



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción

“Optimización de una metodología para modificar a nivel
nanomolecular las propiedades de las arcillas tipo montmorillonita”

TESIS DE GRADO

Previo a la obtención del Título de:

INGENIERO MECÁNICO

Presentada por:

Andrés Maximiliano Apolo Loaiza

GUAYAQUIL – ECUADOR

Año: 2009

AGRADECIMIENTO

A todas las personas que han contribuido para que este proyecto se haga realidad, en especial a mi directora de tesis, Cecilia Paredes V., Ph.D, por su gran colaboración y por su apoyo para poder culminar esta investigación.

DEDICATORIA

A DIOS por ser la guía en mi camino.

A MIS PADRES por haberme apoyado y acompañado durante toda mi carrera.

A MIS HERMANOS por ser mis mejores amigos.

A mí novia Danella por motivarme a culminar mi carrera.

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN



Ing. Francisco Andrade S.
DECANO DE LA FIMCP
PRESIDENTE



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



Ing. Andrés Rigall 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)



Andrés M. Apolo Loaiza

RESUMEN

El objetivo de este trabajo de investigación es optimizar la metodología para la obtención de nanoarcillas a partir de arcillas locales del tipo montmorillonita, de tal manera que se tengan que emplear menos recursos, para que a futuro se puedan desarrollar a nivel industrial.

La metodología para la obtención de las nanoarcillas que se utilizó en esta investigación fue la misma que la utilizada en la tesis titulada “Modificación a Nivel Nanomolecular de las Propiedades de las Arcillas Pertenecientes al Grupo Ancón de la Península de Santa Elena (PSE)” desarrollada en el 2006.

El material con el que se trabajó en esta tesis fueron las arcillas pertenecientes a la formación Tosagua de la Península de Santa Elena. A estas arcillas se les realizó los trabajos preliminares de, limpieza de impurezas, eliminación de materia orgánica y carbonatos, obtención de la fracción arcilla y el intercambio catiónico del catión sodio con el catión calcio para obtener arcilla sódica, antes de emplearlas para la obtención de las nanoarcillas.

Las variables estudiadas que se definieron según la bibliografía revisada fueron, 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 alquilomonio y, la cantidad de sal de alquilomonio. La variable de salida que se utilizó fue el espacio intercapas de la nanoarcilla, medido por difracción de rayos-x. Se utilizó un diseño factorial completo de 2 niveles con tres factores para poder determinar la respuesta media, todos los efectos principales y todos los efectos secundarios que influyen en la variable de salida.

Según los resultados de la experimentación, se pudo concluir que la única variable que influye significativamente en el incremento del espacio intercapas de la nanoarcilla es la cantidad de sal de alquilomonio.

Se realizó una segunda etapa experimental y se preparó otras nanoarcillas manteniendo fijas las variables tiempo de mezclado y cantidad de agua/etanol en los niveles más bajos, utilizados en el estudio del diseño factorial, en cambio la cantidad de sal de alquilomonio se la varío en 2.5 g, 5 g, 7.5 g y 10 g, obteniendo como resultado que a 10 gramos se obtiene el mayor espacio intercapas.

La metodología para la preparación de nanoarcillas fue optimizada, quedando definidos los siguientes niveles para las variables estudiadas,

cantidad de agua/etanol: 500 ml., tiempo de mezclado: 5 horas y cantidad de sal de alquilomonio: 10 gramos. El espacio intercapas de la nanoarcilla obtenido con esta metodología fue de 34,1 Å.

ÍNDICE GENERAL

	Página
RESUMEN.....	II
ÍNDICE GENERAL.....	III
ABREVIATURAS.....	IV
SIMBOLOGÍA.....	V
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VI
ÍNDICE DE TABLAS.....	VII
ÍNDICE DE FOTOS.....	VIII
INTRODUCCIÓN.....	1
 CAPÍTULO 1	
1. CONSIDERACIONES GENERALES.....	3
1.1 Planteamiento del Problema.....	4
1.1.1 Antecedentes y Justificación.....	5
1.2 Objetivos.....	6
1.3 Metodología.....	6
 CAPÍTULO 2	

2. LAS ARCILLAS EN EL LITORAL.....	9
2.1 Arcillas del Litoral.....	9
2.2 Generalidades de las nanoarcillas.....	21

CAPÍTULO 3

3. TRABAJO DE LABORATORIO.....	26
3.1 Equipos, materiales e insumos analíticos.....	26
3.2 Metodología de preparación de las muestras.....	29
3.3 Difracción de rayos x.....	33

CAPÍTULO 4

4. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	43
4.1 Descripción del producto y proceso a optimizar.....	43
4.2 Identificación de los parámetros del experimento.....	49
4.3 Variables de entrada y de salida.....	52
4.4 Diseño del experimento.....	56
4.5 Optimización de la metodología.....	71

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	82
5.1 Conclusiones.....	82
5.2 Recomendaciones.....	84

APÉNDICES.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

ABREVIATURAS

ANOVA	Análisis de Varianza
DTA	Análisis Térmico Diferencial
ESPOL	Escuela Superior Politécnica del Litoral
FIMCP	Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción
FTIR	Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier
gl	Número de grados de libertad
HTL8-MS	Hydrogenated tallowalkyl (2-ethylexyl) dymethyl ammonium methysulfate
LEMAT	Laboratorio en Ensayos Metrológicos y Materiales
N1R1	Nanoarcilla 1 Réplica 1
N1R2	Nanoarcilla 1 Réplica 2
N2R1	Nanoarcilla 2 Réplica 1
N2R2	Nanoarcilla 2 Réplica 2
N3R1	Nanoarcilla 3 Réplica 1
N3R2	Nanoarcilla 3 Réplica 2
N4R1	Nanoarcilla 4 Réplica 1
N4R2	Nanoarcilla 4 Réplica 2
N5R1	Nanoarcilla 5 Réplica 1
N5R2	Nanoarcilla 5 Réplica 2
N6R1	Nanoarcilla 6 Réplica 1
N6R2	Nanoarcilla 6 Réplica 2
N7R1	Nanoarcilla 7 Réplica 1
N7R2	Nanoarcilla 7 Réplica 2
N8R1	Nanoarcilla 8 Réplica 1
N8R2	Nanoarcilla 8 Réplica 2
N2.5R1	Nanoarcilla 2.5 gramos de ARQUAD Réplica 1
N2.5R2	Nanoarcilla 2.5 gramos de ARQUAD Réplica 2
N5gR1	Nanoarcilla 5 gramos de ARQUAD Réplica 1
N5gR2	Nanoarcilla 5 gramos de ARQUAD Réplica 2
N7.5R1	Nanoarcilla 7.5 gramos de ARQUAD Réplica 1
N7.5R2	Nanoarcilla 7.5 gramos de ARQUAD Réplica 2
N10R1	Nanoarcilla 10 gramos de ARQUAD Réplica 1
N10R2	Nanoarcilla 10 gramos de ARQUAD Réplica 2

PSE	Península de Santa Elena
rpm	Revoluciones por minuto
SS	Suma de cuadrados (Sum of Squares)
TGA	Análisis Térmico Gravimétricos
1ND	Uni-nano-dimensional
2D	Dos dimensiones
°2Th.	2 Theta

SIMBOLOGÍA

Å	Amstrong
CH ₃ -CH ₂ -OH	Etanol
°C	Grados centígrados
Cu	Cobre
g	Gramos
HCl	Ácido Clorhídrico
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
kV	Kilovoltios
kwh	Kilovatios por hora
mA	Miliamperios
ml	Mililitros
mm	Milímetros
NaCl	Cloruro de Sodio
v	Volumen específico
s	Segundo
ρ	Densidad
W	Vatios (Watts)
%	Porcentaje

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1. Metodología de la Tesis.....	8
Figura 2.1. Estaciones de muestreo y minerales arcillosos identificados en cada estación.....	12
Figura 2.2. Difractogramas de los minerales arcillosos identificados en distintas localidades M=montmorillonita, I=illita y K=caolinita..	13
Figura 2.3. Diferentes estructuras propuestas para materiales arcillo-poliméricos ordenados como sólidos nano y micro estructurados.....	23
Figura 3.1. (a) Estructura cristalina de la anatasa (TiO_2) con la celda unitaria mostrada usando líneas punteadas.....	34
Figura 3.1. (b) Difractograma de polvo de rayos-x simulado correspondiente de la anatasa.....	35
Figura 3.1. (c) Estructura cristalina del rutilo (TiO_2) con la celda unitaria mostrada usando líneas punteadas.....	36
Figura 3.1. (d) Difractograma de polvo de rayos-x simulado correspondiente del rutilo.....	36
Figura 3.1. (e) Difractograma de polvo de rayos-x simulado correspondiente de una mezcla volumétrica 50:50 del rutilo y la anatasa. La fase cristalina correspondiente para cada pico en el difractograma está marcada como “A” (anatasa) y “R” (Rutilo).....	36
Figura 3.2. Goniómetro de un difractómetro de polvo de rayos x comercial moderno en el modo geométrico de reflexión Bragg-Bretano con detector multi-elementos.....	38
Figura 4.1. Difractograma representativo de la Fracción Arcilla Sódica Original.....	47
Figura 4.2. Metodología utilizada por Perugachi para la preparación de las nanoarcillas.....	49
Figura 4.3. Metodología utilizada para la preparación de las nanoarcillas en este trabajo de investigación.....	51
Figura 4.4. Cation Cuaternario de Amonio.....	53
Figura 4.5. Difractograma correspondiente a la nanoarcilla 5 réplica 1 (N5R1).....	60

Figura 4.6.	Difractogramas correspondientes a las réplicas 1 de cada uno de los tratamientos.....	61
Figura 4.7.	Esquema de interacciones entre los diferentes tratamientos del experimento.....	63
Figura 4.8.	Cuadro comparativo de las medias y el error estándar de cada tratamiento.....	69
Figura 4.9.	Diagrama de barras de las medias de los tratamientos.....	69
Figura 4.10.	Gráfica de los valores residuales del experimento.....	70
Figura 4.11.	Difractogramas correspondientes a las réplicas 1 de los tratamientos con variación de la cantidad de sal de alquilomonio entre 2,5 g y 10 g.....	72
Figura 4.12.	Gráfico espacio intercapas vs. cantidad de sal de alquilomonio.....	75
Figura 4.13.	Gráfico costo de obtención en el laboratorio de nanoarcilla en dólares/gramo de nanoarcilla vs cantidad de sal de alquilomonio.....	79

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 4.1. Tabla de factores y niveles del diseño factorial completo.....	58
Tabla 4.2. Tabla de nomenclatura de los experimentos.....	59
Tabla 4.3. Tabla de los resultados promedio de la experimentación.....	62
Tabla 4.4. Resultados de la optimización de la cantidad de sal de alquilomonio.....	74
Tabla 4.5. Comparación de costos de elaboración de nanoarcilla y espacio intercapas entre N3 y N10.....	81

ÍNDICE DE FOTOS

	Pág.
Foto 3.1. Agitación de las sustancias con el procesador ultrasónico.....	30
Foto 3.2. Agitación de las sustancias con el agitador magnético.....	31
Foto 3.3. Centrifugación para el lavado de las muestras.....	32
Foto 3.4. Secado de las muestras en horno a 60 °C.....	33
Foto 3.5. Trituración de la muestra seca en el mortero.....	39
Foto 3.6. Colocación de muestra en el portamuestras.....	39
Foto 3.7. Colocación de muestra en la plataforma del difractómetro de rayos-x XPERT-PRO.....	40
Foto 4.1. Cauce de río donde fue recolectada la muestra de arcilla.....	44

INTRODUCCIÓN

La presente tesis está formada por los siguientes capítulos:

El capítulo 1 se denomina Consideraciones Generales y describe el planteamiento y justificación del problema, los objetivos y el resumen de la metodología.

El capítulo 2 se denomina Las arcillas en el Litoral, en él se incluyen los conceptos teóricos necesarios para el entendimiento de la tesis. Se describe el estudio de las arcillas en el litoral y como ha sido su evolución en los últimos años. Luego se hace una descripción acerca de las generalidades de las nanoarcillas.

El capítulo 3 se denomina Trabajo de Laboratorio, y en él se describe los equipos, materiales e insumos analíticos que se utilizaron en la investigación. Luego se habla acerca de la metodología empleada para la preparación de

las nanoarcillas, y finalmente se describe como se realizaron los análisis de difracción de rayos x y que configuración y parámetros se utilizaron para los mismos.

El capítulo 4 se denomina Diseño Experimental, y en él se inicia con la descripción del proceso a optimizar, luego se identifican los parámetros del experimento y las variables de entrada y de salida, luego se presenta el diseño experimental, que es el factorial 2^k y su desarrollo en el que se determinan las variables que producen los efectos principales en el aumento de la distancia intercapas de las nanoarcillas, finalmente se realiza la optimización con las variables que originan los efectos principales.

El capítulo 5 se denomina Conclusiones y Recomendaciones, y detalla los resultados más significativos obtenidos de la investigación, así como también menciona las recomendaciones.

CAPÍTULO 1

1. CONSIDERACIONES GENERALES.

Existen muchos estudios realizados con las arcillas ecuatorianas, principalmente enfocados en la caracterización de los yacimientos para utilizarlas como materia prima para la fabricación de cemento.

En otras regiones del país también existen yacimientos de arcillas, los cuales también han sido estudiados y caracterizados, sin embargo no serán objeto de este estudio, ya que este se enfocará en los yacimientos arcillosos más cercanos a la ciudad de Guayaquil.

Las arcillas del litoral ecuatoriano son muy utilizadas para la fabricación de cemento, como material de relleno o como fuentes de arena para construcciones civiles, pero existen yacimientos de arcillas que debido a sus propiedades características no pueden ser utilizados para estos fines y son muy poco utilizados.

1.1 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 el objetivo principal de esta tesis es el de optimizar la metodología para la obtención de nanoarcillas para que en algún trabajo posterior se estudie la posibilidad de producir y comercializar a nivel local las nanoarcillas basado en esta metodología y de esta manera buscar el desarrollo de las comunas.

En el Ecuador existen muchas aplicaciones en las cuales se podría emplear las nanoarcillas, como por ejemplo, para el tratamiento de aguas residuales industriales, para mejorar propiedades de las pinturas fabricadas a nivel local, para la industria farmacéutica, para los productos de cuidado personal y para la industria del plástico, etc.

Sin embargo es importante buscar nuevos yacimientos y mejorar el tratamiento de las arcillas de manera que esto nos permita fomentar la

utilización de nuestros recursos naturales a bajos costos y poder tener industrias más competitivas, rompiendo la inercia de falta de cultura de innovación, tecnología y desarrollo de productos ecuatorianos (2).

1.1.1. Antecedentes y Justificación.

En los Estados Unidos existen varias compañías que se especializan en producir arcillas orgánicas, dos ejemplos son Nanocor (3) y Southern Clay Products (4), la primera es la más grande proveedora a nivel mundial de nanoarcillas diseñadas específicamente para nanocompuestos plásticos. Su producción de nanoarcillas a nivel comercial empezó en 1998 y actualmente ofrecen una gran variedad de productos bajo la marca registrada Nanomer. La segunda es una compañía más antigua, fue fundada en los finales de la década del 40, y ofrecen aditivos especiales de gran calidad basados en las arcillas montmorillonitas.

Una vez optimizada la metodología para obtener las nanoarcillas, se tendrá un proceso de obtención en el cual se requieran utilizar menos recursos, los cuales pueden ser tiempo, insumos, incluso equipos y personas, lo cual serviría en el futuro para el desarrollo

de la obtención de las nanoarcillas de manera industrial, o también para futuras investigaciones en nanocompuestos en las que intervenga el uso de nanoarcillas, como por ejemplo en la investigación Evaluación de Pinturas Anticorrosivas de Nanocompuestos a base de Resinas Epóxicas y Nanoarcillas (5), en la cual se tuvo que adquirir las nanoarcillas del exterior.

1.2 Objetivos.

- Describir el proceso a optimizar para la obtención de las nanoarcillas.
- Determinar las variables que influyen significativamente en el aumento del espacio intercapas de las nanoarcillas, mediante el uso del diseño factorial completo.
- Optimizar las variables que producen los efectos principales en el aumento del espacio intercapas de las nanoarcillas.
- Reducir el costo de obtención de las nanoarcillas.

1.3 Metodología

La metodología de la tesis está graficada en la Figura 1.1 y se detalla a continuación.

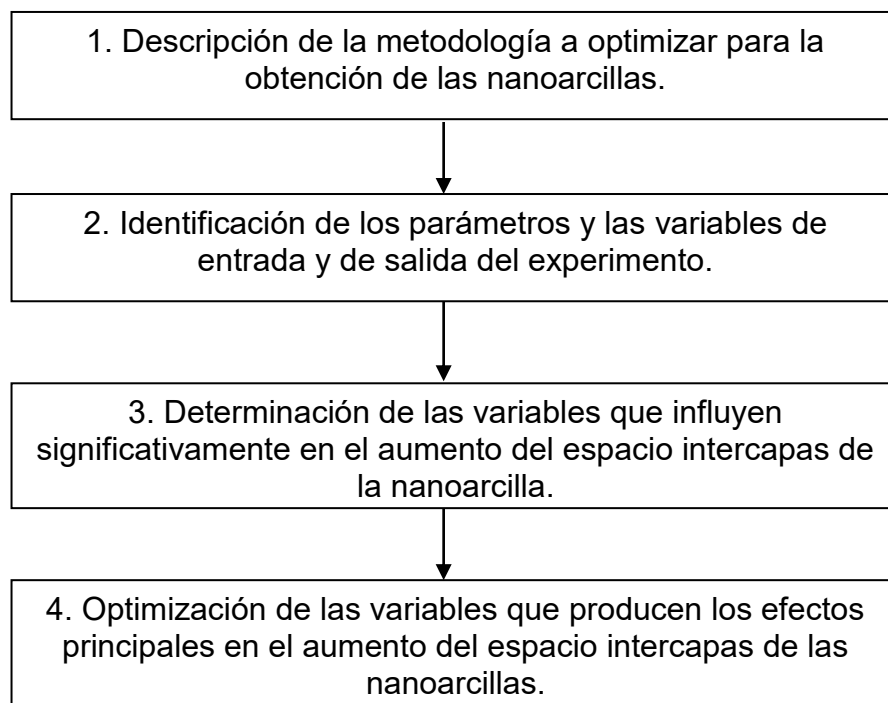


FIGURA 1.1. Metodología de la Tesis

Se inicia con la descripción de la metodología a optimizar para la obtención de las nanoarcillas.

Una vez descrita la metodología se identificó los parámetros y las variables de entrada y de salida para realizar el diseño experimental.

A continuación se desarrolló los experimentos determinados por el diseño experimental y se realizó los análisis de difracción a cada

uno de los experimentos. Luego se realizó el análisis estadístico para determinar las variables que producen los efectos principales en el aumento del espacio intercapas de las nanoarcillas.

Con las variables que producen los efectos principales se realizó nuevos experimentos y a estos se les efectuó los análisis de difracción, para determinar las cantidades con las que se obtiene el mayor espacio intercapas de las nanoarcillas.

CAPÍTULO 2

2. LAS ARCILLAS EN EL LITORAL

El Ecuador cuenta con grandes yacimientos de arcilla, lastimosamente esta arcilla no es de la calidad necesaria para la exportación debido a su alto contenido de impurezas. Los principales yacimientos se encuentran en el Oriente en el sector de Limón, en el Plan de Milagro, y en Puyo; en el Azuay se la encuentra en Sinincay, y otros yacimientos en El Oro, Santarosa, Portovelo, Cotopaxi y Cañar.

2.1 Arcillas del Litoral

Arcillas y Minerales del Delta del Río Guayas y Área Adyacente del Golfo de Guayaquil, Ecuador (6).

En esta investigación realizada en 1970 se obtuvieron sesenta y cinco muestras de sedimentos del fondo del Golfo de Guayaquil, Canal de

Jambelí y Río Guayas, para estudiar los minerales arcillosos presentes en esos sedimentos recientes.

El estudio de las arcillas minerales formó parte de un proyecto de estudio que cubría aspectos morfodinámicos, sedimentológicos, meteorológicos y oceanográficos de aguas someras realizados en una porción del Golfo de Guayaquil y área del Delta del Río Guayas, por el Instituto de Estudios Costeros de la Universidad del Estado de Louisiana, durante el otoño de 1970.

Se obtuvieron en la región un total de ciento diez muestras de sedimentos, con el propósito de conocer sus características texturales, mineralógicas y asociaciones faunísticas de foraminíferos. De estas muestras se escogieron sesenta y cinco para identificar las arcillas minerales presentes en los sedimentos de esa región.

La fracción fina del sedimento fue preparada para análisis de minerales arcillosos. Un volumen constante de 1 ml fue obtenido de la fracción arcillosa, durante el análisis granulométrico, según el método de Folk (1968). Esta fracción fue puesta en un disco de vidrio y secada a la temperatura ambiente del laboratorio durante 24 hrs.

La identificación de los minerales arcillosos se efectuó utilizando un equipo de difracción de rayos X NORELCO con unidad de cobre a 45 kv 35 ma y una velocidad de avance del papel de un grado por minuto.

La abundancia relativa de los distintos tipos de minerales arcillosos se estimó integrando los picos de intensidad para cada uno de los minerales. Los tipos identificados fueron montmorillonita, caolinita e illita. La identificación de los minerales arcillosos se efectuó para los sedimentos de las estaciones ilustradas en la figura 2, la cual muestra también su distribución.

Montmorillonita fue la arcilla mineral más predominante, formando cerca del 90% de las arcillas contenidas en las muestras estudiadas. Caolinita con un porcentaje de cerca de 9.5, cuya distribución mineral muestra un modelo similar al de la montmorillonita. Únicamente fueron encontradas trazas de illita (0.5%) en el Río Guayas al norte de la Isla del Puná y Golfo Guayaquil, pero un contenido más alto fue encontrado en las muestras de la vecindad de Puerto Bolívar y Río Jubones en donde, claramente en la Figura 2.1., se aprecian varias estaciones conteniendo illita.

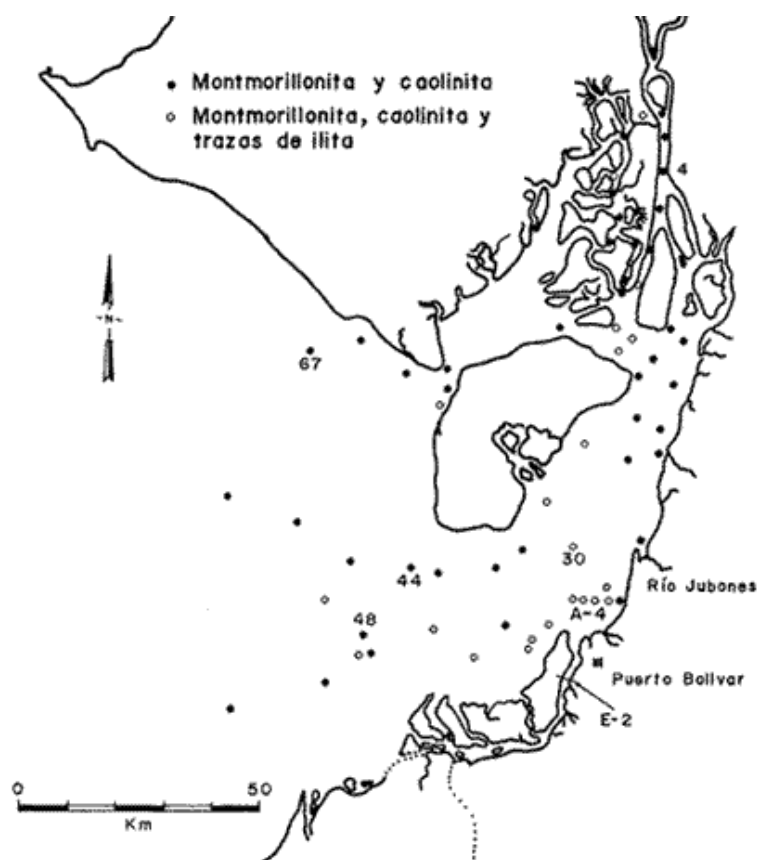


FIGURA 2.1. Estaciones de muestreo y minerales arcillosos identificados en cada estación

Es importante mencionar que en estudios de los suelos de la Provincia del Oro (contigua a la margen del Río Jubones y Puerto Bolívar) Herrera Vascones (1971), reporta suelos ricos en potasio.

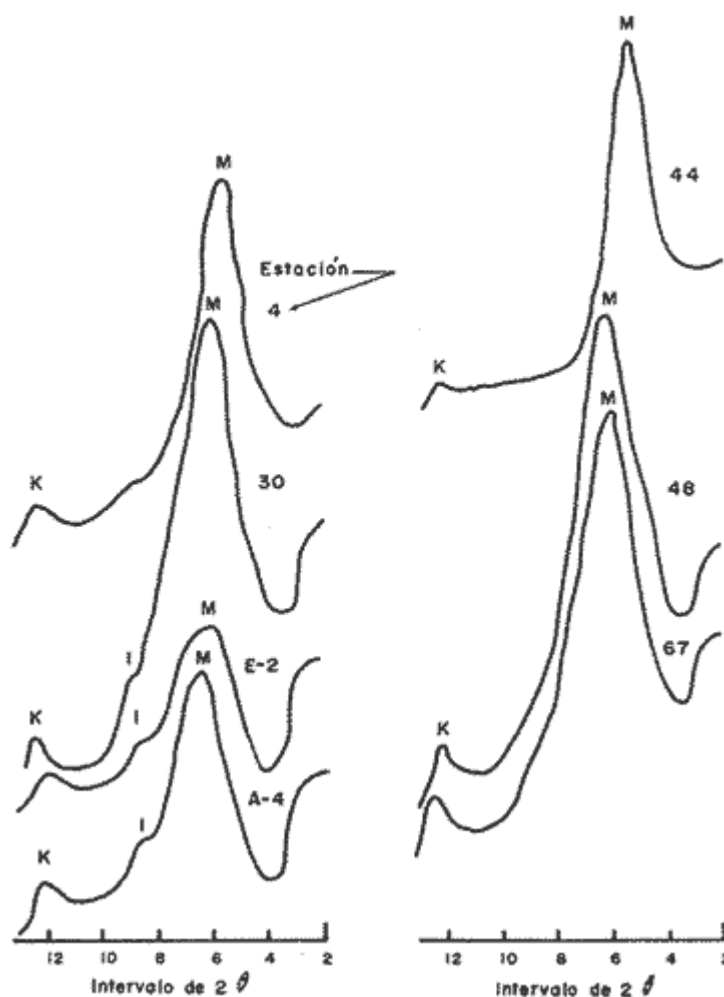


FIGURA 2.2. Difractogramas de los minerales arcillosos identificados en distintas localidades M=montmorillonita, I=illita y K= caolinita.

En la Figura 2.2., se muestran algunos de los modelos de difractogramas que se obtuvieron para cada una de las estaciones ilustradas. Por ejemplo, en el difractograma de los sedimentos de la

Estación 48, muestra picos que corresponden únicamente a minerales como montmorillonita y caolinita, mientras que en los sedimentos de las muestras A14 y 30 se presenta un pequeño pico o joroba que representa trazas de illita.

Como conclusiones de esta investigación se obtuvo lo siguiente. Se encontraron en el Delta del Río Guayas y porción adyacente, tres tipos de arcillas minerales muestreadas en el Golfo de Guayaquil. Estas fueron montmorillonita, caolinita e illita.

Los porcentajes aproximados de estas arcillas minerales presentes en los sedimentos fueron 90% para montmorillonita, 9.5% para caolinita y 0.5% o trazas para illita.

La distribución de montmorillonita y caolinita exhibe un mismo patrón de distribución, presente en todos los sedimentos analizados, tanto en el Delta del Río Guayas, como en el Golfo de Guayaquil.

La presencia de illita o trazas de ésta en un grupo de estaciones frente al Río Jubones y Puerto Bolívar indica la fuente de procedencia de la illita que está en la Cuenca de captación del Río Jubones o áreas contiguas a Puerto Bolívar. La presencia de esta arcilla en algunas

otras estaciones dentro del área obedece a la acción de las corrientes de marea.

Minerales de Arcilla en el Archipiélago de Jambelí (7).

