



ESCUELA SUPERIOR POLITECNICA DEL LITORAL
Instituto de Ciencias Químicas y Ambientales

“Investigación de Organoarcillas a Base de Mezcla
de Aminas”

PROYECTO DE TESIS DE GRADO

Previo a la obtención del Título de

INGENIERO QUIMICO

PRESENTADA POR:

Priscila Alexandra Abeiga Vera
Jonathan Mauricio Pérez Correa
Ana Irina Tapia Toral

Guayaquil - Ecuador

Año 2011



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL

Instituto de Ciencias Químicas y Ambientales

“INVESTIGACIÓN DE ORGANOARCILLAS A BASE DE MEZCLA DE AMINAS”

PROYECTO DE TESIS DE GRADO

Previo a la obtención del Título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presentada por:

Priscila Alexandra Abeiga Vera

Jonathan Mauricio Pérez Correa

Ana Irina Tapia Toral

GUAYAQUIL – ECUADOR

Año: 2011

AGRADECIMIENTO

A todas las personas que han contribuido para que este proyecto se pudiera realizar, en especial a nuestro director de proyecto de tesis Ms. Andrés Rigail C., por su gran apoyo, paciencia y colaboración. Al personal del LEMAT y del ICQA que con su gran ayuda se pudo culminar este trabajo.

DEDICATORIA

A Dios por guiar e iluminar mi camino.

A mi mamá Alexandra y a mi abuelita Gloria,
ya que gracias a su apoyo les debo lo que soy.

A mis hermanos María Alexandra, Fabián y a
mis a amigos, por estar siempre a mi lado
compartiendo los momentos más importantes
de mi vida.

A mi novio Andresito por su amor
incondicional.

Todos ellos son mi motivación para seguir
creciendo espiritual y profesionalmente.

PRISCILA A. ABEIGA VERA

DEDICATORIA

Agradezco mi trabajo de tesis primeramente a Dios, a mi familia por el apoyo que me han dado durante mi trayecto como estudiante.

A mis amigos, profesores por su motivación de seguir adelante.

A mi novia Irina por compartir conmigo este logro y por su apoyo incondicional.

A todas las personas que desinteresadamente me ayudaron a culminar mi carrera profesional.

JONATHAN PÉREZ CORREA

DEDICATORIA

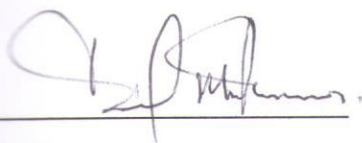
Doy infinitamente gracias a Dios, por haberme dado fuerza y valor para terminar mi carrera universitaria. A mis padres, y hermanos que gracias a su apoyo incondicional pude concluir mi carrera.

A mis amigos por sus palabras de ánimo y amistad sincera.

A mi novio Jonathan, por compartir conmigo sueños y metas.

IRINA TAPIA TORAL

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN



PHD. David Matamoros M.

DIRECTOR ICQA



Msc. Andrés Rigail C.

DIRECTOR DE
PROYECTO TESIS



PHD. Fernando Morante.

VOCAL

DECLARACIÓN EXPRESA

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

(Reglamento de Graduación de la ESPOL)



Priscila A. Abeiga Vera



Jonathan M. Pérez Correa



Ana I. Tapia Toral

RESUMEN

El objetivo de este trabajo de investigación es desarrollar y estudiar nanoarcillas, con la finalidad de aumentar su espacio basal por medio de un intercambio catiónico y/o intercalación para que tengan una mayor aplicación a nivel industrial.

Las arcillas empleadas en esta tesis fueron: la cloisite Na, cloisite 20A y la cloisite 30B, todas son arcillas comerciales de tipo montmorillonita, estas dos últimas son nanoarcillas que ya poseen en su estructura un surfactante. A las nanoarcillas ya modificadas fue necesario someterlas a un proceso de lavado para la eliminación de cloruros, posteriormente fueron secadas para ser empleadas en los tratamientos. La cloisite Na no requirió el proceso de lavado ya que no presentaba cloruro en su estructura.

Los tipos de métodos aplicados en los tratamientos fueron: un procedimiento en seco y un procedimiento en húmedo. El surfactante carboxilato de amino (RM-210) se lo empleó para el método seco y húmedo; mientras que, el amino alcohol (RM420) sólo en el método húmedo.

En la cloisite Na se dio un intercambio catiónico con el surfactante carboxilato de amino y hubo intercalación con el amino alcohol. Debido a que el tamaño de las moléculas de los surfactantes o modificadores orgánicos son pequeñas, al

ocurrir el intercambio y la intercalación, no se obtuvo un incremento significativo en el espacio basal tanto en el método seco como en el húmedo. El análisis de XRD del método húmedo con carboxilato de amino mostró un incremento en el espacio basal de 13.932Å a 10CEC, respecto a 11.7Å de la cloisite pura. Los resultados del TGA mostraron un ligero incremento en la temperatura de descomposición a medida que aumentaba la concentración de los surfactantes. En la espectrometría del FTIR, se pudieron observar los posibles compuestos formados al momento del intercambio catiónico y análisis del EDX corroboraron que no hubo presencia de Na.

Los resultados obtenidos en el análisis de XRD, mostraron que la cloisite 20A obtuvo los mejores resultados con el surfactante carboxilato de amino en el método húmedo, indicando un aumento basal de 22.60Å a 34.79Å, de la cloisite lavada a la cloisite tratada a 1CEC respectivamente. Los análisis de TGA demostraron un incremento en la temperatura de descomposición de la cloisite 20A, y en los datos de FTIR se apreciaron ligeros cambios en la estructura de la cloisite junto con un análisis de composición de EDX, donde se corroboró la presencia del surfactante en la nanoarcilla. Con el surfactante amino alcohol se obtuvieron resultados menos significativos en comparación con el carboxilato de amino.

En la cloisite 30B no ocurrieron cambios en el método seco con el surfactante carboxilato de amino, por lo que no se presenció interacción entre el alquilamonio de la cloisite y el surfactante, siendo esto sustentado por el análisis del TGA y del FTIR al no mostrar cambios significativos en el tratamiento de las cloisites.

En el método húmedo con carboxilato amino se obtuvieron resultados en el XRD los cuales fueron a 1 y 5 CEC de 17.47Å, 17.89Å respectivamente en comparación con la cloisite 30B de 17.25Å. Este ligero aumento se lo corroboró con el análisis de TGA al evidenciar un incremento de temperatura de 397.50°C inicial de la cloisite 30B, a 415.8°C, 417.37°C luego de haber aplicado el tratamiento a 1 y 5 CEC respectivamente; indicando con esto que se obtuvo una pequeña afinidad entre el surfactante CA y el alquilamonio de la organoarcilla indicando una intercalación parcial a pesar de no aumentar el espacio basal significativamente.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	II
ÍNDICE GENERAL.....	III
ABREVIATURAS.....	IV
SIMBOLOGÍA.....	V
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VI
ÍNDICE DE TABLAS.....	VII
INTRODUCCIÓN.....	VIII

CAPÍTULO 1

1. INFORMACIÓN GENERAL.....	1
1.1 Antecedentes y Justificación.....	2
1.2 Planteamiento del Problema.....	4
1.3 Objetivos.....	5
1.3.1 Objetivo General.....	5
1.3.2 Objetivos Específicos.....	6
1.4 Metodología Utilizada.....	6

CAPÍTULO 2

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	10
2.1 Montmorillonita.....	10
2.2 Modificadores Orgánicos (Surfactantes).....	14
2.2.1 Carboxilato de Amino.....	18
2.2.2 Amino Alcohol.....	19
2.3 Nanoarcillas.....	20
2.3.1 Aplicaciones de las nanoarcillas.....	21
2.3.2 Propiedades físicas y químicas de las nanoarcillas	24
2.3.3 Ventajas.....	26

2.4 Cloisite Na.....	27
2.5 Cloisite 20A.....	30
2.6 Cloisite 30 B.....	31

CAPÍTULO 3

3. PARTE EXPERIMENTAL.....	32
3.1 Descripción de materiales y reactivos.....	32
3.2 Equipos y accesorios usados en el tratamiento de las nanoarcillas.....	36
3.3 Equipos y condiciones experimentales para la caracterización de las nanoarcillas.....	39
3.3.1 Análisis de Difractometría de rayos X (XRD).....	39
3.3.2 Análisis de Termogravimetría (TGA).....	41
3.3.3 Análisis de Espectrometría Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR).....	42
3.3.4 Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	43
3.4 Proceso de tratamiento de las nanoarcillas.....	44
3.4.1 Lavado de nanoarcillas.....	44
3.4.2 Preparación del Método Seco.....	47

3.4.3	Preparación del Método Húmedo con Surfactante	
	Carboxilato de Amino RM-210.....	49
3.4.4	Preparación del Método Húmedo con Surfactante	
	Amino Alcohol RM- 420.....	55

CAPÍTULO 4

4.	ANÁLISIS Y RESULTADOS.....	65
4.1	Difracción de Rayos X (XRD).....	65
4.1.1	Cloisite Na.....	66
	4.1.1.1 Método Seco - Carboxilato de Amino.....	66
	4.1.1.2 Método Húmedo- Carboxilato de Amino.....	69
	4.1.1.3 Método Húmedo - Amino Alcohol.....	72
4.1.2	Cloisite 20A.....	75
	4.1.2.1 Método Seco - Carboxilato de Amino.....	75
	4.1.2.2 Método Húmedo - Carboxilato de amino.....	77
	4.1.2.3 Método Húmedo - Amino Alcohol.....	80
4.1.3	Cloisite 30B.....	82
	4.1.3.1 Método Seco - Carboxilato de Amino.....	82
	4.1.3.2 Método Húmedo- Carboxilato de Amino.....	84
	4.1.3.3 Método Húmedo- Amino Alcohol.....	86

4.2 Análisis de Termogravimetría (TGA).....	88
4.2.1 Cloisite Na.....	89
4.2.1.1 Método Seco - Carboxilato de Amino.....	89
4.2.1.2 Método Húmedo - Carboxilato de Amino.....	93
4.2.1.3 Método Húmedo - Amino Alcohol.....	95
4.2.2 Cloisite 20A.....	98
4.2.2.1 Método Seco - Carboxilato de Amino.....	98
4.2.2.2 Método Húmedo - Carboxilato de Amino.....	101
4.2.2.3 Método Húmedo - Amino Alcohol.....	104
4.2.3 Cloisite 30B.....	106
4.2.3.1 Método Seco - Carboxilato de Amino.....	106
4.2.3.2 Método Húmedo - Carboxilato de amino.....	109
4.2.3.3 Método Húmedo - Amino Alcohol.....	112
4.3 Espectrometría Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR).....	115
4.3.1 Cloisite Na.....	116
4.3.1.1 Método Seco y Método Húmedo - Carboxilato de Amino.....	116
4.3.1.2 Método Húmedo - Amino Alcohol.....	120
4.3.2 Cloisite 20A.....	122

4.3.2.1 Método seco y Método Húmedo - Carboxilato de Amino.....	122
4.3.2.2 Método Húmedo - Amino Alcohol.....	126
4.3.3 Cloisite 30B.....	128
4.3.3.1 Método seco y Método Húmedo - Carboxilato de Amino.....	128
4.3.3.2 Método Húmedo - Amino Alcohol.....	132
4.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Análisis de Composición Química (EDX).....	134
4.4.1 Cloisite Na.....	135
4.4.2 Cloisite 20A.....	137
4.4.3 Cloisite 30B.....	139

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	141
5.1 Conclusiones.....	141
5.2 Recomendaciones.....	146

APÉNDICES

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICA

ABREVIATURAS

ESPOL	Escuela Superior Politécnica del Litoral
ICQA	Instituto de Ciencias Químicas y Ambientales
LEMAT	Laboratorio de Ensayos Metrológicos y de Materiales
CNA	Cloisite Na
C20A	Cloisite 20A
C30B	Cloisite 30B
CEC	Capacidad de Intercambio Catiónico
CLTE	Coeficiente de expansión térmica lineal
HDT	Temperatura de deformación térmica
ASTM	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales
CA	Carboxilato de Amino
AA	Amino Alcohol
RM210	Carboxilato de Amino
RM420	Amino Alcohol
XRD	Difractometría de Rayos X
TGA	Análisis de Termogravimetría
FTIR	Espectrometría Infrarrojo por Transformadas de Fourier
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
EDX	Análisis de Composición Química

SIMBOLOGÍA

Å	Amstrong
°C	Grados centígrados
gr	Gramos
kV	Kilovoltios
ml	Mililitros
nm	Nanómetro
mm	Milímetro
%	Porcentaje
°(2θ)	Angulo 2 teta
-OH	Grupos Hidroxilos
HCl	Ácido Clorhídrico
Na	Sodio
AgNO ₃	Nitrato de Plata
m/g	Metros por gramos
meq/100g	Miliequivalentes por cien gramos
L/D	Largo (placas) / espesor
COO-	Grupo carboxílico

NaCOO-R

Benzoato de Sodio

Mg

Magnesio

Al

Aluminio

Fe

Hierro

O₂

Oxígeno

Cu

Cobre

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Metodología del proyecto de tesis	7
Figura 2.1.	Estructura de la montmorillonita (grim)	11
Figura 2.2.	Hidratación de la montmorillonita sódica (modificado chen shoong chin, 2002)	12
Figura 2.3.	Orientación del alquilamonio en las galerías de los silicatos con diferentes Orientaciones y posiciones en las capas, 1986	17
Figura 2.4.	Estructura molecular del carboxilato de amino	19
Figura 2.5.	Estructura molecular del amino alcohol	19
Figura 2.6.	Proceso de intercambio de cationes inorgánicos por cationes orgánicos	21
Figura 2.7.	Proceso de transformación de arcilla sódica a organoarcilla mediante tratamiento superficial con sales de alquilamonio	28
Figura 2.8.	Intercalación de las sales de alquilamonio en la arcilla sódica ...	29
Figura 2.9.	Expansión del espacio entre capas en la nanoarcilla sódica, previamente tratada	29
Figura 2.10.	Estructura química de la nanoracilla cloisite 20A	30
Figura 2.11.	Estructura química de la nanoracilla cloisite 30B	31
Figura 3.1.	Equipo Difractómetro de rayos x, Laboratorio LEMAT, ESPOL..	39
Figura 3.2.	Equipo Termogravimétrico, Laboratorio LEMAT, ESPOL	41
Figura 3.3.	Equipo Espectrometria Infrarojo, Laboratorio LEMAT, ESPOL..	42
Figura 3.4.	Equipo Microscopio Electrónico de Barrido, Laboratorio LEMAT, ESPOL	43
Figura 3.5.	Procedimiento de lavado de las nanoarcillas: decantación, centrifugación, análisis con nitrato de plata. Se observa la presencia de cloruros	46
Figura 3.6.	Procedimiento del método seco	48
Figura 3.7.	Mezcla de nanoarcilla con solvente en el agitador magnético y el ultrasonido	51
Figura 3.8.	Adición de surfactante a la muestra y uso de agitador magnético de 3-4 horas	53
Figura 3.9.	Mezcla de la solución HCl al 0.01N con surfactante amino alcohol, medición de pH, adición de cloisite Na, secado de la muestra y molienda	60

Figura 4.1.	XRD de la cloisite Na molida y no molida, a 1 cec/5 cec/10 cec CA (seco) en el rango de 2° a 9° (2θ).....	68
Figura 4.2.	XRD de la cloisite Na, a 1 cec/5 cec/10 cec CA (húmedo) en el rango de 2° a 9° (2θ).....	71
Figura 4.3.	XRD de la cloisite Na, a 1 cec/5 cec/10 cec AA (húmedo) en el rango de 2° a 9° (2θ).....	73
Figura 4.4.	XRD de la cloisite 20A, a 1 cec / 5 cec / 10 cec CA (seco) en el rango de 2° a 9° (2θ).....	76
Figura 4.5.	XRD de la cloisite 20A, a 1 cec / 5 cec / 10 cec CA (húmedo) en el rango de 2° a 9° (2θ).....	78
Figura 4.6.	XRD de la cloisite 20A, a 1 cec / 5 cec / 10 cec CC (húmedo) en el rango de 2° a 9° (2θ).....	81
Figura 4.7.	XRD de la cloisite 30B, a 1cec/5cec/10cec CA (seco) en el rango de 2° a 9° (2θ).....	83
Figura 4.8.	XRD de la cloisite 30B, a 1cec/ 5cec/ 10cec CA (húmedo) en el rango de 2° a 9° (2θ).....	85
Figura 4.9.	XRD de la cloisite 30B, a 1cec/ 5cec/ 10cec AA (húmedo) en el rango de 2° a 9° (2θ).....	87
Figura 4.10.	Descomposición térmica de la cloisite Na	89
Figura 4.11.	Curvas de descomposición térmica de la cloisite Na, a 1cec / 5cec / 10cec CA (seco).....	92
Figura 4.12.	Derivadas de las curvas de descomposición térmica de la cloisite Na, a 1cec / 5cec / 10cec CA (seco)	92
Figura 4.13.	Curvas de descomposición térmica de la cloisite Na, a 1cec / 5cec /10cec CA (húmedo)	94
Figura 4.14.	Derivadas de las curvas de descomposición térmica de la cloisite Na, a 1cec / 5cec / 10cec CA (húmedo).....	95
Figura 4.15.	Curvas de descomposición térmica de la cloisite Na, a 1cec / 5cec / 10cec AA (húmedo).....	97
Figura 4.16.	Derivadas de las curvas de descomposición térmica de la cloisite Na, a 1cec / 5cec / 10cec AA (húmedo).....	97
Figura 4.17.	Descomposición térmica de la cloisite 20A.....	98
Figura 4.18.	Curvas de descomposición térmica de la cloisite 20A, a 1cec/ 5cec/ 10cec CA (seco).....	100
Figura 4.19.	Derivadas de las curvas de descomposición térmica de la cloisite 20A, a 1cec/ 5cec/ 10cec CA (seco)	100
Figura 4.20.	Curvas de descomposición térmica de la cloisite 20A, a 1cec/ 5cec/10cec CA (húmedo)	102

Figura 4.21. Derivadas de las curvas de descomposición térmica de la cloisite 20A, a 1cec/ 5cec/ 10cec CA (húmedo).....	103
Figura 4.22. Curvas de descomposición térmica de la cloisite 20A, a 1cec/ 5cec/10cec AA (húmedo).....	105
Figura 4.23. Derivadas de las curvas de descomposición térmica de la cloisite 20A, a 1cec/ 5cec/ 10cec AA (húmedo).....	105
Figura 4.24. Descomposición térmica de la cloisite 30B.....	106
Figura 4.25. Curvas de descomposición térmica de la cloisite 30B, a 1cec/ 5cec/ 10cec CA (seco).....	108
Figura 4.26. Derivadas de las curvas de descomposición térmica de la cloisite 30B, a 1cec/ 5cec/ 10cec CA (seco).....	108
Figura 4.27. Curvas de descomposición térmica de la cloisite 30B a, 1cec/ 5cec/10cec CA(húmedo).....	111
Figura 4.28. Derivadas de las curvas de descomposición térmica de la cloisite 30B, a 1cec/ 5cec/ 10cec CA (húmedo).....	111
Figura 4.29. Curvas de descomposición térmica de la cloisite 30B, a 1cec/ 5cec/ 10cec AA (húmedo).....	114
Figura 4.30. Derivadas de las curvas de la cloisite 30B, a 1cec/ 5cec/ 10cec AA (húmedo).....	114
Figura 4.31. Espectrometros de la cloisite Na tratadas - método seco - carboxilato de amino.....	118
Figura 4.32. Espectrometros de la cloisite Na tratadas - método húmedo - de carboxilato de amino.....	119
Figura 4.33. Espectrometros de la cloisite Na tratadas - método húmedo - amino alcohol.....	121
Figura 4.34. Espectrometros de la cloisite 20A tratadas - método seco - carboxilato amino.....	124
Figura 4.35. Espectrometros de la cloisite 20A tratadas - método húmedo - carboxilato amino.....	125
Figura 4.36. Espectrometros de la cloisite 20A tratadas - método húmedo - amino alcohol.....	127
Figura 4.37. Espectrometros de la cloisite 30B tratadas - método seco - carboxilato amino.....	130
Figura 4.38. Espectrometros de la cloisite 30B tratadas - método húmedo - carboxilato amino.....	131
Figura 4.39. Espectrometros de la cloisite 30bB tratadas - método húmedo - amino alcohol.....	133
Figura 4.40. Estructura morfológica (SEM), de la cloisite Na pura y tratada a 5 cec-CA-húmedo.....	136

Figura 4.41. Análisis de composición química (EDX), de la cloisite Na pura y tratada a 5 cec-CA-húmedo	136
Figura 4.42. Estructura morfológica (SEM), de la cloisite 20A y tratada a 5cec-CA húmedo	138
Figura 4.43. Análisis de composición química (EDX), de la cloisite 20A y tratada a 5 cec-CA-húmedo	138
Figura 4.44. Estructura morfológica (SEM), de la cloisite 30B y tratada a 5 cec-CA-húmedo	140
Figura 4.45. Análisis de composición química (EDX), de la cloisite 30B y tratada a 5 cec-CA-húmedo	140

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I	Valores de cec de las cloisite Na, 20A y 30B.....	47
Tabla II	Cantidades de surfactante carboxilato amino usadas en el método seco	62
Tabla III	Cantidades de surfactante carboxilato amino usadas en el método húmedo	62
Tabla IV	Cantidades de surfactante amino alcohol usadas en el método húmedo	63
Tabla V	Cantidades de solvente usadas en el método húmedo	63
Tabla VI	Cantidades de HCl para el método húmedo con surfactante amino alcohol en el tratamiento de la cloisite Na	64
Tabla VII	Espacio basal (Å), posición 2θ de la cloisite Na, a 1cec/ 5cec/ 10cec CA (seco)	69
Tabla VIII	Espacio basal (Å), posición 2θ de la cloisite Na, a 1cec/ 5cec/ 10cec CA (húmedo)	71
Tabla IX	Espacio basal (Å), posición 2θ de la cloisite Na, a 1cec/ 5cec/ 10cec AA (húmedo)	74
Tabla X	Espacio basal (Å), posición 2θ de la cloisite 20A, a 1cec/ 5cec/ 10cec CA (seco)	76
Tabla XI	Espacio basal (Å), posición 2θ de la cloisite 20A, a 1cec/ 5cec/ 10cec CA (húmedo)	79
Tabla XII	Espacio basal (Å), posición 2θ de la cloisite 20A, a 1cec/ 5cec/ 10cec AA (húmedo)	81
Tabla XIII	Espacio basal (Å), posición 2θ de la cloisite 30B, a 1cec/ 5cec/ 10cec CA (seco)	83
Tabla XIV	Espacio basal (Å), posición 2θ de la cloisite 30B, a 1cec/ 5cec/ 10cec CA (húmedo)	85
Tabla XV	Espacio basal (Å), posición 2θ de la cloisite 30B, a 1cec/ 5cec/ 10cec AA (húmedo)	87
Tabla XVI	Temperaturas de descomposicion surfactante inicial de la cloisite 30B, a 1cec/ 5cec CA (húmedo)	110
Tabla XVII	Temperaturas de descomposicion surfactante inicial de la cloisite 30B, a 1cec/ 5cec AA (húmedo)	113

INTRODUCCIÓN

Este proyecto de tesis está formado por los siguientes capítulos:

El capítulo 1 se denomina Información General y describe el planteamiento y justificación del problema, objetivos y resumen de la metodología.

