

# INVESTIGACIÓN DE ORGANOARCILLAS A BASE DE MEZCLAS DE AMINAS

Irina Tapia Toral<sup>1</sup>, Priscila Abeiga Vera<sup>2</sup>, Jonathan Pérez Correa<sup>3</sup>, Andrés Rigail Cedeño<sup>4</sup>.

<sup>1</sup>Ingeniera Química 2011. e-mail: [irtapia@espol.edu.ec](mailto:irtapia@espol.edu.ec)

<sup>2</sup>Ingeniera Química 2011. e-mail: [pabeiga@espol.edu.ec](mailto:pabeiga@espol.edu.ec)

<sup>3</sup>Ingeniero Químico 2011. e-mail: [jonmpere@espol.edu.ec](mailto:jonmpere@espol.edu.ec)

<sup>4</sup> Director de Tesis. Ingeniero Mecánico, ESPOL, 1997, M.Sc. Materials Science, especialización en Polímeros, University of Connecticut, 2003, Profesor de la ESPOL desde 2003. e-mail: [arigail@espol.edu.ec](mailto:arigail@espol.edu.ec)

## Resumen

La metodología para la obtención de las nanoarcillas empleadas en esta investigación, se basó en la realización de dos tipos de métodos: en húmedo y en seco, a 1, 5 y 10 CEC, aplicando carboxilato de amino (RM-210) y amino alcohol (RM-420) como surfactantes. Las nanoarcillas empleadas en esta investigación fueron las Cloisite Na, Cloisite 20A y la Cloisite 30B, todas son nanoarcillas de tipo montmorillonita. El objetivo de esta investigación es analizar y caracterizar las nanoarcillas obtenidas mediante el tratamiento con los surfactantes, para determinar los mejores resultados de las nanoarcillas; tales como cambios de estructura y aumento en el espacio basal.

En la Cloisite Na se dio intercambio catiónico con el surfactante carboxilato amino e intercalación con el amino alcohol, debido a que el tamaño de las moléculas de los surfactantes o modificadores orgánicos son pequeñas, al ocurrir el intercambio no se obtuvo un incremento significativo en el espacio basal tanto en el método seco como en el húmedo. El análisis de XRD del método húmedo mostró un espacio basal de 13.929Å en 10CEC, respecto a 11.7Å de la Cloisite pura. En la espectrometría del FTIR, se pudieron observar los posibles compuestos formados al momento del intercambio catiónico. Los resultados obtenidos en el análisis de XRD, mostraron que la Cloisite 20A obtuvo los mejores resultados con el surfactante carboxilato de amino en el método húmedo, indicando un aumento basal de 22.60Å a 34.79Å, de la Cloisite 20A a la Cloisite tratada a 1CEC respectivamente. Con el surfactante amino alcohol se obtuvieron resultados menos significativos en comparación con el surfactante carboxilato amino. Los resultados de la Cloisite 30B obtenidos en el XRD, en el método húmedo con carboxilato amino fueron a 1 y 5 CEC de 17.47Å, 17.89Å respectivamente en comparación con la cloisite 30B de 17.25Å. Este ligero aumento se lo corroboró con el análisis de TGA al tener la presencia de aumento de temperatura de 397.50°C de la cloisite 30B, a 415.8°C, 417.37°C a 1 y 5 CEC; mostrando con esto que se obtuvo una pequeña afinidad entre el surfactante CA y el alquilamonio de la organoarcilla indicando una absorción parcial a pesar de no aumentar el espacio basal significativamente.

**Palabras claves:** Nanoarcillas, espacio basal, CEC, XRD, FTIR, TGA, SEM, RM-210, RM-420.

## Abstract

The methodology for obtaining the nanoclay used in this research, based on the application of two types of methods one wet and one dry, using amino carboxylate and aminoalcohol as surfactants. The nanoclays used in this study were the clays Cloisite Na, Cloisite 20A and Cloisite 30B, they are all type montmorillonite clays. The objective of this research is to analyze and characterize the nanoclay obtained by treatment with surfactants, to determine the best results of the nanoclay such as changes in structure and basal spacing increased.