En este trabajo se realizaron análisis térmico-diferenciales para la identificación de minerales de arcillas en el Archipiélago de Jambelí. Como resultados principales se obtuvo que la distribución de los minerales de arcilla refleja el área de influencia de los principales ríos que drenan áreas de diferente composición mineralógica. Además se concluye que las illitas están distribuidas en todo el Archipiélago; las esmectitas son abundantes en las zonas periféricas; las cloritas están restringidas a las desembocaduras de los ríos que drenan terrenos metamórficos. La identificación de estos grupos mineralógicos coincide con la de otros autores que han utilizado difracción de rayos X.

Cruz (1974) encontró que las esmectitas y caolinitas predominan en el centro y el norte del Golfo de Guayaquil, mientras que el contenido de illita se incrementa en las vecindades de la Provincia de El Oro. Herrera Vásconez (1971) describe suelos ricos en potasio en la misma provincia. El Instituto Ecuatoriano de Recursos Hidráulicos (1969), en

su Mapa General de Asociaciones de Suelos en el Ecuador, establece los siguientes tipos de suelos en las áreas bajas del sistema fluvial que desembocan en el Archipiélago de Jambelí: aluviales húmedos, pardo forestal, regosol laterítico, sierozem.

Los resultados de este trabajo concuerdan con las difractometrías de rayos x realizados por Cruz (1974), quien sugiere la existencia de ilitas asociadas con otros minerales de arcillas (Caolinita y Montmorillonita) en el sur del Golfo de Guayaquil.

Sin embargo, los trabajos de Cruz se refieren a estaciones fuera del Archipiélago de Jambelí. En este trabajo, se demostró el predominio de ilitas en el interior del Archipiélago.

Según Grim (1968), las ilitas, esmectitas y caolinitas son los minerales de arcillas más abundantes en los tipos de suelos drenados por los ríos que desembocan en el Archipiélago. El mismo autor ha concluido que las aguas marinas producen una mínima alteración en las arcillas; en consecuencia, y esto concuerda con los resultados obtenidos, los minerales de arcillas del Archipiélago de Jambelí reflejan la fuente mineralógica del área que drena el sistema fluvial que desemboca en este archipiélago.

Caracterización mineralógica y tecnológica de las arcillas de Guayaquil, Ecuador, 2003 (8).

La primera investigación geológica realizada en la provincia ecuatoriana del Guayas, con el objetivo de localizar materias primas para la fabricación de cemento, fue realizada por la empresa suiza HOLDERBANK, entre los años de 1973 y 1974. Como resultado de esta investigación en detalle, fueron encontrados los depósitos de caliza y arcilla con valor económico, donde posteriormente, fue instalada una industria cementera. Actualmente, el área de explotación de caliza y arcilla está localizada próxima a la industria y se denomina CENACA.

De los resultados de análisis químicos y difracción de rayos X de la arcilla, obtenidos por la HOLDERBANK (HOLDERBANK 1974), con el propósito de utilizarla como materia prima para la fabricación del cemento, se determinó que el principal mineral de arcilla, pertenece al grupo de las esmectitas, específicamente la montmorillonita.

En el trabajo de campo de esta investigación fueron estudiados 08 perfiles verticales, en los cuales fueron recolectadas 32 muestras de material arcilloso en 03 depósitos de arcilla del área CENACA.

Resultados iniciales obtenidos en tres fracciones granulométricas, en difracción de rayos X y en los análisis químicos en la fracción total de las 32 muestras, mostraron la mineralogía contenida en esa fracción.

Además, se observó que en ellas predominan minerales arcillosos del grupo de las esmectitas. Estos resultados permitieron seleccionar 13 muestras representativas para los análisis en la fracción arcilla. Análisis de difracción de rayos X, fueron realizados en la fracción arcilla de muestras saturadas con soluciones de $MgCl_2$, KCl y $LiCl$, donde se verificó la mineralogía y el grupo y mineral de arcilla predominantes. De los resultados de análisis de capacidad de intercambio iónico, se reconoció el catión predominante en ese mineral de arcilla, lo que permitió concluir que la arcilla es una bentonita cálcica.

Tratamientos de activación con H_2SO_4 y HCl , fueron realizados en 05 muestras, con el objetivo de mejorar las propiedades tecnológicas de esta bentonita cálcica y, análisis de difracción de rayos X, mostraron cual fue la activación más efectiva. Finalmente, fueron realizados otros análisis en la fracción arcilla natural y activada, como, análisis químicos, capacidad de intercambio iónico efectivo, densidad, superficie específica, análisis térmicos, espectroscopía en infrarrojo y

microscopia eletrónica. Los resultados obtenidos, permitieron observar los cambios en las propiedades tecnológicas de la arcilla.

Investigaciones en nanocompuestos con arcillas del litoral

Aunque se ha desarrollado muy poca investigación respecto a las nanoarcillas en el Ecuador, si existen estudios realizados anteriores al presente trabajo.

Como primera investigación de referencia en este campo se tiene la evaluación de nanocompuestos basados en nanoarcillas extranjeras y pinturas ecuatorianas, para recubrimientos de láminas de acero, obteniendo resultados satisfactorios, entre ellos el aumento de la resistencia a la corrosión al 50%, transmisión de vapor de agua en un 35%, y absorción de agua hasta un 30% (5). En esta investigación 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.

Luego está la investigación que se hizo para la preparación de nanoarcillas a partir de arcillas extraídas de un yacimiento de la

Península de Santa Elena, en esta investigación se trabajó con arcillas pertenecientes al Grupo Ancón. En primer lugar a estas arcillas se les eliminó las impurezas, así como los carbonatos y la materia orgánica, y luego se procedió a recuperar la fracción arcilla de la muestra. Debido a que la arcilla encontrada en este yacimiento era cálcica se le realizó un intercambio catiónico para intercambiar el catión calcio por el catión sodio. Luego de esto se utilizó un procedimiento para modificar a nivel nanomolecular las propiedades de la arcillas, basándose en los procedimientos utilizados en varios estudios anteriores. Los resultados de esta investigación fueron bastante buenos y se pudo concluir que la arcilla si se había modificado a nivel nanomolecular (9).

A continuación en el año 2008 se desarrolló la investigación para la elaboración de nanocompuestos a base de resinas epóxicas curadas con Poliamidas, reforzadas con dos tipos de organoarcillas tratadas con sales de alquilamonio, la primera importada cuyo nombre es Cloisite 30B y la segunda elaborada con NanoEspol, nanoarcilla elaborada con arcillas del Ecuador, elaboradas en el laboratorio de la ESPOL. Se fabricaron 3 Nanocompuestos con cada nanoarcilla a una concentración de 1, 5 y 10 %, además de un compuesto sin refuerzos. Se realizó la caracterización de las muestras por TGA Y FTIR. Los

resultados indicaron que las mezclas incluyendo la NanoEspol tienen mejor estabilidad térmica inicial hasta 412 °C y que las mejores propiedades de barrera se obtuvieron con 5 % de Cloisite 30 (10).

Sin embargo aún falta mucho campo por investigar y desarrollar en todo este tema de las nanoarcillas en el Ecuador.

2.2 Generalidades de las nanoarcillas

El desarrollo de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos estuvo especialmente de moda en la última década. Esto es debido al cada vez mayor número de simposios, libros, y revistas especializadas que se dedican a este tema. Ellos comparan la intensa actividad de investigación en sistemas complejos a escala atómica/molecular (escala nanométrica) de especies orgánicas de diversa funcionalidad con entidades inorgánicas, generalmente basados en sílice o silicatos. La aplicación de los conceptos de ingeniería molecular permite obtener nuevos materiales con un amplio rango de propiedades predeterminadas (11).

Por definición, los materiales compuestos son sólidos que resultan de la combinación de dos o más materiales simples que desarrollan una

fase continua (polímeros, metales, cerámicas, etc.), y una fase dispersa tales como fibra de vidrio, partículas de carbón, polvo de sílice, minerales de arcilla, etc. Adicionalmente ellos tienen propiedades que son esencialmente diferentes de los componentes tomados por separado. Dentro de la vasta colección de materiales híbridos inorgánicos-orgánicos, los nanocompuestos son un grupo emergente que recibió mucha atención no solo debido a su potencial en las aplicaciones industriales sino por su fundamental punto de vista (12).

Una definición bien aceptada de los nanocompuestos es que las partículas dispersas tengan al menos una dimensión en el rango nanométrico. Aunque podría ser confuso para los científicos de la arcilla, los nanocompuestos son usualmente clasificados de acuerdo al número de las nanodimensiones del relleno. Por lo tanto, en el caso de los filosilicatos como las esmectitas integradas en los nanocompuestos, el nanocompuesto polimérico arcilloso puede ser considerado como “uni-nano-dimensional” (1ND) debido a que el relleno de arcilla tiene una dimensión a la escala nanométrica, aunque el relleno de arcilla es de dos dimensiones (2D) en el sentido microscópico.

La interacción de filosilicatos con polímeros es un viejo tema (13), pero es solo recientemente que nuevos usos innovadores de estos materiales ha surgido.

Para comienzos de los años 1960s (14), la capacidad de las esmectitas de inducir la polimerización de ciertos monómeros insaturados en el espacio intercapas de los minerales arcillosos ya se demostró. Una vez que el polímero es formado, este permanece asociado fuertemente al sustrato mineral, y se encuentra claramente en el espacio intercapas del mineral de arcilla. Desde este trabajo pionero hasta los últimos polímeros comerciales desarrollados por Toyota o General Motors, la interacción arcilla-polímero ha sido intensamente investigada tanto en la investigación básica como en los aspectos tecnológicos.

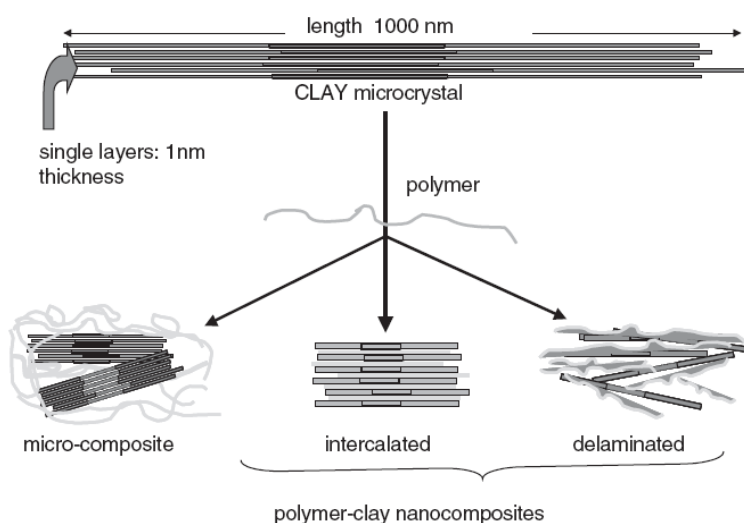


FIGURA 2.3. Diferentes estructuras propuestas para materiales arcillo-poliméricos ordenados como sólidos nano y micro estructurados. (Handbook of Clay Science, Vol 1. 2006, pg. 587)

Las esmectitas pueden formar nanocompuestos usando uno de los tres métodos de preparación (i) incorporación directa del polímero; (ii) polimerización en sitio de los monómeros; y (iii) plantilla de la síntesis de minerales arcillosos.

El mineral arcilloso seleccionado para preparar nanocompuestos puede ocurrir en diferentes formas tales como en polvo, películas, dispersión coloidal en agua o en otros líquidos polares. Dependiendo del polímero o el monómero a ser intercalado, el mineral de arcilla puede ser usado en estado natural (sin tratar), o después de una modificación específica.

La mayoría de los monómeros o polímeros polares pueden ser intercalados en el mineral de arcilla en estado natural. Debido a que las arcillas son hidrofílicas, los polímeros de baja polaridad son en general incompatibles con las arcillas en estado natural. Los

compuestos de baja polaridad pueden ser intercalados solo si los minerales de arcilla son previamente modificados por intercambio con iones de alquilamonio (nanoarcillas) o si son injertados en especies adecuadas. Para la intercalación de polímeros no polares, es necesario hacer la superficie del mineral organofílica, o modificar los polímeros.

El principal método usado para modificar el espacio intercapas de las esmectitas está basado en el intercambio catiónico con iones de alquilamonio (15). Este procedimiento, bien conocido desde hace varias décadas, fue completamente investigado por numerosos investigadores (16), (17), (18), (19), (20) y los materiales resultantes, las tan nombradas nanoarcillas, son usadas comercialmente en muchas industrias. Las especies de alquilamonio usadas para preparar las nanoarcillas son compuestos de amonio cuaternarios que contienen alquil, fenil, bencil y piridil.

CAPÍTULO 3

3. TRABAJO DE LABORATORIO

3.1 Equipos, materiales e insumos analíticos

A continuación se describirán los equipos que se utilizó para los procesos que se realizó en este trabajo.

Balanza analítica y electrónica.- Para el peso de las arcillas, muestras y químicos líquidos se utilizó una balanza electrónica marca Sartorius modelo CP4201 con una capacidad de carga máxima de 4200 g. y una precisión de ± 0.1 g. y una balanza analítica marca Sartorius modelo BL210S con una capacidad máxima de 64 g. y una precisión de ± 0.1 mg.

Agitador Magnético con estufa.- Para el mezclado, agitación y homogenización de soluciones y suspensiones se utilizó un agitador

magnético de marca Cole Parmer, con una placa metálica de base que calienta mediante un controlador con un rango de 30 ° C a 380 ° C, y cuya velocidad es controlada en un rango de 60 rpm a 1200 rpm.

Cronómetro.- Para controlar los tiempos de mezclado entre las sustancias se utilizó un cronómetro de marca Stopwatch.

Higrómetro/termómetro digital para ambiente.- Para registrar la temperatura y humedad relativa del ambiente donde se realizó los experimentos se utilizó un higrómetro.

Procesador Ultrasónico.- Equipo que genera ondas de baja presión dentro de líquidos, formando millones de burbujas microscópicas (efecto 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 describe los materiales e insumos que se utilizó para los procesos que se realizó en este trabajo.

Vasos precipitados de 250 ml.- Envases de vidrio o plástico que sirven para colocar muestras y que tienen un indicador de volumen.

Bastón.- Varilla de vidrio o plástico, que sirve para agitar manualmente cualquier sustancia o suspensión.

Agua destilada.- Es aquella a la que se le han eliminado prácticamente la totalidad de impurezas e iones mediante el proceso de destilación, para poder ser utilizada en análisis y en soluciones en las que no se quiere alterar su composición química.

Desecante de sílica 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 % de absorción, hasta color rosa pálido con un 28 % de absorción de humedad.

Etanol.- El Etanol o alcohol etílico es un compuesto líquido, incoloro, volátil, inflamable y soluble en agua cuyas moléculas se componen de carbono, hidrógeno e hidróxilos ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$).

Surfactante Arquad HTL8-MS.- Sal cuaternaria de alquilomonio (Hydrogenated tallowalkyl (2-ethylexyl) dymethyl ammonium methysulfate).

3.2 Metodología de Preparación de las Muestras

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

Como ejemplo se describe la preparación de la Nanoarcilla 5 Réplica 1

Nanoarcilla 5 Réplica 1

N5R1 (+,-,+)

1.- En un vaso de precipitación se colocó 600 ml de una solución agua/etanol (4/1, v/v) que se la calentó a 60 °C, se le agregó 7,5 g de arcilla montmorillonita sódica dentro de la solución, en un agitador magnético a 300 rpm y a 60 °C durante 2 horas.

2.- En otro vaso de precipitación se colocó 200 ml de agua destilada y 10 g de de Arquad HTL8-MS, agitándolos hasta lograr su homogenización.

3.- Se agregó la solución de ARQUAD HTL8-MS a la solución de arcilla y se las mezcló con un procesador ultrasónico a 50 % de amplitud, durante 1 hora.



FOTO 3.1. Agitación de las sustancias con el procesador ultrasónico.

4.- Luego se mezcló la solución con un agitador magnético por 5 horas a 300 rpm y 60 °C.



FOTO 3.2. Agitación de las sustancias con el agitador magnético.

5.- Se preparó una solución agua/etanol (1/1, v/v) y se agregó a la solución, luego se centrifugó a 3000 rpm durante 5 minutos y se eliminó el agua sobrenadante, este paso se lo realizó dos veces.



FOTO 3.3. Centrifugación para el lavado de las muestras.

6.- Finalmente la solución húmeda se puso a secar en un horno a 60 °C durante 48 horas.



FOTO 3.4. Secado de las muestras en horno a 60 °C.

2.3 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos-x en polvo ofrece un método conveniente para caracterizar materiales por medio de sus estructuras cristalinas constitutivas. Cuando un cristal que contiene arreglos regurales repetitivos de átomos es irradiado por un haz monocromático de rayos x, este genera una única huella dactilar en forma de picos de difracción. Mediante este proceso de difracción, un difractograma de polvo es usado para identificar los componentes cristalinos de una muestra. Los gráficos de la Figura 3.1 muestran un ejemplo en donde

la difracción en polvo puede fácilmente e inequívocamente identificar las dos formas cristalinas del dióxido de titanio, rutilo y anatasa, a pesar de que estos sean de composición elemental idéntica (TiO_2).

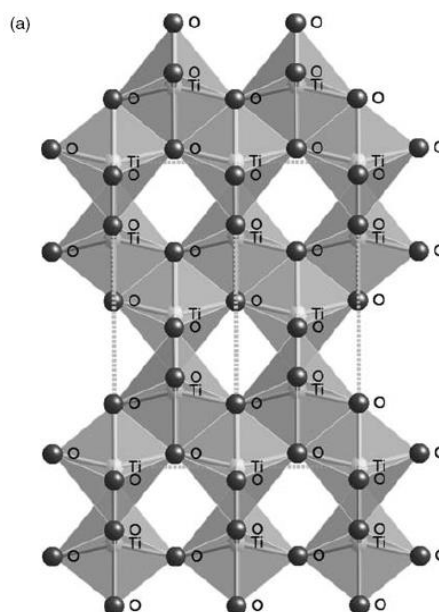


FIGURA 3.1. (a) Estructura cristalina de la anatasa (TiO_2) con la celda unitaria mostrada usando líneas punteadas.

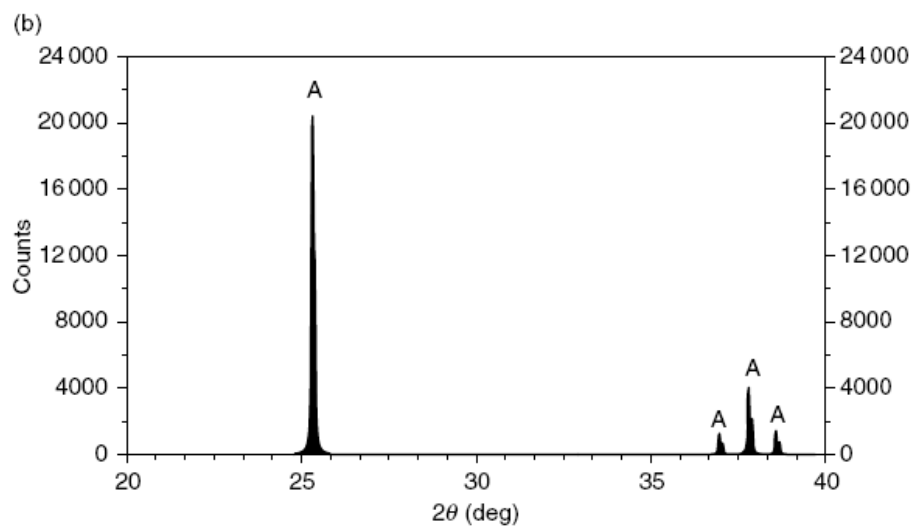


FIGURA 3.1. (b) Difractograma de polvo de rayos-x de la anatasa.

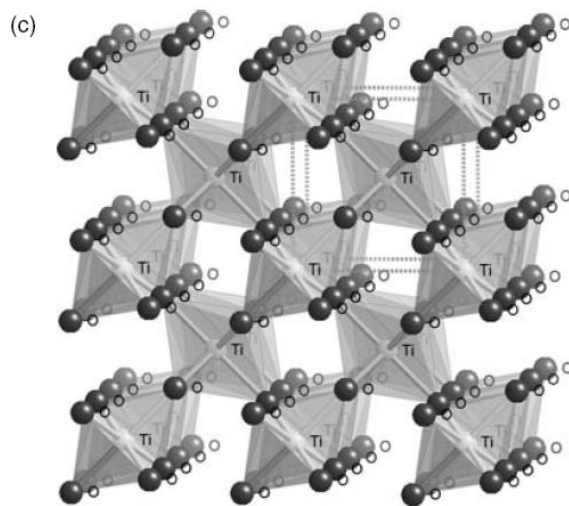


FIGURA 3.1. (c) Estructura cristalina del rutilo (TiO_2) con la celda unitaria mostrada usando líneas punteadas.

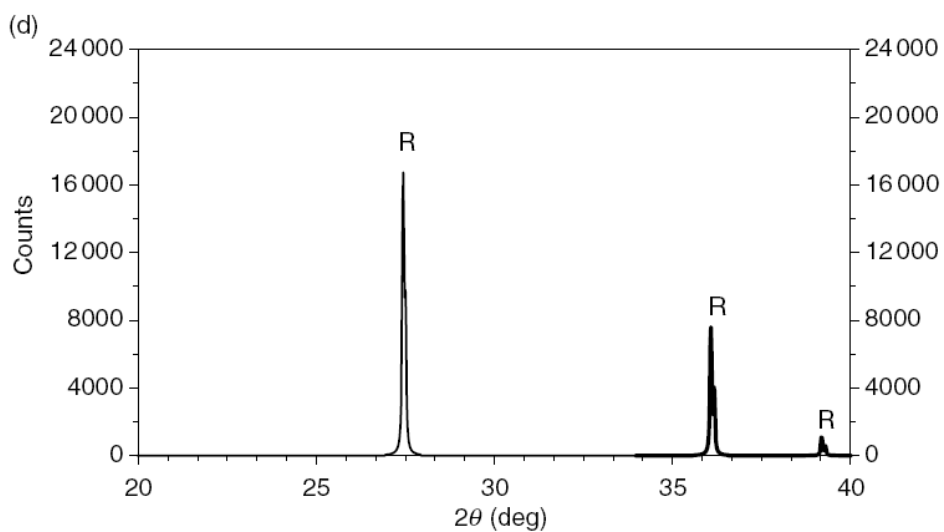


FIGURA 3.1. (d) Difractograma de polvo de rayos-x simulado correspondiente del rutilo.

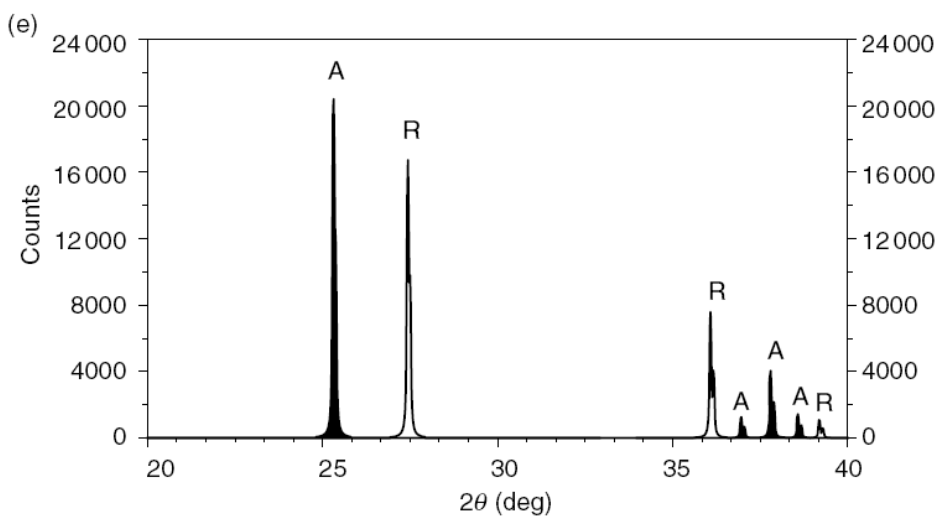


FIGURA 3.1. (e) Difractograma de polvo de rayos-x simulado correspondiente de una mezcla volumétrica 50:50 del rutilo y la anatasa. La fase cristalina correspondiente para cada pico en el

difractograma está marcada como “A” (anatasa) y “R” (Rutilo). (Principles and applications of powder diffraction, Blackwell Publishing Ltd. 2008, pgs. 3 y 4).

Con los modernos, hardware de difracción optimizados y software de análisis, la identificación de fases de una muestra de rutina, empezando desde molerla hasta que se haga polvo hasta el análisis completo, se puede realizar en un tiempo de 5 a 15 minutos, donde el tiempo real de colección de datos puede tomar de 1 a 2 minutos dependiendo de la configuración del difractómetro y su detector.

La figura 3.2 muestra un ejemplo de un goniómetro difractómetro de rayos-x de polvo en el modo de reflexión de Bragg-Bretano comercial moderno, con el alojamiento del tubo de rayos-x sobre el lado izquierdo, la plataforma para muestra sencilla en el centro de rotación del goniómetro y el detector de multielementos sobre la derecha. Un sistema instalado incluiría un generador de rayos-x, y una carcasa para aislar totalmente la radiación de acuerdo con las regulaciones sobre protección de radiación.

(a)



Figura 3.2 (a) Goniómetro de un difractómetro de polvo de rayos x comercial moderno en el modo geométrico de reflexión Bragg-Bretano con detector multi-elementos. (Principles and applications of powder diffraction, Blackwell Publishing Ltd 2008)

Una vez seca la muestra se procedió a realizar el análisis de difracción de rayos x por el método del polvo cristalino.

1.- Se colocó la muestra seca en un pequeño mortero y se la molió hasta convertirla en polvo.



FOTO 3.5. Trituración de la muestra en el mortero.

2.- Se colocó la muestra hecha polvo en el portamuestra. (Foto 3.6.)



FOTO 3.6. Colocación de muestra en el portamuestras.

3.- Se colocó la muestra en la plataforma para muestra sencilla en el centro de rotación del goniómetro del difractómetro de rayos-x.

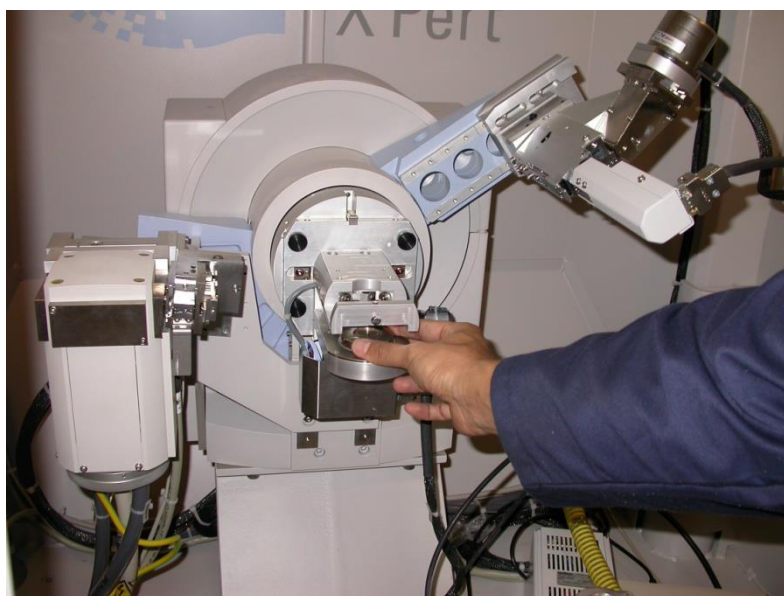


FOTO 3.7. Colocación de muestra en la plataforma del difractómetro de rayos-x XPERT – PRO.