El capítulo 2 se denomina Fundamentos Teóricos, donde se incluyen los conceptos y bases necesarias para el entendimiento del proyecto de tesis. Se describe el estudio de las nanoarcillas y los tratamientos con modificadores orgánicos a nivel nanomolecular.

El capítulo 3 se denomina Parte Experimental, en el que se describe los equipos, materiales y accesorios que se utilizaron en la investigación. Luego se detalla acerca de la metodología empleada para el tratamiento de las nanoarcillas.

El capítulo 4 se denomina Análisis y resultados, donde se analizan los resultados obtenidos en los equipos XRD, TGA, FTIR y EDX-SEM con las nanoarcillas tratadas en los dos métodos.

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

CAPÍTULO 2

2.FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Montmorillonita

La montmorillonita es un filosilicato que cuenta con una estructura 2:1 perteneciente al grupo de las esmectitas, la cual tiene la misma estructura cristalina y capas tal como el talco y la mica. Los mencionados minerales tienen carga diferente en las capas.

La distancia entre capas tiene aproximadamente 9.5 Å de espesor con una lámina octaedral central de alumina fusionada entre dos hojas tetraédricas silíceas externas [7].

La sustitución isomórfica dentro de las capas (ejemplo Al^{+3} remplazado por Mg^{+2} o Fe^{+2}) genera una carga negativa. Estas capas se organizan de estilo paralelo con forma de camada con un Van Der Walls entre ellas, llamadas interlaminar o galerías como se indica en Figura 2.1 [8].

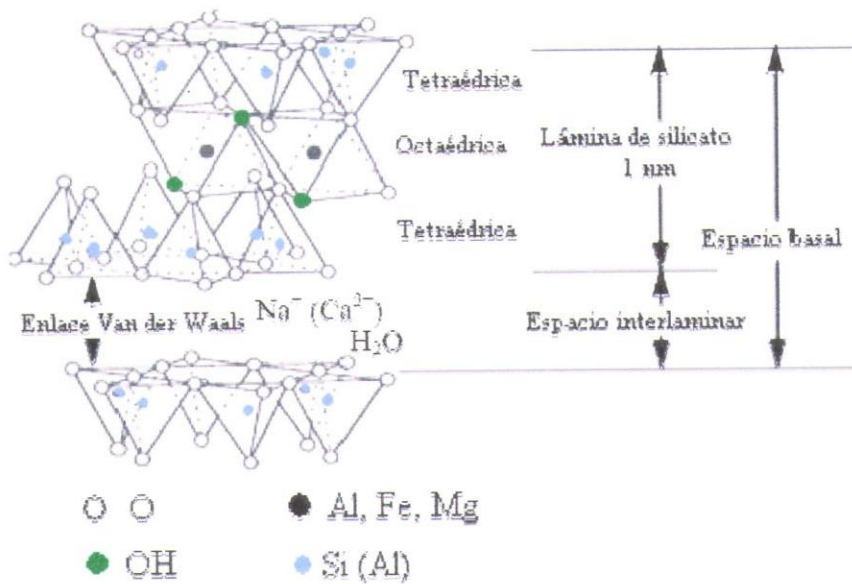


FIGURA 2.1. ESTRUCTURA DE LA MONTMORILLONITA [8].

La montmorillonita tiene la propiedad de absorber cationes debido a la excesiva carga negativa que tiene la superficie interlaminar, la misma que será balanceada o compensada por esos cationes absorbidos donde los más prominentes respectivamente son (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+). Una de las características de la montmorillonita es que cuenta con la capacidad de absorber agua (hidratación), la que intercala por medio de sus cationes hidratables, tal como se representa en la Figura 2.2, que en estado natural es capaz de absorber hasta 7 veces su peso en agua [9].

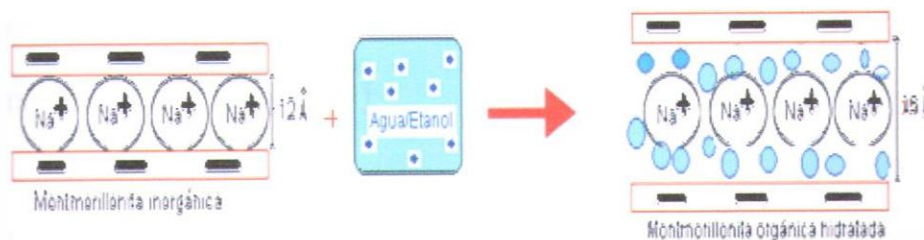


FIGURA 2.2. HIDRATACION DE LA MONTMORILLONITA SÓDICA (MODIFICADO CHEN SHOONG CHIN, 2002.) [9].

La montmorillonita por ser un mineral inorgánico da como resultado a que exista incompatibilidad con muchos materiales orgánicos, por ello es importante conocer que a su vez los cationes inorgánicos absorbidos también pueden ser intencionalmente sustituidos por otros cationes hidratables incluyendo cationes orgánicos tales como aminas y alcoholes (Grim, 1962), dando lugar a una mayor separación de las capas (aumento de su espacio basal) y por lo tanto, hinchamiento [10].

Generalmente, las arcillas han sido reconocidas potencialmente como rellenos de materiales en compuesto de matrices poliméricas, donde el nivel de pureza, la capacidad de intercambio catiónico y el radio espectral son las características de mayor importancia en estas, por ejemplo las arcillas puras mejoran los efectos de las propiedades

mecánicas de los compuestos poliméricos y optimiza la claridad de películas de empaque [11].

La pureza relativa de la montmorillonita, su estructura e inusual geoquímica da un material único en el mundo con cualidades extremas entre las arcillas. La pureza se define por la cantidad de montmorillonita sódica con otro mineral presente, una típica muestra contiene 90% montmorillonita mientras que otros producidos en el mundo solo tienen el 70-80% de montmorillonita. El color del material puede ir desde blanco a verde oliva claro, crema, amarillo, rojo, café y algunos azul cielo cuando está fresca, pero se torna amarillenta rápidamente al exponerlo al aire. Cuando ésta, está mojada, tiene alta plasticidad y es resbaladiza, frecuentemente tiene apariencia grasosa o pálida [12].

El grado de potencial sustitución de las Montmorillonitas está expresado como la capacidad de intercambio cationico, medido en miliequivalentes de sustitución por 100 gramos de mineral seco, inclusive demuestra que comercialmente las arcillas para procesos industriales son purificadas a un nivel mayor al 98%, donde

generalmente existen minerales mezclados con gravedad específica similares a esta, entre los que podrían incluir la albita, calcita, dolomita, ortoclasa y cuarzo. La carga de montmorillonita que se aplica a polímeros oscila entre los 5 y 25% dependiendo del grado de enlace de hidrógeno con el polímero y de los requerimientos de la aplicación [13].

2.2 Modificadores Orgánicos (Surfactantes)

Los surfactantes también llamados agentes activos de superficie o inhibidores, son moléculas que contienen al menos un grupo hidrofílico de cabeza y un grupo de cola hidrofóbico.

Los surfactantes catiónicos son moléculas con carga positiva en los grupos de cabeza. Estos surfactantes usualmente están formados de largas cadenas de grupos amino y largas cadenas de sales de amonio.

Los surfactantes anódicos son moléculas con carga negativa en los grupos de cabeza. Como ejemplos tenemos las sales ácidas de carboxilato y las sales ácidas sulfónicas. Los surfactantes mixtos

(zwitteriónicos) son moléculas que contienen grupos de cabeza con ambas cargas; grupo positivo (Amonio) y grupo negativo (carboxilato o sulfónico).

Estos materiales son los típicos surfactantes o inhibidores de corrosión usados en aceites de lubricación y son más difíciles de remover por acciones química o mecanoquímicas que por las películas de una sola capa formadas por los inhibidores anódicos y catódicos.

Los surfactantes neutros son moléculas con carga neutra en los grupos de cabeza como los óxidos de polietileno y amino alcohol [14].

Los modificadores orgánicos son un componente importante de las nanoarcillas en donde los iones de alquilamonio son los cationes orgánicos generalmente utilizados para el proceso de intercambio con la montmorillonita. Estas moléculas tienen uno o más cadenas alquil de 3 a 18 miembros de carbón [15].

Las sales de alquilamonio son ampliamente empleadas en la industria como agente de control reológico de pinturas y grasas, adsorbentes

para tratar los residuos de vapor contaminado y modelos para el estudio de congregación de cadenas en biomenbranas.

La orientación y arreglo de las cadenas de alquil determinan la estructura, dependiendo también de la densidad en empaquetamiento, temperatura y el largo de las cadenas, las cuales tienden a colocarse en posición horizontal o paralela a la superficie de la montmorillonita, formando mono-capa o bi-capa lateral de alquil, y en posición radial a la superficie formando extensas mono-capas o bi-capas tipo parafina como se detalla en la Figura 2.3 [16].

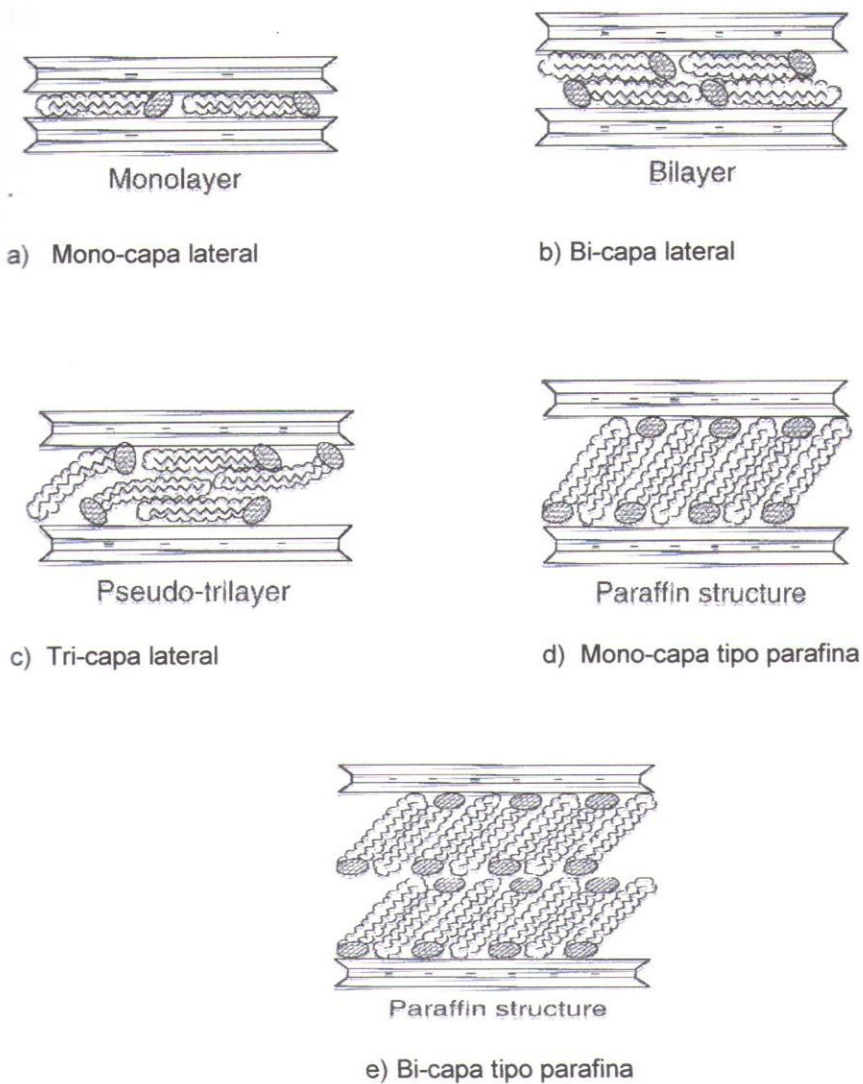


FIGURA 2.3. ORIENTACIÓN DEL ALQUILAMONIO EN LAS GALERÍAS DE LOS SILICATOS CON DIFERENTES ORIENTACIONES Y POSICIONES EN LAS CAPAS, 1986 [17].

Los surfactantes o inhibidores usados en esta investigación fueron Carboxilato de amino (mixto) y Amino alcohol (neutro).

2.2.1 Carboxilato de Amino

Es una molécula mixta, ya que posee cabezales de carga positiva y negativa. Los carboxilatos ácidos pueden ser neutralizados con algunos cationes exóticos (como por ejemplo Bi), pero comúnmente reaccionan con NaOH para formar sales de carboxilato de sodio [18].

Como resultado, las aminas proveen protección catódica creando una barrera e inhibiendo la formación de H_2 en ambientes ácidos. Surfactante que ha sido utilizado como inhibidor orgánico de corrosión en pinturas, desengrasantes, fundas plásticas, limpiadores para metales [19]. Aunque la estructura química no fue proporcionada por el fabricante, se la pudo obtener por medio de los análisis espectrometría UV y por el FTIR, teniendo como resultado la siguiente estructura molecular:

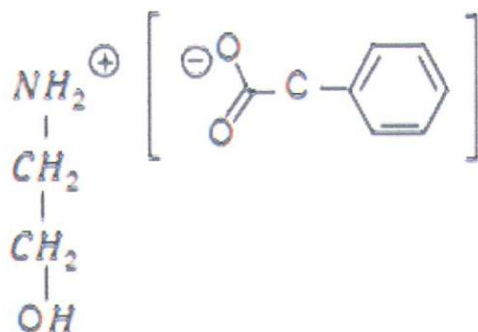


FIGURA 2.4. ESTRUCTURA MOLECULAR DEL CARBOXILATO DE AMINO [19].

2.2.2 Amino Alcohol

Molécula neutra ya que no posee carga, o estas se anulan. Es un surfactante que ha sido utilizado como inhibidor orgánico en lubricantes y aplicaciones para protección para el aseo en hormigón armado [20]. La estructura química es:

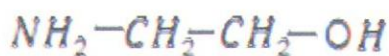


FIGURA 2.5. ESTRUCTURA MOLECULAR DEL AMINO ALCOHOL [20].

2.3 Nanoarcillas

Nanoarcilla es el término que se refiere a la nueva generación de arcillas procesadas, en forma de discos con espesor nanométrico, que pueden ser químicamente modificadas para hacerlas compatibles con los monómeros orgánicos y con los polímeros. Se suelen denominar "organoclays" [21].

Las nanoarcillas son arcillas modificadas mediante manipulación controlada a nivel nanométrico, con un diseño específico de su estructura para cada aplicación. "Nanoarcillas" es un nombre dado exclusivamente por empresas comercializadoras [1].

El nombre reconocido científicamente es organoarcilla. La nanoarcilla es un material híbrido (orgánico e inorgánico), donde los cationes inorgánicos entre las capas de arcillas como Na^+ , Ca^{+2} , K^+ , etc., son reemplazados por cationes orgánicos, lo que conlleva a un incremento entre las capas tetraédricas de silicio promovido por la penetración de modificadores orgánicos entre las capas. (Ver Figura 2.6) [22].

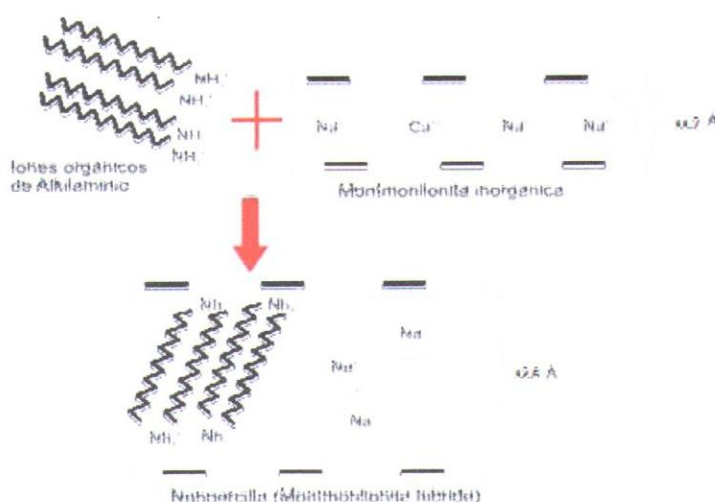


FIGURA 2.6. PROCESO DE INTERCAMBIO DE CATIONES INORGÁNICOS POR CATIONES ORGÁNICOS [22].

2.3.1 Aplicaciones de las nanoarcillas

Últimamente las nanoarcillas han sido aplicadas para la prevención de contaminantes y remediación medioambiental mediante la absorción de contaminantes de suelos, para remoción de aceites en aguas residuales y para remoción de metales pesados mejorando los procesos hasta ahora utilizados [23].

Los compuestos de nanoarcilla, que figuran en una amplia gama de nanocompuestos y termoplásticos a la venta en el mercado, se han utilizado también en la industria del automóvil [24].

Las nanoarcillas también son utilizadas para la obtención de nanopigmentos en tonos más estables ante variaciones ambientales [25].

En relación al sector Farmacéutico, desarrollando nanodispositivos capaces de monitorizar la respiración humana en pruebas de esfuerzo de manera no forzada [25].

En relación al sector Agroalimentario, para el desarrollo de nanosensores que mejoren tanto la seguridad de los procesos mediante el control de parámetros tales que humedad, temperatura, metabolitos, modificaciones en la composición de los productos, como la calidad de los propios productos a lo largo de la cadena de fabricación y distribución [25].

Los compuestos de nanoarcilla, que figuran en una amplia gama de nanocompuestos y termoplásticos a la venta en el mercado, se han utilizado también en la industria del automóvil [24].

Las nanoarcillas también son utilizadas para la obtención de nanopigmentos en tonos más estables ante variaciones ambientales [25].

En relación al sector Farmacéutico, desarrollando nanodispositivos capaces de monitorizar la respiración humana en pruebas de esfuerzo de manera no forzada [25].

En relación al sector Agroalimentario, para el desarrollo de nanosensores que mejoren tanto la seguridad de los procesos mediante el control de parámetros tales que humedad, temperatura, metabolitos, modificaciones en la composición de los productos, como la calidad de los propios productos a lo largo de la cadena de fabricación y distribución [25].

En Agronomía, desarrollando nanosensores que puedan ser incorporados en las propias áreas de cultivo y que proporcionen información a nivel de la propia planta: condiciones microclimáticas, humedad, contenido en nutrientes, presencia de plagas, crecimiento de dichas plantas [25].

En la industria alimenticia, las nanoarcillas son aplicadas como aditivos en los envases alimenticios mejorando propiedades mecánicas, térmica, barrera a los gases, entre otras; de los materiales de envasado. En el caso de mejora de la barrera a los gases, las nanoarcillas crean un recorrido tortuoso para la difusión de las moléculas gaseosas, lo cual permite conseguir una barrera similar con espesores inferiores, reduciendo así los costes asociados a los materiales [25].

Reducir la cantidad de oxígeno a través del material de embalaje de plástico utilizados para las carnes frescas y otros alimentos al mismo tiempo que proporciona una mayor fuerza [25].

