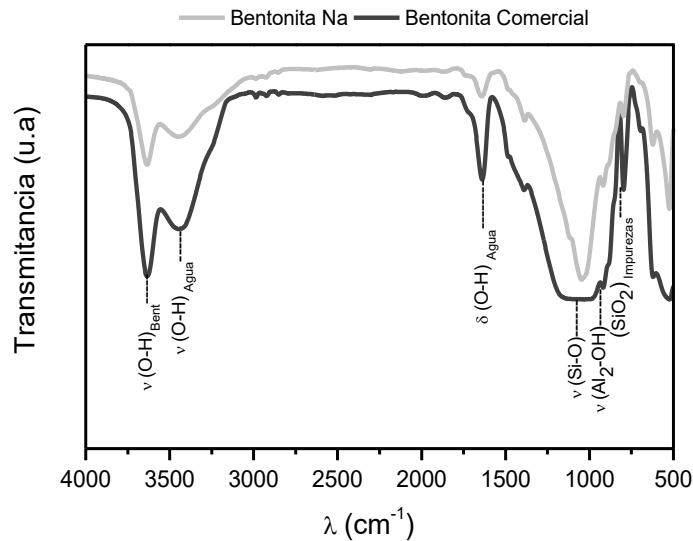


Figura 12.- Espectro de FT-IR de la Bent Na y Bent comercial.

III.1.2.- Bentonita/Surfactantes catiónicos.

Microscopía electrónica de barrido (SEM).

En la figura 13 se presenta la imagen de microscopía electrónica de barrido del nanocomposito Bent CTA. Se observa una superficie escamosa similar a hojuelas que se distribuyen de manera homogénea en la superficie [74].

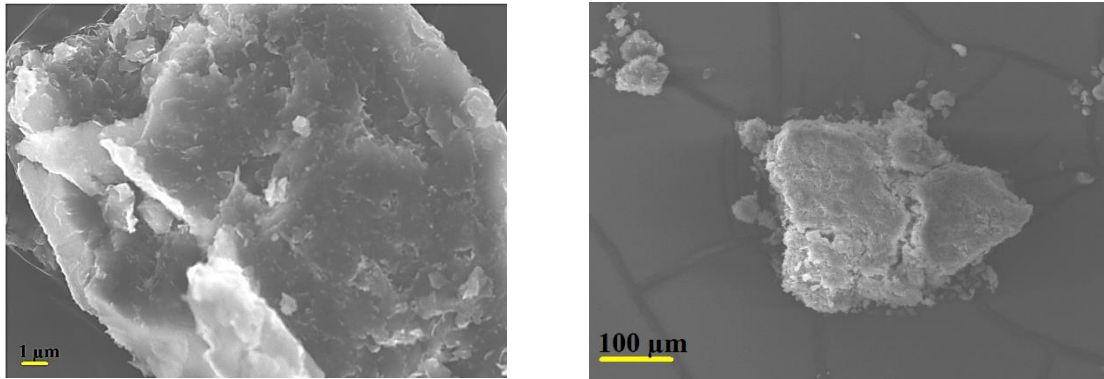


Figura 13.- Imagen SEM obtenida del nanocomposito Bent CTA.

Análisis elemental C, H y N (AE).

Las estequiometrías calculadas a partir del análisis elemental C, H y N para los nanocompositos Bent CTA y Bent OTA se consignan en la tabla 9. Las relaciones estequiométricas obtenidas para los nanocompositos fueron de 0,44 y 0,50 cargas/mol respectivamente. Esta relación carga/mol es cercana al *CEC* de la Bent Na (Capítulo III.1.1.- ICP-OES). Sin embargo, en ambos nanocompositos, existe déficit de cargas para completar el *CEC* de 0,60 cargas Na^+ /mol. Para poder identificar la cantidad de sodios que no se intercambiaron se le realizó análisis por espectroscopía de absorción atómica (AAS) al nanocomposito Bent CTA. Según los resultados obtenidos por AAS este nanocomposito aun presenta una porción de iones sodio en la matriz el que es de

aproximadamente 0,16 cargas Na^+ /mol, por lo que se deduce que existe una porción de moléculas sodio que están presentes de manera “permanente” en la estructura de la arcilla; estos cationes podrían estar ubicados entre las capas tetraédricas u octaédricas de las láminas o bien, en las concavidades hexagonales de la bentonita [14-15]. Por tanto, se propone que los iones disponibles para intercambio son en efecto los que se encuentran en el espacio interlamilar coordinados con moléculas de agua; siendo estos más fáciles de intercambiar. Si sumamos los iones Na^+ encontrados por absorción atómica (0,16 cargas Na^+ /mol) y los iones CTA^+ calculados del análisis elemental (0,44 CTA^+ cargas/mol) la suma corresponde al *CEC* obtenido para la Bent Na (~0,6 cargas Na^+ /mol); sin embargo, aunque esta aproximación se ajusta al *CEC*, no podemos olvidar que existen otros factores como: pH, temperatura, concentración, largo de la cadena alquílica, tiempo de contacto, etc. que intervienen en el intercambio catiónico de moléculas orgánicas.

Tabla 9.- Análisis elemental C, H y N de los nanocompositos Bent CTA y Bent OTA.

| Compuesto (Razón intercalación) | Valores Teóricos en % (Resultados experimentales en %) | | | Asignación Estequiométrica |
|---------------------------------------|--|----------------|----------------|---|
| | N | C | H | |
| Bent CTA | 0,800 (0,800) | 16,0 (16,0) | 2,90 (2,90) | Bent $_1(\text{CTA})_{0,44}$ 1,8 H_2O |
| Bent OTA | 0,976 (0,980) | 16,9 (17,0) | 3,21 (3,5) | Bent $_1(\text{OTA})_{0,50}$ 3,0 H_2O |

Análisis termogravimétrico (TG/DTG).

En las figuras 14 (a), (b) y (c). se muestran los análisis termogravimétricos de la Bent CTA, Bent OTA y CTAB comercial respectivamente. El perfil TG muestra una leve pérdida de masa, del orden del 2 %, entre 30 y 100°C que correspondería a la pérdida de agua superficial de la bentonita (Capítulo III.1.1 TG/DTG). Entre los 100 y 500 °C la pérdida de masa es de aproximadamente 18% para la Bent CTA y de 23% para la Bent OTA; estos valores corresponderían a la cantidad de surfactante presente en cada nanocomposito. La pérdida de masa total entre 30 y 700°C —en ambos nanocompositos— es cercana a la obtenida del análisis elemental C, H y N de la sección anterior; estos porcentajes corresponden al 19,7% y 21,1% para los nanocompositos Bent CTA y Bent OTA respectivamente. La temperatura de descomposición del surfactante comercial comienza alrededor de los 200°C mientras, que en los nanocompositos se produce sobre los 250°C, demostrando la estabilización térmica de los surfactantes intercalados en la matriz.

Los máximos de temperatura de pérdida de masa de los nanocompositos obtenidos de la diferencial del TG son los siguientes:

El primero a ~50°C correspondería a las moléculas de agua adsorbidas y/o de coordinación. Para ambos nanocompositos la pérdida es de ~2,0%.

El segundo a ~300°C estaría asociado a las moléculas de surfactantes adsorbidos en la superficie de la bentonita correspondiendo a una pérdida de masa del ~6,0% para la Bent CTA y del 9,0% para la Bent OTA.

El tercero a ~400 °C se atribuye a las moléculas de surfactantes que se encuentran dentro de la matriz arcillosa, las que alcanzan una mayor estabilización térmica debido a las interacciones entre la cabeza del anfífilo y las láminas de la bentonita; el porcentaje de pérdida de masa a esta temperatura es cercano al 12% para la Bent CTA y del 14% para la Bent OTA. Este tipo de interacciones (cabeza del anfífilo-lámina de bentonita) se han comprobado por RMN-MAS ¹³C para el nanocompuesto Bent CTA, los detalles se reportan más adelante en la sección RMN-MAS ¹³C.

El cuarto a ~600°C estaría relacionada con la deshidroxilación de la bentonita, al igual como se había observado en el análisis termogravimétrico para la Bentonita sódica del Capítulo 1.1. TG/DTG.

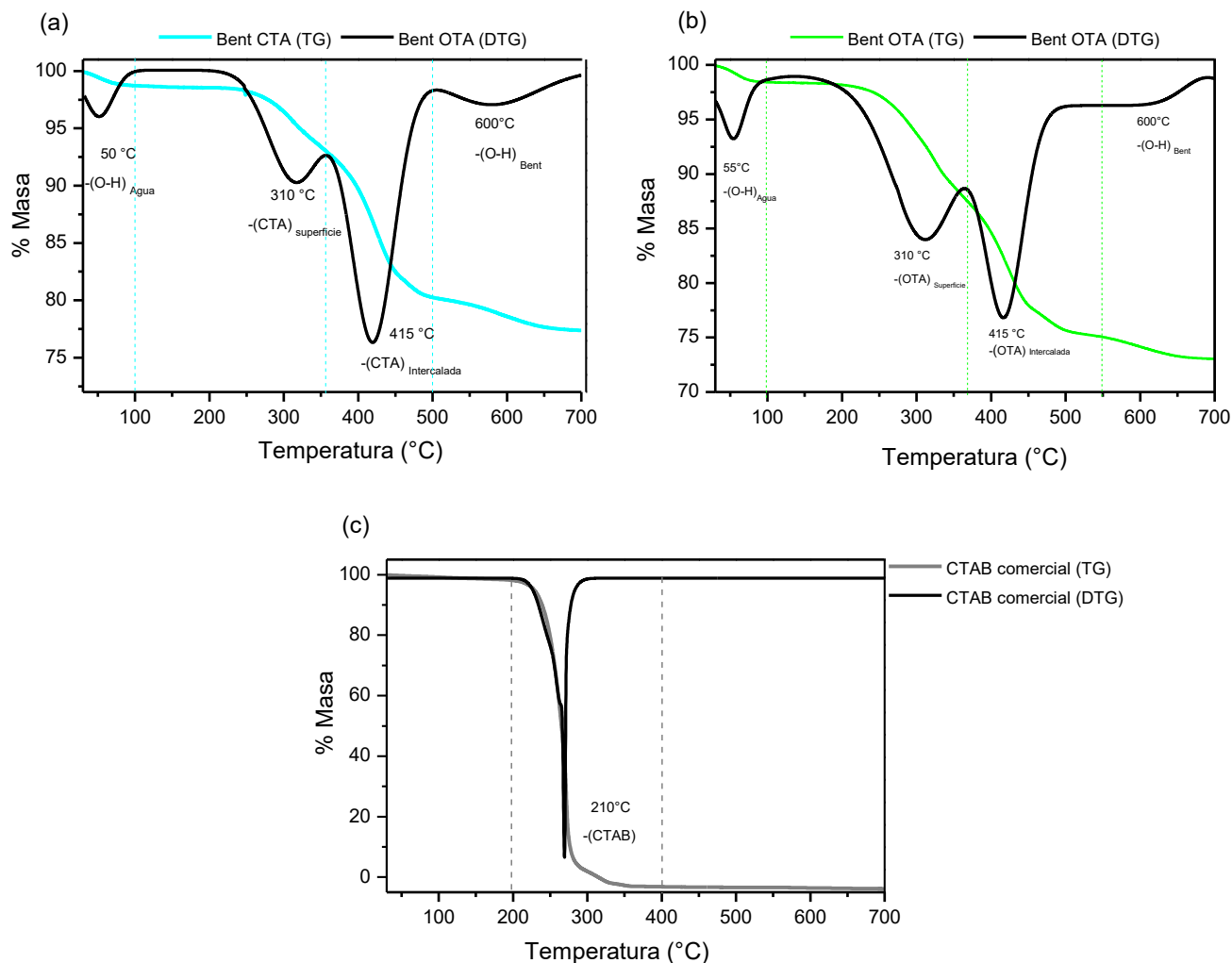


Figura 14.- Curvas de pérdidas de masa (TG) y diferencial del TG (DTG) de la (a) Bent CTA, (b) Bent OTA y (c) CTAB comercial.

Difractograma de rayos X de polvo (DRX).

En la figura 15 se observan los difractogramas de los nanocompositos Bent CTA y Bent OTA y Bent Na. Las bentonitas funcionalizadas muestran desplazamiento a menor ángulo 2θ con respecto a la Bent Na. La Bent OTA exhibe un mayor espaciamiento del pico d_{001} en comparación con la Bent CTA; esta diferencia se explicaría debido a que la

CTA⁺ presenta menor longitud de las cadenas alquílicas. El aumento en la distancia interlaminar de los nanocompositos demuestran que los surfactantes catiónicos realmente se encuentran intercalados en los espacios interlaminares de la arcilla [14-15]. La distancia interlaminar, espacio interlaminar libre, tamaño medio de partícula y el número de láminas por grano para los nanocompositos bentonita/surfactantes catiónicos se detallan en la tabla 10 y en el APENDICE II.

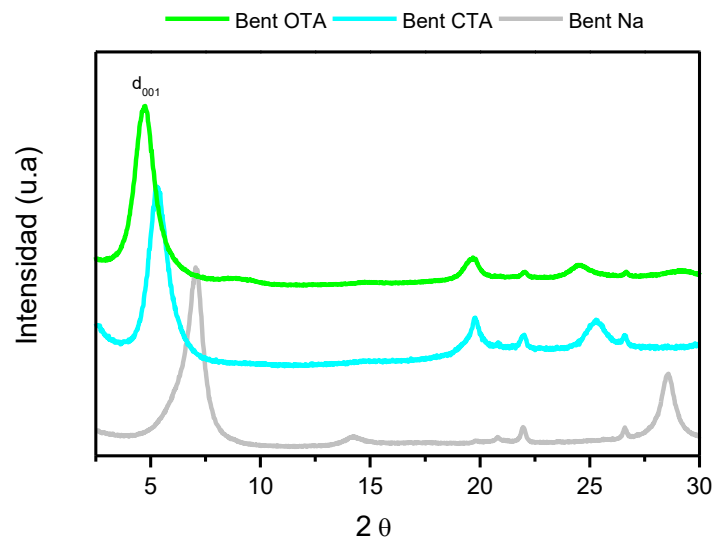


Figura 15.- Patrón de DRX de los nanocompositos Bent CTA, Bent OTA y Bent Na.

Tabla 10.- Distancia interlaminar, espacio interlaminar libre, tamaño medio de partícula y número de láminas por grano de los nanocompositos Bent CTA y Bent OTA.

| Nanocomposito | Distancia interlaminar (Å) | Espacio interlaminar libre (d ₀₀₁ -9,6 Å) | Tamaño medio de partícula (Å) | Número de láminas por grano |
|---------------|----------------------------|--|-------------------------------|-----------------------------|
| Bent CTA | 17,8 | 8,2 | 81 | 5 |
| Bent OTA | 19,0 | 9,4 | 81 | 4 |

Espectroscopía de infrarrojo (FT-IT).

En la figura 16 (a) se comparan los espectros de infrarrojo de los nanocompositos Bent CTA y Bent OTA con el del surfactante comercial CTAB. En los espectros de los nanocompositos se observa la contribución orgánica de los surfactantes en las absorciones a 2924 y 2846 cm^{-1} aproximadamente que corresponden respectivamente a las bandas de flexión asimétrica y simétrica de los grupos metileno de las cadenas hidrocarbonadas [16-17]. Además, en el espectro del surfactante comercial se aprecian los grupos CH_3 asociados a los grupos amonio ($^+\text{N}-(\text{CH}_3)_3$) a longitudes de onda cercanas a los 3018 cm^{-1} , dichas vibraciones no logran apreciarse en los espectros de los nanocompositos debido al solapamiento de las señales. La porción inorgánica de los nanocompositos que se observa a longitudes de onda próximas a los 1047 cm^{-1} y 920 cm^{-1} corresponde a las bandas de tensión de los enlaces Si-O y Al_2OH (Capítulo III.1.1 FT-IR). También se observan las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión y flexión de los enlaces O-H a 3441 y 1643 cm^{-1} respectivamente que corresponden a moléculas de agua presentes en la bentonita [15-18]. La figura 16 (b) muestra la región del espectro a 3100 - 2800 cm^{-1} —señalada en un rectángulo en la imagen 16 (a)— se observa un corrimiento de la banda de absorción de los modos vibracionales simétricos de los metilenos de los nanocompositos hacia a mayor energía en relación con la CTAB comercial, ello podría indicar que al menos una porción del surfactante adquiere una conformación tipo *gauche* [80]. Este tipo de conformación implicaría un menor grado de ordenamiento de las cadenas hidrocarbonadas del surfactante; esto concuerda con el hecho que el catión CTA^+ intercalado se encuentra más aislado que en la CTAB comercial. Sin embargo, el

corrimiento a mayor número de onda es leve; por lo tanto, se espera que el grado de ordenamiento del surfactante en la matriz sea mayoritariamente del tipo *all-trans*.

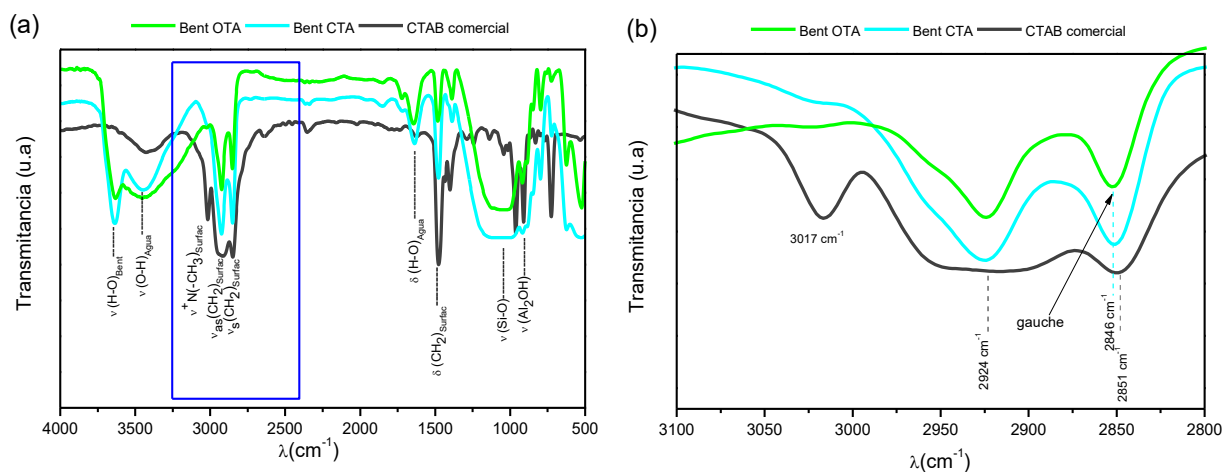


Figura 16.- (a) Espectro FT-IR Bent CTA, Bent OTA y CTA comercia, (b) Espectro FT-IR 3100 a 2800 cm⁻¹ conformaciones tipo *gauche* de los nanocompositos mono-funcionalizados.

Modelo geométrico Bentonita surfactantes catiónicos.

Los modelos geométricos propuestos para los nanocompositos bentonita/surfactantes catiónicos se determinaron considerando los siguientes parámetros (i) CEC de la Bent Na, (ii) análisis elemental, (iii) distancia interlaminar, y (iv) dimensiones de los surfactantes y de la lámina de bentonita. Los primeros, (i)-(ii), corresponden a determinaciones experimentales directas, mientras que los restantes corresponden a valores calculados utilizando información reportada en la literatura [81].

(i) El *CEC* calculado para la bentonita sódica es de $\sim 0,60$ cargas Na^+ /mol correspondientes a $\sim 1,2$ cargas de Na^+ /celda unitaria según los resultados calculados del análisis ICP-OES y la estequiometría asignada.

(ii) Las estequiometrías calculadas del análisis elemental para la Bent CTA fueron de 0,44 cargas de CTA^+ ($\sim 0,88$ cargas CTA^+ /celda unitaria) y para la Bent OTA a $\sim 0,5$ cargas lo que se traduce $\sim 1,0$ cargas OTA^+ /celda unitaria. Considerando estas relaciones de cargas, podemos estimar que existe una molécula de surfactante por celda unitaria.

(iii) Las distancias interlaminares libres de los nanocompositos Bent/surfactantes catiónicos se obtuvieron restando las distancias interlaminares calculadas en base a los patrones de rayos x y del grosor de una lámina de arcilla ($\sim 9,6 \text{ \AA}$) [10-21]. El espacio interlaminar libre es de $8,2 \text{ \AA}$ y $9,4 \text{ \AA}$ para la Bent CTA y la Bent OTA respectivamente.

(iv) Los surfactantes catiónicos utilizados presentan un diámetro del grupo cabeza $^+\text{N}(\text{CH}_3)_3$ de $6,7 \text{ \AA}$ y terminal ($-\text{CH}_3$) de $4,1 \text{ \AA}$ como se muestra en la figura 17. La longitud de la cadena hidrocarbonada extendida es de $22,8 \text{ \AA}$ para la CTA y $27,4 \text{ \AA}$ para la OTAB respectivamente [83]. El área específica de la cabeza de los surfactantes es $20,4 \text{ \AA}^2$ cálculo realizado considerando el área del círculo que forma la base de un cono generado por rotación de una molécula del anfífilo. Una pequeña porción ($52 \text{ \AA} \times 52 \text{ \AA}$) de una sección transversal idealizada de una partícula de montmorillonita estaría formada por una “super celda” una caja rectangular formada por 4 celdas unitarias con dimensiones de $10,4 \text{ \AA} \times 18 \text{ \AA}$, por lo tanto, se calcula que una celda unitaria de bentonita debería tener una superficie aproximada de $46,8 \text{ \AA}^2$ ($187,2 \text{ \AA}^2/4$

celdas=46,8 Å²/celda unitaria) [9-25]. Considerando el área de la cabeza de los surfactantes y la superficie por celda unitaria podríamos tener un máximo teórico de 2,3 moléculas de surfactante por celda unitaria (46,8 Å²/20,4 Å=2,3 moléculas). Este valor es superior a los obtenido de los análisis elementales de los nanocompositos, por lo tanto, estaríamos en condiciones de proponer un modelo geométrico cercano a la realidad.

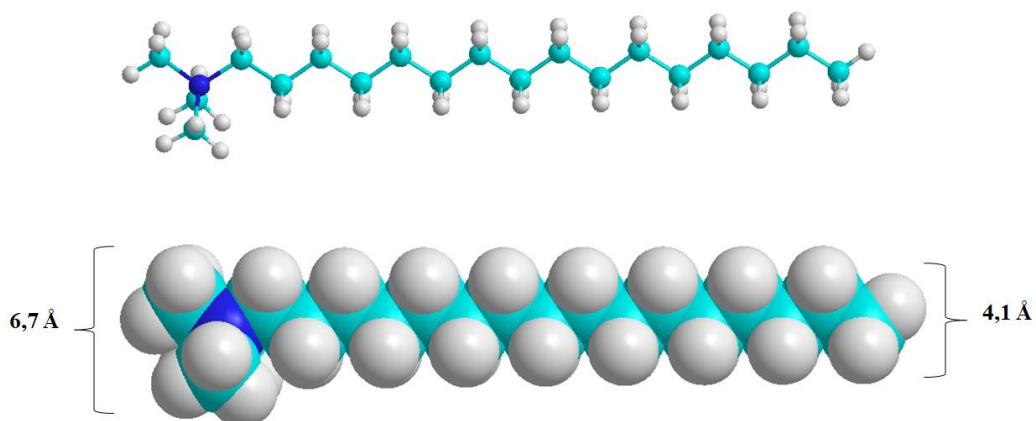


Figura 17.- Dimensiones de la cabeza y cola en conformación de los surfactantes catiónicos.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto (*i* y *ii*) existiría 1 molécula de surfactante compensando la carga de una celda unitaria. Es decir, tendríamos una relación surfactante catiónico-celda unitaria de bentonita de aproximadamente 1:1. Los punto (*iii* y *iv*) indican que debido a la elevada longitud de las cadenas hidrocarbúricas de los nanocompositos y el pequeño espacio interlamina libre; las moléculas de surfactante podrían estar dentro de la matriz formando una bicapa lateral con un ángulo menor a 20° como muestra la figura 18. El modelo propuesto han sido utilizado para ejemplificar la

disposición de las moléculas de surfactante dentro de la matriz [2-12-27-28]. Las dimensiones de las moléculas y la determinación del ángulo de inclinación se muestran en el APENDICE III.

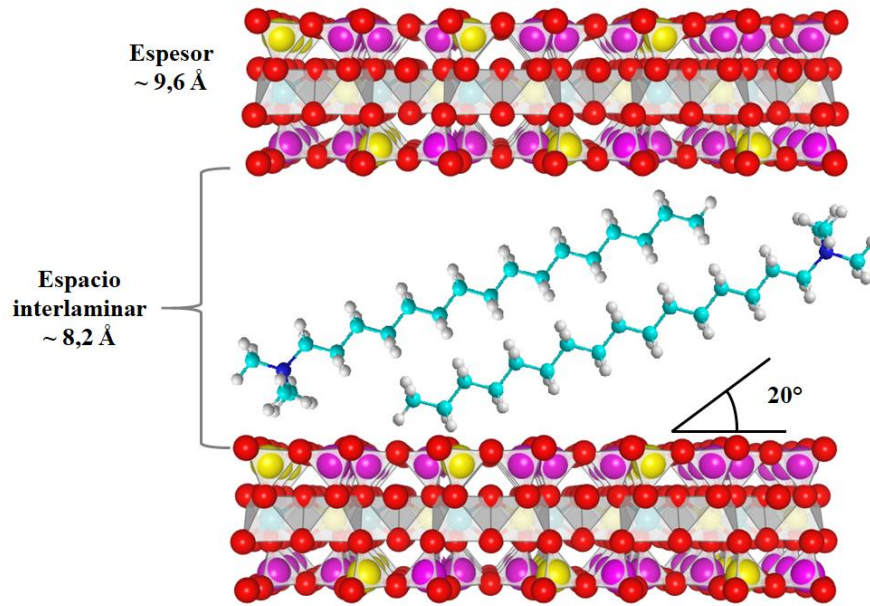


Figura 18.- Modelos geométricos tipo bicapa para moléculas catiónicas interdigitadas.

II.1.3.- Bentonita Surfactantes neutros.

Microscopía electrónica de barrido (SEM).

En la figura 19 se presenta la imagen obtenida de microscopía electrónica de barrido de la Bent ODA. Se observa una estructura laminar con apilamientos de escamas y granos que rodean la superficie de la muestra.

