CAPÍTULO 3

3. PROCESO PARA PREPARACION DE NANOARCILLAS.

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

3.1 Obtención de la fracción arcilla.

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

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

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

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

3.1.1 Eliminación de materia orgánica.

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

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

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

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

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

3.1.2 Eliminación de carbonatos.

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

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

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

FIGURA 3.4. AGUA SOBRENANDANTE FILTRADA DESPUÉS DEL LAVADO.

FIGURA 3.5. SOLUCIÓN LECHOSA FORMADA AL REACCIONAR EL $AGNO_3$ AÑADIDO AL AGUA DE LA FIGURA 3.4.

3.1.3 Recuperación de la fracción arcilla.

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

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

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

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

TABLA 1

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

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

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

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

3.2 Obtención de Montmorillonita.

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

3.2.1 Intercambio catiónico.

El Intercambio catiónico consiste en intercambiar cationes de las arcillas con otros cationes contenidos en las soluciones de reacción. El intercambio es más marcado, cuando se intercambia un ion univalente por un ion divalente, o de uno univalente para otros univalentes, que cuando se intercambia un catión divalente por otro[1].

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

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

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

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

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

tratando de equilibrar su carga. Cabe recalcar que un ion divalente esta mas fuertemente enlazado que el univalente.

Debido a que la densidad de la montmorillonita sódica es menor que la montmorillonita cálcica, en este trabajo se consideró el proceso de intercambio con NaCl realizado por Duran et. al. (2000)[3], el cual fue adaptado a las arcillas ecuatorianas con el siguiente procedimiento:

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

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

3.2.2 Purificación de Motmorillonita.

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

Bajo este principio de densidades se realizó el siguiente procedimiento.

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

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

3.3 Preparación de nanoarcillas.

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

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

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

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

principio de intercambio Catiónico que tiene el siguiente procedimiento.

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

FIGURA 3.9. AGITACIÓN CON PROCESADOR ULTRASÓNICO.

FIGURA 3.10. AGITACIÓN MAGNÉTICA

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