Las nanoarcillas también son aplicadas para el desarrollo y caracterización de nuevos nanocomposites basados en polímeros y mezclas poliméricas para aplicaciones industriales, funcionalización de envases de PET con nanoarcillas, una metodología de diseño de envases para sistematizar la incorporación de aspectos diferenciales clave para el éxito del producto: nanocompuestos para la mejora de las propiedades barrera de materiales de envase y una sistemática de diseño de envases considerando las exigencias del consumidor, desarrollando y evaluando materiales funcionalizados con nanoarcillas [26].

2.3.2 Propiedades físicas y químicas de las nanoarcillas

El carácter híbrido de las nanoarcillas las hace compatibles con materiales orgánicos, logrando absorber del 40 al 70% de su peso en aceites, y repulsivas al agua, disminuyendo su absorción de 700% a un 7% de su peso [9].

El carácter organofílico se logra mediante el intercambio de los cationes inorgánicos de la arcilla por iones tipo onium de las sales de alquilamonio en la superficie de la galería, con el fin de emparejar la polaridad de superficie de la arcilla con la polaridad del intercambio catiónico, además de expandir la galería entre placas de silicato [2].

El "aspect ratio" es el resultado de la división de L/D , siendo L el largo de las placas de la nanoarcillas y D su espesor. Al tener espesores muy bajos (del orden de 1nm) y dimensiones de largo y ancho muy grandes (mayores a 100 nm), los valores del aspect ratio pueden variar desde 100 hasta 1000. Cabe recalcar que es un valor adimensional [2].

Una de las propiedades más importantes de las nanoarcillas es su Capacidad de Intercambio Catiónico (CEC), y se lo puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que la organoarcilla puede absorber a un determinado pH, y es equivalente a la medida del total de cargas negativas. Se expresa en miliequivalentes por 100 gramos de mineral seco

(meq/100g). Los valores de CEC para las nanoarcillas se encuentran alrededor de 80 meq/100 g [27].

El área superficial o superficie específica de una arcilla es la suma del área de la superficie externa más la interna (si es que existe) de las plaquetas constituyentes, por unidad de masa, y viene expresada en m/g [27].

El área superficial de las nanoarcillas es en promedio 750 m/g, y es proporcional al aspect ratio [27].

2.3.3 Ventajas

Las nanoarcillas aparte de reducir costos proporciona propiedades especiales tales como:

- Mayor resistencia a la corrosión y ralentización a la flama.
- Incremento de las propiedades de barrera a humedad, solventes orgánicos, vapores químicos, gases, gasolina y sabores.
- Baja densidad y mejor claridad y brillo
- Mayor resistencia mecánica.

- Las arcillas 20A y 30B ya están previamente tratadas, por lo que como ya se encuentran expandidas, absorben mas HC de los surfactantes [27].

2.4 Cloisite Na

Cloisite Na (Sódica) es una montmorillonita natural. Se la usa frecuentemente como aditivo para los plásticos mejorando varias de las propiedades físicas como la resistencia mecánica, HDT, CLTE y mejorar la barrera contra la humedad [28]

- **Proceso de transformación de arcilla sódica a organoarcilla mediante tratamiento superficial con sales de alquilamonio [2].**

El proceso de transformación de arcilla sódica a nanoarcilla mediante tratamiento superficial con sales de alquilamonio. Se dispersa la arcilla en una solución y se le agrega la sal de alquilamonio con la que se va a realizar el intercambio catiónico. Al final la arcilla sódica tendrá en su estructura el catión de alquilamonio. Ver Figuras 2.7, 2.8 y 2.9 [perugachi]

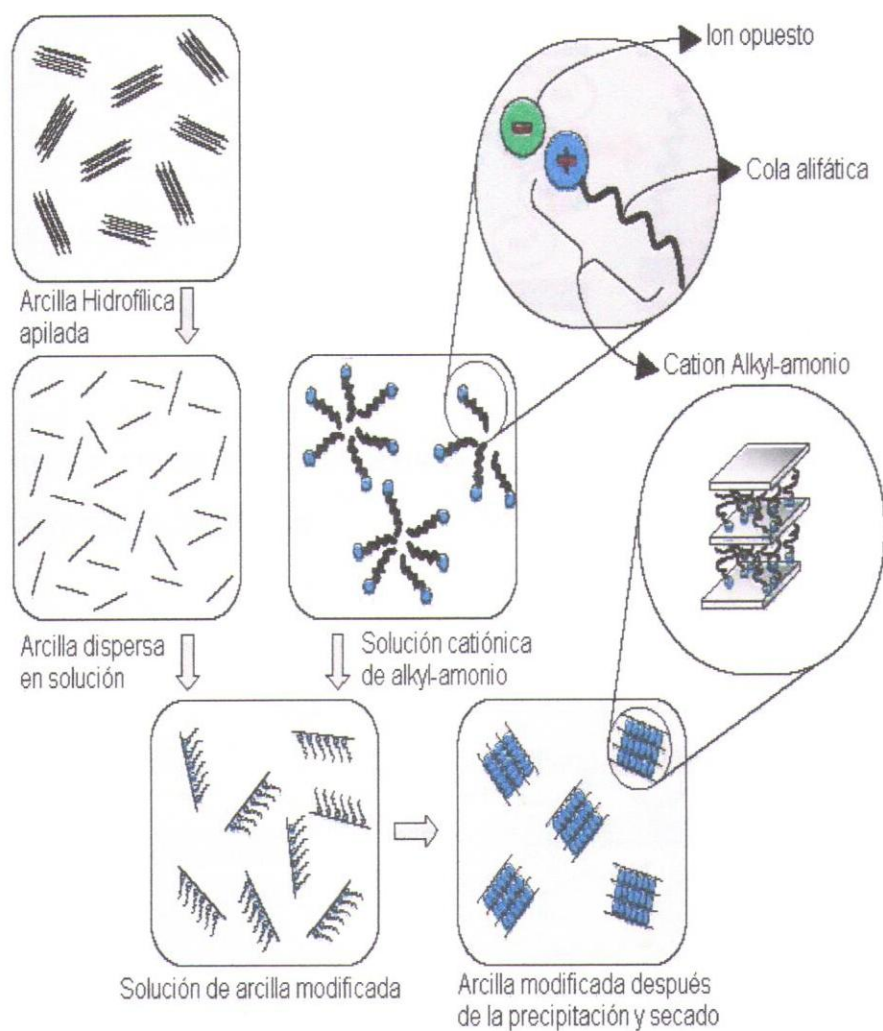


FIGURA 2.7. PROCESO DE TRANSFORMACIÓN DE ARCILLA SÓDICA ORGANOARCILLA MEDIANTE TRATAMIENTO SUPERFICIAL CON SALES DE ALQUILAMONIO [2]

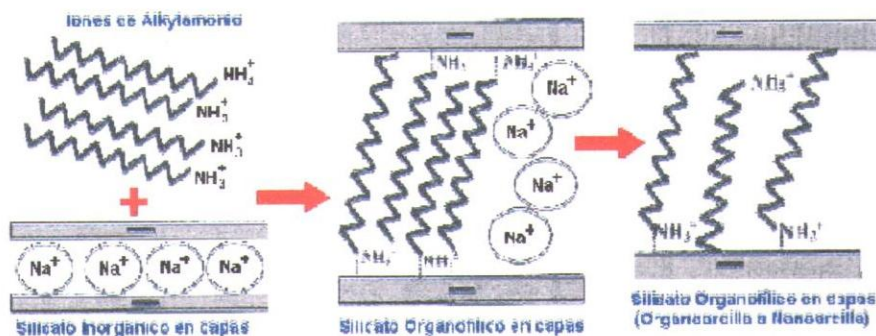


FIGURA 2.8. INTERCALACIÓN DE LAS SALES DE ALQUILAMONIO EN LA ARCILLA SÓDICA [2].

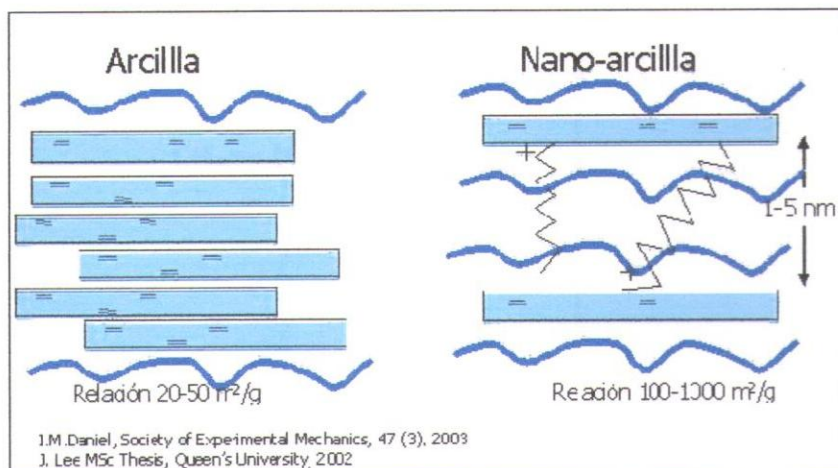


FIGURA 2.9. EXPANSIÓN DEL ESPACIO ENTRE CAPAS EN LA NANOARCILLA SÓDICA, PREVIAMENTE TRATADA [2].

2.5 Cloisite 20 A

La nanoarcilla u organoarcilla Cloisite 20A, es una arcilla natural tipo montmorillonita modificada con una sal de amonio cuaternario (2M2HT, dimethyl, dihydrogenated tallow, quaternary ammonium); donde la cadena larga es una molécula denominada Tallow que posee ~65% C18, ~30% C16, ~5% C14 y Aniones de cloruro.

El espacio entre las láminas o placas es de 22.6 Å (Ver Figura 2.10) [28].

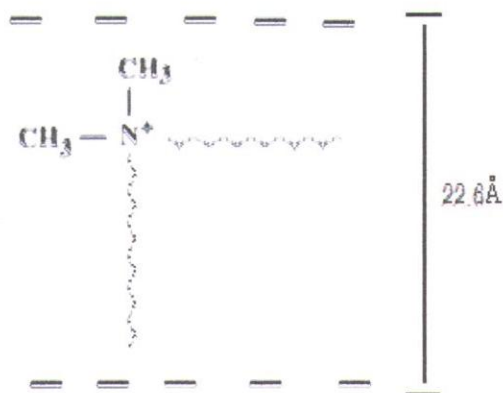


FIGURA 2.10. ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA NANORACILLA CLOISITE 20A [28].

2.6 Cloisite 30 B

La nanoarcilla u organoarcilla Cloisite 30B, la cual es una arcilla natural tipo montmorillonita modificada con una sal de amonio cuaternario (2MT2EtOT, methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium).

Donde la cadena larga es una molécula denominada Talow que posee: ~65% C18, ~30% C16, ~%5 C14 y aniones de cloruro.

El espacio entre las láminas o placas es de 17.25 Å (Ver Figura 2.11) [28].

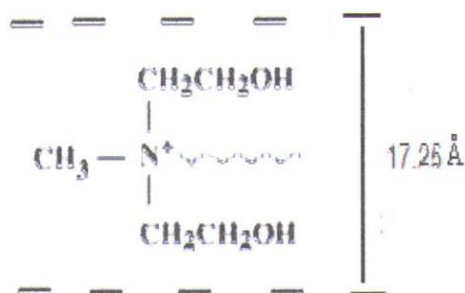


FIGURA 2.11. ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA NANORACILLA CLOISITE 30B [28].

CAPITULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Descripción de materiales y reactivos.

A continuación se describen los reactivos y materiales empleados para el tratamiento de las nanoarcillas:

- **Surfactante Carboxilato de Amino (RM- 210):** Es un surfactante de tipo mixto ya que posee un grupo carboxilo y un grupo amino [18]. Surfactante que ha sido utilizado como inhibidor de corrosión orgánico, en pinturas, desengrasantes, fundas plásticas, limpiadores para metales, tiene aspecto sólido cristalino [19].

Surfactante Amino Alcohol (RM- 420): Es un surfactante de tipo neutro ya que la molécula no posee carga en toda su estructura. Surfactante que ha sido utilizado como inhibidor orgánico para

lubricantes y aplicaciones para protección para el aseo en hormigón armado, es de aspecto líquido transparente [20].

- **Agua desionizada:** Es aquella a la cual se le han quitado los cationes, como los de sodio, calcio, hierro, cobre y otros, y aniones como el carbonato, fluoruro, cloruro, etc. mediante un proceso de intercambio iónico [29].
- **Alcohol Etilico:** El etanol o alcohol etílico es un compuesto líquido, incoloro, volátil, inflamable y soluble en agua cuyas moléculas se componen de carbono, hidrógeno e hidroxilos [30].
- **Metanol:** A temperatura ambiente se presenta como un líquido ligero (de baja densidad), incoloro, inflamable y tóxico que se emplea como anticongelante, disolvente y combustible [30].
- **Ácido Clorhídrico:** Es un líquido irritante, tóxico y sumamente corrosivo con temperatura de ebullición 48°C. Su fórmula química es HCl. El ácido clorhídrico puede ser usado para preparar sales

llamadas cloruros, como el cloruro de sodio. El ácido clorhídrico es un ácido fuerte, ya que se disocia casi completamente en agua [30].

- **Nitrato de Plata:** Es un compuesto químico, sólido blanco cristalino, inodoro e incoloro cuya fórmula es el AgNO_3 . Tiene punto de fusión igual a 212°C y se descompone al punto de ebullición de 440°C . Es muy tóxico capaz de causar muerte si se ingiere [30].
- **Acetona:** Es un compuesto químicamente puro libre de metanol e impurezas reactivas. Su función es la de servir como solvente al momento de realizar el tratamiento a la nanoarcilla [30].
- **Xileno:** Se trata de líquidos incoloros e inflamables, son buenos disolventes y se usan como tales. Además forman parte de muchas formulaciones de combustibles de gasolina donde destacan por su elevado índice octano, son nocivos. Sus vapores pueden provocar dolor de cabeza [30].
- **Nanoarcilla Cloisite Na:** Es una arcilla natural tipo montmorillonita. Se la usa frecuentemente como aditivo para los plásticos mejorando varias

- de las propiedades físicas como la resistencia mecánica, HDT, CLTE y mejorar la barrera contra la humedad [28].

- **Nanoarcilla Cloisite 20A:** Es una arcilla natural tipo montmorillonita modificada con una Sal de Amonio Cuaternario.

La nanoarcilla Cloisite 20A, está conformada por placas de silicatos de aluminio y magnesio laminadas y modificadas a escala nanométrica hasta obtener placas con un espesor aprox. De 1nm y dimensiones de 70 a 150nm de largo y ancho, y ha sido diseñada para ser usada como aditivo para polímeros para mejorar varias propiedades físicas como refuerzo, HDT y barrera [28].

- **Nanoarcilla Cloisite 30 B:** Es una arcilla natural tipo montmorillonita modificada con una Sal de Amonio Cuaternario.

La nanoarcilla Cloisite 30B está conformada por placas de silicato de aluminio y magnesio laminadas y modificadas a escala nanométrica hasta obtener placas con un espesor aprox. de 1nm y dimensiones de 70 a 150nm de largo y ancho, y ha sido diseñada para ser usada como aditivo para polímeros para mejorar varias propiedades físicas como refuerzo, HDT y barrera [28].

- **Desecante Gel de Sílice:** Es un absorbedor de humedad con indicador de saturación. Su principal característica es el indicador de humedad que funciona cambiando de color el compuesto de acuerdo a la cantidad de humedad absorbida, la descripción de esta propiedad pueden ser observadas a continuación [31] :

• **Cambio de color:**

Azul:	Desecante activado
Violeta:	10% de humedad absorbida
Rosa:	19% de humedad absorbida
Rosa Pálido	28% humedad absorbida

3.2 Equipos y accesorios usados en el tratamiento de las nanoarcillas.

Los equipos y accesorios descritos en esta sección fueron necesarios para realizar los tratamientos a las nanoarcillas, así con el fin de aumentar el espacio basal entre las respectivas placas.

- **Vasos de precipitación:** marca Boeco, usados en el método húmedo en la cual la temperatura máxima usada es de 60°C, capacidad 250 ml.
- **Cajas Petri:** de plástico redondas, usadas para almacenar las nanoarcillas obtenidas en el método seco.
- **Higrómetro digital:** Para registrar la temperatura y humedad relativa del ambiente donde se realizaron los experimentos.
- **Balanza Analítica Digital:** Para determinar el peso de las nanoarcillas, 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 gr.
- **Agitador magnético:** Para el mezclado, agitación y homogenización de soluciones, 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.

• **Agitador Ultrasonido:** 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 [2].

• **Espátulas;** Metálicas con mango de madera, que sirvió para agitar manualmente cualquier sustancia o suspensión.

• **Desecador:** con capacidad para 10 Litros, utilizado para almacenar las muestras obtenidas que necesitan ser secados o mantenidos en ambiente completamente secos. Dentro del recipiente se encuentra una cama de desecante Gel de Sílice que mantiene el ambiente interior completamente seco [31].

3.3 Equipos y condiciones experimentales para la caracterización de las nanoarcillas.

Todos los análisis fueron realizados a las nanoarcillas puras, lavadas y tratadas de las cloisites Na, 20A y 30B.

3.3.1 Análisis de Difractometría de rayos X (XRD)

Se utilizó el difractómetro modelo XPERT-PRO (Ver Figura 3.1) con las siguientes características.

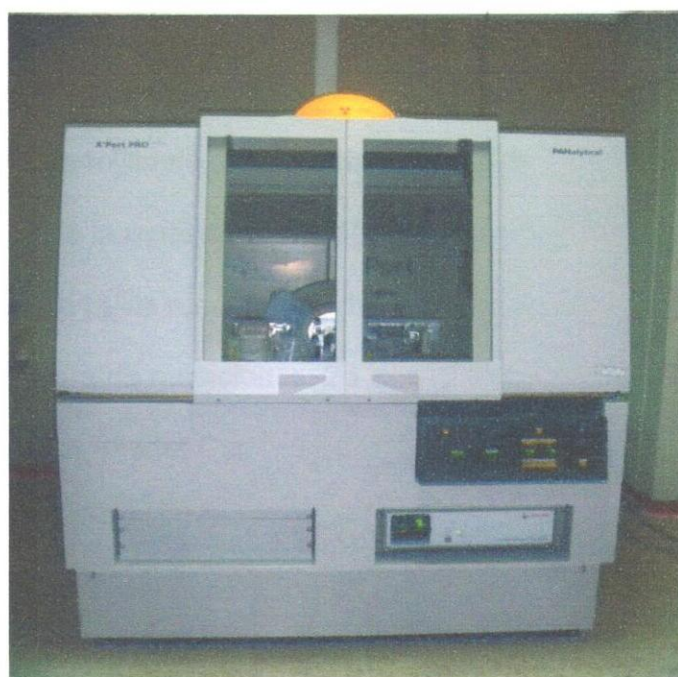


FIGURA 3.1. EQUIPO DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X, LABORATORIO LEMAT, ESPOL.

Configuración: Spinner de Reflexión-Transmisión

Goniómetro: PW3050/60 (Theta/ 2Theta)

Etapa de la muestra: Spinner de Reflexión-Transmisión

PW3064/60 (Theta/2Theta)

Sistema de Difractometría: XPERT-PRO

Posición Inicial ($^{\circ}2\text{Th.}$): 2.00

Posición Final ($^{\circ}2\text{Th.}$): 9.00

Tamaño del paso ($^{\circ}2\text{Th.}$): 0.0083

Tipo de escaneo: Punto

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

Radio K-A2/K-A1: 0.5

Configuración del generador: 40 mA, 45kV

Radio del Goniómetro (mm): 240

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

3.3.2 Análisis de Termogravimetría (TGA)

Se utilizó para el Análisis Termogravimétrico un equipo Analizador Térmico SDT, modelo Q600 (Ver Figura 3.2). En el análisis la tasa de calentamiento fue de 40°C por minuto en atmósfera de nitrógeno y temperatura máxima de 900°C.

Running Segment Description

- a) Ramp 40.00 °C to 900.00 °C
- b) Equilibrate at 900.00 °C
- c) Air cool: on

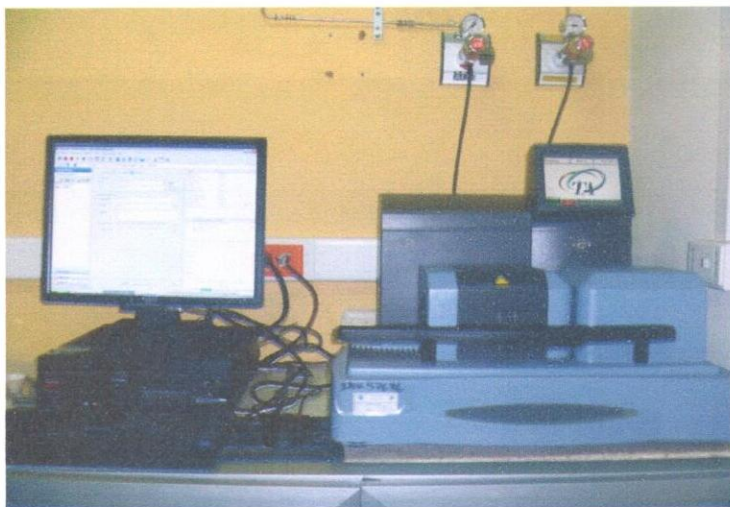


FIGURA 3.2. EQUIPO TÉRMOGRAVIMETRICO, LABORATORIO LEMAT, ESPOL.

