

Optimización de una metodología para la obtención de nanoarcillas a partir de arcillas pertenecientes a la Península de Santa Elena (PSE)

Apolo L. Andrés¹; Paredes V. Cecilia¹; Cornejo M. Mauricio¹; Rigail C. Andrés¹
Área de Materiales y Procesos de Transformación/Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción¹
Escuela Superior Politécnica del Litoral¹
Km. 30.5 Vía Perimetral, Guayaquil - Ecuador¹
cparedes@espol.edu.ec, mcornejo@espol.edu.ec, arigail@espol.edu.ec¹

Resumen

Las nanoarcillas son uno de los materiales que más se han desarrollado en la última década. Estos materiales tienen diversas aplicaciones como por ejemplo para purificar aguas residuales contaminadas, entre otras. Existen varias empresas a nivel mundial que se dedican a su producción y comercialización, sin embargo en el Ecuador no hay empresas que produzcan las nanoarcillas, aunque si hay varios yacimientos de arcillas que pueden ser utilizadas para este fin. El objetivo de este trabajo es determinar la metodología óptima para la obtención de nanoarcillas utilizando las arcillas locales, para que a futuro se pueda implementar su producción a nivel industrial. Se estudian tres variables como son la cantidad de agua/etanol utilizada para disgregar la arcilla, el tiempo de mezclado entre la solución de arcilla y la solución de sal de alquilamonio, y la concentración de sal de alquilamonio, para determinar cuál de ellas influye en el aumento intercapas de la nanoarcilla. El espacio intercapas se lo mide por medio de difracción de rayos-x (DRX). La única variable que influye significativamente en el aumento del espacio intercapas de la nanoarcilla es la concentración de sal de alquilamonio. Con la metodología optimizada encontrada en esta investigación se puede obtener una nanoarcilla con un espacio intercapas de 34.1 Å y con un costo 20 % menor comparado al de obtener la nanoarcilla utilizando la metodología antes de ser optimizada.

Palabras Claves: Nanoarcillas, sal de alquilamonio, DRX.

Abstract

Nanoclays are one of the materials that have been more developed over the last decade. These materials have various applications for example to purify contaminated wastewater and others. There are several companies over the world that dedicates to its production and commercialization, however in Ecuador there is no companies that produce the nanoclays, even though there are several clay deposits that can be used for this purpose. The aim of this work is to determine the optimal methodology for obtaining nanoclays using local clays, so that in the future it can be implemented in industrial production. Three variables are studied as are amount of water/ethanol used for clay dilution, mixing time between clay solution and the alkilammonium salt solution, and the alkilammonium salt concentration, to determine wich one influences the nanoclay interlayer space increase. D spacing is measured by x-ray diffraction. The only variable that significantly influences the increase of nanoclay interlayer space is the alkilammonium salt concentration. With the optimal methodology founded in this investigation it can be obtained a nanoclay with an interlayer space of 34,1 Å, and at a cost 20% less compared to obtain the nanoclay using the methodology before being optimized.

1. Introducción

Desde hace más de una década existen empresas en los Estados Unidos que se dedican a la producción y comercialización de nanoarcillas, las cuales se producen cuando una montmorillonita sódica con alta capacidad de expansión tiene ocupados sus espacios intercapas por largas cadenas de moléculas orgánicas, tornándola repelente al agua. Esta propiedad permite su aplicación entre otras, como carga en la fabricación

de grasas y para tratamiento de aguas contaminadas con hidrocarburos. Estas arcillas modificadas son conocidas mundialmente como orgánicas, organoarcillas o nanoarcillas, en el desarrollo de este trabajo me referiré a éstas como nanoarcillas.

En el Ecuador no existen productores de nanoarcillas y aún no se ha explotado este mercado, sin embargo existen muchos usos para los que las nanoarcillas pueden presentarse como una solución

alternativa con precio y resultados bastante competitivos con respecto a la tecnología tradicional.

En trabajos anteriores con arcillas locales se pudo modificar a nivel nanomolecular las propiedades de las arcillas basado en dos procedimientos obteniendo buenos resultados [1], así como también se utilizó estas nanoarcillas desarrolladas localmente para la elaboración de nanocompuestos a base de resinas epóxicas [2].

En otro trabajo de investigación local se investigó el uso de nanoarcillas extranjeras para mejorar la resistencia a la corrosión, transmisión de vapor de agua y absorción de agua de sistemas epóxicos/poliamidas [3].