In the Cloisite Na cation exchange occurred with surfactant carboxilato amine and intercalation with amine alcohol. Because of the size of the molecules of surfactants or organic modifiers are small, the exchange occurred; do not get a significant increase in basal area in both the dry and in the wet method. XRD analysis of the wet method showed a basal area of 14.929Å to 10CEC, compared to 11.7Å of the pure Cloisite. In the FTIR spectroscopy was able to observe the possible compounds formed when the cation exchange. The results of XRD analysis showed that the Cloisite 20A obtained the best results with the amino carboxylate surfactant in the wet method, indicating a basal increase of 22.60 to 34.79Å, comparing the Cloisite-washed with Cloisite 1CEC respectively. With the carboxylate amine surfactant results were less significant compared to the amine alcohol. The results obtained from XRD Cloisite 30B in wet method with carboxilato amine was shown data from 1 and 5 CEC of 17.47Å, 17.89Å comparing to cloisite 30B (17.25Å). This minimum increase is supported by TGA with the temperature changing 415.8°C, 417.37°C from 1 y 5 CEC; showing that there was an interaction between the carboxilato and cloisite 30B, in spite of there was not an basal spacing increase, whereas was a partial intercalation.

**Keywords:** Nanoclays, basal spacing, CEC, XRD, FTIR, TGA, SEM, RM-210, RM-420.

## 1. Introducción

Se han llevado a cabo varias investigaciones de nanoarcillas modificadas con surfactantes orgánicos aniónicas y catiónicas pero existen pocas investigaciones con compuestos mixtos y neutros, como lo son el carboxilato de amino y el amino alcohol respectivamente.

El principal objetivo de esta investigación es mejorar las propiedades de las nanoarcillas mediante la adición de surfactantes o inhibidores de corrosión que poseen compuestos amina en su estructura, por medio de dos tipos de tratamiento, los cuales tienen como finalidad realizar un intercambio y/o intercalación entre las placas de las nanoarcillas. Con esta investigación se busca aportar en el desarrollo de nuevas aplicaciones de las nanoarcillas en la industria para mejorar su tecnología.

Una vez realizado el tratamiento de las arcillas y determinado sus caracterizaciones, los análisis obtenidos nos permitirán evaluar cual es la mejor a ser tratada con los dos tipos de surfactantes para obtener los mejores resultados, lo que permitirá tener bases para futuras investigaciones como por ejemplo en aditivos para pinturas anticorrosivas.

## 2. Parte experimental

### 2.1 Materiales, reactivos y equipos.

Los reactivos y materiales necesarios para fabricar las organoarcillas a base de mezclas de aminas son: Nanoarcilla Cloisite Na, es una arcilla natural tipo montmorillonita sin modificar. Nanoarcilla Cloisite 20A, es una arcilla natural tipo montmorillonita modificada con una Sal de Amonio Cuaternario (2M2HT, dimethyl, dihydrogenated tallow, Amonio cuaternario). Nanoarcilla Cloisite 30B, es una arcilla natural tipo montmorillonita modificada con una Sal de Amonio Cuaternario (2MT2EtOT, methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, Amonio cuaternario). Surfactante Carboxilato de amina (RM210), Surfactante Amino alcohol (RM420). Acetona, solvente orgánico. Xileno, solvente orgánico. Metanol, solvente orgánico. Nitrato de plata, compuesto inorgánico empleado para la determinación de cloruros. Etanol, solvente orgánico. Agua desionizada. Acido clorhídrico, acido inorgánico. Desecante sílica gel.

Los equipos y accesorios necesarios para fabricar las organoarcillas a base de mezclas de aminas son: Vasos de precipitación, marca Boeco, resistente hasta 90°C. Cajas Petri, de plástico redondas. Higrómetro digital. Balanza Analítica Digital, marca Sartorius modelo CP4201 con una capacidad de carga máxima de 4200 g. y una precisión de +/- 0.1 gr. Agitador magnetico, marca Cole Parmer, con una placa metálica de base que calienta mediante un controlador con un rango de 30°C a 380°C, y cuya velocidad es controlada en un rango de 60 rpm a 1200 rpm. Agitador Ultrasonido, equipo que genera ondas de baja presión dentro de líquidos para ser mezclados. Espátulas. Desecador, con capacidad para 10 Litros, utilizado para almacenar las muestras obtenidas que necesitan ser secados o mantenidos en ambiente completamente secos. Difractómetro de rayos X, modelo XPERT-PRO. Analizador térmico gravimétrico. Espectrómetro Infrarrojo transformadas de Fourier marca Perkin-Elmer modelo Spectrum One. Microscopio electrónico de barrido.

## 2.2 Proceso de preparación de nanoarcillas.

Las nanoarcillas Cloisite 20A y Cloisite 30B poseen cloro en su estructura, estas fueron lavadas con una solución de agua – alcohol 1:1 empleando nitrato de plata para la determinación del cloro.