4.- Se procedió a analizar la muestra con la siguiente configuración:

Configuración: Spinner de Reflexión-Transmisión

Goniómetro: PW3050/60 (Theta/ 2Theta)

Etapas de la muestra: Spinner de Reflexión-Transmisión PW3064/60 (Theta/2Theta)

Sistema de Difractometría: XPERT-PRO

Posición Inicial ($^{\circ}2\theta$): 1.80

Posición Final ($^{\circ}2\theta$): 6.00

Tamaño del paso ($^{\circ}2\theta$): 0.02

Escaneo del tamaño del paso (s): 8

Tipo de escaneo: Continuo

Offset ($2^{\circ}\theta$): 0

Tipo de rejilla de divergencia: Fija

Tamaño de rejilla de divergencia ($^{\circ}$): 0.2393

Longitud de la muestra (mm): 10

Tamaño de rejilla receptora: 0.1

Temperatura de mediciones: 25 $^{\circ}\text{C}$

Material del Ánodo: Cu

K-Alpha 1 ($\text{\AA}$): 1.54060

K-Alpha 2 ($\text{\AA}$): 1.54443

K-Beta ($\text{\AA}$): 1.39225

Radio K-A2/K-A1: 0.5

Configuración del generador: 40 mA, 45kV

Tipo del difractómetro: 0000000011040513

Número del difractómetro: 0

Radio del Goniómetro (mm): 240

Distancia del foco a la rejilla de divergencia (mm): 91

Monocromador del haz incidente: No

Rotación de la muestra: Si

CAPÍTULO 4

4. DISEÑO EXPERIMENTAL

4.1 Descripción del producto y proceso a optimizar

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

La Formación Tosagua está ubicada geográficamente en las coordenadas: 554679 E, 9744614 N y referenciada en la Hoja Geológica No 5, Santa Elena. La zona de muestreo está localizada, en el primer cauce de río (Foto 4.1) que intercepta al camino no asfaltado Buenos Aires – Sacachún (21).



FOTO 4.1. Cauce de río donde fue recolectada la muestra de arcilla.

El depósito que se escogió fue el de la Formación Tosagua, debido a que se obtuvo información con resultados muy aceptables acerca de la caracterización de las arcillas pertenecientes a esta formación (21).

Lo más destacado de la caracterización realizada en esta investigación previa es lo siguiente:

- El porcentaje de recuperación de la fracción arcilla para la muestra fue de 51,11 %.
- El grupo, subgrupo, y especie arcillo-mineral predominante corresponde a la esmectita, montmorillonita, montmorillonita respectivamente. Esto fue determinado relacionando las intensidades en los picos de los difractogramas entre los arcillo-minerales. Para la muestra como arcillo-mineral secundario fue determinada la caolinita.
- De acuerdo al análisis químico la muestra posee como cationes intercambiables al magnesio y calcio. Por el contrario el ión Sodio se encuentra en niveles bajos en relación a los iones mencionados.

Debido a que el objetivo de esta tesis es trabajar en la optimización de la metodología para la obtención de la nanoarcilla, se partió de la arcilla purificada transformada en sódica. Sin embargo para conseguir esta arcilla sódica purificada se tuvo que seguir los siguientes procedimientos, que fueron extraídos de la investigación (9), que detallo a continuación:

Antes de proceder con la recuperación de la fracción arcilla se tuvo que eliminar la materia orgánica y carbonatos que son cementantes

de las partículas de arcillas. Para la eliminación de la materia orgánica se utilizó peróxido de hidrógeno (H_2O_2), y para la eliminación de carbonatos se utilizó el ácido clorhídrico (HCl) siguiendo los procedimientos descritos en la investigación mencionada anteriormente.

Una vez eliminada la materia orgánica y los carbonatos, que no permiten una fácil dispersión de las partículas de arcilla, se procedió a obtener la fracción arcilla y se trabajó con el método de la pipeta, basándose en la velocidad de caída de las partículas que componen la muestra, fijando el tiempo para dicha caída de la suspensión, el cual está en función del peso, tamaño de la partícula y temperatura de la suspensión.

Una vez obtenido el material arcilloso se procedió a realizar un procedimiento para intercambiar el catión calcio por 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 a la arcilla sódica purificada para comprobar que efectivamente el

cación calcio había sido intercambiado con el catión sodio. El difractograma se muestra a continuación.

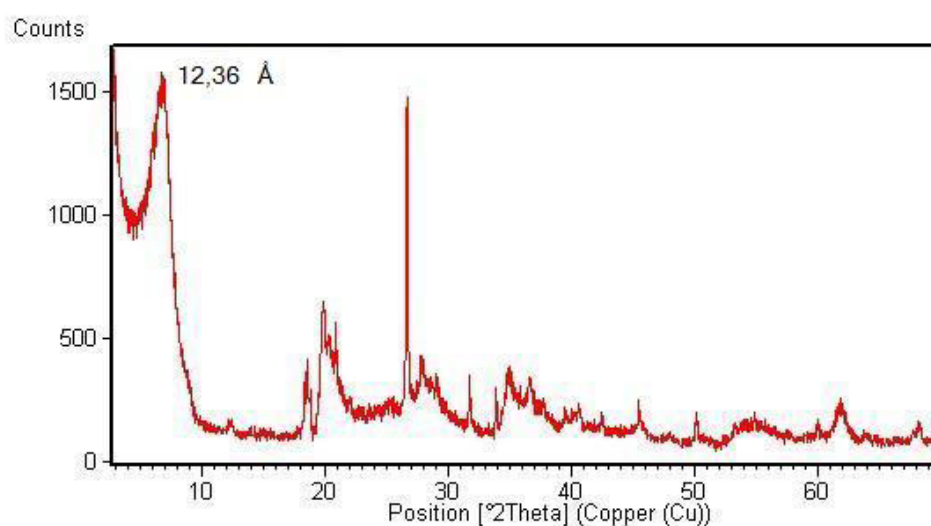


FIGURA 4.1. Difractograma representativo de la Fracción Arcilla Sódica Original.

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 $d = 12,4 \text{ Å}$, mientras que en las mismas condiciones ambientales, la montmorillonita cálcica y/o magnesiana posee doble capa de agua y presenta un valor de d próximo a 15 Å .

Por lo que se puede ver en el difractograma este muestra un pico en 12.36 Å, por lo que se puede inferir que fue exitoso el intercambio catiónico y que efectivamente se trata una arcilla montmorillonita sódica.

Una vez que se describió el producto a utilizar para el proceso de optimización, a continuación se describe el proceso a optimizar.

Esta metodología está basada en dos trabajos científicos realizados por Lee J.Y., 2004 (22) y Nigam Vineeta (23), 2004, bajo el principio de intercambio catiónico, el mismo que fue utilizado en la investigación (9), 2006, y con el cual se obtuvieron resultados bastante buenos.

Preparación de nanoarcillas

Preparación de 1200 ml de una solución agua/etanol (4/1,v/v) calentada a 60 °C.

Adición de 15 g de arcilla montmorillonita sódica dentro de la solución y agitado por 2 horas a 60 °C.

Disolución de 5 g de Arquad HTL8-MS en 100 ml de agua destilada.

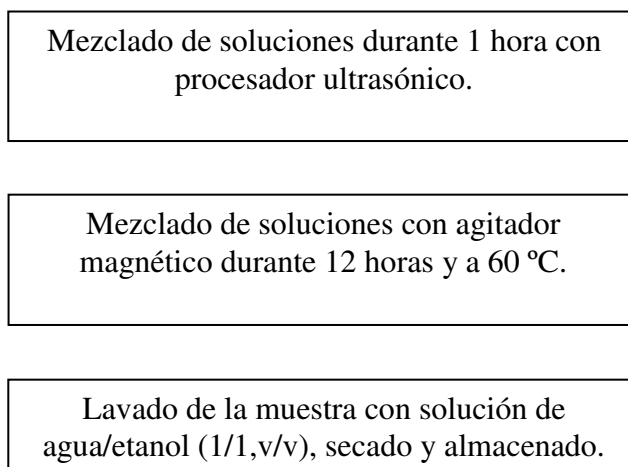


FIGURA 4.2. Metodología utilizada por Perugachi (9) para la preparación de las nanoarcillas.

4.2 Identificación de los parámetros del experimento

De la metodología anteriormente mencionada se seleccionó las variables, que según toda la bibliografía revisada respecto del tema de nanocompuestos y en particular la preparación de las nanoarcillas influyen en la obtención de las nanoarcillas. Estas variables seleccionadas son la cantidad de agua/etanol, el tiempo de mezclado, la cantidad de sal de alquilomonio.

La cantidad de agua/etanol que se considera como variable es la que se utiliza para disgregar la arcilla antes de mezclarla con la sal de alquilomonio, es importante lograr reducir esta cantidad ya que así se reduciría la cantidad de etanol a utilizarse, de esta manera se reduciría el costo para la obtención de la nanoarcilla.

La temperatura se mantiene constante durante todos los experimentos, la misma que será 60 °C, ya que se sabe por bibliografía que a esta temperatura en las arcillas no se alteran sus propiedades, ni su composición y además se asume que esta temperatura no afecta en la introducción de la sal de alquilomonio entre las capas de la arcilla.

Debido a que no contaba con gran cantidad de arcilla sódica purificada para realizar los experimentos y que para analizar las muestras en el difractómetro no se necesita una cantidad mayor a 2 gramos, se decidió reducir todas las cantidades del procedimiento a la mitad.

Entonces la metodología quedó definida de la siguiente manera:

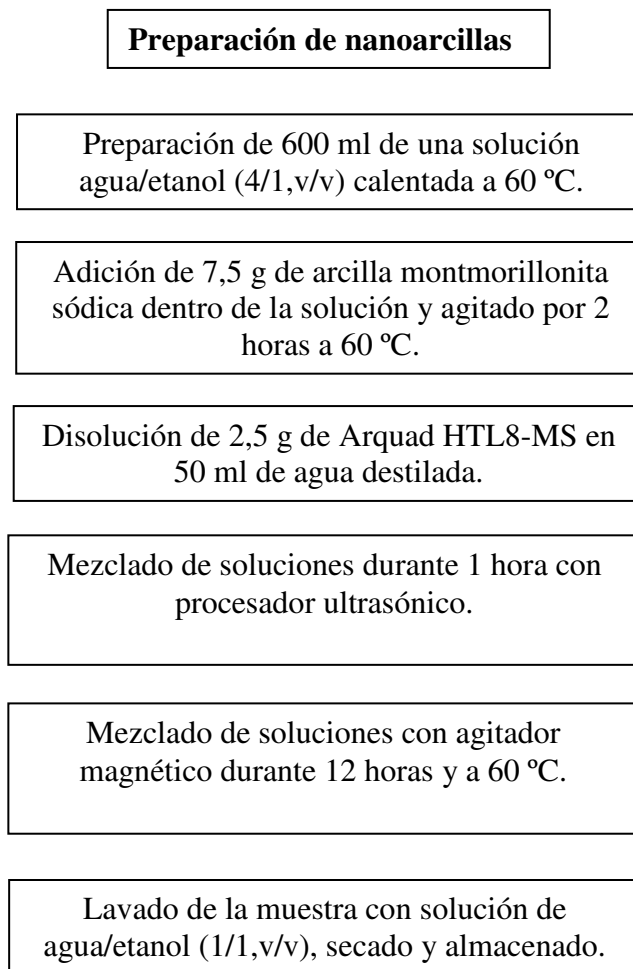


FIGURA 4.3. Metodología utilizada para la preparación de las nanoarcillas en este trabajo de investigación.

El tiempo de mezclado que se estudió es el de 12 horas, el cual es el que se utiliza para lograr la inserción de los iones de la sal de alquilomonio dentro de las capas de las arcillas, este es considerado

el tiempo crítico porque además es el mayor tiempo. Los otros dos tiempos que intervienen en el procedimiento, el primero de 2 horas, que es el que se utiliza para disgregar la arcilla en la solución agua/etanol y el de una hora que se utiliza para mezclar con el precipitador ultrasónico las dos soluciones de arcilla disgregada y del surfactante disgregado, se mantuvieron constantes.

4.3 Variables de entrada y de salida

Cantidad de agua/etanol

El compuesto químico etanol, alcohol etílico, es un alcohol que se presenta como un líquido incoloro e inflamable con un punto de ebullición de 78 °C. Al mezclarse con agua en cualquier proporción, da una mezcla azeotrópica con un contenido de aproximadamente el 96% etanol.

Un azeótropo es una mezcla líquida de dos o más componentes que posee un único punto de ebullición constante y fijo, y que al pasar al estado de vapor se comporta como un líquido puro, es decir como si fuese un solo componente.

Un ejemplo es la mezcla de etanol y agua, que forma un azeótropo para una concentración del 95 % en peso de alcohol, que hierve a una temperatura de 78,2 °C. Con una destilación simple se obtiene un alcohol con ese título, pero para conseguir un compuesto más puro se necesita utilizar recursos especiales como una destilación azeotrópica.

Para la primera parte del experimento se trabajó con dos cantidades de solución agua/etanol con una relación de 4/1, v/v. Una cantidad mínima de 250 ml. y una cantidad máxima de 600 ml.

Tiempos de mezclado

Esta variable es la más importante a optimizar, ya que a nivel industrial el tiempo de preparación de un producto es crítico para el costo final del producto, debido al consumo de energía eléctrica y la utilización de los equipos industriales.

Existen muchas investigaciones acerca de la preparación de nanoarcillas en todo el mundo, de toda la bibliografía revisada hay procedimientos en los que se mezclan las arcillas con la sal de alquilamonio durante 5 horas, 6 horas, 8 horas, 12 horas, 24 horas.

Basándose en la bibliografía se definió los 2 niveles que se utilizó en este trabajo como nivel mínimo 5 horas y el nivel máximo será de 12 horas, no se trabajó con el tiempo más alto de 24 horas encontrado en algunas investigaciones, debido a que en el procedimiento utilizado en la investigación (3), se utilizó el tiempo de mezclado de 12 horas y se encontró buenos resultados.

Cantidad de sal de alquilomonio

Los cationes cuaternarios de amonio, son iones poliatómicos, cargados positivamente, de la estructura NR_4^+ donde la R representa los grupos alquil. A diferencia del ión de amonio NH_4^+ , y de los cationes de amonio, primarios, secundarios o terciarios, los cationes cuaternarios de amonio están permanentemente cargados, independientemente del pH de la solución. Los cationes cuaternarios de amonio son sintetizados mediante la alquilación completa del amoniaco u otras aminas.

Las sales cuaternarias de amonio o compuestos de amonio cuaternarios son sales de cationes cuaternarios de amonio con un anión. Son usadas como desinfectantes, surfactantes, suavizantes, y como agentes antiestáticos (ej. Shampoo). En suavizantes líquidos,

las sales de cloruro son usualmente usadas. Este es también es un ingrediente común en varias jaleas espermicidas.

En química orgánica, las sales cuaternarias de amonio son usadas como catalizadores de transferencia de fase para incrementar la solubilidad global de los compuestos en solventes orgánicos.

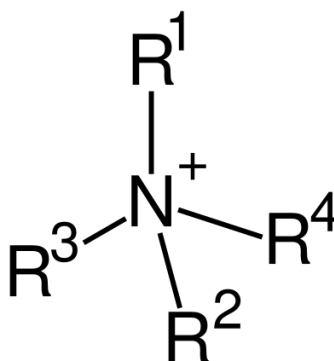


FIGURA 4.4 Catión Cuaternario de Amonio

Para este estudio se trabajó con la sal de alquilomonio ARQUAD HTL8-MS, como anexo se encuentran la hoja técnica y hoja de seguridad de este producto.

Es importante encontrar la cantidad mínima necesaria de esta sal para producir la nanoarcilla, ya que de esta forma también se reduciría de manera significativa los costos de elaboración.

Según la bibliografía investigada los niveles que se definió para la cantidad de sal de alquilomonio son 2,5 gramos y 10 gramos.

Variables de salida

Espacio intercapas

Para poder determinar qué tipo de tratamiento es mejor, se utilizó como variable de salida el espacio intercapas. Mientras mayor es el espacio, se puede decir que la nanoarcilla tiene mayor cantidad de alquilomonio introducido entre sus capas y que sus propiedades son mejores, como la superficie específica. Esta variable se midió en Å (Armstrong).

4.4 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 prefijado, 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.

Un diseño factorial completo de k factores (variables) estudiados a r niveles contiene r^k experimentos.

Un diseño factorial de 2 niveles con 3 factores contiene $2^3 = 8$ experimentos.

Con un diseño factorial completo de 2 niveles es 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 aumento del espacio intercapas de la nanoarcilla se tomó en consideración 3 factores.

Factores

A: Cantidad de Agua/Etanol en mililitros.

B: Tiempo de agitado en horas.

C: Cantidad de sal de alquilomonio en gramos.

Para efectuar el diseño experimental factorial es 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

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

TABLA 4.1. Tabla de factores y niveles del diseño factorial completo.

Preparación de las nanoarcillas

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

TABLA 4.2. Tabla de nomenclatura de los experimentos.

Se realizó una réplica para cada tratamiento. En total se preparó 16 muestras para lo cual se utilizó la metodología descrita en el capítulo 3.

Una vez secas las muestras se procedió a analizarlas en el difractómetro de rayos-x como se describe en el capítulo 3.

A continuación se presenta el difractograma de la muestra N5R1:

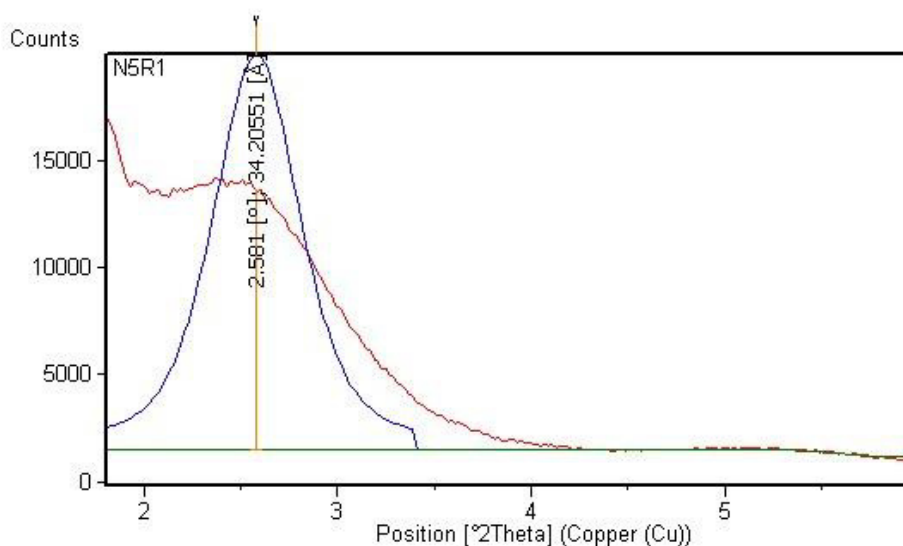


FIGURA 4.5. Difractograma correspondiente a la nanoarcilla 5 réplica 1 (N5R1)

Como se puede observar en el difractograma se presenta un pico en $^{\circ}2\theta = 2,581$, lo que corresponde según la ecuación de Bragg a un valor $d = 34,21$ (Å).

Siguiendo el procedimiento mencionado anteriormente se preparó todas las muestras y una vez secas se las analizó en el difractómetro de rayos-x por el método de polvo cristalino con la misma configuración utilizada en el ejemplo del capítulo 3.

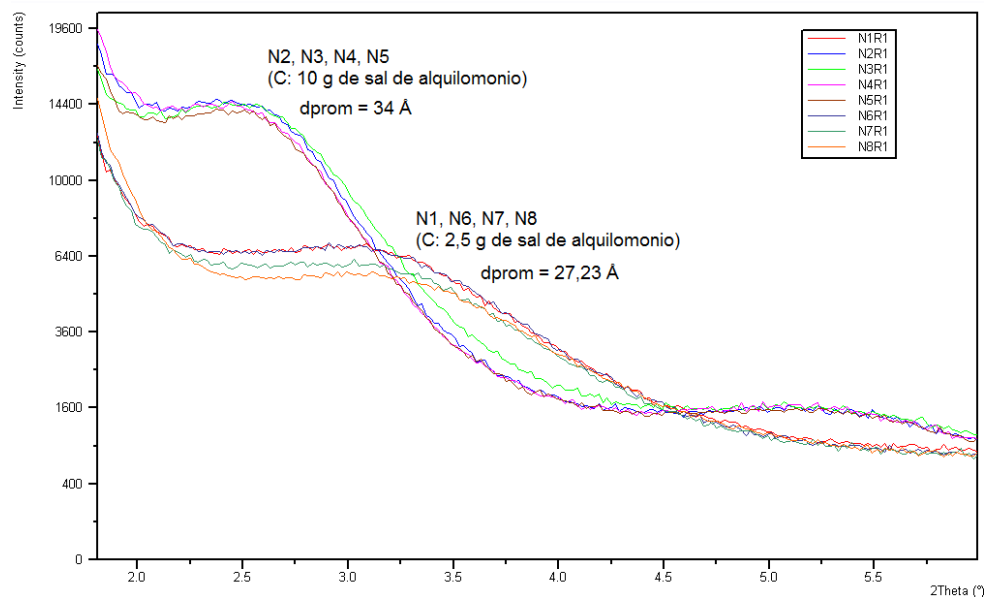


FIGURA 4.6. Difractogramas correspondientes a las réplicas 1 de cada uno de los tratamientos.

Como se puede apreciar en la Figura 4.6. 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 se puede decir que el aumento del espacio intercapas es función de la cantidad de sal de alquilomonio que se utilice para la preparación de la nanoarcilla.

Los difractogramas de cada uno de los tratamientos están adjuntos como anexos al final de este trabajo de investigación.

Resultados de la Experimentación

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

TABLA 4.3. Tabla de los resultados promedio de la experimentación.

El valor medio del espacio intercapas es 30,61 Å

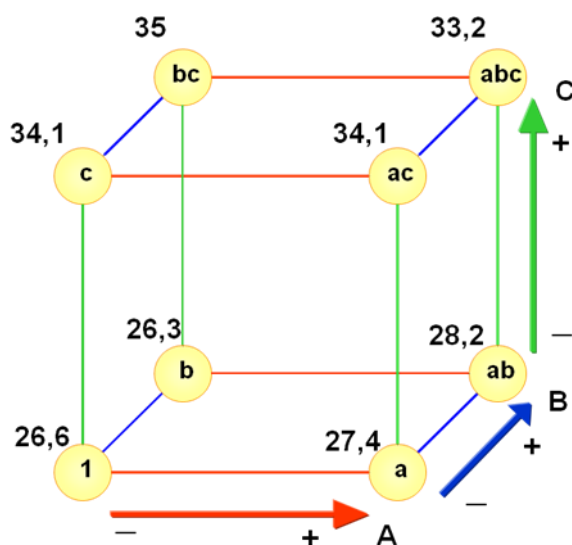


FIGURA 4.7. Esquema de interacciones entre los diferentes tratamientos del experimento.

Cálculo de los Efectos Principales

El efecto principal del factor A se determina por $\frac{1}{2}$ del valor medio de las diferencias de la respuesta (espacio intercapas) cuando A varía del valor mínimo (nivel -) al valor máximo (nivel +). Ver FIGURA 4.7.

Existen 4 pares de experimentos en que se tienen variación del Factor A:

FACTOR A			
(a-1)	27,4	26,6	0,9
(ab-b)	28,2	26,3	1,9
(ac-c)	34,1	34,1	0,0
(abc-bc)	33,2	35,0	-1,8

$$A = \frac{1}{2} \times \frac{(0,9 + 1,9 + 0 - 1,8)}{4} = 0,12$$

Análogamente para los factores B y C

FACTOR B			
(b-1)	26,3	26,6	-0,3
(ab-a)	28,2	27,4	0,8
(bc-c)	35,0	34,1	0,9
(abc-ac)	33,2	34,1	-0,8

$$B = \frac{1}{2} \times \frac{(-0,3 + 0,8 + 0,9 - 0,8)}{4} = 0,07$$

FACTOR C			
(c-1)	34,1	26,6	7,5
(ac-a)	34,1	27,4	6,6
(bc-b)	35,0	26,3	8,7
(abc-ab)	33,2	28,2	5,0

$$C = \frac{1}{2} \times \frac{(7,5 + 6,6 + 8,7 - 5)}{4} = 3,48$$

Efectos de las Interacciones

Si existe un efecto de interacción AB, esto significa que la influencia sobre la respuesta de una variación de A depende también del valor actual de B y viceversa.

Un efecto de interacción binaria AB se define como:

$$AB = \frac{[A_{B+} - A_{B-}]}{2}$$

(ab-b)	28,2	26,3	1,9
(abc-bc)	33,2	35,0	-1,8

$$A_{B+} = \frac{1}{2} \times \frac{(1,9 + 1,8)}{2} = 0,03$$

(a-1)	27,42	26,57	0,85
(ac-c)	34,07	34,1	-0,03

$$A_{B-} = \frac{1}{2} \times \frac{(0,85 + 0,01)}{2} = 0,21$$

Por lo que $AB = \frac{[0,03 - 0,21]}{2} = -0,09$

El resultado de las otras dos interacciones es:

$$AC = \frac{[C_{A+} - C_{A-}]}{2}$$

ac-a	34,1	27,4	6,6
abc-ab	33,2	28,2	5,0

$$A_{C+} = \frac{1}{2} \times \frac{(6,6 + 5)}{2} = 2,92$$

c-1	34,1	26,6	7,5
bc-b	35,0	26,3	8,7

$$A_{C-} = \frac{1}{2} \times \frac{(7,5 + 8,7)}{2} = 4,05$$

$$AC = \frac{[2,92 - 4,04]}{2} = -0,57$$

$$BC = \frac{[B_{C+} - B_{C-}]}{2}$$

bc-c	35,0	34,1	0,9
abc-ac	33,2	34,1	-0,8

$$B_{C+} = \frac{1}{2} \times \frac{(0,9 - 0,8)}{2} = 0,015$$

b-1	26,3	26,6	-0,3
ab-b	28,2	26,3	1,9

$$B_{C-} = \frac{1}{2} \times \frac{(-0,3 + 1,9)}{2} = 0,41$$

$$BC = \frac{[0,03 - 0,41]}{2} = -0,20$$

Un efecto del tercer orden ABC es definido como $\frac{1}{2}$ del valor medio de las diferencias de las respuestas cuando todos los tres factores varían en el experimento.

abc-1	33,2	26,6	6,7
a-bc	27,4	35,0	-7,6
b-ac	26,3	34,1	-7,8
c-ab	34,1	28,2	5,9

$$ABC = \frac{1}{2} \times \frac{[6,7 - 7,6 - 7,8 + 5,9]}{4} = -0,35$$

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
-----	-------

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.

Análisis de datos en Programa Statistica Versión 8

Cell No.	tratamiento	espacio intercapas Mean	espacio intercapas Std.Err.	espacio intercapas -95,00%	espacio intercapas +95,00%	N
1	1	27,42000	0,299792	26,72868	28,11132	2
2	2	34,05500	0,299792	33,36368	34,74632	2
3	3	33,46500	0,299792	32,77368	34,15632	2
4	4	35,00000	0,299792	34,30868	35,69132	2
5	5	34,06500	0,299792	33,37368	34,75632	2
6	6	28,20500	0,299792	27,51368	28,89632	2
7	7	27,06000	0,299792	26,36868	27,75132	2
8	8	26,31000	0,299792	25,61868	27,00132	2

FIGURA 4.8. Cuadro comparativo de las medias y el error estándar de cada tratamiento.

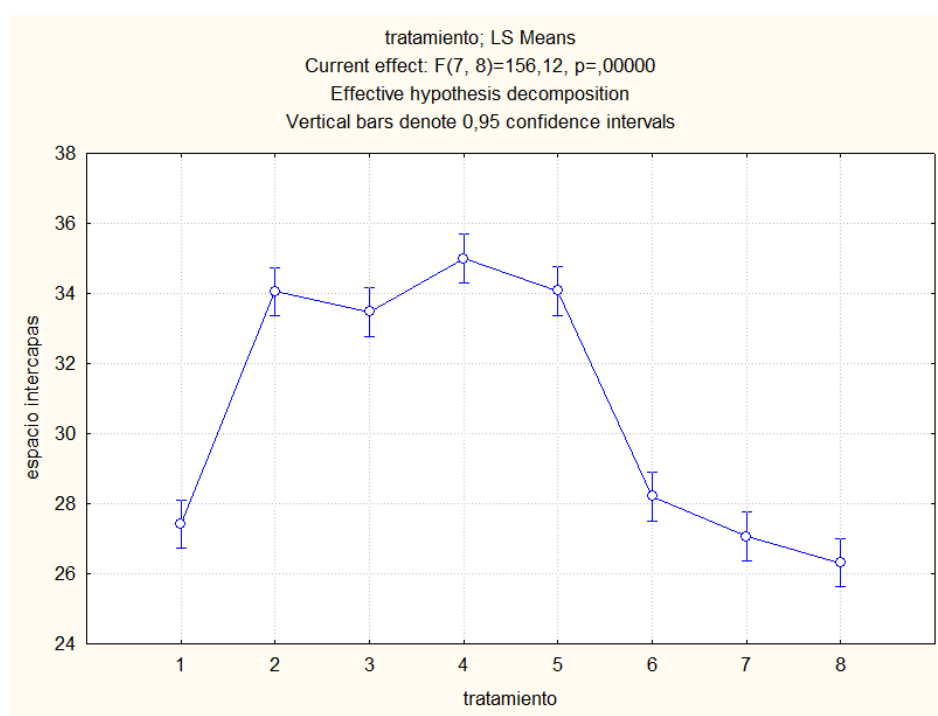


FIGURA 4.9. Diagrama de barras de las medias de los tratamientos.

