CAPÍTULO 1

1. INFORMACIÓN GENERAL.

1.1 Antecedentes y Justificación.

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

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

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

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

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

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

	CaO	Na_2O	K_2O
Muestra	%	%	%
GA-01	2,04	0,34	1,84

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

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

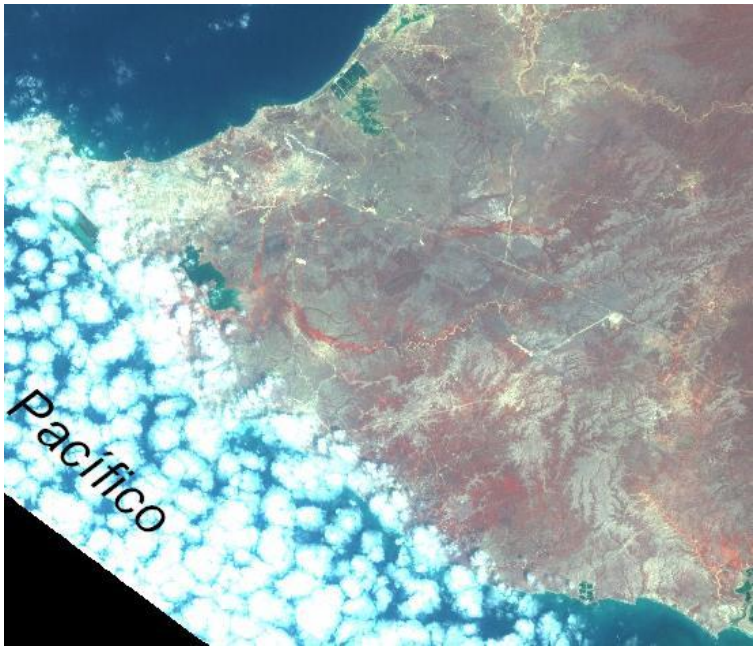

FIGURA 1.1. FOTO SATELITAL DE LA PENÍNSULA DE SANTA ELENA.

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

Las coordenadas del depósito GA-1 son:

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

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

1.2 Planteamiento del Problema.

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

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

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

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

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

1.3 Objetivos.

1.3.1 Objetivo General.

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

1.3.2 Objetivos Específicos.

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

1.4 Metodología utilizada.

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

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

1.4.1 Trabajo de Campo.

1.4.1.1 Recolección de muestras.

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

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

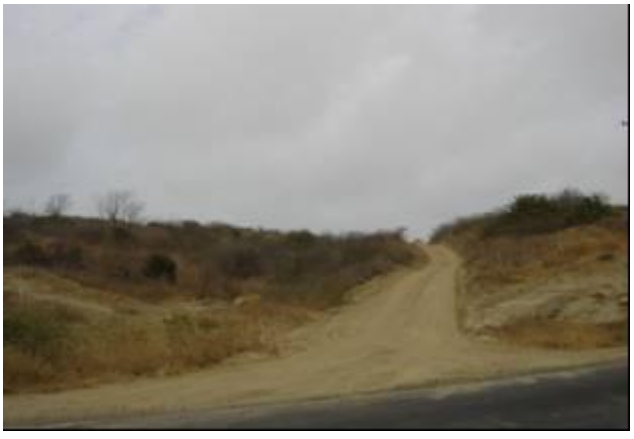

Figura 1.2 Entrada al depósito del Grupo Ancón.

Figura 1.3. Toma de muestras en el depósito.

Figura 1.4. Arcillas del depósito.

1.4.2 Trabajo de laboratorio.

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

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

1.4.2.1 Preparación de las muestras.

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

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

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

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

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

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

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

1.4.2.2 Equipos, materiales e insumos analíticos.

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

Horno/Estufa de resistencias.- Se utilizó un horno sin marca de construcción nacional con paredes refractarias de sílice de forma octogonal de tres resistencias independientes con controlador de temperatura. Tiene un rango de temperatura de 5ºC hasta 1200ºC, con una capacidad de 50x80x100 de 120VAC.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.4.2.3 Metodología de Análisis.

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

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

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

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

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

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

Calculado el tiempo, se recolectó la suspensión hasta el nivel seleccionado que corresponde a la fracción arcilla el cual fue secado, pesado y registrado.
Luego la fracción limo resulta de la diferencia entre los 20 gramos y la fracción arena+arcilla.

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

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

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

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

Los análisis de **Superficie Específica** externa fueron realizados en el Laboratorio de Metalurgia del DEMET, utilizando un equipo High Speed Gas Sorption de marca QUANTACHROME, modelo NUEVA 1000. El método de análisis fue B.E.T. (Brunauer, Emmett y Teller), con adsorción de N2. La desgasificación fue realizada a 60ºC durante 5 horas, mientras que la adsorción de N2 fue a -196ºC.

La superficie específica de un mineral arcilloso es derivada de la cantidad de N2 absorbida hasta cubrir con una monocapa, la suma de las áreas de cada molécula. Siendo el N2 un gas inerte, no penetra entre las capas de los minerales arcillosos expansivos cuando colapsadas, por esto con el método B.E.T., solo es posible determinar la superficie total externa de esos minerales arcillosos (Olphen & Fripiat 1976)[3].

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

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

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

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

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

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

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

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

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