

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

**Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la
Producción**

“Modificación a nivel nanomolecular de las propiedades de las arcillas pertenecientes al Grupo Ancon de la Península de Santa Elena (PSE).”

TESIS DE GRADO

Previo a la obtención del Título de:

INGENIERO MECÁNICO

Presentada por:

César Rodrigo Perugachi Benalcázar

GUAYAQUIL – ECUADOR

Año: 2006

AGRADECIMIENTO

Un agradecimiento especial a mí querida y estimada Directora de tesis, Cecilia Paredes V., Ph.D, por su asesoramiento científico y estímulo para seguir creciendo intelectualmente. A todas las personas que colaboraron de buena voluntad en el trabajo de campo y de laboratorio, y en las observaciones críticas al trabajo.

DEDICATORIA

A DIOS por darme la vida y permitirme llegar a este momento tan especial en mi vida.

A MI ESPOSA y a mi hija por su comprensión al tiempo dedicado a este trabajo.

A MIS PADRES por haber tenido la inmensa paciencia de esperar este gran momento, por educarme, quererme y apoyarme en todo lo necesario para culminar mis objetivos.

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

Ing. Eduardo Rivadeneira P.
DECANO DE LA FIMCP
PRESIDENTE

Cecilia Paredes V., Ph.D.
DIRECTORA DE TESIS

Ing. Andres Rigail C.
VOCAL

Ing. Mauricio Cornejo M.
VOCAL

DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido de esta Tesis de Grado, me corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL”

(Reglamento de Graduación de la ESPOL)

César R. Perugachi Benalcázar.

RESUMEN

Las arcillas cálcicas encontradas en las formaciones geológicas de la Península de Santa Elena (PSE) no han sido mayormente industrializadas desaprovechando, de esta manera, los recursos mineros no metálicos. Por otro lado, el desconocimiento de las características de estas arcillas y, el hecho de que sean cálcicas limitan sus aplicaciones perdiendo el desarrollo potencial de esta actividad que ayudaría en el aspecto socio-económico de la zona.

El fin que persigue este trabajo es de carácter Ingenieril que busca desarrollar arcillas, modificada su propiedad hidrofílica y organofóbica a nivel nanométrico, las cuales también son denominadas nanoarcillas, para generar posibles aplicaciones.

Actualmente muchos minerales inorgánicos como las arcillas han sido usados en aplicaciones ingenieriles, incluso algunos investigadores han presentado varias aplicaciones de las arcillas modificadas para el campo industrial tales como control reológico de pinturas, membranas, sensores y principalmente para la obtención de nanocompuestos con polímeros que

llaman la atención de inversionistas para encontrar aplicaciones a nuevos mercados y así desarrollarlos. En la elaboración de arcillas modificadas, no hay datos que indiquen estudios que se hayan realizado en la Costa Ecuatoriana en donde el resultado a esperar es, además de tener una arcilla modificada, mostrar la utilidad de sus mismas arcillas.

Metodológicamente se utilizará arcillas pertenecientes al Grupo Ancón de la para la obtención de nanoarcillas mediante la recuperación de la fracción arcilla hasta eliminar todo el material no arcilloso, seguido de un proceso de intercambio, del catión calcio por el sodio, hasta obtener mayormente montmorillonita. Posteriormente, se pretende obtener la nanoarcilla mediante la modificación a nivel nanométrico intercambiando el ión Na^+ por iones orgánicos convirtiéndolas, de esta manera, de arcillas organofóbicas (hidrofílicas) en arcillas organofílicas (hidrofóbicas) para hacerla compatible muchos mas materiales orgánicos. Una vez obtenida la nanoarcilla finalmente se procederá a caracterizarla.

Este proyecto se enfocará en desarrollar las nanoarcillas y sugerir su uso en nuevas aplicaciones que fomenten la producción y explotación de nuestros recursos naturales.

ÍNDICE GENERAL

	Página
RESUMEN.....	II
ÍNDICE GENERAL.....	III
ABREVIATURAS.....	IV
SIMBOLOGIA.....	V
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VI
ÍNDICE DE TABLAS.....	VII
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1	
1. INFORMACIÓN GENERAL	3
1.1 Antecedentes y justificación.....	3
1.2 Planteamiento del problema.....	7
1.3 Objetivos.....	9
1.3.1 Objetivo General.....	9
1.3.2 Objetivo Específicos.....	9
1.4 Metodología utilizada.....	9
1.4.1 Trabajo de Campo.....	10

1.4.1.1	Recolección de muestras.....	10
1.4.2	Trabajo de laboratorio.....	11
1.4.2.1	Preparación de las muestras.....	12
1.4.2.2	Equipos, materiales e insumos analíticos.....	14
1.4.2.3	Metodología de Análisis.....	19
CAPÍTULO 2		
2.	ESTADO DEL ARTE DE LAS NANOARCILLAS.....	26
2.1	Generalidades.....	26
2.1.1	Montmorillonita.....	31
2.1.2	Modificadores Orgánicos.....	37
2.1.3	Nanoarcillas.....	39
	Aplicación de nanoarcillas a matrices poliméricas y pinturas.....	43
2.2	Otras aplicaciones de las nanoarcillas.....	47
2.3	Nanoarcillas en el Ecuador.....	48
CAPÍTULO 3		
3.	PROCESO PARA PREPARACION DE NANOARCILLAS	51
3.1	Obtención de la fracción arcilla.....	51
3.1.1	Eliminación de la materia orgánica.....	52
3.1.2	Eliminación de carbonatos.....	55

3.1.3 Recuperación fracción arcilla.....	57
3.2 Obtención de la Montmorillonita.....	62
3.2.1 Intercambio Catiónico.....	62
3.2.2 Purificación de Montmorillonita.....	66
3.3 Preparación de nanoarcillas.....	67

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS Y DISCUSION DE LA CARACTERIZACION.....	70
4.1 Análisis granulométrico.....	72
4.2 Difracción de rayos X.....	72
4.2.1 Difracción de rayos X en fracción arcilla cálcica.....	73
4.2.2 Difracción de rayos X en fracción arcilla sódica.....	74
4.2.3 Difracción de rayos X en arcillas modificada a nivel nanomolecular con sales de alquilomonio.....	78
4.3 Capacidad de Intercambio Catiónico (CEC), Análisis de superficie específica y porcentaje de Montmorillonita.....	80
4.4 Análisis Térmico Gravimétrico y Térmico Diferencial	80
4.5 Análisis por Espectroscopia por Infrarrojo.....	84
4.6 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	87

CAPÍTULO 5

5. DISCUSION DE RESULTADOS.....	88
5.1 Conclusiones y Recomendaciones.....	89

APENDICE.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

ABREVIATURAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
ATD	Curvas térmicas diferenciales
ATG	Curvas Térmicas Gravimétricas
B.E.T.	Brunauer, Emmett y Teller
CEC	Capacidad de intercambio Catiónico
CIAP	Centro de Investigaciones Aplicadas de Polímeros
DEGEO	Departamento de Geología.
EPN	Universidad Politécnica Nacional
EPSA	Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales de la Politécnica de Alcoy
ETSI Minas	Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Minas
FIMCP	Facultad de Ingeniería Mecánica y Ciencias de la Producción
GA-1	Muestra 1 del Grupo Ancon.
GPS	Sistema de posicionamiento global
HTM8-MS	Dehydrogenated Tallow, 2e-thylhexyl quaternary ammonium
LUDA	Laboratorio de la Universidad de Azuay
MBI	Índice de azul de metileno
msnm	Metros sobre el nivel del mar
N2	Nitrógeno líquido.
PSE	Península de Santa Elena
rpm	Revoluciones por minuto
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
UDA	Universidad del Azuay
UFOP	Universidad Federal de Ouro Preto
UPM	Universidad Politécnica de Madrid
UTM	marcador de traslación universal
VAC	Voltiamperios.
VLIR	Conjunto de Universidades Flamencas
Vol.	Volumen

SIMBOLOGÍA

Å	Amstrong
AgNO ₃	Nitrato de Sodio
Al ⁺³	Ion de Aluminio
Ca ⁺²	Ion de Calcio
CaCO ₃	Carbonato de Calcio
CaO	Óxido de Calcio
cm ⁻¹	inversa de centímetros
cm ³	Centímetros cúbicos
CO ₂	Dióxido de Carbono.
Fe ⁺²	Ion de Hierro
HCl	Acido Clorhídrico
H ₂ O ₂	Peroxido de Sodio
H ₂ SO ₄	Acido Sulfúrico
K ⁺	Ion de Potasio
K ₂ O	Oxido de Potasio
M	Molar
Mg	Magnesio
Mg ⁺²	Ion de Magnesio
mm	Milímetros
m ² /g	Metro cuadro por gramo
N	Normal
Na	Sodio
Na ⁺	Ion de Sodio
NaCl	Cloruro de Sodio
Nh ⁺³	Ion de amonio
nm	Nanometro
NaO	Oxido de Sodio
NaOH	Hidróxido de Sodio
O ₂	Oxigeno
V	Volumen
°C	Grados centígrados
μm	Micrómetros.
%	porcentaje

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Foto satelital de la Península de Santa Elena.....	6
Figura 1.2	Entrada al deposito del Grupo Ancon.....	10
Figura 1.3	Toma de muestras en el deposito.....	11
Figura 1.4	Arcillas del deposito.....	11
Figura 2.1	Volumen y valores mundiales para nanocompuestos poliméricos según tipo, 2003 y 2008.....	30
Figura 2.2	El árbol de las esmectitas.....	32
Figura 2.3	Estructura de la montmorillonita.....	33
Figura 2.4	Hidratación de la Montmorillonita sódica.....	34
Figura 2.5	Orientación del alquilonio en las galerías de los silicatos con diferentes orientaciones y posiciones en las capas.....	38
Figura 2.6	Proceso de intercambio del cation inorgánico por el cation orgánico.....	40
Figura 2.7	tratamiento de superficie de una montmorillonita hasta tener la nanoarcilla.....	41
Figura 2.8	Aumenta de distancia entre capas con la presencia de monómeros.....	42
Figura 2.9	Tecnologías para modificar arcillas.....	42
Figura 2.10	Proceso de exfoliación.....	44
Figura 2.11	Esquema de la propiedad de barrera en PET contra el CO ₂ y O ₂ debido a la capa de arcilla.....	45
Figura 2.12	Camino tortuoso para el oxígeno en un nanocompuesto.....	46
Figura 3.1	Efervescencia de la muestra al añadir agua oxigenada.....	53
Figura 3.2	Decantamiento rápido de la muestra después del lavado.....	54
Figura 3.3	No decantamiento de la muestra después del lavado.....	55
Figura 3.4	Agua sobrenadante filtrada después del lavado.....	56
Figura 3.5	Solución lechosa formada al reaccionar el AgNO ₃ , añadido al agua de la figura 3.4.....	57
Figura 3.6	Agitación mecánica de la muestra por 30 minutos.....	60
Figura 3.7	Muestras libres de carbonatos y materia orgánica llevadas de los vasos precipitados a la probeta de 1000ml para iniciar la recuperación de la fracción arcilla.....	61
Figura 3.8	Muestras de arcilla con cloruro de sodio, centrifugación y lavado. Se puede observar su hinchamiento.....	65
Figura 3.9	Agitación con procesador ultrasónico.....	69
Figura 3.10	Agitación magnética.....	69
Figura 4.1	Difractograma representativo de la fracción arcilla cálcica.....	73
Figura 4.2	Difractograma representativo de la fracción arcilla sódica.....	75

Figura 4.3	Difractograma representativo de la fracción arcilla sódica saturada con glicerol.....	76
Figura 4.4	Difractograma representativo de la fracción arcilla sódica calentada a 550°C.....	77
Figura 4.5	Difractograma representativo de la arcilla modificada a nivel nanomolecular.....	78
Figura 4.6	Análisis térmico diferencial de la fracción arcillas cálcica y arcilla sódica.....	81
Figura 4.7	Análisis térmico gravimétrico de la fracción arcillas cálcica.....	81
Figura 4.8	Primer análisis térmico gravimétrico de la fracción arcilla sódica.....	82
Figura 4.9	Segundo análisis térmico gravimétrico de la fracción arcilla sódica realizada por la UFOP.....	82
Figura 4.10	Análisis de espectros por Infrarrojo representativo de la fracción arcilla cálcica, sódica y nanoarcilla.....	85
Figura 4.11	Micrografía representativo de la fracción arcilla sodica.....	87

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Tiempo de sedimentación de la fracción arcilla para una profundidad de 5 cm a diversas temperaturas.....	59
Tabla 2	Análisis granulométrico de la muestra tomada.....	72

INTRODUCCIÓN

La nanotecnología dentro de todo su campo, ya ha conseguido excelentes resultados a nivel comercial con los nanomateriales, específicamente con los nanocompuestos de arcilla y polímeros, donde el volumen de negocios estimado en este ámbito generará entre doscientos y trescientos mil millones de euros anuales. Actualmente en el mercado mundial podemos ver, que cada vez es mas frecuente la utilización del prefijo “nano”, en diferentes servicios y productos como instrumento de marketing para atraer nuevos mercados e inversiones.

Antes de involucrarnos directamente a las nanoarcillas es importante aclarar que el avance de la nanotecnología aplicada a los materiales no consiste en fabricar partículas a nivel nanométrico. No es ese el arte, puesto que el conocimiento del procedimiento de fabricación se remonta a varias generaciones. El avance autentico, real, es que ahora se dispone de los conocimientos y recursos técnicos necesarios para diseñar y mezclar de forma controlada estos nanomateriales de manera que nos permita crear nuevos materiales con propiedades imposibles de conseguir con la tecnología tradicional.

Metodológicamente el proceso para la obtención de la nanoarcilla o arcilla modificada a nivel nanomolecular básicamente se divide en tres fases, primero la obtención de la fracción arcilla, segundo el intercambio iónico y tercero la preparación de la arcilla a partir de las arcillas pertenecientes al Grupo Ancon de la PSE como objetivo general, identificando posibles áreas de aplicación de las nanoarcillas obtenidas como objetivo ingenieríl.

CAPÍTULO 1

1. INFORMACIÓN GENERAL.

1.1 Antecedentes y Justificación.

Este trabajo es la consecución de una de las temáticas de investigación realizadas dentro del Subcomponente Arcillas del Programa VLIR-ESPOL Componente 6 “Investigación de Materiales No-Metálicos de la Península de Santa Elena” que cuenta con valiosa información sobre la caracterización de varios depósitos de arcilla pertenecientes a la Península de Santa Elena junto con la Universidad Federal de Ouro Preto, Brasil (UFOP).

Básicamente el grupo de investigación busca nuevas aplicaciones a los diferentes materiales de la zona mediante el conocimiento de sus propiedades, dándole valor agregado para mejorar dichas propiedades y hasta poder cambiar o modificar dichas propiedades.

La presente investigación permitirá obtener nanoarcillas mediante la modificación al nivel nanométrico de las arcillas bentoníticas tipo

calcicas pertenecientes al Grupo Ancón de la Península de Santa Elena.

El depósito escogido fue el del Grupo Ancón, debido a que estas arcillas tuvieron información original base muy aceptables para poder llevar a cabo este trabajo. Entre los análisis que se realizaron en los primeros trabajos del Componente 6 de tesis de ingeniería y maestría, Ronald Guerra y Ana Morales respectivamente, se obtuvieron los siguientes resultados:

- Del Análisis Granulométrico, la fracción arcilla promedio es del 26.96%
- Del Análisis de Difracción de Rayos X de la Fracción Total, existen minerales arcillosos de los grupos de la esmectita, mica y caolinita y bajos porcentajes de no arcillosos como cuarzo y feldespato.
- Del análisis de Difracción de Rayos X de la Fracción Arcilla, resultó que se trata de una arcilla expansiva del grupo de la esmectitas en las cuales aun existe presencia de cuarzo y feldespato, y el mineral arcilloso predominante en el grupo de la esmectitas es la Montmorillonita.
- Del Análisis Químico (Fluorescencia de Rayos X), se verifica que la fracción arcilla se trata de una arcilla tipo cálcica con:

	CaO	Na₂O	K₂O
Muestra	%	%	%
GA-01	2,04	0,34	1,84

- Del Análisis de la Capacidad de Intercambio Catiónico (CEC), se verifica que el Ca^{+2} es el principal cation intercambiable con 60,4 meq/100 gr.
- Del Análisis de Superficie Especifica Total, tuvo un valor de 451,82 m²/g, del cual se verifica que existe arcilla montmorillonita de pureza relativamente alta.
- Del Análisis Térmico Diferencial y Térmico Gravimétrico, se verifica que la montmorillonita es tipo cálcica y que predomina la fracción arcilla.
- Del análisis por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), se verifica la presencia de montmorillonita en la fracción arcilla.

Otro punto a favor de este depósito es su ubicación, el cual se encuentra al suroeste del Ecuador dentro de la Provincia del Guayas, en la Península de Santa Elena (PSE) como se indica en la figura 1, específicamente en el Grupo Ancón, el mismo que esta dividido en dos formaciones (Socorro y Seca). Los focos industriales más importantes de nuestro país están a 560Km como es la ciudad de Quito y a 100Km la ciudad de Guayaquil, todos aquellos por vías de acceso asfaltadas.



FIGURA 1.1. FOTO SATELITAL DE LA PENÍNSULA DE SANTA ELENA.

La muestra seleccionada GA-1 del Grupo Ancón, es accesible dirigiéndose por la carretera Salinas-Ancon, tomando el tercer desvío a la izquierda cercano a una gasolinera vía Santa Elena, en canal natural frente a un canal de desagüe de carretera.

Las coordenadas del depósito GA-1 son:

Muestra Fecha	Coordenadas UTM	Cota (msnm)
GA-1 12/Enero/06	0514564 9744032	33

Entre los puntos negativos tenemos que actualmente la Holcim tiene concesionada una Mina que forma parte del Grupo Ancon donde se hizo el trabajo de Maestría de Ana Morales y que aun no se han realizado la evaluación de reservas probadas de los yacimientos del grupo Ancón.

1.2 Planteamiento del Problema.

Las arcillas pertenecientes a la Península de Santa Elena no han sido industrializadas en altos niveles desaprovechando así los recursos mineros no metálicos de la zona debido a que las características de estas arcillas limitan sus aplicaciones, perdiendo el posible desarrollo socio económico de la zona como uno de sus grandes problemas (1). Por ello uno de los objetivos de carácter social del Programa de Investigaciones del VLIR es el de buscar el desarrollo de las comunas mediante la utilización de sus arcillas fomentando la producción y explotación de nuestros recursos naturales.

El desarrollo de nuevos materiales siempre atrae a inversionistas para aplicar a nuevos mercados y así desarrollarlos, más aun con la nanotecnología que ha conseguido resultados concretos en el mundo, por tal razón se quiere aprovechar en nuestro país.

Nuestro equipo en su primera fase ya ha evaluado nanoarcillas comerciales extranjeras o arcillas modificadas con productos ecuatorianos resaltando las ventajas provenientes de estos nanocompuestos (2), ahora en la segunda fase, este trabajo quiere ir más a fondo aprendiendo a desarrollar y manipular nanoarcillas.

En la elaboración de nanoarcillas, no hay datos que indiquen estudios que se hayan realizado en la Costa Ecuatoriana, por ello este trabajo se enfocará en desarrollar las nanoarcillas y sugerir su uso en nuevas aplicaciones.

En el proceso para la obtención de nanoarcillas, primero se procede a recuperar la fracción arcilla para eliminar minerales no deseados, segundo se necesita que la arcilla sea del tipo sódica para purificarla, lo que implica la transformación de la arcilla original tipo cálcica del Grupo Ancón a una arcilla sódica. Para estos dos pasos existen varios métodos, los cuales fueron analizados en trabajos realizados dentro del Componente 6 (3). Tercero se procede a modificar estas arcillas a nivel nanométrico intercambiando el ion Na^+ por iones orgánicos, convirtiendo las arcillas organofóbicas (hidrofilicas) en arcillas organofilicas (hidrofóbicas) haciéndolas compatible con muchos mas materiales orgánicos. Una vez obtenida la nanoarcilla se procederá a caracterizarla.

1.3 Objetivos.

1.3.1 Objetivo General.

- Obtener nanoarcillas o arcillas modificadas a partir de las arcillas pertenecientes al Grupo Ancon de la PSE como objetivo general, identificando posibles áreas de aplicación de las nanoarcillas obtenidas como objetivo ingenieril.

1.3.2 Objetivos Específicos.

- Purificar las arcillas aumentando el porcentaje de montmorillonita.
- Modificar arcillas con cationes orgánicos en su estructura a escala nanométrica.
- Caracterización de las nanoarcillas obtenidas.

1.4 Metodología utilizada.

El trabajo esta dividido en tres fases, el primero es el trabajo de Campo, el segundo el trabajo de Laboratorio y el tercero la modificación a nivel nanomolecular de las arcillas, el cual fue culminado gracias a la colaboración del Componente 6 Proyecto VLIR, y con un aporte ganado en el Proyecto Semilla 2005 del

Centro de Investigación Científica y Tecnológica de la ESPOL (CICYT).