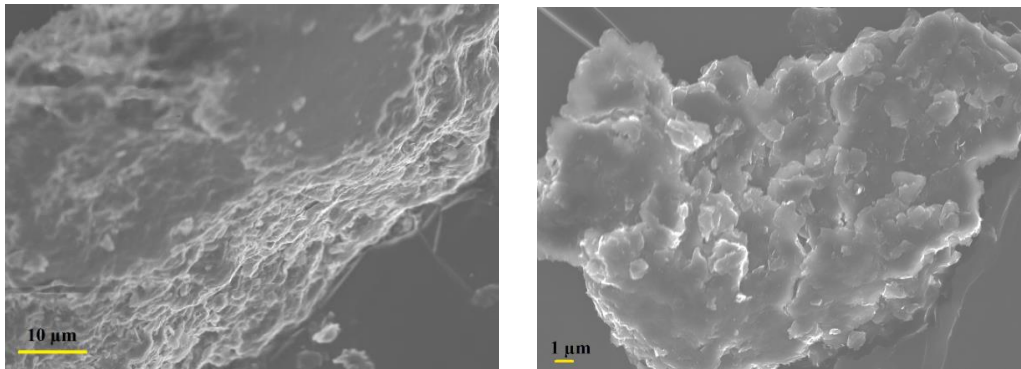


Figura 19.- Imagen SEM obtenida del nanocomposito (a) Bent ODA.

Análisis elemental C, H y N (AE).

Las estequiometrías calculadas a partir del análisis elemental para los nanocompositos Bent HDA y Bent ODA se detallan en la tabla 11. Las estequiometrías asignadas obedecen a un proceso de inclusión del surfactante neutro en la matriz inorgánica. En este caso el surfactante se estabiliza dentro del espacio interlaminar mediante interacciones tipo fuerzas de Van der Waals entre las cadenas hidrocarbúricas y los enlaces de hidrógeno entre las cabezas del surfactante y la matriz inorgánica.

Tabla 11.- Análisis elemental C, H y N de los nanocompositos Bent HDA y Bent ODA.

| Compuesto (Razón intercalación) | Valores Teóricos en % (Resultados experimentales en %) | | | Asignación Estequiométricas |
|---------------------------------------|--|----------------|----------------|---|
| | N | C | H | |
| Bent HDA | 2,06 (2,07) | 33,3 (33,5) | 5,15 (6,50) | Bent ₁ (HDA) _{1,1} . 4,5 H ₂ O |
| Bent ODA | 2,80 (2,80) | 36,6 (36,6) | 8,50 8,50 | Bent ₁ (ODA) _{1,3} . 1,8 H ₂ O |

Análisis termogravimétrico (TG/DTG).

En la figura 20 (a), (b) y (c) se observan los TG/DTG de los nanocompositos Bent HDA y Bent ODA y HDA comercial respectivamente. En el TG se observan pérdidas de masa asociadas a las moléculas de agua de aproximadamente un 2% en ambos nanocompositos, mientras que aquellas asociadas al surfactante son de un 38% para la Bent HDA y del 44% para la Bent ODA. En ambos casos, el análisis refleja una mayor estabilidad térmica de los nanocompositos en comparación con el surfactante comercial. Los DTG muestran que a partir de aprox. 200°C los nanocompositos sufren dos procesos distintos (Capítulo III.1.1 TG/DTG) de pérdidas de masa. El primero, centrado a ~230 °C que estaría asociado a volatilización de las moléculas anfílicas que se encuentran adsorbidas en la superficie de la bentonita; esta pérdida es del 11% para la Bent HDA y del 18% para la Bent ODA. Un segundo proceso origina un pico a ~390°C el que correspondería a las moléculas de surfactantes neutros que se encuentran intercaladas en el espacio interlaminar de la bentonita.

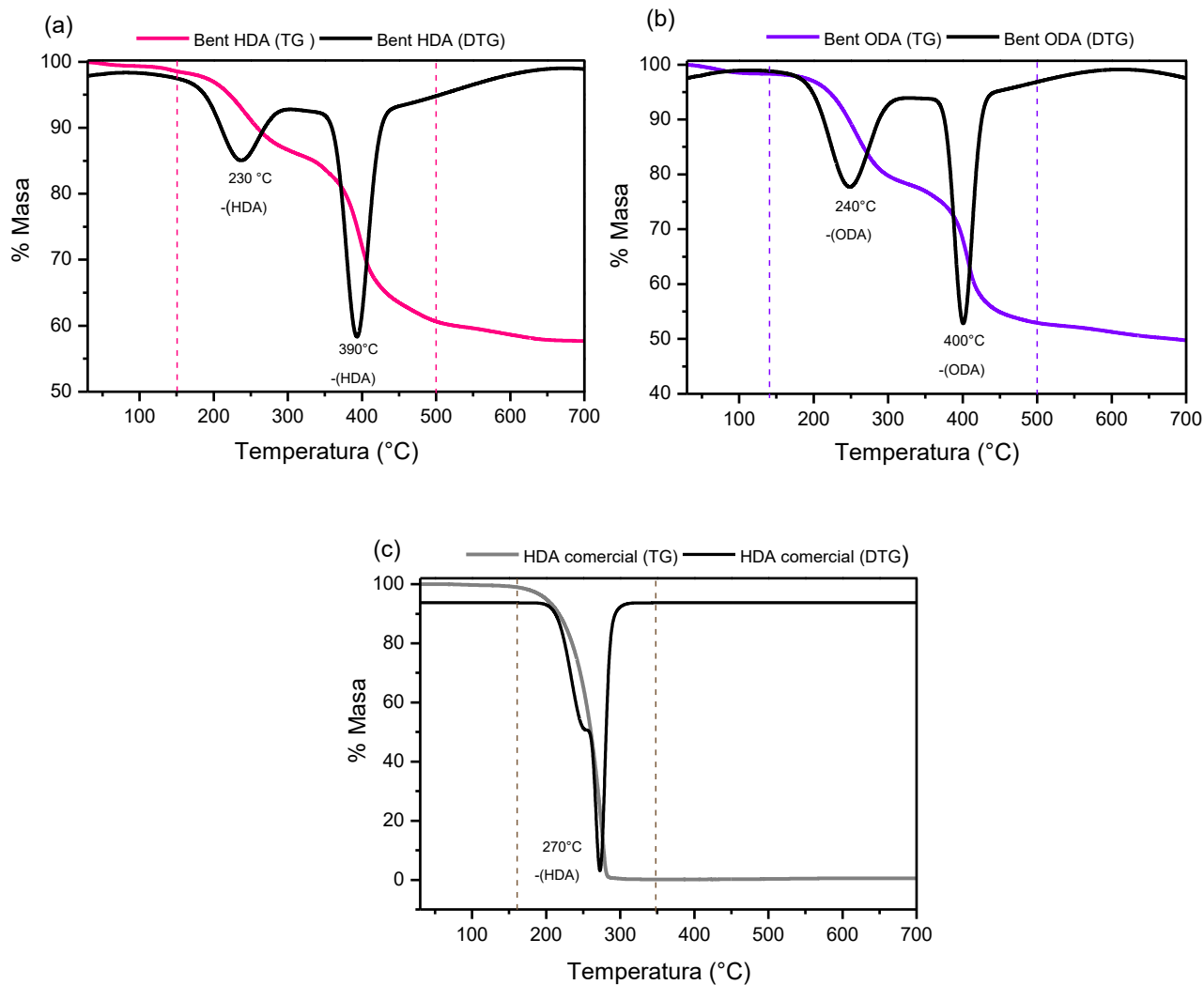


Figura 20.- Curvas de pérdidas de masa (TG) y diferencial del TG (DTG) de (a)Bent HDA, (b)Bent ODA y (c) HDA comercial.

Difracción de rayos X de polvo (DRX).

En la figura 21 se presentan los patrones de difracción de los nanocompositos Bent HDA y Bent ODA con el de la Bent Na. Las bentonitas funcionalizadas con surfactantes neutros presentan desplazamiento del pico principal (*001*) hacia menor ángulo, indicando que las moléculas anfifílicas HDA y ODA se encuentra intercaladas dentro del espacio

interlaminar. El aumento de la distancia basal de la bentonita se corresponde con el largo de la cadena hidrocarbonada de las moléculas intercaladas HDA y ODA. Se observa además que las fases laminares formadas se encuentran bien ordenadas detectándose claramente en las reflexiones de Bragg correspondientes a los planos de indexación (001) y (002) en ambos nanocompositos. Las distancias interlaminares, espacio interlaminar libre, tamaño medio de partícula y número de láminas por grano para los nanocompositos bentonita surfactantes neutros se consignan en la tabla 12.

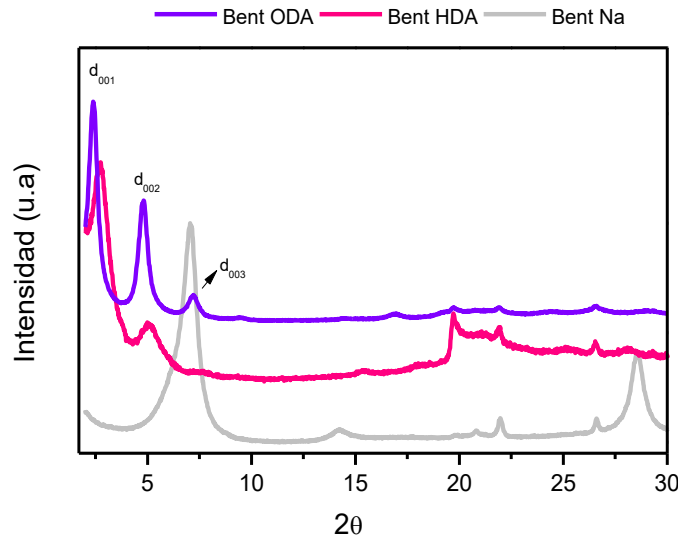


Figura 21.- Patrón de DRX de los nanocompositos Bent ODA, Bent HDA y Bent Na.

Tabla 12.- Distancia interlaminar, espacio interlaminar libre, tamaño de partícula y numero de láminas de los nanocompositos Bent HDA y Bent ODA.

| Nanocomposito | Distancia interlaminar d_{001} (Å) | Espacio interlaminar libre ($d_{001} - 9,6$ Å) | Tamaño medio de partícula (Å) | Número de láminas por partícula |
|---------------|--------------------------------------|---|-------------------------------|---------------------------------|
| Bent HDA | 33,0 | 23,4 | 62,0 | 2 |
| Bent ODA | 36,8 | 27,2 | 200 | 5 |

Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)

La figura 22 (a) muestra los espectros de infrarrojo de los nanocompositos Bent HDA, Bent ODA y el surfactante comercial HDA. La banda asignada a la frecuencia de tensión de los grupos H-N-H se observa a 3330 cm^{-1} . Esta banda presenta una forma aguda en el surfactante comercial; sin embargo, en los nanocompositos se aprecia como un pequeño hombro, posiblemente debido al solapamiento con las bandas de absorción del agua [90]. Sin embargo, en ambos nanocompositos se observa a 1572 cm^{-1} un pequeño pico correspondiente a las vibraciones tipo tijera de los N-H. Por otra parte, es posible observar las bandas características de las vibraciones de tensión asimétricas y simétricas de los grupos metileno de las cadenas hidrocarbonadas de las moléculas anfifílicas 2922 y 2850 cm^{-1} respectivamente. Las bandas características de las arcillas se observan a frecuencias próximas a los 1050 cm^{-1} y 915 cm^{-1} [19]. En la figura 21(b) se observan los corrimientos a mayor energía de las bandas asociadas a los CH_2 asimétrico y simétricos de los nanocompositos en comparación con el surfactante comercial lo que indicaría al igual que en la sección anterior (Capítulo III.1.2 FT-IR Bentonita Surfactantes catiónicos) que los nanocompositos presentan algún grado mínimo de ordenamiento tipo *gauche* en la arcilla, pero la mayoría de las conformaciones del surfactantes deberían ser del tipo *all-trans* debido a (i) el alto contenido de surfactante en el nanocomposito y (ii) al confinamiento cuántico del surfactante en la interfase. Estos puntos (i) y (ii) obligarían al huésped a adquirir un ordenamiento que minimice la energía de manera de alcanzar un mayor grado empaquetamiento.

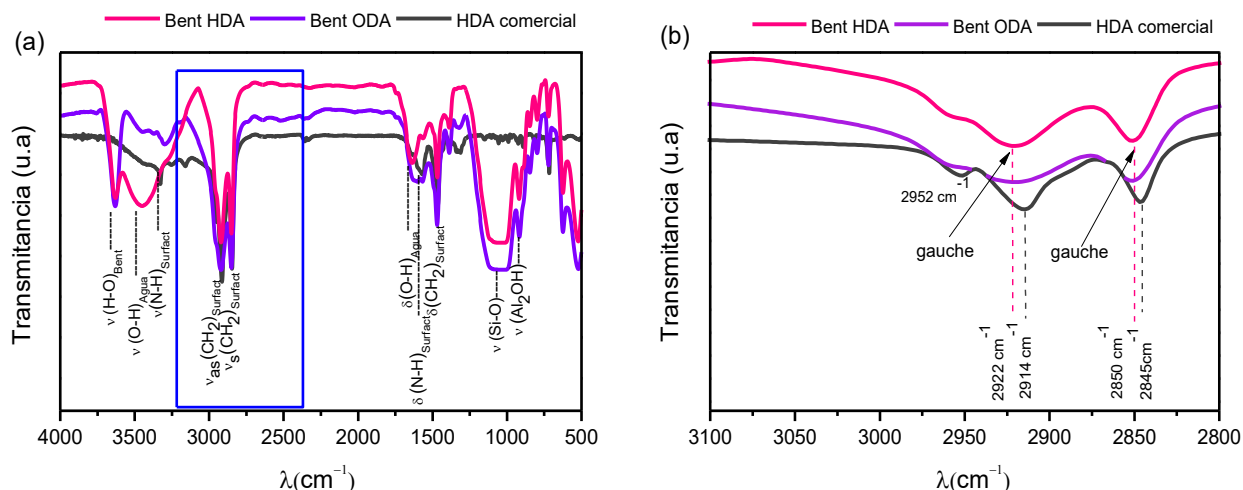
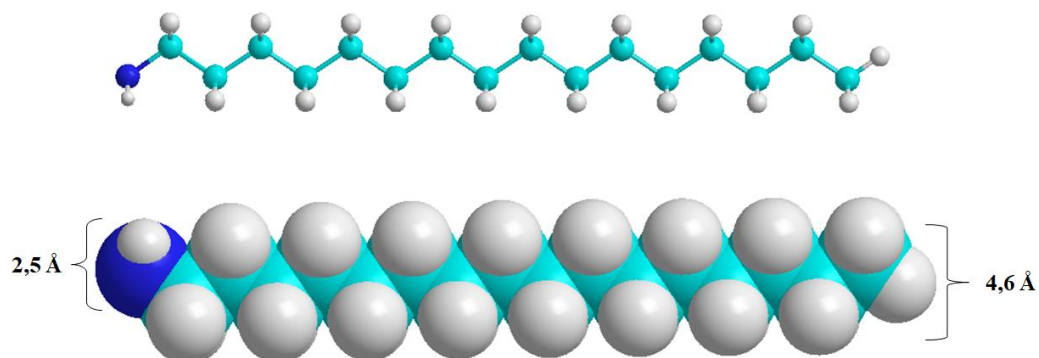


Figura 22.- (a) Espectro FT-IR Bent ODA, Bent HDA y HDA comercial, (b) Espectro FT-IR 3100 a 2800 cm^{-1} conformaciones tipo *gauche* de los nanocompositos mono-funcionalizados.

Modelo geométrico Bent surfactantes neutros.

En forma análoga a lo indicado en Capítulo III.1.2 para la intercalación de surfactantes catiónicos, el modelo geométrico propuesto para los nanocompositos bentonita/surfactantes neutros se determinó a partir de los parámetros: (i) espacio interlaminar libre (ii) análisis elemental C, H y N y (iii) dimensiones de los surfactantes y de la bentonita. En los surfactantes neutros utilizados, el diámetro del grupo cabeza NH_2 es 2,5 Å y la longitud de la cadena hidrocarbonada extendida es de 22,8 Å para la HDA y 25,9 Å para el ODA (figura 23). Luego, dos moléculas de surfactante con sus cadenas hidrocarbonadas totalmente interdigitadas generarían una longitud total de 27,8 Å para la

HDA y de 30,9 Å para la ODA [81]. La superficie de los surfactantes se calculó como el área del círculo que forma la base del cilindro generado por rotación de la molécula del



anfífilo. El área específica de la cola del surfactante es 16,6 Å² se utilizó el grupo terminal (-CH₃) para los cálculos debido a que presenta mayor área que el grupo cabeza (-NH₂).

Figura 23.- Dimensiones de la cabeza y cola de los surfactantes neutros.

Los nanocompositos intercalados con surfactantes neutros presentan una relación máxima de intercalación, calculada para una celda unitaria de bentonita, de 2,8 moléculas de surfactante ($46,8 \text{ Å}^2/16,6 \text{ Å}^2=2,8$ moléculas). La tasa máxima de intercalación es mayor que la obtenida en el análisis elemental para los nanocompositos. De acuerdo con lo anterior, las estequiometrías observadas son acorde con el espacio disponible en la bentonita. En la figura 24 se presenta el modelo geométrico posible para moléculas de surfactante completamente interdigitadas formando un ángulo de 64° y debido al contenido del surfactante presenta un empaquetamiento compacto de las moléculas.

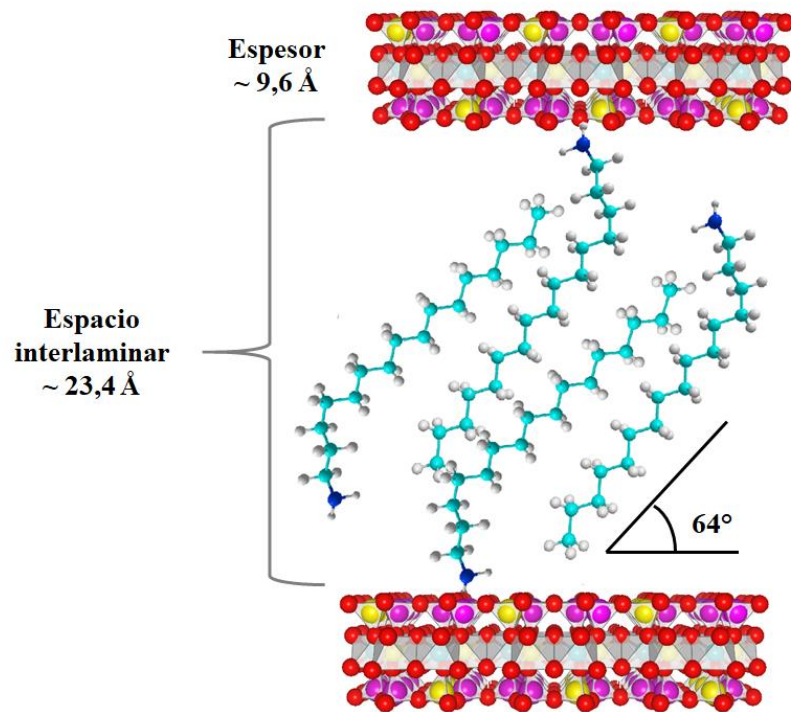


Figura 24.- Modelos geométricos interacción de moléculas interdigitadas Bent HDA.

III.1.4.- Bentonita/3-(aminopropil)trietoxisilano (APTES).

Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La figura. 25 muestra una micrografía de la Bent APTES obtenida mediante microscopía electrónica de barrido. Se observan escamas y hojuelas similares a las de los productos analizados en las secciones anteriores.

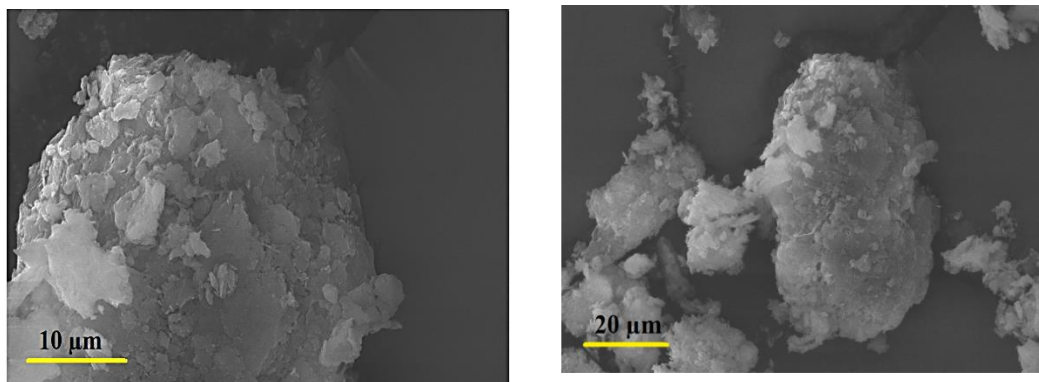


Figura 25.- Imagen SEM obtenida del nanocomposito Bent APTES.

Análisis elemental C, H y N (AE).

Las estequiometrías calculadas a partir del análisis elemental, C, H y N, del nanocompositos Bent APTES se consignan en la tabla 13. La estequiometría calculada estaría relacionada al menos en parte con la formación de enlaces covalentes entre los grupos silanos de la arcilla y siloxanos de la APTES. Sin embargo, considerando la hidrofobicidad del medio utilizado para este experimento, así como la relativamente alta energía de activación de la condensación/hidrólisis del APTES [27-28], no se puede descartar que parte del reactivo se encuentre intercalado solo mediante uniones más débiles. En consideración a ello, junto con el déficit de hidrógeno observado en el AE, la

estequiometría de este nanocomposito se calculó asumiendo un proceso de condensación/hidrólisis parcial, en donde se consideró que al menos 4 carbonos y 10 hidrógenos de la cabeza del siloxano (Si-O-(CH₂-CH₃)₃) conducirían a la formación de enlaces Si-O-Si (injerto) entre la bentonita y la APTES. Este tipo de injerto es considerado en la literatura como un tipo de hidrólisis bidentada (T²) [28-29-30] en la cual la molécula de APTES está unida mediante dos enlaces covalentes Si-O-Si a la lámina de bentonita, tal como se describe en la figura 26. Si consideramos que la molécula de APTES se encuentra bidentada, la relación entre los átomos de C, H y N sería C₅H₁₃N₁ (formula molecular de la APTES sin injertar C₉H₂₃N₁). En el apéndice D se presentan otras posibles estequiometrías calculadas suponiendo que la APTES este solo intercalada en la matriz T⁰ hasta que pueda estar unida covalentemente mediante tres tipos de hidrólisis: T¹, T² y T³.

| | T ⁰ | | T ¹ | | T ² | T ³ |
|-------------------------|----------------|-----------|----------------------------|-----------------|----------------|----------------|
| Tipo de enlace de oxano | Silanol | APTES | Hidrolisis Monodentada | Monodentada | Bidentada | Tridentada |
| Cambio químico [ppm] | -31 | -37 | -43 | -53 | -59 | -67 |

Figura 26.- RMN-MAS CP ²⁹Si cambios químicos [ppm], asignación de tipos de enlace de oxano utilizando notación Tⁿ [90].

Tabla 13.- Análisis elemental C, H y N de los nanocompositos Bent APTES para una reacción de injerto bidentada (T²).

| Nanocomposito (Razón intercalación) | Resultados Teóricos (Experimentales en %) | | | Asignación Estequiométrica |
|---|--|----------------|----------------|--|
| | N | C | H | |
| Bent APTES | 2,20 (2,20) | 8,60 (8,60) | 2,04 (2,10) | Bent ₁ (APTES) _{0,71} . 0,18 H ₂ O |

Análisis termogravimétrico (TG/DTG).

En la figura 27 se muestra el análisis termogravimétrico del nanocomposito Bent APTES. En el rango de calentamiento de 25 a 700°C se observan pérdidas de masa atribuidas a diferentes fenómenos. Así, por ejemplo; a 82°C la pérdida de masa correspondería a las moléculas de agua físicamente adsorbidas (4,4%); a 160°C posiblemente asociada a los aminosilanos adsorbidos en la superficie del material o bien a descomposición parcial del mismo (3,2%); entre 230°C- 380°C atribuida a aminosilanos posiblemente adsorbidos en los bordes del mineral mediante puentes de hidrógeno a los grupos hidroxilos de las láminas (3,3%). Entre los 380°C y hasta los 490°C la pérdida de masa estaría ligada a las moléculas de aminosilano adsorbidas entre las láminas de arcilla (3,4%). Finalmente, el proceso entre 490-560°C correspondería a los silanos enlazados químicamente a las láminas de la bentonita (4,95%) mediante interacciones covalentes [91]. La pérdida de masa correspondiente a la deshidroxilación de la bentonita (Capítulo III.1.1 TG/DTGA) no se observa, posiblemente debido al menos en parte al conocido consumo de los grupos hidroxilos durante la reacción de sililación [87].

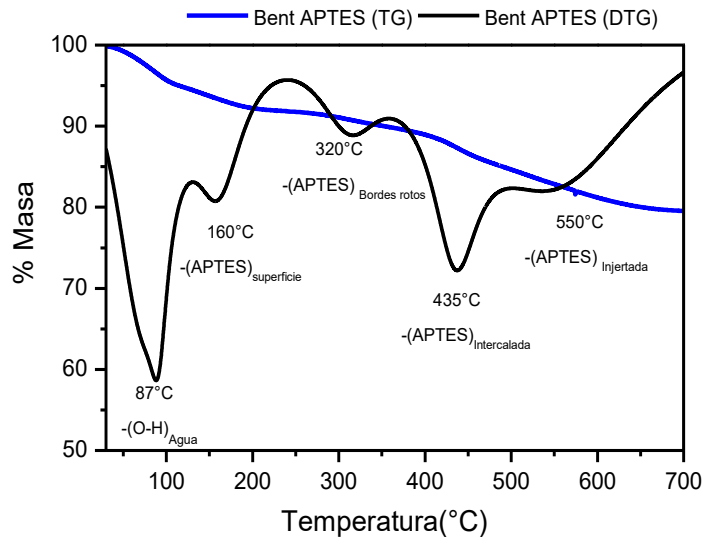


Figura 27.- Curva de pérdida de masa y diferencial del TG del nanocomposito Bent APTES.

Difracción de rayos X de polvo (DRX).

En la figura 28 se presenta el patrón de difracción del nanocomposito Bent APTES. En esta imagen se observa que la Bent APTES presenta variación en el plano de reflexión (001) y (002) hacia menor ángulo en comparación con la Bent Na lo que estaría indicando que el aminosilano estaría, al menos intercalado en el espacio interlaminar de la arcilla de acuerdo a lo informado previamente por Ge *et al* [32-33]. Las distancias interlaminares, espacio interlaminar libre, tamaño de medio de partícula y número de láminas por grano para el nanocompositos Bent APTES se consignan en la tabla 14.