En la realización de método seco se pesaron 1 gr de cada nanoarcilla y se agregó la cantidad correspondiente de surfactante carboxilato de amino para las concentraciones de 1, 5 y 10 CEC. Estas fueron llevadas a un mortero donde fueron molidas vigorosamente por 10 minutos, luego fueron almacenadas en cajas petri.

Para la realización del método húmedo tanto con carboxilato de amino como en el amino alcohol, se peso 10 gr de la Cloisite Na, Cloisite 20A y Cloisite 30B y se las mezcló con los solventes metanol, xileno y acetona respectivamente. Estos fueron agitados a 600 rpm por 2 horas.

Las nanoarcillas fueron llevadas al equipo ultrasonido por media hora para mejorar la dispersión de las moléculas.

Seguido de la adición del surfactante siendo:

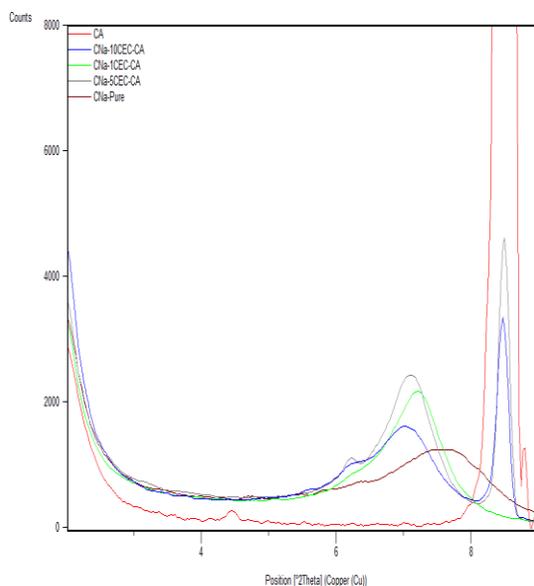
- Para el Surfactante carboxilato de amino se agregó la cantidad correspondiente para las concentraciones de 1, 5 y 10 CEC y se las llevo a agitación a 600 rpm en un intervalo de 3 – 4 horas.
- Para el Surfactante amino alcohol se agregó la cantidad correspondiente para las concentraciones de 1, 5 y 10 CEC y se las llevo a agitación a 600 rpm en un intervalo de 3 – 4 horas, este método fue empleado solo en las cloisite 20A y cloisite 30B.
- Para el proceso de obtención del tratamiento con amino alcohol con la cloisite Na se preparo 1lt de solución HCl y se la mezcló con la cantidad correspondiente de surfactante para 1, 5 y 10 CEC. (La cantidad de HCl varia con la concentración de surfactante). Esta mezcla se la llevó a agitación hasta mantener un pH constante, luego la arcilla es añadida y se mantiene la agitación por 3 – 4 horas.
- Una vez terminado el proceso de intercambio y/o intercalación, las nanoarcillas fueron puestas a secar en estufa hasta la eliminación completa de los solventes, luego fueron molidas en mortero hasta obtener una granulometría deseada y guardadas en un desecador.

## 3. Resultados

### 3.1 Cloisite Na

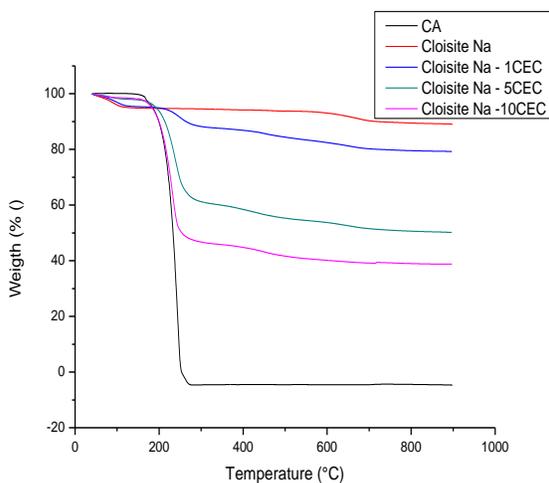
En el método seco con carboxilato de amino, la cloisite no presentó cambios significativos, sin embargo información de TGA, FTIR y EDX– SEM confirmarían un intercambio catiónico de la cloisite con el surfactante.

En el método húmedo con carboxilato de amino se obtiene los mejores resultados con la cloisite Na observando un aumento de 11.7Å a 13.93Å, esto se debió a un intercambio catiónico.