1.4.1 Trabajo de Campo.

1.4.1.1 Recolección de muestras.

Con los datos obtenidos en los trabajos anteriores procedimos a identificar la zona seleccionada mediante un GPS, mapa geológico y topográfico dentro del Grupo Ancón.

El trabajo de campo se realizó en el mes de Enero del 2005, donde se muestreo obteniendo aproximadamente 15 Kg.



Figura 1.2 Entrada al depósito del Grupo Ancón.



Figura 1.3. Toma de muestras en el depósito.



Figura 1.4. Arcillas del depósito.

1.4.2 Trabajo de laboratorio.

Básicamente el trabajo de Laboratorio se realizó en la ESPOL con ayuda de otras Universidades tales como la Universidad Federal de Ouro Preto, Brasil (UFOP), Escuela Técnica

Superior de Ingeniería de Minas de la UPM, España (ETSI Minas), Universidad del Azuay (UDA) y la Escuela Politécnica Nacional (EPN) para las respectivas caracterizaciones.

1.4.2.1 Preparación de las muestras.

Una vez obtenidas las muestras se procedió a homogenizarlas, cuartearlas y almacenarlas en el Laboratorio del Área de Materiales y Procesos de Transformación, de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Ciencias de la Producción (FIMCP), ESPOL.

El proceso de secado de arcillas depende de la utilización posterior de la arcilla, las temperaturas más altas se emplean cuando se prepara materia prima para la obtención de gránulos absorbentes y las más bajas, para las destinadas a aplicaciones coloidales (4) pero existen otros materiales accesorios en las arcillas tales como la Clorita que se presenta en la mayoría de depósitos sedimentarios limitando altas temperatura de secado.

El secado en todos los procesos se lo realizó en un horno secador sin marca de construcción nacional con controlador de temperatura a 55°C conociendo que la temperatura máxima permitida es 60°C, debido a que la arcilla podría experimentar una alteración en su estructura si sobrepasa este valor.

Para poder secar de una manera más óptima se necesitó triturar las muestras manualmente mediante un combo o martillo hasta una granulometría aproximada de 250µm.

El proceso de lavado de arcillas es muy importante todo el proceso, para la eliminación del agua oxigenada y el ácido clorhídrico agregado en el proceso de la recuperación de la fracción arcilla, para eliminar los cloruros originados del NaCl agregado en el proceso de intercambio catiónico, y finalmente para eliminar el exceso de cadenas de alquiluminio en el proceso de la modificación de las arcillas.

El lavado de las arcillas consiste en agregar agua destilada en la suspensión para disolver los agentes químicos agregados y posteriormente expulsarlos con el agua sobrenadante. Se deberá repetir el lavado hasta

que sea necesario como por ejemplo en el proceso de recuperación de fracción arcilla se deberá lavar hasta que la arcilla no sedimente fácilmente, en el proceso de intercambio catiónico y en la preparación de la nanoarcilla se lavará hasta que el AgNO_3 no reaccione con el sobrenadante.

1.4.2.2 Equipos, materiales e insumos analíticos.

A continuación se describirán los equipos utilizados para los procesos realizados en este trabajo.

Horno/Estufa de resistencias.- Se utilizó un horno sin marca de construcción nacional con paredes refractarias de sílice de forma octogonal de tres resistencias independientes con controlador de temperatura. Tiene un rango de temperatura de 5°C hasta 1200°C , con una capacidad de $50 \times 80 \times 100$ de 120VAC.

Balanza Analítica y Electrónica.- Para el peso de muestras, químicos líquidos y sólidos se utilizó balanza electrónica marca Sartorius modelo CP4201 con una capacidad de carga máxima de 4200g y una precisión de

+/- 0.1g, y una balanza analítica marca Sartorius modelo BL210S con una capacidad máxima de 64g y una precisión de +/- 0.1mg.

Agitador magnético.- Para el mezclado, agitación y homogenización de soluciones y suspensiones de marca Cole Parmer, con una placa metálica de base que calienta mediante un controlador con un rango de 30°C a 380°C, la velocidad es controlada en un rango de 60rpm a 1200rpm.

Cronómetro.- Para controlar los tiempos de permanencia en estufa y de enfriamiento, o para medir los tiempos en ensayos y reacciones químicas de marca Stopwatch.

Higrómetro/termómetro digital para ambiente.- Para registrar la temperatura y humedad relativa del ambiente donde se realizan los ensayos.

Termómetro de inmersión.- Para registrar la temperatura que tiene una solución o una suspensión.

Tamices.- Bandeja con aberturas cuadradas de diferentes tamaños en el fondo para separar por tamaño de granos el material.

Procesador Ultrasónico.- Equipo que genera ondas de baja presión dentro de líquidos, formando millones de burbujas microscópicas (llamado cavitación), que implosionan creando millones de ondas de impacto microscópicas. La acumulación de este efecto genera la dispersión de las moléculas sólidas dentro del líquido a ser mezclado.

A continuación se describirán los materiales e insumos utilizados para los procesos realizados en este trabajo.

Vasos precipitados de 250 ml.- Envases de vidrio o plástico para las colocar las muestras con indicador de volumen.

Bastón.- Varilla de vidrio o plásticas para agitar manualmente cualquier sustancia o suspensión.

Agua Destilada.- Es aquella a la que se le ha eliminado prácticamente la totalidad de impurezas e iones mediante destilación, para utilizarlas en análisis y en soluciones que no se quiere alterar su química. Fue proveída de un destilador de marca Boeco.

Peroxido de Hidrogeno.- Es un compuesto químico con características de un líquido altamente polar, fuertemente enlazado con el hidrógeno tal como el agua, que por lo general se presenta como un líquido ligeramente más viscoso que éste. También conocido como agua oxigenada, es un líquido incoloro a temperatura ambiente con sabor amargo. El peróxido de hidrógeno es inestable y se descompone rápidamente a oxígeno y agua con liberación de calor. Aunque no es inflamable, es un agente oxidante potente que puede causar combustión espontánea cuando entra en contacto con materia orgánica o algunos metales.

Acido Clorhídrico.- Es un líquido corrosivo, de gran viscosidad, incoloro y con una densidad relativa de 1,85 que su formula es H_2SO_4 . Tiene un punto de fusión de

10,36 °C, un punto de ebullición de 340 °C y es soluble en agua en cualquier proporción. Al mezclar ácido sulfúrico con agua se libera una considerable cantidad de calor. A menos que la mezcla se agite bien, el agua añadida puede calentarse más allá de su punto de ebullición y la formación repentina de calor puede hacer saltar el ácido fuera del recipiente.

Nitrato de Plata.- Es un compuesto químico, sólido blanco cristalino, inodoro e incoloro cuya fórmula es el AgNO_3 . Tiene punto de fusión igual a 212°C y se descompone al punto de ebullición de 440°C. Es muy tóxico capaz de causar muerte si se ingiere.

Desecante de Silica Gel.- Es un absorbente de humedad con indicador de saturación de marca J. T. Baker. Su coloración cambia de acuerdo a la cantidad absorbida de humedad, de azul en su estado 0% absorción hasta color rosa pálido con un 28% de absorción de humedad.

Hidróxido de Sodio.- Es una sustancia incolora e higroscópica que se vende en forma de trozos, escamas, hojuelas, granos o barras. Se disuelve en agua con fuerte desprendimiento de calor y la disolución acuosa se denomina lejía de sosa.

1.4.2.3 Metodología de Análisis.

Durante la realización de los análisis de laboratorio, se utilizaron metodologías, con el objetivo de obtener los parámetros que permitieron cualificar y cuantificar los minerales de las arcilla. Estas metodologías son detalladas a continuación.

El Análisis Granulométrico de la fracción total fue realizado en el Laboratorio de Materiales y Procesos de Transformación de la Facultad de Ingeniería Mecánica (ESPOL), para comprobar los resultados obtenidos en trabajos anteriores basados en la misma metodología con las normas propuestas por EMBRAPA, 1997 (5).

El método de la pipeta bajo el principio de la Ley de Stokes, se basa en la velocidad de caída de partículas

que componen el suelo (arena, limo y arcilla) en un tiempo definido.

Primero será necesario preparar la muestra, procediendo a eliminar la materia orgánica y carbonatos que son cementantes de las partículas de arcilla, para luego disgregar el suelo por medio de dispersantes para separar la arena, limo y arcilla que normalmente están agregadas. Para la eliminación de materia orgánica y carbonatos se utilizaron agentes químicos tales como H_2O_2 a 30 Volúmenes y HCl al 10% de concentración, respectivamente (6).

Para obtener la granulometría se tomó 20 gramos de muestra preparada, primero se tamizó en una malla No. 270 ($53\mu m$) para obtener la fracción arena, luego se procederá a separar la fracción arcilla de la fracción arcilla+limo mediante el método de pipeta añadiéndole agua destilada hasta completar los 1000ml en una probeta, se agitó y dejó sedimentar a un cierto nivel de acuerdo a la tabla que relaciona temperatura vs Tiempo propuesto por EMBRAPA, 1997.

Calculado el tiempo, se recolectó la suspensión hasta el nivel seleccionado que corresponde a la fracción arcilla el cual fue secado, pesado y registrado.

Luego la fracción limo resulta de la diferencia entre los 20 gramos y la fracción arena+arcilla.

Los análisis de **Difracción de rayos X**, fueron realizados en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del DEGEO/UFOP, utilizando un difractómetro de marca RIGAKU modelo GEIGERFLEX D/MAX con goniómetro horizontal, radiación $K\alpha Cu$, tubo de Cu, velocidad de 0.6° por segundos con barrido de 0 a 40° para la fracción arcilla menor a $2\mu m$.

La difracción de rayos X se realizó en la fracción arcilla, en la arcilla sódica y finalmente en la arcilla modificada para comprobar la distancia entre capas y los minerales arcillosos existentes en la muestra.

La Capacidad de Intercambio Catiónico (CEC), fue cuantificada solo en la arcilla sódica, en el Laboratorio de Geología de la Universidad de Ouro Preto por el método

del índice de azul de metileno (MBI) basado en el coloramiento de los cationes inorgánicos de las arcillas caoliníticas o montmorilloníticas (Ca^{+2} , Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , H_3O^+) situado en la superficie y en las intercapas.

Los análisis de **Superficie Específica** externa fueron realizados en el Laboratorio de Metalurgia del DEMET, utilizando un equipo High Speed Gas Sorption de marca QUANTACHROME, modelo NUEVA 1000. El método de análisis fue B.E.T. (Brunauer, Emmett y Teller), con adsorción de N_2 . La desgasificación fue realizada a 60°C durante 5 horas, mientras que la adsorción de N_2 fue a -196°C .

La superficie específica de un mineral arcilloso es derivada de la cantidad de N_2 absorbida hasta cubrir con una monocapa, la suma de las áreas de cada molécula. Siendo el N_2 un gas inerte, no penetra entre las capas de los minerales arcillosos expansivos cuando colapsadas, por esto con el método B.E.T., solo es posible determinar la superficie total externa de esos minerales arcillosos (Olphen & Fripiat 1976)³.

Se asumió el **Porcentaje de Montmorillonita** en la muestra (7). De acuerdo a que la superficie específica de montmorillonita pura es 810 m²/g,

Los **Análisis térmicas diferenciales (ATD) y térmicas gravimétricas (ATG)** fueron obtenidas en el Laboratorio de la Universidad del Azuay (LUDA). Se utilizó para el Análisis Termogravimétrico un equipo modelo L 81-II de marca LINSEIS para el análisis Térmico-Diferencial un equipo modelo L62 marca LINSEIS, como referencia en el DTA se recurrió a un porta muestras de alumina y utilizando alumina como patrón de referencia en el DTA. En ambos análisis la tasa de calentamiento fue de 5.00 °C por minuto en atmósfera de nitrógeno y temperatura máxima de 800°C para el análisis termogravimétrico y de 1100°C para el TDA.

En la Microscopía Electrónica de Barrido (S.E.M.), fueron obtenidas las imágenes tridimensionales de la morfología de la fracción arcilla. Se utilizó el microscopio electrónico del DEGEO de marca JEOL JSM-5510, de

0.5 la 30 kV, con resolución de 3,5 a 48 nm, con metalización de grafito.

Este análisis fue realizado solo a la fracción arcilla sódica para comprobar su morfología típica.

La **Espectrometría Infrarrojo por las Transformadas de Fourier (FTIR)** fue realizada en el Centro de Investigaciones Aplicadas de Polímeros (CIAP) de la Escuela Politécnica Nacional, utilizando un espectrómetro con transformada de Fourier marca Perkin-Elmer modelo Spectrum One. Los análisis fueron realizados por transmitancia y reflectancia total atenuada (HATR), siendo los espectros registrados entre 4000 y 450 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} . El detector utilizado para los análisis es del tipo DTGS (Sulfato de Glicina Deuterado).

Básicamente el proceso de **Intercambio Catiónico** del ión calcio por el ión sodio fue realizado por el método de Duran (2000) que utiliza Cloruro de sodio como reactivo, hasta obtener el sodio como catión predominante.

La Modificación de Arcillas Montmorillonitas a nivel nanométrico o también denominada nanoarcilla es el producto del intercambio de los catines inorgánicos de sodio por cationes orgánicos de alquilomonios, el cual permite modificar la propiedad hidrofílica (organofóbica) de la arcillas en organofílica (hidrofóbica), procedimiento que fue modificado según el usado por Nigam V. y Lee J. Y.

-
- 1 Paredes C., Revista VLIR, Problemática de los Materiales, 2004
 - 2 Aguilar E., Evaluación de Pinturas Anticorrosivas de Nanocompuestos a base de Resinas Epoxicas y Nanoarcillas, 2006
 - 3 Guerra R., "Mejoramiento de las Características Tecnológicas de arcillas de la Formación Tosagua y Grupo Ancón mediante procesos de intercambio catiónico", 2006
 - 4 Bentonitas, Maria Garcia Romero, procesado, pagina 13
 - 5 EMBRAPA – Pesquisa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 1997. Manual de Métodos de Análises de Solo. 2 ed. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 212 p.
 - 6 Morales A., Caracterización Mineralógica y Tecnológica de las arcillas del Grupo Ancón, Tesis Maestría, 2003.
 - 7 Lee J.Y., Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites, Elsevier, 2004

CAPÍTULO 2

2. ESTADO DEL ARTE DE LAS NANOARCILLAS.

2.1 Generalidades.

Desde el 2001 donde la nanocultura empezaba a dar tímidamente sus primeros pasos, se ha avanzado mucho, hasta el momento se han conseguido excelentes resultados iniciales que se han empezado a aprovechar comercialmente.

En el mercado puede verse, un número cada vez mayor de nuevos productos y aditivos cuyo nombre empieza por “nano”, prefijo utilizado como instrumento de marketing, la cual es una palabra griega que significa “enano”. Un nanómetro equivale a la millonésima parte de un milímetro, dicho de otro modo un nanómetro es a un metro lo que una canica es a la tierra.

Científicos e Ingenieros trabajan con productos cada vez más complejos de dimensiones nanométricas o, ante componentes de tamaño miles de veces inferior a un cabello. Pero la auténtica

novedad de esta tecnología no consiste en fabricar partículas nanodimensionales, puesto que el conocimiento del procedimiento de fabricación se remonta a varias generaciones, sino que, ahora se dispone de los conocimientos y recursos técnicos necesarios para diseñar y mezclar de forma controlada estas partículas diminutas, lo que permitirá crear nuevos materiales con propiedades imposibles de conseguir hasta el momento con el material original (8).

Jos Put, el Director de Investigación de la División Performance Materials de la empresa Holandesa de materias primas DSM, textualmente admite que la tan celebrada nanotecnología de hoy, que se tiene como un gran salto cualitativo tras la tecnología del chip y la biotecnología, no es tan novedosa. También sabe que el campo de la química sintética se trabaja hace tiempo a escala nanométrica, solo que actualmente se hace de forma muchísimo mas estructurada que el pasado. Así mismo Rolf Mülhaupt, catedrático y director del Centro de Investigación de Materiales de la Universidad de Freiburg, anuncia que la nanotecnología es el negocio del futuro y que generará un volumen de negocios estimado de entre doscientos y trescientos mil millones de euros anuales. La mayor parte de dicho volumen correspondería al sector de la electrónica, también le

parece que al sector de los polímeros le quedaría una porción lo suficientemente grande como para albergar grandes esperanzas (8).

Por otro lado en el Centro del Plástico del sur de Alemania, Kunststoff mencionó que debido a la gran cantidad de nanocompuestos existentes y falta de definición de la ingeniería de los procesos y del sistema de control de calidad, hacen que las medianas empresas de transformación no vean clara la implantación de estos nuevos materiales. El factor importante que hay que reconocer de estos nanomateriales es el precio, el Kilo de nanopartículas especiales cuesta alrededor de 120 dólares y el precio de los aditivos para recubrimientos antirayaduras, antiestáticos y transparentes se eleva a 1200 dólares por kilo (8).

La aplicación de las nanoarcillas en el campo industrial cronológicamente data de los 1950 donde Carter LW. desarrolló nanoarcillas con varias bases de aniones orgánicos para reforzar elastómeros basados en látex. En 1963 Nahim y Backlund de Union Oil Co. también incorporaron nanoarcillas pero en matrices de poliolefinas termoplásticas sin focalizar las características de intercalación o propiedades potenciales de los compuestos, luego en 1976, Fujiwara y Sakamoto de Unichika Co. describieron el primer

nanocompuesto poliamida/nanoarcilla, para que una década mas tarde el equipo investigador de Toyota descubriera el mejoramiento de métodos para producir de nanocompuesto nylon 6/nanoarcilla utilizando una similar polimerización del proceso de Unichika, reportando posteriormente varios tipos de nanocompuestos poliméricos/nanoarcillas basados en resinas epóxicas poliestireno, polímero acrílico, caucho y poliamidas (7).

Otro gran numero grupo de investigadores también han trabajado describiendo nanocompuesto de nanoarcillas basados en una variedad de polímeros incluyendo poliestireno (Vaia RA y Akela A.), resina epóxica (Daniel I.M.(9), Chenggang Chen (10), Isil Isik (11), Ratna D. (12), Wang MS, Lan T, Messersmith P, Hyum Jong (13) y Vineeta Nigam (14), poly methyl methacrylate (Biasci L), policaprolacton (Messersmith PB y Jiménez G), poliolefinas (Kurakawa Y, Furuichi N y Jeon H), poliuretano (Wang Z y Chen Shoong Chin) (15), poliamidas (Zhu Z), entre otros (16).

Las nanoarcillas últimamente se las ha aplicado para prevención de contaminantes y remediación medioambiental mediante la absorción de contaminantes de suelos (17), para remoción de aceites en aguas

residuales (18), y para remoción de metales pesados mejorando los procesos hasta ahora utilizados (19).

Los primeros éxitos comerciales de la nanotecnología fueron los realizados con los polímeros y se la considera una de las tecnologías clave más importantes en la actualidad, según Sam Brauer, Ph.D, el mercado mundial para los nanocompuestos poliméricos alcanzo los \$90.8 millones de dólares en el 2003, pronosticando así que en el 2008 el mercado excederá los \$210 millones de dólares, como se indica en la figura 2.1 (20).

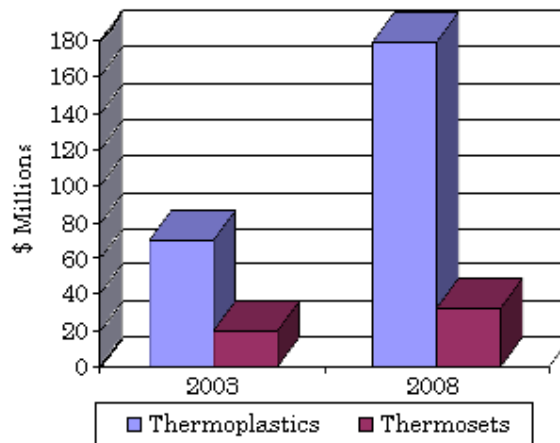


FIGURA 2.1. VOLUMEN Y VALORES MUNDIALES PARA NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS SEGÚN TIPO, 2003 Y 2008. FUENTE BCC, INC.

El principal componente de las nanoarcillas son las arcillas montmorillonitas razón por la cual es necesario conocer más de este mineral.

Comúnmente en el mercado encontramos el termino arcillas bentoníticas en lugar de montmorillonita, es debido a que la bentonita es “una arcilla rica en montmorillonita ($\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4 \text{O}_{10}]$), compuesta por partículas inferiores a $2 \mu\text{m}$ que esta formada esencialmente por silicatos alumínicos hidratados de estructura reticular aplanada” (21).

Básicamente la bentonita es el nombre comercial dado a un mineral arcilloso rico en montmorillonita, las cuales se las clasifica como:

- Bentonitas altamente hinchables o sódicas
- Bentonitas poco hinchables o cálcicas
- Bentonitas moderadamente hinchables o intermedias

Debido a la importancia que la arcilla sea 100% montmorillonita y así aprovechar sus características potenciales expuestas a continuación.