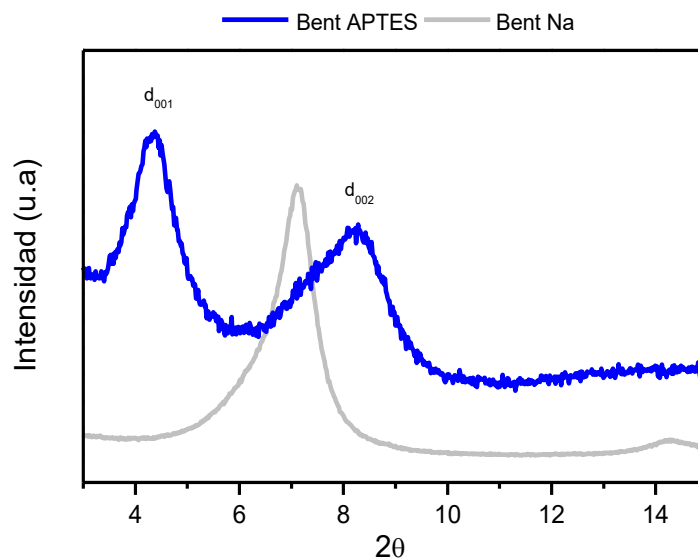


Figura 28.- Patrón de DRX del nanocomposito Bent APTES en comparación con la Bent Na.

Tabla 14.- Distancia interlamilar, tamaño medio de partícula y número de láminas de la Bent APTES y Bent APTES/CTA.

| Nanocomposito | Distancia interlamilar (Å) | Espacio interlamilar libre (d_{001} -9,6 Å) | Tamaño medio de partícula (Å) | Número de láminas por partícula |
|---------------|----------------------------|--|-------------------------------|---------------------------------|
| Bent APTES | 20,5 | 10,9 | 106 | 5 |

Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR).

En la figura 29 (a) se presentan los espectros de los nanocompositos Bent APTES, Bent Na y del siloxano comercial APTES. El nanocomposito Bent APTES presenta las bandas características de las moléculas de agua, de la contribución orgánica de la APTES e inorgánica de la bentonita, tal como se ha descrito en capítulos anteriores (Capítulo II.1.1-II.1.2). La APTES comercial muestra señales agudas a 2947 y 2840 cm^{-1} correspondientes a los grupos CH_2 asimétricos y simétricos respectivamente [94]. Estas

bandas de tensión están presentes de manera indudable en el nanocomposito Bent APTES, por lo que se deduce que el contenido de APTES en la matriz es significativo; corroborando las estequiometrías asignadas Bent₁APTES_{0,71} (Capítulo III.1.4 Análisis elemental). En la figura 29 (b) se muestra el espectro de FT-IR en el rango 3100 - 2800 cm⁻¹. En éste se observan corrimientos de las bandas vibracionales de los grupos CH₂ de la Bent APTES en comparación con la APTES comercial. La banda de tensión correspondiente a los CH₂ asimétricos del nanocomposito están desplazados a menor energía en comparación con la banda homóloga de la APTES comercial por lo que se deduce que se han producido conformaciones tipo *all-trans*. Sin embargo, la señal de los CH₂ simétricos del nanocomposito está desplazada a mayor energía en relación con la banda de la APTES comercial lo que se puede interpretar que también existen conformaciones más desordenadas del tipo *gauche*. Ambos desplazamientos químicos son apreciables en la imagen. Se presume que las conformaciones que adquieren las moléculas de APTES son combinadas dependiendo de la ubicación de la molécula en la arcilla. Así, para una molécula de APTES ubicada dentro de la matriz las conformaciones serían en su mayoría *all-trans* debido al confinamiento de estas en la matriz, por otra parte, las moléculas que están ubicadas en la superficie de la arcilla presentarían un ordenamiento tipo *gauche*. Para este nanocompositos no se ha hecho referencia a las interacciones de las cadenas hidrocarbúricas de las moléculas de APTES como en los Capítulos III.1.2 y III.1.3, debido a que el largo de la cadena de la APTES es significativamente menor en comparación al resto de surfactantes utilizados.

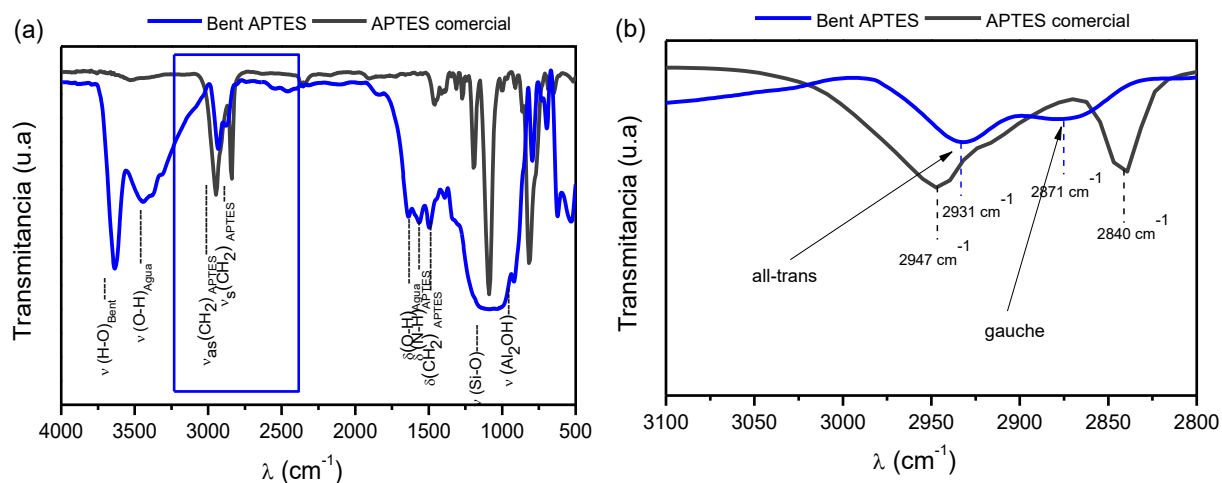


Figura 29.- (a) Espectro FT-IR Bent APTES y APTES comercial, (b) Espectro FT-IR 3100 a 2800 cm^{-1} conformaciones tipo *all-trans* y *gauche* del nanocomposito mono-funcionalizado.

Modelos geométricos Bent APTES.

En forma análoga a los modelos geométricos analizados en las secciones anteriores, se construyó el modelo del nanocomposito Bent APTES considerando los siguientes parámetros: (i) espacio interlaminar libre (ii) análisis elemental C, H y N y (iii) dimensiones de las moléculas involucradas y de la bentonita. El diámetro del grupo cabeza de la APTES ($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$) y la longitud de la cadena $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ extendida en una conformación *all-trans* es de 4,7 Å y 3 Å respectivamente, siendo así la longitud total de la molécula 9,6 Å como muestra la figura 30. Tras el proceso de injerto, el diámetro de la cabeza se reduciría a 3 Å y la longitud total a 7 Å (dimensiones obtenidas del programa Hyperchem) debido a la condensación de los enlaces OCH_2CH_3 . La distancia interlaminar libre calculada para el nanocomposito Bent/APTES es 10,9 Å esta

distancia podría corresponder a (i) la condensación entre dos moléculas de APTES dentro del espacio interlaminar orientada con su eje mayor paralelo al plano de la arcilla (ii) a las interacciones entre las colas amínicas de la APTES [95]. En la figura 31 se proponen tres tipos de ubicaciones posibles de la APTES en la matriz (intercalada, injertada y condensada). La cantidad teórica máxima de APTES posible de injertar considerando el área específica de la cabeza injertada sería de 7 moléculas de APTES por celda unitaria ($46,8\text{\AA}^2/7,1\text{\AA}^2=7$ moléculas). Para el nanocomposito Bent APTES se calculó una relación estequiométrica de 0,71 moléculas de APTES/mol por lo que no sobrepasa la capacidad máxima estimada corroborando que las relaciones estequiométricas obtenidas son factibles.

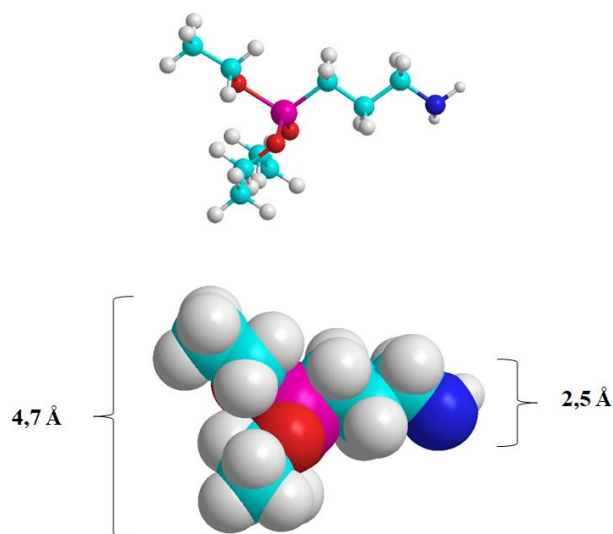


Figura 30.- Dimensiones cabeza y cola de las moléculas de APTES.

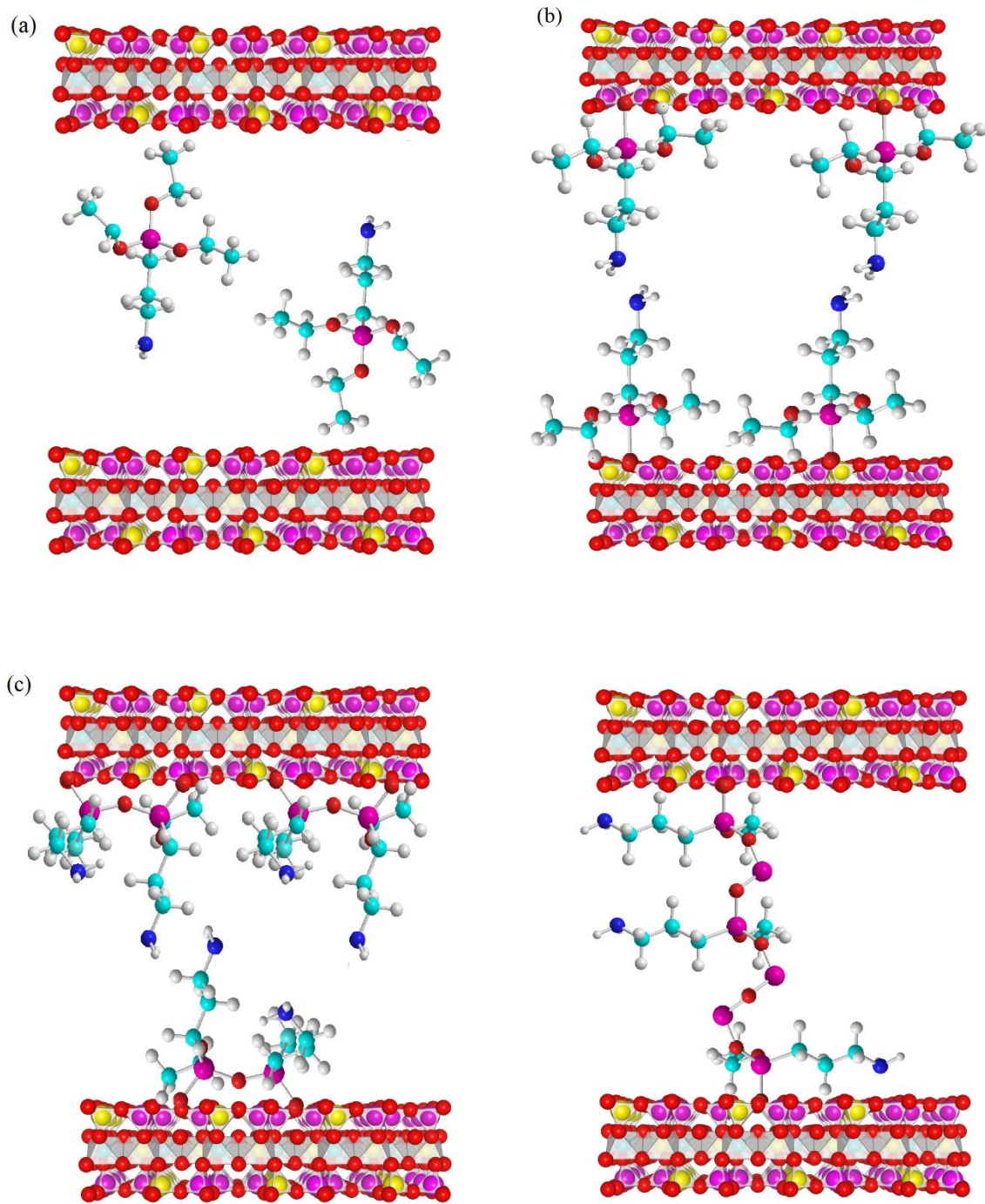


Figura 31.- Modelo geométrico de la APTES dentro de la matriz (a) intercalada, (b) injertada y (c) condensada.

Isotermas de adsorción de nitrógeno de los nanocompositos mono-funcionalizados (BET).

En la figura 32 se presentan las isotermas de adsorción de N_2 separadas por regiones en función de las presiones relativas (P/P_0). Esta segmentación corresponde a lo propuesto en la literatura [96] para caracterizar los diferentes tipos de poro de las arcillas: microporos, poros de tamaño medio, mesoporos y macroporos. En la región I a baja presión, desde $P/P_0= 0$ a $\sim 0,2$, la adsorción tendría lugar en la superficie externa de las partículas y en microporos con diámetros en el rango 0-2 nm. En las regiones II y III del gráfico — unidades de presión atmosféricas relativas entre $0,4 < P/P_0 < 0,95$ — la adsorción ocurriría en la segunda y tercera capa de la arcilla, además de la condensación dentro de los mesoporos los que se caracterizan por presentar un diámetro de entre 4 y 40 nm. Por último, a presiones relativas sobre 0,95, en la región IV, corresponde a la condensación dentro de los macroporos de tamaños superiores a los 40 nm [97].

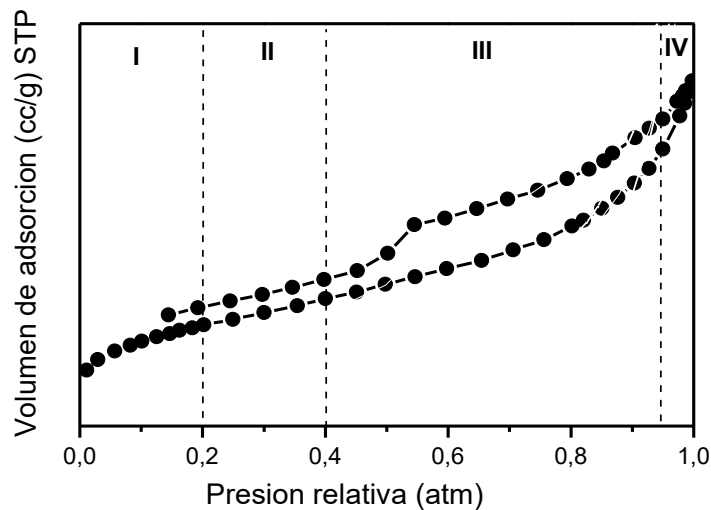


Figura 32.- Características generales y fenómenos asociados a las isotermas de adsorción.

Para los nanocompositos mono-funcionalizados se observa que la adsorción de nitrógeno ocurre entre la II y III región por lo que estaría formado por poros de tamaño intermedio y mesoporos tal como se describe en la literatura para este tipo de materiales [67]. Además, esto se corrobora al coincidir con los tamaños de poros observados para los nanocompositos mono-funcionalizados (3,2 a 3,9 nm), consignado en la tabla 15. Por otra parte, la Bent Na presenta diámetros de poros menores a 2 nm, indicando la presencia de microporos. La isoterma ilustrada en la figura 33 permite distinguir los tipos de isotermas, los ciclos de histéresis y el volumen de adsorción de N₂ (cc/g). Las formas de las isotermas obtenidas para todos los nanocompositos, corresponderían a isotermas de fisisorción tipo IV la cual apunta a una condensación capilar en poros de tamaño entre 2 y 20 nm, característicos de materiales sólidos mesoporosos con funciones de adsorción en mono-multicapas en la parte inicial de las isotermas [37]. Los ciclos de histéresis de los nanocompositos corresponden al tipo H₃ característicos de los materiales arcillosos. Los nanocompositos Bent Na y Bent CTA están formados por poros en forma de hendidura de forma regular que presentan una ramificación de adsorción vertical a una presión de adsorción cercana a la unidad y una desorción a mediana presión [37-40]. En ambos nanocompositos existen aperturas en los ciclos de histéresis lo que demuestra la presencia de mesoporos y microporos [100]. Los nanocompositos Bent HDA y Bent APTES estarían formados por poros en forma de hendiduras muy estrechas o con una geometría en forma de “botella” y forma de poros irregulares. El área superficial de los nanocompositos en algunos casos es significativamente menor en comparación con la Bent Na. Esta disminución en el área superficial es muy marcada en los nanocompositos

que presentan un mayor contenido de moléculas orgánicas, estas estarían ocupando gran parte del área superficial interna y externa disponibles para la adsorción de nitrógeno, tal como lo evidencia el nanocomposito Bent HDA (3,79 m²/g).

Tabla 15.- Área específica, volumen y radio de poros de las bentonitas mono-funcionalizadas.

| Nanocomposito | Área superficial (m²/g) | Volumen de poros (cc/g) | Radio de poros (nm) |
|----------------------|---|------------------------------------|--------------------------------|
| Bent Na | 21,3 | 2,93x10 ⁻² | 2,75 |
| Bent CTA | 12,0 | 3,90x10 ⁻² | 6,49 |
| Bent HDA | 3,79 | 1,42x10 ⁻² | 7,47 |
| Bent APTES | 13,7 | 5,46x10 ⁻² | 7,97 |

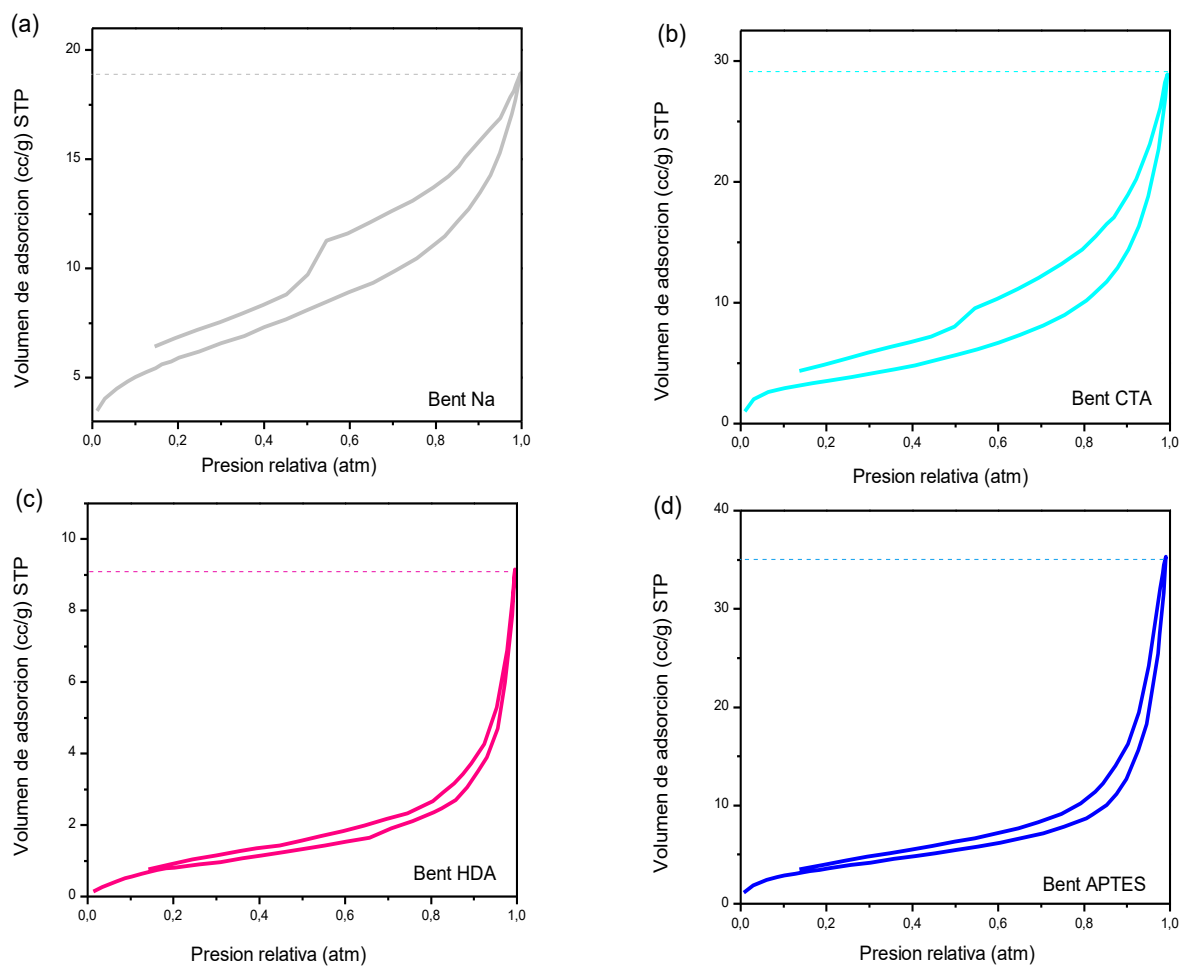


Figura 33.- Isothermas de adsorción de nitrógeno de los nanocompositos (a) Bent Na, (b) Bent CTA, (c) Bent HDA y (d), Bent APTES.

III.2.- CARACTERIZACIONES DE LAS BENTONITAS BI-FUNCIONALIZADAS

III.2.1.- Bentonita CTA/APTES y Bentonita HDA/APTES

Microscopía electrónica de barrido (SEM).

En la figura 34 se presentan las imágenes de microscopía electrónica de barrido de los nanocompositos Bent CTA/APTES y en la figura 35 la del nanocomposito Bent HDA/APTES. En ambos casos, las figuras muestran estructuras porosas y escamosas. Sin embargo, la Bent HDA/APTES presenta un aspecto más poroso, similar a una esponja.

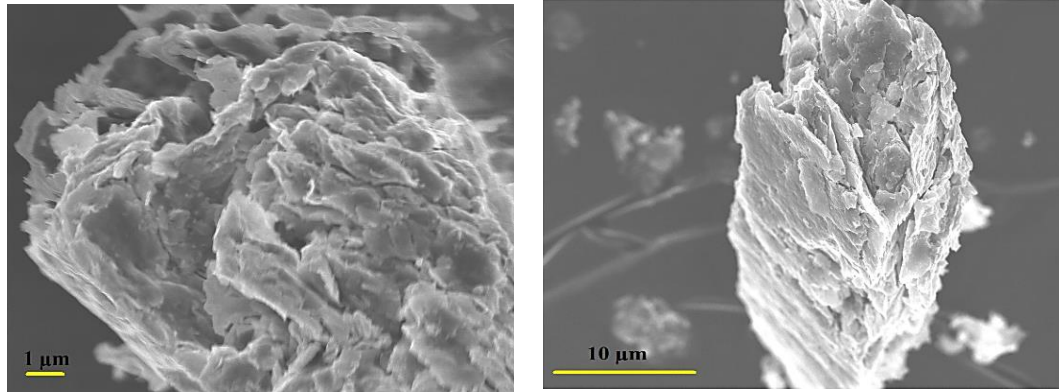


Figura 34.- Imagen SEM obtenida del nanocomposito Bent CTA/APTES.

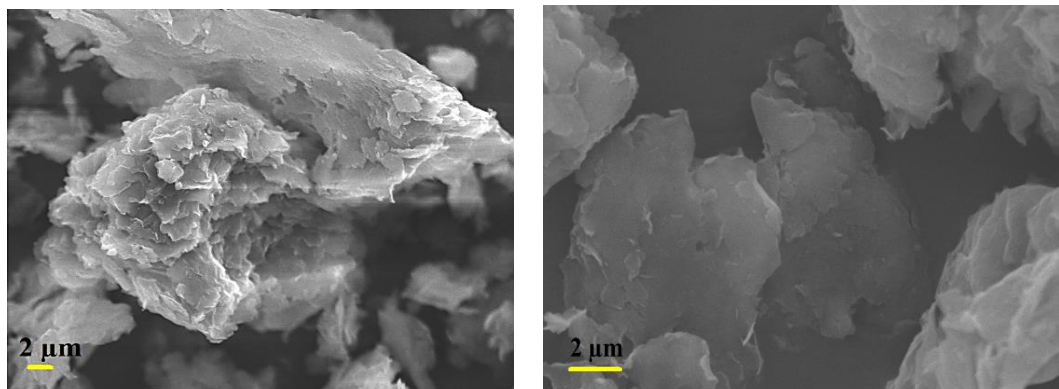


Figura 35.- Imagen SEM obtenida del nanocomposito Bent HDA/APTES

Análisis elemental C, H y N (AE).

Las estequiometrías asignadas para el nanocomposito Bent CTA/APTES se calcularon considerando (i) la estequiometría calculadas para el nanocomposito Bent CTA (sección III.1.2 AE) así como (ii) que al menos una porción de APTES forma parte del nanocomposito bi-funcionalizado, deducido del aumento de la cantidad de nitrógeno e hidrogeno indicado por el AE, el que podría corresponder a los grupos NH_2 terminales de la APTES y (iii) la suposición que la disminución de los carbonos se debe al tipo de hidrolisis/condensación tridentada (T^3). Por otra parte, para designar las estequiometrías del nanocomposito Bent HDA/APTES se consideró (i) que la HDA es una molécula neutra que presenta interacciones relativamente débiles con la bentonita, por lo que podría ser más fácilmente desplazada de la matriz (esto se discute con más detalle en el Capítulo II.1) (ii) el aumento en la cantidad de nitrógeno en comparación con el análisis elemental de la Bent HDA (Capítulo III.1.3 A.E), al igual que en el caso anterior, al menos una fracción de la APTES estaría formando parte de la estructura mediante injertos del tipo T^3 . En las tablas 16 y 17 se representan la diferencia en el porcentaje de C, H y N encontrados en el análisis elemental para los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados. Las estequiometrías calculadas a partir del análisis elemental considerando los factores antes mencionados se consignan en la tabla 18. Las estequiomeometrías obtenidas para una bentonita de hidrólisis T^1 y T^2 se detallan en el APÉNDICE IV.