3.3.3 Análisis de Espectrometría Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR)

Se utilizó un espectrómetro con transformada de Fourier marca Perkin-Elmer modelo Spectrum One (Ver Figura 3.3). Los análisis fueron realizados por transmitancia, siendo los espectros registrados entre 4000 cm^{-1} y 450 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} . El detector utilizado para los análisis es del tipo KZn.

En este análisis se obtuvieron los espectros de los grupos funcionales tanto de las cloisites sin tratar como las tratadas en sus diferentes medios.



FIGURA 3.3. EQUIPO ESPECTROMETRIA INFRAROJO, LABORATORIO LEMAT, ESPOL.

3.3.4 Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se utilizó el microscopio electrónico de marca FEI y modelo INSPECT, de 5 a 30 KV (Ver Figura 3.4). Se trabajó con bajo vacío ya que son muestras no conductoras.

En el análisis de Microscopio de barrido se obtuvieron las imágenes tridimensionales de la morfología de las cloisites con resoluciones de 1000X y 5000X, así como también un análisis cualitativo de las composiciones, mostrando los porcentajes de elementos presentes en cada una, sirviendo de base para los análisis antes descritos.

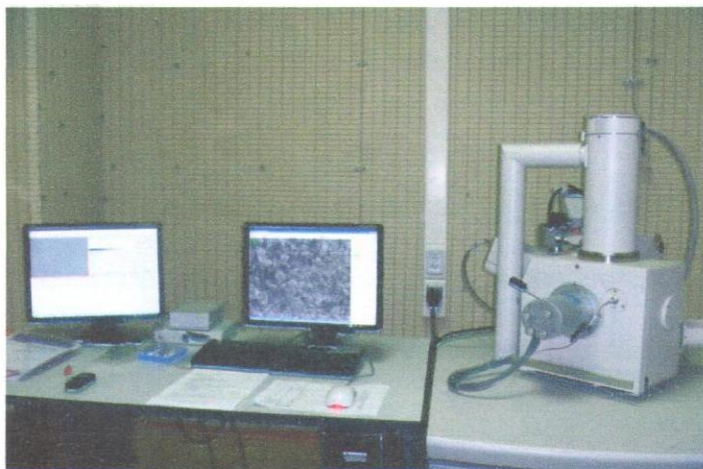


FIGURA 3.4. EQUIPO MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO, LABORATORIO LEMAT, ESPOL.

3.4 Proceso de tratamiento de las nanoarcillas.

Las nanoarcillas cloisites fueron suministradas por la empresa Southern Clay Products. Una vez obtenidos los materiales y los reactivos nombrados se realizó el tratamiento en base a la capacidad de intercambio catiónico, siguiendo los procedimientos descritos:

3.4.1 Lavado de nanoarcillas

El proceso de lavado inicialmente se realizó a las cloisites 20A y 30B ya que estas presentan iones cloruro en su estructura, los cuales son necesarios eliminar.

- El lavado consistió en agregar una mezcla de agua desionizada y alcohol con relación 1:1.
- Dicha solución se dejó decantar hasta observar las dos fases de manera clara, este procedimiento sirvió para eliminar los iones cloruros y posteriormente expulsarlos con el agua sobrenadante.

- Para verificar la presencia de cloruros, se tomó una alícuota de cada lavada en un tubo de ensayo ASTM, para luego centrifugar a 1600 rpm.
- La muestra ya centrifugada se la colocó en tubos de ensayo y se agregó 2 a 3 gotas de AgNO_3 .
- Se repitió este proceso de verificación hasta que el Nitrato de Plata no reaccionó con el sobrenadante, es decir hasta que no forme un precipitado color turbio lo cual indica la presencia de cloruros (Ver Figura 3.5).
- En el caso de la cloisite sódica que no posee en su estructura iones cloruros, se realizó primeramente el proceso de la modificación y luego se realizó el mismo proceso de lavado para eliminar los cloruros originados del tratamiento en el proceso de intercambio catiónico, con surfactante amino alcohol.



FIGURA 3.5. PROCEDIMIENTO DE LAVADO DE LAS NANOARCILLAS: DECANTACIÓN, CENTRIFUGACIÓN, ANÁLISIS CON NITRATO DE PLATA. SE OBSERVA LA PRESENCIA DE CLORUROS.

3.4.2 Preparación del Método Seco

Para realizar el tratamiento de intercalación y/o intercambio catiónico a las cloisite Na, 20A y 30B en el método seco, se llevó a cabo la siguiente metodología:

- Se pesó 1 gr de los tres tipos de cloisite Sódica, lavadas 20A y 30B
- Para obtener la cantidad necesaria de surfactante se utilizó la capacidad de intercambio catiónico (CEC) de las cloisites Na, 20A y 30B (Ver Tabla I).

TABLA I

Coisite	CEC
Na	92 meq/100g clay
20A	95 meq/100g clay
30B	90 meq/g clay

VALORES DE CEC DE LAS CLOISITE Na, 20A Y 30B

- Los resultados de las cantidades de surfactante a 1,5 y 10 CEC, para cada arcilla se presentan en la Tabla II.



FIGURA 3.6. PROCEDIMIENTO DEL MÉTODO SECO.

- Cada muestra fue molida vigorosamente en un mortero aproximadamente por 10 minutos obteniendo una granulometría homogénea. Se realizó 3 repeticiones de este método en cada nanoarcilla (Ver Figura 3.6).
- Por efectos de humedad se la almacenó en un desecador con Gel de Sílice.

3.4.3 Preparación del Método Húmedo con Surfactante Carboxilato de Amino RM-210

El proceso de preparación del método húmedo básicamente se dividió en tres fases: primero la disolución de la nanoarcilla con el solvente correspondiente; segundo la adición del surfactante para producir el intercambio catiónico y/o intercalación y; tercero, el proceso de secado.

- **Disolución de arcilla con solvente**

Las nanoarcillas fueron tratadas con los solventes más afines siendo estos: cloisite 20A con solvente xileno; 30B con acetona y la cloisite Na con solvente Metanol. Esta disolución tiene el fin de dispersar las partículas para luego facilitar la intercalación en las placas de silicatos de aluminio y magnesio en cada nanoarcilla.

- El procedimiento de disolución consistió en colocar 10 gr de las cloisite 20A, 30B lavadas y Na, en los vasos de precipitación de vidrio de 600 ml.
- Se colocó la cantidad de solvente según la cantidad de nanoarcilla que se usó, en este caso 10gr (Ver Tabla V).
- La muestra se la colocó en el agitador magnético por 2 horas respectivamente, para la disolución nanoarcilla - solvente. Las revoluciones usadas en el agitador magnético fueron de 600 rpm.

- Las temperaturas se basaron en los puntos de ebullición de cada solvente. En el caso de la cloisite 20A, se realizó la agitación a 60° C, en el caso de la cloisite 30B y la cloisite Na, a temperatura ambiente, ya que las temperaturas de ebullición de los solventes son bajas.
- Luego de la agitación se colocó las nanoarcillas en el ultrasonido por media hora cada muestra, para mejorar la dispersión de las moléculas sólidas dentro del líquido a ser mezclado (Ver Figura 3.7).

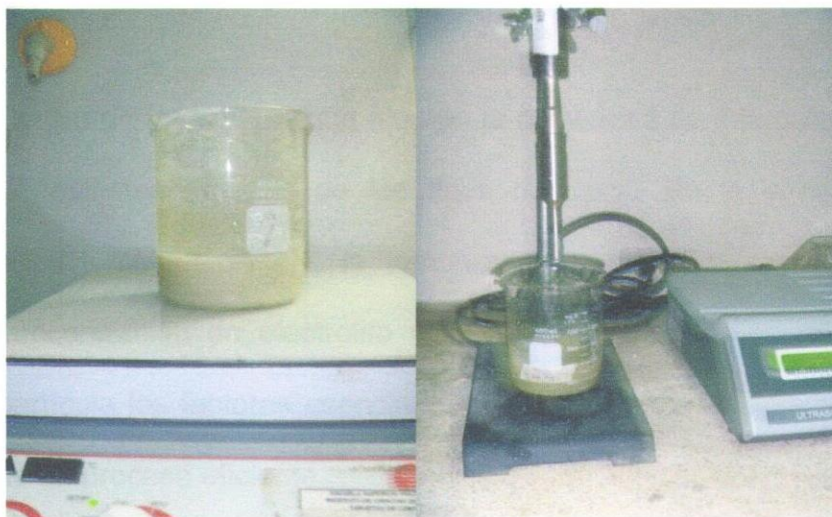


FIGURA 3.7. MEZCLA DE NANOARCILLA CON SOLVENTE EN EL AGITADOR MAGNÉTICO Y EL ULTRASONIDO.

- **Adición del surfactante Carboxilato de Amino para producir el intercambio catiónico y/o intercalación**

El proceso de intercambio catiónico con el surfactante carboxilato de amino consiste en intercambiar cationes de las nanoarcillas con los cationes contenidos en dicho surfactante.

La síntesis de intercambio ocurre debido a que la molécula del surfactante contiene una parte positiva y parte negativa lo cual puede fácilmente formar una disociación entre las moléculas en un ambiente húmedo para que ocurra el intercambio catiónico.

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 una intercalación ocurre cuando las moléculas del surfactante se introducen dentro del espacio interlaminar,

aumentando así el espacio basal de la misma. El intercambio catiónico y/o intercalación se lo realizó con el siguiente procedimiento:

- Se pesó las cantidades correspondientes de surfactante carboxilato de amino (RM-210) en cada tipo de cloisite según la variación de 1, 5 y 10 CEC (Ver Tabla III).
- Se colocó el surfactante en los vasos de precipitación respectivos de vidrio de 600ml y se lo colocó en el agitador magnético con revoluciones de 600 rpm (Ver Figura 3.8).



FIGURA 3.8. ADICIÓN DE SURFACTANTE A LA MUESTRA Y USO DE AGITADOR MAGNÉTICO DE 3-4 HORAS.

- El tiempo requerido en el agitador magnético fue de 3-4 horas.
- **Secado de nanoarcillas**
 - El secado se lo realizó basándose en los puntos de ebullición de los solventes utilizados; en el caso de la cloisite 30B se la dejó secar a temperatura ambiente por 48 horas. En la cloisite Sódica se realizó el proceso de secado en la estufa a 60° C hasta eliminar por completo el solvente por aproximadamente 24 horas y, la cloisite 20A con temperatura de 80°C por 96 horas.
 - El siguiente paso fue moler la nanoarcilla obtenida ya tratada en un mortero, hasta obtener los sólidos sin residuo de solvente.
 - Finalmente se colocó la muestra en el desecador para eliminar humedad.

3.4.4 Preparación del Método Húmedo con Surfactante Amino Alcohol RM- 420

El proceso de preparación del método húmedo con surfactante amino alcohol, para las cloisites 20A y 30B se basó en la metodología que se usó para el surfactante carboxilato amina RM-210. La diferencia en este método esta dado por la cloisite Na debido a que existe una incompatibilidad entre el amino alcohol que es una molécula neutra y la arcilla que es inorgánica.

- **Disolución de las cloisite 20A y 30B en sus respectivos solventes**
- Para la cloisite 20A se usó solvente xileno y para la cloisite 30B solvente acetona.
- El procedimiento de disolución consistió en colocar 10 gr de nanoarcilla lavada en un vaso de precipitación y mezclarla con la cantidad de solvente requerida (Ver Tabla IV).

- Se colocó la muestra en el agitador magnético por 2 horas, las revoluciones usadas fueron de 600 rpm.
- Las temperaturas se basaron en los puntos de ebullición de cada solvente, en el caso de la nanoarcilla 20A a 60°C, en el caso de la 30B a temperatura ambiente, ya que la temperatura de ebullición de este solvente es baja.
- Para mejorar la dispersión de las moléculas sólidas dentro del líquido a ser mezclado se usó el equipo de ultrasonido por media hora para dichas nanoarcillas.
- **Intercambio catiónico y/o intercalación por medio del surfactante Amino Alcohol RM- 420 en las cloisites 20A y 30B**

El proceso de intercambio catiónico y/o intercalación con el surfactante amino alcohol consiste en intercambiar cationes

de dichas nanoarcillas con los cationes contenidos en el surfactante.

Se realizó el mismo procedimiento de intercambio que con el surfactante carboxilato amina debido a la estructura de las cloisites, ya que al mezclar la disolución de las nanoarcillas con el surfactante, se produce la disociación de las moléculas que facilitaría la intercalación en las placas de silicatos. Este proceso de intercambio catiónico y/o intercalación se detalla en el siguiente procedimiento:

- Se pesaron las cantidades correspondientes del surfactante amino alcohol RM-420. Según sus variaciones a 1, 5 y 10 CEC (Ver Tabla IV).
- Se colocaron las cantidades de surfactante en los vasos de precipitación respectivos para colocarlos en el agitador magnético. El tiempo requerido para la intercalación fue de 3-4 horas.

- **Procedimiento de intercambio Catiónico en la Cloisite**

Na

Debido a que el amino alcohol es un tipo de surfactante neutro y la cloisite sódica que posee cationes de sodio en su espacio interlaminar, es necesario realizar una desprotonación en la molécula del surfactante para que pueda ocurrir el intercambio catiónico y/o intercalación. Es por esta razón que se lo mezcla en un medio ácido (solución de HCl), para que de esta forma la parte amina de la molécula quede cargada positivamente y pueda ocurrir el intercambio catiónico y/o intercalación, obteniendo como resultado de la salida del Na y la entrada del surfactante. Este proceso se detalla en los siguientes pasos:

- Se preparó 1lt de la solución de ácido clorhídrico de concentración 0.01 N. Estas cantidades de ácido clorhídrico varían para 1, 5 y 10 CEC, dado que la capacidad de

intercambio catiónico guarda la relación 1:1 con la concentración (Ver Tabla VI).

- Al obtener la solución de ácido clorhídrico al 0.01N se le agregó la cantidad de surfactante amino alcohol (RM-410) correspondiente según su CEC (Ver Tabla IV).
- Se colocó la muestra en el agitador magnético con temperatura de 60° C y 600 rpm.
- El tiempo de reacción fue monitoreado con el uso de pHmetro en cada variación de 1, 5 y 10 CEC hasta mostrar un pH ácido constante, lo cual tomó aproximadamente 4-5 horas en cada variación de CEC.
- Luego de obtener un pH constante se añadió 10 gr de cloisite Na y se lo colocó en el agitador magnético por 2-3 horas. Fotos relativas a este procedimiento se encuentran en la Figura 3.9.



FIGURA 3.9. MEZCLA DE LA SOLUCIÓN HCl AL 0.01N CON SURFACTANTE AMINO ALCOHOL, MEDICIÓN DE Ph, ADICIÓN DE CLOISITE Na, SECADO DE LA MUESTRA Y MOLIENDA.

- **Secado de nanoarcillas**

- El secado se lo realizó basándose en los puntos de ebullición de los solventes utilizados; en el caso de la cloisite 30B se la dejó secar a temperatura ambiente por 48 horas, la cloisite 20A a temperatura de 80°C por 96 horas y la cloisite Na se realizó el proceso de secado a 70°C por aproximadamente 72 horas.
- El siguiente paso fue moler las nanoarcillas secas, en un mortero hasta obtener los sólidos, sin residuo de solvente.
- Posterior a la obtención de la cloisite Na, fue necesario realizar el procedimiento de purificación de lavado debido a la presencia de iones cloruro al haber agregado ácido clorhídrico para el tratamiento y para esto se realizó el procedimiento descrito en la Figura 3.5.
- Luego del procedimiento de lavado, la cloisite Na fue secada a 70°C por aproximadamente 72 horas, seguido del proceso de moliendo en un mortero hasta la obtención de los sólidos.

TABLA II

Método Seco			
Cloisite	Cantidad Surfactante CA (gr)		
	1 cec	5cec	10cec
Na	0.16833	0.8418	1.6836
20A	0.1738	0.869	1.738
30B	0.1647	0.8235	1.647

**CANTIDADES DE SURFACTANTE CARBOXILATO DE AMINO
USADAS EN EL MÉTODO SECO**

TABLA III

Método Húmedo			
Cloisite	Cantidad Surfactante Carboxilato Amino (gr)		
	1 cec	5cec	10cec
Na	1.6836	8.418	16.836
20A	1.738	8.69	17.38
30B	1.647	8.235	16.47

**CANTIDADES DE SURFACTANTE CARBOXILATO DE AMINO
USADAS EN EL MÉTODO HUMEDO**

TABLA IV

Método Húmedo			
Cloisite	Cantidad Surfactante Amino Alcohol (ml)		
	1 cec	5cec	10cec
Na	0.52	2.62	5.24
20A	0.58	2.9	5.8
30B	0.51	2.55	5.1

CANTIDADES DE SURFACTANTE AMINO ALCOHOL USADAS EN EL MÉTODO HÚMEDO

TABLA V

Método Húmedo	
Cloisite	Solvente (ml)
Na	Metanol = 100 Agua Desionizada = 100
20A	Xileno = 250
30B	Acetona = 253

CANTIDADES DE SOLVENTE USADAS EN EL MÉTODO HUMEDO

TABLA VI

CEC	Cantidades de HCl (ml)	Cantidades de amino alcohol
1	1.1	0.525
5	5.5	2.6224
10	11	5.245

**CANTIDADES DE HCL PARA EL MÉTODO HÚMEDO CON SURFACTANTE
AMINO ALCOHOL EN EL TRATAMIENTO DE LA CLOISITE Na.**

CAPÍTULO 4

4. ANÁLISIS Y RESULTADOS

4.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Esta técnica se utilizó para evaluar el grado de intercambio y/o intercalación del surfactante, presenciando así un aumento en el espacio basal, además permitió elucidar la estructura cristalina de las cloisites.

La XRD se usó para determinar las posiciones, forma e intensidad de las señales correspondientes a los planos de difracción de las partículas laminares. Habitualmente se utilizó como referencia la primera señal de difracción por ser la más intensa y la que determina el espacio interlaminar [32].

En caso de obtenerse una estructura intercalada, la señal correspondiente al primer plano de difracción debería aparecer desplazada a ángulos menores, lo cual estaría relacionado con un incremento de la distancia interlaminar como consecuencia de la

presencia del surfactante, este mismo análisis ocurre en la presencia de un intercambio catiónico [33]. Ahora bien, la XRD únicamente puede detectar el ordenamiento periódico de las laminillas, y resulta necesario completar las medidas con observaciones de los análisis de FTIR, TGA y SEM.

4.1.1 Cloisite Na

4.1.1.1 Método Seco - Carboxilato de Amino

En la Figura 4.1 se muestra la comparación de la arcilla cloisite Na molida y no molida junto con los diferentes tratamientos a 1, 5, y 10 CEC, de carboxilato de amino. Esto confirma que no existió una diferencia tan significativa entre la cloisite Na molida y la no molida.

Como se puede observar en la Tabla VII, hay un pequeño cambio entre la cloisite Na Pura y la tratada a 5 CEC, de a 11.7Å a 12.228Å respectivamente, por lo que a esta concentración se obtiene el mayor incremento de espacio basal. Este resultado puede estar

relacionado con un mayor grado de intercambio de los cationes sódicos por el surfactante.

Si la cadena de carboxilato de amino es extendida, la longitud es aproximadamente de 10.78Å; la longitud del grupo carboxílico y amino es alrededor de 5.52Å y 5.26Å respectivamente. Por lo tanto, la longitud de la estructura molecular del CA es muy pequeña para determinar un aumento significativo en la distancia del espacio basal. El CA se disocia mejor en un ambiente húmedo, por lo que si se trabaja en un ambiente seco, el intercambio catiónico y la formación $\text{NaOO}=\text{C}-\text{R}$ puede ser limitado; por esta razón no hubo mucho intercambio en este método. Este intercambio puede ser monitoreado por medio del FTIR. En el FTIR se puede diferenciar el ión carboxílico del ácido carboxílico. Sin embargo algo de CA pudo haberse absorbido en la superficie de la cloisite Na.

Se observaron picos en los tratamientos a 1, 5 y 10 CEC a 13.2423, 13.8737 y 13.5442Å respectivamente, los cuales indicaron la formación de nuevos compuestos debido al intercambio catiónico, o bien pueden deberse a la asociación de varias moléculas de surfactante que se encuentran en las capas formando estructuras cristalinas.