2.1.1 Montmorillonita.

La montmorillonita es un filosilicato de estructura 2:1 pertenece al grupo de las esmectitas como se muestra en la figura 2.2, el cual tiene la misma estructura cristalina y capas tal como el

talco y la mica pero estas ultimas tienen carga diferente en las capas.

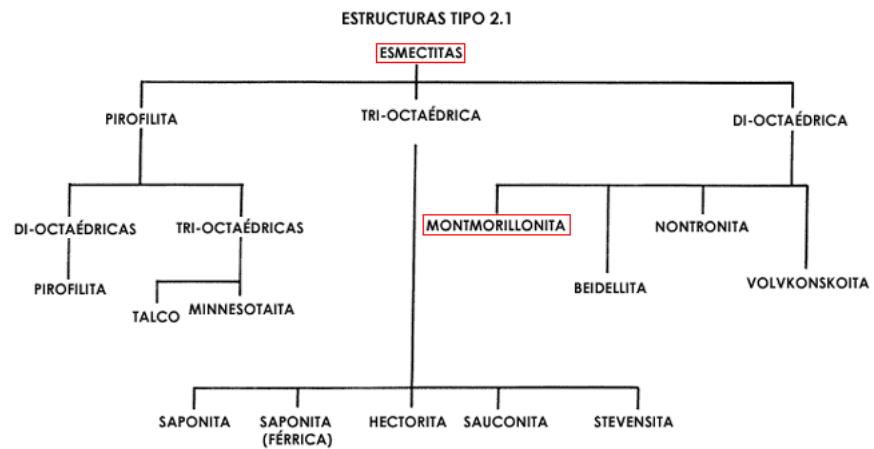


FIGURA 2.2. EL ÁRBOL DE LAS ESMECTITAS (22).

La distancia entre capas tiene aproximadamente 9.5 Å de espesor con una lámina octaedral central de alumina fusionada entre dos hojas tetraédricas silíceas externas.

La sustitución isomórfica dentro de las capas (ejemplo Al^{+3} remplazado por Mg^{+2} o Fe^{+2}) genera una carga negativa. Estas capas se organizan de estilo paralelo con forma de camada con un Van Der Walls entre ellas, llamadas intercapas o galerías como se indica en Figura 2.3.

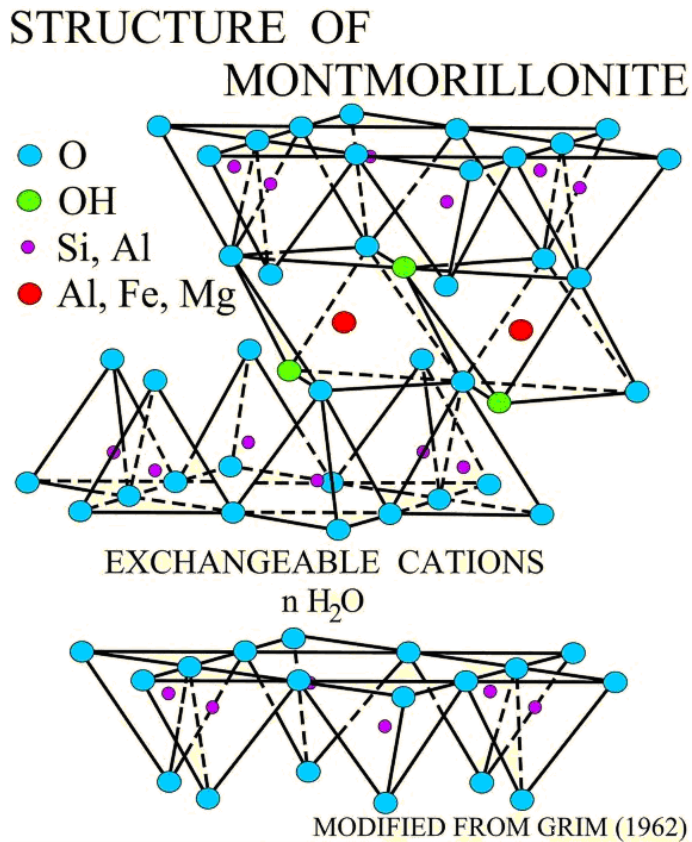


FIGURA 2.3. ESTRUCTURA DE LA MONTMORILLONITA (GRIM 1962).

Originalmente la montmorillonita tiene la propiedad de absorber cationes debido a que la superficie interlaminares tienen excesiva carga negativa la que será balanceada o compensada por esos cationes absorbidos donde los más prominentes respectivamente son (Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+)²³. La característica más importante de la montmorillonita es la capacidad de absorber agua (hidratación) en la intercala por medio de sus

cationes hidratables, representado en la figura 2.4, que en estado natural es capaz de absorber hasta 7 veces su peso en agua.

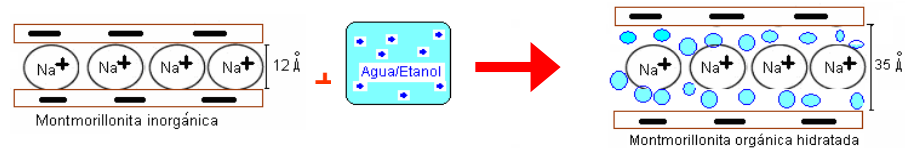


FIGURA 2.4. HIDRATACION DE LA MONTMORILLONITA SÓDICA (MODIFICADO CHEN SHOONG CHIN, 2002.)

La montmorillonita por ser un mineral inorgánico da como resultado a que exista incompatibilidad con muchos materiales orgánicos por ello es importante conocer que a su vez los cationes inorgánicos absorbidos también pueden ser intencionalmente sustituidos por otros cationes hidratables incluyendo cationes orgánicos tales como aminas y alcoholes (Grim 1962), dando lugar a una mayor separación de las capas (aumento de su espaciado reticular) y por lo tanto hinchamiento (24).

Las arcillas en general han sido reconocidas potencialmente como rellenos de materiales en compuesto de matrices poliméricas, donde el nivel de pureza, la capacidad de intercambio cationico y el radio espectral son las características

de mayor importancia en estas, por ejemplo las arcillas puras mejoran los efectos de las propiedades mecánicas de los compuestos poliméricos y optimiza la claridad de películas de empaque (Lan, 1999).

Sin embargo la montmorillonita, combinada su pureza relativa, su estructura e inusual geoquímica da un material único en el mundo con cualidades extremas entre las arcillas. La pureza se la define por la cantidad de montmorillonita sódica con otro mineral presente, una típica muestra contiene 90% montmorillonita mientras que otros producidos en el mundo solo tienen el 70-80% de montmorillonita. El color del material puede ir desde blanco a verde oliva claro, crema, amarillo, rojo, café y algunos azul cielo cuando esta fresca pero se torna amarillenta rápidamente al exponerlo al aire. Cuando ésta, esta mojada, tiene alta plasticidad y es resbaladiza, frecuentemente tiene apariencia grasosa o pálida (25).

El color varía entre grados, donde el color es el resultado de sustitución por hierro, titanio, manganeso dentro de la estructura y depende del nivel de sustitución y valencia de los cationes. Debido a que estos metales ocupan la posición de

coordinación central dentro de la estructura, los cuales no pueden ser económicamente removidos (Nanocor Inc.).

Debido a su afección por el agua y las moléculas orgánicas las montmorillonitas encuentran aplicaciones muy variadas que van desde la extracción de esencias naturales, alimentación animal (26) hasta la fabricación de catalizadores para procesar los hidrocarburos derivados del petróleo.

Así mismo el grado de potencial sustitución de las Montmorillonitas está expresado como la capacidad de intercambio catiónico, medido en miliequivalentes de sustitución por 100 gramos de mineral seco, inclusive demuestra que comercialmente las arcillas para procesos industriales son purificadas a un nivel mayor al 98%, donde generalmente existen minerales mezclados con gravedad específica similares a esta, entre los que podrían incluir la albita, calcita, dolomita, ortoclase y cuarzo. La carga de montmorillonita que se aplica a polímeros oscila entre los 5 y 25% dependiendo del grado de enlace de hidrógeno con el polímero y de los requerimientos de la aplicación (27).

2.1.2 Modificadores Orgánicos

El otro importante componente de las nanoarcillas son los modificadores orgánicos donde los iones de alquilomonio son los cationes orgánicos generalmente utilizados para el proceso de intercambio con la montmorillonita. Estas moléculas tienen uno o más cadenas alquil de 3 a 18 miembros de carbón (28).

Las sales de alquilomonio son ampliamente empleadas en la industria como agente de control reológico de pinturas y grasas, adsorbentes para tratar los residuos de vapor contaminado y modelos para el estudio de congregación de cadenas en biomenbranas. A partir del año de 1995, las nanoarcillas de alquilomonios se han estado utilizando en membranas artificiales, sensores químicos y reforzadores en compuestos de matrices poliméricas (nanocompuestos). Dentro de todas estas aplicaciones el comportamiento y propiedades de los silicatos de alquilomonio dependen ampliamente de la estructura y el medio molecular de la intercapa orgánica.

La orientación y arreglo de las cadenas de alquil determinan la estructura, dependiendo también de la densidad en empaquetamiento, temperatura y el largo de las cadenas, las cuales tienden a colocarse en posición horizontal o paralela a la

superficie de la montmorillonita, formando mono-capa o bi-capa lateral de alquil, y en posición radial a la superficie formando extensas mono-capa o bi-capa tipo parafina como se detalla en la figura 2.5 (29).

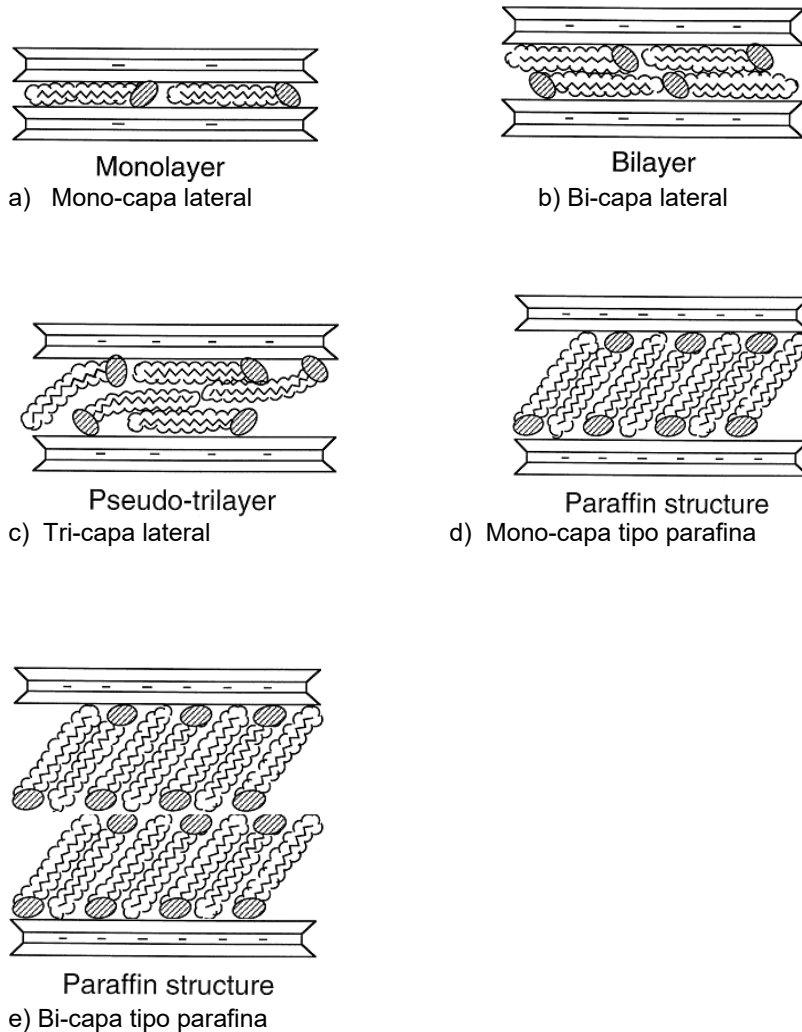


FIGURA 2.5. ORIENTACIÓN DEL ALKILOMONIO EN LAS GALERÍAS DE LOS SILICATOS CON DIFERENTES ORIENTACIONES Y POSICIONES EN LAS CAPAS, 1986 (30)

2.1.3 Nanoarcillas.

Para poder definir las nanoarcillas es importante conocer el significado de nanociencia y nanotecnología para visualizar el campo de su estudio y evitar la percepción no solo dimensional del prefijo nano.

La Sociedad Real de Inglaterra y la Sociedad Real de Ingeniería de Inglaterra definen a la Nanociencia como el estudio de fenómenos y manipulación de materiales a escala atómica, molecular y macromolecular, donde las propiedades se diferencian significativamente de la larga escala. La Nanotecnología es definida como el diseño, caracterización, producción, y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas controlando la forma y el tamaño en la escala nano (31).

Por lo tanto las Nanoarcillas son arcillas modificadas mediante la manipulación controlada a nivel nanométrico, con un diseño específico de su estructura para cada aplicación. El nombre de nanoarcillas es un nombre dado principalmente por empresas comercializadoras. Otro nombre reconocido científicamente es organoarcillas.

Las nanoarcillas son un material híbrido (orgánico e inorgánico) donde los cationes inorgánicos como el Ca^{+2} , Na^+ , K^+ , entre otras, fueron reemplazados por cationes orgánicos por medio de intercambio catiónico, lo que conlleva a un incremento entre las capas de silicato promovido por la penetración de cadenas poliméricas entre estas (LeBarn, Pinnavaia and Wang, 1998) como se indica en la figura 2.6.

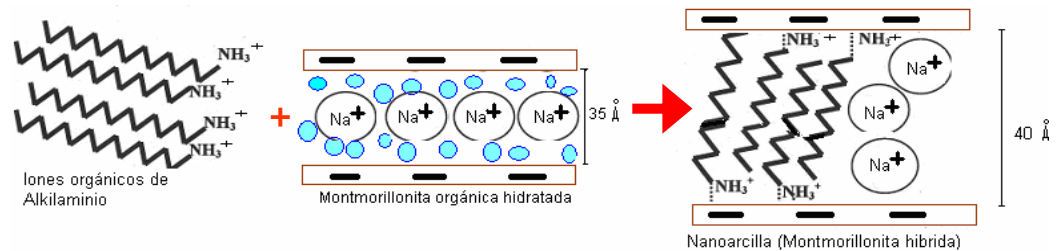


FIGURA 2.6. PROCESO DE INTERCAMBIO DE CATION INORGÁNICO POR CATION ORGÁNICO (MODIFICADO CHEN SHOONG CHIN, 2002.)

Las partículas de la montmorillonita están unidas a una distancia alrededor de 9.5Å , el cual por medio de un tratamiento de superficie o también intercambio catiónico se reduce la atracción de partícula-partícula, dando como resultado la expansión de la distancia (galería) entre capas alrededor de 20Å , tal como se indica en la Figura 2.7.

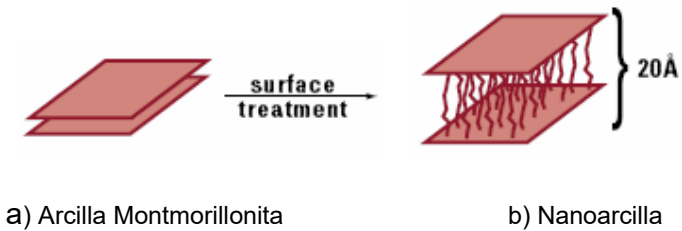
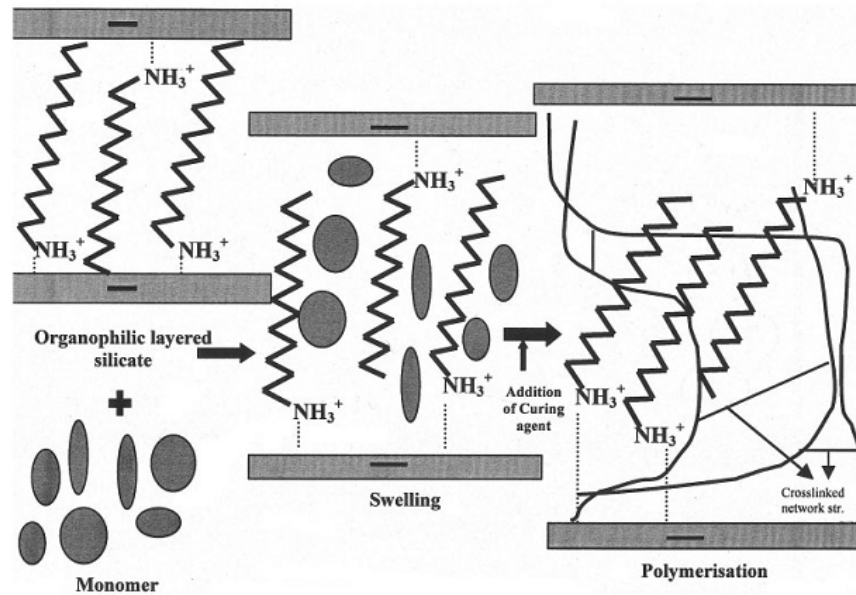


FIGURA 2.7. TRATAMIENTO DE SUPERFICIE DE UNA MONTMORILLONITA HASTA OBTENER LA NANOARCILLA. (NANOCOR INC.)

La propiedad híbrida de las nanoarcillas las hace compatibles con materiales orgánicos y repulsivas al agua, que puede absorber del 40 al 70 % de su peso en aceites, y bajando la absorción de agua de 700% hasta un 7% de su peso (17).

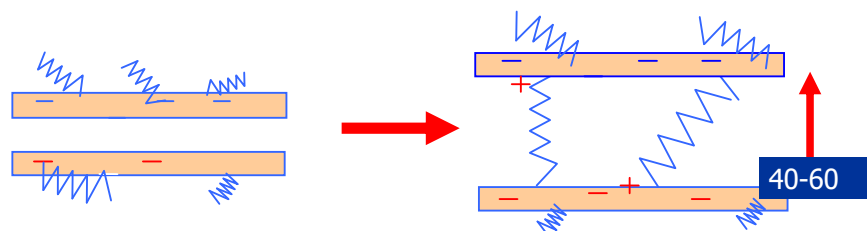
Esta distancia de partículas o capas de las nanoarcillas aun pueden separarse mas absorbiendo monómeros dentro de la galería antes de la polimerización o en el caso de polímeros largos empleando fuerza de corte utilizando una extrusora, como se indica en la figura 2.8.



a) nanoarcillas + Monómero b) Hinchamiento c) Polimerización

FIGURA 2.8. AUMENTA DE DISTANCIA ENTRE CAPAS CON LA PRESENCIA DE MONÓMEROS (CHEN SHOONG CHIN, 2002).

Por lo tanto con esta técnica de modificación a nanoescala obtenemos características imposibles de desarrollarlas con la tecnología tradicional.



Tecnología Tradicional Nanotecnología: Nanoarcilla.

FIGURA 2.9. TECNOLOGÍAS PARA MODIFICAR ARCILLAS

2.2 Aplicación de nanoarcillas a matrices poliméricas. (Nanocompuestos).

La incorporación de nanoarcillas en matrices poliméricas ha sido conocida hace 56 años, iniciada por Carter en el año de 1950, y según Vaia R. A., los nanocompuestos pueden ser obtenidos por intercalación directa del polímero fundido donde las cadenas poliméricas se difunden dentro del espacio entre las capas de las arcillas o también llamadas galerías (21).

La posibilidad de la construcción de un nanocompuesto de poliamida/nanoarcillas fueron explorados por primera vez por los investigadores de Toyota, más tarde otros investigadores también utilizaron sus técnicas para el desarrollo de nanocompuestos basados en epóxicas, poliéster no saturado, óxido de polietileno, poliestireno, polimidas polipropileno y poliuretano (32).

Según Mülhaupt catedrático de la Universidad de Freiburg, las vías de investigación principales en el desarrollo de la nanotecnología con polímeros se centran en las superficies nanoestructuradas, especialmente en los “nanocompuestos” poliméricos basados en nanopartículas modificadas con elementos organofílicos (nanoarcillas) (8).

La miniaturización de los materiales propone para la química polimérica, un sinfín de posibilidades de diseño, donde por ejemplo

el desarrollar “nanoarcillas” (nanopartículas de arcilla), con las que se mezclan materiales poliméricos tradicionales, optimizará las propiedades características.

Las nanoarcillas constituyen, una clase de aditivos completamente nueva encaminada a movilizar las reservas potenciales de los plásticos sin necesidad de cambiar el proceso de fabricación y debido a la gran utilización ya se han empezado a comercializar las primeras máquinas para añadir “nanoarcillas” a la matriz de un determinado plástico.

Las nanoarcillas dispersadas completamente en una matriz de resina pueden tener como resultado un nanocompuesto intercalado o exfoliado, donde el término exfoliación es utilizado cuando la dispersión de la nanoarcilla es completa como se indica en la figura 2.10, e intercalación cuando la nanoarcilla no se ha dispersado.