En esta investigación se busca optimizar la metodología para la obtención de nanoarcillas, para que en algún trabajo posterior se pueda estudiar la posibilidad de producir y comercializar a nivel industrial las nanoarcillas basados en esta metodología.

Para esto en primera instancia se realiza un diseño factorial de dos niveles con tres factores. Para poder determinar el espacio intercapas de las nanoarcillas se utilizó la difracción de rayos-x.

Una vez determinadas las variables que influyen significativamente en el aumento del espacio intercapas de la nanoarcilla, se optimiza las cantidades a utilizar de estas variables para la obtención de las nanoarcillas.

2. Procedimiento Experimental

2.1. Producto y procedimiento a optimizar

El producto con el que se trabajó en esta investigación es la arcilla montmorillonita cálcica perteneciente a la unidad litológica denominada Formación Tosagua de la Península de Santa Elena.

Para poder obtener la fracción arcilla sódica para trabajar en la obtención de la nanoarcilla, a la arcilla cálcica original se le tuvo que eliminar la materia orgánica utilizando peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y carbonatos utilizando ácido clorhídrico (HCl). Luego se obtuvo la fracción arcilla por el método de la pipeta, basándose en la velocidad de caída de las partículas que componen la muestra. Una vez obtenido el material arcilloso se procedió a realizar el intercambio catiónico entre el catión calcio y el catión sodio, en este trabajo se consideró el proceso de intercambio con NaCl realizado por Duran et. Al (2000).

Finalmente se obtuvo la fracción arcilla sódica libre de carbonatos y materia orgánica. Se le realizó un análisis de difracción de rayos x para comprobar el intercambio catiónico entre el calcio y el sodio. Figura 1.

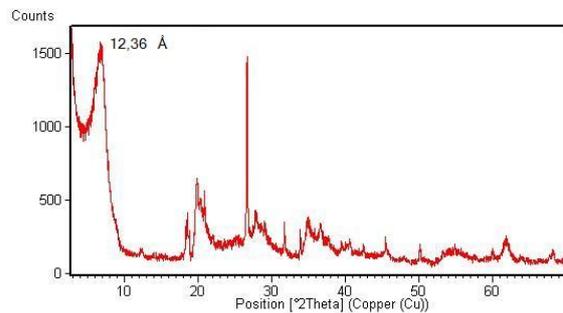


Figura 1. Difractograma representativo de la fracción arcilla sódica original.

Según la literatura los investigadores Royh (1951, in MacAtee 1958) y Williams et. al. (1953, in MacAtee 1958) demostraron que a 50% de humedad ambiental, la montmorillonita sódica posee una simple capa de agua, siendo el valor de $d=12,4$ Å.

Por lo que se puede observar en el difractograma de la fracción arcilla sódica en la Figura 1., este muestra un pico con un espacio $d = 12,36$ Å, por lo que se puede inferir que fue exitoso el intercambio catiónico y que efectivamente se trata de una arcilla montmorillonita sódica.

El procedimiento para la obtención de la nanoarcilla está basado en dos trabajos científicos realizados por Lee J.Y., 2004 [4] y Nigam Vineeta [5], 2004, bajo el principio de intercambio catiónico, el mismo que fue utilizado en la investigación [1], 2006, y con el cual se obtuvieron resultados bastante buenos.

Preparación de 600 ml de una solución agua/etanol (4/1, v/v) calentada a 60 °C.

Adición de 7,5 g de arcilla montmorillonita sódica dentro de la solución y agitado por 2 horas a 60 °C.

Disolución de 2,5 g de Arquad HTL8-MS en 50 ml. de agua destilada.

Mezcla de soluciones durante 1 hora con procesador ultrasónico.

Mezcla de soluciones con agitador magnético durante 12 horas y a 60 °C.

Lavado de la muestra con solución de agua/etanol (1/1, v/v), secado y almacenado.

Figura 2. Metodología utilizada para la preparación de las nanoarcillas en este trabajo de investigación.

2.2. Diseño del experimento

Los procesos complejos son comúnmente problemas multivariados, es decir influenciados por un elevado número de variables que influyen sobre la respuesta experimental.

Para determinar cuáles son las variables más importantes a controlarse para obtener un resultado deseado, la estrategia óptima consiste en variar contemporáneamente todas las variables investigadas.

Los experimentos deben de ser definidos de tal manera que las variables resulten no correlacionadas.