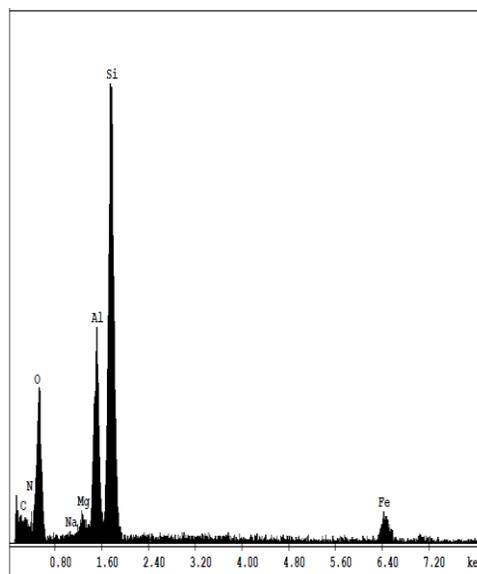


**Figura 1.** XRD Cloisite Na, 1 cec/ 5 cec/ 10 CEC (CA húmedo) en el rango de 2 a 9° (2θ).

El análisis de TGA indicó un aumento en las temperaturas de descomposición de la arcilla, análisis de EDX-SEM confirmó la presencia del surfactante.



**Figura 2.** Curvas de descomposición térmica Cloisite Na, 1cec / 5cec / 10CEC (CA húmedo).



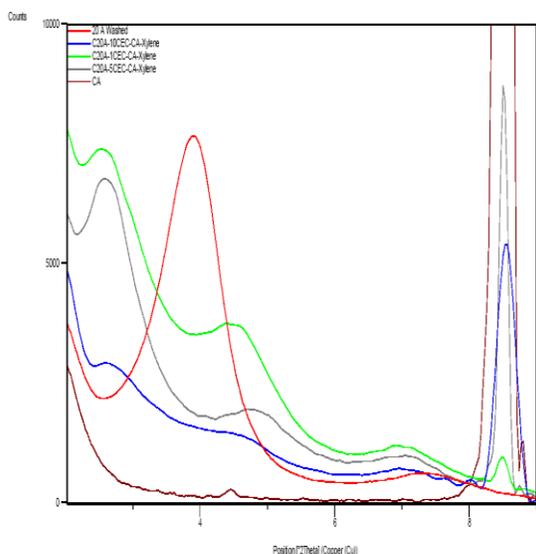
**Figura 3.** EDX-SEM Cloisite Na (CA húmedo)

En el método húmedo con amino alcohol se obtuvieron resultados menores a los obtenidos con carboxilato de amino, sin embargo los datos de FTIR indican la presencia de nuevos grupos funcionales.

### 3.2 Cloisite 20A

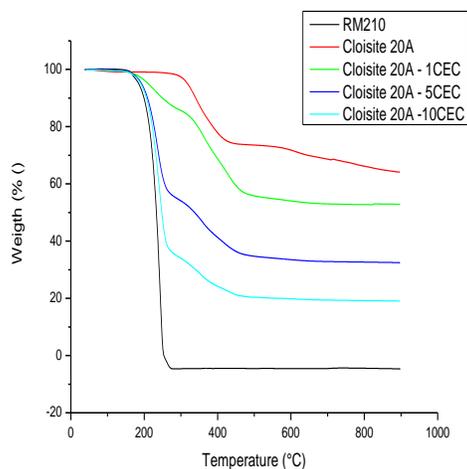
En el tratamiento seco aplicado en la cloisite en los análisis de XRD se observó una disminución del espacio interlaminar, sin embargo existe una ligera interacción en zonas de mayor espaciamiento.

El método húmedo con el carboxilato de amino se obtuvo muy buenos resultados, el análisis de XRD muestra un aumento de 22,6Å a 34,79Å.

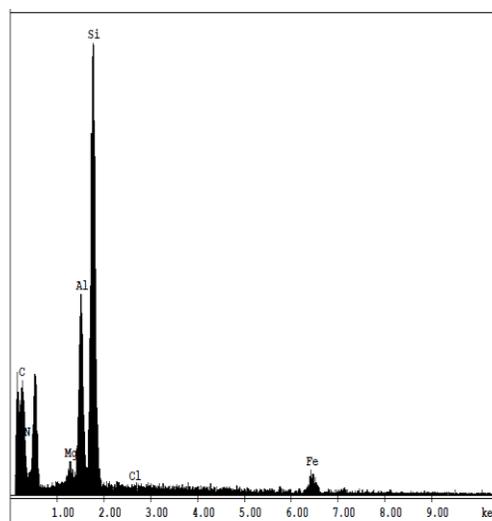


**Figura 4.** XRD Cloisite 20A, 1 cec / 5 cec / 10 CEC (CA húmedo) en el rango de 2 a 9° (2θ).

Datos obtenidos de TGA nos señalan un considerable aumento en la temperatura de descomposición de la nanoarcilla lo que dan indicios de que si existió una intercalación.