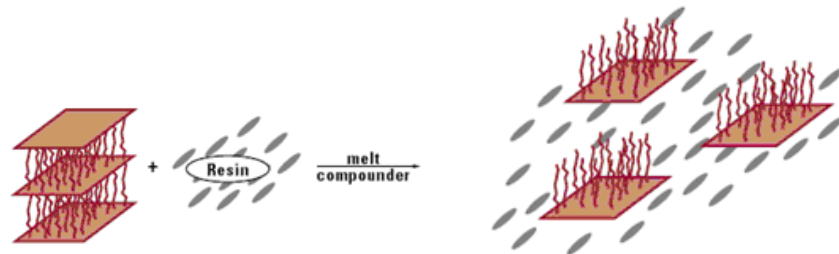


FIGURA 2.10. PROCESO DE EXFOLIACIÓN (NANOCOR INC).

Muchos tipos de minerales arcillosos tales como la bentonita, caolinita, talco, mica, entre otros han sido utilizados como rellenos

inorgánicos para el uso convencional de compuestos poliméricos y reducir los costos o dar a los polímeros propiedades especiales. Actualmente las nanoarcillas son dispersadas en termoplásticos y termofijos dando ventajas al producto final tales como Incremento del modulo de tensión; esfuerzo de tensión; incremento de propiedades de barrera a humedad, solventes, vapores químicos, gases y sabores como se indica en la figura 2.11; reduce transmisión de rayos UV; incremento de la estabilidad dimensional; buenas propiedades de reciclaje; plástico tiñe mas fácilmente; la apariencia de partes pintadas es mejorada; reduce adherencia estática en films.

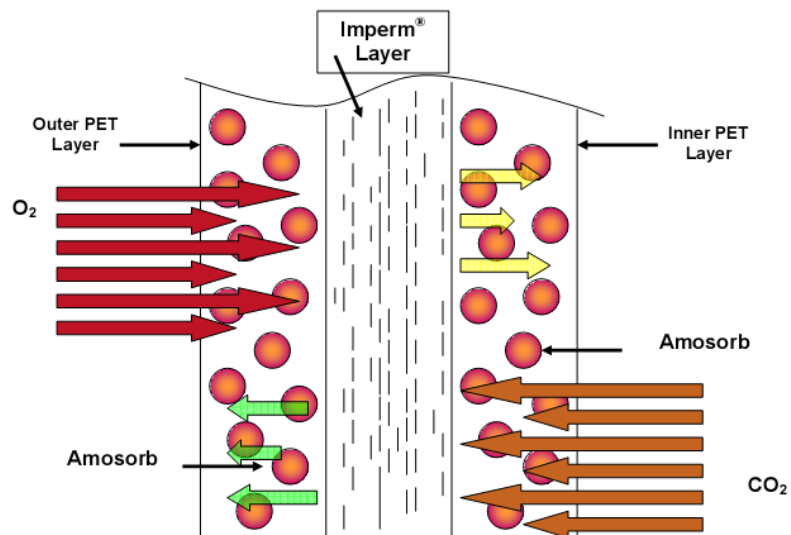


FIGURA 2.11. ESQUEMA DE LA PROPIEDAD DE BARRERA EN PET CONTRA EL CO₂ Y O₂ DEBIDO A LA CAPA DE ARCILLA (NANOCOR INC).

La propiedad de barrera para evitar la entrada de oxígeno es debido a que el nanocompuesto le proporciona un camino tortuoso, impidiendo el acceso fácilmente, tal como se muestra en la figura 2.12.

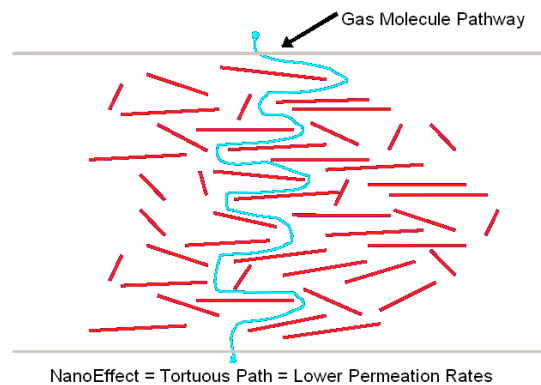


FIGURA 2.12. CAMINO TORTUOSO PARA EL OXIGENO EN UN NANOCOMPUESTO (33).

Otra ventaja que se ha demostrado es el aumento de la resistencia ignífuga de los aislamientos de polietileno para cables. En caso de incendio, en la superficie del cable se forma una corteza que no gotea y que, si bien no impide por completo la entrada de oxígeno y la liberación de gases tóxicos, la dificulta en gran medida. Éstas fueron otras de las virtudes de estos plásticos mejorados con nanoarcillas.

2.3 Otras aplicaciones.

La aplicación de las nanoarcillas no solo se ha enfocado a la ciencia de los polímeros para formar compuestos, sino que también, ha recibido una significativa atención en el estudio en otros ámbitos.

Existen también nanoarcillas las cuales fueron tratadas con otros modificadores orgánicos tales como aminas cuaternarias que son un tipo de ion que contiene iones de nitrógeno (Nh^{+3}). Estas nanoarcillas son aplicadas para prevención de contaminantes y remediación medio ambiental mediante la absorción de contaminantes de suelos, remoción de aceites y grasas, purificación de aguas subterráneas. También se lo utiliza para mejorar el proceso de filtración por carbón activado en aguas para contrarrestar aceites, grasas, materia orgánica natural PNA's PCB, BTEX, clorofenoles y otros hidrocarburos orgánicos de baja solubilidad (34), incluso se ha aplicado para remoción de metales pesados tales como plomo y mercurio (35).

A nivel industrial se lo ha utilizado para remover aceites en compresores de aire, enfriador de agua, desbaste y acabado de metales, compresores de gas, fundición de metales.

Ingenieros del Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales de la Politécnica de Alcoy (EPSA)-España están desarrollando nanoarcillas ligeras y resistentes que podrían ser aplicadas en la

industria aeroespacial, concretamente en la fabricación de naves y sondas destinadas a la exploración de lejanos planetas. El investigador principal Rafael Balart precisó que la utilización de las nanoarcillas permite la obtención de compuestos, materiales de elevada ligereza con una mejora notable en las prestaciones mecánicas, indico un diario importante de España (referencia desconocida).

2.4 Nanoarcillas en el Ecuador.

En el Ecuador, en el sector de la industria plástica específicamente no se han utilizado hasta el momento las nanoarcillas u otra nanotecnología para dar mejoras a las propiedades de sus productos, ya sean las transformaciones de resinas en productos terminados o como colaboradores en productos intermedios primarios o secundarios para otros productos.

Este sector industrial desarrolla un papel importante en la economía del país por ello debería implantarse innovaciones e investigaciones en esta área debido que cuenta con 300 empresas que se relacionan con los procesos de extrusión, soplado, termoformado, inyección, rotomoldeo y manufactura artesanal, facturando alrededor de 450 millones de dólares por año, generando 15000 empleos directos y mas de 60000 empleados indirectos.

Por lo expuesto nuestro país no se debe quedar al margen del conocimiento y lejos de las tendencias de las investigaciones a nivel mundial en el campo de los materiales.

Por tal razón, actualmente en la ESPOL, el grupo del Proyecto VLIR, Componente 6, esta trabajando para obtener estas nanoarcillas utilizando arcillas pertenecientes al grupo Ancón, yacimiento que fue escogido por tener una información completa de su caracterización, así como otros yacimientos que actualmente se están caracterizando dentro de la Península de Santa Elena con buenos resultados.

Como primer paso la ESPOL realizó trabajos bajo la dirección del Ing. Andrés Rigail para la evaluación de nanocompuestos basados en nanoarcillas extranjeras y pinturas ecuatorianas, para recubrimiento de láminas de acero, obteniendo resultados satisfactorios, entre ellos el aumento de la resistencia a la corrosión al 50%, transmisión de vapor de agua hasta un 35%, y absorción de agua hasta un 30% (36).

Se utilizaron arcillas pertenecientes a la zona costera del Ecuador y las sales de alquilomonio fueron las que actualmente utiliza la compañía Southern Clay Products para aplicaciones con polímeros para elaboración de nanocompuestos. Paralelamente se reconstruyó una extrusora donada por la compañía Plastigama para procesar

polímeros, adaptando un tornillo especial que nos permitirá elaborar nanocompuestos con las nanoarcillas ecuatorianas.

Más allá de los beneficios que esta tecnología traiga, las medianas empresas de transformación no ven clara la implantación de estos nuevos materiales, debido a la gran cantidad de nanocompuestos existentes y falta de definición de la ingeniería de los procesos y del sistema de control de calidad (37).

-
- ⁸ PlastUnivers, Interempresas, Información técnica y editorial, 2004
- ⁹ Daniel I.M., Processing and Characterization of Epoxy/clay nanocomposite, Society for Experimental Mechanics, 2003
- ¹⁰ Chenggang Chen, Epoxy layered-silicate nanocomposites, El sevier, 2003
- ¹¹ Isil Isik, Impact modified epoxy/montmorillonita nanocomposites: synthesis and characterization, El sevier, 2003
- ¹² Ratna D., Clay-reinforced epoxy nanocomposites, Monash University, 2002
- ¹³ Hyun Jong, Mechanism of exfoliation of nanoclays particles in epoxy-clay, University of Akron, 2002
- ¹⁴ Vineeta Nigam, Epoxy-montmorillonite clay nanocomposites: Synthesis and characterization, Journal applied polymer science, 2004
- ¹⁵ Chen Shoong Chin, Synthesis and Characterization of Polyurethane/clay, The University of Queensland, 2002
- ¹⁶ D.R. Paul, Nylon 6 nanocomposites by melt compounding, 2000
- ¹⁷ Lee SY, Sorption of hydrophobic organic compounds onto organoclays, 2003
- ¹⁸ George R Alther, Removing oils from water with organoclays, American Water Works Association. Journal, 2002, pg. 115
- ¹⁹ M Cruz-Guzmán, Heavy Metal Adsorption by Montmorillonites Modified with Natural Organic Cations, Soil Science Society of America Journal, 2006, pg. 215
- ²⁰ www.bccresearch.com/plasticos/p234R.html, abril 2004
- ²¹ Museo Geológico Virtual de Venezuela, PDVSA-Intevep, 1997
- ²² http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/109/html/sec_6.html
- ²³ Manais E, Origins of the Materials Properties enhancements in Polymer/clay nanocomposite, 2002
- ²⁴ Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 1179.
- ²⁵ www.aquatechnologies.com
- ²⁶ Julián Castaing, Uso de arcillas en alimentación animal, Asociación General de Productores de mais, Francia, 2000
- ²⁷ <http://www.nanocor.com/nanoclays.asp>
- ²⁸ Jorden K, Polimer-Clay nanocomposite literatura, 2001

-
- ²⁹ Vaia R.A., Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates, Cornell University, 1994
- ³⁰ Peter C, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, Michigan State University, El Sevier, 1999
- ³¹ Pitkethly Michael, “Nanomaterials – the driving force”, El sevier, 2004
- ³² Nigam V., Epoxy-montmorillonite clay nanocomposite: Synthesis and Characterization, Wiley Interscience, 2004
- ³³ Dr. Sam J. Dahman, Developments in Nanocomposites for Barrier Applications, I Prime Workshop, UM, March 10, 2005.
- ³⁴ Alther G, Using organoclays to enhance carbon filtration, waste management, 2001
- ³⁵ Cruz-Guzman, Heavy Metal Adsorption by Montmorillonite Modified with natural organic cations, Soil Science Society of America Journal, 2006
- 36 Aguilar, E., “*Propiedades Anticorrosivos de un recubrimiento nanocompuesto de epoxica/amina/nanoarcillas*”, Tesis de Ingeniería, FIMCP-ESPOL, 2006
- 37 Kunststoff., “Al quite de los avances”, Revista PlastUnivers de Interempresas, 2004

CAPÍTULO 3

3. PROCESO PARA PREPARACION DE NANOARCILLAS.

El proceso para la obtención de la nanoarcilla básicamente se divide en tres fases, primero la obtención de la fracción arcilla, segundo la obtención de montmorillonita e intercambio iónico y tercero la preparación de la nanoarcilla.

3.1 Obtención de la fracción arcilla.

Para la obtención de la fracción arcilla del depósito escogido nos fundamos de dos trabajos de tesis de nuestro equipo de trabajo realizado en la Universidad federal de Ouro Preto (UFOP) detallado a continuación.

Este proceso se basa en que la materia prima de este yacimiento contiene arena, limo y arcilla con tamaños mayores a 53micras, entre 53 y 2 micras, y menores a 32 micras respectivamente.

Procedimos a trabajar por el Método de la Pipeta que estuvo más acorde a nuestras necesidades y nuestro alcance (3), basándonos en la velocidad de caída de las partículas que componen la muestra, fijando el tiempo para dicha caída de la suspensión (agua/muestra/dispersante) (5) el cual esta en función del peso, tamaño de la partícula y temperatura de la suspensión.

Antes de proceder a la recuperación de la Fracción Arcilla se debe eliminar la materia orgánica y carbonatos que son cementantes de las partículas de arcilla.

3.1.1 Eliminación de materia orgánica.

- Se colocó 50 gr. de muestra en un vaso precipitado de vidrio de 250 ml, 60 ml de agua destilada y una porciones de 10 ml de agua oxigenada (30 Vol.).
- Se agito con bastón de vidrio para verificar alguna reacción efervescente.
- Debido a que no se produjo una reacción efervescente se comprueba que las muestras contienen un bajo porcentaje de materia orgánica, por lo tanto no es necesario seguir con el proceso de eliminación. (Ver figura 3.1)

- Se colocó el vaso precipitado en una estufa para secar a una temperatura menor a 60°C.
- Se lavó dos veces la muestra con agua destilada. El lavado se realizó hasta que las partículas de arcilla no decanten fácilmente. (Ver figura 3.2 y 3.3).
- Finalmente se secó la muestra en estufa para posteriormente pesarla y registrarla.



FIGURA 3.1. EFERVESCENCIA DE LA MUESTRA AL AÑADIR AGUA OXIGENADA.



FIGURA 3.2. DECANTAMIENTO RÁPIDO DE LA MUESTRA DESPUÉS DEL LAVADO.



FIGURA 3.3. NO DECANTAMIENTO DE LAS MUESTRAS DESPUÉS DEL LAVADO.

3.1.2 Eliminación de carbonatos.

- Se colocó 50 gr. de muestra en un vaso precipitado de vidrio 250 ml, 60 ml de agua destilada y una porción de 10 ml de ácido clorhídrico al 10%.
- Se agitó con bastón de vidrio para verificar alguna reacción efervescente.
- Debido a que no se produjo una reacción efervescente se comprueba que las muestras contienen un bajo porcentaje

de carbonatos, por lo tanto no es necesario seguir con el proceso de eliminación.

- Se colocó el vaso precipitado en una estufa para secar a una temperatura menor a 60°C .
- Se lavó tres veces la muestra con agua destilada hasta comprobar que una porción del líquido filtrado no presente reacción con nitrato de plata. El lavado se realiza hasta que la muestra ya no decante fácilmente. (Ver figura 3.4 y 3.5)
- Finalmente secar la muestra en estufa, pesarla y registrarla.



FIGURA 3.4. AGUA SOBRENANDANTE FILTRADA DESPUÉS DEL LAVADO.



FIGURA 3.5. SOLUCIÓN LECHOSA FORMADA AL REACCIONAR EL AgNO_3 AÑADIDO AL AGUA DE LA FIGURA 3.4.

3.1.3 Recuperación de la fracción arcilla.

Una vez eliminada la materia orgánica y los carbonatos que no permiten una fácil dispersión de las partículas de arcilla, se procedió a realizar el siguiente procedimiento:

- Se colocó 20 gr. de muestra en un vaso precipitado de plástico de 250ml de capacidad, 100 ml de agua destilada y 10ml de NaOH (1N). Se agitó con bastón de vidrio y dejó reposar durante la noche, cubriendo el vaso con plástico adherente.

- Se agitó la muestra mediante un agitador mecánico por un período de 30 minutos. (Ver figura 3.6)
- Se tamizó la muestra con una Malla ASTM # 270. Se recogió, secó, pesó y registró el residuo del tamiz, que representa la fracción arena.
- La suspensión que paso el tamizado fue colocada en una probeta de 1000ml de capacidad, y se agregó agua hasta completar los 1000ml con ayuda de una pipeta. (Ver figura 3.7)
- Se agitó la suspensión durante 20 segundos tapado su extremo. Se marcó el tiempo una vez concluida la agitación.
- Se verificó en la tabla 1 que el tiempo de sedimentación de 5cm de arcilla menor de $2\mu\text{m}$ a una temperatura de 29°C es de 3 horas 15 minutos.
- Se calculó con regla de tres (tiempo, altura) el tiempo necesario para que la arcilla sedimente una altura de 27cm, el cual resultó 17 horas 33 minutos.
- Una vez concluida las 17 horas 33 minutos, se procedió a recolectar la fracción arcilla por medio de una pipeta hasta la profundidad de 27 cm.
- La fracción arcilla se la secó en una estufa a 60°C para luego pesarla, registrarla y guardarla en un desecador.

- El residuo dentro de la probeta corresponde a la fracción limo el cual es la diferencia del total de la muestra, la fracción arena y arcilla.

TABLA 1

TIEMPO DE SEDIMENTACION DE LA FRACCION ARCILLA PARA UNA PROFUNDIDAD DE 5 CM A DIVERSAS TEMPERATURAS (EMBRAPA, 1997).

<i>Temperatura</i>	<i>Tiempo</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Tiempo</i>
°C		°C	
10	5h 11'	23	3h 43'
11	5h 03'	24	3h 38'
12	4h 55'	25	3h 33'
13	4h 47'	26	3h 28'
14	4h 39'	27	3h 24'
15	4h 33'	28	3h 19'
16	4h 26'	29	3h 15'
17	4h 20'	30	3h 10'
18	4h 12'	31	3h 07'
19	4h 06'	32	3h 03'
20	4h 00'	33	2h 58'
21	3h 54'	34	2h 55'
22	3h 48'	35	2h 52'



**FIGURA 3.6. AGITACIÓN MECÁNICA DE LA MUESTRA
POR 30 MINUTOS.**



FIGURA 3.7. MUESTRAS LIBRES DE CARBONATOS Y MATERIA ORGÁNICA LLEVADAS DE LOS VASOS PRECIPITADOS A LA PROBETA DE 1000ML PARA INICIAR LA RECUPERACIÓN DE LA FRACCIÓN ARCILLA.

3.2 Obtención de Montmorillonita.

Una vez obtenido el material arcilloso ($< 2 \mu\text{m}$) se procedió a obtener en mayor proporción la montmorillonita intercambiando el catión calcio por el catión sodio, para luego purificarlo por diferencia de densidades.

3.2.1 Intercambio catiónico.

El Intercambio catiónico consiste en intercambiar cationes de las arcillas con otros cationes contenidos en las soluciones de reacción. El intercambio es más marcado, cuando se intercambia un ion univalente por un ion divalente, o de uno univalente para otros univalentes, que cuando se intercambia un catión divalente por otro¹.

Existen dos tipos de comportamiento en las reacciones, basado en la idealidad y la no idealidad del proceso de intercambio. Un estado ideal es producido cuando los iones intercambiados son del mismo tamaño y misma carga, produciéndose una fácil intercambiabilidad debido a la formación de enlaces débiles en el espacio intercapas generándose una separación total del ion en la superficie del mineral. Aquel estado de idealidad al 100 % es imposible, simplemente no existen dos iones con el mismo tamaño,

llegando solo hasta un cierto grado. Generalmente esta no idealidad se debe también al estado no monocatónico de la especie mineral, es decir, toda muestra arcillosa esta conformada por diferentes iones conocida como policatónica, indicando la presencia de iones en los sitios intercambiables (spot) que no puedan ser cambiados (Green Nelly, 1953).

Dentro de las causas que afectan la capacidad de intercambio de cationes además de los tipos de carga iónica y carga estructural son el pH, la temperatura, tiempo de reacción, concentración de electrolito y la composición química de la partícula los factores esenciales de estudio para el desarrollo de un proceso eficiente.

La existencia de carga en las láminas se compensa, con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes.

La baja carga negativa de esta arcilla da lugar a que el catión Ca^{+2} pueda ser expulsado de la arcilla de forma forzada siendo reemplazada por el catión Na^{+} residiendo en su galería

tratando de equilibrar su carga. Cabe recalcar que un ion divalente esta mas fuertemente enlazado que el univalente. Debido a que la densidad de la montmorillonita sódica es menor que la montmorillonita cálcica, en este trabajo se consideró el proceso de intercambio con NaCl realizado por Duran et. al. (2000)³, el cual fue adaptado a las arcillas ecuatorianas con el siguiente procedimiento:

1. Se colocó 40g de arcilla en un vaso de precipitación. Se mezcló con 40g de una solución de NaCl a una concentración de 1M por un periodo de 1 hora.
2. Esta mezcla se la depositó en partes iguales en las 4 botellas de centrifugación de 250ml de capacidad, se centrifugó y separó el líquido de la arcilla para su eliminación.
3. Se repitió cinco veces los pasos anteriores.
4. Se agregó agua destilada hasta llenar la botella, agitándolo con un bastón de vidrio para su lavado. Se centrifugó para eliminar el agua sobrenadante. Se repitió 4 veces este lavado hasta que el agua sobrenadante llegue a una conductividad de $10\mu\text{S}/\text{cm}$. (Ver foto 3.8)
5. La muestra fue secada y almacenada en un desecador.