Para este estudio de investigación se utilizó un diseño factorial completo en el cual existe por lo menos un experimento para cada combinación de niveles de los factores. El diseño factorial constó de 2 niveles con 3 factores, $2^3 = 8$ experimentos.

Con el diseño factorial completo de 2 niveles fue posible calcular una respuesta media, todos los efectos principales y todos los efectos de interacción.

Construcción de la matriz del diseño factorial completo

Para optimizar el espacio intercapas de la nanoarcilla se toman en consideración 3 factores.

Factores

A: Cantidad de Agua/Etanol en ml.

B: Tiempo de mezclado en horas.

C: Cantidad de sal de alquilomonio en gramos.

Para efectuar el diseño experimental factorial fue necesario en primer lugar especificar el dominio experimental de los factores considerados.

Niveles

A: 250 ml a 600 ml

B: 5 horas a 12 horas

C: 2,5 g a 10 g

Tabla 1. Tabla de factores y niveles del diseño factorial completo.

	FACTORES	NIVELES	
		+	-
A	CANTIDAD DE AGUA/ETANOL	600	250
B	TIEMPO DE MEZCLADO	12	5
C	CANTIDAD DE SAL DE ALQUILOMONIO	10	2,5

Se realizó una réplica para cada tratamiento dando un total de 16 muestras.

Una vez secas las muestras fueron analizadas mediante difracción de rayos-x para determinar el espacio intercapas. La difracción de rayos-x fue realizada por el método de polvo cristalino, usando un difractómetro marca PANalytical XPERT-PRO con

goniómetro horizontal, radiación $\text{K}\alpha\text{Cu}$, 45kV-40mA, con una velocidad de escaneo de 0.02 $2\theta/s$ y con un tiempo por paso de 8 segundos con barrido de 1.8 a 6° .

Tabla 2. Tabla de nomenclatura de los experimentos.

NOMENCLATURA		FACTORES		
		A	B	C
N1R1	N1R2	+	-	-
N2R1	N2R2	-	-	+
N3R1	N3R2	+	+	+
N4R1	N4R2	-	+	+
N5R1	N5R2	+	-	+
N6R1	N6R2	+	+	-
N7R1	N7R2	-	-	-
N8R1	N8R2	-	+	-

Los resultados promedio de la experimentación se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 3. Tabla de los resultados promedio de la experimentación.

SIMBOLO	FACTORES			ESPACIO INTERCAPAS
	A	B	C	d (Å)
A	+	-	-	27,42
C	-	-	+	34,05
Abc	+	+	+	33,22
Bc	-	+	+	35,00
Ac	+	-	+	34,07
Ab	+	+	-	28,21
1	-	-	-	26,57
B	-	+	-	26,31

El valor medio del espacio intercapas es de 30,61 Å.

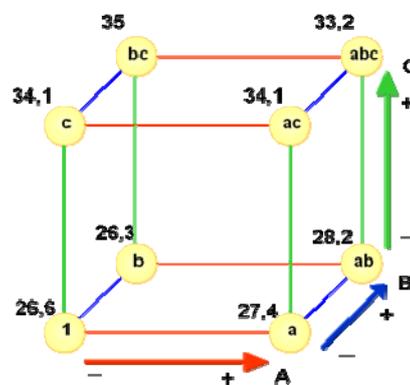


Figura 3. Esquema de interacciones entre los diferentes tratamientos del experimento.

Los efectos calculados son:

Efectos principales

A	0,12
B	0,08
C	3,48

Interacciones de dos factores

AB	-0,09
AC	-0,57
BC	-0,19

Interacciones de tres factores

ABC	-0,35
-----	-------

Según los efectos calculados podemos decir que la única variable que influye significativamente en el incremento del espacio intercapas de la nanoarcilla es la variable C, que corresponde a la cantidad de la sal de alquilomonio.

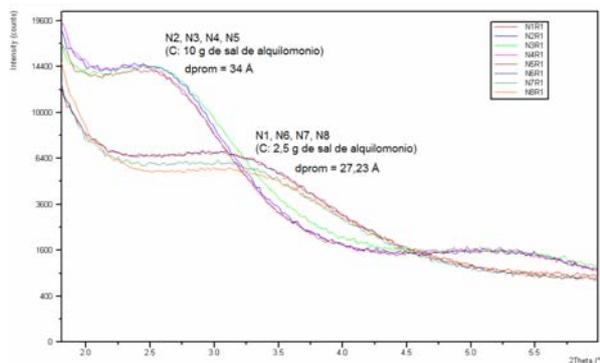


Figura 4. Difractogramas correspondientes a las réplicas 1 de cada uno de los tratamientos de las nanoarcillas.