Tabla 16.- Diferencia en los porcentajes de C, H y N luego de la reacción de injerto de los nanocompositos Bent CTA (mono-funcionalizado) y Bent CTA/APTES (bi-funcionalizado).

| % AE | Bent CTA | Bent CTA/APTES | Δ |
|------|----------|----------------|----------|
| C | 16,7 | 15,7 | -1,00 |
| H | 2,60 | 2,00 | +1,40 |
| N | 0,80 | 3,20 | +1,20 |

Tabla 17.- Diferencia en los porcentajes de C, H y N luego de la reacción de injerto de los nanocompositos Bent HDA (mono-funcionalizado) y Bent HDA/APTES (bi-funcionalizado).

| % AE | Bent HDA | Bent HDA/APTES | Δ |
|------|----------|----------------|----------|
| C | 33,5 | 12,1 | -21,4 |
| H | 6,50 | 3,08 | -3,42 |
| N | 2,07 | 3,90 | +1,83 |

Tabla 18.- Análisis elemental C, H y N de los nanocompositos Bent CTA/APTES y Bent HDA/APTES.

| Compuesto (Razón intercalación) | Valores Teóricos en % (Resultados experimentales en %) | | | Asignación Estequiométrica |
|------------------------------------|---|----------------|------------------|--|
| | N | C | H | |
| Bent CTA/APTES (T ³) | 0,800 (0,800) | 13,0 (13,0) | 2,40 (2,40) | Bent ₁ (CTA) _{0,37} (APTES) _{0,36} 0,01 H ₂ O |
| | 1,21 (1,21) | 2,71 (2,71) | 0,689 (0,690) | |
| Bent HDA/APTES (T ³) | 0,180 (0,160) | 2,49 (2,23) | 0,450 (0,403) | Bent ₁ (HDA) _{0,07} (APTES) _{1,2} 0,11 H ₂ O |
| | 3,00 (3,00) | 9,55 (9,54) | 1,32 (1,28) | |

T³ representa el cálculo de la asignación estequiométrica de la APTES para un tipo de hidrólisis tridentada.

Análisis termogravimétrico (TG/DTG).

En la figura 36 se muestran las curvas de pérdida de masa y diferencial del TG del nanocomposito (a) Bent CTA/APTES y (b) Bent HDA/APTES. Se observan pérdidas de masa cercanas al 2,2 % a temperaturas próximas a los 100°C en ambos nanocompositos

estas corresponderían a moléculas de agua que se encuentran fisisorbidas en la arcilla tal como ya se ha mencionado en capítulos anteriores. La cantidad de contenido orgánico para la Bent CTA/APTES es de ~ 20% lo que se traduce a un aumento del 2% en comparación con la Bent CTA (18%) evidenciando la presencia de APTES en la arcilla lo que se ve reflejado además como un aumento en el porcentaje de H y N. Además, debido a la disminución en el porcentaje de carbono se intuye que al menos una porción del surfactante CTA⁺ tendría que haber sido desplazado fuera del nanocomposito (capítulo III.2.1. Análisis elemental). El DTG del nanocomposito Bent CTA/APTES no muestra picos de descomposición a temperaturas similares a los del nanocomposito Bent APTES (Capítulo III.1.4 TG/DTG) si no, más bien, mantiene las temperaturas de pérdida de masa cercanas a las obtenidas para el nanocomposito Bent CTA (capítulo III.1.2 TG/DTG), por lo que se deduce que si bien existen moléculas de siloxanos en el nanocomposito el comportamiento térmico en su mayoría está regido por las moléculas de CTA⁺ lo que concuerda con las estequiometrias asignadas en el capítulo anterior.

La figura 36 (b) muestra el análisis térmico de la Bent HDA/APTES. En este se observa una pérdida porcentual de H y C indudable la que se atribuye a la exclusión del surfactante del nanocomposito; la disminución en el contenido de surfactante es cercana al 93% (cálculo realizado en función a las estequiometrías asignadas en el Capítulo III.1.3 y III.2.1). Un aumento en el contenido de nitrógeno revela la presencia de la APTES en la arcilla. La diferencial del TG de la Bent HDA/APTES muestra picos de pérdida de masa cercanos a las temperaturas de pérdida de masa de la Bent APTES (Capítulo III.1.4 TG/DTG), incluso existe una señal amplia sobre los 100°C que se atribuye a las moléculas

de APTES que están fuera de la matriz a 160°C (Capítulo III.1.4. TG/DTG). Si comparamos las bandas obtenidas de la diferencial del TG de ambos nanocompositos observamos un pico de pérdida de masa sobre los 500°C. Esta banda coincide con la temperatura de pérdida de masa asignada a los enlaces covalentes originados durante el injerto de la APTES (Capítulo III.1.4 TG/DTG), por lo que se vislumbra que si existe formación de este tipo de unión en los nanocomposito bi-funcionalizado y además la señal más extensa de la Bent HDA/APTES muestra el mayor contenido de APTES injertado.

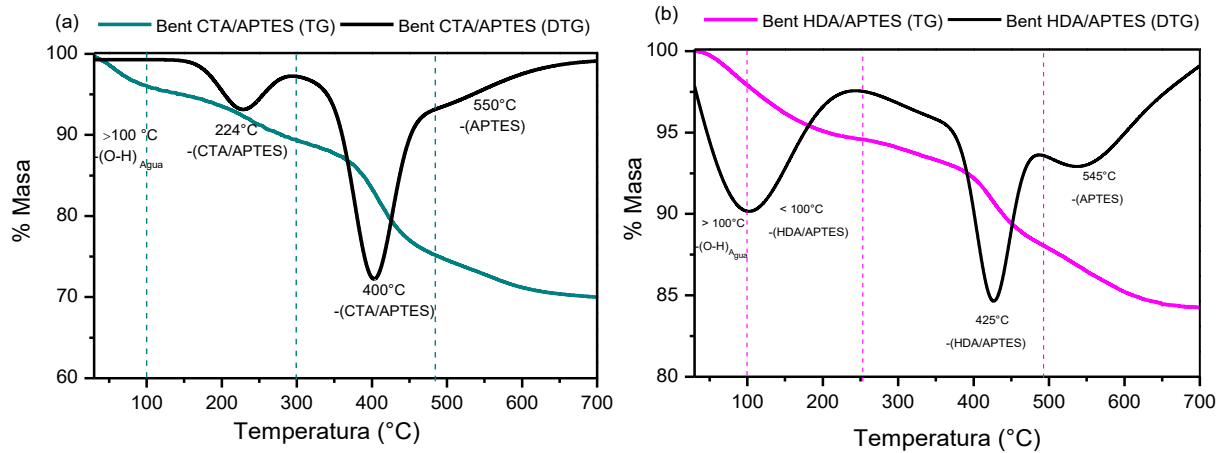


Figura 36.- Curva de pérdida de masa y diferencial del TG de los nanocompositos (a) Bent CTA/APTES y (b) Bent HDA/APTES.

Difractograma de rayos X de polvo (DRX).

En la figura 37 se observan los difractogramas de los nanocompositos bi-funcionalizadas. La bentonita Bent CTA/APTES muestra reflexiones a menor ángulo en comparación el nanocompositos Bent CTA (Capítulo III.1.2 DRX). Por el contrario, la Bent HDA/APTES presenta un aumento en el ángulo de reflexión en el plano d_{001} en

comparación con la Bent HDA (Capítulo III.1.3 DRX). En este último caso, existe una disminución indiscutible en el espaciamiento interlaminar reduciéndose de 33,0 a 18,8 Å lo que estaría evidenciando que el surfactante fue desplazado de la matriz luego de la intercalación y/o injerto; esta hipótesis además se sustenta en la estequiometría asignada para este nanocomposito (Bent₁(HDA)_{0,07} (APTES)_{0,92}) y en el análisis termogravimétrico en el cual se observa una gran disminución del contenido orgánico. Por lo consiguiente, se descarta que exista disminución del espacio basal debido al reordenamiento de las moléculas de HDA. Por otra parte, si comparamos las distancias interlaminares entre las bentonitas bi-funcionalizadas y el nanocomposito Bent APTES (Capítulo III.4 DRX) observamos que existe un pequeño corrimiento a mayor ángulo por parte de las bentonitas bi-funcionalizadas alcanzando un espaciamiento interlaminar de ~18,7Å distancias cercanas a las obtenidas por otros autores sobre bentonitas funcionalizadas con siloxanos [100-101-102]. Se observa, además que el nanocomposito Bent HDA/APTES presenta un mayor ordenamiento laminar alcanzando a distinguirse hasta el plano de reflexión d_{003} . En la tabla 19 se detallan las distancias interlaminares, espacio interlaminar libre, tamaño medio de partícula y el número de láminas por grano de los nanocompositos bi-funcionalizados.

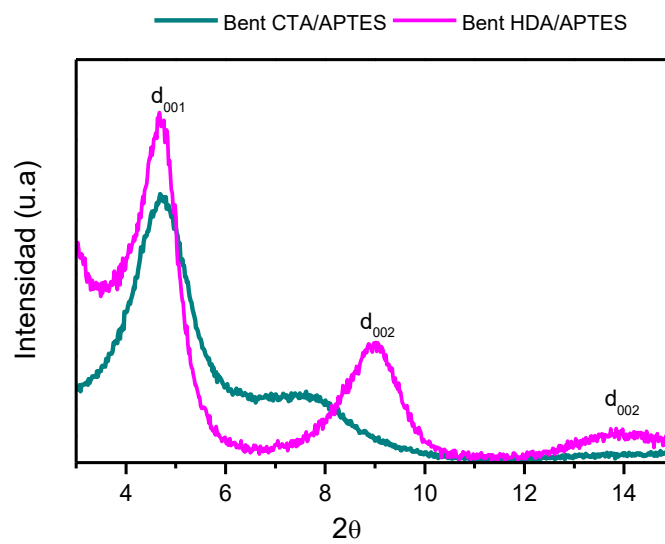


Figura 37.- Patrón de DRX de los nanocompositos Bent CTA/APTES y Bent HDA/APTES.

Tabla 19.- Distancia interlaminar, espacio interlaminar libre, tamaño medio de partícula y número de láminas por grano de los nanocompositos Bent CTA/APTES y Bent HDA/APTES.

| Nanocomposito | Distancia interlaminar (Å) | Espacio interlaminar libre ($d_{001-9,6}$ Å) | Tamaño medio de partícula (Å) | Número de láminas por grano |
|----------------|----------------------------|---|-------------------------------|-----------------------------|
| Bent CTA/APTES | 18,8 | 9,2 | 78,8 | 4 |
| Bent HDA/APTES | 18,7 | 9,1 | 70,0 | 4 |

Modelos geométricos Bent CTA/APTES y Bent HDA/APTES.

En esta sección se han utilizado los parámetros antes descrito para el cálculo del espacio interlaminar libre y el ángulo que podrían estar formando las moléculas una vez intercalada y/o injertada la APTES dentro de la matriz. Estos parámetros han sido descritos en los Capítulos anteriores para las propuestas de los modelos geométricos de los nanocompositos mono-funcionalizados. En la figura 38 (a) y (b) se presentan los modelos de las bentonitas bi-funcionalizadas Bent CTA/APTES y Bent HDA/APTES respectivamente.

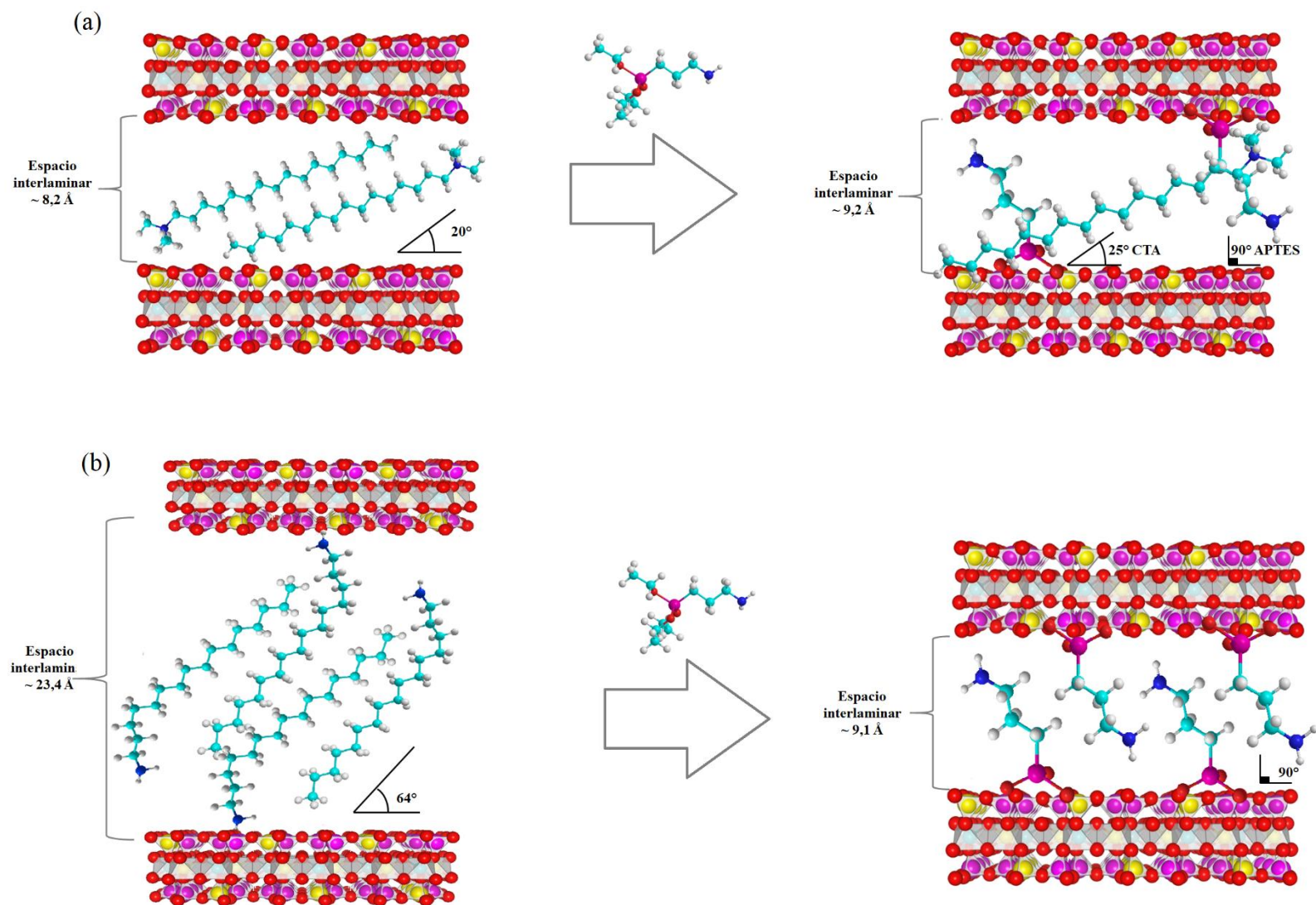


Figura 38.- Modelos geométricos de (a) Bent CTA/APTES y (b) Bent HDA/APTES.

Isotermas de adsorción Brunauer, Emmett y Teller (BET).

En la isoterma de adsorción de nitrógeno de las bentonitas bi-funcionalizadas se observa que los nanocompositos presentan poros de tamaño medio (entre microporos y mesoporos) según lo descrito en el Capítulo III.1.2 BET. Las isotermas obtenidas corresponden al tipo IV y el ciclo de histéresis al igual que para las arcillas mono-funcionalizadas son del tipo H₃. En la figura 39 se comparan las isotermas de adsorción de los nanocompositos, (a) Bent CTA/APTES, (b) Bent HDA/APTES, (c) Bent CTA y (d) Bent HDA. Se observa que la bentonita bi-funcionalizada (a) conserva parte de la forma de la isoterma del nanocomposito Bent CTA (c) por lo que intuimos que las moléculas de CTA⁺ aun forman parte importante de la estructura, además se muestra un aumento en el volumen de adsorción del nanocomposito CTA/APTES de aproximadamente un 14%. Por otra parte, las isotermas de adsorción de los nanocompositos (b) Bent HDA/APTES y (d) Bent HDA son semejantes en forma, pero el volumen de adsorción del nanocomposito Bent HDA/APTES es mucho mayor que el obtenido para el nanocomposito Bent HDA siendo estos de ~30 [cc/g] y ~9 [cc/g] respectivamente, lo que ratifica que el surfactante se desplazó fuera de la matriz luego de la reacción de injerto lo que permite 3 veces más absorción de gas. En la tabla 20 se muestra el área específica, volumen, radio y diámetro de poros de las bentonitas bi-funcionalizadas.

Tabla 20.- Área específica, volumen y radio de poros de las bentonitas bi-funcionalizadas.

| Nanocomposito | Área superficial (m ² /g) | Volumen de poros (cc/g) | Radio de poros (nm) |
|----------------|--------------------------------------|-------------------------|---------------------|
| Bent CTA/APTES | 17,0 | 4,88x10 ⁻² | 5,75 |
| Bent HDA/APTES | 16,6 | 4,74x10 ⁻² | 5,69 |

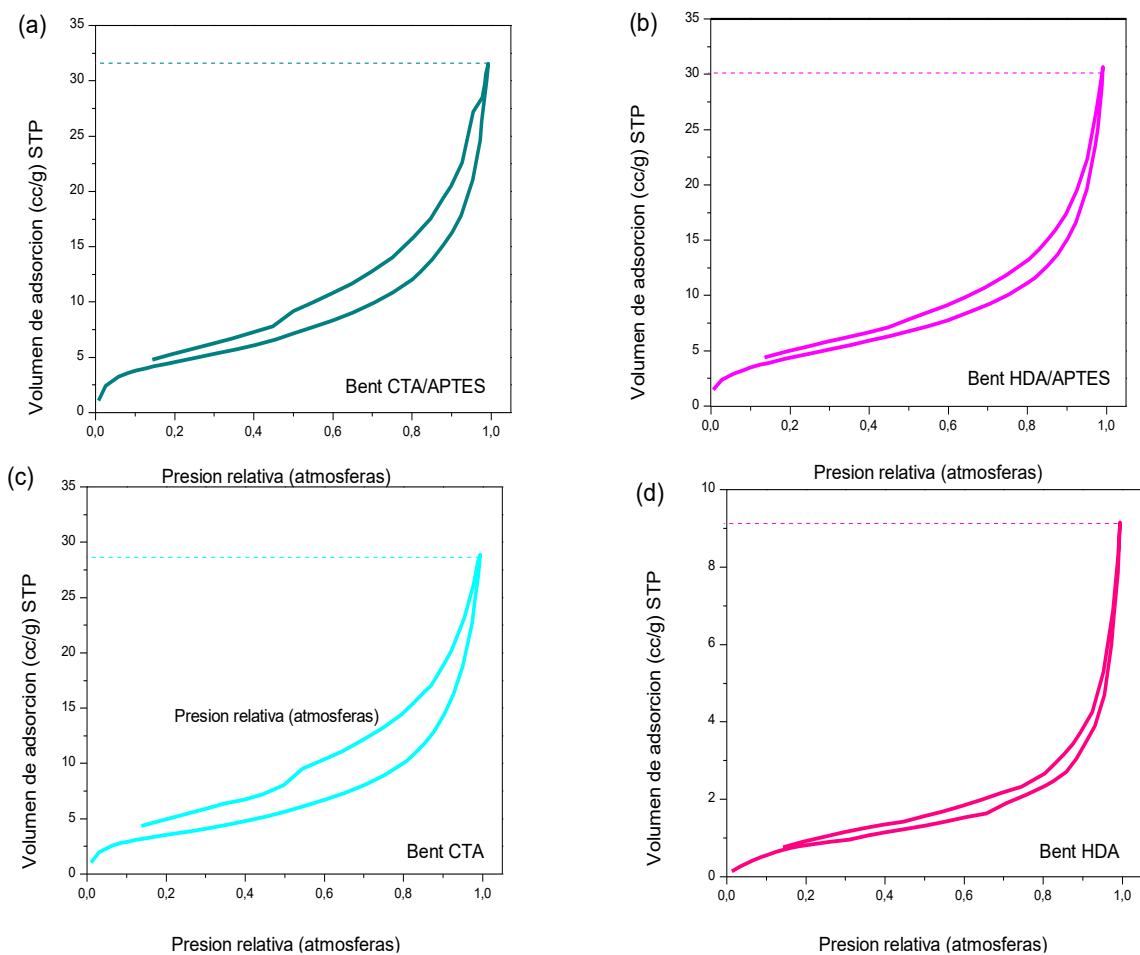


Figura 39.- Isothermas de adsorción de nitrógeno de los nanocompositos (a) Bent CTA/APTES, (b) Bent HDA/APTES, (c) Bent CTA y (d) Bent HDA.

Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR).

En la figura 40 (a) se presentan los espectros de infrarrojo de los nanocompositos Bent CTA/APTES y Bent HDA/APTES en comparación con la APTES comercial. En los espectros de los nanocompositos bi-funcionalizados se observa bandas vibracionales correspondientes a la contribución orgánica e inorgánica de los nanocompositos. Estas bandas ya han sido descritas y asignadas en capítulos anteriores (capítulo III.1.1, III. 1.2, II.1.3 y III.1.4 FT-IR). Sin embargo, es importante destacar la señal que se observa en ambos nanocompositos a número de onda cercano a 1570 cm^{-1} correspondiente a la banda de flexión de los enlaces N-H. Estas bandas son intensas en el nanocomposito Bent HDA/APTES reflejando el mayor contenido de N-H (Capítulo III.1.3 y III.2.1 AE). Las bandas de absorción de estiramiento de los CH_3 que aparecen entre 1460 y 1440 cm^{-1} se observan en menor proporción en los nanocompositos en comparación con la APTES comercial, incluso en el nanocomposito Bnet HDA/APTES no es visible. Ello, podría indicar que existe, al menos en parte, hidrólisis/condensación de los grupos CH_3 del siloxano. En la figura 35 (b) se comparan los espectros IR de los nanocompositos bi-funcionalizados con el de la APTES comercial en el rango $3100 - 2800\text{ cm}^{-1}$. Los espectros de los nanocompositos bi-funcionalizados muestran un corrimiento de las bandas vibracionales de los CH_2 asimétricos (2927 cm^{-1}) a menor número de onda en comparación con la APTES comercial (2947 cm^{-1}). Por otra parte, los CH_2 simétricos de los nanocompositos presentan corrimientos a mayor energía (2852 cm^{-1}) en relación con los CH_2 de la APTES comercial (2839 cm^{-1}). Es decir, que al igual que en el Capítulo III.1.3 FT-IR existen tanto la formación de conformaciones *all-trans* como *gauche* luego del injerto. Además, se observa que la señal a $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ corresponde a los enlaces Si-C

de la APTES [101]. Esta banda en la APTES comercial es aguda y larga mientras que en los nanocompositos son pequeñas, lo que podría deberse a que existe hidrólisis/condensación de los carbonos unidos al silicio.

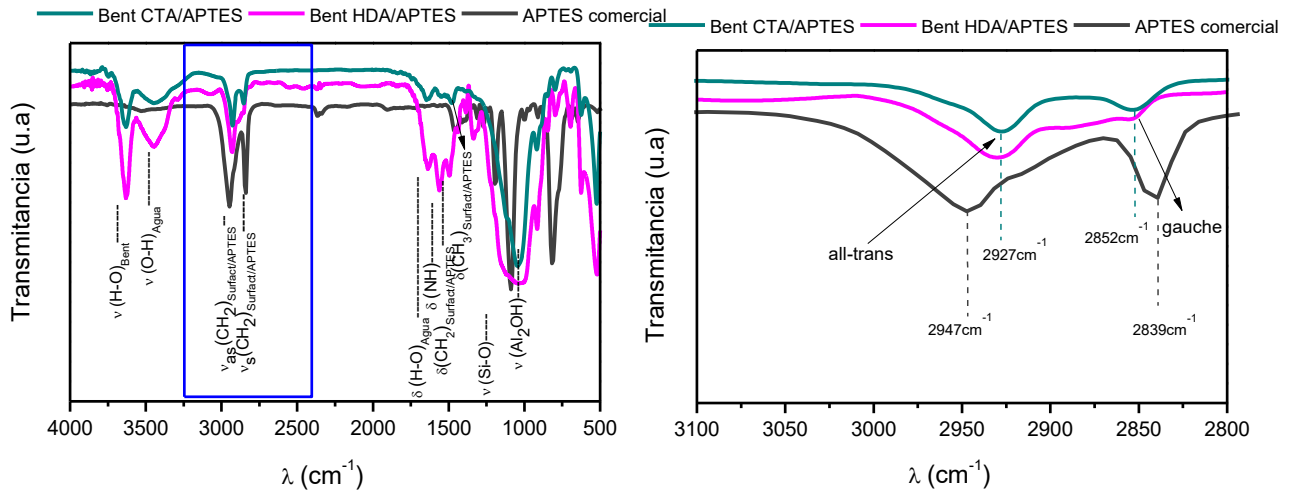


Figura 40.- Espectro FT-IR de los nanocompositos (a) Bent CTA/APTES, Bent HDA/APTES comparado con la APTES comercial y (b) Espectro FT-IR 3100 a 2800 cm⁻¹ conformaciones tipo all-trans y gauche de los nanocomposito bi-funcionalizados.

Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN-MAS).

En orden a complementar el estudio de la composición y estructura del espacio interlaminar de la bentonita injertada con APTES e intercaladas con el catión hexadeciltrimetil amonio CTA^+ , se realizó el estudio de un grupo selecto de muestras mediante espectroscopía RMN de alta resolución en estado sólido en ángulo mágico, *NMR-MAS* (mediciones cuantitativas de pulso único) de ^{13}C , ^{29}Si y ^{27}Al . Para la muestra de bentonita purificada Bent Na se obtuvo también su espectro de ^{23}Na -NMR de pulso único, así como ^{27}Al { ^1H } CP-MAS.

Espectroscopía RMN de ^{13}C .