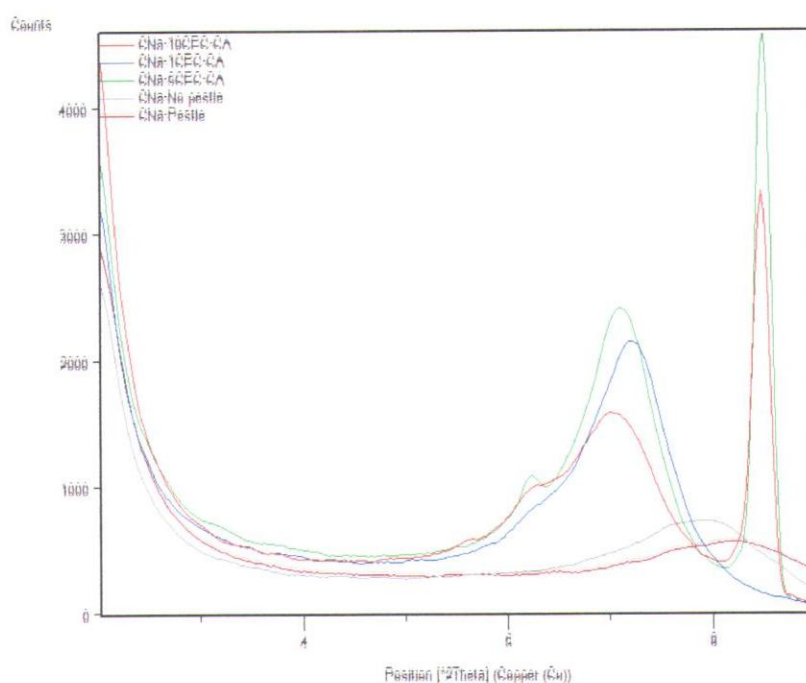


FIGURA 4.1. XRD DE LA CLOISITE Na MOLIDA Y NO MOLIDA, A 1CEC/ 5CEC/10CEC CA (SECO) EN EL RANGO DE 2° A 9° (2 θ)

TABLA VII

	#Peak	d-spacing (Å)	Position 2 (Theta)
CNa	1	11.7008	7.549
CNa-1CEC-CA	1	13.2423	6.5603
	2	12.0498	7.2103
CNa-5CEC-CA	1	13.8737	6.26145
	2	12.2283	7.10495
CNa-10CEC-CA	1	13.5442	6.41391
	2	12.2136	7.11352

ESPACIO BASAL (Å), POSICIÓN 2 θ DE LA CLOISITE Na,
A 1CEC/ 5CEC/ 10CEC CA (SECO)

4.1.1.2 Método Húmedo - Carboxilato de Amino

En la Figura 4.2 se pueden ver los espectros de la cloisite Na y los diferentes tratamientos aplicados en un medio con solvente Metanol a 1, 5 y 10CEC. En dichos espectros se pudo apreciar cómo los picos de difracción aparecen desplazados a ángulos menores. (Ver Tabla VIII).

A diferencia del método seco, en el tratamiento a 10CEC se tiene un aumento en la distancia basal de 13.932Å respecto a 11.7Å de la cloisite Na; resultado que puede deberse al intercambio catiónico del surfactante con el Sodio en la región interlaminar de la nanoarcilla modificada, ya que hubo un desplazamiento a ángulos menores.

Al igual que el método seco, en los tratamientos a 1, 5, y 10 CEC, se observaron picos a 13.1297, 13.9945 y 14.9289Å respectivamente, lo que indicó la formación de nuevos compuestos al realizarse un mayor intercambio catiónico.

En este método se obtuvieron los mejores resultados, puesto que como el CA se disocia mejor en un ambiente húmedo, se apreció un aumento algo significativo en el espacio basal a 10CEC.

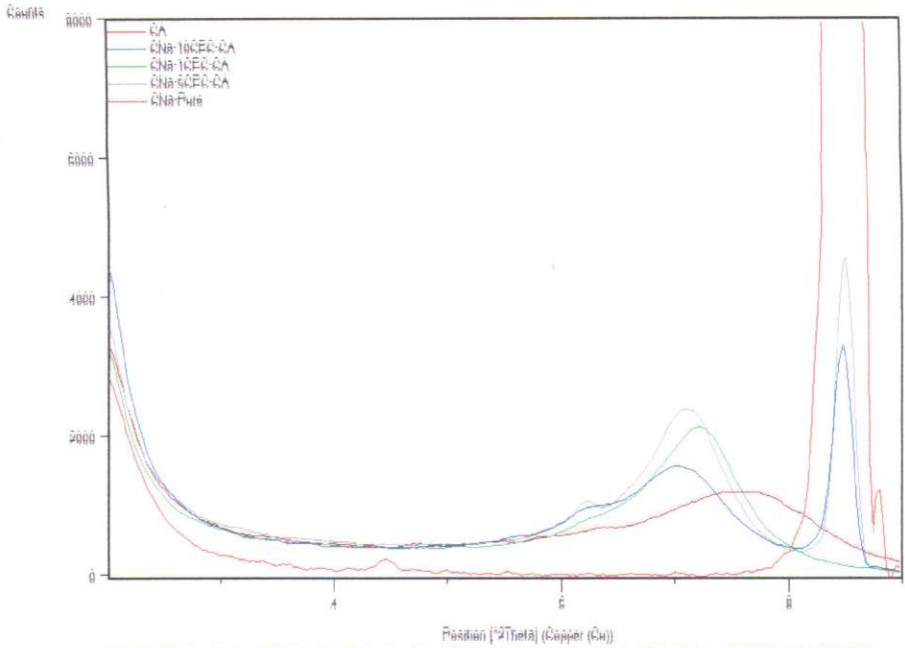


FIGURA 4.2. XRD DE LA CLOISITE Na, A 1 CEC/5 CEC/10 CEC CA (HÚMEDO) EN EL RANGO DE 2° A 9° (2θ)

TABLA VIII

	#Peak	d-spacing (Å)	Position 2 (Theta)
CNa	1	11.7008	7.549
CNa-1CEC-CA	1	13.1297	6.61661
	2	11.9403	7.27656
CNa-5CEC-CA	1	13.9945	6.20733
	2	12.2915	7.06837
CNa-10CEC-CA	1	14.9289	5.81851
	2	13.932	6.23518

ESPACIO BASAL (Å), POSICIÓN 2θ DE LA CLOISITE Na, A 1 CEC / 5CEC / 10 CEC CA (HÚMEDO)

4.1.1.3 Método Húmedo - Amino Alcohol

Con este surfactante sólo se cuenta con el método húmedo, puesto que el amino alcohol es líquido. El amino alcohol fue desprotonado debido a la incompatibilidad del elemento inorgánico (Na) de la cloisite y el componente orgánico del surfactante, por lo que se usó un medio ácido (HCl), pero estos iones tuvieron que ser eliminados al final del tratamiento realizando un lavado. Los análisis del EDX-SEM mostraron que no existieron cloruros.

La Figura 4.3 mostró los patrones de cloisite Na, a 1, 5, y 10CEC amino alcohol donde se observaron los mismos picos de difracción de la cloisite Na pero con un ligero desplazamiento hacia ángulos menores.

Se observó un aumento en el espacio basal en los tratamientos de la nanoarcilla a 12.2268, 12.3640, 12.4057Å a 1, 5 y 10 CEC respectivamente, estos resultados pueden indicar que en el espacio basal inicial

de la cloisite Na pura (11.7Å) y las modificadas, no presentaron mucha diferencia, ya que la molécula del amino alcohol tiene una longitud de 6.8Å que al intercalarse con el sodio, no produjo un aumento significativo en el espacio basal. En este método no hubo intercambio catiónico ya que el análisis de FTIR no presentó formación de nuevos compuestos.

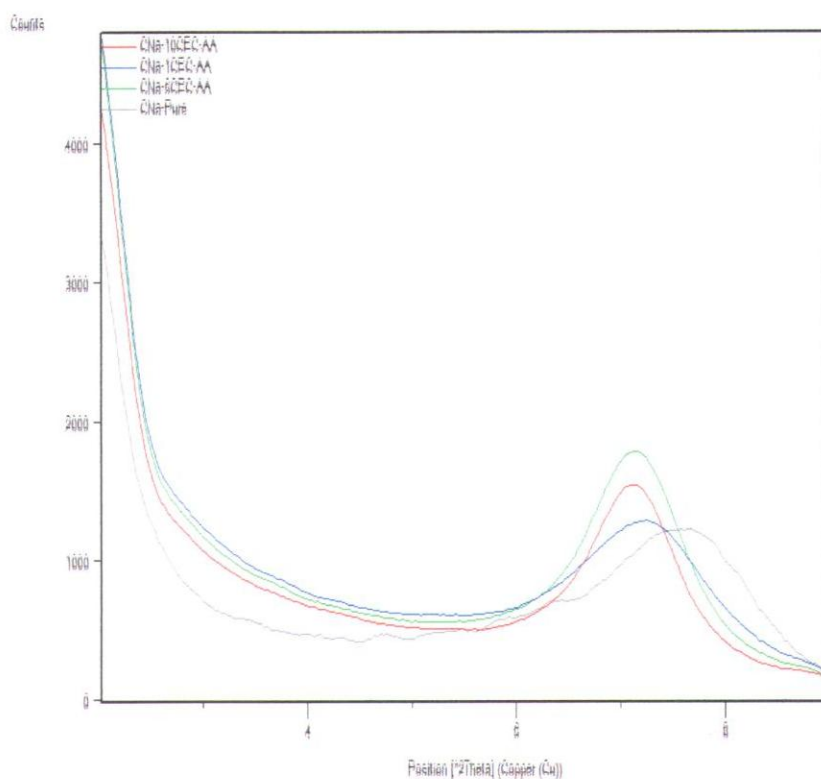


FIGURA 4.3. XRD DE LA CLOISITE Na, A 1CEC / 5CEC / 10CEC AA (HÚMEDO) EN EL RANGO DE 2° A 9° (2θ)

TABLA IX

	#Peak	d-spacing (Å)	Position 2 (Theta)
CNa	1	11.7008	7.549
CNa-1CEC-AA	1	12.2268	7.224
CNa-5CEC-AA	1	12.3640	7.144
CNa-10CEC-AA	1	12.4057	7.120

ESPACIO BASAL (Å), POSICIÓN 2 θ DE LA CLOISITE Na, A
1CEC/ 5 CEC / 10 CEC AA (HÚMEDO)

4.1.2 Cloisite 20A

4.1.2.1 Método Seco - Carboxilato de Amino

Se pudo observar una ligera disminución en el espacio basal en las cloisite 20A tratadas de: 20.48, 20.49, 20.49Å a las concentraciones de 1, 5 y 10 CEC respectivamente debido al tratamiento realizado, estos valores comparados con la cloisite 20A demuestran que no hubo una afinidad significativa.

Sin embargo, en la zona entre $2^\circ(2\theta)$ y $3.5^\circ(2\theta)$ en las cloisites tratadas, se presenci  una interacción entre el carboxilato de amino y la cloisite, debido a que se observo ligeros picos en dicha zona.

Los picos alrededor de los 10Å (Ver Tabla X) se refieren a la estructura del surfactante CA, y su intensidad aumenta a medida que aumenta la concentración.

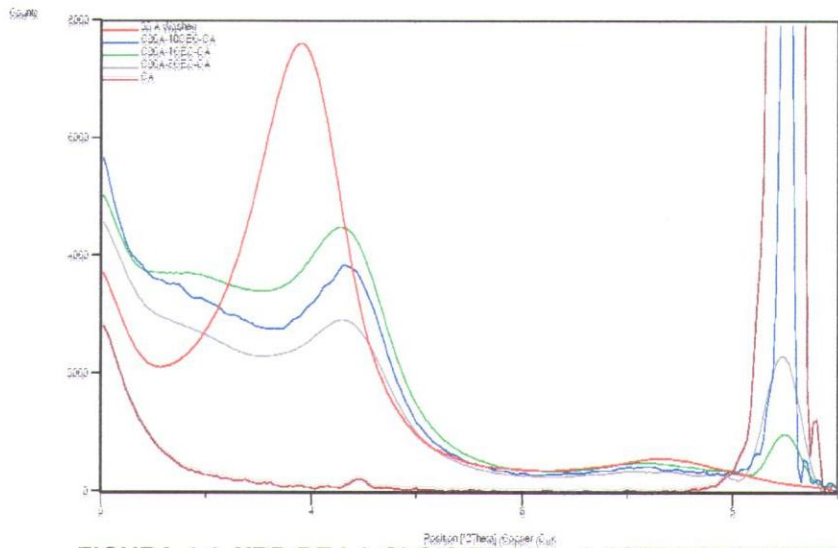


FIGURA 4.4. XRD DE LA CLOISITE 20A, A 1CEC/5CEC/10CEC CA (SECO) EN EL RANGO DE 2° A 9° (2 θ)

TABLA X

	# Peak	d – Spacing (Å)	Position 2 (Theta)
C20A-Washed	1	22,6032	3,903
C20A-1CEC-CA	1	20,4892	4,309
	2	10,3906	8,503
C20A-5CEC-CA	1	20,4930	4,310
	2	10,4228	8,477
C20A-10CEC-CA	1	20,4930	4,310
	2	10,3815	8,510

**ESPACIO BASAL (Å), POSICIÓN 2 θ DE LA CLOISITE 20A
A 1CEC/ 5CEC/ 10 CEC CA (SECO)**

4.1.2.2 Método Húmedo - Carboxilato de Amino

En este tratamiento se observó muy buenos resultados con respecto al incremento del espacio basal de las cloisites tratadas, existió un aumento en las distancias de aproximadamente de 12\AA con respecto a la cloisite 20A de 22.6\AA .

En este tipo de organoarcillas modificadas, es difícil que ocurra un intercambio catiónico debido al tamaño de la molécula orgánica del surfactante con respecto al espacio interlaminar de la cloisite 20A, las cuales son de 10.78\AA y 22.6\AA respectivamente, por lo que los picos desplazados a ángulos menores 34.795 , 34.117 , 33.302\AA a 1, 5 y 10CEC respectivamente, pueden ser debido a una intercalación de varias moléculas de surfactante en el espacio interlaminar de la organoarcilla. (Ver Figura 4.5)

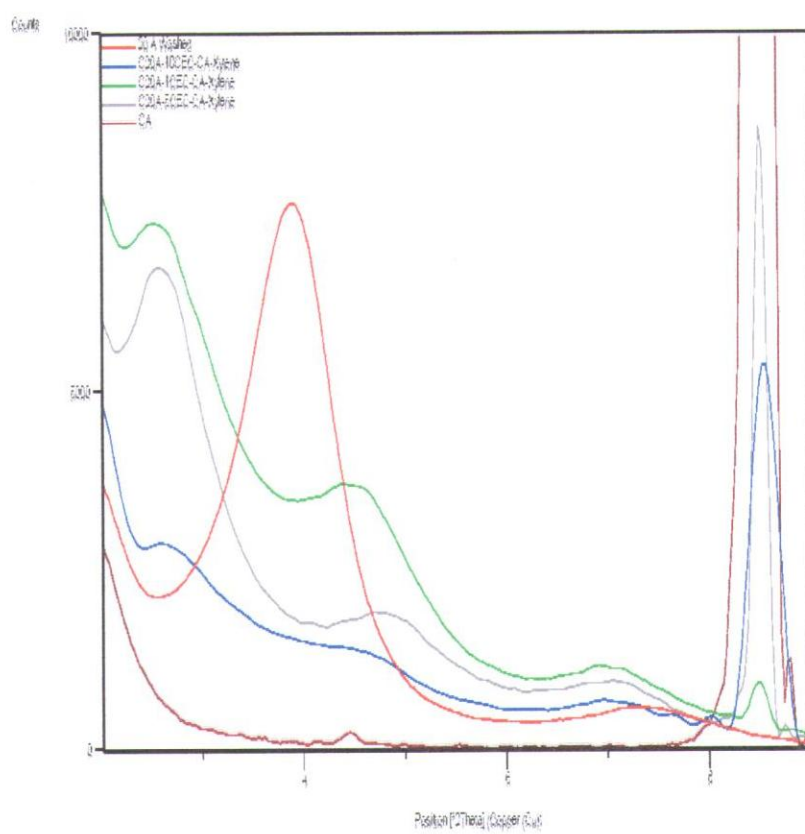


FIGURA 4.5. XRD DE LA CLOISITE 20A, A 1 CEC / 5 CEC / 10 CEC CA (HÚMEDO) EN EL RANGO DE 2° A 9° (2 θ).

TABLA XI

	# Peak	d -Spacing (Å)	Position 2 (Theta)
C20A-Washed	1	22,6032	3,903
C20A-1CEC-CA- Xylene	1	34,795	2,539
	2	19,748	4,475
	3	12,646	6,99
	4	10,415	8,49
C20A-5CEC-CA- Xylene	1	34,117	2,59
	2	18,467	4,785
	3	12,512	7,065
	4	10,39	8,508
C20A-10CEC- CA-Xylene	1	33,302	2,653
	2	18,314	4,825
	3	12,507	7,068
	4	10,33	8,56

ESPACIO BASAL (Å), POSICIÓN 2 θ DE LA CLOSITE 20A
A 1CEC/ 5CEC/ 10 CEC CA (HÚMEDO)

4.1.2.3 Método Húmedo - Amino Alcohol

En el tratamiento realizado con el amino alcohol se observó un ligero aumento en el espacio basal de las organoarcillas tratadas, los valores obtenidos fueron 23.369, 24.848, 29.598Å a 1, 5, y 10 CEC respectivamente.

Ese aumento se pudo deber a una intercalación del surfactante con la cloisite. Se notó un menor aumento del espacio basal en comparación con el método con carboxilato de amino debido al tamaño de la molécula de amino alcohol, el cual es 6.8Å. Este aumento mostró que existió una interacción entre el alquilamonio de la cloisite 20A y el AA. (Ver Figura 4.6)

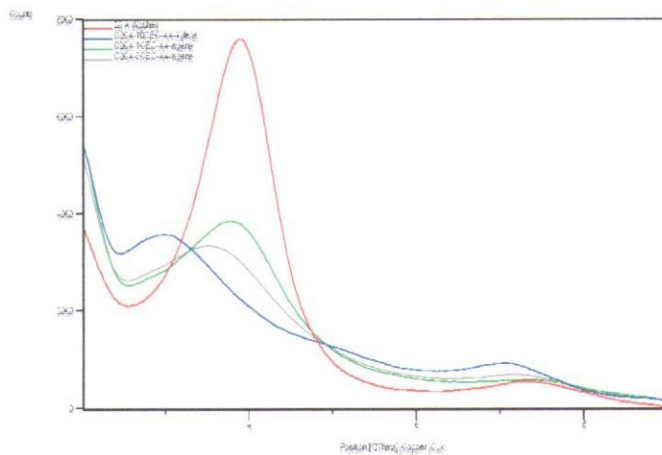


FIGURA 4.6. XRD DE LA CLOISITE 20A, A 1 CEC / 5 CEC / 10 CEC AA (HÚMEDO) EN EL RANGO DE 2° A 9° (2 θ)

TABLA XII

	# Peak	d – Spacing (Å)	Position 2 (Theta)
C20A-Washed	1	22,6032	3,903
C20A-1CEC-AA- Xylene	1	23,369	3,781
	2	11,756	7,52
C20A-5CEC-AA- Xylene	1	24,848	3,556
	2	12,996	7,363
C20A-10CEC-AA- Xylene	1	29,598	2,985
	2	12,9392	7,134

**ESPACIO BASAL (Å), POSICIÓN 2 θ DE LA CLOISITE 20A
A 1CEC/ 5CEC/ 10 CEC AA (HÚMEDO)**

4.1.3 Cloisite 30B

4.1.3.1 Método Seco - Carboxilato de Amino

Al comparar el espectro de la cloisite 30B de 17.25Å con los espectros a 1, 5 y 10 CEC (Ver Figura 4.7) se observó cómo en estos aparecen alrededor del mismo ángulo pero con una intensidad inferior, lo que nos estaría indicando que no se ha alterado la estructura cristalina de las partículas al mezclarlas con el surfactante CA donde se mostraron picos de 17.24, 17.27, 17.20Å al ser tratadas al 1, 5, y 10 CEC respectivamente.

Los picos alrededor del ángulo $8.54^\circ(2\theta)$ pertenecen a la estructura cristalina del surfactante CA, indicando la presencia de este a 1, 5 y 10 CEC. Ya que no hubo variación en la estructura de la cloisite, se puede decir que no hubo interacción entre el alquilamonio de la cloisite 30B y el carboxilato de amina.

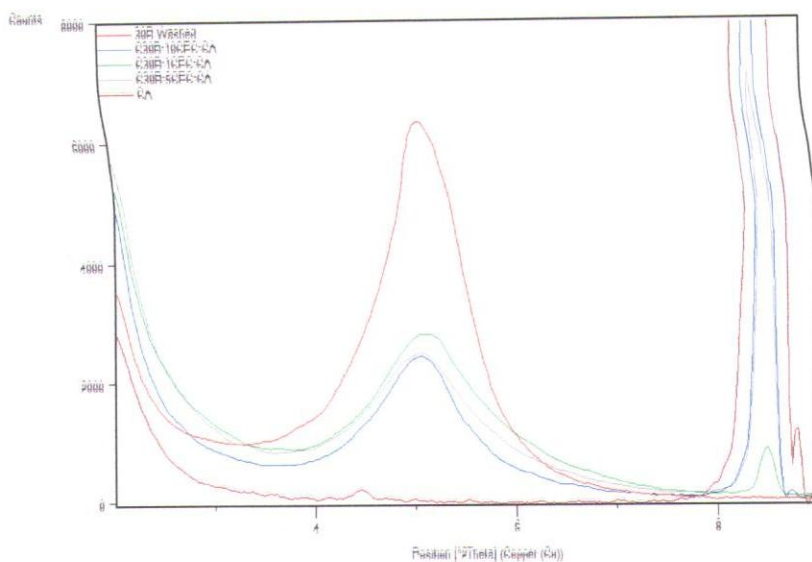


FIGURA 4.7. XRD DE LA CLOISITE 30B, A 1CEC/5CEC/10CEC CA (SECO) EN EL RANGO DE 2° A 9° (2 θ)

TABLA XIII

	#Peak	d-spacing (Å)	Position 2 (Theta)
C30B-Washed	1	17.25	5.116
C30B-1 cec-CA	1	17.2478	5.264
	2	10.3860	8.548
C30B-5cec-CA	1	17.2749	5.453
	2	10.4260	8.548
C30B-10cec-CA	1	17.2014	5.352
	2	10.4160	8.548

ESPACIO BASAL (Å), POSICIÓN 2 θ DE LA CLOSITE 30B, A 1CEC/ 5CEC/ 10CEC CA (SECO)

4.1.3.2 Método Húmedo - Carboxilato de Amino

Con la cloisite 30B se usó el disolvente acetona para dispersar los surfactantes carboxilato de amina y el amino alcohol.