FIGURA 3.8. MUESTRAS DE ARCILLA CON CLORURO DE SODIO, CENTRIFUGACIÓN Y LAVADO. SE PUEDE OBSERVAR SU HINCHAMIENTO.

3.2.2 Purificación de Montmorillonita.

Dentro de las arcillas existen minerales menores de ($< 2 \mu\text{m}$) y de densidades similares que no pudieron eliminarse en el proceso de recuperación de la fracción arcilla cálcica natural, el cual se tratará de eliminarlas disminuyendo la densidad de las montmorillonitas sódicas aumentando su volumen mediante el hinchamiento o hidratación en agua, el cual será mucho menor que otros minerales tales como la mica, cuarzo, feldespato, etc.

Bajo este principio de densidades se realizó el siguiente procedimiento.

1. Se colocó 1 litro de agua destilada en un embudo separador.
2. Se agregó 42g de arcilla al embudo separador, dejándola reposar por 24 horas.
3. Se separó las impurezas por una fuga que tiene el embudo en la parte inferior, debido a que las más densas se sedimentaron.
4. La parte hinchada que corresponde a la montmorillonita sódica fue centrifugada para retirar el líquido sobrenadante y recoger la arcilla montmorillonita purificada.

5. Finalmente la arcilla se la recogió para secarla, almacenarla en un desecador y registrarla.

3.3 Preparación de nanoarcillas.

Para la modificación de la arcilla a nivel nanomolecular, la arcilla será tratada con un catión orgánico el cual fácilmente reemplaza a otros y al mismo tiempo sea capaz de fácil estimación.

El catión o modificador orgánico utilizado fue el Arquad HTM8-MS (Dehydrogenated Tallow, 2-ethylhexyl quaternary ammonium) donado por AZCO NOBEL de Brasil para obtener nanoarcillas similares a las Cloisite de Southern Clays Products, utilizados como aditivos de plásticos para mejorar propiedades físicas de diferentes plásticos tales como refuerzos, barrera, etc.

La popular molécula utilizada como catión orgánico para ahora intercambiar con la montmorillonita es el ion alquilomonio que llega a sustituir al catión inorgánico Na^+ que generalmente incrementa la distancia entrecapas de la galería, convirtiéndola en organofílica es decir compatible con muchos más materiales orgánicos.

Este procedimiento esta basado en dos trabajos científicos realizados por Lee J.Y., 2004 y Nigam Viñeta, 2004, bajo el mismo

principio de intercambio Catiónico que tiene el siguiente procedimiento.

1. En un envase de vidrio se preparó 1200 ml de una solución de agua/etanol (4/1, v/v) que se la calentó a 60°C, se agregó esparciendo suavemente 15g de arcilla montmorillonita sódica dentro de la solución, agitándolo por un lapso de 2 horas a 60°C.
2. En otro envase se colocó 100ml de agua destilada y 5g de Arquad HTL8-MS, agitándolo hasta lograr su homogenización.
3. Las sustancias de estos dos envases se mezclaron fuertemente con un procesador ultrasónico por un período de 1 hora. (Ver figura 3.9)
4. Luego se lo mezcló con un agitador magnético por 12 horas a 60°C (Ver figura 3.10)
5. Se eliminó el agua sobrenadante
6. Se lavó con una solución de agua/etanol (1/1, v/v)
7. Se secó, almacenó y registró.



FIGURA 3.9. AGITACIÓN CON PROCESADOR ULTRASÓNICO.



FIGURA 3.10. AGITACIÓN MAGNÉTICA

¹ Fredererick C. Nachod, ION EXCHANGE Theory and Application, Academic Press Inc. Publishers

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS Y DISCUSION DE LA CARACTERIZACION.

Las muestras GA-1 caracterizadas pertenecen a una campaña de exploración llevada por el Proyecto VLIR a través de la MSc. Ana Morales Carrera, actualmente estudiante de Doctorado en la Universidad Federal de Ouro Preto, Brasil.

Es importante recalcar que la caracterización tecnológica de la arcilla en su estado natural fue realizada por la Master Ana Morales en su trabajo doctoral, y el proceso de intercambio catiónico fue realizado por el Ingeniero Ronald Guerra en su trabajo de grado, ambos forman parte del grupo del Componente 6, del Programa VLIR-ESPOL.

La repetición de los análisis para conocer del tipo y características de arcilla en su estado natural nos permitirá confirmar su aplicación así como tener información patrón para poder cualificar y cuantificar las características o nuevas características de las arcillas en posteriores tratamientos o procesos, el análisis del proceso de Intercambio Catiónico

de Duran (2000) adaptado por Ronald Guerra en su tesis de grado nos permitirá verificar si estamos bien encaminados en el proceso así como también poder reconocer las nuevas características de las arcillas debido al proceso de intercambio. El análisis de las nanoarcillas nos permitirá comprobar sus nuevas características así como sus nuevas propiedades. En esta muestra se concentraron todas las técnicas de análisis, determinándose primeramente el análisis granulométrico; la determinación del grupo, subgrupo y especie arcillo-mineral predominante, la distancia entre capas y la presencia de material no impurezas a través de la difracción de Rayos X de la fracción arcilla calcica, sódica y de la nanoarcilla.

Para el conocimiento de las características propias del arcillo-mineral se utilizaron técnicas como la medición de la superficie específica, capacidad de intercambio Catiónico, análisis térmicos, análisis químicos, espectroscopia en el infrarrojo, microscopia electrónica de barradura.

Los resultados de todos estos análisis son presentados en secuencia a su realización.

4.1 Análisis Granulométrico.

Del análisis granulométrico de la fracción total de la muestra tomada se obtuvo los porcentajes promedio de la fracción arena, fracción limo y de la fracción arcillosa detallados a continuación en la tabla 2.

TABLA 2
ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DE LA MUESTRA TOMADA

Arena >	53 μ m > Limo >	Arcilla <
53 μ m 9%	2 μ m 64%	27%

4.2 Difracción de Rayos X.

La Difracción de Rayos X es utilizada para la identificación de los minerales cristalinos arcillosos y de los no-arcillosos. También nos permite poder conocer la distancia entre capas de las placas de las arcillas antes y después de cada tratamiento.

Esta técnica es elemental cualitativa, por lo que se lo realizó a la fracción arcilla cálcica, arcilla sódica y arcilla modificada a nivel nanomolecular. Las difracciones de Rayos X se determinaron a un ángulo de 2° a 70°.

4.2.1 Difracción de Rayos x en Fracción Arcilla Cálctica.

La difracción de rayos X en la fracción arcilla cálctica nos permitirá reconocer los minerales arcillosos, las impurezas (no-arcillosas), y las distancias entre capas.

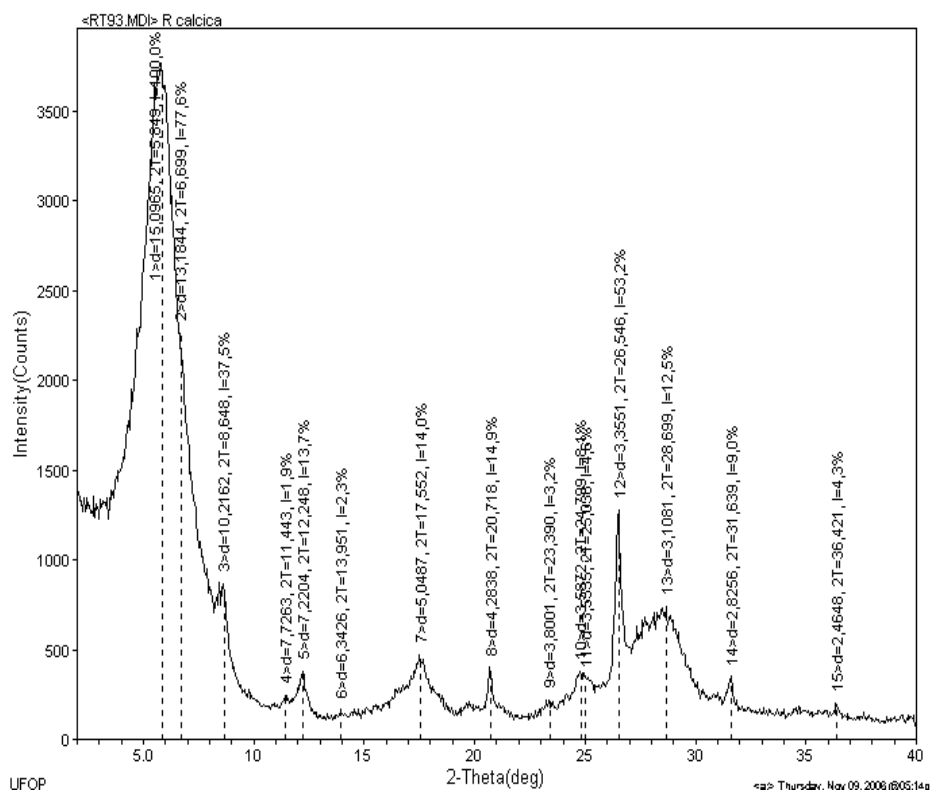


FIGURA 4.1 DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA FRACCION ARCILLA CALCICA.

De acuerdo a este difractograma se observa la presencia de montmorillonita $d(001) = 15.09\text{\AA}$, del grupo de la mica en $d(001) = 10.21\text{\AA}$ y caolinita en $d(001) = 7.22\text{\AA}$. Como principales impurezas se encuentra el cuarzo en $d(100) = 4.28\text{\AA}$ y en $d(101) = 3.35\text{\AA}$, y el feldespato en $d = 3.10\text{\AA}$.

Bajo el criterio demostrado en trabajos del Componente 6 por el método propuesto por Mc Ewan (1994) basado en la utilización de glicerol, las arcillas presentes son esmectitas y no vermiculitas, como se evidencia a continuación. Y bajo el criterio demostrado por el método propuesto por Green-Kelly (1953), las esmectitas presentes son principalmente montmorillonitas y no beidelita.

4.2.2 Difracción de Rayos x en Fracción Arcilla Sódica

La difracción de rayos X en la fracción arcilla sódica nos permitirá reconocer nuevamente los minerales arcillosos, las impurezas (no-arcillosas), y las distancias entre capas, teniendo en cuenta que esta fracción fue purificada.

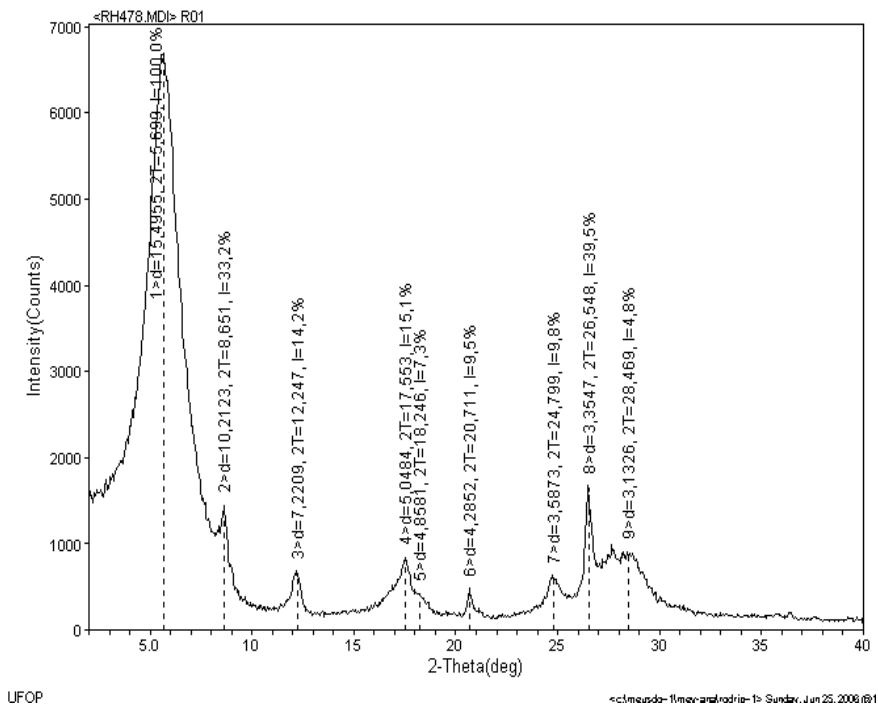


FIGURA 4.2 DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA FRACCION ARCILLA SODICA.

La intensidad del pico $d(001) = 15.49\text{\AA}$ que corresponde a la montmorillonita estando en el rango de los 6700, indicando un enriquecimiento de este mineral.

A esta fracción arcilla si se identificó si la arcilla presente era esmectita o vermiculita mediante el método propuesto por Mc Ewan (1994) basado en la utilización de glicerol.

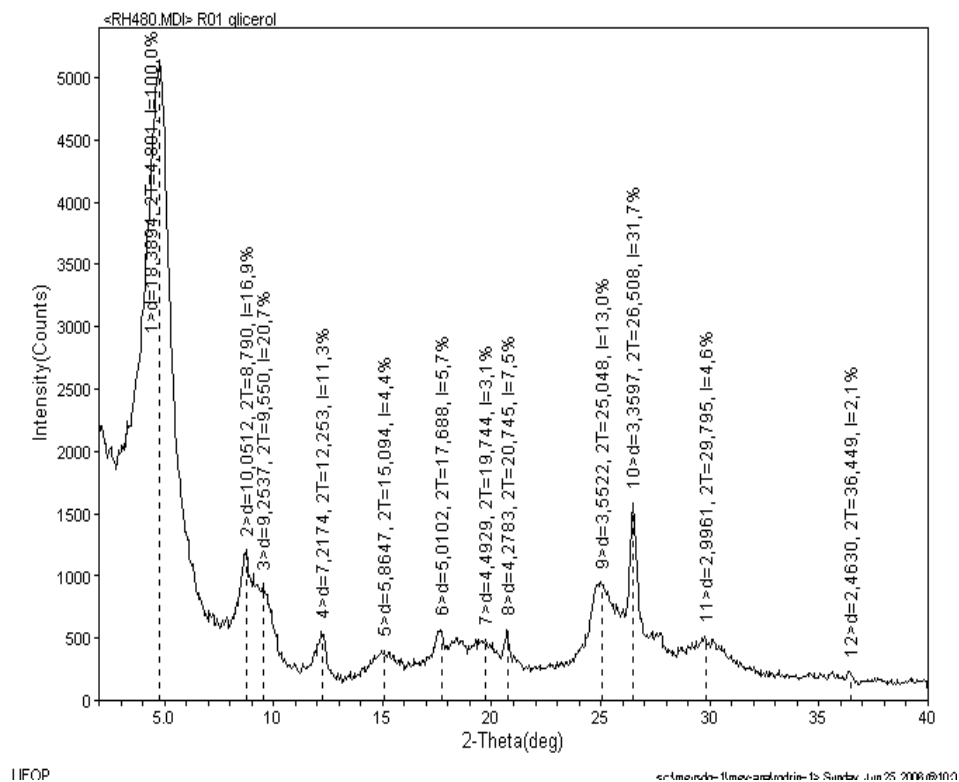


FIGURA 4.3 DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA FRACCION ARCILLA SODICA SATURADA CON GLICEROL.

El difractograma con saturación de glicerol muestran un incremento de la distancia basal de 15.49Å a 18.39Å, certificando que este mineral es del grupo de las esmectitas.

Finalmente la arcilla fue calentada a 550°C por cinco horas aproximadamente donde se eliminó el agua intercapas así como también el glicerol, por lo que el espacio intercapas disminuye hasta 12Å como se muestra en la figura 4.4

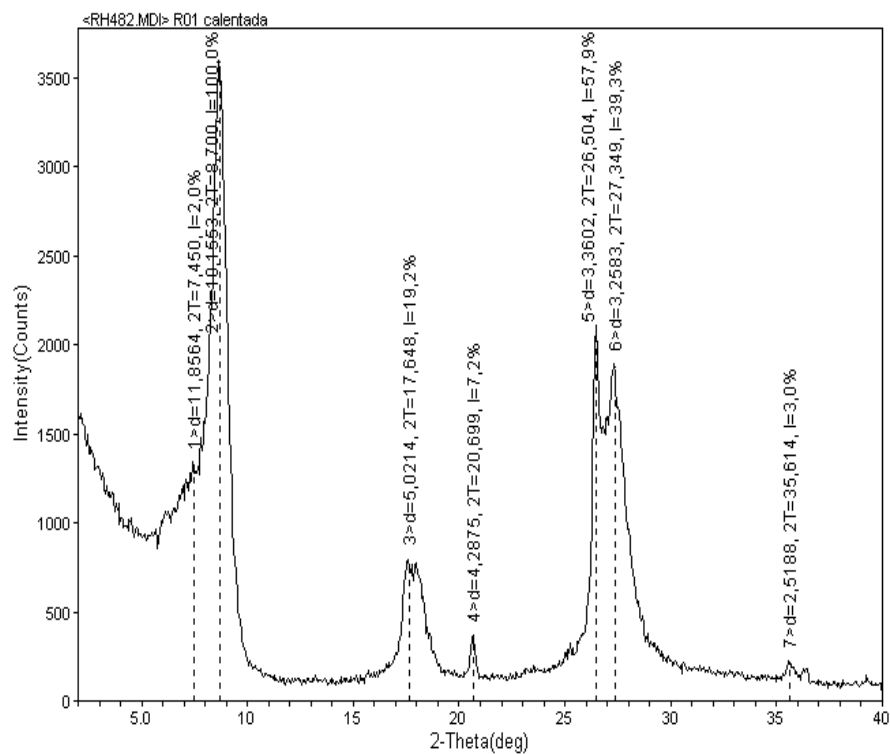


FIGURA 4.4 DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA FRACCION ARCILLA SODICA CALENTADA A 550°C.

4.2.3 Difracción de rayos X en Arcilla modificada a nivel nanomolecular con sales de alquilomonios.

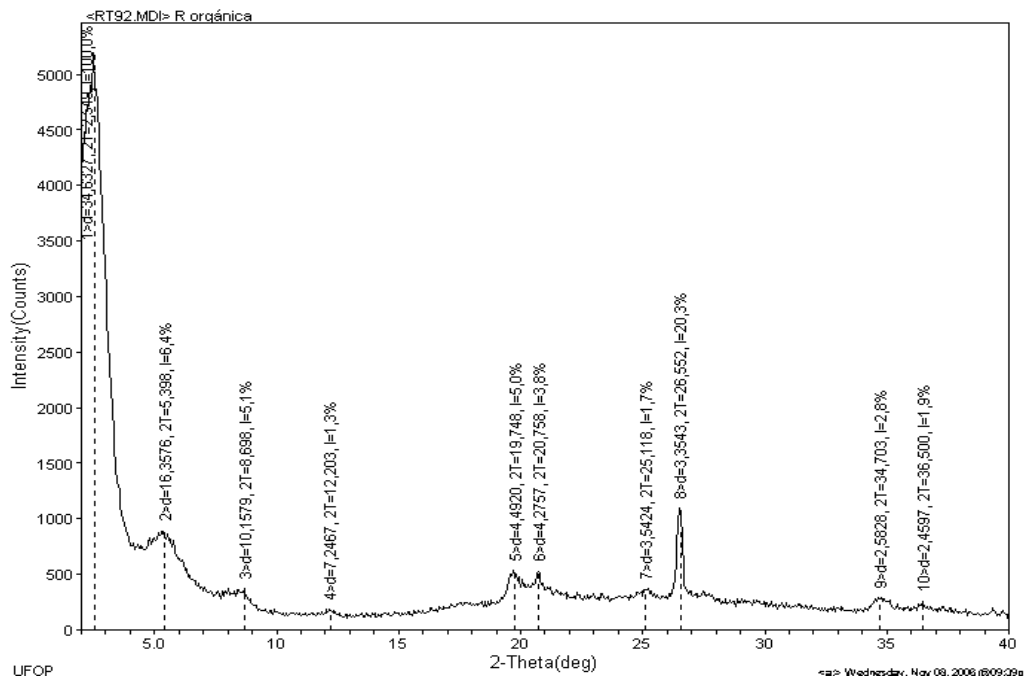


FIGURA 4.5 DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA ARCILLA MODIFICADA A NIVEL NANOMOLECULAR.

Según el difractograma determinamos que la arcilla aumento más del 100% de su distancia entre capas, desplazándose aproximadamente 7° hacia la izquierda, incluso se puede apreciar un pequeño pico en $2\theta = 5.3^\circ$ donde posiblemente las cadenas de alquilomonio no pudieron introducirse entre las capas de la arcilla.

4.3 Capacidad de Intercambio Catiónico (CEC), Análisis de Superficie específica, y % Montmorillonita.

Por el método de azul de metileno la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla sódica tuvo un valor de $CEC = 57 \text{ meq}/100\text{g}$.

Posteriormente para determinar la superficie específica se utilizó la siguiente relación:

$$\text{Superficie específica Total} = CEC \times 7.48043$$

Obteniendo como resultado $426,38 \text{ m}^2/\text{g}$.