**Figura 5.** Curvas de descomposición térmica Cloisite 20A, 1cec/ 5cec/ 10CEC (CA seco)



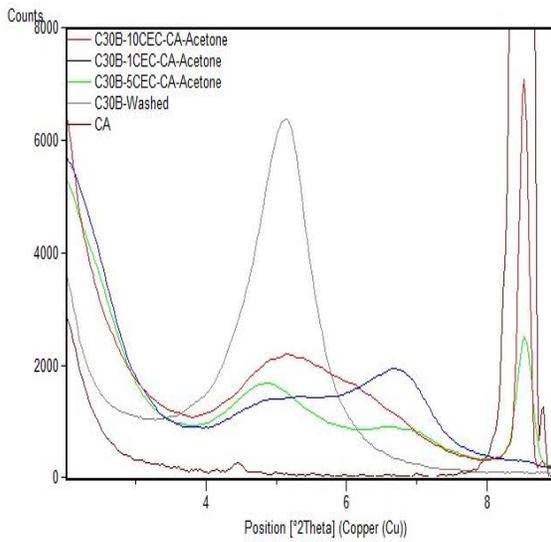
**Figura 6.** EDX-SEM Cloisite 20A (CA húmedo)

Datos del FTIR indicaron variaciones en las longitudes de onda de los grupos estructurales de la arcilla. EDX-SEM confirman la presencia del surfactante.

### 3.3 Cloisite 30B

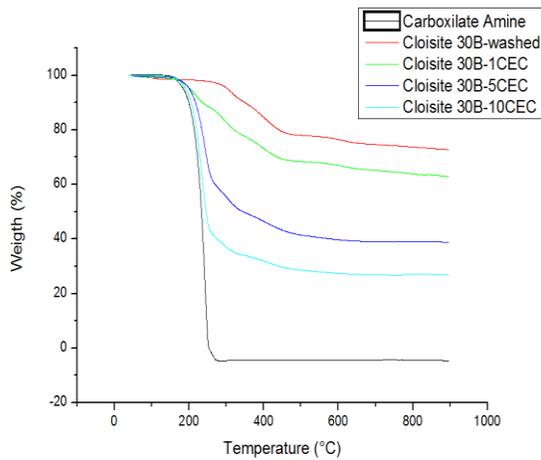
El método seco con el carboxilato de amino no se evidencia cambio alguno en el espacio interlaminar de la nanoarcilla. Los análisis de TGA muestran resultados similares.

Las cloisites 30B tratadas en el método húmedo con carboxilato de amino a 1, 5 y 10 CEC mostraron picos de 17.47, 17.89 y 17.23Å respectivamente, en comparación con la cloisite 30B (17.25Å). Se formaron otros picos desplazados hacia ángulos mayores lo que podría significar una interacción entre las moléculas de la cloisite 30B y el carboxilato de amino en medio húmedo. Mostrando así el pico más alto alrededor de 17.89Å, a pesar de que no existió un aumento significativo en el espacio basal.



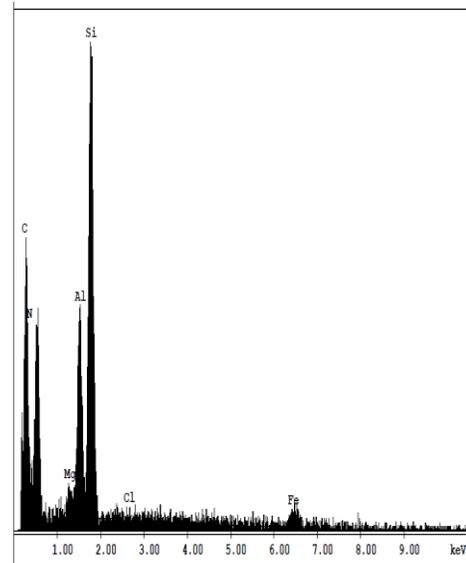
**Figura 7.** XRD - Cloisite 30B, 1cec/ 5cec/ 10 CEC (CA húmedo) en el rango de 2 a 9°(2 θ)

Datos del TGA se obtuvo que la temperatura de descomposición en el área de surfactante el cual presentó una mínima variación en el de aumento de temperatura.