En la Figura 4.8 se pudo apreciar un ligero ensanchamiento de los picos en las cloisites tratadas. Estos ensanchamientos podrían ser consecuencia de una menor perfección cristalina, resultado de las modificaciones estructurales provocadas por el surfactante y las condiciones de obtención. Las cloisites 30B tratadas a 1, 5 y 10 CEC mostraron picos de 17.47, 17.89 y 17.23Å respectivamente, en comparación con la cloisite 30B (17.25 Å). Se formaron otros picos desplazados hacia ángulos mayores lo que podría significar una interacción entre las moléculas de la cloisite 30B y el carboxilato de amino en medio húmedo; mostrando así el pico más alto alrededor de 17.89Å, a pesar de que no existió un aumento significativo en el espacio basal.

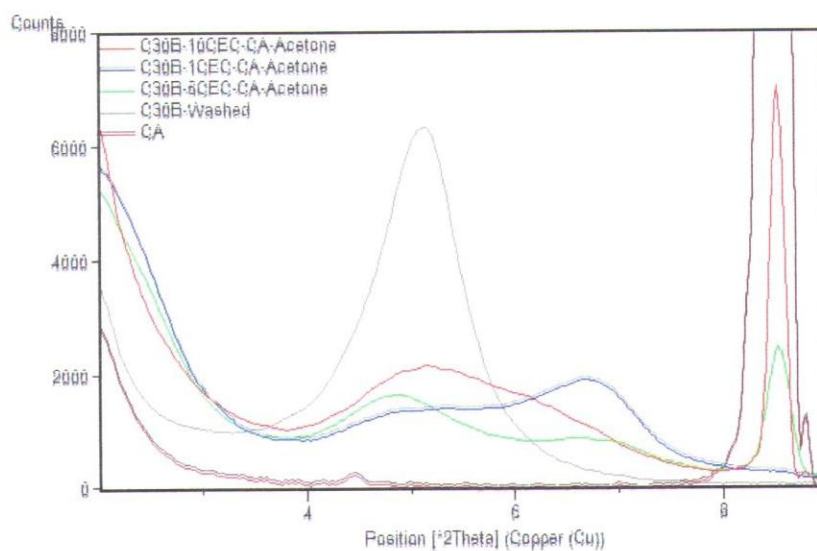


FIGURA 4.8. XRD DE LA CLOISITE 30B, A 1CEC/ 5CEC/ 10CEC CA (HÚMEDO) EN EL RANGO DE 2° A 9° (2θ)

TABLA XIV

	#Peak	d-spacing (Å)	Position 2 (Theta)
C30B-Washed	1	17.25	5.116
C30B-1 cec-CA	1	17.476	5.0297
	2	12.862	6.7547
C30B-5 cec-CA	1	17.892	4.8531
	2	12.9808	6.69257

ESPACIO BASAL (Å), POSICIÓN 2θ DE LA CLOISITE 30B, A 1CEC/ 5CEC/ 10CEC CA (HÚMEDO)

4.1.3.3 Método Húmedo - Amino Alcohol

Se pudo observar que en los tratamientos a 1 y 10 CEC ocurrió un ensanchamiento y disminución de intensidad, con respecto a la cloisite 30B (17.25Å), mostrando picos de 17.28Å y 17.02Å respectivamente. Se presenciaron también picos desplazados hacia la derecha, como es el caso a 5CEC (12.46Å) y 10CEC (12.25Å). Una posible causa de la aparición de estos picos en ángulos mayores, variación de intensidad y ensanchamiento, podría ser a la interacción adicional de los enlaces propios de la cloisite 30B y las moléculas del surfactante AA (Ver Figura 4.9 y Tabla XV).

Estos resultados nos permiten establecer una primera hipótesis sobre las cloisites tratadas con los surfactantes. Estos cambios estructurales son reflejados en el FTIR.

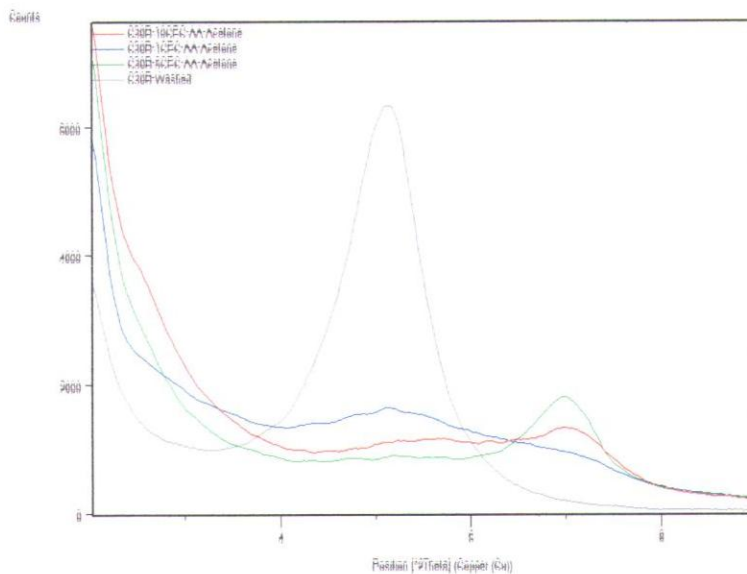


FIGURA 4.9. XRD DE LA CLOISITE 30B, A 1CEC/ 5CEC/ 10CEC AA (HÚMEDO) EN EL RANGO DE 2° A 9° (2 θ)

TABLA XV

	#Peak	d-spacing (Å)	Position 2 (Theta)
C30B-Washed	1	17.25	5.116
C30B-1 cec-AA	1	17.2838	5.03097
	2	12.2181	7.11091
C30B-5 cec-AA	1	-	5.14711
	2	12.4637	6.97059
C30B-10 cec-AA	1	17.0277	5.71766
	2	12.257	7.08829

ESPACIO BASAL (Å), POSICIÓN 2 θ DE LA CLOISITE 30B, A 1CEC/ 5CEC/ 10CEC AA (HÚMEDO)

4.2 Análisis de Termogravimetría (TGA)

Esta técnica se utilizó para conocer la variación de descomposición de las cloisites en función de la temperatura, estas variaciones de temperaturas indican si ha ocurrido o no una intercalación y/o intercambio catiónico del surfactante, debido a que, al ocurrir un aumento de temperatura, indicaría que le tomó más tiempo descomponerse ya que se encuentra dentro del espacio interlaminar de la organoarcilla [32].

Aunque la descomposición térmica de las organoarcillas dependen en gran medida de la naturaleza de los cationes interlaminares, así como de las condiciones experimentales, de forma general, tiene lugar en cuatro fases:

- (1) Pérdida del agua físicamente adsorbida en la superficie exterior de los cristales (agua libre - humedad)
- (2) Pérdida del agua presente en el espacio interlaminar
- (3) Descomposición del surfactante
- (4) Descomposición del agua estructural (deshidroxilación de las láminas) [33].

4.2.1 Cloisite Na

4.2.1.1 Método Seco - Carboxilato de Amino

En la Figura 4.10 se observa la termogravimetría de la cloisite Na pura, donde contienen las diferentes fases de descomposición de la nanoarcilla. A 92.06°C se tiene la descomposición del agua libre de la arcilla; a 673.05°C se tiene la deshidroxilación o agua estructural.

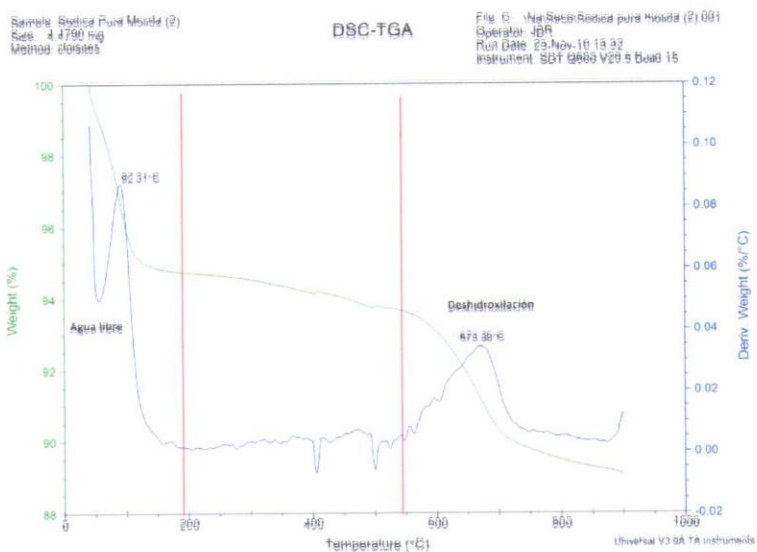


FIGURA 4.10. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE Na.

Las Figuras 4.11 y 4.12, muestran la termogravimetría del CA y de la cloisite Na Pura, y los tratamientos a 1, 5 y 10 CEC. A 168°C se tiene la temperatura de fusión y alrededor de 243°C la de descomposición del CA (Ver Apéndice A6). Los picos entre 60°C -100°C que se aprecian en los tratamientos de 1 y 5 CEC, están más relacionados al agua libre de la cloisite Na.

Se pudieron observar unos picos de temperatura a 229.87, 264,45 y 238,13°C en el tratamiento de 1, 5 y 10 CEC respectivamente; estos picos corresponden a la temperatura de descomposición del surfactante. En el tratamiento a 1 y 10CEC algo de CA se absorbió físicamente en la superficie externa, debido a que la temperatura es menor en comparación a la de descomposición de CA (temperatura a/o alrededor a 243°C). Mientras que en el caso de 5CEC se absorbió CA en la nanoarcilla, pues se tiene una temperatura mayor a la de descomposición del CA.

Junto al pico del surfactante se encuentra otro pico entre 350 y 450°C en los tres tratamientos, éstos no aparecen en la curva del CA, debido a que parte del CA reacciona con el Na formándose el intercambio catiónico; y como la molécula del CA es pequeña, pudo interactuar dentro de las capas (observado en el FTIR hay un pequeño cambio en el número de longitud de onda de los óxidos de Al, Mg y Fe en los diferentes tratamientos. También, se observó un cambio significativo en la longitud de onda del grupo Si-O. Esto sustentó la aparición del primer pico en los análisis del XRD, el cual indicó la formación de nuevos compuestos (Ver Figura 4.1).

A 1CEC (667.21°C) se tuvo la deshidroxilación de la cloisite. En el tratamiento a 5 y 10 CEC no aparece debido a que, cuando se incrementa la concentración de las especies orgánicas (surfactantes), la molécula se vuelve más hidrofóbica.

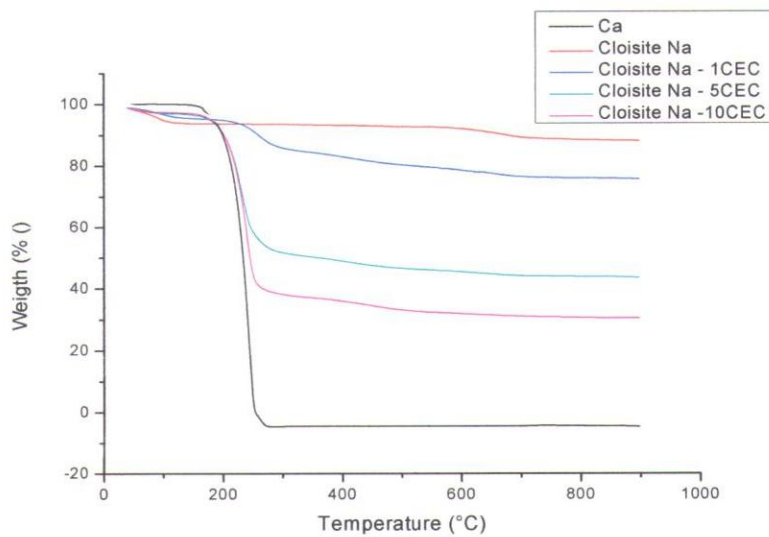


FIGURA 4.11. CURVAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE Na, A 1CEC / 5CEC / 10CEC CA (SECO)

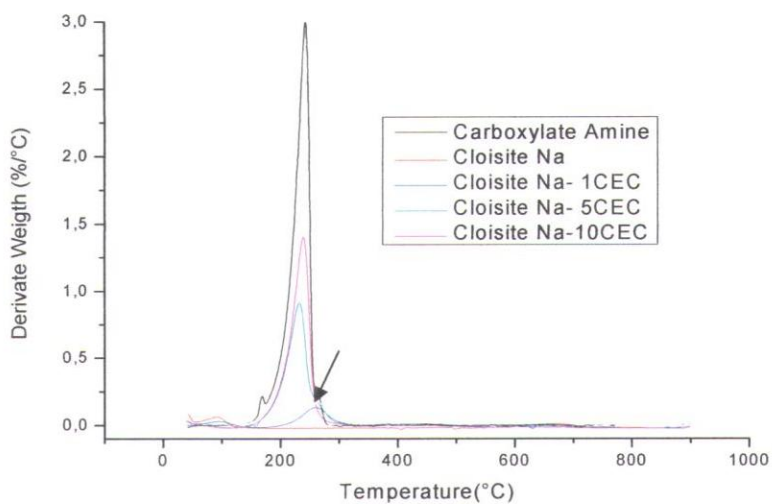


FIGURA 4.12. DERIVADAS DE LAS CURVAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE Na, A 1CEC / 5CEC / 10CEC CA (SECO)

4.2.1.2 Método Húmedo - Carboxilato de Amino

Se realizó el análisis termogravimétrico a la cloisite Na más el solvente Metanol (Ver Apéndice A7), donde se pudo observar que hubo una diferencia no significativa con respecto a la cloisite Na pura.

Al igual que en los análisis de XRD, los resultados obtenidos en este método húmedo son similares al seco. El primer pico que se tiene en la cloisite Na a 1CEC y 5CEC, se encuentra a una temperatura de 96.92°C y 85.28°C respectivamente y corresponde a la descomposición del agua libre de la organoarcilla. El tratamiento a 10 CEC no presenta picos menores a 100°C, puesto que como se cuenta con una mayor concentración de modificador orgánico (surfactante), la molécula se vuelve hidrofóbica.

El segundo y tercer pico que se observa en cada uno de los tratamientos, corresponde al surfactante. En el

segundo pico tenemos la temperatura a la que se encuentra la descomposición del surfactante puro o, que se encuentra en exceso y que se aloja en la superficie y, en el tercero el surfactante que se ha intercambiado con los cationes de la cloisite. (Ver Figuras 4.13 y 4.14).

El tratamiento a 10CEC presentó el mayor espacio basal en el análisis XRD (Ver Figura 4.2), lo que coincide con el mayor aumento de temperatura de descomposición (448.40°C) en este análisis, puesto que se pudo haber realizado un mayor intercambio entre el CA y la cloisite Na.

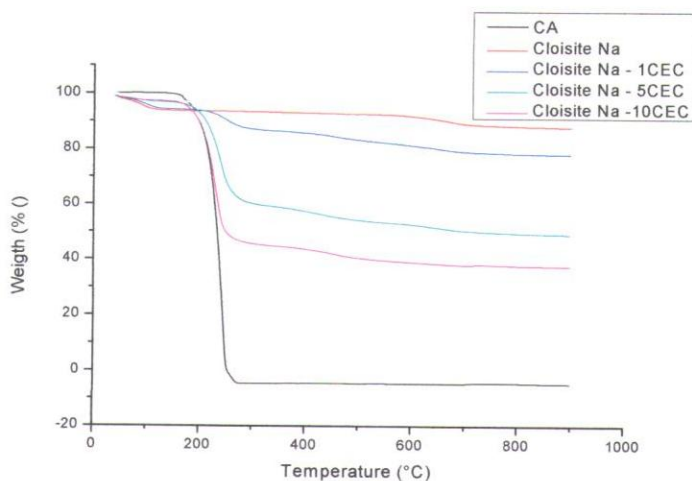


FIGURA 4.13. CURVAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE Na, A 1CEC / 5CEC / 10CEC CA (HÚMEDO)

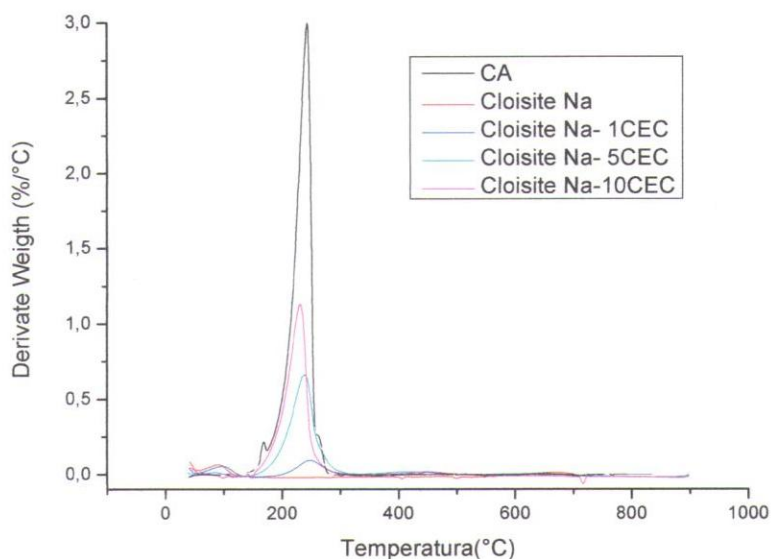


FIGURA 4.14. DERIVADAS DE LAS CURVAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE Na, A 1CEC / 5CEC / 10CEC CA (HÚMEDO)

4.2.1.3 Método Húmedo - Amino Alcohol

La termogravimetría de los tratamientos a 1, 5 y 10 CEC tiene resultados similares entre cada una de las concentraciones. Esto se debe a que como el amino alcohol es una molécula pequeña no produce un aumento significativo en el espacio basal, tal como se pudo observar en el análisis XRD de este método.

Los primeros picos de las cloisites tratadas, se los pudo observar en 1, 5 y 10CEC, a 107.01°C, 103.13°C y 103.90°C respectivamente, y corresponden a la descomposición del agua del espacio interlaminar, esto se debe al agua formada por los grupos OH del AA.

Seguido del primer pico, en los tratamientos de 1, 5 y 10 CEC, se presenta la fase de descomposición de amino alcohol, mostrando dos picos que se encuentran en los rangos de 315 a 407°C, esto se puede deducir debido a que en la termogravimetría de la cloisite Na pura no presenta esos picos.

El cuarto pico observado en los tres tratamientos, se encuentra en un rango de 580 a 610°C, que corresponde a la deshidroxilación de la organoarcilla. (Ver Figuras 4.15 y 4.16).

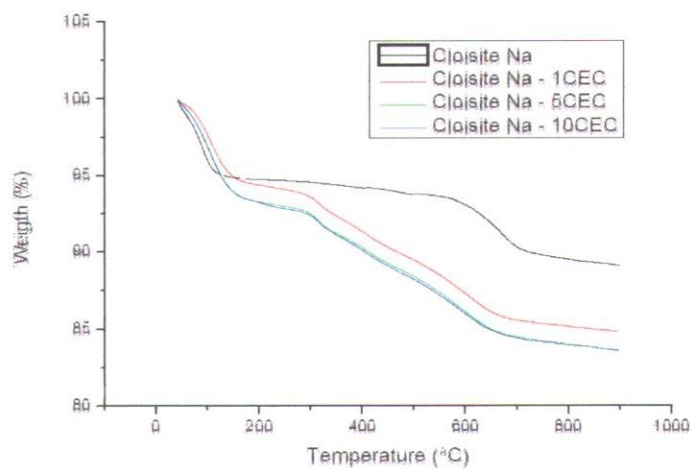


FIGURA 4.15. CURVAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE Na, A 1CEC / 5CEC / 10CEC AA (HUMEDO).