Como se puede observar en la Figura 4.8. y en la Figura 4.9. los tratamientos 2, 3, 4 y 5 son los que dan como respuesta los valores más altos y corresponden a las muestras que fueron tratadas con el nivel máximo de la cantidad de sal de alquilomonio. Y los tratamientos 1, 6, 7, 8 son los que dan como respuesta los valores más bajos y corresponden a las muestras que fueron tratadas con el nivel mínimo de la cantidad de sal de alquilomonio. Por lo que se comprueba que la cantidad de sal de alquilomonio es la variable que influye significativamente en la variable de respuesta, tal como se lo enunció en el análisis anterior.

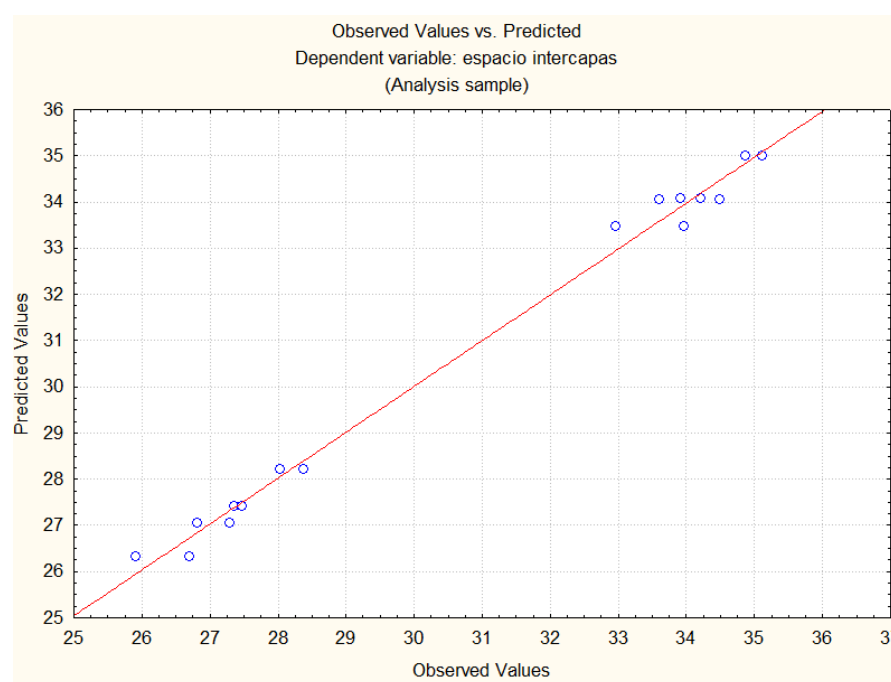


FIGURA 4.10. Gráfica de los valores residuales del experimento.

Los valores residuales son las diferencias entre los valores predichos y los medidos. Se puede concluir que los datos están normalmente distribuidos ya que el diagrama de dispersión de los residuos, FIGURA 4.10., muestra casi la misma dispersión a ambos lados de la línea de CERO.

4.5. 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 tesis 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.

Los experimentos quedarían definidos de la siguiente forma.

Factores

A: Cantidad de Agua/Etanol en mililitros.

B: Tiempo de agitado en horas.

C: Cantidad de sal de alquilamonio en gramos.

Niveles

A: 500 ml.

B: 5 horas

C: 2.5 g, 5 g, 7.5 g, 10 g

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. Así mismo se realizó los análisis de difracción de rayos X bajo la misma configuración.

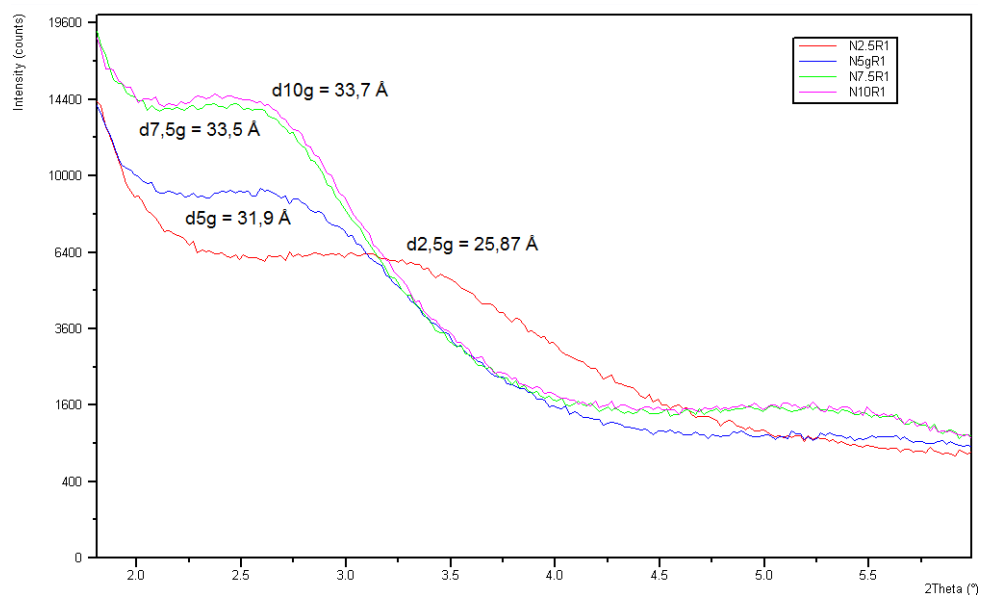


Figura 4.11. Difractogramas correspondientes a las réplicas 1 de los tratamientos con variación de la cantidad de sal de alquilomonio entre 2,5 g y 10 g.

Del gráfico de la figura 4.11. se puede 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 se puede 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.

Lo que se puede concluir con esto es que entre utilizar 2,5 g y 5 g de sal de alquilomonio para la preparación de la nanoarcilla hay una diferencia 3 veces mayor a la diferencia entre utilizar 5 g y 10 g de sal de alquilomonio para la preparación de la nanoarcilla. Por lo que se podría decir que utilizando 5 g de sal de alquilomonio, con lo cual se obtiene un espacio intercapas $d = 31,9 \text{ Å}$, se obtendría una nanoarcilla bastante similar a la obtenida utilizando 10 g de sal de alquilomonio.

A continuación se presenta los valores del espacio intercapas tomados de las difractometrías.

NOMENCLATURA	FACTORES	ESPACIO INTERCAPAS
	C	d (Å)
N2.5R1	2,5 g	25,87
N2.5R2	2,5 g	26,28
N5gR1	5 g	31,94
N5gR2	5 g	30,93
N7.5R1	7,5 g	33,46
N7.5R2	7,5 g	31,38
N10R1	10 g	33,69
N10R2	10 g	34,5

TABLA 4.4. Resultados de la Optimización de la Cantidad de sal de alquilomonio.

Se realizó una gráfica espacio intercapas vs cantidad de sal de alquilomonio. En los valores del espacio intercapas se utilizó el promedio entre las dos réplicas.

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

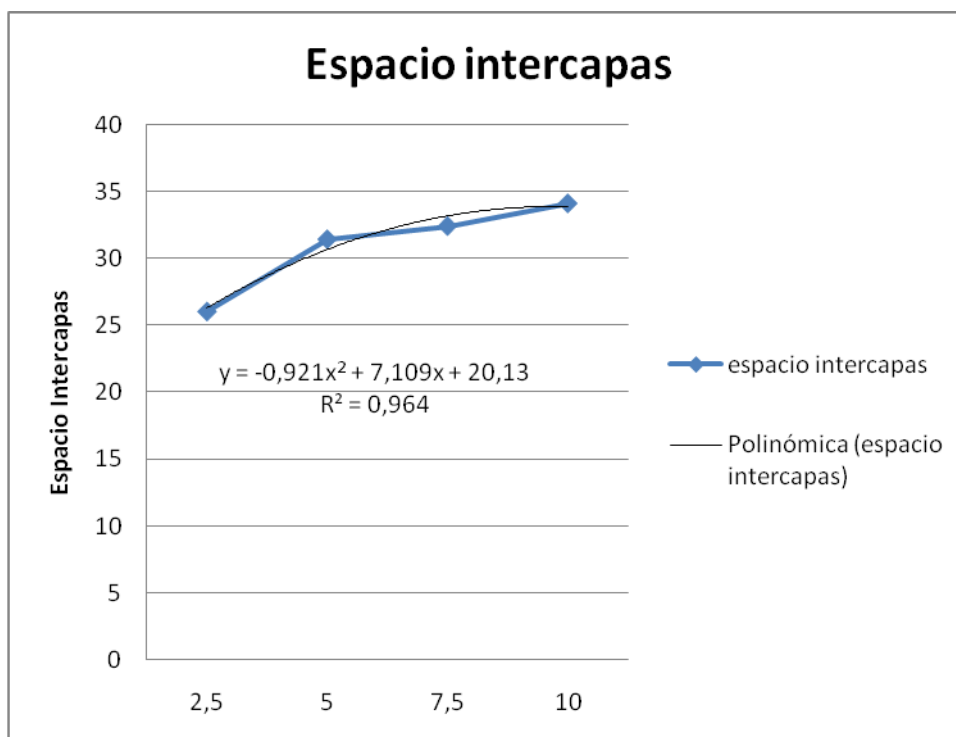


FIGURA 4.12. Gráfico espacio intercapas vs. cantidad de sal de alquilomonio.

Como se puede observar en el gráfico de la FIGURA 4.12. el espacio intercapas aumenta a medida que aumenta la cantidad de sal de alquilomonio que se agrega en la preparación de la nanoarcilla. Ese aumento puede modelarse como una ecuación polinómica de segundo grado, cuya ecuación es $y = -0,921x^2 + 7,109x + 20,13$.

Del gráfico de la Figura 4.12. se puede 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.

Adicionalmente se realizó un análisis de costos de elaboración de nanoarcilla en el laboratorio.

Etanol

Precio de 1 galón (4 litros) = \$ 40

Realizando una regla de tres simple obtenemos cuántos dólares x ml de etanol corresponde a este precio.

$X = \$0.01 / \text{ml}$.

H2O destilada

Costo de 5 litros = \$ 2,44

Realizando una regla de tres simple obtenemos cuántos dólares x ml de etanol corresponde a este precio.

$X = \$0,000488 / \text{ml}$.

Arcilla

Costo de 8 m³ de arcilla = \$ 70

$\rho_{\text{arcilla}} = 2,3 \text{ g/cm}^3$

$\rho = \text{masa} / \text{volumen}$

masa = densidad x volumen

masa = $(2,3 \text{ g/cm}^3) \times (8 \times 10^6 \text{ cm}^3)$

masa = $18,4 \times 10^6 \text{ g}$

costo de $18,4 \times 10^6 \text{ g}$ de arcilla = \$ 70

Realizando una regla de tres simple obtenemos cuántos dólares x g de arcilla corresponde a este precio.

$$X = \$ 3,804 \times 10^{-6} / g$$

Surfactante Arquad HTL8-MS

Envase de 1 kg = \$ 8

Realizando una regla de tres simple obtenemos cuántos dólares x g de surfactante corresponde a este precio.

$$X = \$ 0,008/g$$

Consumo de energía de agitador magnético

Con agitación y estufa encendida = 250 W

Solo con agitación = 40 W

Solo con estufa encendida = 210 W

Consumo de energía de procesador ultrasónico = 400 W

Consumo de energía de centrifuga = 1800 W

Consumo de energía de horno secador = 1200 W

Se considera un costo de kwh de \$ 0,07 / kwh

Tomando en consideración todos estos precios se realizó una estimación del costo para la elaboración de las nanoarcillas en el laboratorio variando la cantidad de sal de alquilomonio y

manteniendo fijos la cantidad de agua/etanol y el tiempo en los valores mínimos.

Cantidad de Sal de Alquilomonio (g)	Costo (\$/g de nanoarcilla)
2,5	1,107
5	1,115
7,5	1,123
10	1,132

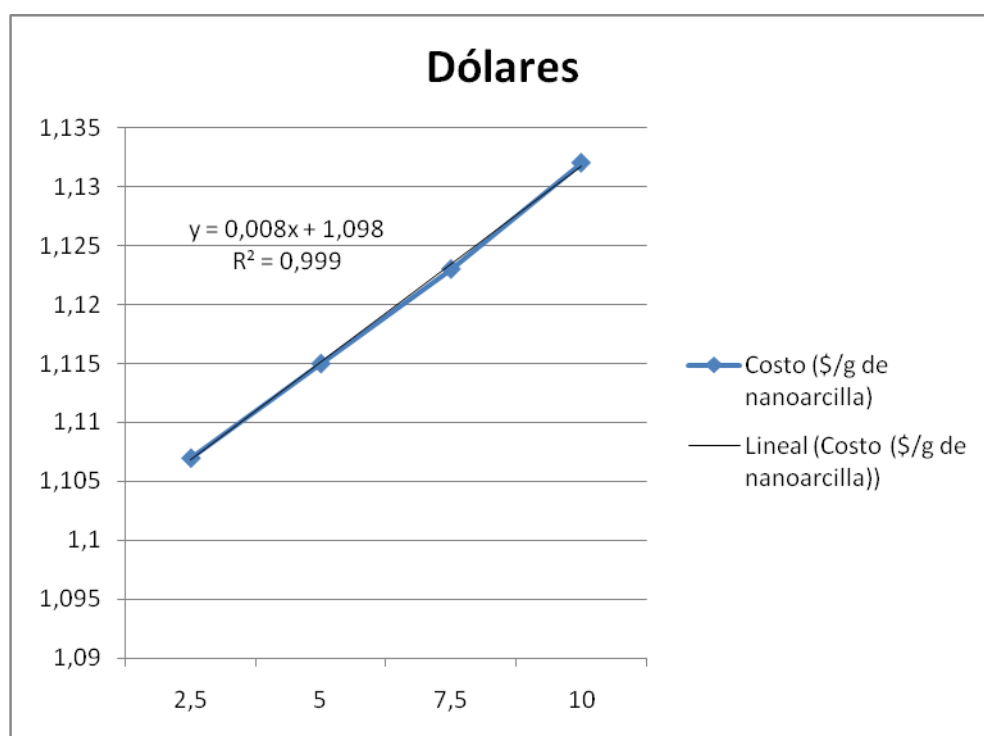


FIGURA 4.13. Gráfico costo de obtención en el laboratorio de nanoarcilla en dólares/ gramo de nanoarcilla vs cantidad de sal de alquilomonio.

Se puede apreciar en el gráfico de la FIGURA 4.13. que existe una relación lineal entre el precio en dólares y la cantidad de sal de alquilomonio que se utiliza para la elaboración de las nanoarcillas. A medida que se aumenta la cantidad de alquilomonio aumenta el costo de la elaboración en el laboratorio de la nanoarcilla.

Si se observa la gráfica de la FIGURA 4.12. se ve que si se elabora la nanoarcilla con una cantidad de 10 g de sal de alquilomonio se obtiene un espacio intercapas de 34,1 Å, mientras que si se elabora la nanoarcilla con una cantidad de 2,5 g de sal de alquilomonio se obtiene un espacio intercapas de 26,08 Å. Esta es una diferencia de 8 Å muy significativa desde el punto de vista de las propiedades de la nanoarcilla. En cambio del gráfico de la FIGURA 4.13., se puede apreciar que no existe gran diferencia en dólares entre elaborar la nanoarcilla con 2,5 g o 10 g de sal de alquilomonio. Por lo que se puede concluir que la cantidad de alquilomonio óptima para la elaboración de nanoarcilla en función de precio y de espacio intercapas es de 10 g.

Comparación de costos de elaboración de nanoarcilla en laboratorio.

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

TABLA 4.5. Comparación de costos de elaboración de nanoarcilla y espacio intercapas entre N3 y N10.

Como se puede ver en el cuadro de la TABLA 4.5., 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.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

- La fracción arcilla sódica purificada presenta un pico en el difractograma de rayos x con un valor de $d = 12,36 \text{ \AA}$, por lo que se puede inferir que el intercambio catiónico entre el calcio y el sodio fue exitoso, y que se trata de una arcilla montmorillonita sódica.
- 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 alquilamonio.
- Existen otros investigadores que anteriormente también han encontrado que el espacio intercapas resulta ser una función de paso de la concentración del surfactante (24).

- La cantidad de agua / etanol y el tiempo de mezclado no influyen significativamente en el aumento del espacio intercapas de la nanoarcilla, por lo que para la optimización no se las consideró como variables y se fijaron la cantidad de agua/etanol a 250 ml. y el tiempo de mezclado a 5 horas.
- Los datos de la experimentación del diseño factorial están normalmente distribuidos, ya que el diagrama de dispersión de los residuos muestra casi la misma dispersión a ambos lados de la línea CERO.
- Como resultado de la optimización de la cantidad de sal de alquilomonio se concluye que a 10 gramos se obtiene el mayor espacio intercapas.
- Hay que considerar que en este trabajo de investigación se modificó la arcilla con un tipo de sal de alquilomonio, el cual es el ARQUAD HTL8-MS, sin embargo el espacio intercapas depende fuertemente del tamaño del sustituyente del alquil, particularmente en relación a la capacidad de carga de la arcilla, por lo que para la modificación con otro tipo de sales de alquilomonio los resultados pueden variar.
- Según el análisis de costos realizado para la obtención de la nanoarcilla en el laboratorio la variable que más influye en el costo es la cantidad de etanol utilizada.

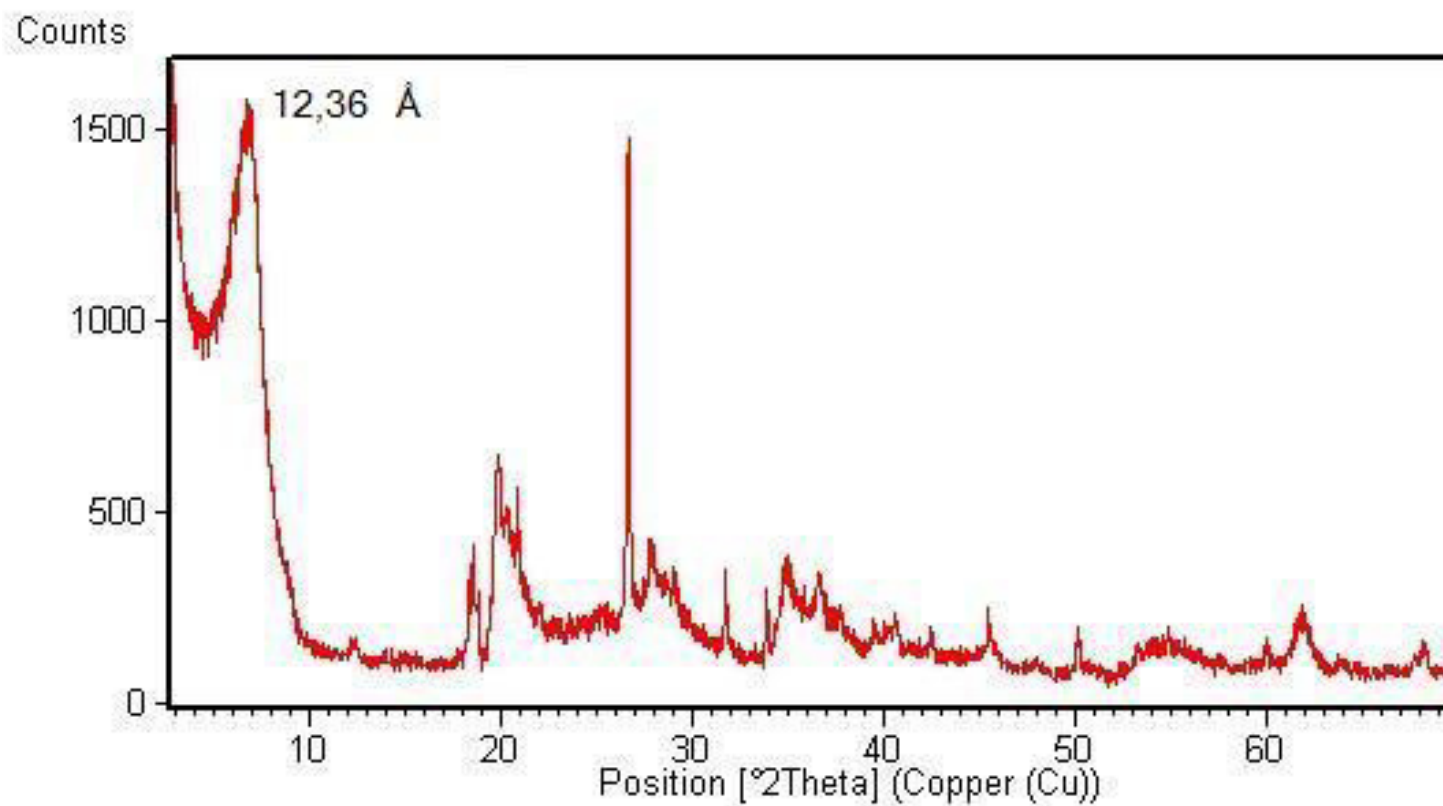
- El procedimiento óptimo para elaborar la nanoarcilla a nivel de laboratorio es utilizando 250 ml de agua/etanol, 5 horas de tiempo de mezclado y 10 gramos de sal de alquilomonio.
- Utilizando este procedimiento óptimo se obtuvo una disminución del 20 % del costo con respecto a elaborar la arcilla con los niveles máximos de las variables, cantidad de agua/etanol y tiempo de mezclado.
- Comparando entre la nanoarcilla obtenida por Perugachi (3) que tuvo un espacio intercapas $d = 34,6 \text{ \AA}$ y la obtenida en este trabajo de investigación que tuvo un espacio intercapas $d = 34,75 \text{ \AA}$, se puede concluir que se pudo obtener una nanoarcilla con propiedades similares, pero a un costo 20 % menor.

4.2. Recomendaciones

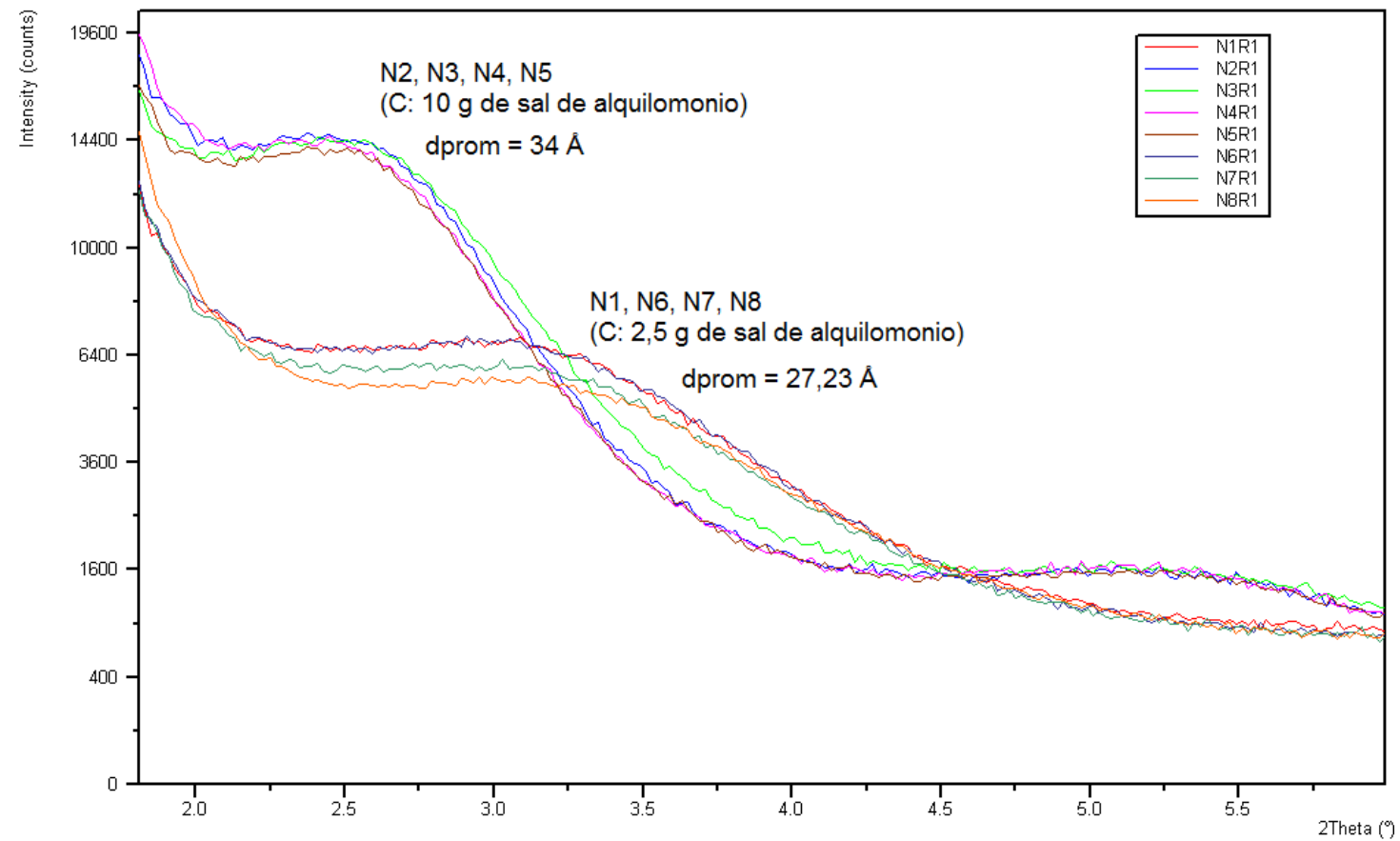
- Si es que se quiere encontrar la cantidad de sal de alquilomonio que produce el espacio intercapas máximo en la nanoarcilla, se debe hacer nuevos experimentos variando la cantidad entre 10 y 20 gramos, luego entre 20 y 30 gramos, y así sucesivamente hasta encontrar el máximo.