De igual manera según de acuerdo a que, la superficie específica de la montmorillonita pura es $810 \text{ m}^2/\text{g}$, se asumió el porcentaje de montmorillonita en la muestra¹.

El porcentaje de montmorillonita de la arcilla sódica por regla de tres fue de 52.63%

Posteriormente a esta arcilla se la purificó por densidad lo que conllevó tener los siguientes resultados en la muestra.

El resultado del $CEC = 80 \text{ meq}/100\text{g}$

La Superficie específica = 598.43

Montmorillonita = 73.88%

Así mismo de la arcilla sódica se obtuvo la siguiente información por el método BET.

Análisis	Resultados
Superficie Especifica externa (m ² /g)	67.77
Tamaño medio de Microporos (nm)	3.948
Tamaño Máximo de Poros (Å)	1324.2
Volumen Total de Poros (cc/g)	9.079 E-02
Diámetro Medio (Å)	53.59
Volumen de Microporos (cc/g)	3.116E-02
Área de Microporos (m ² /g)	8.823E+1

4.4 Análisis Térmico Gravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA).

Este análisis es muy importante para la verificación de los minerales observados en Difractometría de Rayos X en la fracción arcilla cálcica.

También fue realizado para poder verificar los cambios después del proceso de intercambio catiónico así como después de la modificación nanomolecular.

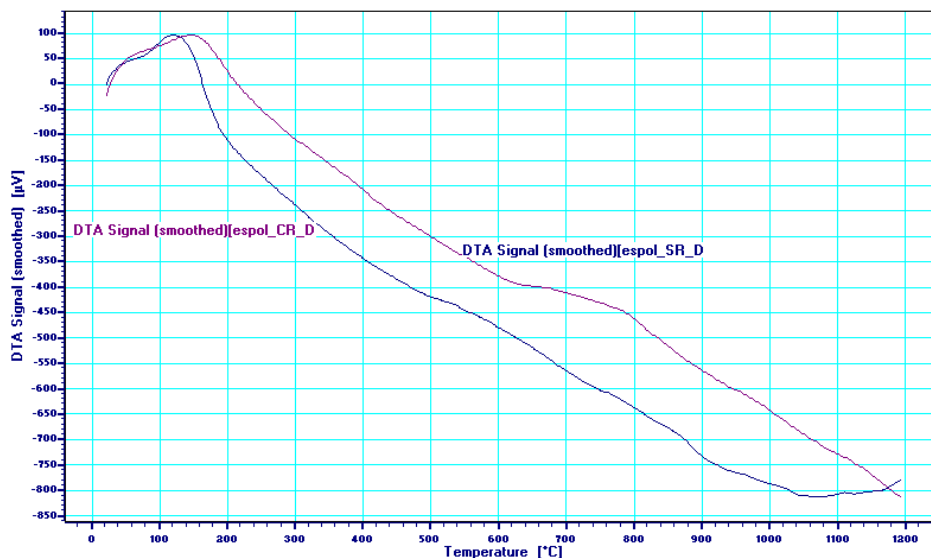


FIGURA 4.6. ANÁLISIS TERMICO DIFERENCIAL DE LA FRACCIÓN ARCILLA CÁLCICA Y ARCILLA SODICA.

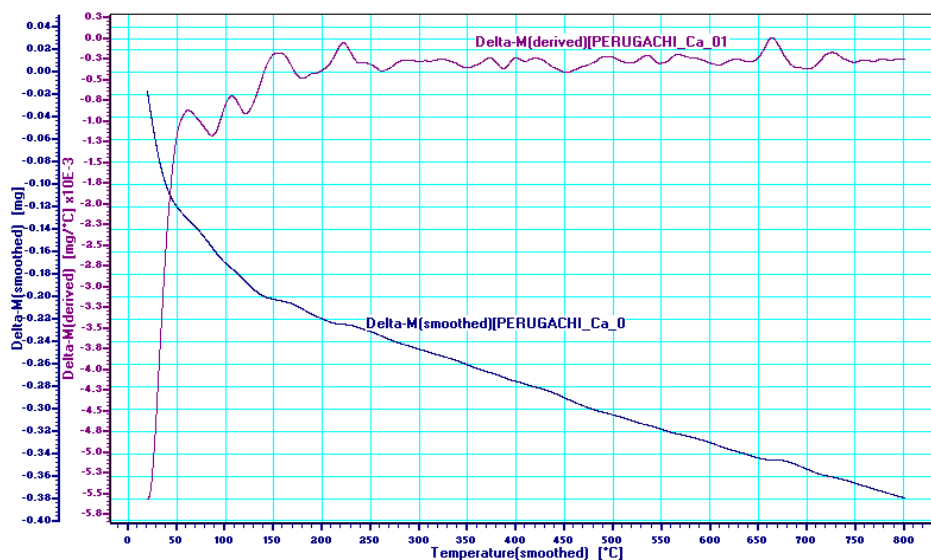


FIGURA 4.7. ANÁLISIS TERMICO GRAVIMETRICO DE LA FRACCIÓN ARCILLA CALCICA.

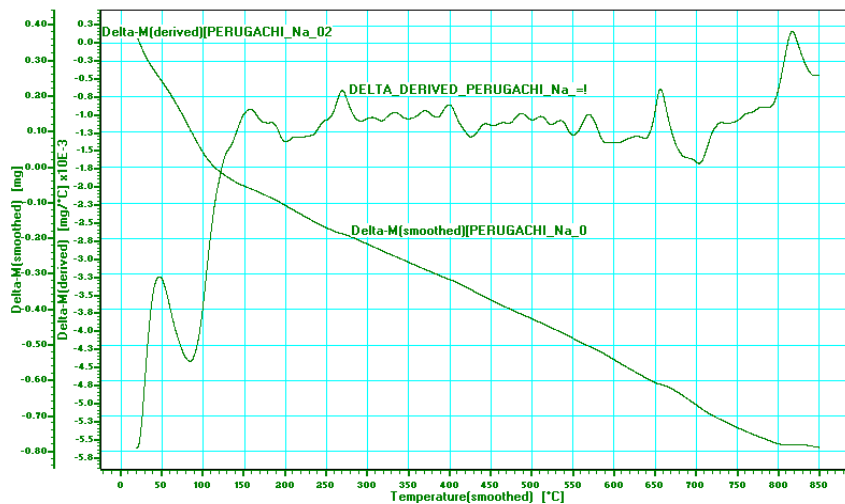


FIGURA 4.8. PRIMER ANÁLISIS TERMICO GRAVIMETRICO DE LA FRACCIÓN ARCILLA SODICA.

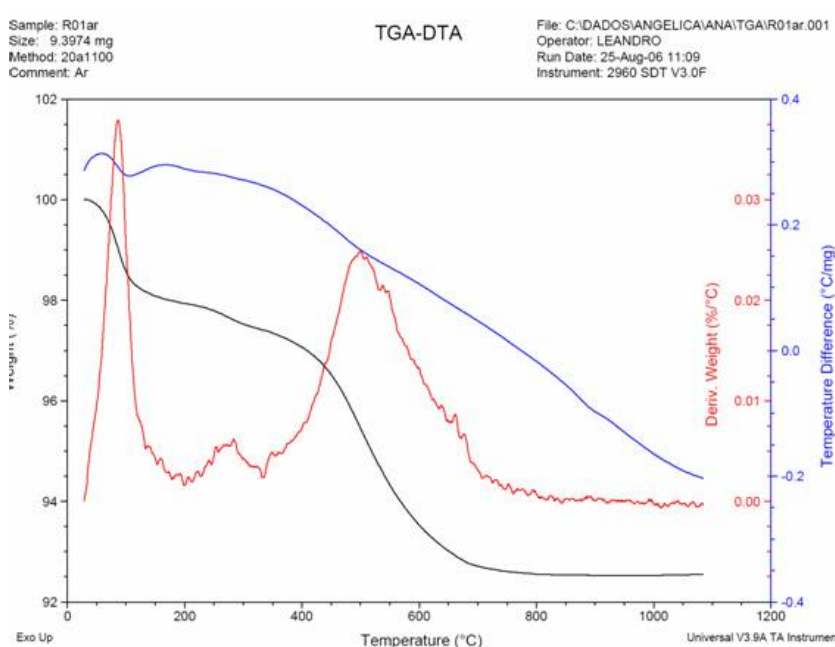


FIGURA 4.9. SEGUNDO ANÁLISIS TERMICO GRAVIMETRICO DE LA FRACCIÓN ARCILLA SODICA REALIZADA POR LA UFOP.

De la curva presentada en la Figura 4.6 para la arcilla cálcica se observa el gran pico endotérmico a 110°C, correspondiente a la eliminación del agua de la intercapas y de la superficie externa. Este pico puede ser enmascarado por el primer pico de la mica que ocurre a los 150°C. Para el caso de la sódica, este pico está desplazado hacia la izquierda, debido al proceso de purificación en el cual se eliminó parcialmente la mica.

Es importante también observar en las figuras 4.7 y 4.8 que la arcilla sódica a los 100°C pierde 1.5% más de agua que la arcilla cálcica, características de ellas.

A continuación, encontramos una pendiente más suave en la curva de la arcilla cálcica, la cual se puede observar a partir de los 200°C que de acuerdo a la literatura (Santos 1989; Amorin, 2004) pertenecen a una esméctica cálcica como producto de pérdida de agua coordinada de los iones calcio. Este pico característico se encuentra entre los 150°C y 250°C.

Para el caso de la arcilla cálcica, la fuerza de coordinación del agua con el calcio es mayor que la del agua con el sodio, debido a que el calcio es un ion divalente más pequeño creando un campo electrostático mayor, por lo que necesitará más energía para eliminar el agua

coordinada con el calcio. Efectivamente, una vez eliminada el agua, las pendientes entre las dos curvas son casi paralelas.

Conociendo que las esmectitas a temperaturas mayores a los 400°C sufren un proceso de dehidroxilación y transformación de fase, A los 510°C se puede apreciar un ligero cambio endotérmico, característico por la pérdida de hidroxilos estructurales de las bentonitas ricas en hierro (4 % en peso según figura 4.7 y 4.8) (Seidov & Alizade, 1996), de acuerdo a su ligero cambio podemos mencionar que este pico no está influenciado por la presencia de Caolinita (Mackenzie, 1957) ni por el segundo pico de la mica debido a la baja porcentaje de los mismos en la composición.

A los 750°C, en la muestra cálcica se puede observar un pequeña reacción endotérmica, que puede indicar o la etapa inicial de transformación de la montmorillonita, la descomposición o cambio de fase de una impureza. Para el caso de la arcilla sódica, donde tuvo un proceso de limpieza mayor, este cambio es menos aparente.

4.5 Análisis por Espectroscopia por Infrarrojo.

La espectroscopia por infrarrojo es una técnica utilizada para el reconocimiento mineral arcilloso y no arcilloso, así como materia orgánica presente en las muestras que no poseen estructura

cristalina.

Generalmente la frecuencia y el ancho de la absorción de CH_2 son sensibles para el arreglo inclinado transversal y al arreglo amorfo, y así como las la densidad de empaquetamiento de la cadenas methyl.

La variación de banda de baja frecuencia esta caracterizado por el alto ordenamiento del arreglo transversal, la alta frecuencia y hinchamiento esta caracterizado para el bajo ordenamiento dando lugar a la amorfidad.

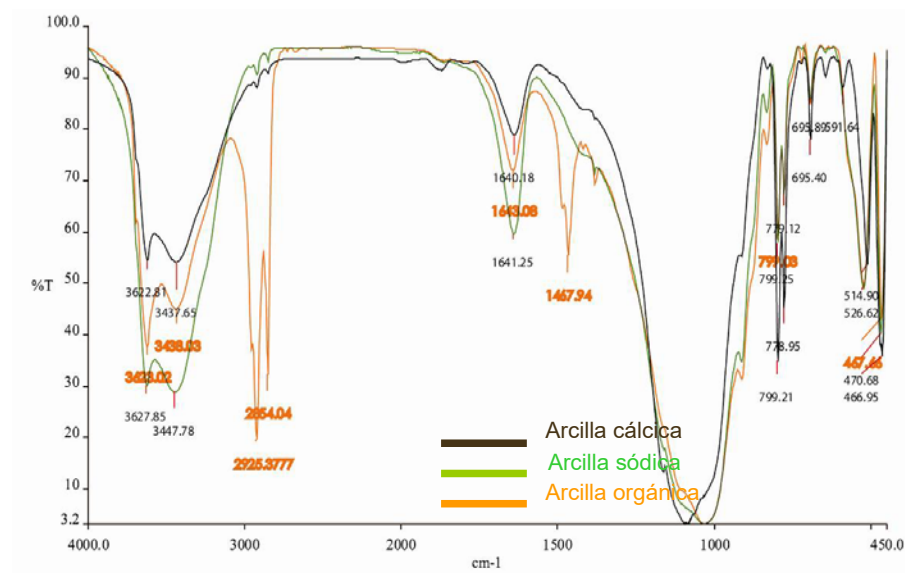


FIGURA 4.10 ANÁLISIS DE ESPECTROS POR INFRAROJO REPRESENTATIVO DE LA FRACCION ARCILLA CALCICA, SODICA Y NANOARCILLA.

De acuerdo al espectro de la figura 4.10, de la curva cálcica y sódica se determina la presencia predominante de la montmorillonita principalmente a los 3622 cm^{-1} relativas a la vibración de deformación OH de la montmorillonita, así como también se encuentra presencia de cuarzo en 779cm^{-1} .

La diferenciación entre las curvas de la arcilla cálcica y sódica radica en que la absorbancia de la sódica, baja respecto a la cálcica, característico de ella debido a que tiene más facilidad de estiramiento, es decir puede aumentar más la distancia entre capas.

Finalmente la curva del espectro de la nanoarcilla respecto a las demás, se diferencia debido a que aparecieron dos picos más, que pertenecen a las cadenas de alquilomonios con las que se trato las arcillas para su modificación.

Para el tamaño menor a dos micras es ideal para la espectroscopía por infrarrojo evitando así la distorsión y amplitud de las bandas de absorción.

4.6 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido.

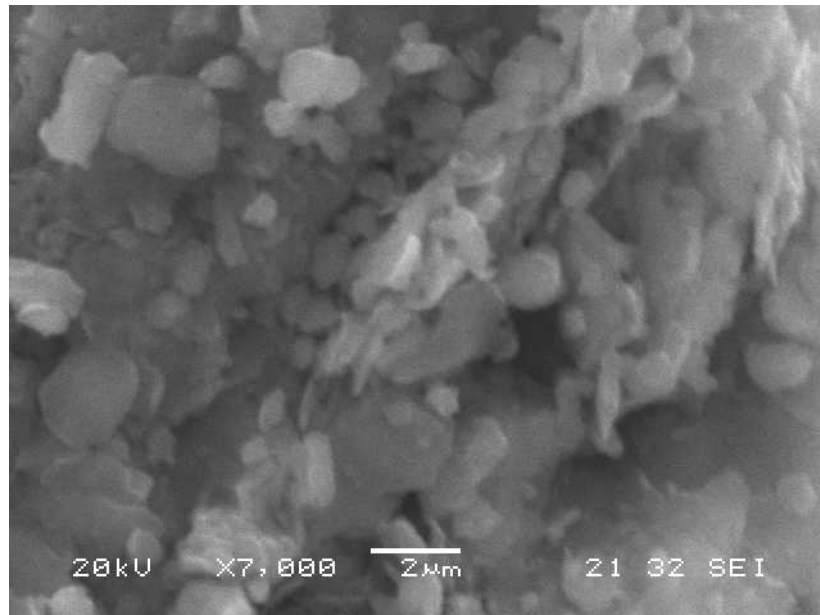


FIGURA 4.11 MICROGRAFIA REPRESENTATIVO DE LA FRACCION ARCILLA SODICA.

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que permite la observación de las partículas a nivel nanométrico, pudiendo determinar la morfología, tamaño de partículas y presencia de minerales amorfos.

De la figura 4.11 se puede observar la estructura laminar característica de la montmorillonita, parecida a una hojuela de maíz (corn flakes).

CAPÍTULO 5

5. DISCUSION DE RESULTADOS

5.1 Conclusiones y recomendaciones.

- El porcentaje de recuperación de la fracción arcilla para la muestra fue de 27%. Al parecer existe alto grado de agregación de las partículas durante la separación granulométrica.
- El mineral predominante corresponde a la montmorillonita, determinado por los difractogramas y afirmados por los análisis térmicos y los de espectroscopia.
- El intercambio catiónico tuvo buenos resultados de acuerdo a los análisis térmicos, de difracción y de espectroscopia.
- Los resultados obtenidos de la superficie específica por el método BET corresponden a la superficie externa y no a la superficie total.
- El procedimiento personalizado para modificar a nivel nanomolecular las arcillas basado en dos procedimientos tuvo buenos resultados.

- Existe la presencia de las cadenas de alquilomonio en las arcillas según espectrometría de infrarrojo.
- Existe un aumento de la distancia intercapa de la arcilla montmorillonita según difracción.
- Se produjo una posible introducción de las cadenas de alquilomonio entre las capas de arcilla según análisis de espectroscopia de infrarrojo y difracción.

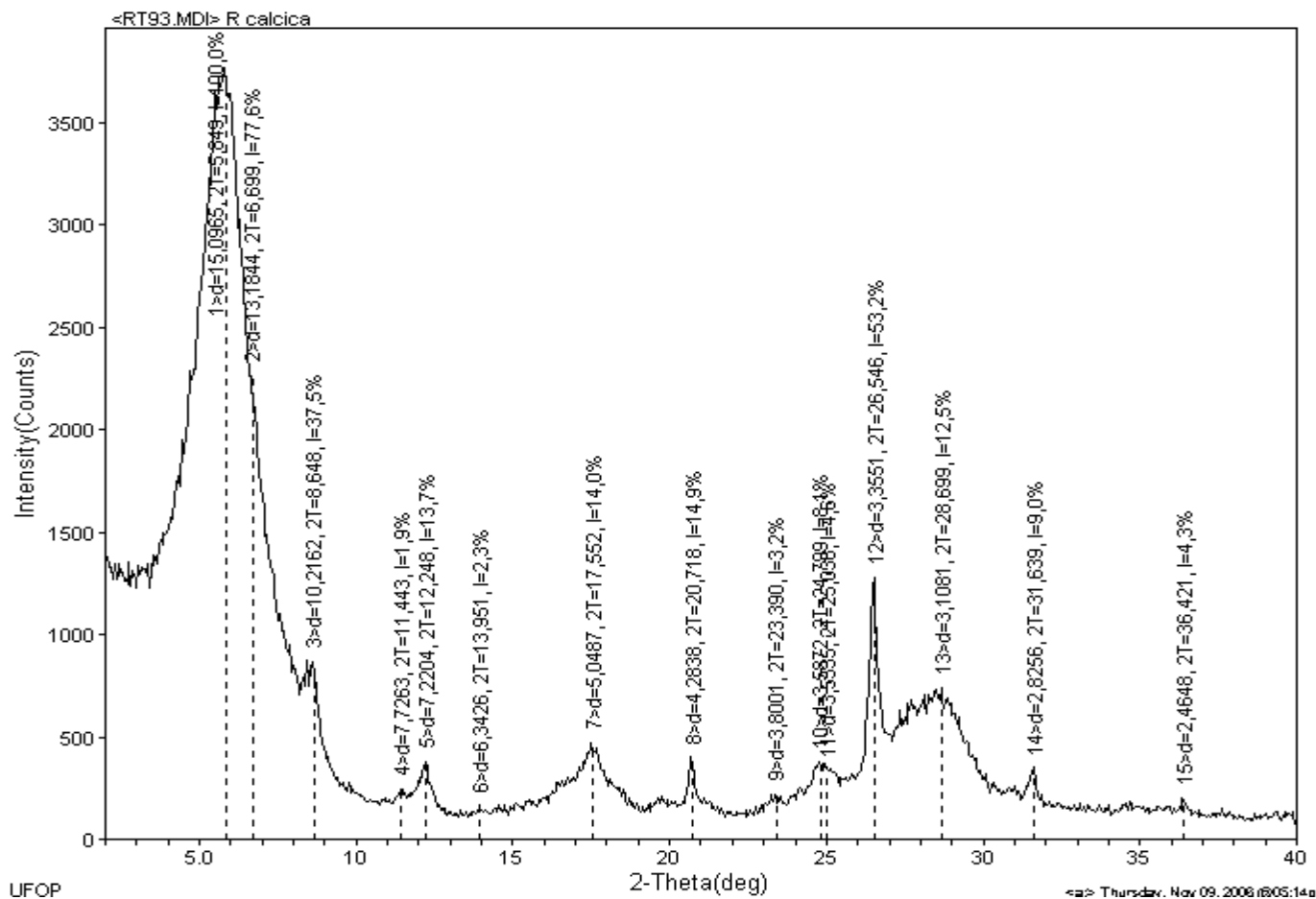
Entre las recomendaciones tenemos:

- Realizar un muestreo integral del yacimiento donde tomamos las muestras para el análisis.
- Determinar yacimientos de la zona con mayor porcentaje de material arcilloso para realizar el mismo estudio.
- Omitir el primer paso del procedimiento para recuperación fracción arcilla de dejar reposar por una noche la arcilla con el hidróxido de Sodio por que se encontró en bibliografías que en todo ese tiempo ya existe intercambio por lo que podría poner en duda el resultado.
- Desarrollo de optimización de los procesos de intercambio Catiónico.
- Desarrollo de optimización de los procesos de tratamientos a nivel nanomolecular.