En la figura 41 se muestran los espectros de RMN para el núcleo de ^{13}C de los nanocompositos Bent CTA, Bent CTA/APTES y surfactante comercial CTAB. En el espectro del CTAB comercial se observan las señales características de los grupos cabeza ($^+\text{N}(\text{CH}_3)_3$) a 55 ppm, de la cadena alquílica ($-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$) a 33 ppm y del carbono terminal de la cola del surfactante ($-\text{CH}_3$) a 17 ppm [44-45104]. Los nanocompositos presentan en general una menor resolución, así como un ensanchamiento de las señales respecto a las observadas para el CTAB comercial. Lo primero se debe a la concentración relativa de carbono en las muestras; lo segundo lo atribuimos a un efecto de confinamiento del surfactante en la matriz arcillosa que restringe la rotación molecular corroborando los resultados del Capítulo III.1.2 DRX. En la CTAB comercial y la Bent CTA, se observa la señal a 17 ppm correspondiente al grupo metilo terminal de la cadena C_{16} del surfactante prístino. Esta señal se observa en aproximadamente en la misma posición tras la intercalación en la arcilla, aunque con una intensidad aparentemente mucho menor. Esto

último se debería al ensanchamiento de la señal provocado por la menor libertad de rotación de ese grupo provocado por el ordenamiento de las cadenas de surfactante en el espacio laminar. Tras el injerto de APTES se observa una señal ancha y compleja centrada en 13 ppm que contendría, además de la señal del carbono C_{16} del CTA^+ (Figura 42) algo desplazada hacia campo bajo (Bent CTA/APTES), la resonancia de los átomos de carbono esperada para los grupos etoxi del APTES y el desplazamiento de la señal del C_{15} indicarían un menor grado de empaquetamiento del surfactante en el nanocomposito [105]. Ello concuerda con los análisis elementales de las muestras (Capítulo III.1.2 AE) que muestra que la relación estequiométrica bentonita CTA disminuye en el nanocomposito bi-funcionalizado. La señal aguda a 33 ppm que se muestra en la CTA comercial correspondiente a los C_2-C_{14} del surfactante correspondientes a conformaciones tipo *all-trans* [102]. En el surfactante intercalado con CTA^+ presenta una señal aparece como un doblete, dos picos anchos centrados a 33 y 30 ppm respectivamente, que se puede interpretar como proveniente de una mezcla de conformaciones *all-trans* y *gauche* de la cadena hidrocarbúrica [106]. En general es válido que a mayor número de conformaciones *all-trans*, mayor es el orden de las moléculas de surfactante en la matriz. El desplazamiento de la señal hacia bajo campo también estaría relacionada con el tipo de orientación de las cadenas alquílicas del surfactante en la matriz [105]. El pico agudo a 55 ppm correspondiente a los metilos en los grupos cabeza ($^+N(CH_3)_3$) aparece en el surfactante intercalado en la arcilla como una señal compleja en la misma posición. La deformación de la misma a menor campo se puede asignar a la superposición con la señal del C_1 que según lo reportado en la literatura [46-44] estaría centrada en 64,5 ppm en el

CTAB cristalino. En el producto injertado con APTES la resolución obtenida sólo permite detectar la presencia de una resonancia centrada a 55 ppm (Bent CTA/APTES).

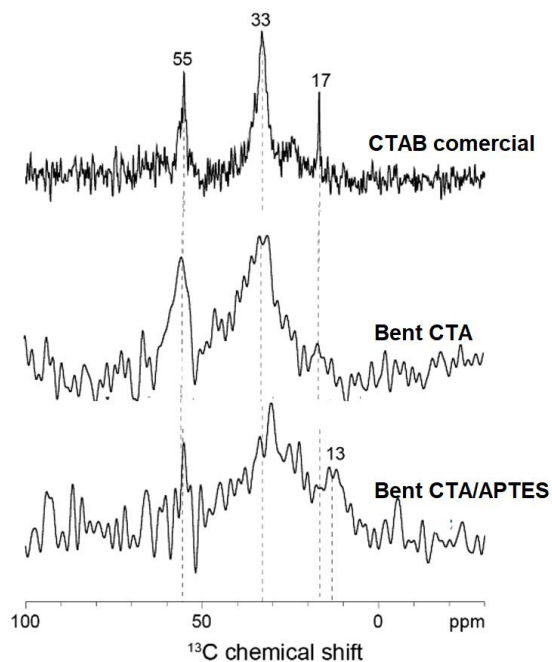


Figura 41.- Espectro de RMN-MAS *Quantitative single-pulse* ^{13}C 11.7 T, 298 K, 10 kHz. CTAB comercial, Bent CTA y Bent CTA/APTES.

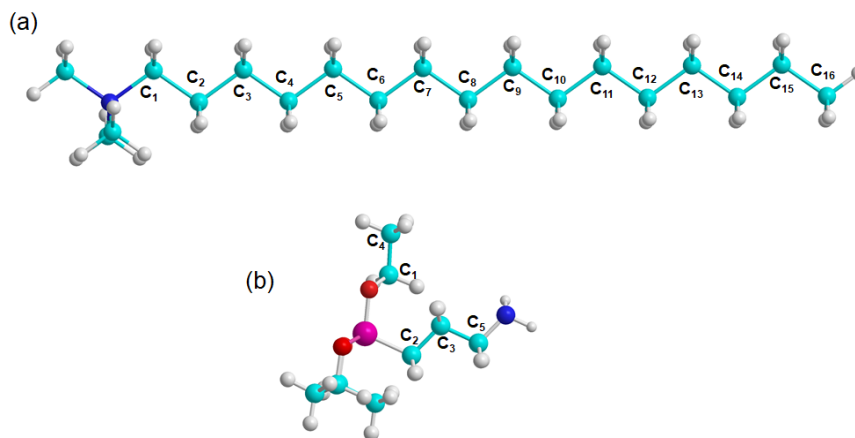


Figura 42.- Enumeración de carbonos (a) CTA⁺ comercial y (b) APTES comercial.

Espectroscopía RMN de ^{29}Si .

En la figura 43 se comparan los espectros RMN de ^{29}Si de los nanocompositos Bent CTA y Bent CTA/APTES con el de la bentonita sódica. La Bent Na presenta las señales de las especies $Q^4(2\text{Al})$ y $Q^4(0\text{Al})$ características de las arcillas laminares [7-47]. El espectro del nanocomposito Bent CTA no presenta alteraciones significativas respecto a aquél de la arcilla sódica. El nanocomposito Bent CTA/APTES presenta dos nuevas señales a -65 y -70 ppm las que corresponderían a las moléculas de APTES que se encuentran bidentadas (T^2) y tridentadas (T^3), respectivamente, formando enlaces covalentes por condensación entre los grupos etoxi de la APTES y los grupos silanol de la arcilla [49- 28]. De acuerdo con la integración de las señales T^2 y T^3 , la cantidad total de silicio injertado sería de aproximadamente 14 %. De este porcentaje aproximadamente un 8 % se encontraría unido a otros 2 átomos de silicio y el 6% estaría unido a 3 átomos de silicio, tal como muestra la figura 44 donde se ilustran los tipos de polimerización de los silicios. Cabe destacar, que estas señales de enlaces covalentes pueden deberse a la hidrólisis APTES-arcilla o bien, a la polimerización Si-O-Si de la APTES. Una interpretación aventurera, en base al RMN del ^{27}Al , es plantear que los $Q^4(2\text{Al})$ corresponderían, al menos en una porción a tetraedros de sílice que han sufrido sustituciones isomórficas con Al^{+3} y el resto correspondería a las uniones entre las capas tetraédricas de sílice y octaédricas de alúmina (T:O:T). Si consideramos el espectro del ^{27}Al que se detalla a continuación podemos distinguir claramente los tetraedros de los octaedros de aluminio. La bentonita sódica presenta 5% de tetraedros de alumina, si

calculamos el porcentaje de Al^{+3} que ha reemplazado al Si^{+4} obtenidos del análisis ICP-OES se tiene la siguiente formula estequiométrica:

(i) Espacio interlaminar: $(\text{Na}^{+} 0,61 \times 0,91 \text{ H}_2\text{O})$

(ii) Capa octaédrica: $(\text{Al}^{+3} 1,7 \text{ Mg}^{+2} 0,25 \text{ Fe}^{+2} 0,17)$

(iii) Capa tetraédrica $(\text{Si}_{3,83} \text{ Al}_{0,17}) \text{ O}_{10} (\text{OH})_2$

Al realizar los cálculos de los aluminios de la capa tetraédrica (iii) se obtiene un 4,25% de tetraedros de aluminio valor cercano a la señal de los Al^{IV} del espectro de RMN ^{27}Al (~5%).

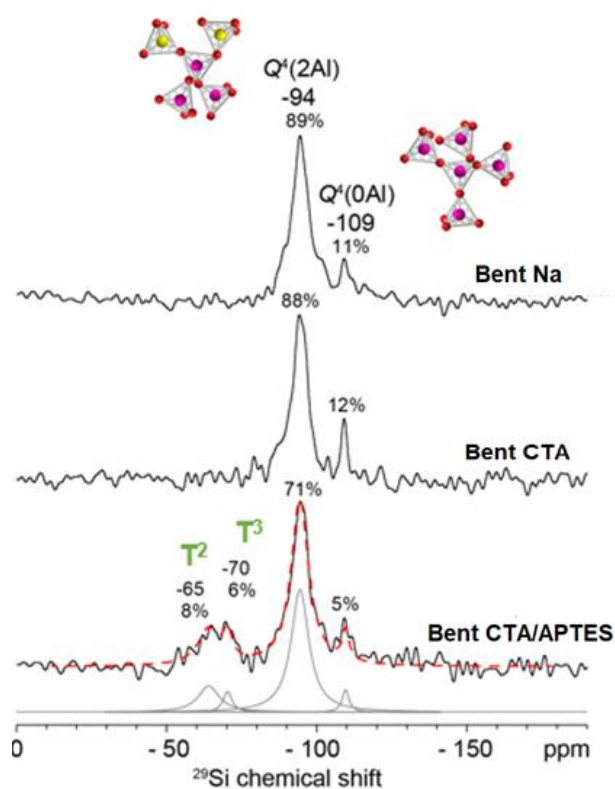


Figura 43.- Espectro de RMN-MAS *Quantitative single-pulse* ^{29}Si 11.7 T, 298 K, 10 kHz MAS (a) Bent Na, (b) Bent CTA y (c) Bent CTA/APTES.

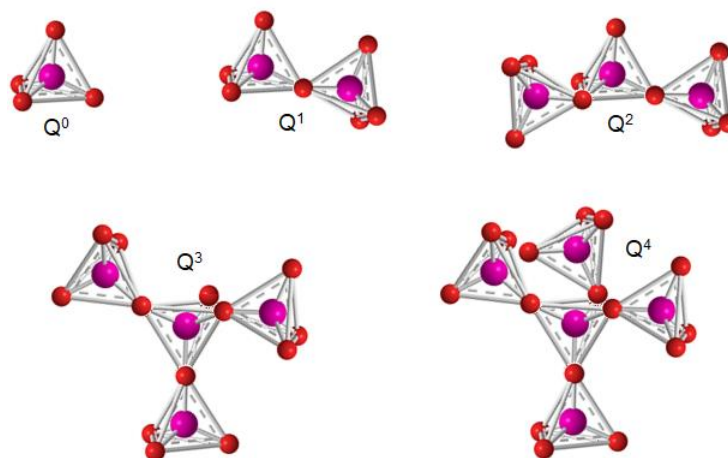


Figura 44.- Esquema de polimerización de tetraedros de SiO_4 encontrados en minerales de silicato [105].

Espectroscopía RMN del ^{27}Al .

En la figura 45 se muestran los espectros de RMN ^{27}Al de los nanocompositos Bent CTA y Bent CTA/APTES y se comparan con el de la bentonita sódica. El espectro de la Bent Na presenta las señales asignadas a las especies $^{27}\text{Al}^{\text{IV}}$ a 69 ppm, y $^{27}\text{Al}^{\text{VI}}$ a 15 y 4 ppm, respectivamente [50-51]. El espectro de ^{27}Al $\{^1\text{H}\}$ CP-MAS (figura 46) indica que sólo el aluminio octaédrico responsable de la señal observada a 4 ppm muestra la presencia de protones en su cercanía, agua o grupos hidroxilos. Por lo tanto, el resto del aluminio octaédrico detectado se estima podría ser Al_2O_3 que se encuentra como impureza en la muestra de arcilla original. En la figura 47 se observa un tetraedro y octaedro de aluminio. El espectro del nanocomposito arcilla-CTA indica un aumento relativo de la señal a 15 ppm. Esto podría deberse al proceso de preparación del nanocomposito, en el que se produciría una concentración de la impureza de alúmina causada por la exfoliación y consiguiente pérdida de arcilla durante la purificación (lavado de este). Contrariamente a

lo anterior, en el espectro del nanocomposito Bent CTA/APTES no se observa la señal correspondiente a la alúmina, posiblemente debido a la remoción de la misma durante el proceso de injerto [110]. La resonancia observada a 69 ppm estaría indicando que parte de la sustitución isomórfica de Al^{+3} por Si^{+4} corresponde al 5% de aluminio tetraédrico, esto además se corroboró en la sección anterior RMN ^{29}Si donde mediante la fórmula estequiométrica se calculó el porcentaje de Al^{IV} (4,25%).

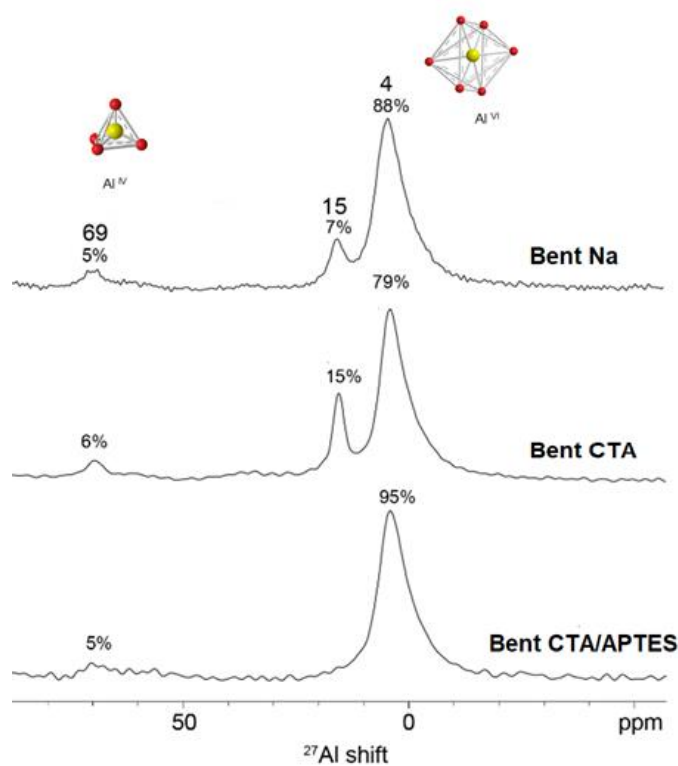


Figura 45.- Espectro de RMN-MAS *single-pulse* ^{27}Al , 18.8 T, 298 K, 20 kHz MAS (a) Bent Na, (b) Bent CTA, (c) Bent CTA/APTES.

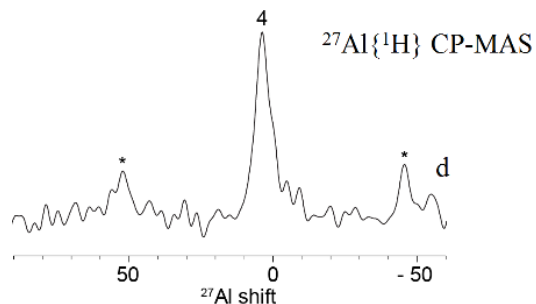


Figura 46.- Espectro del $^{27}\text{Al} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS y (d) $^{27}\text{Al} \{^1\text{H}\}$ CP-MAS 18.8 T, 298 K, 10 kHz MAS de la Bent Na.

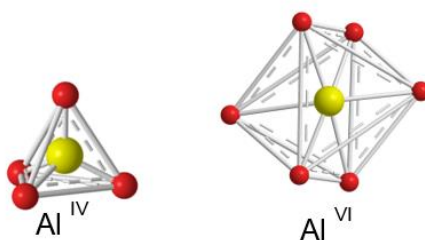


Figura 47.- Geometría de los aluminios tetraédricos (Al IV) y octaédricos (Al VI).

Espectroscopía RMN del ^{23}Na .

En la figura 48 se muestran los espectros de RMN para el núcleo ^{23}Na de los nanocompositos Bent CTA y Bent CTA/APTES y se comparan con el de la bentonita sódica. El espectro de la Bent Na sugiere que los iones sodio ubicados en el espacio interlaminar se encuentran como iones hidratados presentando una estructura simétrica muy parecida a los espectros que se obtienen del catión sodio en solución acuosa [76]. A mayor contenido de agua la señal es más aguda y se desplaza a bajo campo. En esta muestra Bent Na la señal del núcleo ^{23}Na aparece a -3 ppm mientras que en los

nanocompositos bi-funcionalizados se encuentra desplazada a campo alta a -11 ppm; ello conllevaría según lo dispuesto en la literatura que estas muestras se encuentran menos hidratadas (señal ancha y desordenada). Por lo tanto, se deduce que el ensanchamiento y corrimiento de la señal a -3ppm de la Bent Na se debería principalmente a dos factores (*i*) los sodios interlaminares hidratados son desplazados por las moléculas de CTA⁺ lo que conlleva una menor concentración de iones sodio y por ende, menor cantidad de moléculas de agua coordinadas (menor hidratación) y (*ii*) la funcionalización del espacio interlaminar con moléculas que presentan cadenas alquílicas largas (apolares) que le confiere un carácter más hidrofóbico a la matriz. Sin embargo, los espectros de RMN-MAS cuadrupolares como es el caso del ²³Na se ven afectados por un segundo orden de interacciones cuadrupolares [111]. Ello conlleva, a que existan otros mecanismos de ampliación de líneas como la distribución de sustancias químicas cambios o interacciones dipolo-dipolo. En cuanto a la forma la señal de la bentonita sódica no es simétrica a -3ppm. Esta presenta un hombro (señalado en rojo), el que se mantiene luego de la funcionalización, por lo que se podría deducir que esta señal correspondería a los sodios que se encuentran formando parte “permanente” del material, tal como se ha discutido en el capítulo III.1.2 Análisis elemental.

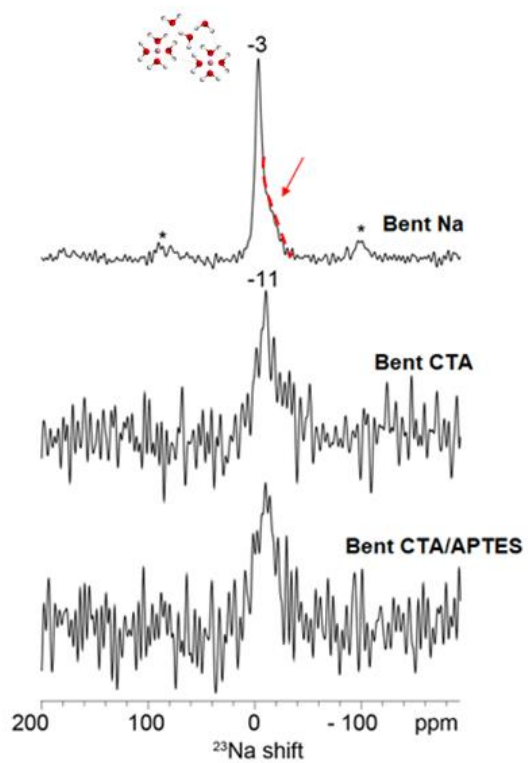


Figura 48.- Espectro de RMN-MAS *single-pulse* ^{23}Na , 18.8 T, 298 K, 20 kHz.

CAPITULO IV

PRUEBAS DE ADSORCIÓN DE LAS BENTONITAS FUNCIONALIZADAS PARA REMEDIACIÓN MEDIO AMBIENTAL.

Las pruebas de adsorción que se presentan a continuación se realizaron con el objetivo de probar los nanocompositos como adsorbentes de moléculas orgánicas contaminantes (rojo Congo y tolueno). Estos experimentos nos permitirán identificar el tipo de isothermas de adsorción y la cinética de la reacción.

Los resultados conseguidos en este capítulo serán una herramienta adicional para complementar y profundizar en las propiedades químicas y físicas de los nanocompositos.

IV.1.- ESTUDIO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN COLORANTE ROJO CONGO

IV.1.1.- Isothermas de adsorción.

La capacidad de adsorción de las arcillas fue calculada mediante la ecuación 7.

Ec.7

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m}$$

Donde q_e es la cantidad de colorante adsorbida en equilibrio (mg/g), C_i es la concentración inicial (mg/L), C_e es la concentración en equilibrio (mg/L), V es el volumen de la solución de rojo Congo (L) y m es la masa de bentonita utilizada (g) [112]. En la

figura 49 se presenta la capacidad de adsorción de los nanocompositos- mono-funcionalizados y bi-funcionalizados a través de la gráfica C_i versus q_e y en la figura 50 de observan los gráficos de barra comparativos de la capacidad de adsorción (mg colorante/g arcilla) expresados en porcentajes. En estas pruebas de adsorción se expresa la cantidad de colorante que adsorbió la arcilla a diferentes concentraciones hasta llegar al equilibrio químico. La finalidad de estas pruebas es lograr la saturación de las láminas de bentonita para conocer la capacidad máxima de adsorción y luego estudiar los mecanismos de interacción adsorbente/adsorbato través de las isothermas de Langmuir, Freundlich y Sips.

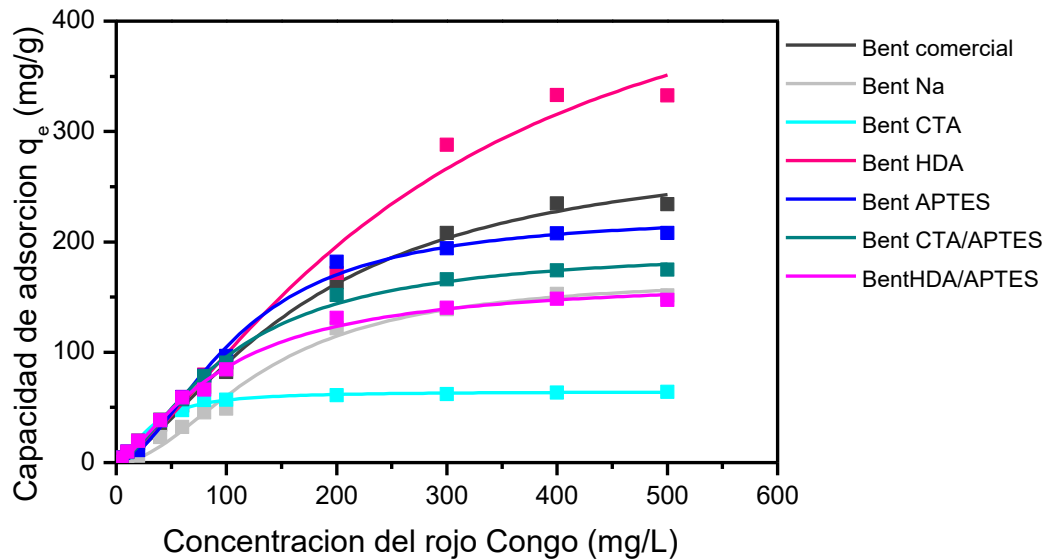


Figura 49.- Capacidad de adsorción q_e versus C_i de los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados.

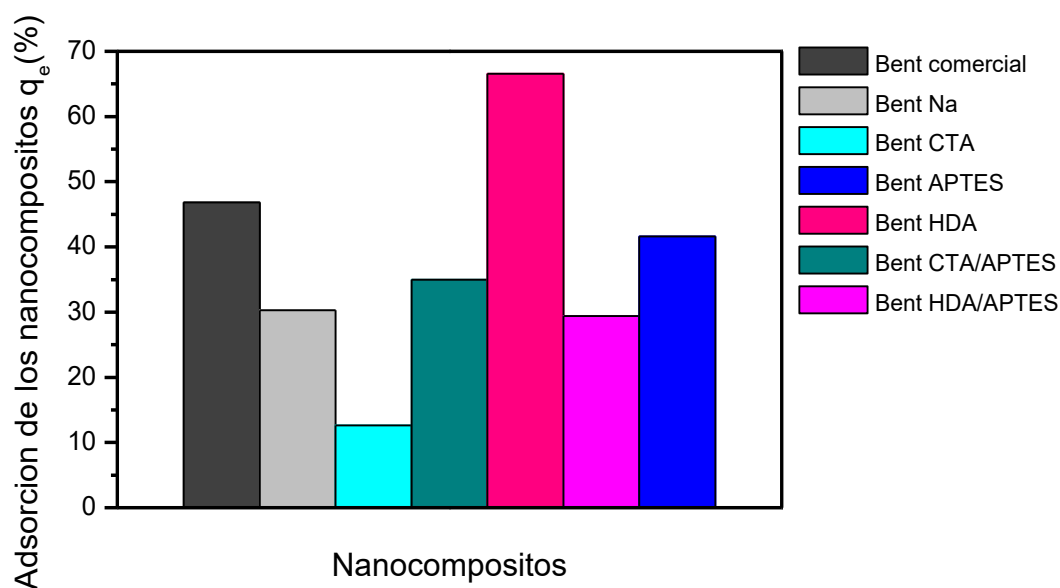


Figura 50.- Gráfico de barras de la capacidad de adsorción en porcentaje de los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados.

En la figura 49 observamos que el nanocomposito que presenta mayor capacidad de adsorción del colorante rojo Congo es la Bent HDA, alcanzando una capacidad de adsorción aproximada de 350 mg colorante/g arcilla lo que corresponde aproximadamente un 70% de colorante retenido (figura 50). La elevada capacidad de adsorción de este nanocomposito estaría determinada en parte por (i) el alto contenido orgánico (HDA) lo que genera un material de carácter altamente hidrofóbico y (ii) la disposición del surfactante en la matriz. De acuerdo con lo comentado en el capítulo anterior (Capítulo III.3 Modelo Geométrico), las moléculas de este surfactante se ubicarían perpendicularmente a las láminas dejando las cadenas alquílicas apolares expuesta, es decir, hacia el exterior de las láminas de arcilla. El carácter hidrofóbico del nanocomposito le confiere mayor afinidad con las moléculas de colorante (apolares) lo

que genera una gran cantidad de interacciones Van der Waals. Por otra parte, el nanocomposito bi- funcionalizado Bent HDA/APTES disminuye a la mitad la capacidad de retención del colorante (~ 35% adsorción del colorante), esto confirma, nuevamente como hemos mencionados en capítulos anteriores, que el nanocomposito bi- funcionalizado Bent HDA/APTES está dominado estructural y químicamente por moléculas de APTES. El nanocomposito que presenta menor capacidad de adsorción es la Bent CTA (inclusive menor que las arcillas sin modificar). Ello podría estar relacionado con la baja cantidad de contenido orgánico en la matriz, pero un factor aún más decisivo pudiera ser la disposición de la molécula de surfactante en el espacio interlaminar. Las cadenas hidrocarbúricas del nanocomposito estarían ubicadas paralelas a la lámina de bentonita. Lo que representa una menor exposición de la parte hidrofóbica de la molécula (Capítulo II.2 Modelo Geométrico) la disposición de la CTA⁺ genera una menor atracción entre los grupos apolares de las moléculas involucradas alcanzando una capacidad de retención del material nanoestructurado de aproximadamente 15%. Debido a la baja capacidad de adsorción de este nanocomposito se comparó con la nanoarcilla Cloisite 20A —arcilla natural tipo montmorilonita modificada con una sal de amonio cuaternario (*2M2HT, dimethyl, dihydrogenated tallow, quaternary ammonium*). Donde HT es *Tallow* hidrogenado y T es *Tallow*: ~65% C₁₈, ~30% C₁₆, ~5% C₁₄ [113] — la que presentó una capacidad de adsorción de rojo Congo de un 18% aproximadamente, comprobándose que este tipo de agente modificador no presentaría buenas propiedades adsorbentes para este tipo de colorante aniónico. Las condiciones de trabajo en esta parte experimental se detallan en el APENDICE V. Por otra parte, vemos que la capacidad de

adsorción de la Bent CTA aumenta al doble cuando se intercala y/o injertan las moléculas de APTES; la capacidad de retención del nanocomposito bi-funcionalizado Bent CTA/APTES fue de 30%. El aumento en la adsorción podría deberse a que las moléculas de APTES modificarían, en parte, la arquitectura del espacio interlaminar y el tipo de interacción adsorbente/adsorbato. La APTES podría (i) reordenar las moléculas de CTA y (ii) presentar interacciones electrostáticas entre las colas amínicas catiónicas de la APTES y la parte aniónica del colorante. Sin embargo, aunque las propiedades adsorbentes de la Bent CTA/APTES aumentan no podemos referirnos a un efecto sinérgico ya que el nanocomposito mono-funcionalizado Bent APTES presenta una capacidad de adsorción de rojo Congo del ~ 40%.