APÉNDICES

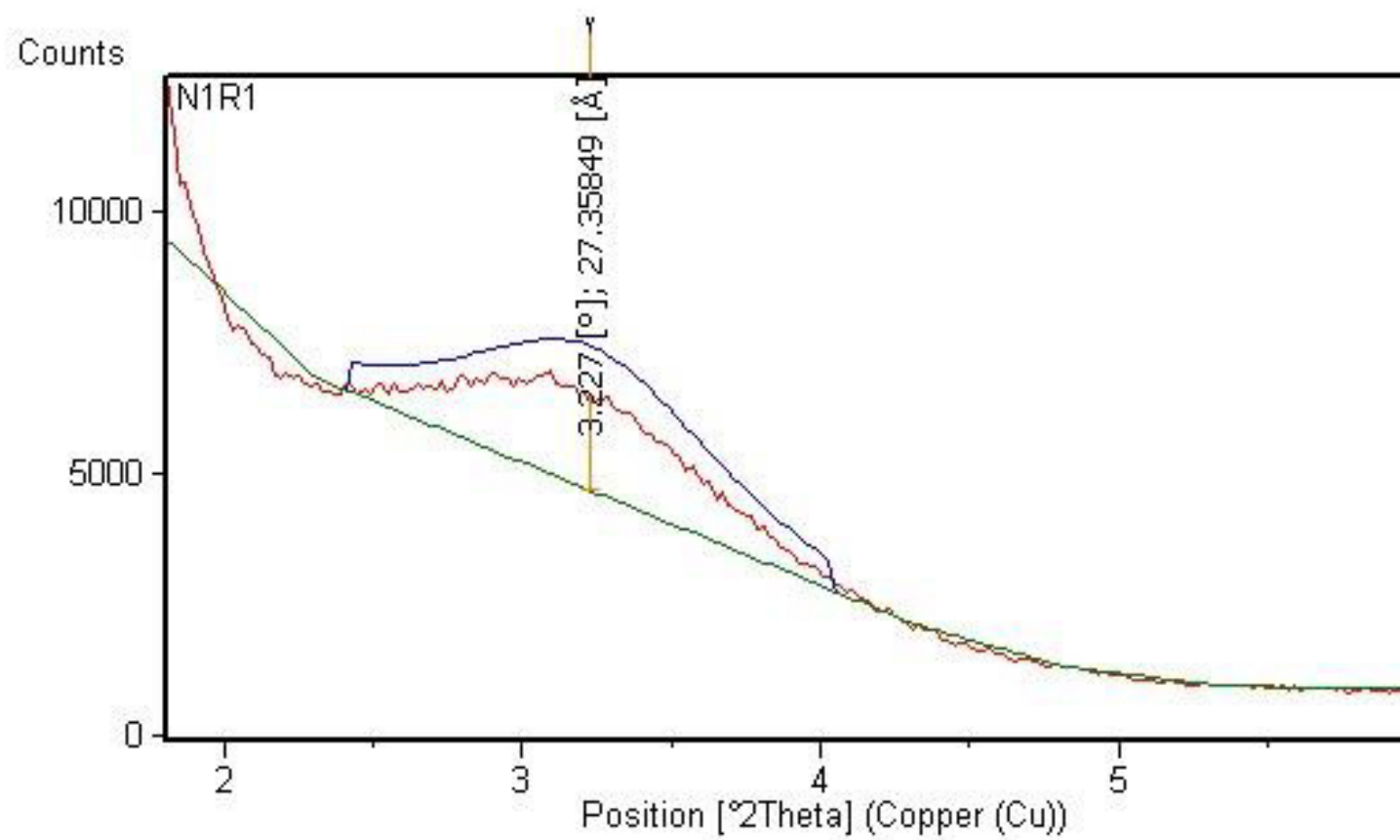
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA FRACCIÓN ARCILLA SÓDICA



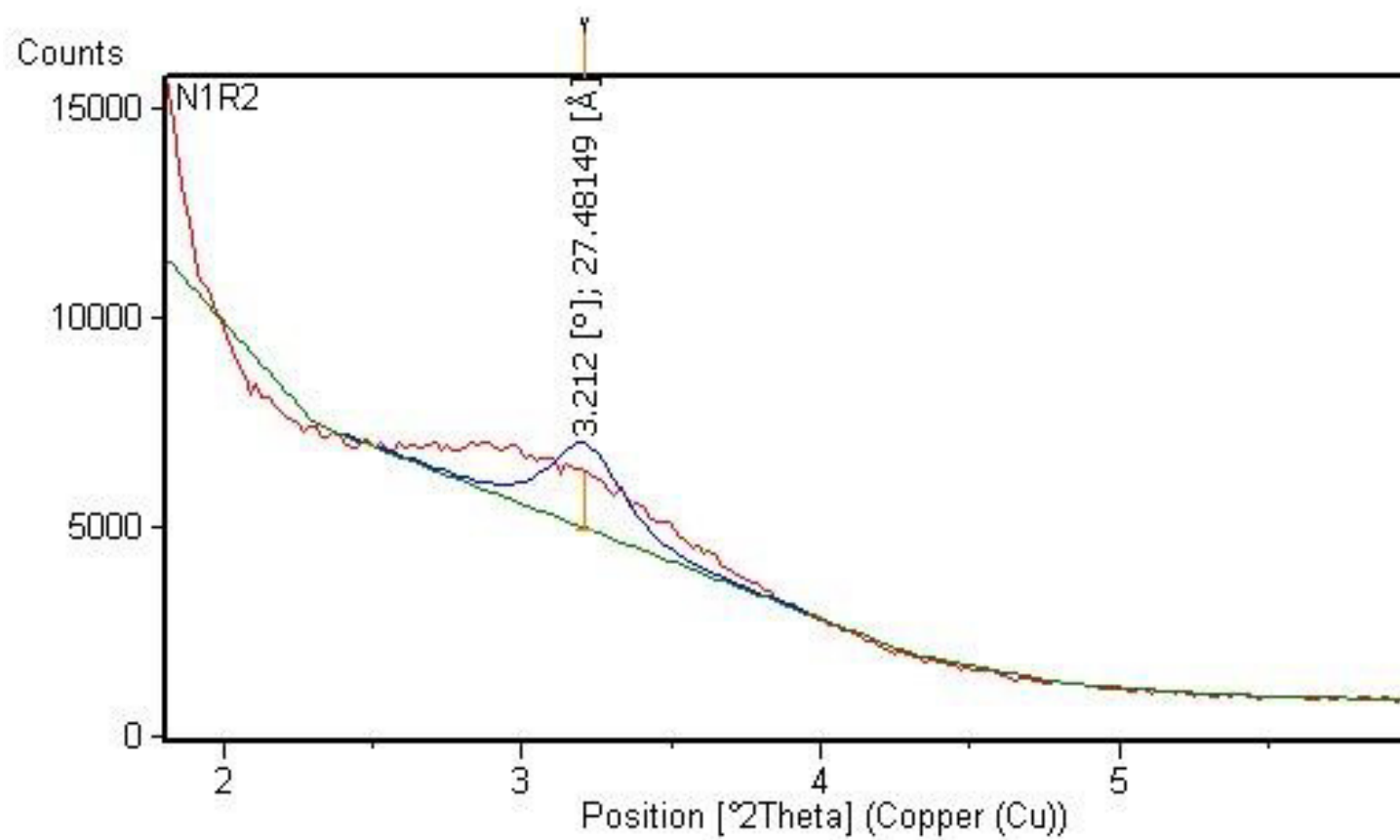
**DIFRACTOGRAMAS CORRESPONDIENTES A LAS RÉPLICAS 1 DE CADA UNO DE LOS TRATAMIENTOS
DEL DISEÑO FACTORIAL**



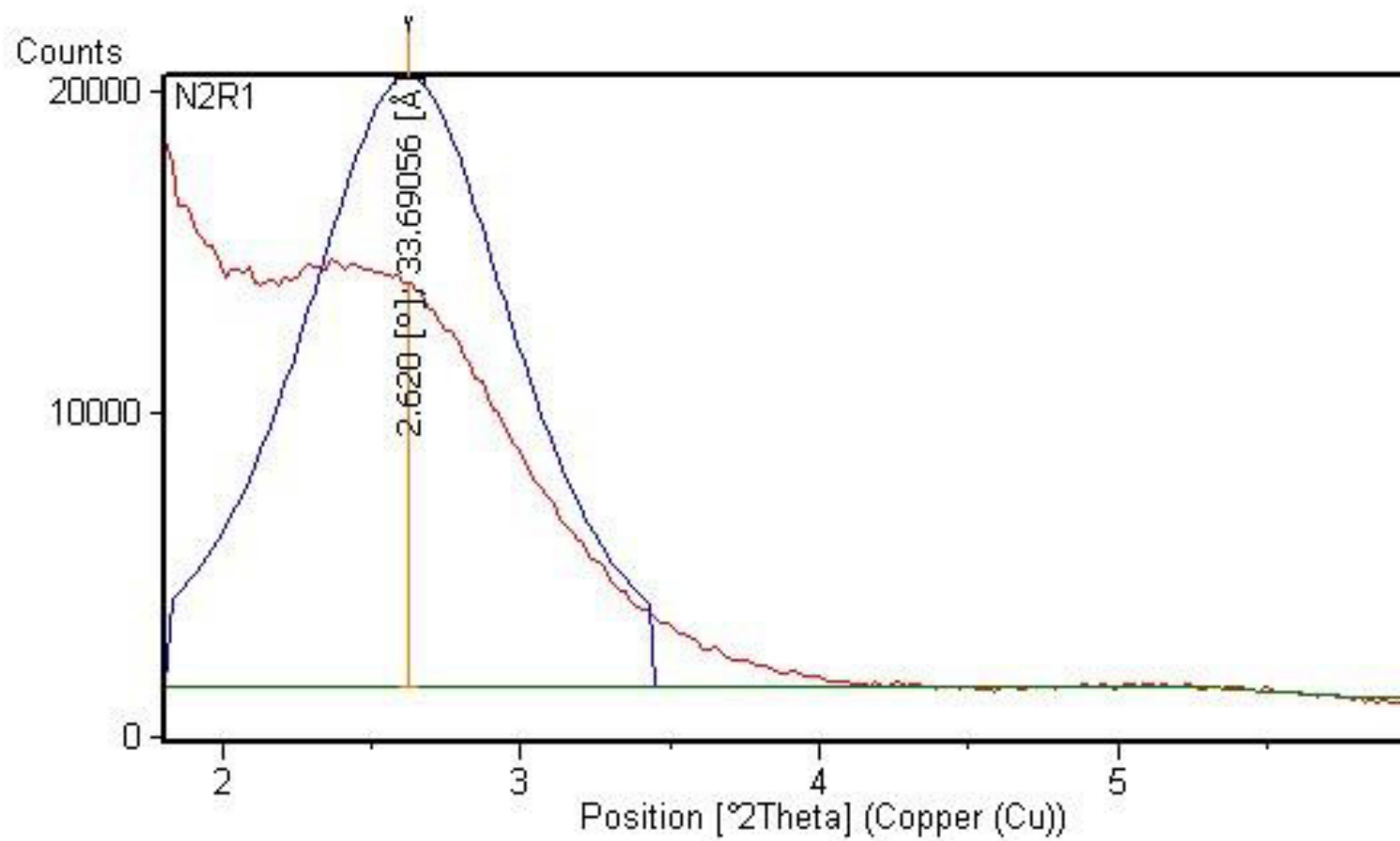
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA NANOARCILLA 1 RÉPLICA 1



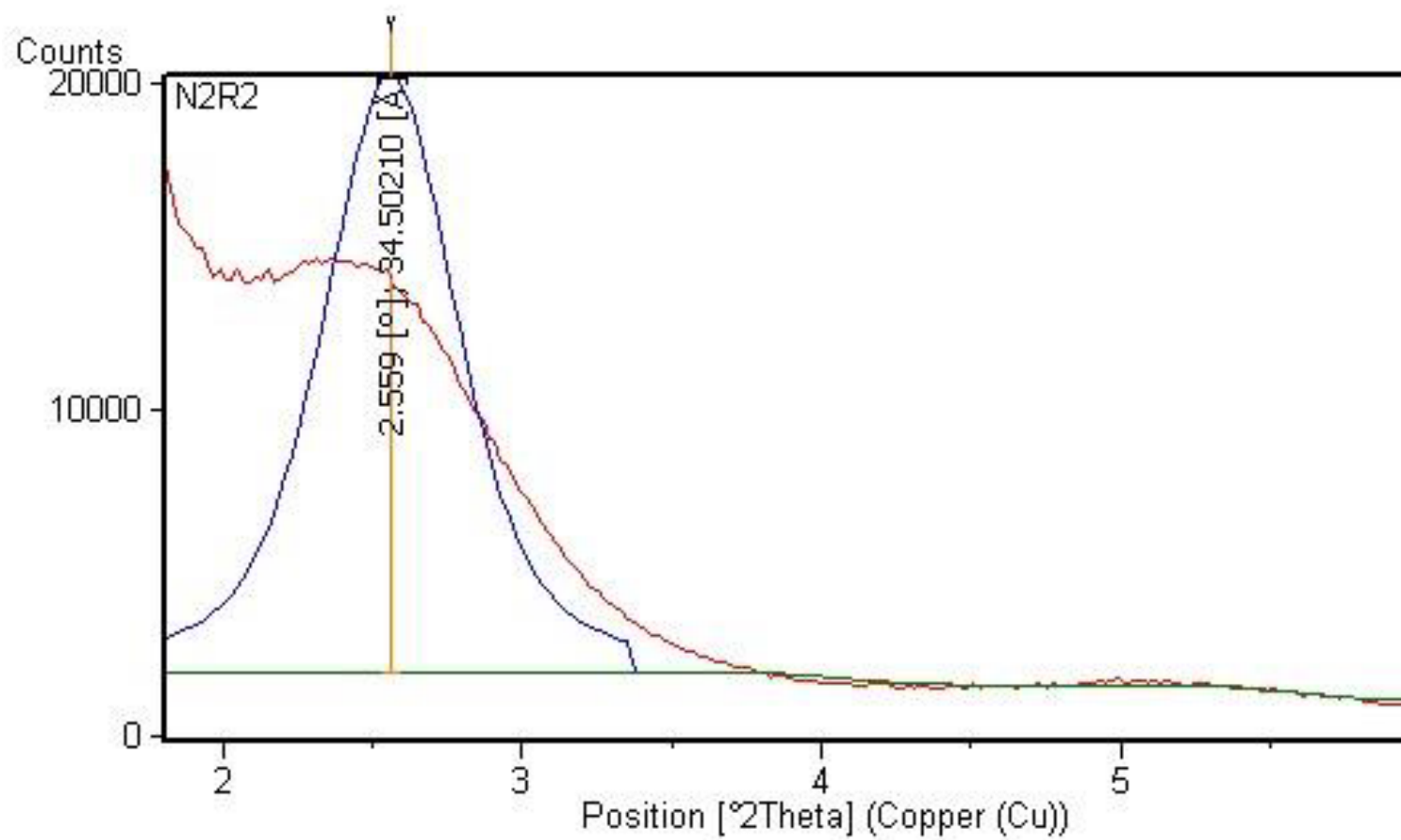
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA NANOARCILLA 1 RÉPLICA 2



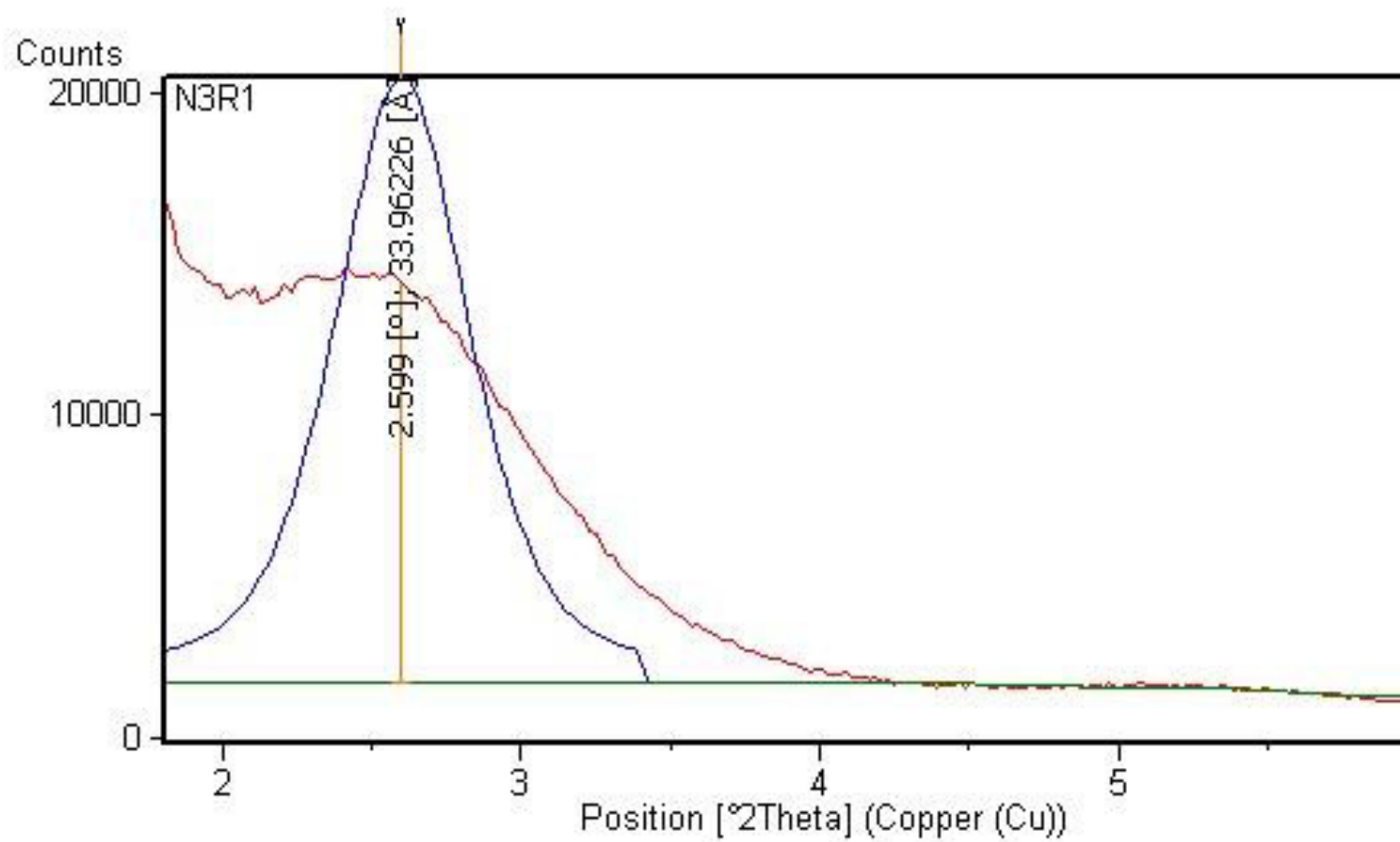
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA NANOARCILLA 2 RÉPLICA 1



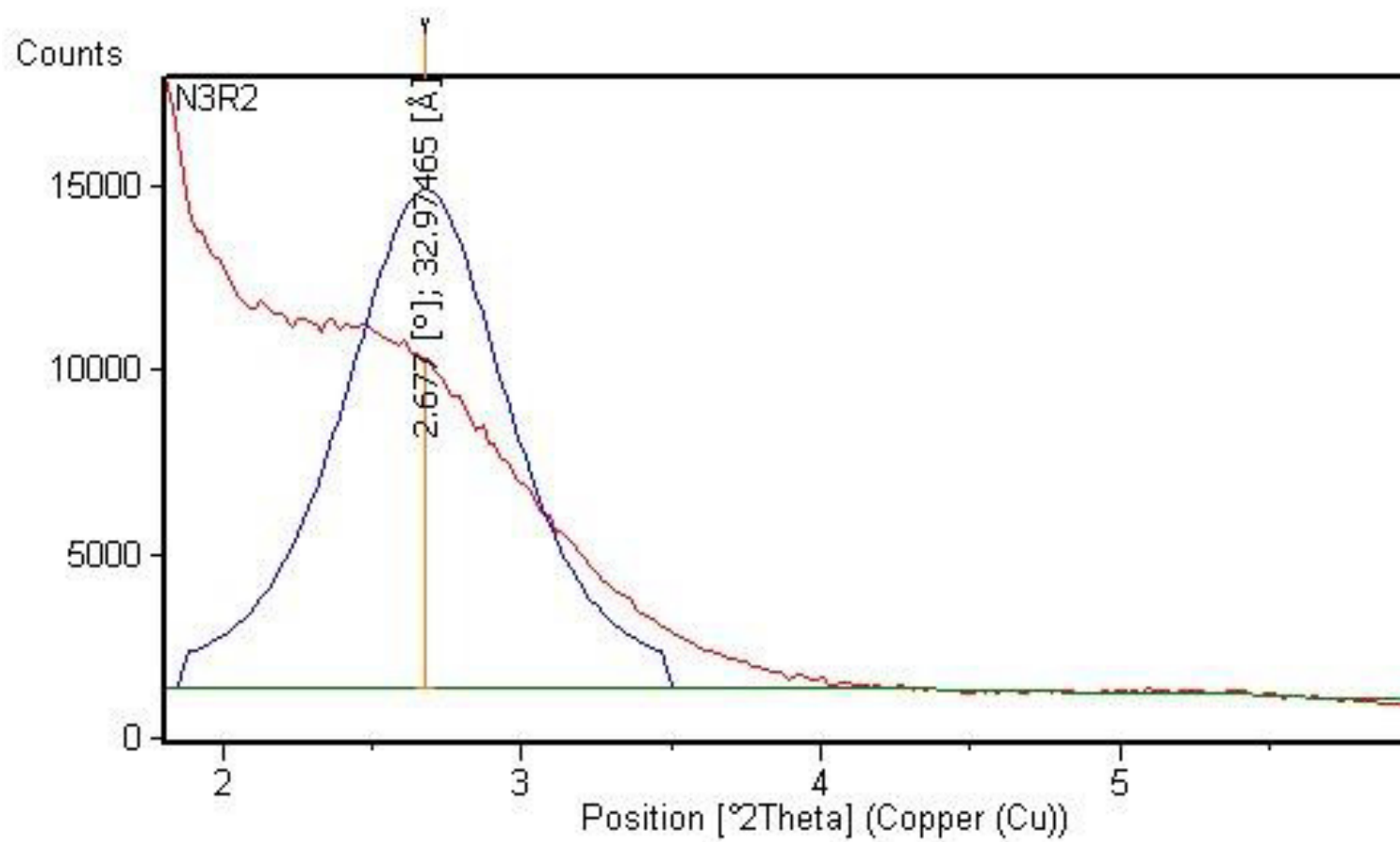
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA NANOARCILLA 2 RÉPLICA 2



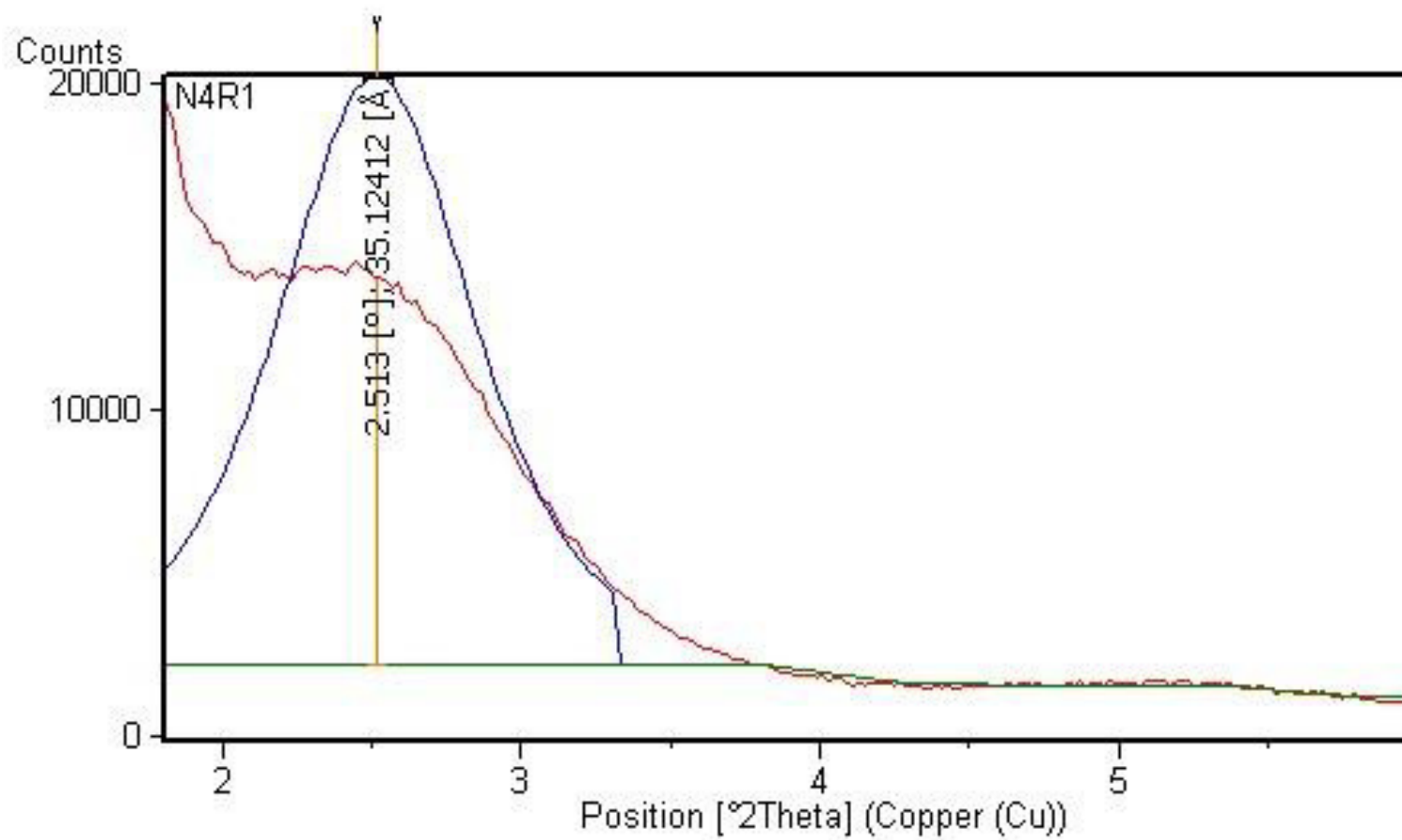
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA NANOARCILLA 3 RÉPLICA 1



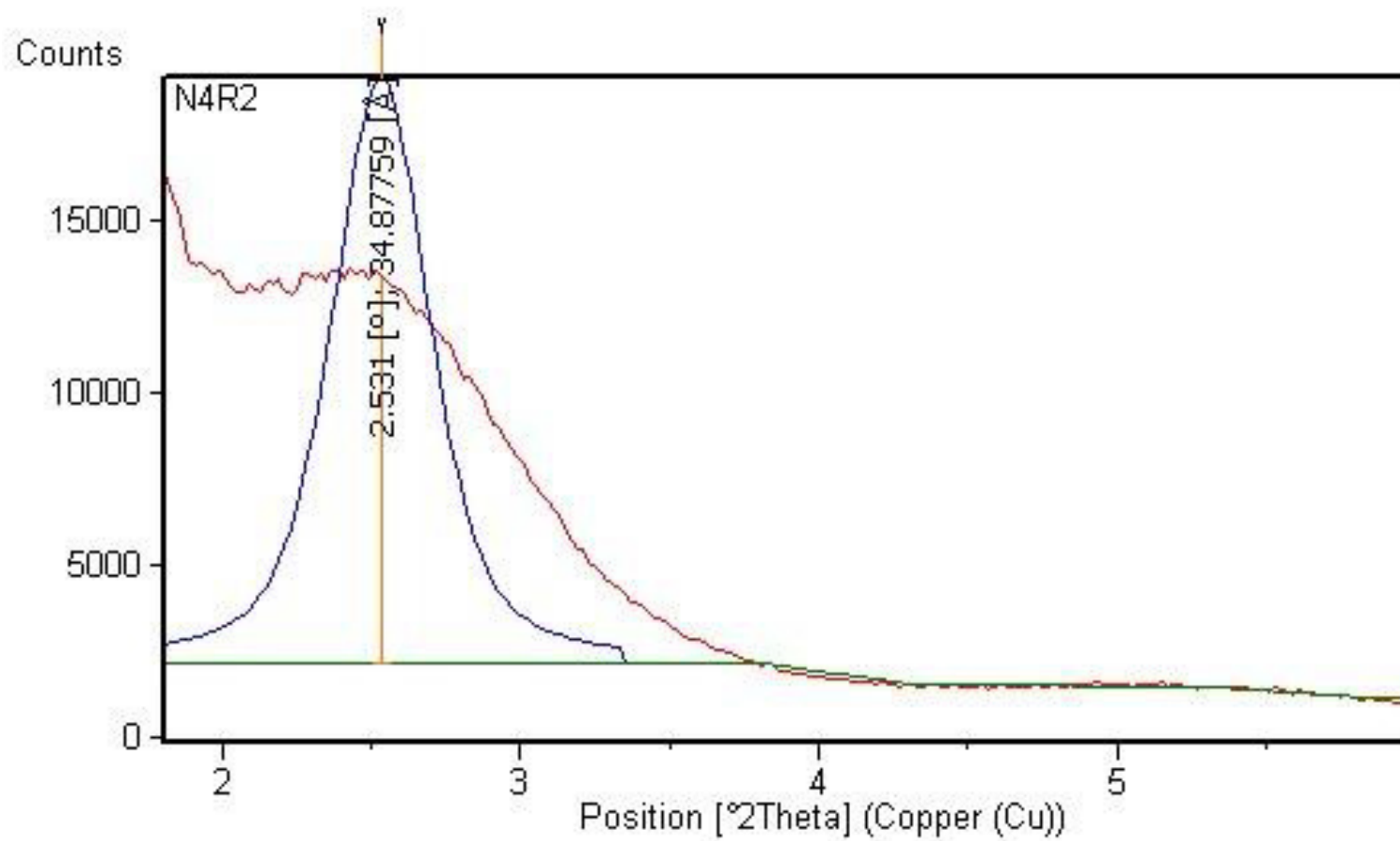
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA NANOARCILLA 3 RÉPLICA 2