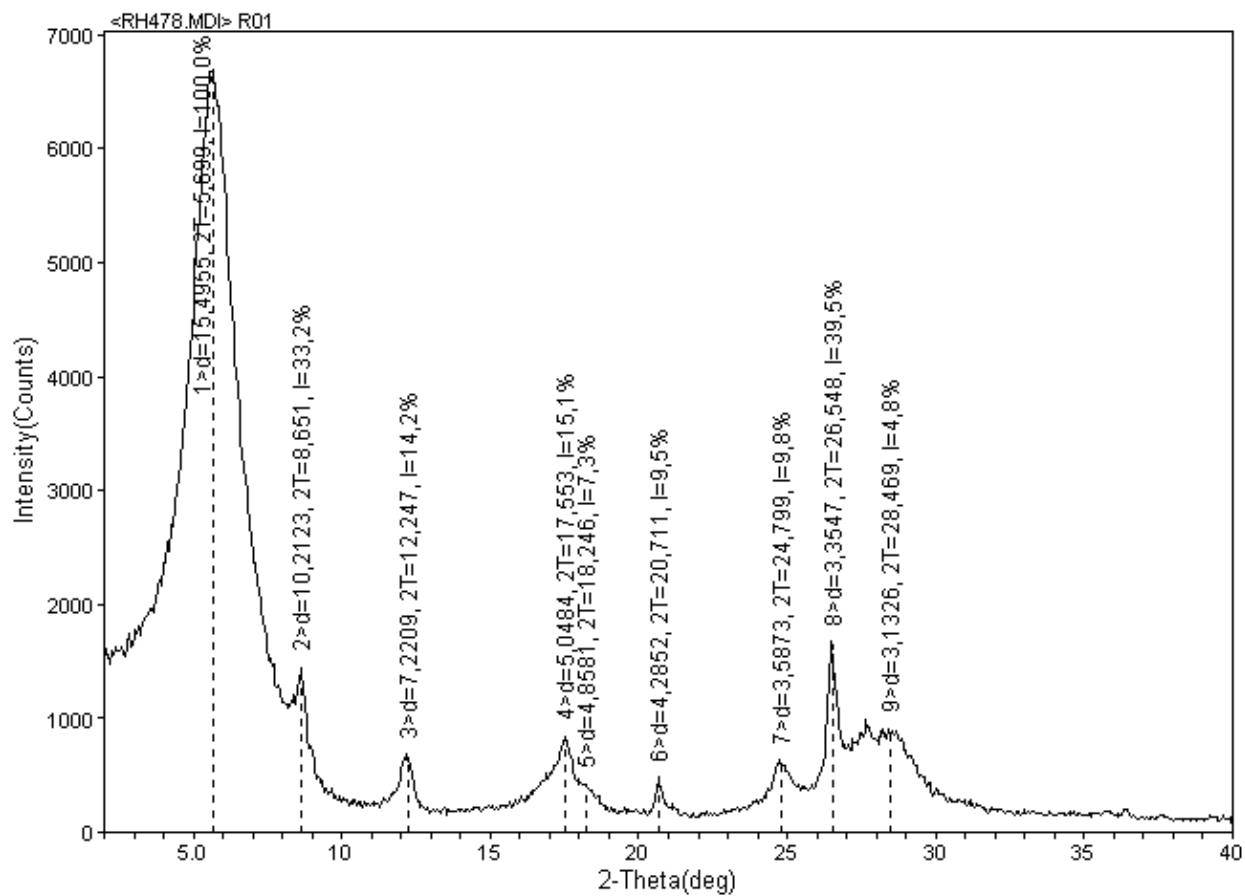
- Estudiar los resultados de espectroscopia por infrarrojo para poder determinar cuantitativamente los materiales presentes en la nanoarcilla así como los arreglos de las cadenas de alquilomonio entre las capas.

APÉNDICES

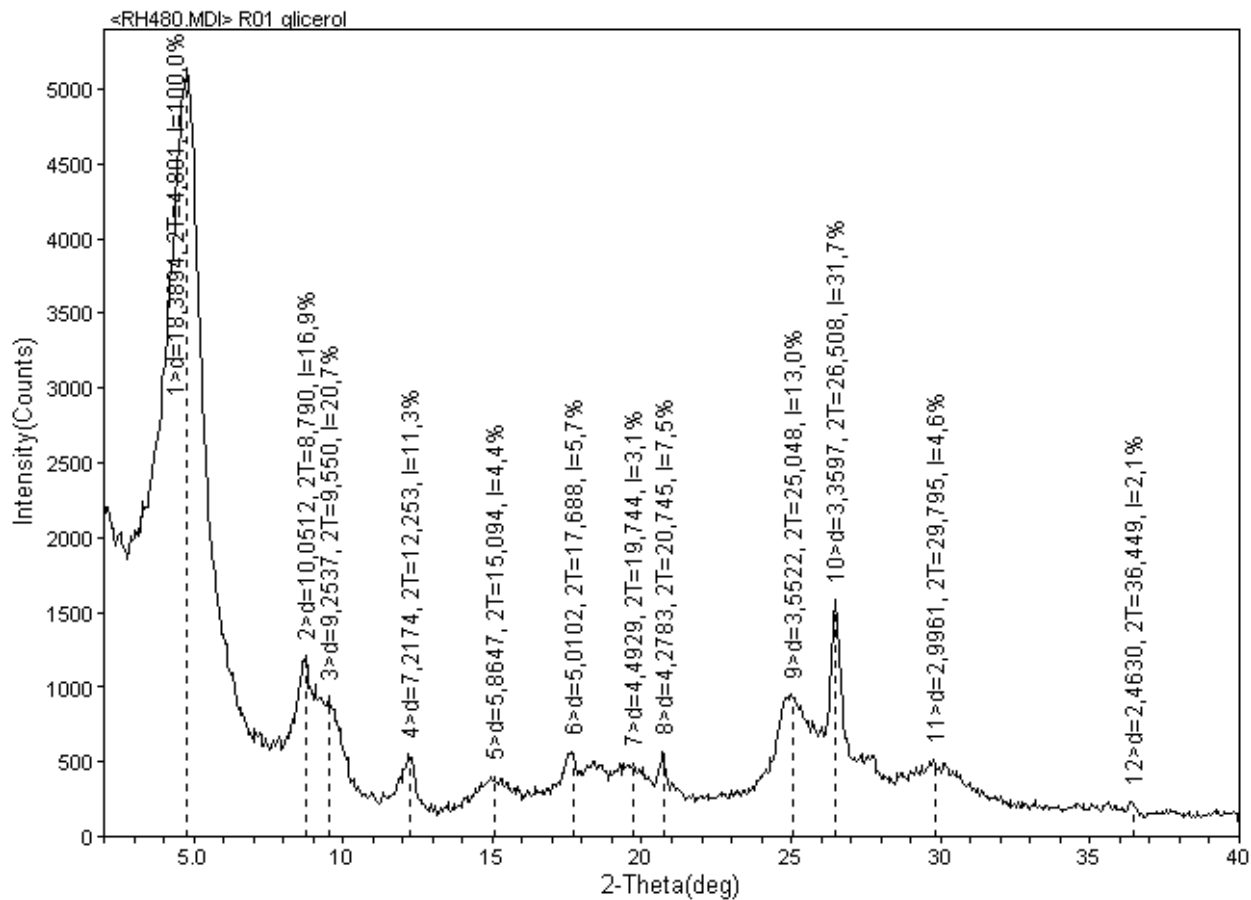
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA FRACCION ARCILLA CALCICA.



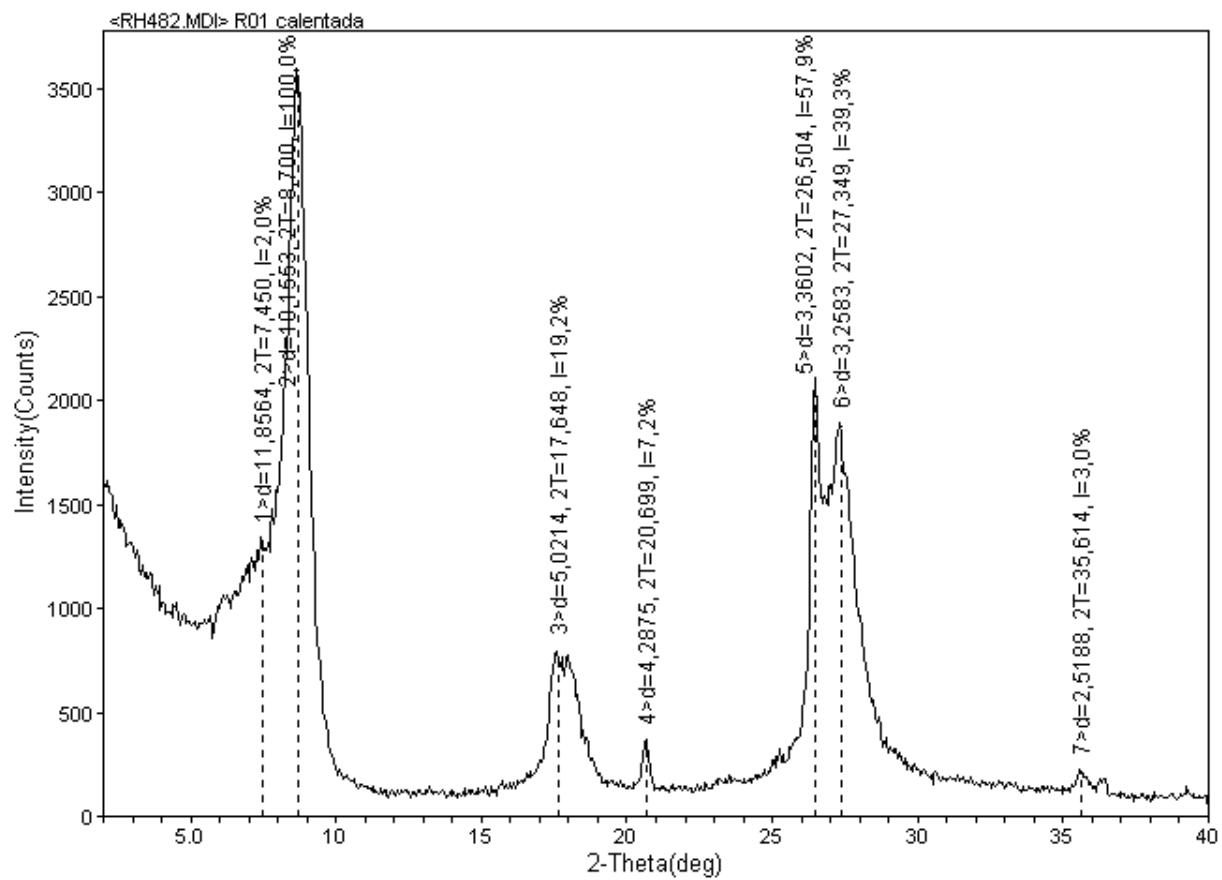
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA FRACCION ARCILLA SODICA.



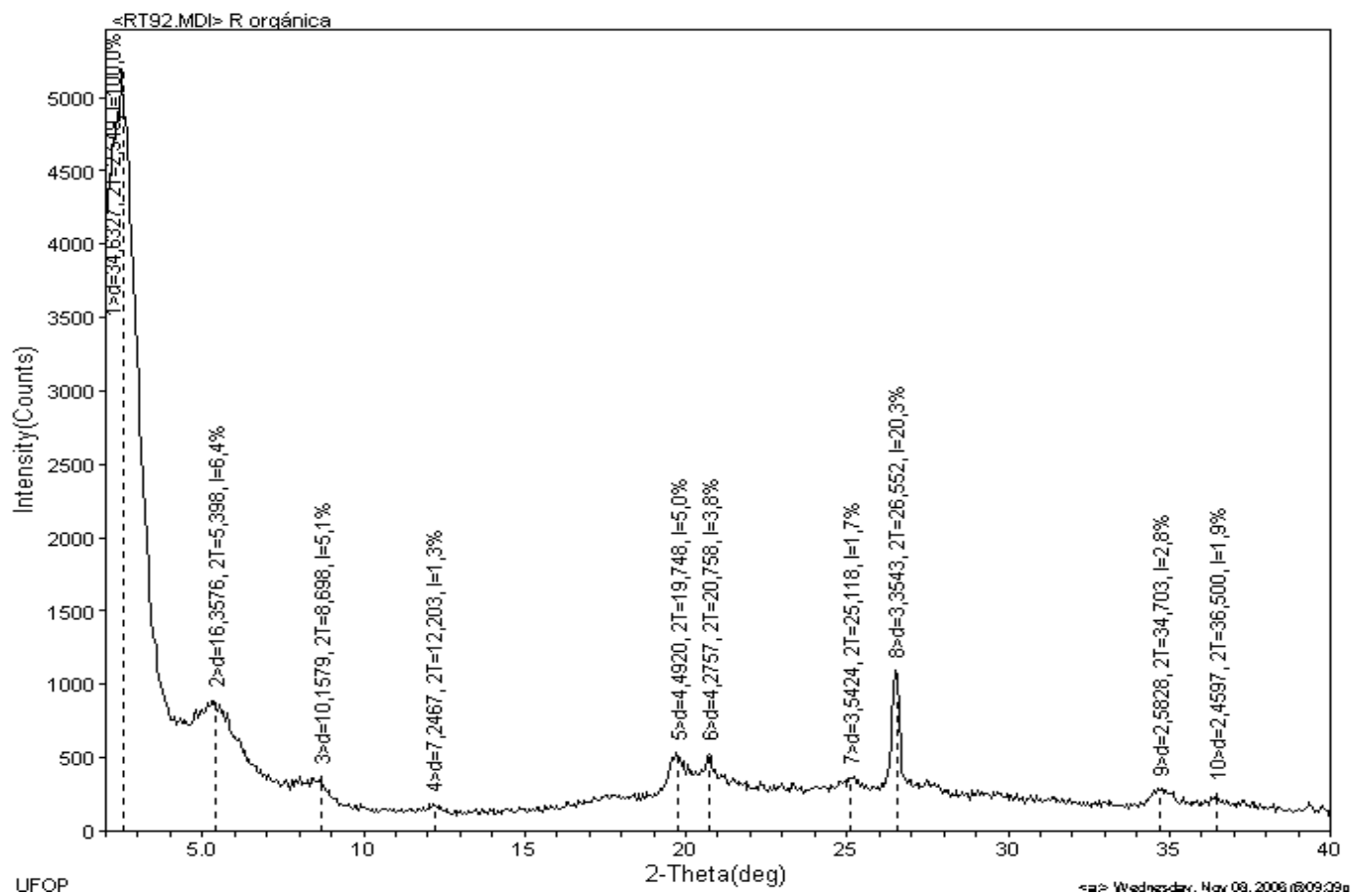
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA FRACCION ARCILLA SODICA SATURADA CON GLICEROL



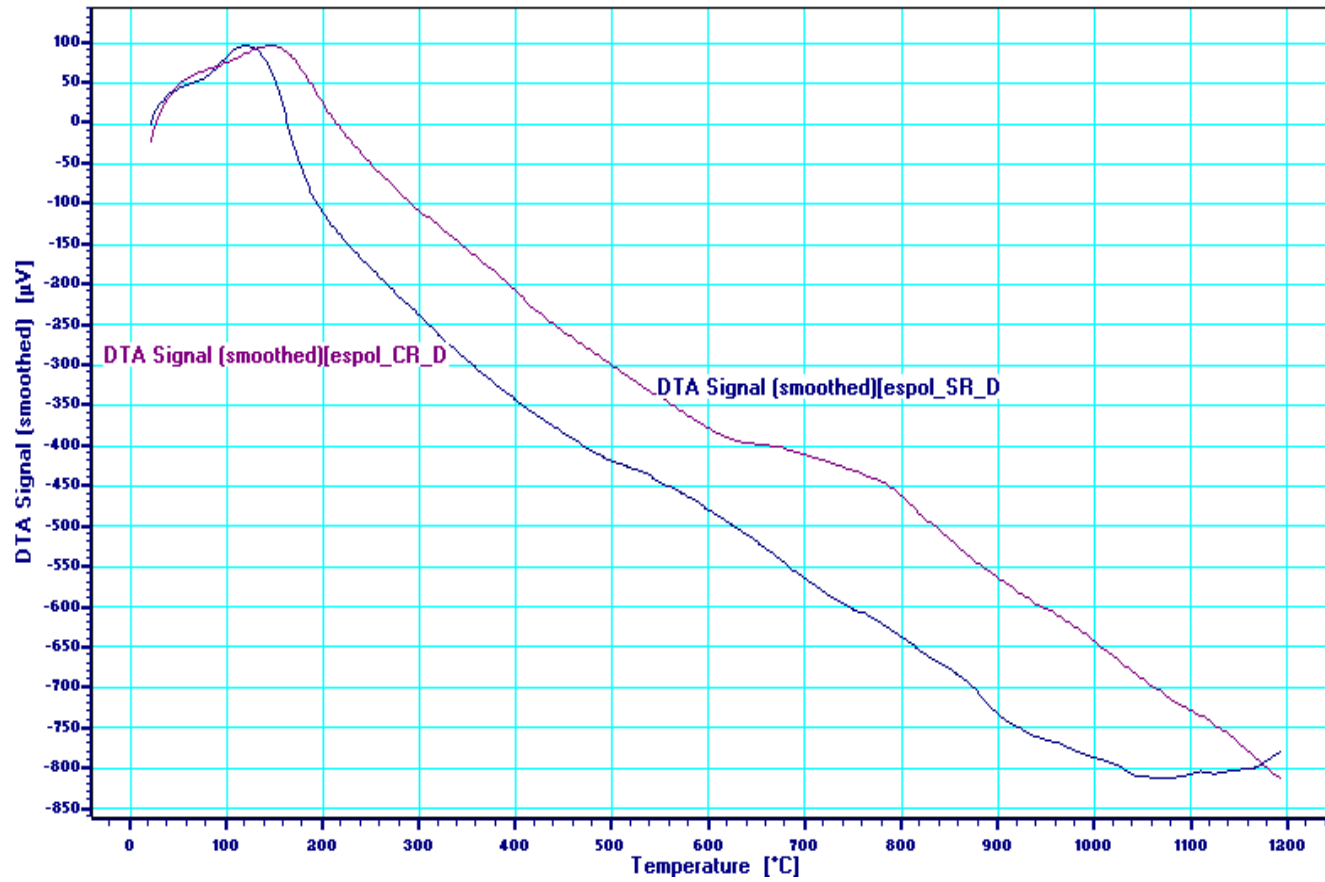
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA FRACCION ARCILLA SODICA CALENTADA A 550°C.



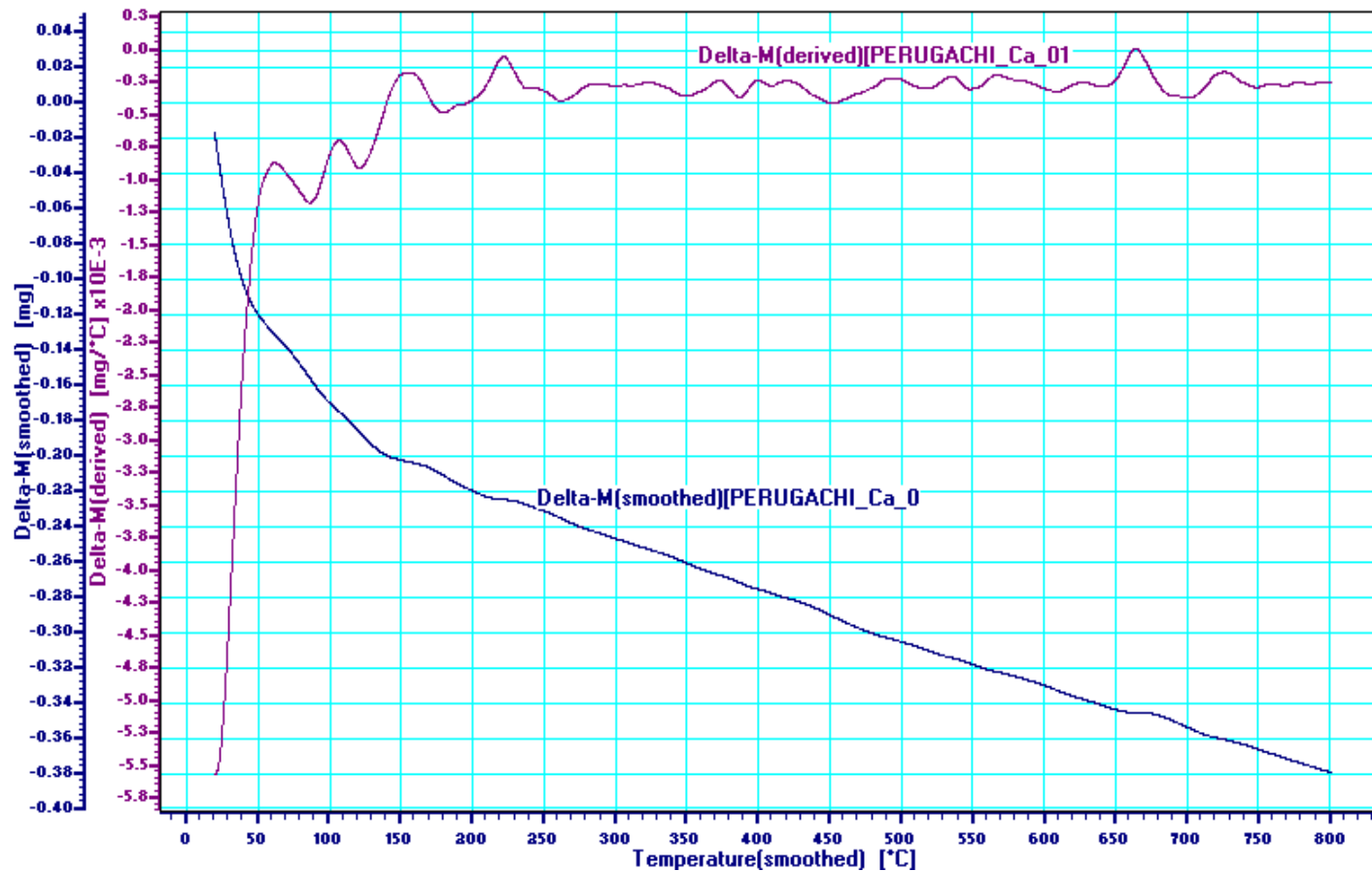
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA ARCILLA MODIFICADA A NIVEL NANOMOLECULAR.