De la figura 4 observamos que los difractogramas de los tratamientos N2R1, N3R1, N4R1 y N5R1 son bastantes similares y dan un espacio intercapas promedio $d = 34 \text{ \AA}$, y lo que estos cuatro tratamientos tienen en común es que para su preparación se utilizó 10 g de sal de alquilomonio. En cambio los difractogramas de los tratamientos N1R1, N6R1, N7R1 y N8R1, también son bastantes similares y dan un espacio intercapas promedio de $= 27,23 \text{ \AA}$, y lo que estos cuatro tratamientos tiene en común es que para su preparación se utilizó 2,5 g de sal de alquilomonio. Como conclusión de esta gráfica podemos afirmar que el aumento del espacio intercapas es función de la cantidad de sal de alquilomonio que se utilice para la preparación de la nanoarcilla.

2.3 Optimización de la metodología

Una vez determinado que la única variable que influye significativamente en el aumento del espacio intercapas de la nanoarcilla es la cantidad de sal de alquilomonio, y como el objetivo de la investigación es minimizar los recursos para la obtención de la nanoarcilla, se procedió a preparar nuevas muestras fijando las variables cantidad de agua/etanol y el tiempo de mezclado en los niveles mínimos, que son 500 ml y 5 horas respectivamente, pero variando la cantidad de sal de alquilomonio desde 2.5, 5, 7.5 y 10 gramos.

Se realizó una réplica para cada tratamiento. En total fueron preparadas 8 muestras. La metodología para la elaboración de las muestras es la misma de la utilizada en la primera parte.

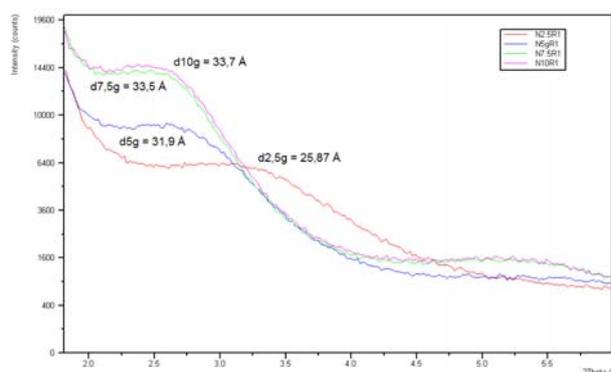


Figura 5. Difractogramas correspondientes a las réplicas 1 de los tratamientos con variación de la cantidad de sal de alquilomonio entre 2,5 g y 10g.

Del gráfico de la figura 5 podemos observar que a medida que incrementa la cantidad de sal de alquilomonio utilizada en la preparación de la nanoarcilla mayor es el espacio intercapas. Además podemos observar de los difractogramas de los tratamientos N2,5R1 y N5R1 que existe una diferencia entre los espacios intercapas de 6 Å. En cambio entre los tratamientos N5R1 y N10R1 hay una diferencia mucho menor de 1,8 Å.

Tabla 4. Tabla de resultados promedio de la optimización de la cantidad de sal de alquilomonio.

cantidad de sal de alquilomonio (g)	espacio intercapas (A)
2,5	26,075
5	31,435
7,5	32,42
10	34,1

A continuación presento la gráfica espacio intercapas vs la cantidad de sal de alquilomonio.

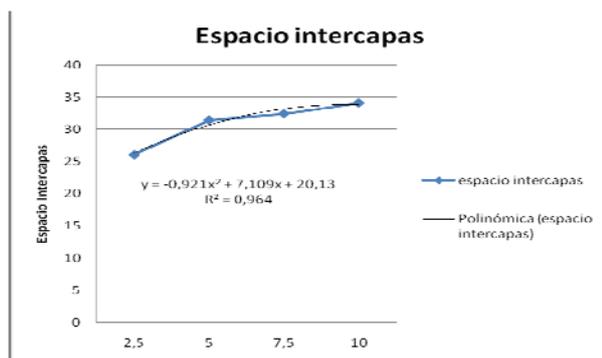


Figura 6. Gráfica espacio intercapas vs cantidad de sal de alquilomonio.