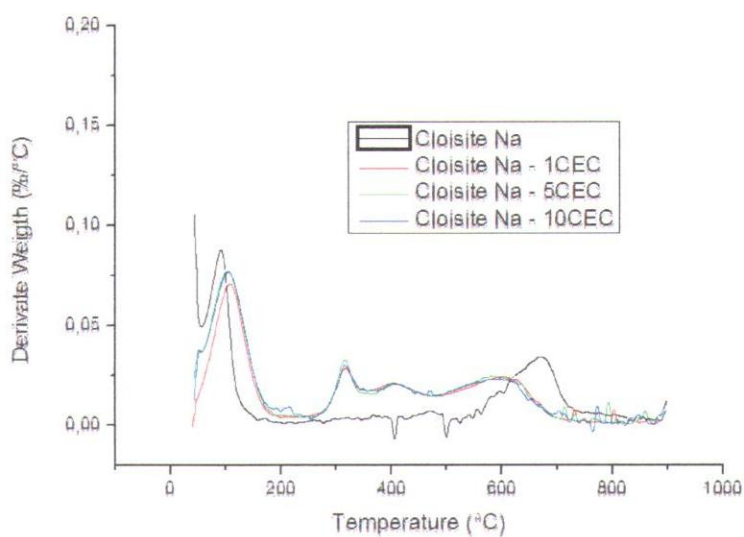


FIGURA 4.16. DERIVADAS DE LAS CURVAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE Na, A 1CEC/ 5CEC / 10CEC AA (HUMEDO).

4.2.2 Cloisite 20A

4.2.2.1 Método Seco - Carboxilato de Amino

En la Figura 4.17 podemos observar que la cloisite 20A se descompone a la temperatura alrededor de 341.58°C , esto debido al surfactante que es propio de la organoarcilla (surfactante inicial). A la temperatura de 613.25°C se presencia la deshidroxilación o la descomposición del agua estructural, que es la que se encuentra dentro la estructura de la nanoarcilla.

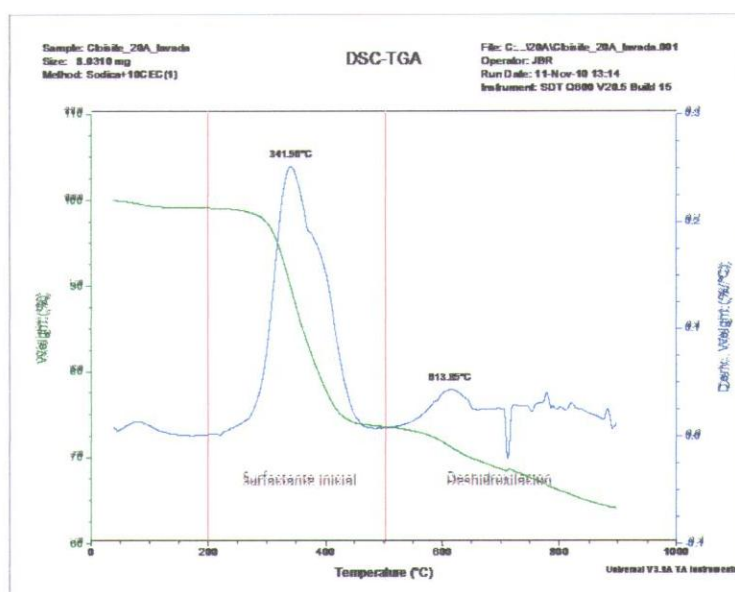


FIGURA 4.17. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE 20A

En el tratamiento aplicado a las cloisites podemos observar que a 1 CEC la cloisite terminó de descomponerse a cerca de 356.74°C , de manera similar se observó que a 5 y 10 CEC que existió un incremento en la temperatura de descomposición (Ver Figura 4.18).

En la Figura 4.19 se observa un movimiento de los picos indicando un aumento en la temperatura para la descomposición de la cloisite 20A (Ver Apéndice A2).

Picos entre 200°C y 300°C se debieron al surfactante CA que se encuentra en la superficie de la cloisite. Valores entre 300°C y 500°C se deben a los surfactantes dentro de las capas los cuales pueden ser el carboxilato de amino intercalado y el surfactante propio de las organoarcillas. A temperaturas mayores a 600°C ocurre una deshidroxilación de las láminas de las cloisite.

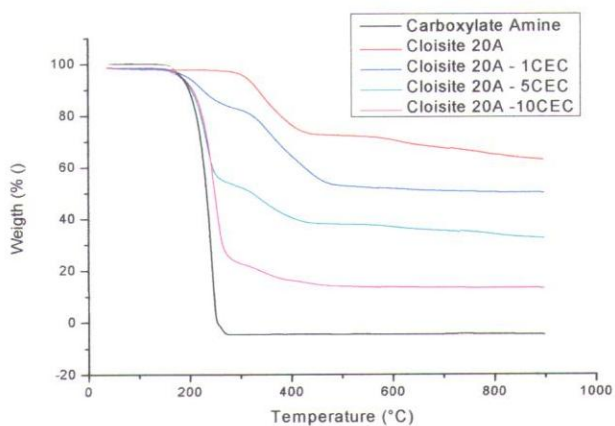


FIGURA 4.18. CURVAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE 20A, A 1CEC/ 5CEC/ 10CEC CA (SECO)

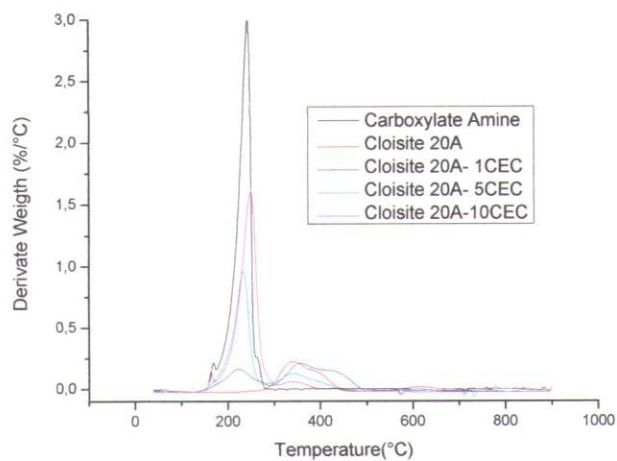


FIGURA 4.19 DERIVADAS DE LAS CURVAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE 20A, A 1CEC/ 5CEC/ 10CEC CA (SECO)

4.2.2.2 Método Húmedo - Carboxilato de Amino

Se realizó el análisis termogravimétrico a la cloisite 20A más solvente (Ver Apéndice A8), ya que al mezclarlas con xileno existió un aumento de temperatura de 341.56°C a 351.04°C y la aparición de un segundo pico a 428.84°C.

En la Figura 4.20 se observó un aumento en las temperaturas de descomposición de las organoarcillas tratadas a 1, 5 y 10 CEC en comparación a la cloisite 20A.

En el tratamiento aplicado se pudo observar que a 1 CEC la cloisite termina de descomponerse a cerca de 362.43°C en comparación a la nanoarcilla 20^a, la cual se descompone a 341.56°C. A 5 y 10 CEC existe un incremento en la temperatura de 359.58°C y 352.94°C.

En el método húmedo se aprecia la aparición de un segundo pico, esto nos puede indicar un tipo de intercalación debido al tratamiento realizado. Según los datos obtenidos se pudo corroborar la información del análisis XRD en la cual a 1 CEC se obtuvieron los mejores resultados (Ver Figura 4.21).

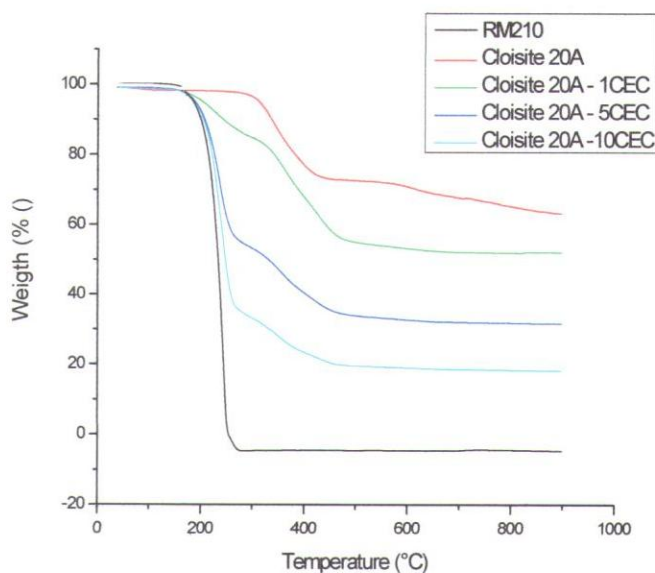


FIGURA 4.20. CURVAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE 20A, A 1CEC/ 5CEC/ 10CEC CA (HUMEDO)

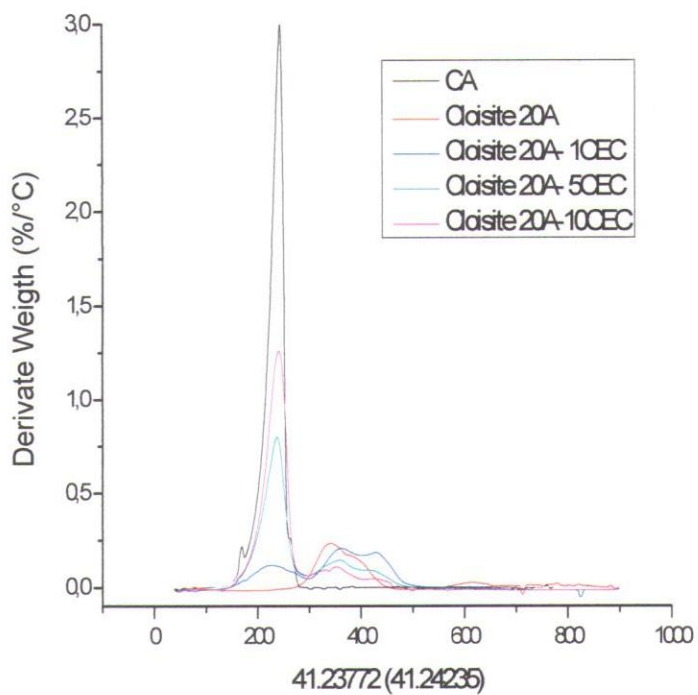


FIGURA 4.21. DERIVADAS DE LAS CURVAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE 20A, A 1CEC/ 5CEC/ 10CEC CA (HUMEDO)

4.2.2.3 Método Húmedo - Amino Alcohol

En la Figura 4.22 se pudo observar un aumento ligero en la temperatura de descomposición de la nanoarcilla tratada a las distintas concentraciones (Ver Apéndice A3).

A diferencia del método húmedo con carboxilato de amino y el amino alcohol, se obtuvo un mejor resultado a una concentración de 10 CEC aumentando la temperatura de descomposición de 341.56°C a 355.09°C. Las temperaturas obtenidas a 1 y 5 CEC fueron 350.79 °C y 354.84 °C respectivamente.

Con los datos obtenidos se pudo interpretar la existencia de una intercalación del amino alcohol en el espacio interlaminaar (Ver Figura 4.23).

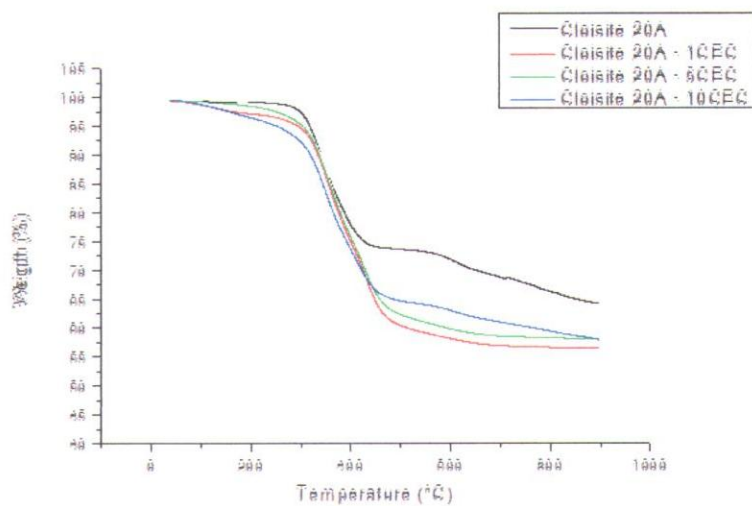


FIGURA 4.22. CURVAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE 20A, A 1CEC/ 5CEC/ 10CEC AA (HUMEDO)

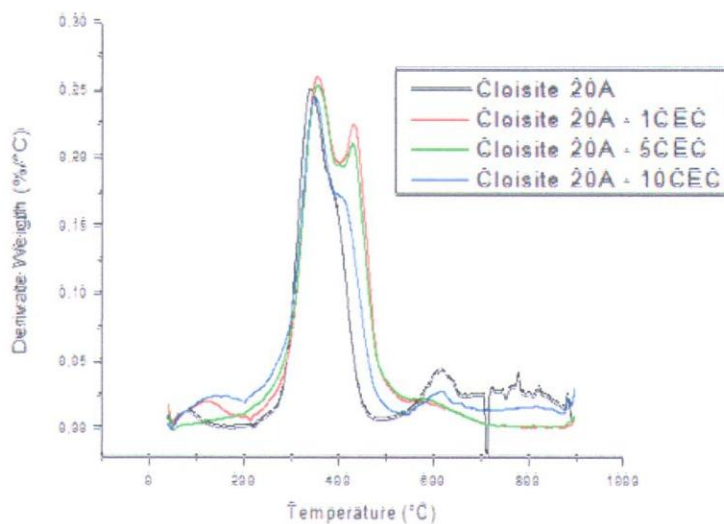


FIGURA 4.23. DERIVADAS DE LAS CURVAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE ÑA CLOISITE 20A, A 1CEC/ 5CEC/ 10CEC AA (HUMEDO)

4.2.3 Cloisite 30B

4.2.3.1 Método Seco - Carboxilato de Amino

En las Figura 4.24 se observa que se obtuvo la descomposición térmica de la cloisite 30B a alrededor de 93°C que indicó el agua libre o humedad de la nanoarcilla. Luego en el rango de las temperaturas de 250°C y 500°C que indicó la descomposición del surfactante orgánico inicial mostrando dos picos a 313.08°C y 397.50°C. La segunda fase correspondió a la deshidroxilación de las láminas entre 450°C y 650°C.

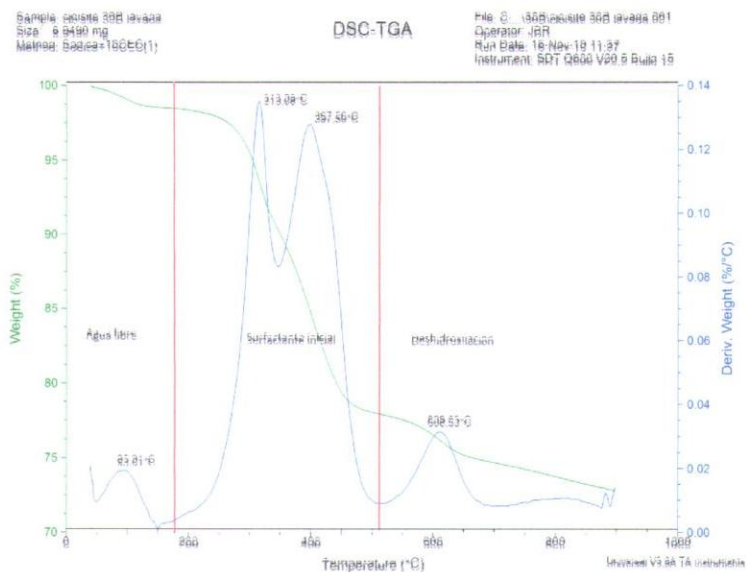


FIGURA 4.24. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE 30B

En las Figuras 4.25 y 4.26 se observa los tratamientos a 1, 5 y 10 CEC que presentaron un primer pico alrededor de 243°C, el cual pertenece al surfactante CA (Ver Apéndice A6), el cual no ha sufrido un aumento de temperatura al realizarse los tratamientos, lo que indicó que se encuentran en la superficie de las capas de la cloisite, siendo las temperaturas de 212.61, 242.79 y 235.03°C respectivamente.

En la fase de descomposición del surfactante inicial de la cloisite 30B, se encontró que los picos se desplazan hacia la izquierda disminuyendo así su temperatura a medida que aumenta la cantidad de surfactante; lo que indicó que no ha ocurrido una intercalación por parte del surfactante CA. Estos datos coinciden con el XRD del método húmedo en el cual disminuye la intensidad de los picos.

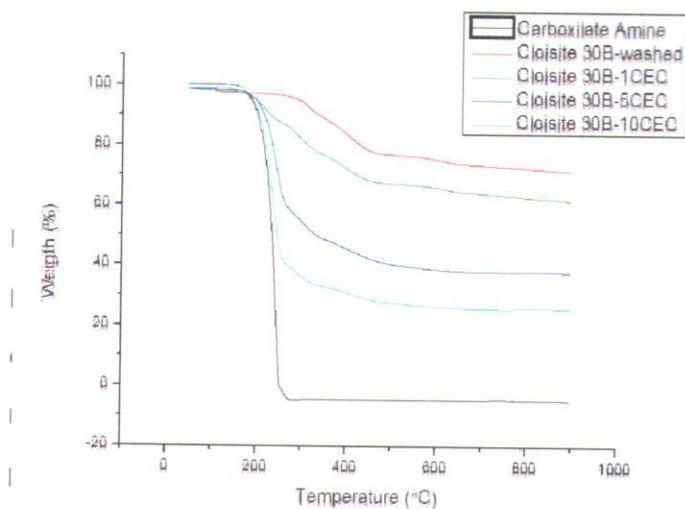


FIGURA 4.25. CURVAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE 30B, A 1CEC/ 5CEC/ 10CEC CA (SECO)

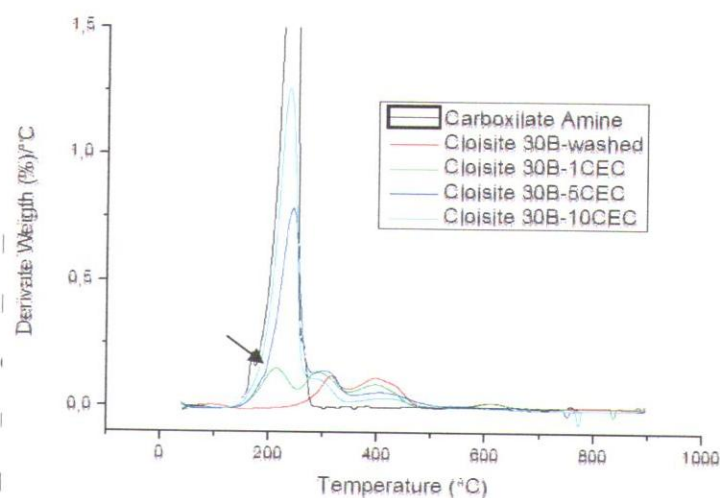


FIGURA 4.26. DERIVADAS DE LAS CURVAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE 30B, A 1CEC/ 5CEC/ 10CEC CA (SECO)

4.2.3.2 Método Húmedo - Carboxilato de Amino

Se realizó el análisis termogravimétrico a la cloisite 30B más el solvente acetona (Ver Apéndice A9) en la cual ocurrió un aumento de temperatura en el rango de la descomposición del surfactante inicial de (313.08°C - 397.50°C) a (317.48°C – 412.77°C), lo cual puede indicar que en medio húmedo se produjo una mayor interacción con la nanoarcilla 30B.

En la Figura 4.27 y 4.28 se observó que el primer pico intenso corresponde al surfactante CA (243°C). Las cloisites tratadas a 1 y 5 CEC disminuyeron con respecto a esta temperatura, 221.06°C y 235.03°C respectivamente, mostrando así que parte del surfactante se encuentra en los exteriores. Los dos picos correspondientes a la fase de descomposición del surfactante inicial de la cloisite 30B en el rango de 250°C y 450°C a 1 y 5CEC, mostraron una

disminución de temperaturas en el primer pico y un aumento en el segundo pico (Ver Tabla XVI); esto coincide con el XRD ya que en este existe un ligero desplazamiento hacia ángulos menores (mostrando ligero aumento en espacio basal) y la aparición de picos en ángulos mayores. Esto podría indicar que al interactuar las moléculas de la cloisite 30B con el surfactante CA, provocó una intercalación parcial teniendo el mejor resultado a 5CEC con una temperatura de 417.37°C y un ligero aumento del espacio basal. Debido a que las moléculas de CA son pequeñas, tuvieron la facilidad de interactuar en un medio húmedo.