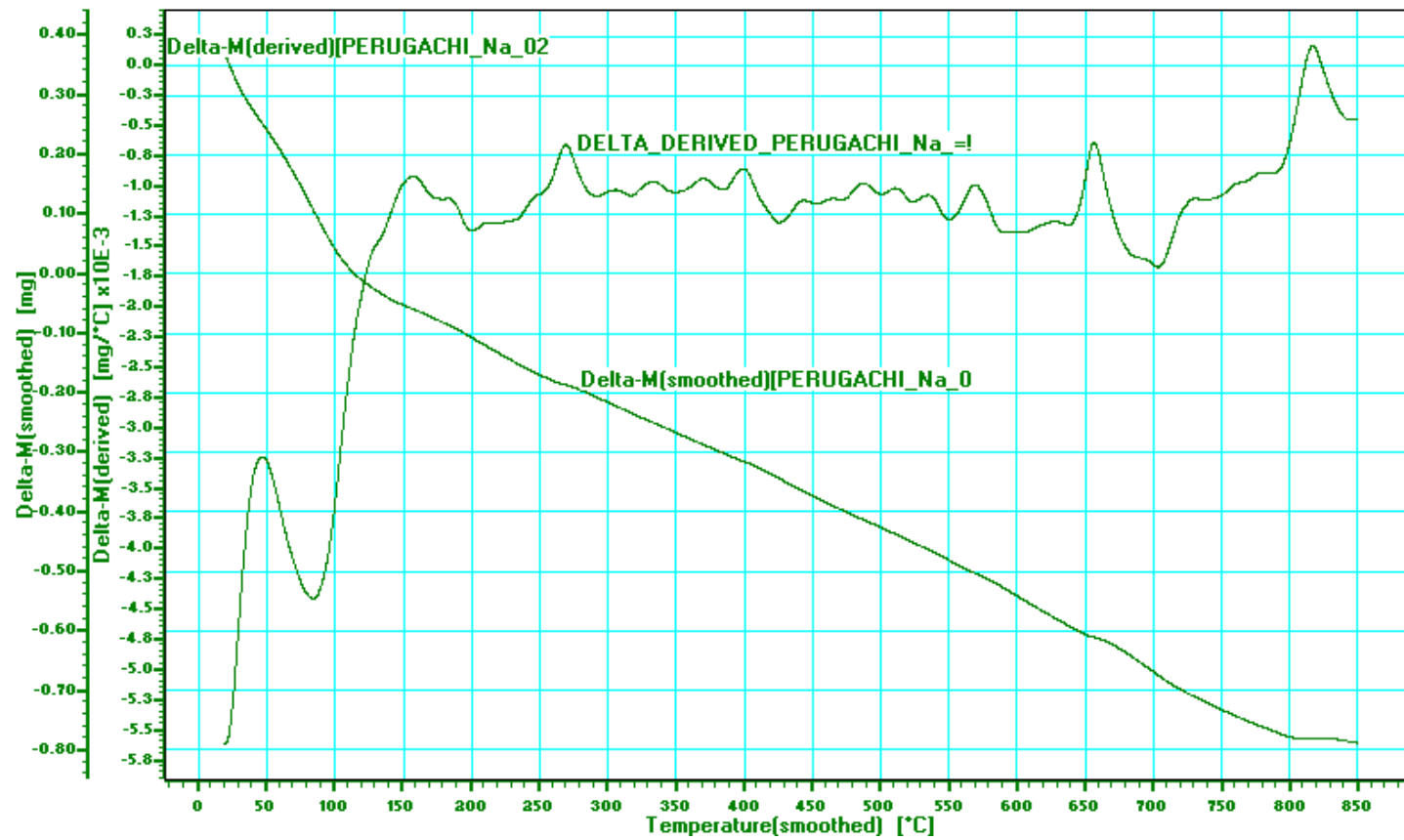
ANÁLISIS TERMICO DIFERENCIAL DE LA FRACCIÓN ARCILLA CÁLCICA Y ARCILLA SODICA.



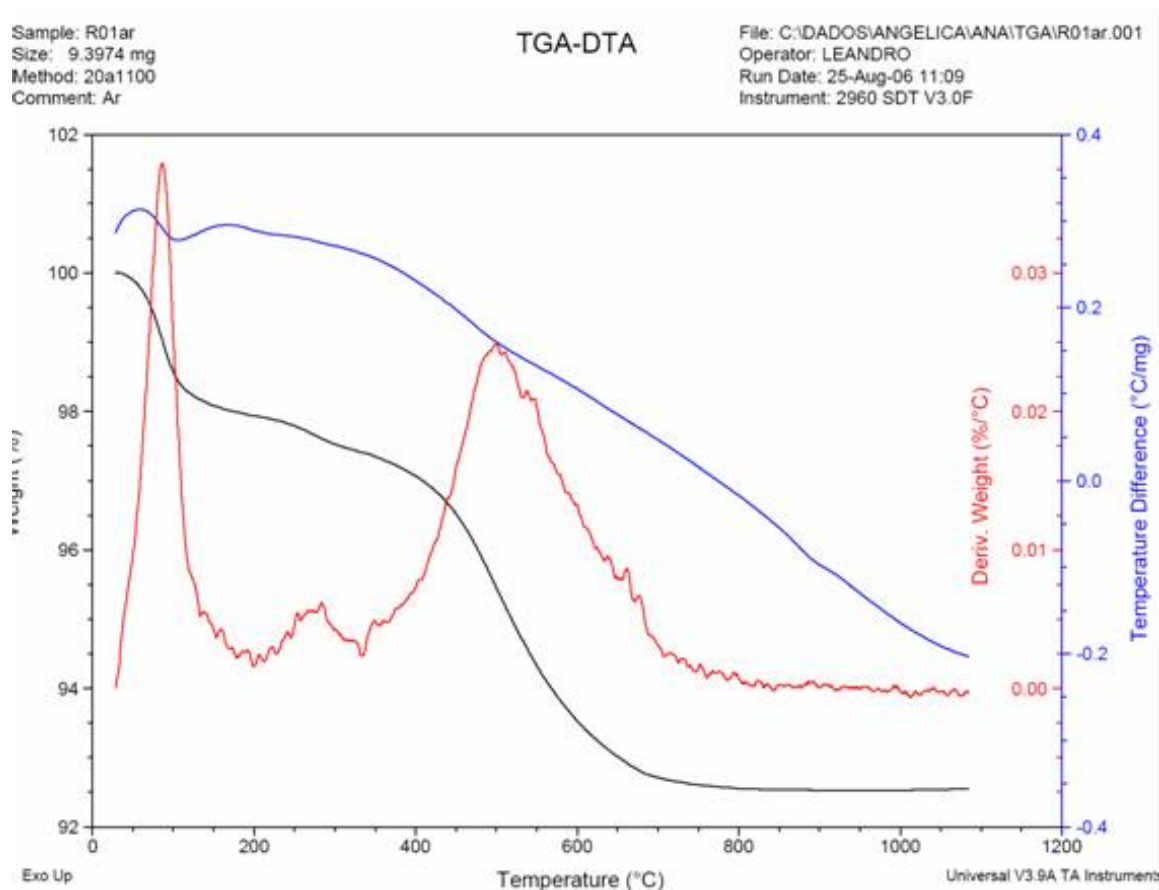
ANÁLISIS TERMICO GRAVIMETRICO DE LA FRACCIÓN ARCILLA CALCICA.



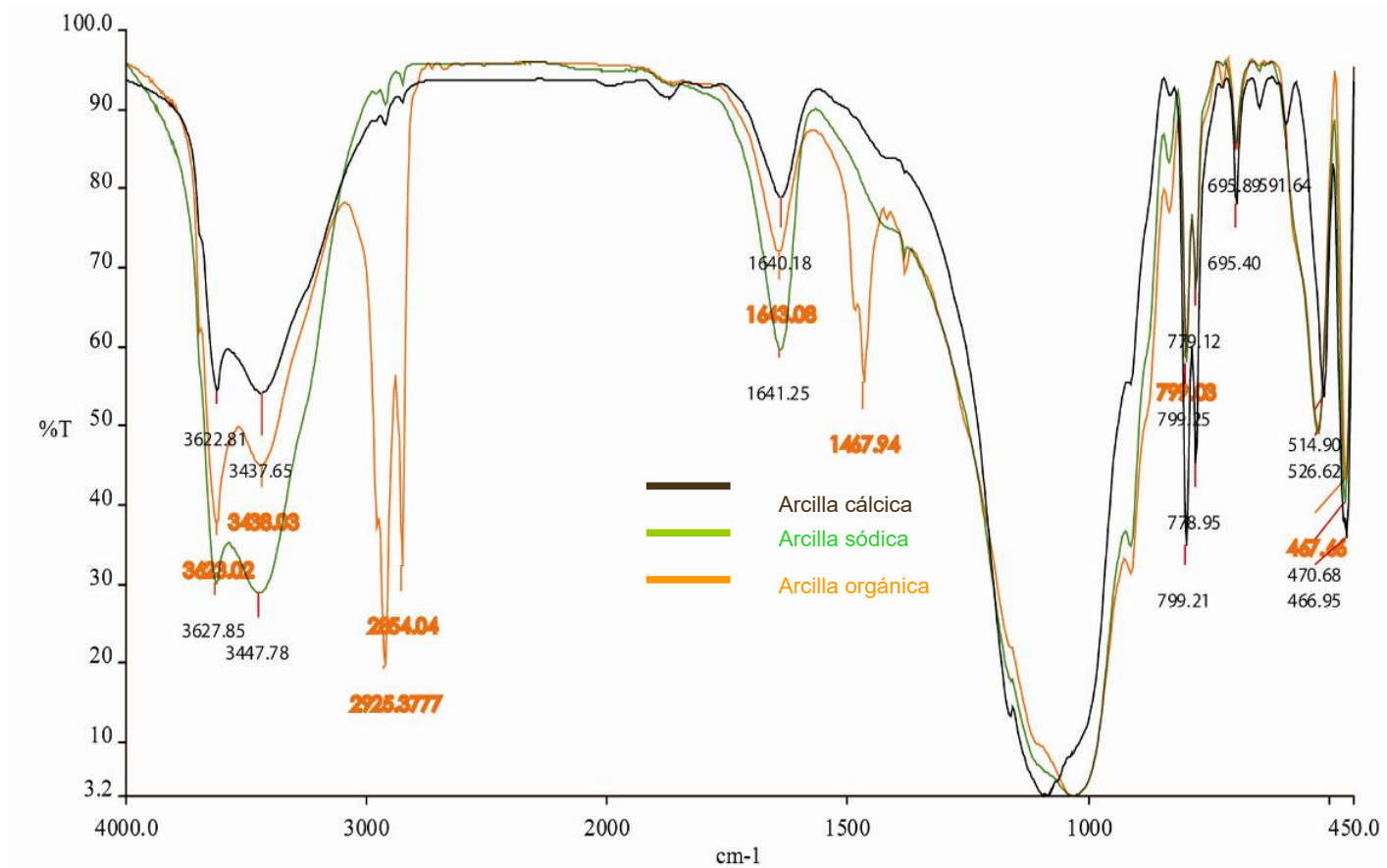
PRIMER ANÁLISIS TERMICO GRAVIMETRICO DE LA FRACCIÓN ARCILLA SODICA.



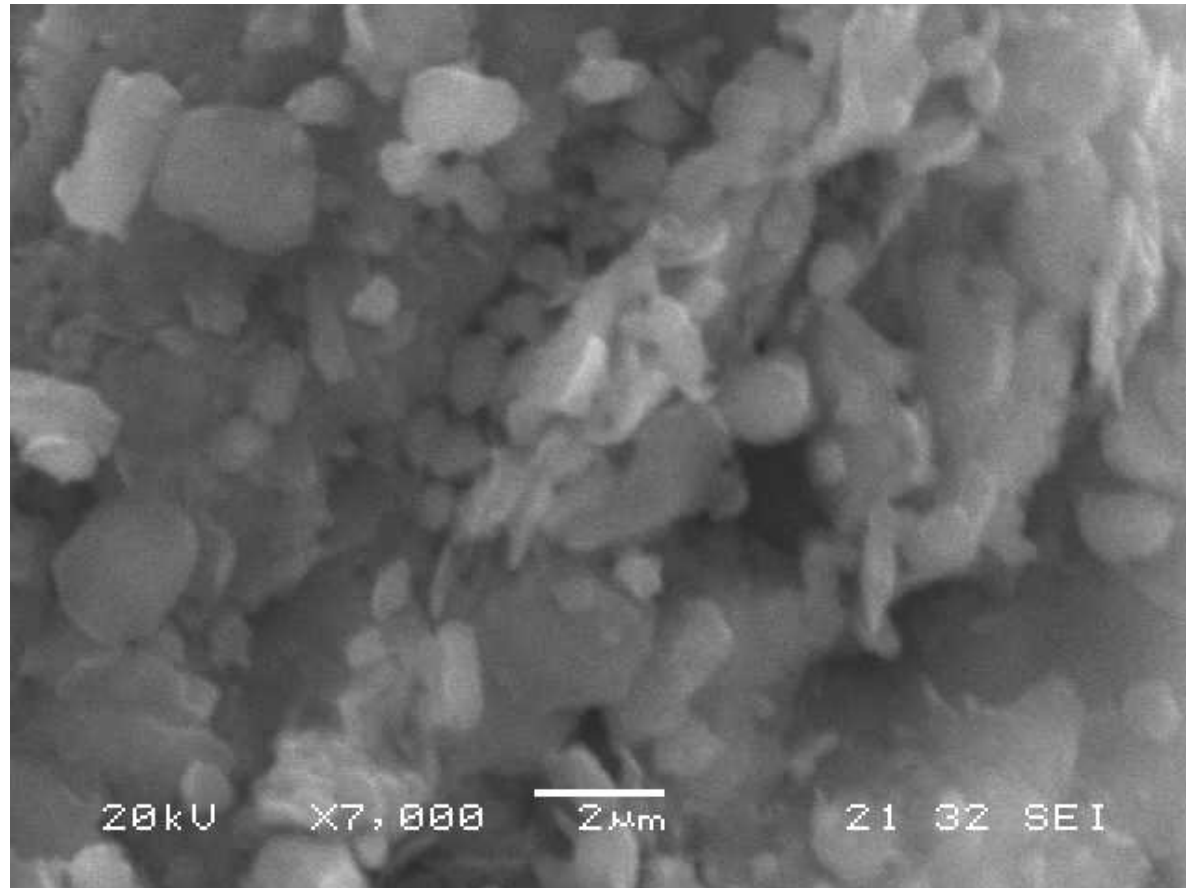
SEGUNDO ANÁLISIS TERMICO GRAVIMETRICO DE LA FRACCIÓN ARCILLA SODICA REALIZADA POR LA UFOP.



ANÁLISIS DE ESPECTROS POR INFRAROJO REPRESENTATIVO DE LA FRACCION ARCILLA CALCICA, SODICA Y NANOARCILLA.



MICROGRAFIA REPRESENTATIVO DE LA FRACCION ARCILLA SODICA.



REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

1. PAREDES C., Revista VLIR, Problemática de los Materiales, 2004
2. AGUILAR E., Evaluación de Pinturas Anticorrosivas de Nanocompuestos a base de Resinas Epoxicas y Nanoarcillas, 2006
3. GUERRA R., “Mejoramiento de las Características Tecnológicas de arcillas de la Formación Tosagua y Grupo Ancón mediante procesos de intercambio catiónico”, 2006
4. MARIA GARCÍA, Bentonitas, procesado, pagina 13
5. EMBRAPA – Pesquisa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 1997. Manual de Métodos de Análises de Solo. 2 ed. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 212 p.
6. MORALES A., Caracterización Mineralógica y Tecnológica de las arcillas del Grupo Ancón, Tesis Maestría, 2003.
7. LEE J.Y., Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites, Elsevier, 2004
Canter Larry W., Manual de Evaluación de Impacto Ambiental, McGraw Hill, Madrid, 1998
8. PlastUnivers, Interempresas, Información técnica y editorial, 2004
9. DANIEL I.M., Processing and Characterization of Epoxy/clay nanocomposite, Society for Experimental Mechanics, 2003

10. CHENGGANG CHEN, Epoxy layered-silicate nanocomposites, El sevier, 2003
11. ISIL ISIK, Impact modified epoxy/montmorillonita nanocomposites: synthesis and characterization, El sevier, 2003
12. RATNA D., Clay-reinforced epoxy nanocomposites, Monash University, 2002
13. HYUN JONG, Mechanism of exfoliation of nanoclays particles in epoxy-clay, University of Akron, 2002
14. VINEETA NIGAM, Epoxy-montmorillonite clay nanocomposites: Synthesis and characterization, Journal applied polymer science, 2004
15. CHEN SHOONG CHIN, Synthesis and Characterization of Polyurethane/clay, The University of Queensland, 2002
16. D.R. PAUL, Nylon 6 nanocomposites by melt compounding, 2000
17. LEE SY, Sorption of hydrophobic organic compounds onto organoclays, 2003
18. GEORGE R ALTHER, Removing oils from water with organoclays, American Water Works Association. Journal, 2002, pg. 115
19. M CRUZ-GUZMÁN, Heavy Metal Adsorption by Montmorillonites Modified with Natural Organic Cations, Soil Science Society of America Journal, 2006, pg. 215
20. www.bccresearch.com/plasticos/p234R.html, abril 2004
21. Museo Geológico Virtual de Venezuela, PDVSA-Intevp, 1997

22. http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/109/html/sec_6.html
23. MANAIS E, Origins of the Materials Properties enhancements in Polymer/clay nanocomposite, 2002
24. USUKI, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. J. Mater. Res. 1993, 8, 1179.
25. www.aquatechnologies.com
26. JULIÁN CASTAING, Uso de arcillas en alimentación animal, Asociación General de Productores de mais, Francia, 2000
27. <http://www.nanocor.com/nanoclays.asp>
28. JORDEN K, Polimer-Clay nanocomposite literatura, 2001
29. VAIA R.A., Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates, Cornell University, 1994
30. PETER C, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, Michigan State University, El Sevier, 1999
31. PITKETHLY MICHAEL, "Nanomaterials – the driving force", El sevier, 2004
32. NIGAM V., Epoxy-montmorillonita clay nanocomposite: Synthesis and Characterization, Wiley Interscience, 2004
33. DR. SAM J. DAHMAN, Developments in Nanocomposites for Barrier Applications, I Prime Workshop, UM, March 10, 2005.

34. ALTHER G, Using organoclays to enhance carbon filtration, waste management, 2001
35. CRUZ-GUZMAN, Heavy Metal Adsorption by Montmorillonite Modified with natural organic cations, Soil Science Society of America Journal, 2006
36. AGUILAR, E., "Propiedades Anticorrosivos de un recubrimiento nanocompuesto de epoxica/amina/nanoarcillas", Tesis de Ingeniería, FIMCP-ESPOL, 2006
37. KUNSTSTOFF., "Al quite de los avances", Revista PlastUnivers de Interempresas, 2004
38. FREDERERICK C. NACHOD, ION EXCHANGE Theory and Application, Academic Press Inc. Publishers.
39. SHMUEL Y. , Harold C., Organo-Clay complex and interactions, Marcel Dekker, 2002.