Isotermas de adsorción de Langmuir.

Este modelo asume que la estructura del adsorbente es homogénea y que el adsorbato forma una monocapa en la superficie adsorbente en donde pueden ocurrir un número finito de adsorciones, existiendo para ello sitios de adsorción definidos idénticos y equivalentes energéticamente [111]. Ello, suponiendo que cada molécula de adsorbato puede ocupar un solo sitio de adsorción a la vez. La ecuación 8 expresa esta situación:

Ec.8

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

La ecuación linealizada se presenta mediante la ecuación 9.

Ec.9

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m C_e}$$

donde q_m es la máxima cantidad de adsorción una vez completada la monocapa sobre la superficie adsorbente (mg/g) y K_L es la constante de Langmuir (L/mg) la que está relacionada con la afinidad de los sitios de enlace, y es una medida de la energía de la adsorción. La constante de Langmuir puede ser determinada mediante la gráfica lineal de $1/C_e$ versus $1/q_e$ como se muestra en la figura 51. Donde $1/q_m$ corresponde al intercepto y $1/K_L q_m$ corresponde a la pendiente. En teoría cuando el valor del parámetro K_L es grande, la interacción entre la superficie del adsorbente y el adsorbato llega a ser más fuerte y la superficie del adsorbente estará más cubierta de adsorbato. [112].

La constante adimensional o parámetro de equilibrio de Langmuir denominada R_L indica la forma de la isoterma. Este valor se puede calcular mediante la ecuación 10.

Ec.10

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i}$$

donde C_i corresponde a la concentración inicial del colorante (mg/L). Según el valor de la constante R_L o factor de separación. Este factor indica la forma de las isotermas, las que se pueden clasificar en 4 grupos como se detalla en la tabla 21 [Langmuir 1918] [113]. En la tabla 22 se presentan los cálculos experimentales para q_m , K_L y R_L .

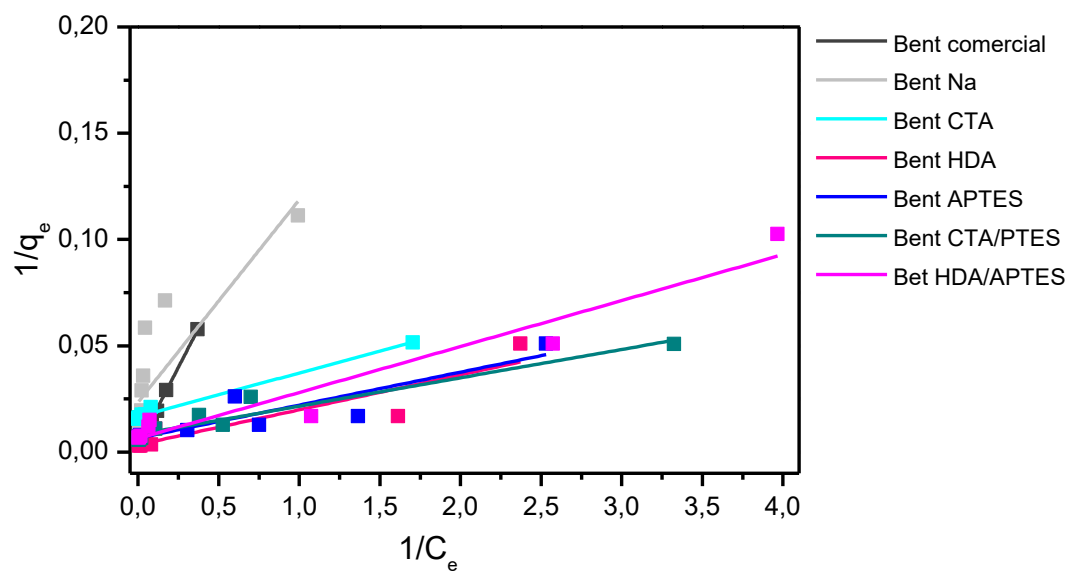


Figura 51.- Isothermas de adsorción de Rojo Congo $1/C_e$ versus $1/q_e$ de los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados.

Tabla 21.- Tipos de isothermas de adsorción de Langmuir según valor de R_L .

| R_L | Tipo de isoterma | Forma de la isoterma |
|---------------|------------------------------------|----------------------|
| $R_L > 1$ | No favorable. | Cóncava |
| $R_L = 1$ | Lineal. | Lineal |
| $0 < R_L < 1$ | Favorable. | Convexa |
| $R_L = 0$ | Irreversible (altamente favorable) | Convexa |

Tabla 22.- Valores calculados experimentalmente para q_e , q_m , K_L , R_L y R^2 de los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados.

| Nanocompositos | q_e | q_m | K_L | R_L | R^2 |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Bent comercial | 234 | 333 | 0,02 | 0,09 | 0,997 |
| Bent Na | 151 | 42,6 | 0,26 | 0,05 | 0,672 |
| Bent CTA | 64 | 58,0 | 0,84 | 0,00 | 0,987 |
| Bent HDA | 332 | 289 | 0,21 | 0,01 | 0,811 |
| Bent APTES | 148 | 151 | 0,42 | 0,00 | 0,808 |
| Bent CTA/APTES | 174 | 120 | 0,63 | 0,00 | 0,922 |
| Bent HDA/APTES | 147 | 156 | 0,29 | 0,01 | 0,937 |

* R_L calculado para una concentración inicial (C_i) de 500 mg/L

Los resultados obtenidos de la linealización de las isothermas de Langmuir revelan que los nanocompositos que presenta mayor afinidad con el colorante (mayor energía de adsorción) son la Bent CTA, Bent APTES y la Bent CTA/APTE con un $K_L=0,84$, $K_L=0,42$ y $K_L=0,63$ respectivamente, la disminución en la afinidad con el colorante que presenta el nanocomposito Bent CTA/APTES guarda estrecha relación con la pérdida de surfactante luego del injerto (Capítulo III.2). Por lo tanto, se desprende que la mayor interacción adsorbente/adsorbato estaría siendo aportada por las cadenas de las moléculas de CTA⁺ a través de los enlaces de hidrogeno [114].

Los nanocompositos que presentan valores de R_L (Tabla 21) entre $0 < R_L < 1$ son: Bent comercial, Bent Na, Bent HDA y Bent HDA/APTES indicando un tipo de isoterma de Langmuir favorable; los nanocompositos presentan valores de $R_L=0$ son la Bent CTA, Bent APTES y la Bent CTA/APTES revelando isothermas de Langmuir muy favorables e irreversibles; todos los productos presentan isoterma de forma convexa. En la literatura varios autores obtienen resultados en los cuales el tipo de isothermas se ajustan mejor a las del modelo de Langmuir[115- 116-117]. Los nanocompositos que mejor se ajustan a este

modelo con valores de $R^2 > 0,9$ son: la Bent comercial, Bent CTA, Bent CTA/APTES y Bent HDA/APTES, por lo que se deduce que la superficie adsorbente de estos es homogénea con sitios de adsorción equivalentes.

Isotermas de adsorción de Freundlich.

Este modelo describe la adsorción de sistemas heterogéneos en los cuales los sitios de adsorción presentan distintas afinidades. Este tipo de modelo puede ser aplicado a la adsorción en multicapa, teniendo en consideración que las primeras capas que cubren el adsorbato serán las moléculas que presenten mayor afinidad con el sitio de adsorción [2-3]. El modelo puede ser expresado mediante la ecuación 11:

Ec.11

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

La linealización de la ecuación 8 se logra expresándola en su forma logarítmica, tal como se muestra en la ecuación 12:

Ec.12

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

donde q_e (mg/g), es la cantidad de colorante adsorbida por unidad de adsorbente; C_e (mg/L) es la concentración de la solución del colorante en equilibrio luego de la adsorción; K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{ l}^{1/n}/\text{g}$) y $1/n$ son las constantes de las isotermas de adsorción de Freundlich [115].

Las constantes de Freundlich se pueden obtener mediante la gráfica lineal de $\log C_e$ versus $\log q_e$ como muestra en la figura 52. Donde K_F corresponde al intercepto (capacidad de adsorción del adsorbente) y $1/n$ corresponde a la pendiente. En la tabla 24 se muestran los valores calculados para K_F , $1/n$, n y R^2 .

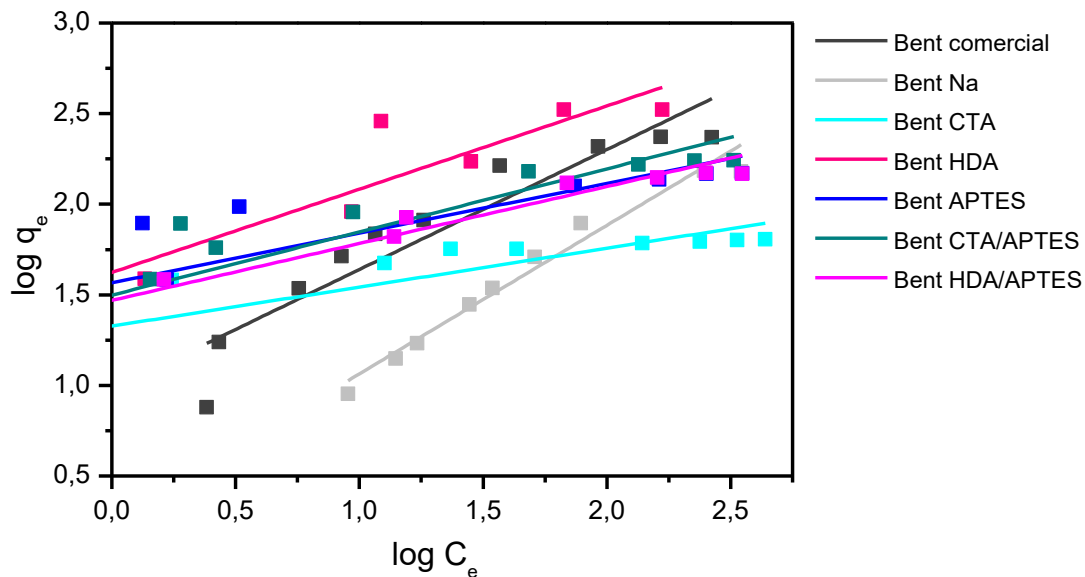


Figura 52.- Isotermas de adsorción de Rojo Congo $\log C_e$ versus $\log q_e$ de los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados.

Tabla 23.- Tipos de adsorción de Freundlich según valor de n .

| n | Tipo Adsorción |
|---------|--|
| $n > 1$ | Adsorción favorable mediante un proceso físico. |
| $n = 1$ | Lineal. |
| $n < 1$ | La adsorción ocurre mediante un proceso químico. |

Tabla 24.- Valores calculados experimentalmente para K_F , $1/n$, n y R^2 de los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados.

| Nanocompositos | K_F | $1/n$ | n | R^2 |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Bent comercial | 4,6 | 1,00 | 1,0 | 0,87 1 |
| Bent Na | 1,8 | 0,83 | 1,2 | 0,96 8 |
| Bent CTA | 21 | 0,21 | 4,7 | 0,66 7 |
| Bent HDA | 42 | 0,45 | 2,2 | 0,72 4 |
| Bent APTES | 36 | 0,28 | 3,6 | 0,64 8 |
| Bent CTA/APTES | 30 | 0,35 | 2,9 | 0,79 1 |
| Bent HDA/APTES | 30 | 0,31 | 3,2 | 0,83 8 |

Los resultados obtenidos (Tabla 24) muestran que existe una relación directa entre el contenido orgánico de la arcilla y la capacidad de adsorción; el nanocomposito Bent HDA es el que presenta una mayor constante K_F . Los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados adsorberían el colorante mediante un proceso físico ($n > 1$); en tanto, las arcillas sin funcionalizar presentan un comportamiento lineal ($n = 1$). Los coeficientes de correlación en todos los nanocompositos se aleja de la unidad ($R^2 < 0,8$); por lo tanto, este modelo no se ajusta a las isothermas descritas por Freundlich para un sistema de adsorción heterogénea [118-119].

Isotermas de adsorción de Sips (o Langmuir-Freundlich).

El modelo matemático de Sips combina las expresiones de Langmuir y Freundlich

de forma tal de poder determinar la heterogeneidad del sistema[10-120]. La ecuación 13 describe este tipo de isothermas. Este ajuste entrega una mayor precisión sobre el rango de concentración de las ecuaciones Langmuir y Freundlich, lo que resulta en una mejor predicción de la cantidad de colorante adsorbido.

Ec.13

$$q_e = \frac{q_m(K_s C_e)^{1/n_s}}{1 + (K_s C_e)^{1/n_s}}$$

donde q_e (mg/g), es la cantidad de colorante adsorbida por unidad de adsorbente; q_m es la máxima cantidad de adsorción una vez completada la monocapa sobre la superficie adsorbente (mg/g); K_s (1/mg) es la constante de equilibrio de Sips o constante de afinidad; C_e (mg/L); y $1/n_s$ es el factor de heterogeneidad del sistema [Sips 1948]. Si $1/n_s$ es cercano a la unidad el adsorbente presentaría sitios de enlace homogéneos. El parámetro n_s varía con el grado de heterogeneidad de la superficie adsorbente; si n_s es menor a 1 se establece un fenómeno de cooperación positiva entre adsorbato y adsorbente; mientras que un valor de n_s mayor a 1 indica que dicha cooperación no existe; en el caso que n_s sea igual a 1 la ecuación asume un comportamiento tipo Langmuir (adsorción homogénea) [112]. En la figura 53 se presenta la gráfica de C_e versus q_e mientras que en la tabla 25 se enlistan los parámetros obtenidos para las isothermas Langmuir-Freundlich.

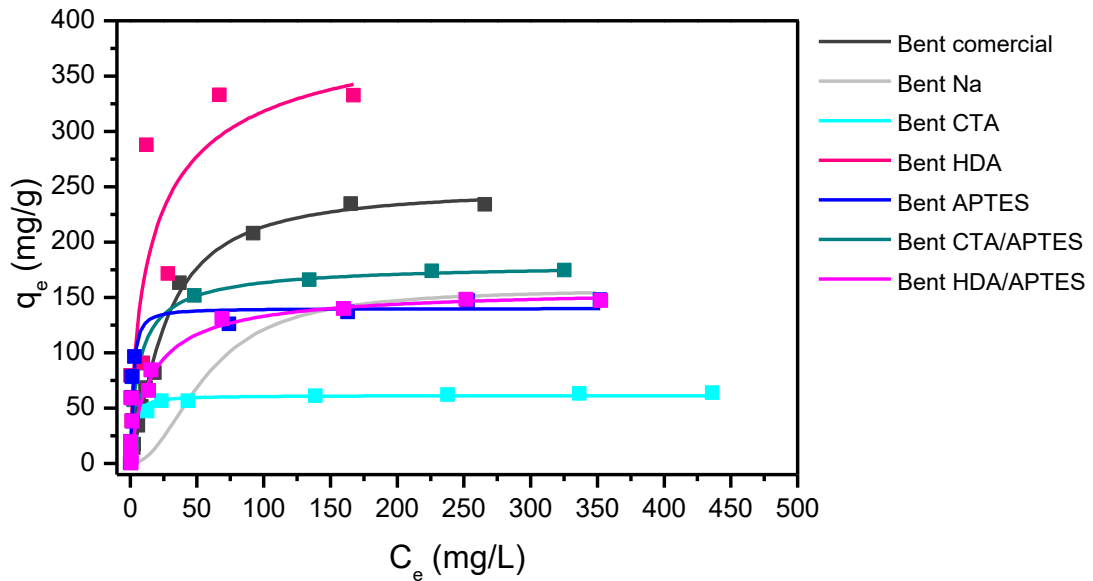


Figura 53.- Isotermas de adsorción de rojo Congo C_e versus q_e de los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados.

Los resultados obtenidos de isoterma Langmuir-Freundlich (Tabla 25) muestran que la cantidad de colorante adsorbido sobre los sólidos en el equilibrio (q_e) presenta valores cercanos a los obtenidos una vez completada la monocapa (q_m). Por otra parte, los valores de la constante K_s que los nanocompositos que presentan mayor afinidad con el colorante son la Bent CTA, Bent APTES y Bent CTA/APTES con un $K_s=0,561$, $K_s=0,477$ y $0,206$ respectivamente; estos nanocompositos presentan la misma tendencia que el modelo de isotermas de Langmuir (Tabla 22). Los nanocompositos funcionalizados presentan sitios de adsorción homogéneos ($1/n \sim 1$). La tabla 25 además muestra que los nanocompositos Bent CTA, Bent HDA, Bent CTA/APTES y Bent HDA/APTES presentarían un comportamiento de cooperación positiva adsorbente/adsorbato ($n < 1$). La mayoría de las bentonitas funcionalizadas se ajustan bien

al modelo de Sips obteniéndose valores de correlación cercanos a la unidad ($R^2 > 0,9$). Cabe destacar que el nanocomposito Bent HDA no se ajusta de manera satisfactoria a ningún modelo antes expuesto presentando valores de correlación R^2 cercanos entre 0,7 y 0,8 (Tabla 22, 24 y 25).

Tabla 25.- Valores calculados experimentalmente para q_m , K_s , $1/n_s$, n_s y R^2 de los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados.

| Nanocompositos | q_e | q_m | K_s | $1/n_s$ | n_s | R^2 |
|-------------------|-------|-------|-----------|-----------|-------|-----------|
| Bent comercial | 234 | 250 | 0,01 4 | 0,760 | 1,31 | 0,99 2 |
| Bent Na | 151 | 191 | 0,00 1 | 0,69 0 | 1,45 | 0,94 6 |
| Bent CTA | 64 | 63 | 0,56 1 | 1,22 | 0,818 | 0,92 6 |
| Bent HDA | 332 | 416 | 0,13 5 | 1,36 | 0,734 | 0,80 8 |
| Bent APTES | 148 | 140 | 0,47 7 | 0,80 5 | 1,241 | 0,91 4 |
| Bent CTA/APTES | 174 | 182 | 0,20 6 | 1,23 0 | 0,812 | 0,96 1 |
| Bent HDA/APTES | 147 | 159 | 0,08 1 | 1,11 2 | 0,901 | 0,99 2 |

IV.1.2. cinética de adsorción.

La cinética describe la velocidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente y así el tiempo en que el sistema alcanza el equilibrio químico. Para determinar el tipo de cinética de adsorción del rojo Congo sobre la bentonita comercial se probaron los modelos cinéticos de pseudo primer orden y de pseudo segundo orden [117-118].

Cinética de pseudo primer orden.

La ecuación 14 describe la cinética de pseudo-primer orden.

Ec. 14

$$\log(q_e - q_t) = \frac{\log q_e - K_1 t}{2,303}$$

donde q_t es la cantidad adsorbida de colorante (mg/g) a un tiempo t (min), y k_1 (min^{-1}) es la constante de adsorción de Lagergren [118]. En la figura 54 se presenta la linealización de este modelo cinético obtenido de la gráfica de $\log(q_e - q_t)$ versus t . De esta ecuación lineal obtenemos los valores numéricos de k_1 y q_e los que corresponden a la pendiente y el intercepto respectivamente [119]. En la tabla 26 se muestran las constantes de adsorción y los coeficientes de correlación del modelo de pseudo primer orden.

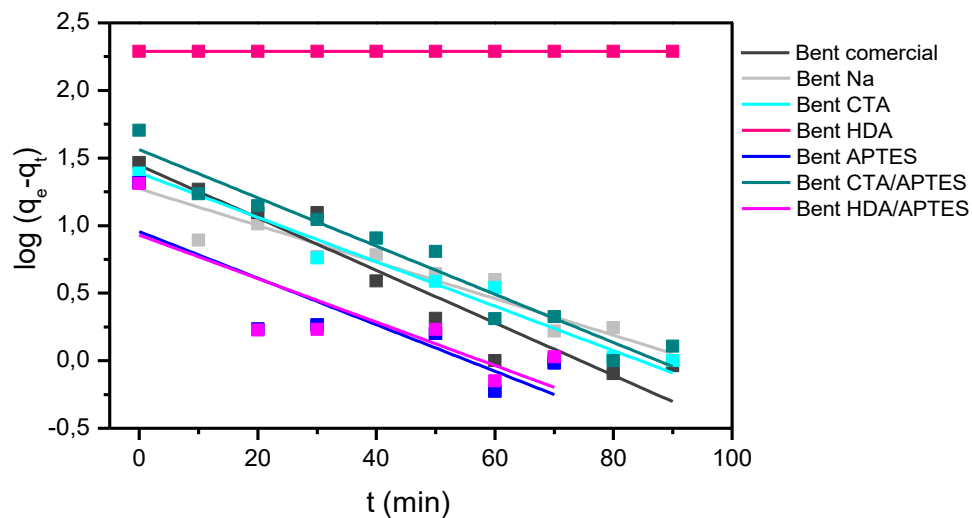


Figura 54.- Cinética de adsorción de pseudo primer orden $\log(q_e - q_t)$ versus la t (min) para la adsorción de rojo Congo en los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados.

Tabla 26.- Valores calculados experimentalmente para q_{e1} , k_1 , R^2 , χ^2 de los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados.

| Nanocompositos | q_e (exp) | q_{e1} | k_1 | R^2 | χ^2 |
|-----------------------|-------------------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|
| Bent comercial | 28,5 | 27,5 | 0,2348 | 0,918 | 0,242 |
| Bent Na | 27,4 | 18,7 | 0,0311 | 0,901 | 0,146 |
| Bent CTA | 24,5, | 24,5 | 0,0379 | 0,912 | 0,130 |
| Bent HDA | 194 | 199 | $2,7 \times 10^{-5}$ | 0,986 | 1,831 |
| Bent APTES | 20,5 | 9,02 | 0,0397 | 0,657 | 0,391 |
| Bent CTA/APTES | 50,5 | 36,3 | 0,0411 | 0,942 | 0,143 |
| Bent HDA/APTES | 20,5 | 8,50 | 0,0371 | 0,607 | 0,414 |

Cinética de pseudo segundo orden.

La ecuación 15 describe la cinética de pseudo-segundo orden.

Ec.15

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

donde q_t es la cantidad adsorbida de colorante (mg/g) a un tiempo t (min), y k_2 (g/mg min) es la constante de adsorción de Ho [125]. El tipo de adsorción inicial, h , cuando $t \rightarrow 0$ se define en la ecuación 16:

Ec.16

$$h = k_2 q_e^2$$

donde h (mg/g min) es la velocidad de adsorción inicial. k_2 y q_e pueden ser obtenidos de la linealización de t/q_t en función de t .

En la tabla 27 se muestran la contante de adsorción y los coeficientes de correlación

del modelo de pseudo segundo orden y en la figura 55 se muestra la gráfica de la linealización de la ecuación de pseudo segundo orden.

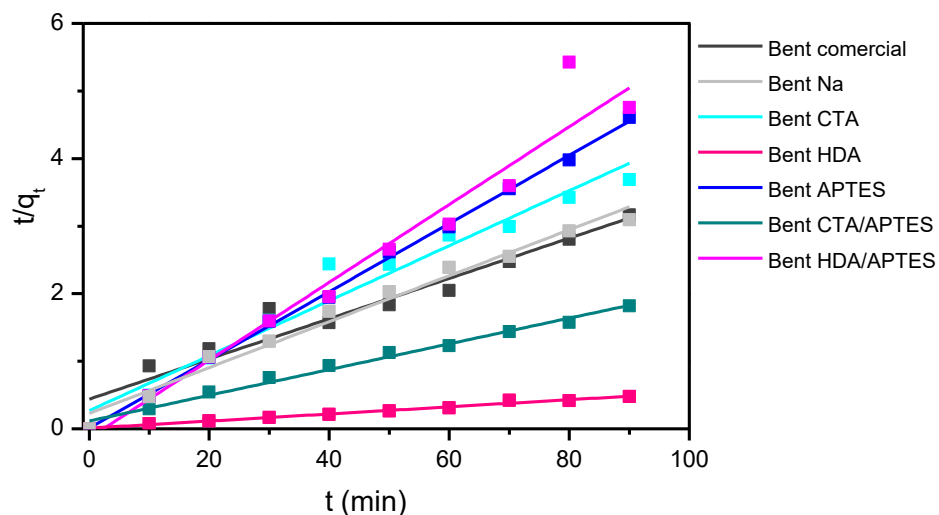


Figura 55.- Cinética de adsorción de pseudo segundo orden t/q_t versus la t (min) para los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados.

Tabla 27.- Valores calculados experimentalmente para q_{e2} , k_2 , h , R^2 , χ^2 de los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados.

| Nanocompositos | q_e (exp) | q_{e2} | k_2 | H | R^2 | χ^2 |
|----------------|-------------|----------|-------|------|-------|----------|
| Bent comercial | 28,5 | 33,6 | 0,002 | 2,26 | 0,928 | 0,50 |
| Bent Na | 27,4 | 29,4 | 0,005 | 4,41 | 0,980 | 0,18 |
| Bent CTA | 24,5, | 24,6 | 0,006 | 3,62 | 0,957 | 0,54 |
| Bent HDA | 194 | 190 | 0,003 | 104 | 0,986 | 0,05 |
| Bent APTES | 20,5 | 19,8 | 0,233 | 91,3 | 0,998 | 0,03 |
| Bent CTA/APTES | 50,5 | 52,6 | 0,003 | 8,58 | 0,988 | 0,03 |
| Bent HDA/APTES | 20,5 | 17,4 | 0,024 | 7,39 | 0,951 | 1,24 |

Los parámetros cinéticos de adsorción de los productos expuestos en las tablas 26

y 27, calculados utilizando modelos de pseudo primer y pseudo segundo orden respectivamente, muestran coeficientes de regresión $R^2 > 0,9$ en ambos casos. Sin embargo, el modelo de pseudo segundo orden parece ajustarse mejor al tipo de cinética de todos los sistemas analizados. De acuerdo con ello, el proceso ocurriría preferentemente mediante un proceso de quimisorción [121-119]. El nanocomposito la Bent CTA presenta la velocidad de adsorción más alta, $k_2=0,006$ [g/mg min]. En tanto el nanoconposito Bent APTES presenta la más baja, $k_2=0,233$ [g/mg min]. Sin embargo, si se considera velocidad de adsorción inicial, el más rápido es el nanocomposito Bent HDA con un valor de $h=104$ [mg/g min].