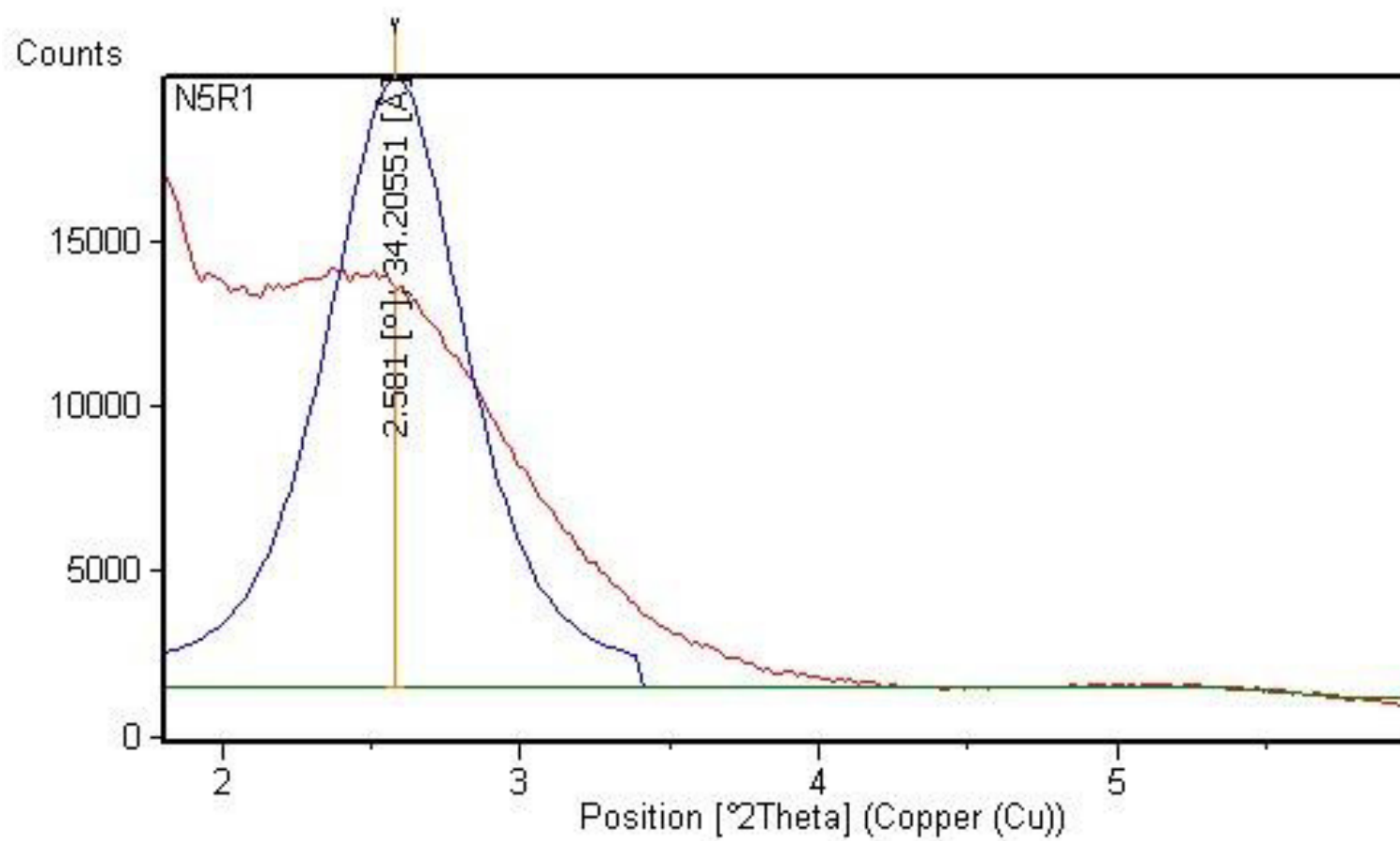
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA NANOARCILLA 4 RÉPLICA 1



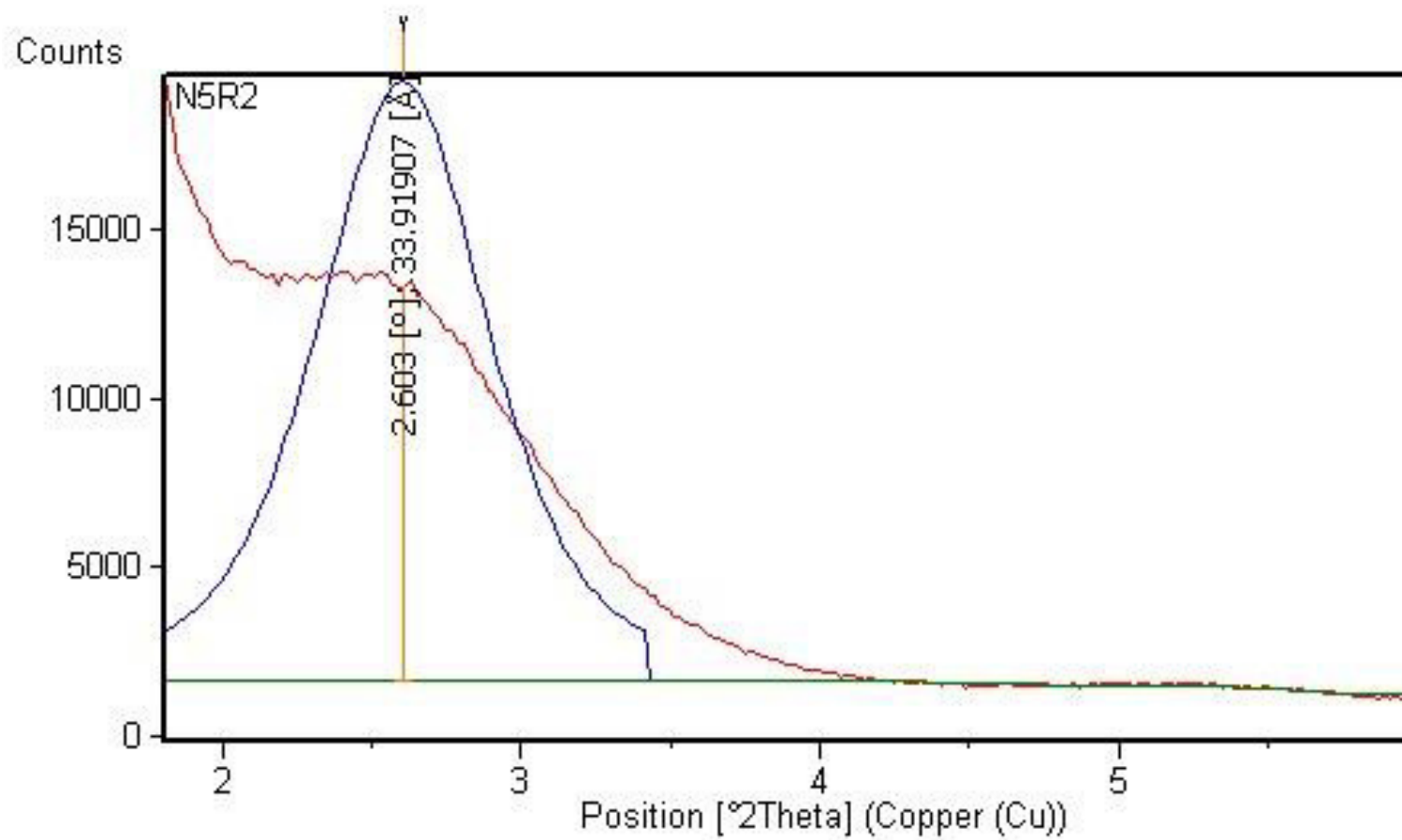
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA NANOARCILLA 4 RÉPLICA 2



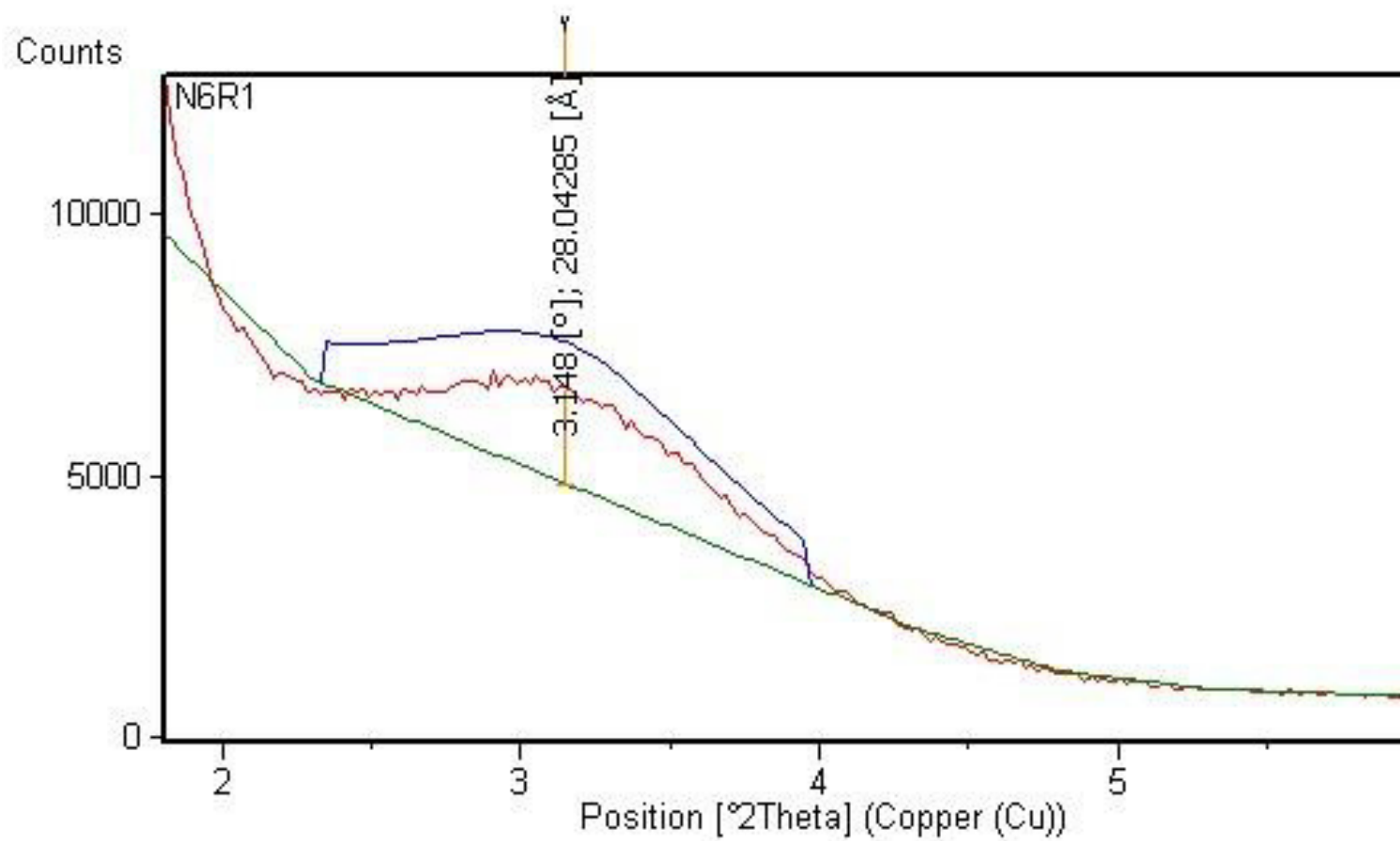
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA NANOARCILLA 5 RÉPLICA 1



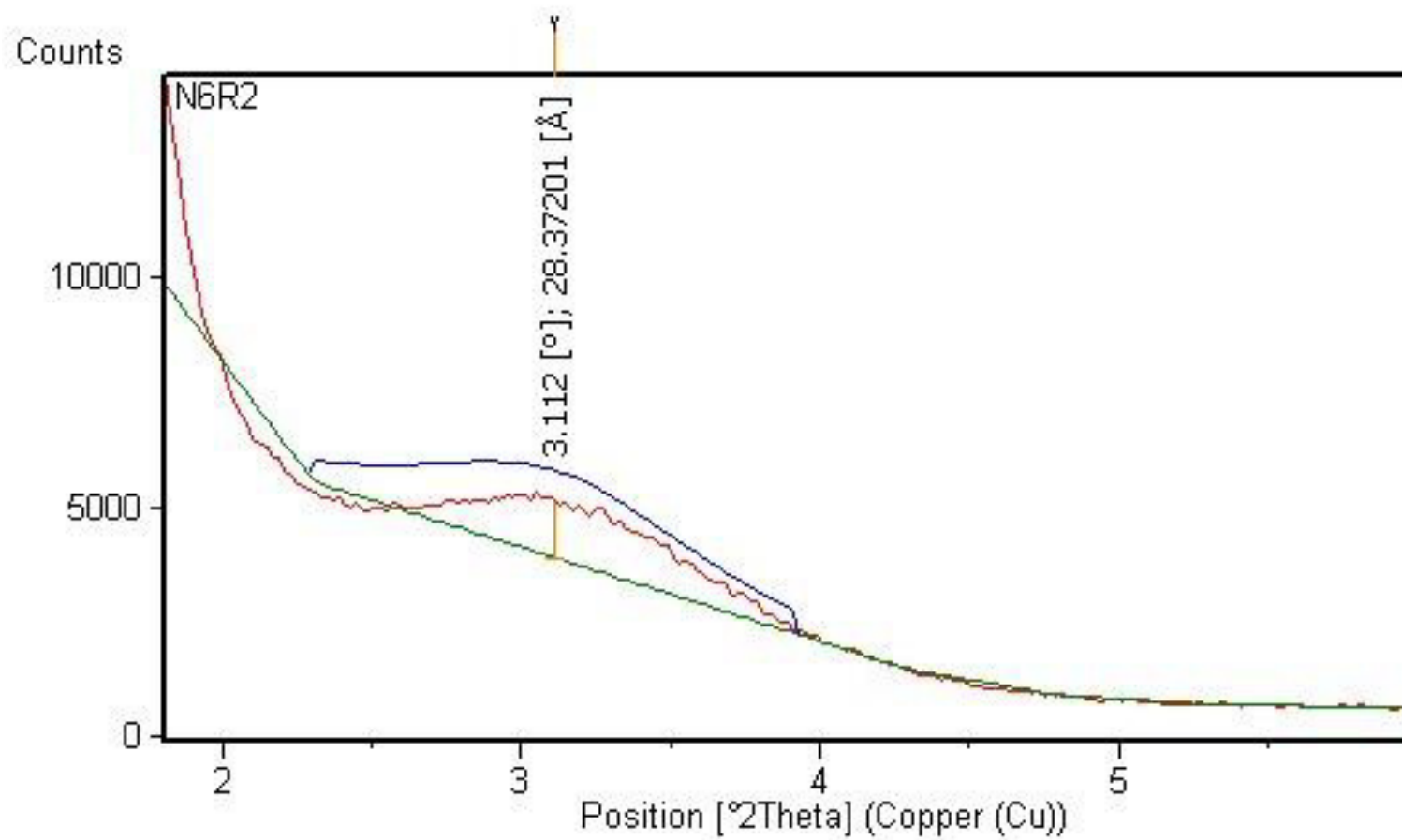
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA NANOARCILLA 5 RÉPLICA 2



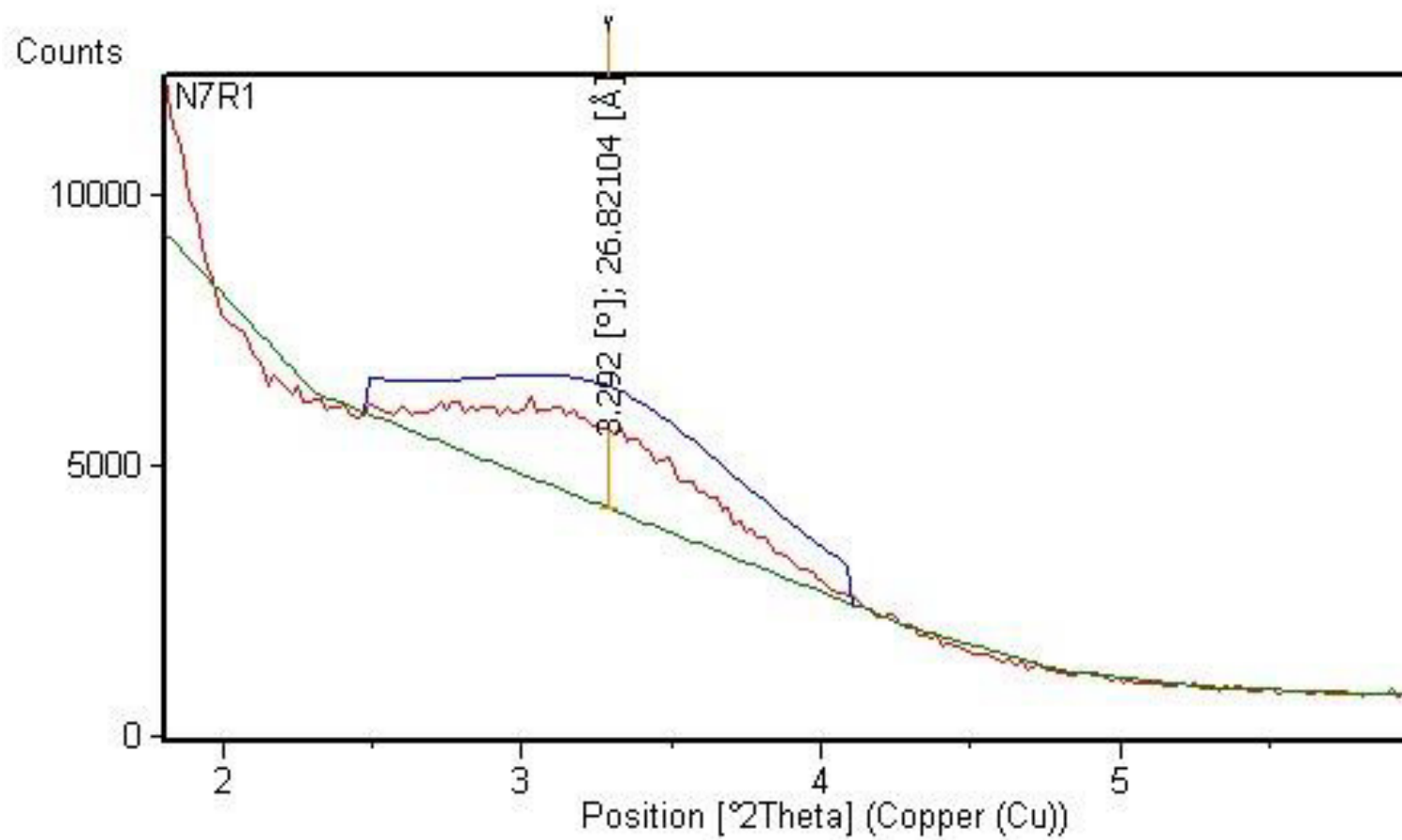
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA NANOARCILLA 6 RÉPLICA 1



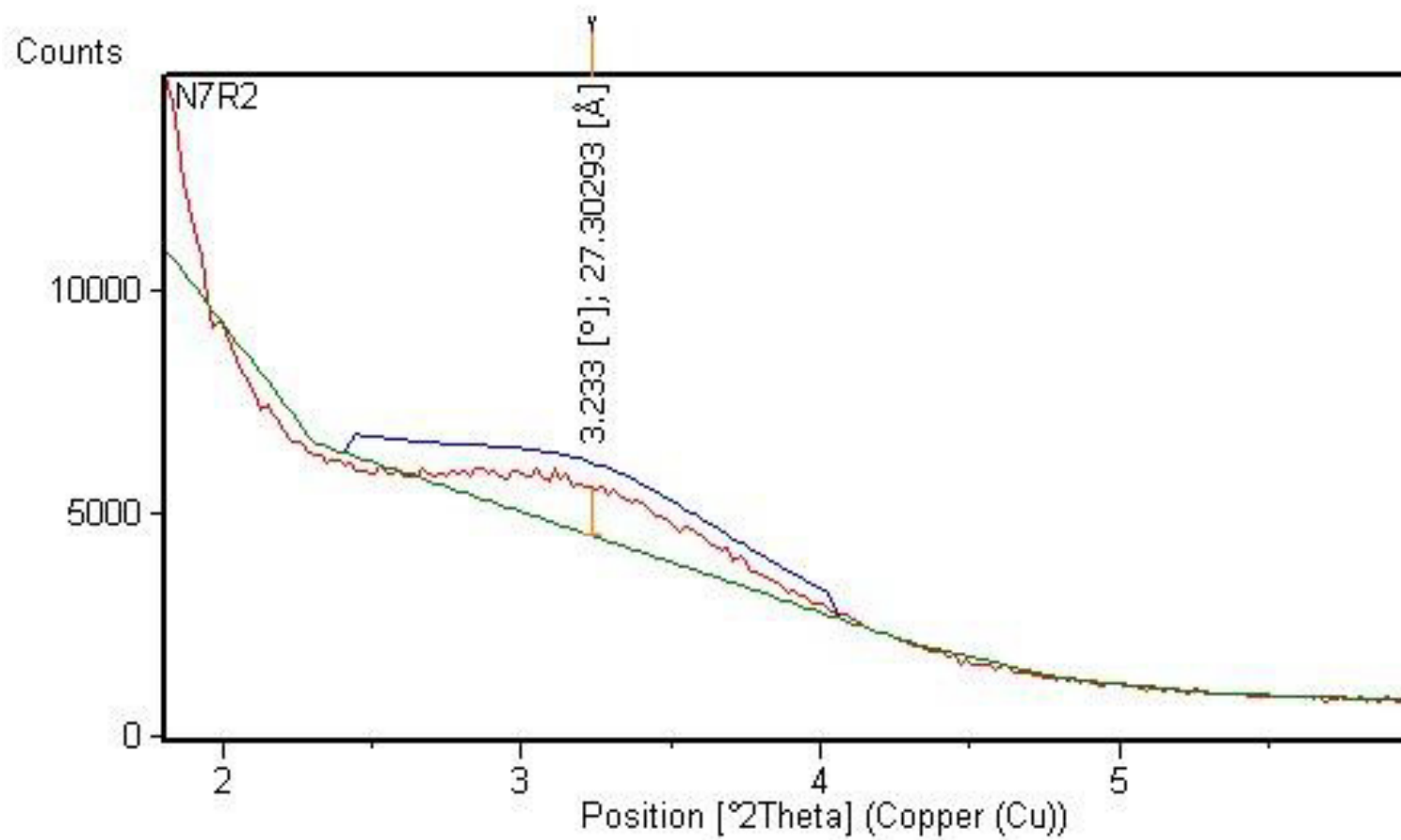
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA NANOARCILLA 6 RÉPLICA 2



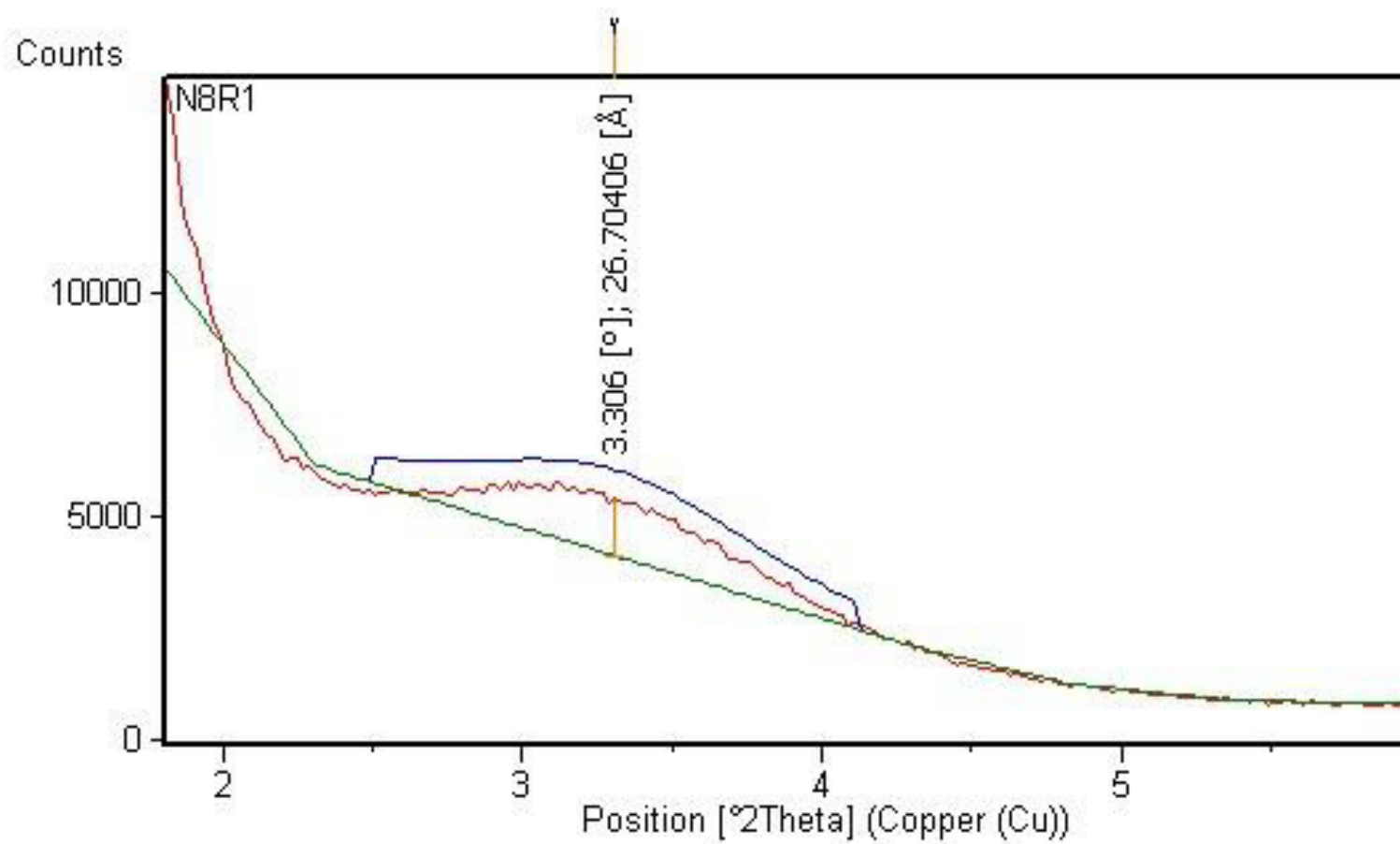
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA NANOARCILLA 7 RÉPLICA 1