Del gráfico podemos concluir que en el rango entre 2,5 a 10 gramos de cantidad de sal alquilomonio, no está presente el valor máximo que puede tomar el espacio intercapas, ya que la curva sigue aumentando a medida que aumenta la cantidad de sal de alquilomonio.

Para encontrar el valor máximo se debería realizar nuevos experimentos tomando en consideración un rango entre 10 y 20 gramos de cantidad de sal de alquilomonio, y nuevamente realizar los análisis de difracción de rayos-x y graficar para determinar si en ese rango se encuentra el valor máximo que puede tomar el espacio intercapas. Si es que sigue aumentando la curva entonces se debería analizar en un rango entre 20 y 30 gramos, y así sucesivamente hasta encontrar el valor máximo. Sin embargo en la realización de esta investigación se decidió no continuar con este estudio en particular debido fundamentalmente a que según la bibliografía obtenida el espacio *d* reportado promedio se encuentra alrededor de los 26 Å, mientras que el valor promedio obtenido en esta investigación es de 34 Å, por lo que tenemos un aumento del 20 % aproximadamente que no justificaría el costo económico que implicaría el aumento de la cantidad de sal de alquilomonio.

2.4 Comparación entre costos de obtención de nanoarcilla.

Tabla 5. Comparación entre costos de elaboración entre la nanoarcilla 3 y la nanoarcilla 10

Nomenclatura	N3	N10
Cantidad de agua/etanol (ml.)	600	250
Tiempo de mezclado (horas)	12	5
Cantidad de sal de alquilomonio (g)	10	10
Costo (\$/ g de nanoarcilla)	1,41	1,13
Espacio intercapas (Å)	33,22	34,1

Como podemos ver en el cuadro de la tabla 5, el costo de elaboración en laboratorio de la N10 con respecto a la N3 es 20 % menor, y el espacio intercapas es un 1,1 Å mayor. Por lo que se concluye que el procedimiento para encontrar la nanoarcilla óptima es el utilizado para la N10.

3. Conclusiones

Según los resultados de la experimentación del diseño factorial completo que se realizó, la única variable que influye significativamente en el aumento del espacio intercapas de la nanoarcilla es la cantidad de sal de alquilomonio. Existen otros investigadores que anteriormente también han encontrado que el espacio intercapas resulta ser una función de paso de la concentración del surfactante [6].

El procedimiento óptimo para elaborar la nanoarcilla a nivel de laboratorio es utilizando 250 ml de agua/etanol, 5 horas de tiempo de mezclado y 10 gramos de sal de alquilomonio.

Comparando entre la nanoarcilla obtenida por Perugachi [1] que tuvo un espacio intercapas *d* = 34,6 Å y la obtenida en este trabajo de investigación que tuvo un espacio intercapas *d* = 34,1 Å, se puede concluir que se pudo obtener una nanoarcilla con propiedades similares, pero a un costo 20 % menor.

4. Agradecimientos

Se agradece a la Dra. Cecilia Paredes V., directora del Laboratorio en ensayos metrológicos y materiales (LEMAT) de la Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción de la ESPOL, por facilitarnos el uso del XRD.

5. Referencias

- [1] Perugachi, R., Modificación a nivel nanomolecular de las propiedades de las arcillas pertenecientes al Grupo Ancón de la Península de Santa Elena (PSE) (Tesis Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción, Escuela Superior Politécnica del Litoral, 2006).
- [2] Baquerizo L., Perugachi R., Paredes C., Tripaldi P., Rigail A., Relación Estructura, Propiedades Térmicas y de Barrera en Nanocompuestos de epóxica/poliamida/nanoarcilla. Revista Tecnológica ESPOL, Vol. 21, N. 1, 115 – 121 (Octubre, 2008).
- [3] Aguilar E., Evaluación de Pinturas Anticorrosivas de Nanocompuestos a Base de Resinas Epóxicas y Nanoarcillas (Tesis Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción, Escuela Superior Politécnica del Litoral, 2006).
- [4] Lee J.Y., Characterization of organobentonite uses for polymer nanocomposites, Elsevier, 2004.
- [5] Vineeta Nigam, Epoxy-Montmorillonite Clay Nanocomposites: Synthesis and Characterization,

Journal of Applied Polymer Science, Vol. 93, 2201-2210 (2004).

thermogravimetric analysis study, Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 227, 116-120.

[6] Yunfei Xi, Zhe Ding, Hong Ping He, Ray L. Frost, Structure of organo-clays and x-ray diffraction and