Difractogramas de rayos X posterior al proceso de adsorción.

Los nanocompositos utilizados para determinar la capacidad de adsorción del colorante fueron lavados hasta que la solución no presentara coloración para posteriormente ser secadas a 70°C y analizadas por DRX. En la figura 56, se muestran los difractogramas obtenidos antes y después de realizadas las pruebas de adsorción con rojo Congo (RC). Al observar los difractogramas las bentonitas, en general, parecen presentar estructuras lo suficientemente estables para adsorber y desorber el colorante de la matriz sin perder su cristalinidad, al menos en la mayoría de las arcillas, incluyendo las sin modificar. Sin embargo, el nanocomposito Bent APTES pierde gran parte de la forma estructural luego de la adsorción/desorción del colorante, esto se ve claramente en la figura 56 (e) mediante el corrimiento del plano de indexación 001 a mayor ángulo y además a la modificación del patrón cristalográfico. Por otra parte, las bentonitas bi-funcionalizadas

surfactantes/APTES parecen mejorar la solidez de la estructura del nanocomposito. Ello podría deberse principalmente a las moléculas de CTA⁺ presentes en la estructura del nanocomposito (Bent CTA/APTES) en el surfactante actuaría estabilizando el espacio interlaminar mediante interacciones electrostáticas y fuerzas de Van der Waals. Además, de acuerdo con los resultados obtenidos en el capítulo III.1.4 RMN-MAS existen uniones covalentes entre las moléculas de APTES y la lámina de arcilla ayudando a obtener un material más resistente. Por otra parte, la molécula de HDA (Bent HDA/APTES) al aumentar el espacio interlaminar permitiría que las moléculas de APTES ingresaran con mayor facilidad a la matriz, obteniéndose una mayor cantidad de uniones covalentes entre la APTES y la lámina. Si bien no existe un análisis que indique de manera concluyente que la APTES está injertada en la matriz Bent HDA/APTES, el hecho que este nanocomposito —a diferencia del nanocomposito Bent APTES— logre mantener su estructura nos permite vislumbrar que efectivamente se ha generado una estructura más estable. Por otra parte, como ya se ha concluyó en capítulos anteriores, la HDA no estaría formando parte del nanocomposito (Bent HDA/APTES); por lo que no podemos justificar que la estructura sufra menos modificaciones estructurales debido a las moléculas de surfactante como en el caso anterior del nanocomposito Bent CTA/APTES.

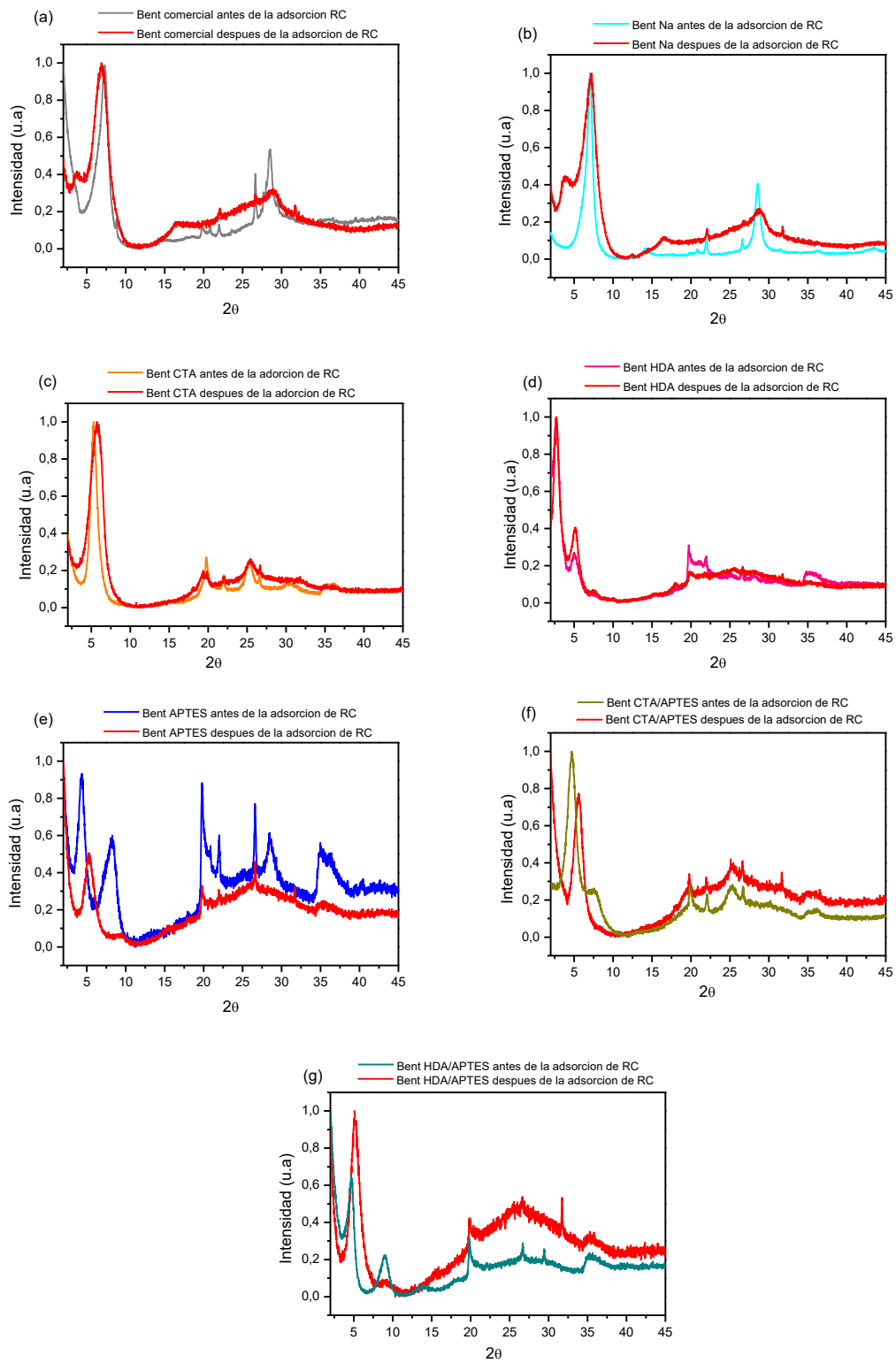


Figura 56.- Difractogramas obtenidos antes y después de realizadas las pruebas de adsorción con rojo Congo (RC).

IV.2. PRUEBA DE ADSORCIÓN DE TOLUENO.

En la Figura 57 se muestra el gráfico de barras obtenidos de la capacidad de adsorción de tolueno de los nanocompositos sintetizados.

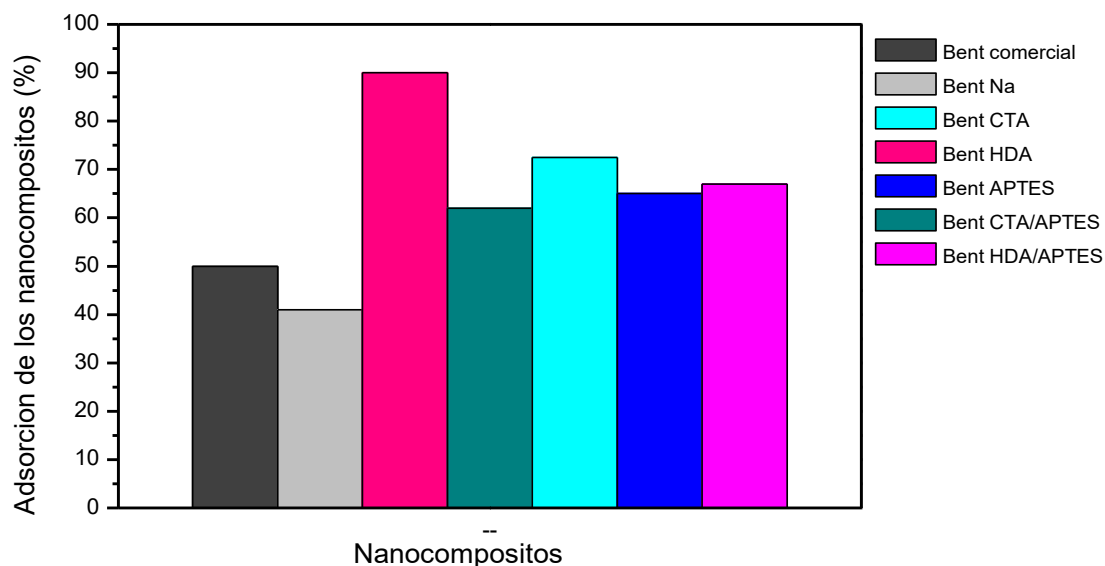


Figura 57.- Gráfico de barras de la capacidad de adsorción en porcentaje de los nanocompositos mono-funcionalizados y bi-funcionalizados.

En la figura anterior se observa la capacidad de adsorción de las arcillas al estar expuestas en una solución acuosa de tolueno (0,52 g/L). Estos resultados muestran que las arcillas funcionalizadas presentan una mayor capacidad de adsorción que las bentonitas sin modificar. Ello posiblemente debido a que la incorporación de moléculas apolares en la matriz le confiere una mayor afinidad con la molécula de tolueno, como ya se mencionó anteriormente. El nanocomposito que presenta mayor retención del

hidrocarburo es la Bent HDA la que alcanza un valor del 90 % de adsorción. Este resultado está relacionado con una mayor carga de surfactantes en la matriz.

IV.3.- DESORCIÓN DE ROJO CONGO DE LA MATRIZ NANOCOMPOSITA.

En el contexto de complementar la contribución de nuestros resultados a la remediación medio ambiental, implícita en la preparación de nanocompositos con alta capacidad de adsorber colorantes del tipo del rojo Congo, se realizaron algunas pruebas para evaluar la desorción y recuperación del colorante desde el adsorbente Bent.HDA. Los experimentos de desorción se realizaron utilizando diferentes medios (solventes) y condiciones de trabajo. Entre ellos, agua milliQ (a 20°C y 100°C), mezclas etanol/agua, soluciones acuosas NaOH 1M y HCl 1M a 20°C. En cada caso la suspensión se mantuvo bajo agitación constante durante 24 horas. Estos experimentos fueron en general negativos. En todos los casos la tasa de desorción fue alrededor de 10%, indicando una fuerte adsorción del colorante en la arcilla, posiblemente debido a interacciones Van der Walls entre el colorante y el surfactante. Considerando lo anterior se utilizaron condiciones aún más drásticas, específicamente condiciones solvotermales utilizando un reactor (bomba Parr). En un experimento típico, se colocaron alrededor de 7 mg de Bent HDA, previamente cargada con rojo Congo, y 3 mL de agua milli Q en un reactor de acero revestido internamente con teflón sellado herméticamente. Luego, el reactor se calentó a en una estufa manteniéndolo a una temperatura de 120°C durante 20 minutos. La suspensión resultante mostró un color rojo intenso indicando un grado de desorción significativo. Sin embargo, no fue posible separar el colorante de arcilla pues durante el proceso de centrifugación se produce una separación de fases quedando el colorante

mezclado con el adsorbente y el sobrenadante prácticamente incoloro. Ello posiblemente debido a la hidrofobicidad del colorante. Considerando esto último, se realizó un el segundo experimento utilizando un protocolo idéntico al anterior se procedió de la misma manera, pero esta vez, utilizando etanol puro como solvente y una temperatura de 70°C. Al igual que en la desorción en agua recién descrita, el color de la suspensión resultante acusa la desorción del colorante. En este caso, sin embargo, tras el proceso de separación mediante centrifugación el colorante permanece en solución. La cantidad de colorante liberado evaluada mediante absorción UV-visible (máximo a 500 nm) El sobrenadante fue medido en el espectrofotómetro de UV visible con un máximo de absorbancia a 500 nm. En la figura 58 se muestran la imagen de la solución antes y después de la desorción del colorante; en la imagen se logra observar una solución intensamente coloreada posterior al proceso solvotermal. Los resultados indican que por esta vía se pueden recuperar alrededor 200 mg de colorante por gramo de Bent HDA que corresponde a una tasa de desorción de ~60%. A pesar del carácter meramente exploratorio de estos experimentos que ciertamente pueden ser optimizados, los resultados obtenidos son promisorios en cuanto la recuperación de parte importante del colorante adsorbido cuantificado mediante espectroscopia de UV-visible y del surfactante en el cual mediante el espectro atenuado ATR se observan las señales características de los grupos CH₂ asimétricos y simétricos de

las cadenas alquílicas de la hexadecilamina (HDA) figura 59. Ello, significa un beneficio que ayudaría a solventar al menos en parte los costos de remediación.

Figura 58.-Solución antes y después de la desorción del rojo Congo del nanocomposito



Bent HDA mediante tratamiento solvotermal.

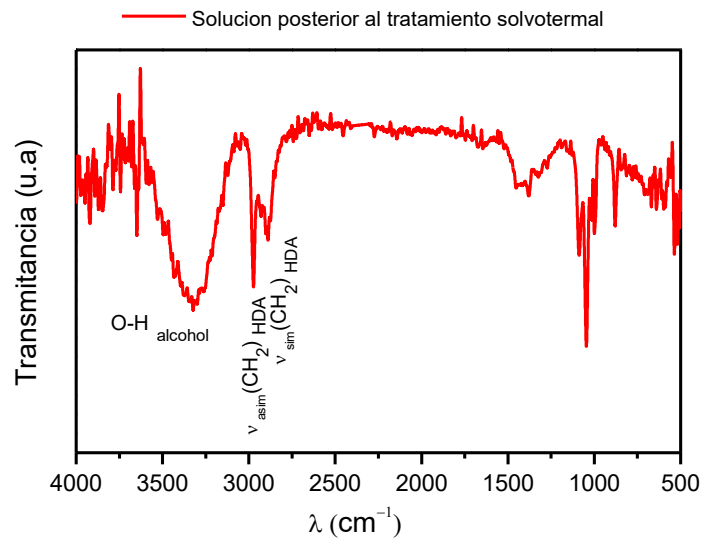


Figura 59.- Espectro ATR posterior a la desorción del colorante rojo Congo de la Bent HDA.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

El objetivo central del presente trabajo de tesis fue la creación y modificación de la arquitectura del espacio interlaminar de la arcilla natural bentonita. En este capítulo se enumeran las principales conclusiones de los estudios concernientes al diseño de estrategias de síntesis, la caracterización de los productos y la realización de algunas pruebas de la absorción de contaminantes modelo, tolueno y colorante Rojo Congo, descritos en los capítulos precedentes.

1.- El tratamiento de la bentonita sódica con reactivos de diferente naturaleza — surfactantes catiónicos o neutros, o monoalquilsiloxano — en condiciones relativamente suaves (temperaturas < 100 °C) genera procesos cuasi-topotáticos que alteran selectivamente el espacio interlaminar quedando prácticamente intacta la estructura aluminosilícica de la arcilla natural originando productos anfitrión-huésped monofuncionalizados.

Los surfactantes catiónicos intercambian iones sodio en concentración acorde al *CEC* de la arcilla y generan un ensanchamiento del espacio interlaminar (distancia basal). Los surfactantes neutros se insertan en la matriz sódica ocupando el volumen interlaminar libre independientemente del *CEC*, aumentando la distancia basal en magnitud acorde al largo de la cadena alquílica. En ambos casos se obtendría un grado de empaquetamiento alto favoreciendo la estabilidad de las interacciones de van der Waals entre las cadenas alquílicas mediante inclinación de estas con respecto a la normal a las láminas de arcilla

(eje c). Los surfactantes catiónicos intercambian iones sodio en concentración acorde al *CEC* de la arcilla y generan un ensanchamiento de la distancia basal. Los surfactantes neutros se insertan en la matriz sódica ocupando el volumen interlaminar libre independientemente del *CEC*. La arquitectura del espacio interlaminar estaría definida por la optimización tanto de la interacción huésped-matriz, como por las fuerzas de Van der Waals entre las cadenas hidrocarbúricas de los surfactantes. La inserción de alquilsiloxano modifica el espacio interlaminar mediante una reacción de injerto (hidrólisis/condensación) en las láminas de arcilla, alterando el ancho y el grado de rigidez de ese espacio.

2.- La modificación del espacio interlaminar mediante la bifuncionalización de la arcilla por inserción secuencial de un surfactante y APTES depende de la fuerza de la interacción de ambos huéspedes. La inserción de APTES en la arcilla modificada con un surfactante catiónico (CTA) (ambos unidos fuertemente a la arcilla) genera un sistema bifuncionalizado equimolecularmente con un espacio interlaminar intermedio respecto a aquellos de ambos componentes monofuncionalizados. Cuando la arcilla está intercalada con surfactante débilmente unido al anfitrión (HDA), éste es desplazado casi totalmente (~100%) por el siloxano (APTES) que, a su vez se logra incorporar en mayor cantidad (~60%) de la se logra insertándolo directamente en la bentonita-Na, generando un espacio interlaminar similar a este último, pero con un mayor grado de ordenamiento de las láminas. El surfactante neutro juega así un rol de promotor en la inserción de siloxano.

3.- La inserción de un siloxano(APTES) en el espacio interlaminar permite modificar el espacio interlaminar de la arcilla mediante enlace covalente (injerto) que fijan

irreversiblemente el huésped silícico a la lámina de arcilla. Esto produce una modificación estructural “definitiva” potencialmente útil para construir diferentes tipos de cavidades dependiendo del codirector de estructura previo al injerto. Las reacciones de injerto del siloxano en la lámina de arcilla detectables resonancia magnética nuclear de ^{29}Si , se observaron claramente en el producto con mayor concentración de APTES.

4.- Las pruebas de adsorción preliminares muestran que la modificación del espacio interlaminar como las aquí descritas afectan las propiedades adsorbentes de compuestos orgánicos de la bentonita. Tal es el caso de la Bent.HDA con la que se logra sobre el 70% de retención del colorante Rojo Congo y aproximadamente el 90% de tolueno en solución acuosa.

5- Las pruebas de desorción de rojo Congo de la matriz nanocomposita Bent HDA revelan que utilizando etanol como solvente y en condiciones adecuadas de temperatura y presión (bomba Parr) es posible recuperar más de la mitad del colorante retenido y parte del surfactante.

6.- Las composiciones químicas y estructuras de los nanocompositos de bentonita descritos en este trabajo, así como su evaluación como adsorbentes, se corresponden con arquitecturas del espacio interlaminar determinadas, diseñadas y construidas utilizando y estrategias de síntesis adecuadas, cumpliéndose con ello el objetivo general en este trabajo doctoral. La combinación de experimentos de adsorción y desorción realizados muestran que el uso de arcillas adecuadamente modificadas resulta interesante como potenciales agentes de remediación ambiental.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. Galán and R. E. Ferrell, *Genesis of Clay Minerals*, vol. 5, 2013.
- [2] R. T. Martin et al., “Report of the clay minerals society nomenclature committee: Revised classification of clay materials” *Clays Clay Miner.*, vol. 39, no. 3, pp. 333–335, 1991.
- [3] R. H. A. Ras, Y. Umemura, C. T. Johnston, A. Yamagishi, and R. A. Schoonheydt, “Ultrathin hybrid films of clay minerals,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 8, pp. 918–932, 2007.
- [4] P. L. Hall, *Clays: their significance, properties, origins and uses*, 2nd ed. 1987.
- [5] Y. Xi, Z. Ding, H. He, and R. L. Frost, “Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 277, no. 1, pp. 116–120, 2004.
- [6] W. Zhou and L. Zhu, “Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil-water system containing a nonionic surfactant,” *Chemosphere*, vol. 60, no. 9, pp. 1237–1245, 2005.
- [7] S. B. C. Pergher, A. Corma, and V. Fornés, “Preparación y propiedades de una arcilla montmorillonita pilareada con polihidroxidaciones de aluminio,” *Quim. Nova*, vol. 22, no. 5, pp. 649–653, 1999.

- [8] Q. Tao et al., "Silylation of Layered Double Hydroxides via a Calcination–Rehydration Route," *Langmuir*, vol. 26, no. 4, pp. 2769–2773, Feb. 2010.
- [9] E. Eren and B. Afsin, "An investigation of Cu(II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study," *J. Hazard. Mater.*, vol. 151, no. 2–3, pp. 682–691, 2008.
- [10] A. Gil, F. C. C. Assis, S. Albeniz, and S. A. Korili, "Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays," *Chem. Eng. J.*, vol. 168, no. 3, pp. 1032–1040, 2011.
- [11] A. S. Bhatt et al., "Adsorption of an anionic dye from aqueous medium by organoclays: equilibrium modeling, kinetic and thermodynamic exploration," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 23, p. 8663, 2012.
- [12] J. Tang, Z. F. Yang, and Y. J. Yi, "Enhanced Adsorption of Methyl Orange by Vermiculite Modified by Cetyltrimethylammonium Bromide (CTMAB)," *Procedia Environ. Sci.*, vol. 13, no. 2011, pp. 2179–2187, 2012.
- [13] H. Fan, L. Zhou, X. Jiang, Q. Huang, and W. Lang, "Adsorption of Cu²⁺ and methylene blue on dodecyl sulfobetaine surfactant-modified montmorillonite," *Appl. Clay Sci.*, vol. 95, pp. 150–158, 2014.
- [14] J. Guo et al., "Adsorption of dye from wastewater using chitosan–CTAB modified bentonites," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 382, no. 1, pp. 61–66, Sep. 2012.

- [15] T. Kan et al., "Removal of methyl orange from aqueous solutions using a bentonite modified with a new gemini surfactant," *Appl. Clay Sci.*, vol. 54, no. 2, pp. 184–187, 2011.
- [16] C. Wang et al., "The preparation of organo-bentonite by a new gemini and its monomer surfactants and the application in MO removal: A comparative study," *Chem. Eng. J.*, vol. 219, pp. 469–477, Mar. 2013.
- [17] L. Wang and A. Wang, "Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite," *J. Hazard. Mater.*, vol. 160, no. 1, pp. 173–180, 2008.
- [18] A. K. Rahardjo, M. Josephine, J. Susanto, A. Kurniawan, N. Indraswati, and S. Ismadji, "Modified Ponorogo bentonite for the removal of ampicillin from wastewater," *J. Hazard. Mater.*, vol. 190, no. 1–3, pp. 1001–1008, 2011.
- [19] M. M. F. Silva, M. M. Oliveira, M. C. Avelino, M. G. Fonseca, R. K. S. Almeida, and E. C. Silva Filho, "Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF-montmorillonite: Evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data," *Chem. Eng. J.*, vol. 203, pp. 259–268, 2012.
- [20] Z. Boubberka, A. Khenifi, N. Benderdouche, and Z. Derriche, "Removal of Supranol Yellow 4GL by adsorption onto Cr-intercalated montmorillonite," *J. Hazard. Mater.*, vol. 133, no. 1–3, pp. 154–161, May 2006.

- [21] A. Xue, S. Zhou, Y. Zhao, X. Lu, and P. Han, "Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by silylated palygorskite," *Appl. Clay Sci.*, vol. 48, no. 4, pp. 638–640, 2010.
- [22] I. K. Konstantinou, T. A. A. M, E. Petrakis, and P. J. Pomonis, "Removal of herbicides from aqueous solution by adsorption on pillared clays, Fe - Al pillared clays and mesoporous alumina aluminium phosphates" *Water Res.*, vol. 34, no. 12, pp. 3123–3136, 2000.
- [23] U. C. Ugochukwu, D. A. C. Manning, and C. I. Fialips, "Effect of interlayer cations of montmorillonite on the biodegradation and adsorption of crude oil polycyclic aromatic compounds," *J. Environ. Manage.*, vol. 142, pp. 30–35, 2014.
- [24] S. M. Koh and J. B. Dixon, "Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene," *Appl. Clay Sci.*, vol. 18, no. 3–4, pp. 111–122, 2001.
- [25] N. C. Vidal and C. Volzone, "Analysis of tetramethylammonium-montmorillonite and retention of toluene from aqueous solution," *Appl. Clay Sci.*, vol. 45, no. 4, pp. 227–231, 2009.
- [26] Z. Li, M. Yao, J. Lin, B. Yang, X. Zhang, and L. Lei, "Pentachlorophenol sorption in the cetyltrimethylammonium bromide/bentonite one-step process in single and multiple solute systems," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 58, no. 9, pp. 2610–2615, 2013.

- [27] A. D. E. Fenol, C. O. N. Arcillas, M. R. Sun-kou, and J. C. Lazo, "Study of Strength Ionic Effect in Adsorption of Phenol With Organophilic Clays . Equilibrium and Kinetic," *Adsorpt. J. Int. Adsorpt. Soc.*, vol. 75, no. 1, pp. 17–25, 2009.
- [28] I. Fatimah and T. Huda, "Preparation of cetyltrimethylammonium intercalated Indonesian montmorillonite for adsorption of toluene," *Appl. Clay Sci.*, vol. 74, pp. 115–120, 2013.
- [29] Y. Deng, J. B. Dixon, and G. N. White, "Intercalation and surface modification of smectite by two non-ionic surfactants," *Clays Clay Miner.*, vol. 51, no. 2, pp. 150–161, 2003.
- [30] W. Yu et al., "Surface silylation of natural mesoporous/macroporous diatomite for adsorption of benzene," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 448, pp. 545–552, 2015.
- [31] O. Kozák, P. Praus, V. MacHovič, and Z. Klika, "Adsorption of zinc and copper ions on natural and ethylenediamine modified montmorillonite," *Ceram. - Silikaty*, vol. 54, no. 1, pp. 78–84, 2010.
- [32] K. O. Adebawale, I. E. Unuabonah, and B. I. Olu-Owolabi, "Adsorption of some heavy metal ions on sulfate- and phosphate-modified kaolin," *Appl. Clay Sci.*, vol. 29, no. 2, pp. 145–148, Apr. 2005.
- [33] A. Azzouz et al., "Truly reversible capture of CO₂ by montmorillonite intercalated with soya oil-derived polyglycerols," *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 17, pp. 140–147, 2013.