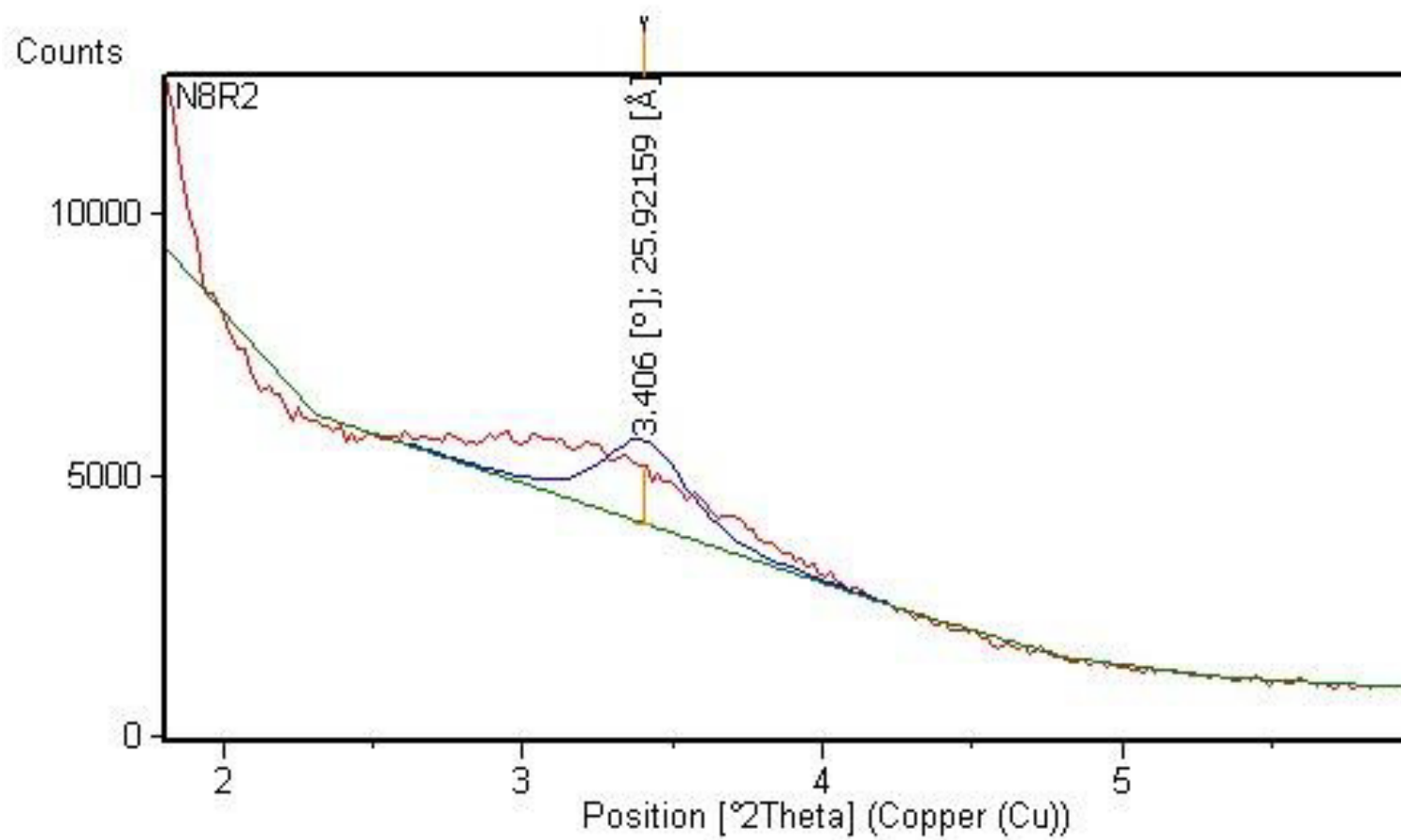
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA NANOARCILLA 7 RÉPLICA 2



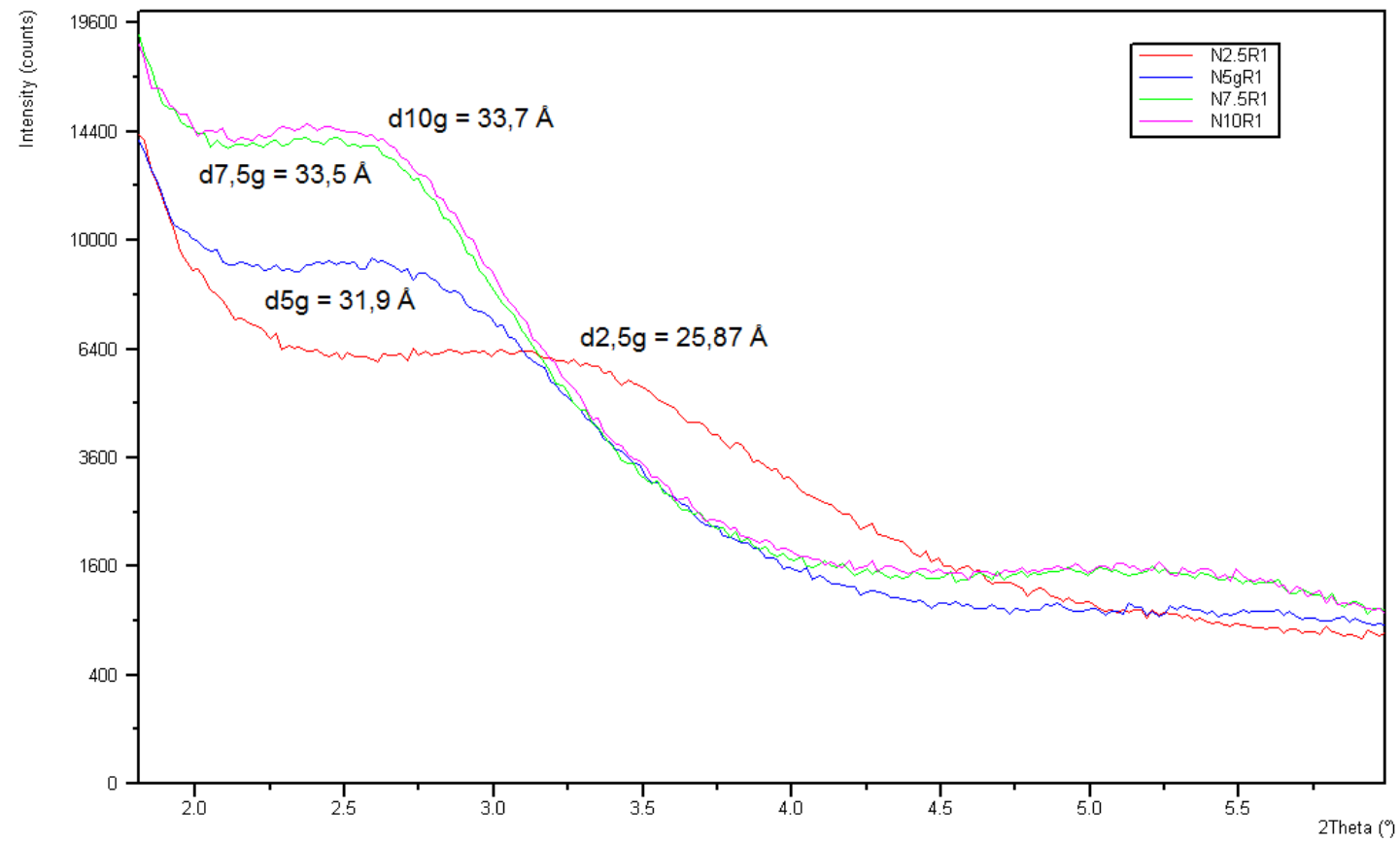
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA NANOARCILLA 8 RÉPLICA 1



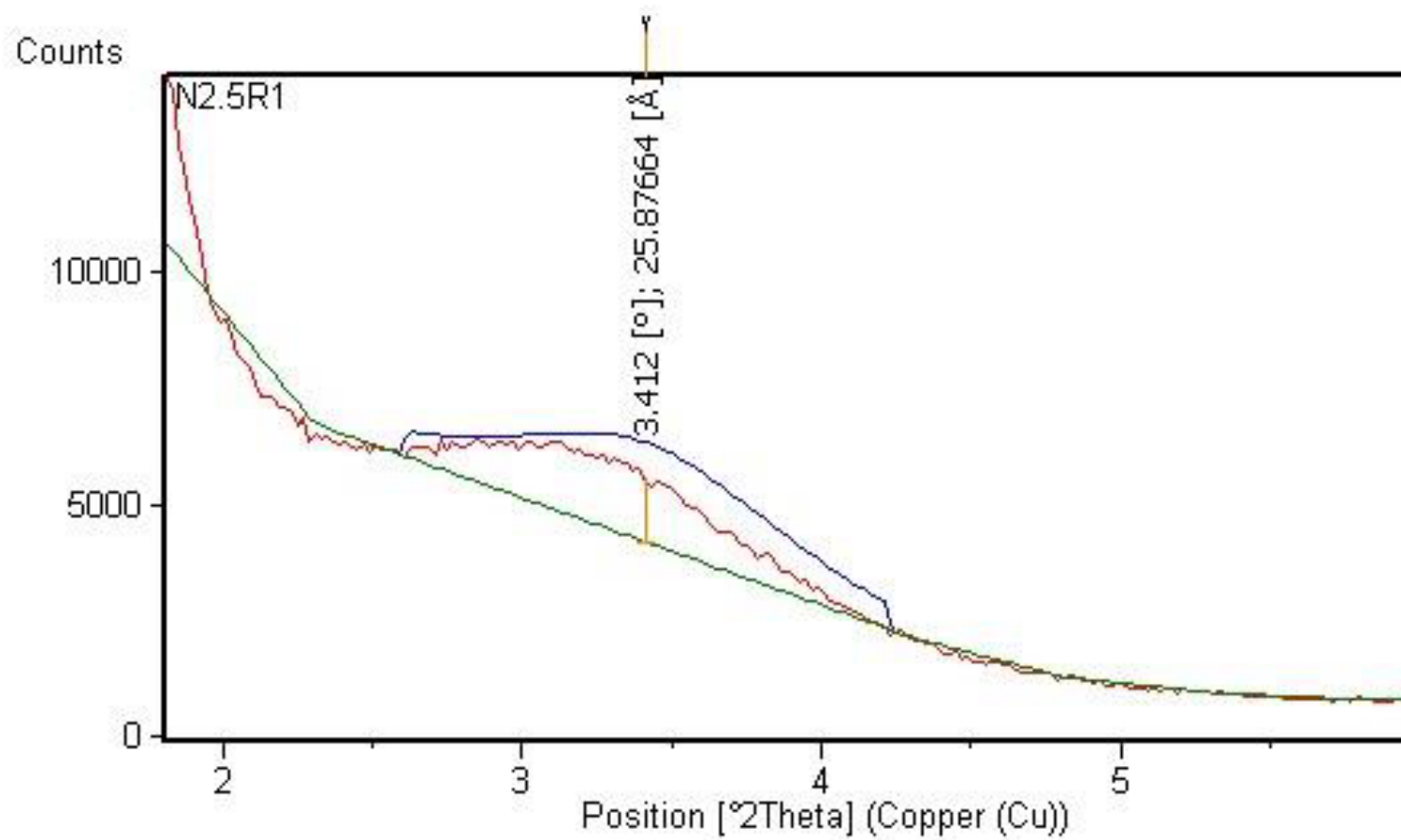
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA NANOARCILLA 8 RÉPLICA 2



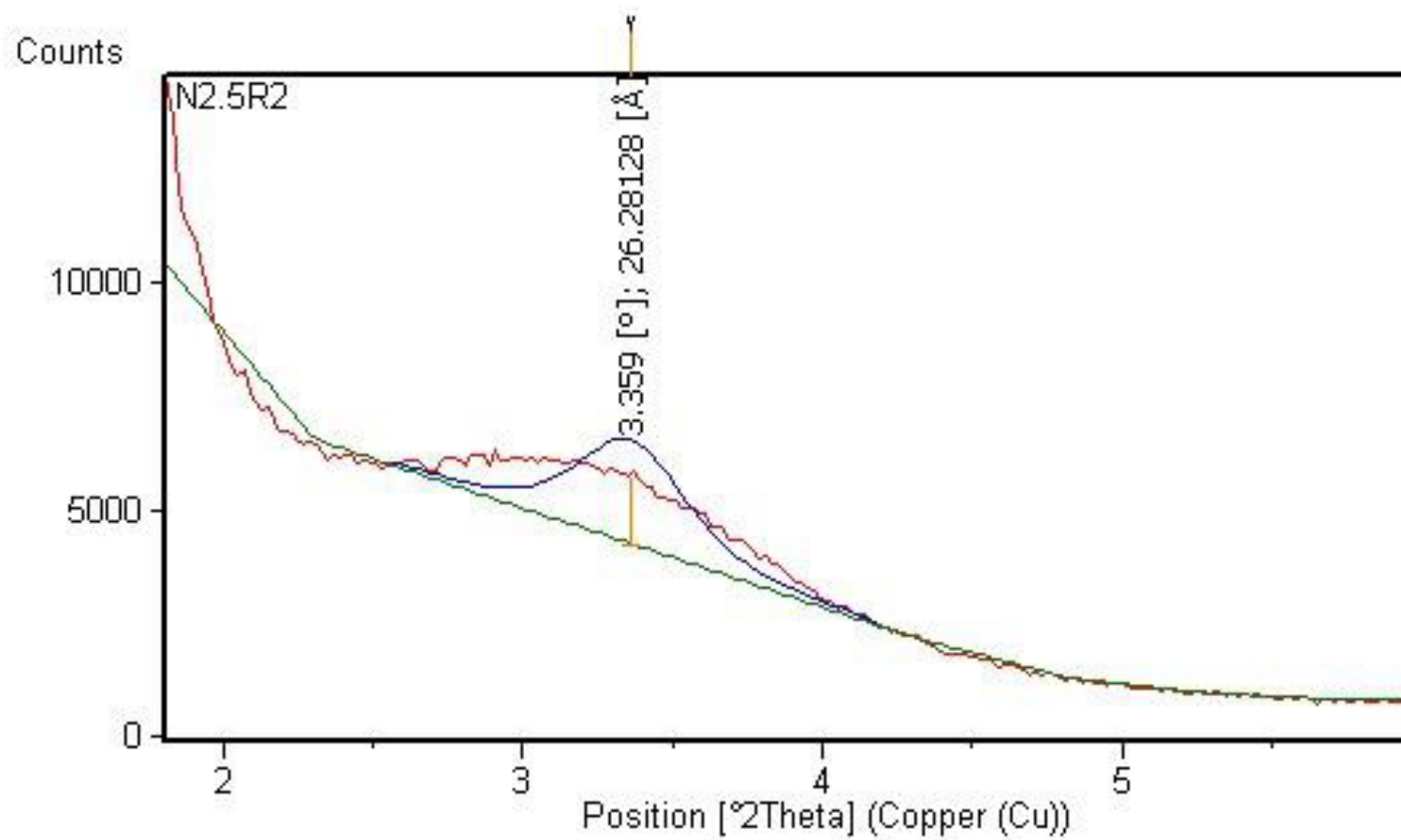
DIFRACTOGRAMAS CORRESPONDIENTES A LAS RÉPLICAS 1 DE LOS TRATAMIENTOS CON VARIACIÓN DE LA CANTIDAD DE SAL DE ALQUILOMONIO ENTRE 2,5 g y 10 g



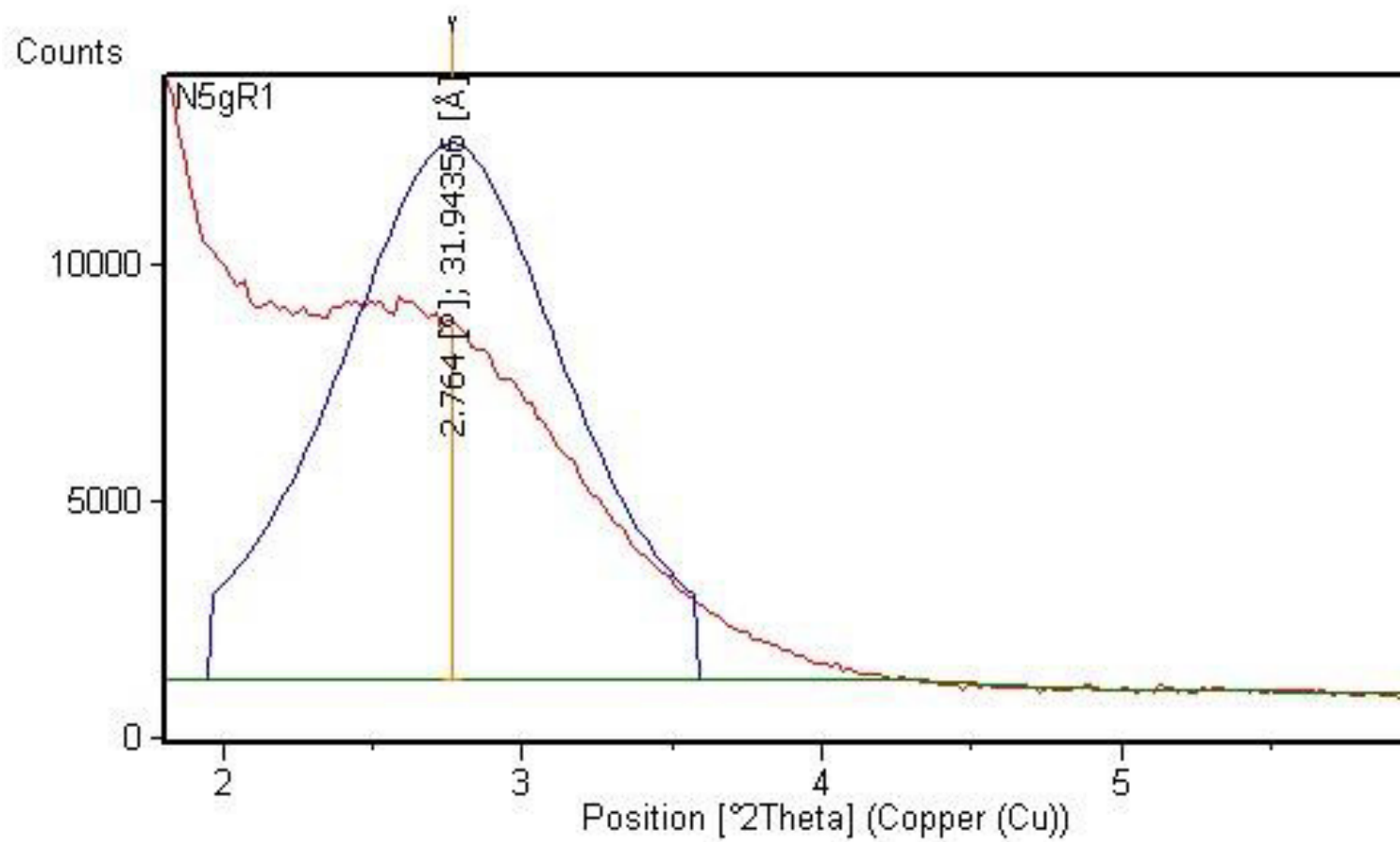
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA NANOARCILLA 2.5 RÉPLICA 1



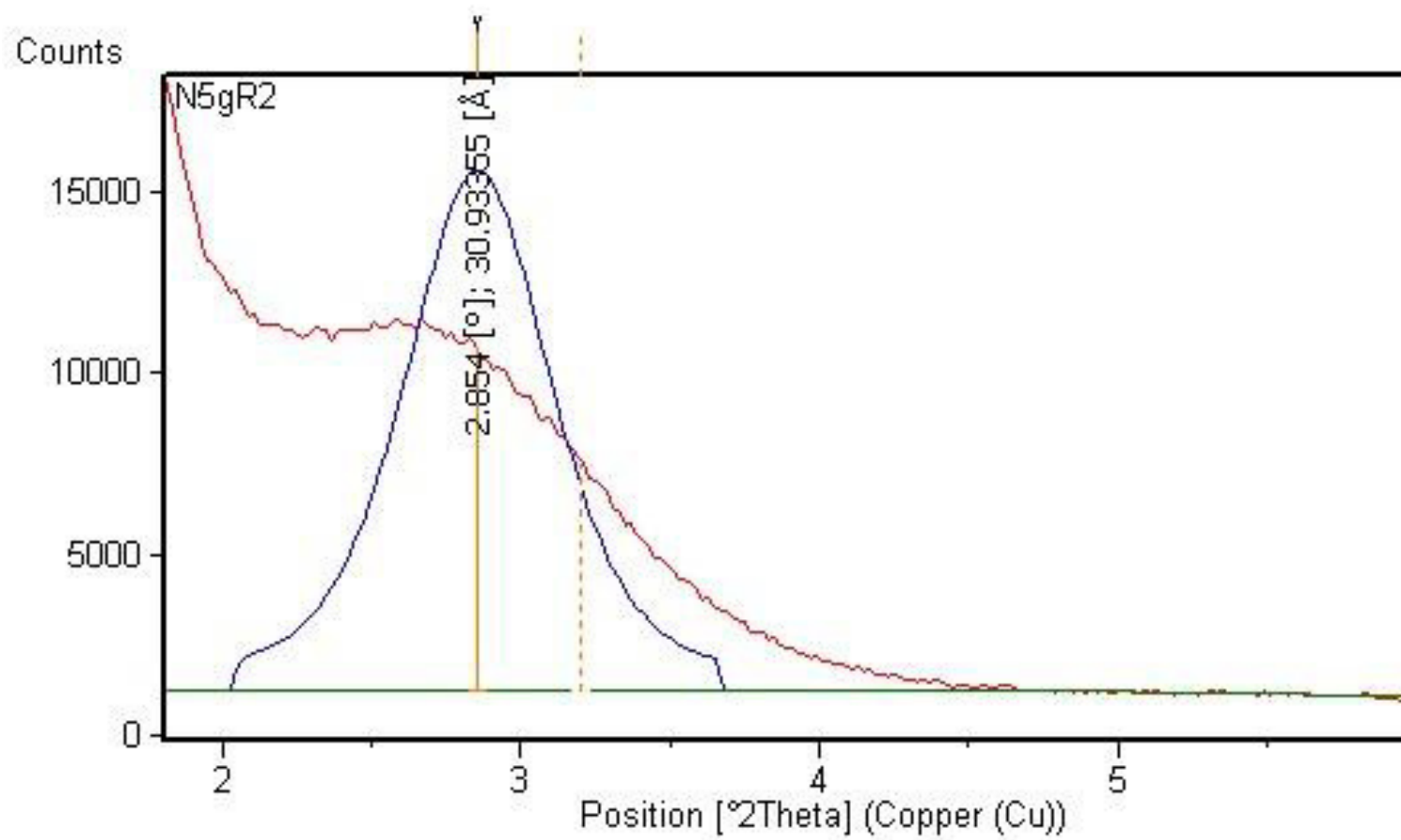
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA NANOARCILLA 2.5 RÉPLICA 2



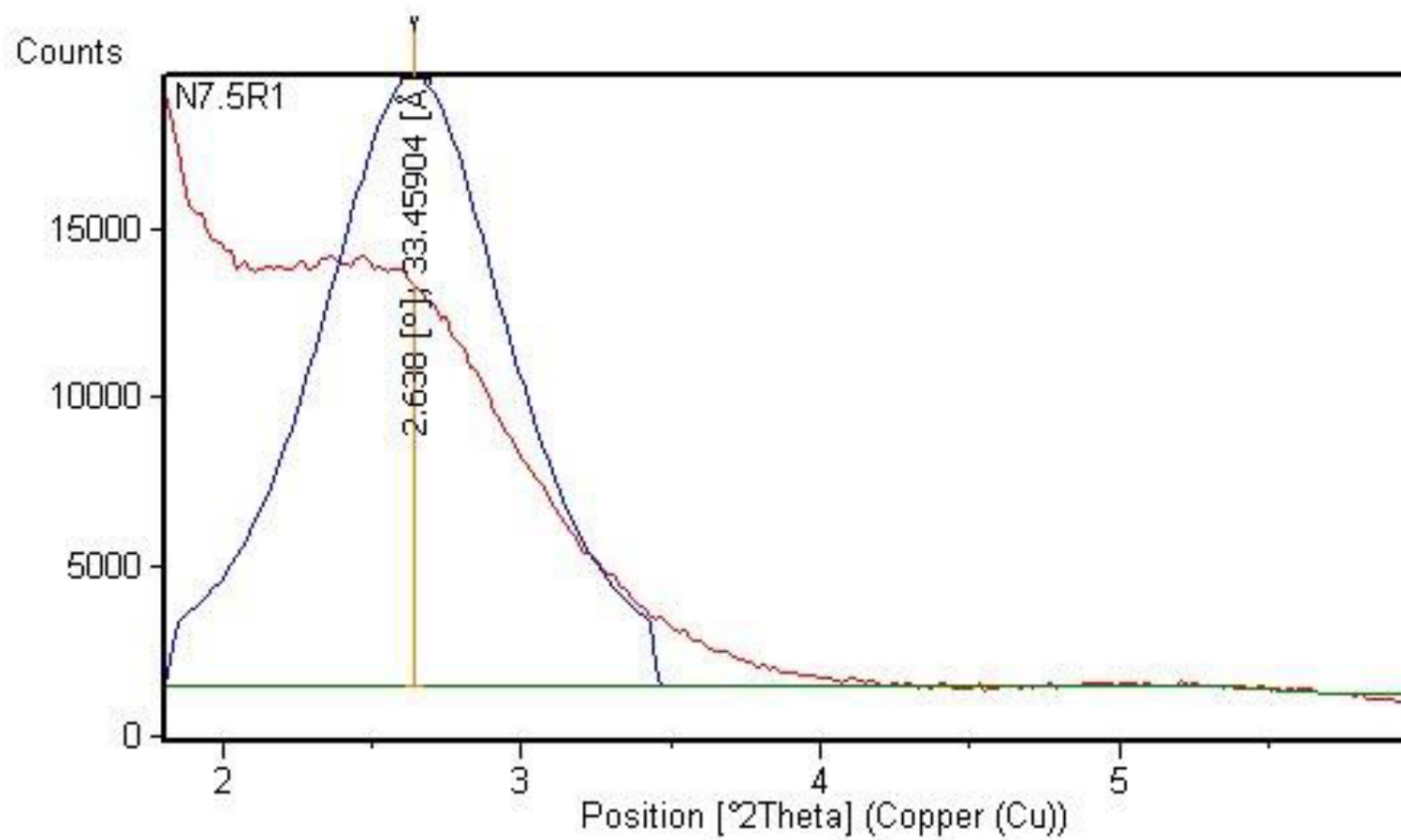
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA NANOARCILLA 5g RÉPLICA 1



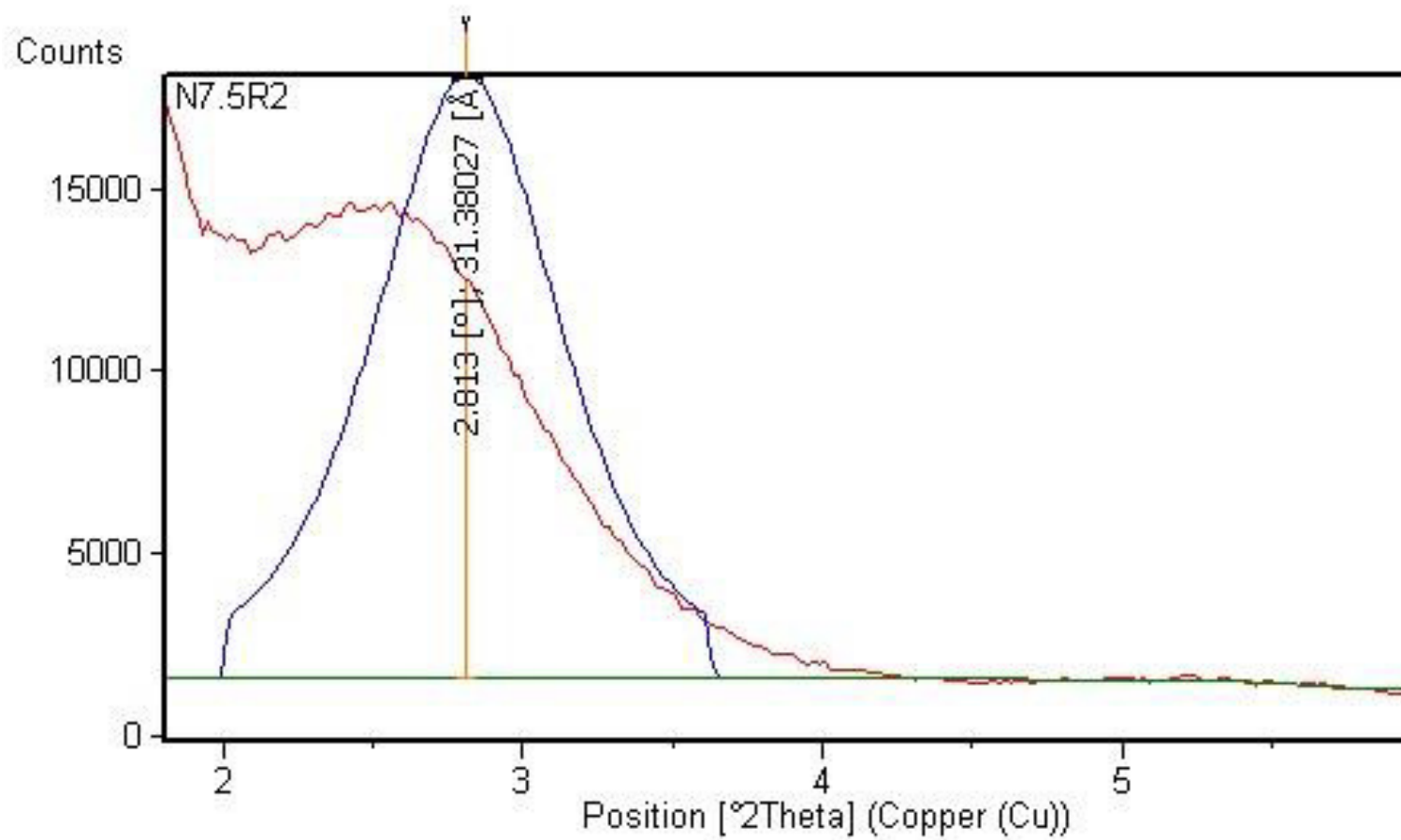
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA NANOARCILLA 5g RÉPLICA 2