**Figura 8.** Curvas de descomposición térmica Cloisite 30B, 1cec/ 5cec/ 10 CEC (CA húmedo)

Este ligero aumento se lo corroboró con el análisis de TGA al tener la presencia de aumento de temperatura de 397.50°C de la cloisite 30B, a 415.8 y 417.37°C a 1 y 5 CEC respectivamente, indicando con esto que se obtuvo una pequeña afinidad entre el surfactante CA y el alquilamonio de la organoarcilla



**Figura 9.** EDX-SEM Cloisite 30B (CA húmedo)

Datos en el FTIR no mostraron cambios significativos en las longitudes de onda de los grupos funcionales. El análisis EDX - SEM identificó la eliminación de cloruros en las cloisite 30B al realizar el procedimiento de lavado, así como también la presencia y aumento ligero de surfactante.

## 4. Conclusiones

La cloisite Na tuvo un intercambio catiónico con el surfactante carboxilato de amina, mientras que ocurre una ligera intercalación con el amino alcohol, esto se refleja en el aumento de su espacio basal que se evidencia en los tratamientos dados. Los análisis de TGA indicaron un ligero aumento en las temperaturas de degradación, el FTIR dan indicios de un ligero cambio en la estructura de la arcilla. El análisis de EDX–SEM muestra la desaparición del Na y la aparición de carbonos y nitrógenos lo que confirman la teoría inicial de un intercambio.

La cloisite 20A debido a su estructura es complicado que pueda realizar un intercambio por lo cual se obtuvo una intercalación, en el método húmedo con RM210 se observa mediante XRD un gran aumento en el espacio basal de la arcilla, efectos similares pero en menor proporción se observan con el RM420. Los análisis de TGA indican aumentos considerables en la temperatura de degradación de la cloisite, análisis de FTIR indican cambios en la estructura de la arcilla y datos de EDX – SEM nos indican la presencia de surfactantes dentro de la arcilla así como la ausencia de cloro el cual fue eliminado.

La cloisite 30B no evidencia cambios en el método seco en los análisis realizados. En el método húmedo presentó variaciones como el ligero aumento en el espacio basal a 5 CEC con carboxilato de amina, esto sugiere una variación cristalina de su estructura. Análisis de TGA se presentó un ligero aumento en la temperatura de degradación lo cual sugiere que existió una parcial intercalación y que también el surfactante se queda en los exteriores. Se evidenció la ausencia de cloro en la arcilla.

Para futuras investigaciones se concluye que las cloisites Na y 20A son las óptimas para usarlas como por ejemplo en aditivos en pinturas.

## 5. Agradecimientos

Nuestro agradecimiento al personal del LEMAT y a los que conforman el área CIDNA por su ayuda y confianza.

## 6. Referencias

- [1] Apolo A., Optimización de una metodología para modificar a nivel nanomolecular las propiedades de las arcillas tipo montmorillonita, 2009
- [2] AGUILAR E, Evaluación de Pinturas Anticorrosivas de Nanocompuestos a base de Resinas Epóxicas y Nanoarcillas, (Tesis, Facultad De Ingeniería Mecánica y Ciencias de la Producción, ESPOL), Ecuador, 2006.
- [3] S Yoshimoto, F Ohashi, T Kameyama. X-Ray diffraction studies of intercalation compound prepared from aniline salts and montmorillonite by a mecanochemical processing. Solid State Communication 136, 251-256, 2005
- [4] H. He, Y. Ma, J Zhu, P Yuan, Y Qing Organoclays prepared from montmorillonites with different cation Exchange capacity and surfactant configuration. Applied Clay Science 48, 67-72 , 2010
- [5] D. Merinska, Z Malac, M Pospisil, Z Weiss, M Chmielova, P. CApkova, J. Simonik. Polymer/Clay nanocomposites based on MMT/ODA intercalates. Composites Interfaces, 9 (6), 529-549, 2002
- [6] Y Xi, R Frost, H He, T Klopogge and T Bostrom, Modificatin of Wyoming Montmorillonite Surface Using a Cationic Surfactant. Langmuir, 21, 8675-8680, 2005
- [7] Manais E, Origins of the Materials Properties enhancements in Polymer/clay nanocomposite, 2002
- [8] Quarmley J, Rossi A. Nanoclays: opportunities in polymer compounds, Revista: Industrial Minerals