- [34] J. L. Venaruzzo, C. Volzone, M. L. Rueda, and J. Ortega, "Modified bentonitic clay minerals as adsorbents of CO, CO₂ and SO₂ gases," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 56, no. 1, pp. 73–80, 2002.
- [35] G. Lagaly, R. M. Barrer, and K. Goulding, "Clay-Organic Interactions [and Discussion]," *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 311, no. 1517, pp. 315–332, Jun. 1984.
- [36] R. A. Schoonheydt and C. T. Johnston, "The surface properties of clay minerals," in *Layered Mineral Structures and their Application in Advanced Technologies*, no. August 2015, London: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2011, pp. 335–370.
- [37] B. K. . Theng, "Organo–clay complexes and interactions," *Geoderma*, vol. 109, no. 1–2, pp. 161–162, Sep. 2002.
- [38] R. G. Pearson, "Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles," *J. Chem. Educ.*, vol. 45, no. 9, p. 581, 1968.
- [39] F. Cuoq et al., "Preparation of amino-functionalized silica in aqueous conditions," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 266, pp. 155–160, 2013.
- [40] H. He, Q. Tao, J. Zhu, P. Yuan, W. Shen, and S. Yang, "Silylation of clay mineral surfaces," *Appl. Clay Sci.*, vol. 71, pp. 15–20, 2013.

- [41] A. Bakandritsos, T. Steriotis, and D. Petridis, "High Surface Area Montmorillonite - Carbon Composites and Derived Carbons," *Chem. Mater.*, vol. 143, no. 10, pp. 1551–1559, 2004.
- [42] J. O. Tolosa and C. A. Ortiz, "Characterization of thin films by X-ray Pert-PRO PANalytical diffractometer," *Rev. Física*, vol. 48, no. 48, pp. 38–51, 2014.
- [43] K. S. Abou-El-Sherbini and M. M. Hassanien, "Study of organically-modified montmorillonite clay for the removal of copper(II)," *J. Hazard. Mater.*, vol. 184, no. 1–3, pp. 654–661, 2010.
- [44] M. Kiranşan, R. D. C. Soltani, A. Hassani, S. Karaca, and A. Khataee, "Preparation of cetyltrimethylammonium bromide modified montmorillonite nanomaterial for adsorption of a textile dye," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, no. 5, pp. 2565–2577, 2014.
- [45] C. Paper, N. N. Panalytical, and N. Norberg, "Rapid X-ray diffraction (XRD) for grade control of bauxites," no. November 2012, 2016.
- [46] J. Madejová, "FTIR techniques in clay mineral studies," *Vib. Spectrosc.*, vol. 31, no. 1, pp. 1–10, 2003.
- [47] J. Madejová, E. Jankovič, M. Pentrák, and P. Komadel, "Benefits of near-infrared spectroscopy for characterization of selected organo-montmorillonites," *Vib. Spectrosc.*, vol. 57, no. 1, pp. 8–14, 2011.

- [48] E. Scholtzová, D. Tunega, J. Madejová, H. Pálková, and P. Komadel, “Vibrational Spectroscopy Theoretical and experimental study of montmorillonite intercalated with tetramethylammonium cation,” *Vib. Spectrosc.*, vol. 66, pp. 123–131, 2013.
- [49] Y. Park, G. A. Ayoko, and R. L. Frost, “Characterisation of organoclays and adsorption of p-nitrophenol: Environmental application,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 360, no. 2, pp. 440–456, 2011.
- [50] G. Almendros, F. J. González-Vila, J. A. González-Pérez, H. Knicker, and J. M. de la Rosa Arranz, “Protocolos y técnicas analíticas e instrumentales para evaluar el impacto del fuego sobre la materia orgánica del suelo,” p. 318, 2010.
- [51] T. Kogure, “Investigations of Micas Using Advanced Transmission Electron Microscopy,” *Rev. Mineral. Geochemistry*, vol. 46, no. 1, pp. 281–312, Jan. 2002.
- [52] T. S. Van Erp and J. A. Martens, “A standardization for BET fitting of adsorption isotherms,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 145, no. 1–3, pp. 188–193, 2011.
- [53] M. Thommes et al., “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, Jan. 2015.
- [54] M. I. Sánchez de Rojas, M. Pilar de Luxan, and M. Frias, “Inductively coupled plasma emission spectrometry,” *Mater. Construcción*, vol. 36, no. 202, pp. 31–46, 1986.

- [55] N. M. Ippolito, G. Belardi, and L. Piga, "Determination of mineralogical composition of spent fluorescent powders by coupling ICP-spectroscopy and electronic microprobe analyses," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 94, pp. 14–20, 2017.
- [56] D. Massiot et al., "Two-dimensional magic-angle spinning isotropic reconstruction sequences for quadrupolar nuclei," *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 6, no. 1, pp. 73–83, 1996.
- [57] J. Sanz, "Chapter 12.7 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy," *Dev. Clay Sci.*, vol. 1, no. C, pp. 919–938, 2006.
- [58] A. Eisazadeh, K. A. Kassim, and H. Nur, "Solid-state NMR and FTIR studies of lime stabilized montmorillonitic and lateritic clays," *Appl. Clay Sci.*, vol. 67–68, pp. 5–10, 2012.
- [59] L. Stevens et al., "Preparation and CO₂ adsorption of diamine modified montmorillonite via exfoliation grafting route," *Chem. Eng. J.*, vol. 215–216, pp. 699–708, 2013.
- [60] P. Schanda and M. Ernst, "Studying dynamics by magic-angle spinning solid-state NMR spectroscopy: Principles and applications to biomolecules," *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, vol. 96, pp. 1–46, Aug. 2016.
- [61] F. Bergaya, G. Lagaly, and M. Vayer, "Cation and Anion Exchange," vol. 5, pp. 333–359, 2013.

- [62] R. S. y A. G. Erika G. Tuesta, Magali Vivas, “Modificación Química De Arcillas Y Su Aplicación En La Retención De Colorantes,” Quím. Perú, p. 10, 2005.
- [63] E. Besoain, Mineralogía de arcillas de suelos, IICA, 1985. San José, Costa Rica, 1985.
- [64] F. Bergaya and M. Vayer, “CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex,” Appl. Clay Sci., vol. 12, no. 3, pp. 275–280, 1997.
- [65] C. Peng, F. Min, L. Liu, and J. Chen, “A periodic DFT study of adsorption of water on sodium-montmorillonite (001) basal and (010) edge surface,” Appl. Surf. Sci., vol. 387, pp. 308–316, Nov. 2016.
- [66] Y. Laureiro, A. Jerez, F. Rouquérol, and J. Rouquérol, “Dehydration kinetics of Wyoming montmorillonite studied by controlled transformation rate thermal analysis,” Thermochim. Acta, vol. 278, no. 1–2, pp. 165–173, 1996.
- [67] Y. M. Vargas-Rodríguez et al., “Caracterización espectroscópica de una montmorillonita mexicana,” Rev. mex. cienc. geol., vol. 25, no. 1, pp. 135–144, 2008.
- [68] A. To and H. A. L. Id, “Adsorption X-Ray,” no. 1, 1982.
- [69] R. H. A. Ras et al., “Polarized infrared study of hybrid Langmuir-Blodgett monolayers containing clay mineral nanoparticles,” Langmuir, vol. 19, no. 10, pp. 4295–4302, 2003.

- [70] E. Orucoglu and P. A. Schroeder, "Investigating the expanding behavior and thermal stability of HDPy modified organo-bentonite by X-ray diffraction technique," *Appl. Clay Sci.*, vol. 132–133, pp. 90–95, 2016.
- [71] E. Ferrage, "Hydration properties and interlayer organization of water and ions in synthetic na-smectite with tetrahedral layer charge. Part 2. Toward a precise coupling between molecular simulations and diffraction data," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 5, pp. 1867–1881, 2011.
- [72] B. Erdoğan Alver and Ö. Alver, "The investigation of the effect of thermal treatment on bentonites from Turkey with Fourier transform infrared and solid state nuclear magnetic resonance spectroscopic methods," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 94, pp. 331–333, 2012.
- [73] E. G. Krukowski, A. Goodman, G. Rother, E. S. Ilton, G. Guthrie, and R. J. Bodnar, "FT-IR study of CO₂ interaction with Na⁺ exchanged montmorillonite," *Appl. Clay Sci.*, vol. 114, pp. 61–68, Sep. 2015.
- [74] A. E. Bianchi et al., "ODTMA⁺ and HDTMA⁺ organo-montmorillonites characterization: New insight by WAXS, SAXS and surface charge," *Appl. Clay Sci.*, vol. 83–84, pp. 280–285, 2013.
- [75] Y. Li, L. Zeng, Y. Zhou, T. Wang, and Y. Zhang, "Preparation and characterization of montmorillonite intercalation compounds with quaternary ammonium surfactant: Adsorption effect of zearalenone," *J. Nanomater.*, vol. 2014, 2014.

- [76] T. Ohkubo, K. Saito, K. Kanehashi, and Y. Ikeda, "A study on hydration behaviors of interlayer cations in montmorillonite by solid state NMR," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 5, no. 5–6, pp. 693–696, 2004.
- [77] J. Y. Lee and H. K. Lee, "Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 85, no. 2–3, pp. 410–415, 2004.
- [78] A. M. Motawie, M. M. Madany, A. Z. El-dakrory, and H. M. Osman, "Physico-chemical characteristics of nano-organo bentonite prepared using different organo-modifiers," pp. 331–338, 2014.
- [79] H. Hongping, F. L. Ray, and Z. Jianxi, "Infrared study of HDTMA⁺ intercalated montmorillonite," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 60, no. 12, pp. 2853–2859, 2004.
- [80] C. M. Ouellet-Plamondon, J. Stasiak, and A. Al-Tabbaa, "The effect of cationic, non-ionic and amphiphilic surfactants on the intercalation of bentonite," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 444, pp. 330–337, 2014.
- [81] Z. López, "Nanocompositos híbridos orgánico-inorgánicos con directores de estructura Obtención y estudio de sus propiedades," Universidad de Chile, 2009.
- [82] W. H. Yu, Q. Q. Ren, D. S. Tong, C. H. Zhou, and H. Wang, "Clean production of CTAB-montmorillonite: Formation mechanism and swelling behavior in xylene," *Appl. Clay Sci.*, vol. 97–98, pp. 222–234, 2014.

- [83] N. V Venkataraman and S. Vasudevan, "Interdigitation of an Intercalated Surfactant Bilayer," vol. 3, pp. 7639–7650, 2001.
- [84] J. P. Donoso et al., "Electron Paramagnetic Resonance Study of Copper – Ethylenediamine Complex Ion Intercalated in Bentonite."
- [85] Z. Hu, G. He, Y. Liu, C. Dong, X. Wu, and W. Zhao, "Effects of surfactant concentration on alkyl chain arrangements in dry and swollen organic montmorillonite," *Appl. Clay Sci.*, vol. 75–76, pp. 134–140, 2013.
- [86] S. M. Lee and D. Tiwari, "Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview," *Appl. Clay Sci.*, vol. 59–60, pp. 84–102, 2012.
- [87] L. Su, Q. Tao, H. He, J. Zhu, P. Yuan, and R. Zhu, "Journal of Colloid and Interface Science Silylation of montmorillonite surfaces : Dependence on solvent nature," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 391, pp. 16–20, 2013.
- [88] H. He, J. Duchet, J. Galy, and J. F. Gerard, "Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 288, no. 1, pp. 171–176, 2005.
- [89] Q. Tao et al., "Silylation of layered double hydroxides via an induced hydrolysis method," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 29, p. 10711, 2011.

- [90] A. Y. Park, H. Kwon, A. J. Woo, and S. J. Kim, "Layered double hydroxide surface modified with (3-aminopropyl) triethoxysilane by covalent bonding," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 1, pp. 106–109, 2005.
- [91] P. T. Bertuoli, D. Piazza, L. C. Scienza, and A. J. Zattera, "Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane," *Appl. Clay Sci.*, vol. 87, pp. 46–51, 2014.
- [92] X. Ge, M. Li, X. Li, and U. Cho, "Effects of silane coupling agents on the properties of bentonite/nitrile butadiene rubber nanocomposites synthesized by a novel green method," *Appl. Clay Sci.*, vol. 118, pp. 265–275, 2015.
- [93] E. Vilarrasa-García, J. A. Cecilia, D. C. S. Azevedo, C. L. Cavalcante, and E. Rodríguez-Castellón, "Evaluation of porous clay heterostructures modified with amine species as adsorbent for the CO₂ capture," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 249, pp. 25–33, Sep. 2017.
- [94] L. Stevens et al., "Preparation and CO₂ adsorption of diamine modified montmorillonite via exfoliation grafting route," vol. 216, pp. 699–708, 2013.
- [95] L. Su, Q. Tao, H. He, J. Zhu, P. Yuan, and R. Zhu, "Silylation of montmorillonite surfaces: Dependence on solvent nature," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 391, no. 1, pp. 16–20, 2013.
- [96] L. J. Michot and F. Villieras, "Surface Area and Porosity," *Dev. Clay Sci.*, vol. 5, no. C, pp. 319–332, 2013.

- [97] Q. Tao, H. He, T. Li, R. L. Frost, D. Zhang, and Z. He, "Journal of Solid State Chemistry Tailoring surface properties and structure of layered double hydroxides using silanes with different number of functional groups," *J. Solid State Chem.*, vol. 213, pp. 176–181, 2014.
- [98] G. Lagaly, M. Ogawa, and I. Dékány, *Clay mineral-organic interactions*, vol. 5. 2013.
- [99] K. Chinoune, K. Bentaleb, Z. Bouberka, A. Nadim, and U. Maschke, "Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite," *Appl. Clay Sci.*, vol. 123, pp. 64–75, 2016.
- [100] N. A. Katcho et al., "Carbon hollow nanospheres from chlorination of ferrocene," *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 9, pp. 2304–2309, 2007.
- [101] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies*. 2004.
- [102] F. Kooli, Y. Liu, S. F. Alshahateet, M. Messali, and F. Bergaya, "Reaction of acid activated montmorillonites with hexadecyl trimethylammonium bromide solution," *Appl. Clay Sci.*, vol. 43, no. 3–4, pp. 357–363, 2009.
- [103] V. Bizovská, J. Madejová, H. Pálková, and V. Hronsky, "Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy Spectroscopic study of water adsorption on Li^+ , TMA^+ and HDTMA^+ exchanged montmorillonite," vol. 149, pp. 751–761, 2015.

- [104] P. Conte et al., “Adsorption of dissolved organic matter on clay minerals as assessed by infra-red, CPMAS13C NMR spectroscopy and low field T1NMR relaxometry,” *Org. Geochem.*, vol. 42, no. 8, pp. 972–977, 2011.
- [105] S. Zuo et al., “Intercalation and surface modification of smectite by two non-ionic surfactants,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 51, no. 1, pp. 150–161, Apr. 2013.
- [106] X. Wen, H. He, J. Zhu, Y. Jun, C. Ye, and F. Deng, “Arrangement, conformation, and mobility of surfactant molecules intercalated in montmorillonite prepared at different pillaring reagent concentrations as studied by solid-state NMR spectroscopy,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 299, no. 2, pp. 754–760, 2006.
- [107] S. E. Ashbrook and D. M. Dawson, “NMR spectroscopy of minerals and allied materials,” pp. 1–52.
- [108] C. A. D. Sousa, C. Pereira, J. E. Rodríguez-Borges, and C. Freire, “L-Serine functionalized clays: Preparation and characterization,” *Polyhedron*, vol. 102, pp. 121–129, 2015.
- [109] S. Cadars, “New insights into the molecular structures, compositions, and cation distributions in synthetic and natural montmorillonite clays,” *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 22, pp. 4376–4389, 2012.
- [110] B. L. Phillips, “Crystallography and NMR: Applications to Geochemistry,” *Encycl. Magn. Reson.*, 2009.

- [111] J. W. Akitt, "Multinuclear studies of aluminium compounds," *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, vol. 21, no. 1–2, pp. 1–149, 1989.
- [112] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, "Applied Clay Science Adsorption of congo red by three Australian kaolins," *Appl. Clay Sci.*, vol. 43, no. 3–4, pp. 465–472, 2009.
- [113] M. Kotal and A. K. Bhowmick, "Polymer nanocomposites from modified clays," *Prog. Polym. Sci.*, pp. 1–61, 2015.
- [114] S. Sadeghi, A. Z. Moghaddam, and M. Massinaei, "Novel tunable composites based on bentonite and modified tragacanth gum for removal of acid dyes from aqueous solutions," *Rsc Adv.*, vol. 5, no. 69, pp. 55731–55745, 2015.
- [115] Z. Huang et al., "Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 202, pp. 266–276, 2017.
- [116] M. L. F. A. De Castro, M. L. B. Abad, D. A. G. Sumalinog, R. R. M. Abarca, P. Paoprasert, and M. D. G. de Luna, "Adsorption of Methylene Blue dye and Cu(II) ions on EDTA–modified bentonite: Isotherm, kinetics and thermodynamic studies," *Sustain. Environ. Res.*, pp. 1–9, 2018.
- [117] S. Sahnoun, M. Boutahala, C. Tiar, and A. Kahoul, "Adsorption of tartrazine from an aqueous solution by octadecyltrimethylammonium bromide-modified bentonite: Kinetics and isotherm modeling," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 21, no. 3–4, pp. 391–398, 2018.

- [118] B. S. Stromer, B. Woodbury, and C. F. Williams, “Tylosin sorption to diatomaceous earth described by Langmuir isotherm and Freundlich isotherm models,” *Chemosphere*, vol. 193, pp. 912–920, 2018.
- [119] M. Toor and B. Jin, “Adsorption characteristics , isotherm , kinetics , and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye,” *Chem. Eng. J.*, vol. 187, pp. 79–88, 2012.
- [120] B. Subramanyam and A. Das, “Study of the adsorption of phenol by two soils based on kinetic and isotherm modeling analyses,” *Desalination*, vol. 249, no. 3, pp. 914–921, 2009.
- [121] Z. Aksu, A. İ. Tatlı, and Ö. Tunç, “A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters,” *Chem. Eng. J.*, vol. 142, no. 1, pp. 23–39, Aug. 2008.
- [122] L. Zheng, Z. Dang, X. Yi, and H. Zhang, “Equilibrium and kinetic studies of adsorption of Cd(II) from aqueous solution using modified corn stalk,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 176, no. 1–3, pp. 650–656, 2010.
- [123] Lagergren, *Zur theorie der sogenanntes adsorption geloster stoffe*. 1898.
- [124] S. Castro et al., “Estudio del equilibrio y cinética de adsorción de Cd (II), Ni (II) y Cr (VI) usando Quitosano y Quitosano modificado con cobre,” *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, vol. 26, no. 6, pp. 444–449, 2013.

[125] Y. S. Ho and G. McKay, "Kinetic Model for Lead(II) Sorption on to Peat," *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 4, pp. 243–255, Apr. 1998.

APENDICE I

DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CEC).

1.- Titulación por yodométrica de la Bent Na.

Cálculos del CEC:

Arcilla masada = 0,115 g

Volumen gastado de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (0,01 M) = 4,4 mL (solución diluida).

Volumen real gastado de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

$(0,01 \text{ M } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 4,4 \text{ mL})/0,1 \text{ M} = 0,44 \text{ mL}$

En la titulación:

$(0,1 \text{ M } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 0,44 \text{ mL})/10 \text{ mL} = 4,4 \times 10^{-3} \text{ M } \text{Cu}(\text{EDA})_2^{+2}$

$(4,4 \times 10^{-3} \text{ moles de } \text{Cu}(\text{EDA})_2^{+2} \times 10 \text{ mL})/1000 \text{ mL} = 4,4 \times 10^{-5} \text{ moles de } \text{Cu}(\text{EDA})_2^{+2}$

Moles de Cu^{+2} de intercambio = $1,04 \times 10^{-4}$ moles de $\text{Cu}^{+2}_{\text{iniciales}} - 4,4 \times 10^{-5}$ moles de Cu^{+2}
finales

$= 6 \times 10^{-5}$

$$\text{Moles de Na}^+ = (6 \times 10^{-5} \text{ moles de Cu}^{+2} \times 2 \text{ moles Na}^+)/1 \text{ mol Cu}^{+2} = 1,2 \times 10^{-4}$$

$$\text{Gramos de Na}^+ = (1,2 \times 10^{-4} \text{ moles de Na}^+ \times 23 \text{ g})/1 \text{ mol de Na}^+ = 2,76 \times 10^{-3} \text{ g} = 2,76 \text{ mg.}$$

$$\text{meq Na}^+ = 2,76 \text{ mg Na}^+/23 \text{ mg/meq} = 0,12 \text{ meq}$$

$$\text{meq de Na}^+/100 \text{ g de bentonita} = (0,120 \text{ meq} \times 100 \text{ g de bentonita})/0,115 \text{ g utilizados}$$

$$= 104 \text{ meq}/100 \text{ g de bentonita}$$

APENDICE II

1.- Distancia interlaminar.

Las distancias interlaminares de los nanocompositos se determinaron utilizando la ley de Bragg en el plano de reflexión (*00l*) a ángulos 2θ .

Ley de Bragg:

$$d = \frac{\lambda}{2\text{Sen}\theta}$$

d = Distancia interlaminar (Å).

λ = Longitud de onda de radiación de los rayos X (Cu K_{α} =1,54 Å).

θ = Posición angular del pico máximo.

2.- Espacio interlaminar libre.

Los espacios interlaminares libres de los nanocompositos se obtuvieron restándoles a las distancias interlaminares, determinadas de los patrones de rayos x, el grosor de una lámina de arcilla que corresponde a 9,6 Å.

$$\text{Espacio interlaminar libre} = \text{Distancia interlaminar} - 9,6\text{Å}$$

3.- Tamaño medio de partícula.

El tamaño medio de partícula de los nanocompositos se determinó utilizando el método de Debye Scherrer.

Método de Debye Scherrer:

$$t = \frac{k\lambda}{B \cos \theta_B}$$

t= Espesor de la partícula en la dirección perpendicular al plano que origina el pico de difracción.

B= Ancho del pico de difracción a la mitad de la máxima intensidad medido en radianes.

λ = Longitud de onda de radiación de los rayos X (Cu K_{α} =1,54 Å).

θ_B = Posición angular del pico máximo.

k= Factor de forma (1).

4.- Número de láminas de bentonita por grano.

Considerando el tamaño medio de partícula y la distancia interlamina de la Bent Na se estableció, teóricamente, el número láminas por grano mediante la siguiente ecuación.

$$\text{Número de láminas} = \frac{\text{Tamaño medio de partícula}}{\text{Distancia interlamina}}$$

APENDICE III

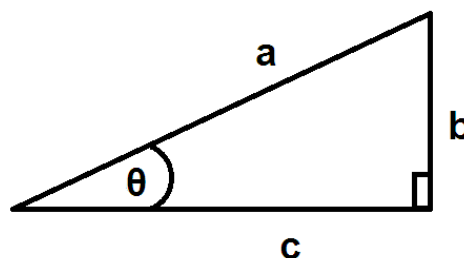
1.- Dimensiones de las moléculas utilizadas.

Tabla 1.- Diámetro del grupo cabeza y longitud de la cadena hidrocarbonadas de los surfactantes catiónicos, neutros y alquilaminosiloxanos.

| Molécula | Diámetro cabeza (Å) | Longitud de la cadena (Å) | Longitud total (Å) |
|----------|---------------------|---------------------------|--------------------|
| CTAB | 5,1 | 22,8 | 27,9 |
| OTAB | 5,1 | 27,4 | 32,5 |
| HDA | 2,5 | 22,8 | 25,3 |
| ODA | 2,5 | 25,9 | 28,4 |
| APTES | 7,3 | 4,00 | 11,3 |

2.- Determinación geométrica del ángulo de inclinación.

$$\text{Sen}^{-1}(\theta) = \frac{b}{a}$$



θ =Ángulo de inclinación.

b=Espacio interlaminar libre.

a= Largo total de la molécula.

APENDICE IV

1.- Estequiometrías asignadas para el nanocomposito bi-funcionalizado Bent CTAA/APTES según tipo de injerto: monodentado (T¹), bidentado (T²) y tridentado (T³).

Tabla 1.- Análisis elemental y estequiometrías asignadas para nanocompositos Bent CTA/APTES intercalada, injerto T¹, T² y T³.

| Compuesto (Razón intercalación) | Valores Teóricos en % (Resultados experimentales en %) | | | Asignación Estequiométrica |
|--|---|----------------|------------------|--|
| | N | C | H | |
| Bent CTA/APTES (Intercalada C ₉ H ₂₃ N) | 0,800 (0,800) | 13,0 (13,0) | 2,40 (2,40) | Bent ₁ (CTA) _{0,37} (APTES) _{0,26} -H ₂ O (déficit de hidrógenos) |
| | 1,21 (1,22) | 2,71 (2,74) | 0,689 (2,01) | |
| Bent CTA/APTES (T ¹) (C ₇ H ₁₈ N) | 0,800 (0,800) | 13,0 (13,0) | 2,40 (2,40) | Bent ₁ (CTA) _{0,37} (APTES) _{0,29} -H ₂ O (déficit de hidrógenos) |
| | 1,21 (1,20) | 2,71 (2,70) | 0,689 (1,55) | |
| Bent CTA/APTES (T ²) (C ₅ H ₁₃ N) | 0,800 (0,800) | 13,0 (13,0) | 2,40 (2,40) | Bent ₁ (CTA) _{0,37} (APTES) _{0,32} -H ₂ O (déficit de hidrógenos) |
| | 1,21 (1,12) | 2,71 (2,66) | 0,689 (1,10) | |
| Bent CTA/APTES (T ³) (C ₃ H ₈ N) | 0,800 (0,800) | 13,0 (13,0) | 2,40 (2,40) | Bent ₁ (CTA) _{0,37} (APTES) _{0,36} 0,01 H ₂ O |
| | 1,21 (1,21) | 2,71 (2,71) | 0,689 (0,690) | |

APENDICE V

1.- Procedimiento experimental para la comparación de la Bent CTA y Cloisite 20A como adsorbente del colorante aniónico rojo Congo.

Se toman 10 mL de una solución de rojo Congo 400 mg/L luego se le adicionan 10 mg del nanocomposito comercial cloisite 20A previamente dispersadas en 100 μ L de etanol. Se agita durante 24 horas y posteriormente se mide la adsorción mediante espectroscopía de UV-visible.

La concentración inicial de colorante rojo Congo corresponde a una absorbancia de 19,3405 en el punto máximo de absorción cercano a los 497 nm.

Experimento con etanol.

Los resultados porcentuales de adsorción para la cloisita 20A dispersada en 100 μ L etanol:

Cloisite 20A 1= 15,0652 absorbancia

Cloisite 20A 2= 15,7133 absorbancia

Cloisite 20A 3= 16,3275 absorbancia

Promedio de absorbancia = 15,8084

Porcentaje de adsorción de rojo Congo= 18,3%

Experimento sin etanol.

Los resultados porcentuales de adsorción para la Cloisite 20A sin dispersar en etanol:

Cloisite 20A 1= 17,1971 absorbancia

Cloisite 20A 2= 17,4088 absorbancia

Cloisite 20A 3= 16,9940 absorbancia

Promedio de absorbancia= 17,2000

Porcentaje de adsorción de rojo Congo= 11,1%