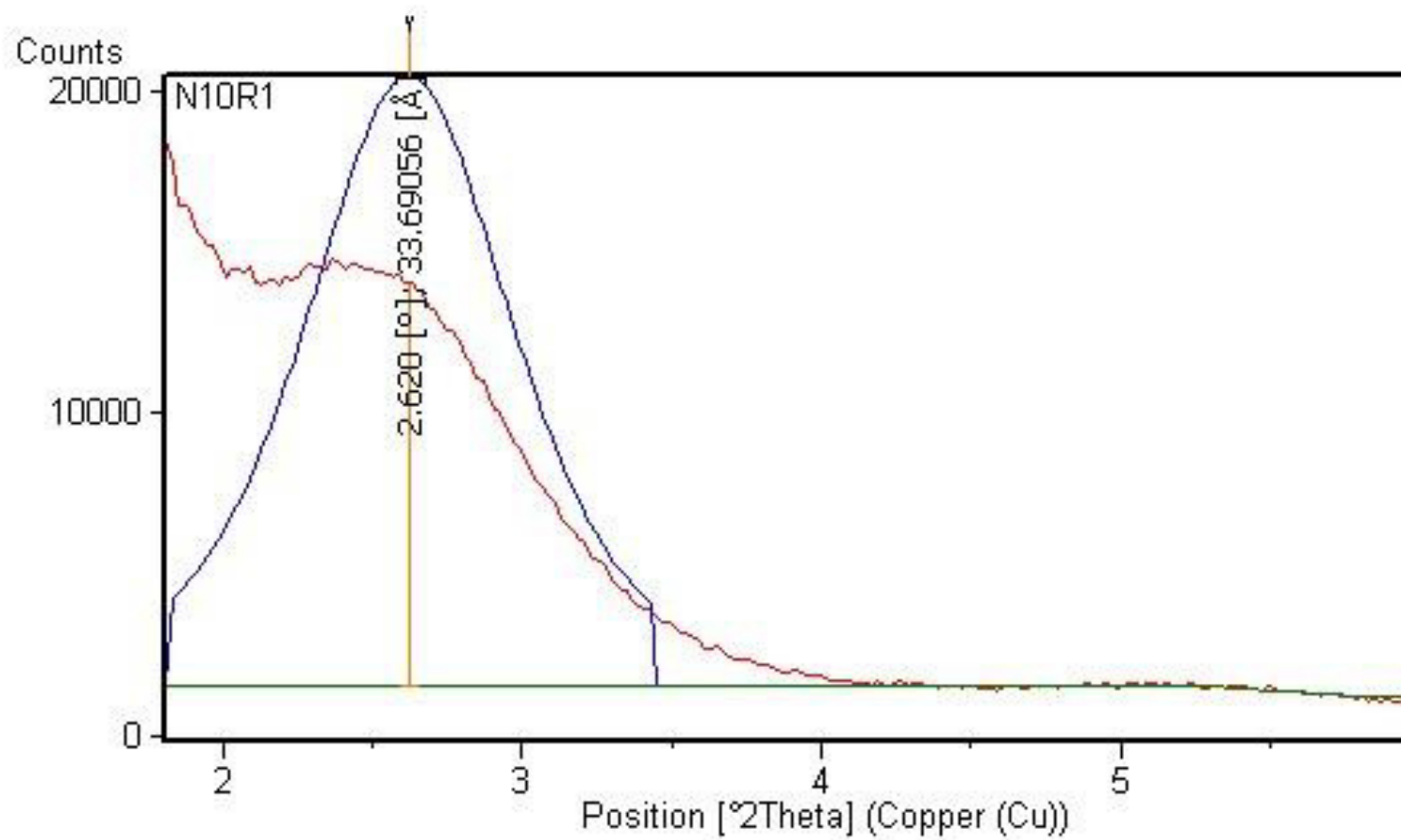
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA NANOARCILLA 7.5 RÉPLICA 1



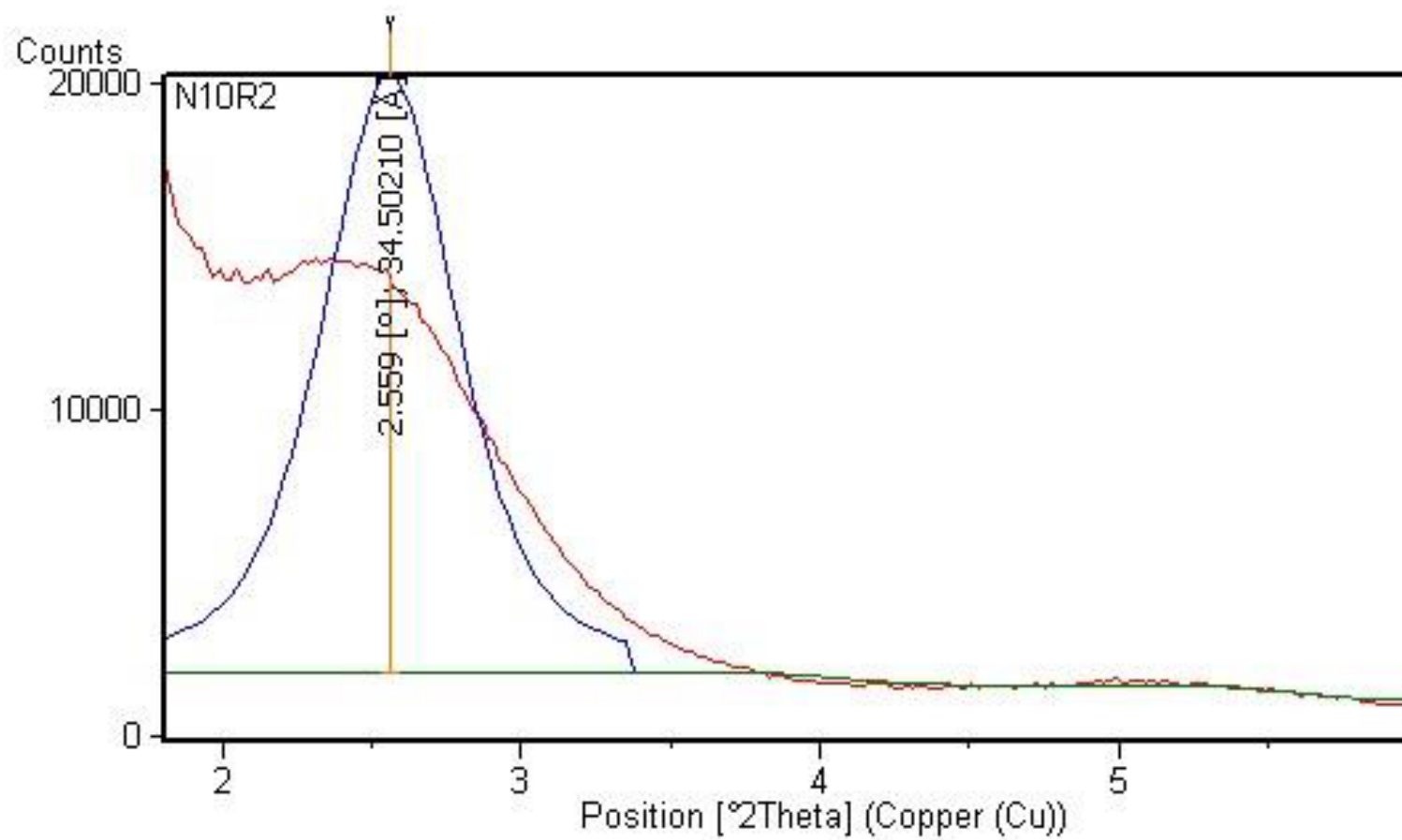
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA NANOARCILLA 7.5 RÉPLICA 2



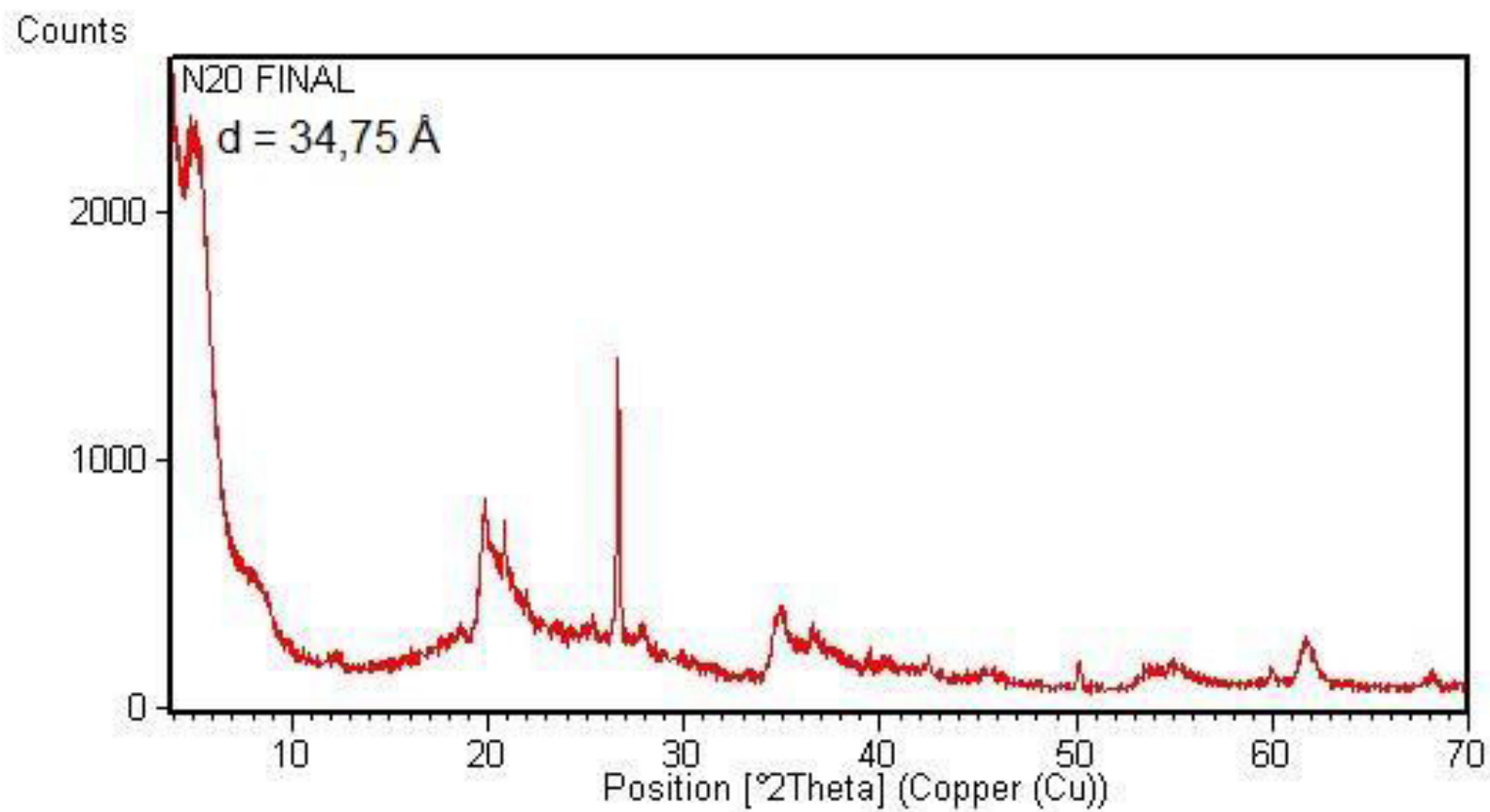
DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA NANOARCILLA 10 RÉPLICA 1



DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA NANOARCILLA 10 RÉPLICA 2



DIFRACTOGRAMA REPRESENTATIVO DE LA NANOARCILLA DESARROLLADA CON EL MÉTODO ÓPTIMO





Product Information

Surfactants

ARQUAD HTL8-MS

Hydrogenated tallowalkyl(2-ethylhexyl)dimethyl ammonium methylsulfate
CAS no 308074-31-9

Specification

	Limits	Method
Activity	81.5 - 84.5 %	*
pH	6 - 8	*

*Methods of analysis can be received upon request.

Typical data

Chemical and physical data

Appearance
Equivalent Mass
Flash point
HLB value
Initial Boiling Point C (@mm Hg)
Specific Gravity
Vapor Pressure mm Hg @20 C
Viscosity

Typical values

Liquid @25 C
515
>93 C
17.5 Davies Scale 0-40
100(760) C (@mm Hg)
0.955(25)
<1 mm Hg @20 C
125(40), 83(50), 40(70) cp C

The specifications and properties listed above are intended for products manufactured in USA.

Further Information

For further information, technical service and samples, please contact our nearest Akzo Nobel Sales office or agent/distributor.

ARQUAD® is a registered trademark in many countries.

Version: 0.1 Issued: 2009-03-06

All information concerning this product and/or all suggestions for handling and use contained herein are offered in good faith and are believed to be reliable. Akzo Nobel Surface Chemistry AB, however, makes no warranty as to the accuracy and/or sufficiency of such information and/or suggestions, as to the product's merchantability or fitness for any particular purpose, or that any suggested use will not infringe any patent. Nothing contained herein shall be construed as granting or extending any license under any patent. Buyer must determine for himself, by preliminary tests or otherwise, the suitability of this product for his purposes. This information contained herein supersedes all previously issued bulletins on the subject matter covered.

Akzo Nobel Surfactants, 525 W. Van Buren St., Chicago, IL 60607-3823
<http://www.surfactants.akzonobel.com>

Material Safety Data Sheet

MSDS# 15-0338

Section 1. Chemical Product and Company Identification

Product name	ARQUAD® HTL8-MS-CLR		
Material Uses	: Surfactant.	In Case of Emergency	
Supplier/Manufacturer	AKZO NOBEL SURFACE CHEMISTRY LLC 525 West Van Buren Chicago, IL 60607-3823 www.surfactants.akzonobel.com AKZO NOBEL CHEMICALS LTD. 1 City Centre Drive, Suite 318 Mississauga, Ontario L5B 1M2 Canada	CHEMTREC:	800-424-9300
		CANUTEC:	613-996-6666
		Medical/Handling:	914-693-6946
		Product/Technical:	800-906-9977

For FFDCA regulated uses only.

Section 2. Composition/ Information on Ingredients

Name	CAS #	% by Weight
quaternary ammonium compounds, (2-ethylhexyl)(hydrogenated tallow alkyl)dimethyl, me sulfates	308074-31-9	81.5-84.5
water	7732-18-5	15

Section 3. Hazards Identification

Physical State	Liquid.
Color	Clear.
Odor	Faint Odor
Emergency Overview	WARNING! CAUSES EYE IRRITATION. MAY BE HARMFUL IF SWALLOWED. MAY CAUSE SKIN IRRITATION. Avoid contact with eyes, skin and clothing. Do not ingest. Wash thoroughly after handling.
Possible Carcinogenic Effects	quaternary ammonium compounds, (2-ethylhexyl)(hydrogenated tallow alkyl)dimethyl, me sulfates: IARC, NTP, OSHA, ACGIH: Not listed. water: IARC, NTP, OSHA, ACGIH: Not listed.
Routes of Entry	Absorbed through skin. Dermal contact. Eye contact.

See Toxicological Information (section 11)

Section 4. First Aid Measures

Eye Contact	Check for and remove any contact lenses. In case of contact, immediately flush eyes with plenty of water for at least 15 minutes. Cold water may be used. Get medical attention immediately.
Skin Contact	In case of contact, immediately flush skin with plenty of water. Remove contaminated clothing and shoes. Cold water may be used. Wash clothing before reuse. Thoroughly clean shoes before reuse. Get medical attention.
Inhalation	If inhaled, remove to fresh air. If not breathing, give artificial respiration. If breathing is difficult, give oxygen. Get medical attention.

Continued on Next Page

Ingestion	Do NOT induce vomiting unless directed to do so by medical personnel. Never give anything by mouth to an unconscious person. If large quantities of this material are swallowed, call a physician immediately. Loosen tight clothing such as a collar, tie, belt or waistband.
Medical Conditions Aggravated by Overexposure	Repeated or prolonged exposure is not known to aggravate medical condition.

Section 5. Fire Fighting Measures

Flammability of the Product	May be combustible at high temperature.
Flash Points	Closed cup: 100°C (212°F).
Products of Combustion	These products are carbon oxides (CO, CO ₂), nitrogen oxides (NO, NO ₂ ...), sulfur oxides (SO ₂ , SO ₃ ...).
Fire Fighting Media and Instructions	SMALL FIRE: Use DRY chemical powder. LARGE FIRE: Use water spray, fog or foam. Do not use water jet.
Protective Clothing (Fire)	Be sure to use an approved/certified respirator or equivalent.

Section 6. Accidental Release Measures

Small Spill and Leak	Dilute with water and mop up, or absorb with an inert dry material and place in an appropriate waste disposal container. Finish cleaning by spreading water on the contaminated surface and dispose of according to local and regional authority requirements.
Large Spill and Leak	Absorb with an inert material and put the spilled material in an appropriate waste disposal. Finish cleaning by spreading water on the contaminated surface and allow to evacuate through the sanitary system.

Section 7. Handling and Storage

Handling	Avoid contact with eyes, skin and clothing. Do not ingest. Wash thoroughly after handling.
Storage	Keep container tightly closed. Keep container in a cool, well-ventilated area.

Section 8. Exposure Controls/ Personal Protection

Engineering Controls	Provide exhaust ventilation or other engineering controls to keep the airborne concentrations of vapors below their respective occupational exposure limits. Ensure that eyewash stations and safety showers are proximal to the work-station location.
Personal Protection	
Eyes	Splash goggles.
Body	Lab coat.
Respiratory	Wear appropriate respirator when ventilation is inadequate.
Hands	Gloves.
Feet	Not applicable.
Protective Clothing (Pictograms)	
Personal Protection in Case of a Large Spill	Splash goggles. Full suit. Boots. Gloves. Suggested protective clothing might not be sufficient; consult a specialist BEFORE handling this product.

Ingredient Name

Exposure Limits United States

Continued on Next Page

quaternary ammonium compounds, (2-ethylhexyl)(hydrogenated tallow alkyl)dimethyl, me sulfates	Not available.
water	Not available.

Section 9. Physical and Chemical Properties

Physical State	Liquid.
Color	Clear.
Odor	Faint Odor
Molecular Weight	Not applicable.
Molecular Formula	Not applicable.
pH	6 to 8 [Neutral.]
Boiling/Condensation Point	100°C (212°F)
Melting/Freezing Point	-4°C (24.8°F)
Density	0.955 g/cm ³ (25°C / 77°F)
Vapor Pressure	The highest known value is 2.3 kPa (17.5 mmHg) (at 20°C) (water). Weighted average: 0.44 kPa (3.3 mmHg) (at 20°C)
Evaporation Rate	The highest known value is <1 (quaternary ammonium compounds, (2-ethylhexyl)(hydrogenated tallow alkyl)dimethyl, me sulfates) Weighted average: 0.82 compared to Butyl acetate.
Solubility	Easily soluble in hot water, methanol, acetone. Soluble in cold water.
Dispersion Properties	See solubility in water, methanol, acetone.
Physical Chemical Comments	Viscosity = 125cp 40°C; 83cp 50°C; 40cp 70°C.

Section 10. Stability and Reactivity

Stability and Reactivity	The product is stable.
Incompatibility with Various Substances	Reactive with OXIDIZING AGENTS.
Hazardous Polymerization	Will not occur.

Section 11. Toxicological Information

Toxicity to Animals				
Ingredient Name or Product name	Test	Result	Route	Species
quaternary ammonium compounds, (2-ethylhexyl)(hydrogenated tallow alkyl)dimethyl, me sulfates	LD50	1410 mg/kg	Oral	Rat based on data for: (similar material)
	LD50	>2000 mg/kg	Dermal	Rabbit
Acute Effects Skin	Moderately irritating to the skin. Practically non-toxic in contact with skin.			
Acute Effects Eyes	Severely irritating to the eyes.			
Special Remarks on Other Toxic Effects on Humans	:			

Continued on Next Page

Section 12. Ecological Information

Products of Degradation These products are carbon oxides (CO, CO₂) and water, nitrogen oxides (NO, NO₂...), sulfur oxides (SO₂, SO₃...).

Section 13. Disposal Considerations

Waste Information Waste must be disposed of in accordance with federal, state and local environmental control regulations.

Consult your local or regional authorities.

Section 14. Transport Information

Regulatory Information	UN number	Proper shipping name	Class	Packing Group	Label	Additional information
DOT Classification	Not regulated.	-	- -	-		-
TDG Classification	Not regulated.	-	- -	-		-
IMDG Class	Not regulated.	-	- -	-		-
IATA-DGR Class	Not regulated.	-	- -	-		-

Section 15. Regulatory Information

HCS Classification Irritating material

U.S. Federal Regulations TSCA: All intentionally present components are listed on the TSCA inventory.
DSL: All intentionally present components are listed on the DSL.
TSCA 5(a)2 final significant rules: No products were found.
CERCLA: Hazardous substances.: No products were found.
SARA 302/304/311/312 extremely hazardous substances: No products were found.
SARA 302/304 emergency planning and notification: No products were found.
SARA 302/304/311/312 hazardous chemicals: No products were found.
SARA 311/312 MSDS distribution - chemical inventory - hazard identification: No products were found.
SARA 313 Form R Reporting Requirements
No products were found.

Continued on Next Page

	SARA 313 Supplier Notification No products were found.			
State Regulations	No products were found. California prop. 65: No products were found.			
WHMIS (Canada)	Class D-2B: Material causing other toxic effects (TOXIC). CEPA DSL: quaternary ammonium compounds, (2-ethylhexyl)(hydrogenated tallow alkyl)dimethyl, me sulfates; water			
European Union	Component quaternary ammonium compounds, (2-ethylhexyl)(hydrogenated tallow alkyl)dimethyl, me sulfates water	EC Number Not available. 231-791-2	EC Status Not available. Not available.	EC Annex Not available. Not available.
Other International Lists	Australia (NICNAS): water China: quaternary ammonium compounds, (2-ethylhexyl)(hydrogenated tallow alkyl)dimethyl, me sulfates; water Japan (MITI): water Korea (TCCL): water Philippines (RA6969): water			

Section 16. Other Information

Hazardous Material Information System (U.S.A.)

Health	2
Fire Hazard	1
Reactivity	0
Personal Protection	

National Fire Protection Association (U.S.A.)



Other Information Arquad® is a registered trademark of Akzo Nobel or affiliated companies and is registered in one or more countries including the United States.

Validation Date 12/15/2006.
Previous Validation Date No Previous Validation.

Validated by Gabrielle Brite
Print Date 12/15/2006.
Phone Number 312-544-7038

Notice to Reader

The information in the material safety data sheet should be provided to all who will use, handle, store, transport or otherwise be exposed to this product. All information concerning this product and/or suggestions for handling and use contained herein are offered in good faith and are believed to be reliable as of the date of publication. However, no warranty is made as to the accuracy of and/or sufficiency of such information and/or suggestions or as to the product's merchantability or fitness for any particular purpose, or that any suggested use will not infringe any patent. Nothing contained herein shall be construed as granting or extending any license under any patent. Buyer must determine for himself, by preliminary tests or otherwise, the suitability of this product for his purposes, including mixing with other products. The information contained herein supersedes all previously issued bulletins on the subject matter covered. If the date on this document is more than three years old, call to make certain that this sheet is current.

BIBLIOGRAFÍA

1. Paredes C., Revista VLIR, Problemática de los materiales, 2004.
2. Perugachi R., Paredes C., Cornejo M., Las Nanoarcillas y sus Potenciales Aplicaciones en el Ecuador, Revista Tecnológica ESPOL, Vol. 19, N. 1, 121-124, (Octubre, 2006).
3. Nanocor Products
Disponibile en: [http: //www.nanocor.com](http://www.nanocor.com)
Actualizado hasta: 2008, Accedido: 8 de junio del 2009.
4. Southern Clay Products – Nanoclay
Disponibile en: [http:// www.nanoclay.com](http://www.nanoclay.com)
Actualizado hasta: Febrero, 2009, Accedido: 8 de junio del 2009.
5. Aguilar E., Evaluación de Pinturas Anticorrosivas de Nanocompuestos a base de Resinas Epóxicas y Nanoarcillas, 2006.

6. Rodolfo Cruz – Orozco, Arcillas y Minerales del Delta del Río Guayas y Área Adyacente del Golfo de Guayaquil, Ecuador, Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Ciencias de Ciencias del Mar y Limnología, Estación de Investigaciones Marinas "El Carmen", Campeche, 1978.
7. Coronel V., Ayon H., Minerales de Arcilla en el Archipiélago de Jambelí, Acta Oceanográfica del Pacífico, INOCAR, Ecuador 1 (1), Octubre, 1980.
8. Morales A., Caracterización mineralógica y tecnológica de las arcillas de Guayaquil, Ecuador, Tesis Maestría, 2003.
9. Perugachi R., Modificación a nivel nanomolecular de las propiedades de las arcillas pertenecientes al Grupo Ancón de la Península de Santa Elena (PSE), 2006.
10. Baquerizo L., Perugachi R., C Paredes, P. Tripaldi, A. Rigail. Relación Estructura, Propiedades Térmicas y de Barrera en Nanocompuestos de epóxica/poliamida/nanoarcilla. Revista Tecnológica ESPOL, Vol. 21, N. 1, 115-121 (Octubre, 2008).

11. Ruiz-Hitzky, E., 1993. Conducting polymers intercalated in layered solids. *Advanced Materials*.

12. Ruiz-Hitzky, E., 2003. Functionalizing inorganic solids: towards organic-inorganic nanostructured materials for intelligent and bio-inspired systems. *The Chemical Records* 3, 88–100.

13. Theng, B.K.G., 1979. *Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes*. Elsevier, Amsterdam.

14. Blumstein, A., 1961. Etude des polymerisations en couche adsorbée I. *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 899–906.

15. Jordan, J.W., 1949a. Organophilic bentonites. I. Swelling in organic liquids. *Journal of Physical Chemistry* 53, 294–306. Jordan, J.W., 1949b. Alteration of the properties of bentonite by reaction with amines. *Mineralogical Magazine* 28, 598–605.

16. Theng, B.K.G., 1974. *The Chemistry of Clay-Organic Reactions*. Adam Hilger, London.

17. Lagaly, G., 1986. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics* 22, 43–51.

18. Rausell-Colom, J.A., Serratosa, J.M., 1987. Reactions of clays with organic substances. In: Newman, A.C.D. (Ed.), *Chemistry of Clays and Clay Minerals*. Longman Scientific & Technical, Essex, pp. 371–422.

19. Yariv, S., Cross, H. (Eds.), 2002. *Organo-Clay Complexes and Interactions*. Marcel Dekker, New York.

20. Ruiz-Hitzky, E., 2004. Organic-inorganic materials: from intercalations to devices. In: Gómez-Romero, P., Sánchez, C. (Eds.), *Functional Hybrid Materials*, Chapter 2. Wiley-VCH, Weinheim, pp. 15–49.

21. Guerra R., Mejoramiento de las características tecnológicas de arcillas de la Formación Tosagua y Grupo Ancón mediante procesos de intercambio catiónico, 2006.

22. Lee J.Y., Characterization of organobentonite uses for polymer nanocomposites, Elsevier, 2004 Canter Larry W.,

23. Vineeta Nigam, Epoxy-Montmorillonite Clay Nanocomposites: Synthesis and Characterization, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 93, 2201-2210 (2004).

24. Yunfei Xi, Zhe Ding, Hong Ping He, Ray L. Frost, Structure of organo-clays and x-ray diffraction and thermogravimetric analysis study, Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 227, 116-120.