TABLA XVI

Fase de descomposición del Surfactante inicial		
C30B	313.08 °C	397.50 °C
C30B-1CEC	300.98 °C	415.81 °C
C30B-5CEC	301.76 °C	417.37 °C

TEMPERATURAS DE DESCOMPOSICION SURFACTANTE INICIAL DE LA CLOISITE 30B, A 1CEC/ 5CEC CA (HÚMEDO)

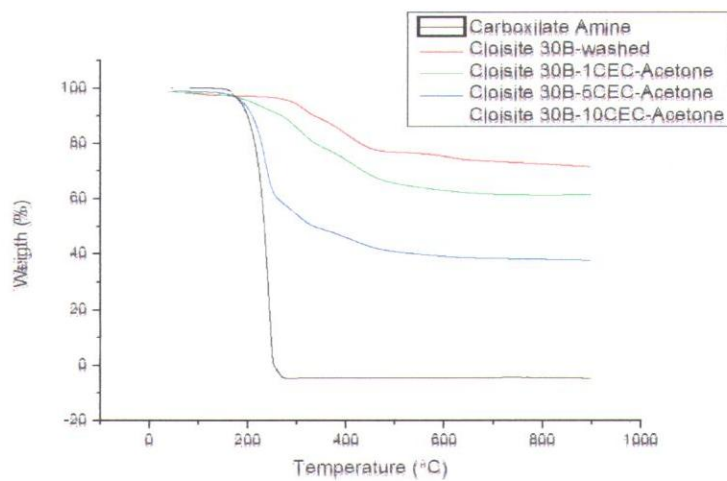


FIGURA 4.27. CURVAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE 30B, A 1CEC/ 5CEC/ 10CEC CA (HUMEDO)

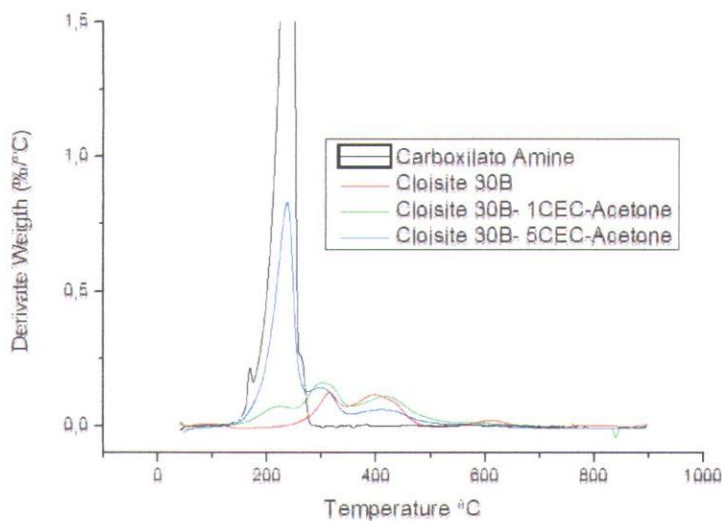


FIGURA 4.28. DERIVADAS DE LAS CURVAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE 30B, A 1CEC/ 5CEC/ 10CEC CA (HUMEDO)

4.2.3.3 Método Húmedo - Amino Alcohol

En la Figura 4.29 y 4.30 se observaron picos a 178.39, 164.42 y 168.30°C a 1, 5 y 10 CEC respectivamente pertenecientes a la pérdida de agua del espacio interlaminar. Donde la cloisite 30B no los presenta, lo que significa que estos picos podrían haberse formado debido a la interacción del OH del grupo carboxilo y los OH propios de la cloisite 30B formando puentes de hidrógenos, estos ligeros cambios estructurales son observados en el análisis de FTIR.

En la fase correspondiente a la descomposición del surfactante inicial de la cloisite 30B, se observó un ligero aumento en el segundo pico de este (Ver Tabla XVII) lo que indicó que moléculas del surfactante AA se han introducido en el espacio interlaminar de la cloisite, siendo esta intercalación menor que en el método húmedo, ya que las temperaturas con el CA son mayores a las del método con AA. Esto pudo ser

debido a que la molécula AA (6.80Å) es de menor tamaño con respecto a la de CA (10.78Å), por lo que no logro mayor afinidad en este método.

El análisis de XRD lo complementa, ya que muestra aumento no tan significativo en el espacio basal a 1 CEC.

TABLA XVII

Fase de descomposición del Surfactante inicial		
C30B	313.08 °C	397.50 °C
C30B-1CEC	309.52 °C	404.18 °C
C30B-5CEC	306.41 °C	403.49 °C

TEMPERATURAS DE DESCOMPOSICION SURFACTANTE INICIAL DE LA CLOISITE 30B, 1CEC/ 5CEC AA (HÚMEDO)

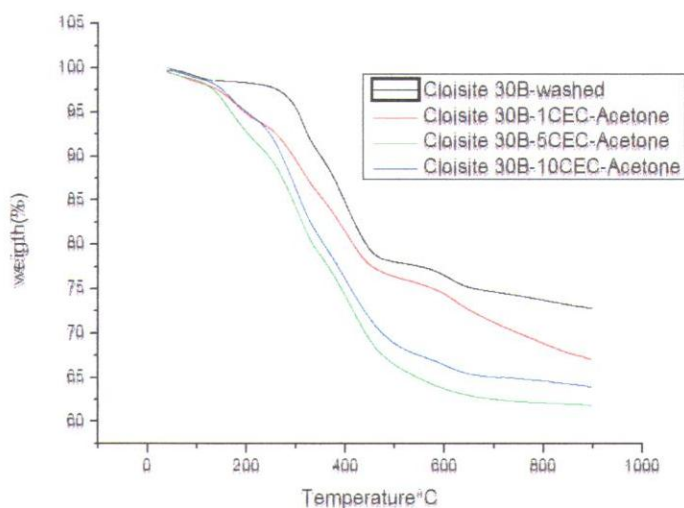


FIGURA 4.29. CURVAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE 30B, A 1CEC/ 5CEC/ 10CEC AA (HUMEDO)

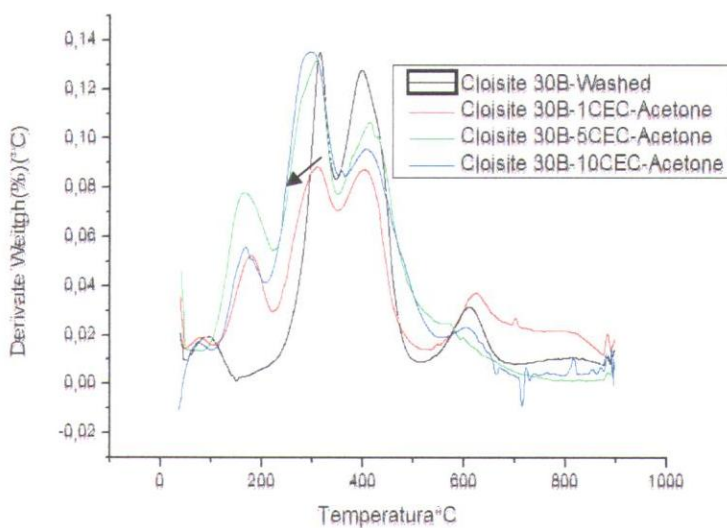


FIGURA 4.30. DERIVADAS DE LAS CURVAS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA CLOISITE 30B, A 1CEC/ 5CEC/ 10CEC AA (HUMEDO)

4.3 Espectrometría Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR)

La espectrometría infrarroja se basa en la medida de la absorción de radiación infrarroja por la muestra. La radiación absorbida corresponderá a la frecuencia de vibración de los grupos funcionales presentes en las moléculas de las cloisites, a los cuales esté asociada una variación de momento dipolar [32].

En el caso de las arcillas modificadas, es posible observar las variaciones en las bandas de los grupos funcionales de los surfactantes como el grupo carboxilo, el grupo amino y los grupos hidroxilos como consecuencia de la interacción de las sustancias modificantes con las organoarcillas, y también la aparición de nuevas bandas debidas a enlaces de grupos que se formaron por una fuerte interacción [32].

4.3.1 Cloisite Na

4.3.1.1 Método Seco y Método Húmedo - Carboxilato de Amino

Puesto que los grupos funcionales que se observan en el FTIR tanto del método seco como el método húmedo son los mismos y se obtienen resultados similares, se realizó el análisis de ambos en esta sección.

En el análisis FTIR de la Cloisite Na con los tratamientos a 1, 5 y 10CEC CA (método seco), se puede observar que existe variación en la longitud de onda que pertenece al cambio que sucede en el grupo aromático del CA, de $688 - 681 \text{ cm}^{-1}$, por lo que posiblemente se tendría una reacción que provoca el intercambio catiónico entre el surfactante y la arcilla. (Ver Figura 4.31).

Se observó una longitud de onda entre $1409 \text{ y } 1411 \text{ cm}^{-1}$ en los tratamientos a 1, 5 y 10 CEC en ambos métodos,

lo que indicó la formación del benzoato de sodio al producirse el intercambio catiónico entre el CA y la cloisite Na. En el 5CEC (seco) y 10CEC (húmedo) se presentó la mayor intensidad de longitud de onda de este compuesto, sustentando que son los mejores tratamientos en los dos métodos.

En ambos métodos se observaron pequeños cambios en el número de longitud de onda de los óxidos de Al, Mg y Fe en la cloisites tratadas, lo cual indicaría que existe una interacción del CA dentro de las capas de la molécula.

La longitud de onda que se observó debido a los enlaces de Si-O, presentó una variación de 1031 cm^{-1} (cloisite Na pura) a 1015, 1021 y 1022 cm^{-1} para 1, 5 y 10CEC respectivamente, lo que indica que hubo una fuerte interacción entre el CA y la cloisite Na. En el método húmedo se observó la mayor interacción. (Ver Figura 4.32).

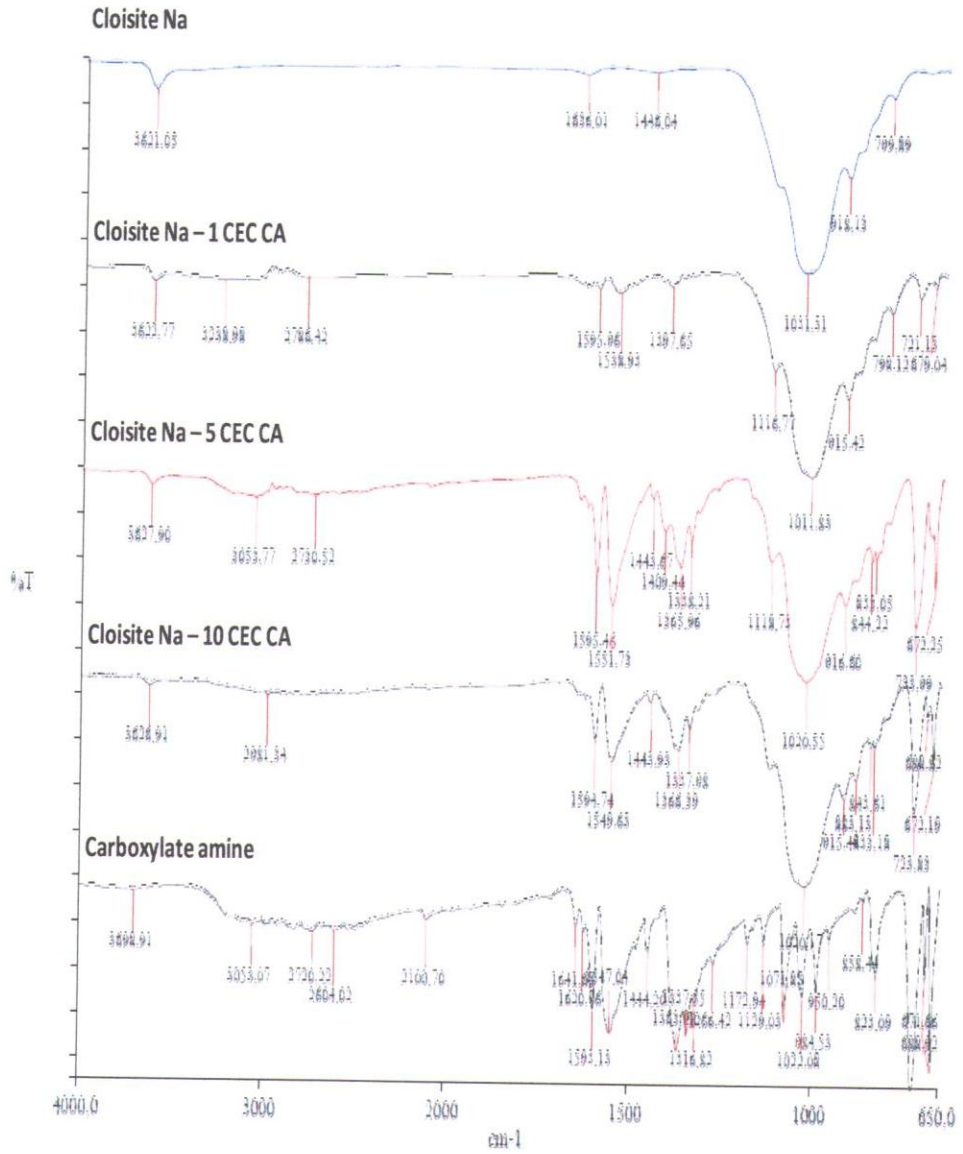


FIGURA 4.31. ESPECTROMETROS DE LA CLOISITE Na TRATADAS - METODO SECO - CARBOXILATO DE AMINO

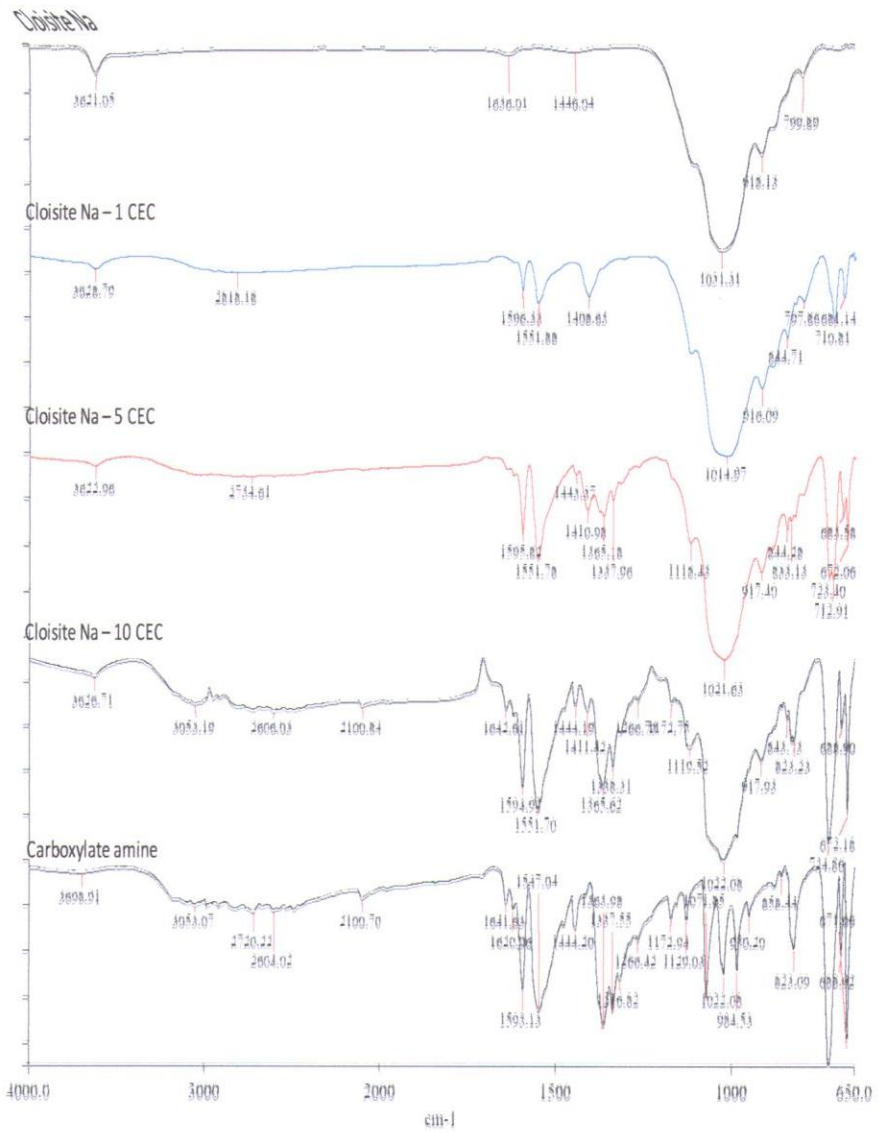


FIGURA 4.32. ESPECTROMETROS DE LA CLOISITE Na TRATADAS - MÉTODO HÚMEDO - DE CARBOXILATO DE AMINO

4.3.1.2 Método Húmedo - Amino Alcohol

En la Figura 4.33 se muestra el análisis FTIR de la Cloisite Na con los tratamientos a 1, 5 y 10CEC AA donde se puede observar la presencia bandas a 1628, 1640 y 1628 cm^{-1} respectivamente, las cuales indican la presencia del grupo NH^+ que corresponde a la desprotonación del amino alcohol.

No se observaron la presencia de grupos funcionales de CH_2 del amino alcohol, esto puede ser debido a que no hubo interacción con la cloisite Na, ya que no posee cadenas alifáticas. En el resto de grupos funcionales no se observaron variaciones en las bandas, debido al pequeño tamaño de la molécula que no provoca cambios significativos en los distintos tratamientos.

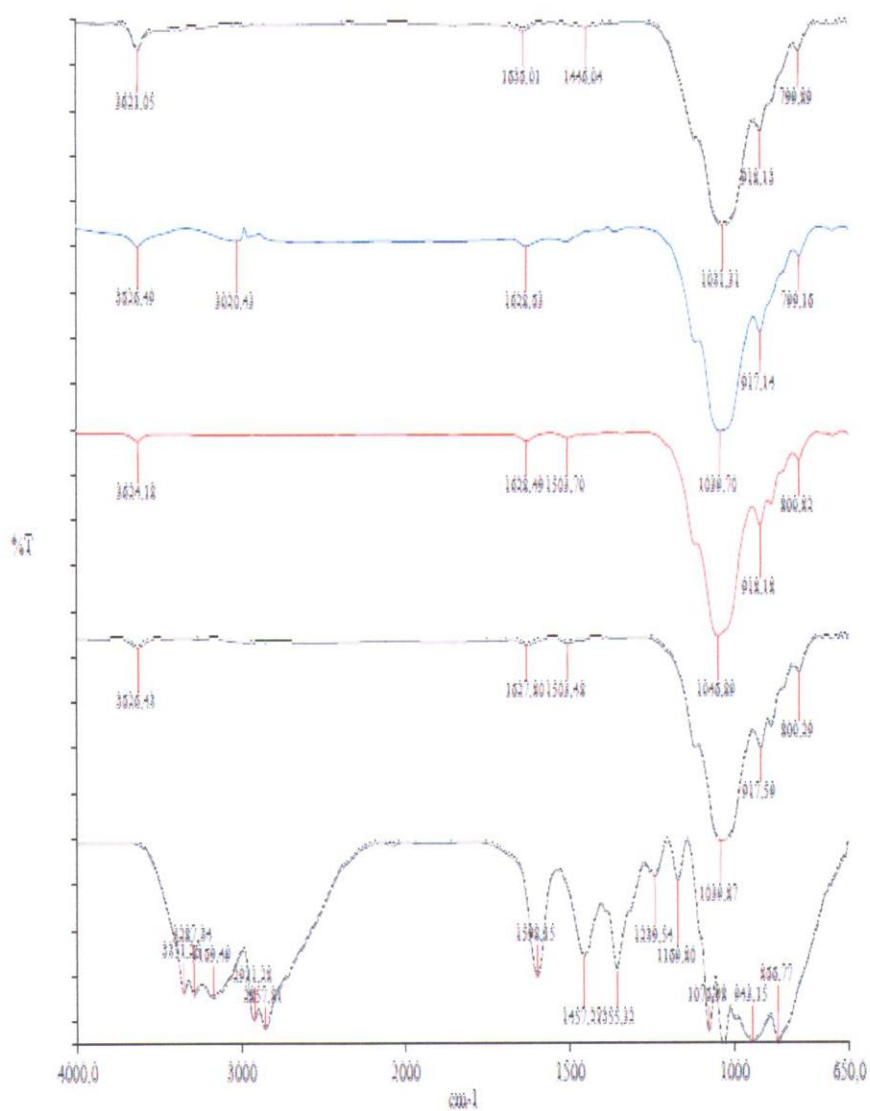


FIGURA 4.33. ESPECTROMETROS DE LA CLOISITE Na TRATADAS - MÉTODO HÚMEDO - AMINO ALCOHOL

4.3.2 Cloisite 20A

4.3.2.1 Método Seco y Método Húmedo - Carboxilato de Amino

Debido a que en los tratamientos en seco y húmedo con el carboxilato de amino se identifican los mismos grupos funcionales, se realizó un único análisis.

En el método seco se obtuvo que las bandas de C=C se encuentran presentes a 1597, 1596 y 1595 cm^{-1} a 1, 5 y 10 CEC respectivamente. Movimientos en las bandas de SiO que varía de 1018 cm^{-1} a 1119, 1120 y 1121 cm^{-1} a 1, 5 y 10 CEC respectivamente nos indican ligeros cambios en la estructura de las capas de la arcilla. Estos ligeros movimientos en las bandas de los grupos funcionales indicaron la interacción que se puede observar en difracción y en el análisis térmico gravimétrico. (Ver Figura 4.34)

En el método húmedo podemos observar que las bandas C=C del carboxilato de amino que está a 1593 cm^{-1} sufre un cambio a 1596 , 1594 y 1594 cm^{-1} a 1, 5, y 10 CEC respectivamente. Las bandas COO- también presentan una variación de 1547 cm^{-1} a 1555 , 1551 y 1551 cm^{-1} a 1, 5 y 10 CEC respectivamente. Estos dos variaciones nos indican que a 1 CEC se observaron las mayores variaciones, lo que concuerda con datos realizados de difracción donde a 1 CEC se obtiene un mayor espacio interlamina. (Ver Figura 4.35)

Tanto en el método húmedo como en el método seco las variaciones que se observan no son significativas, sin embargo nos indican variaciones en la estructura de la organoarcilla que se corroboran con otros análisis realizados.

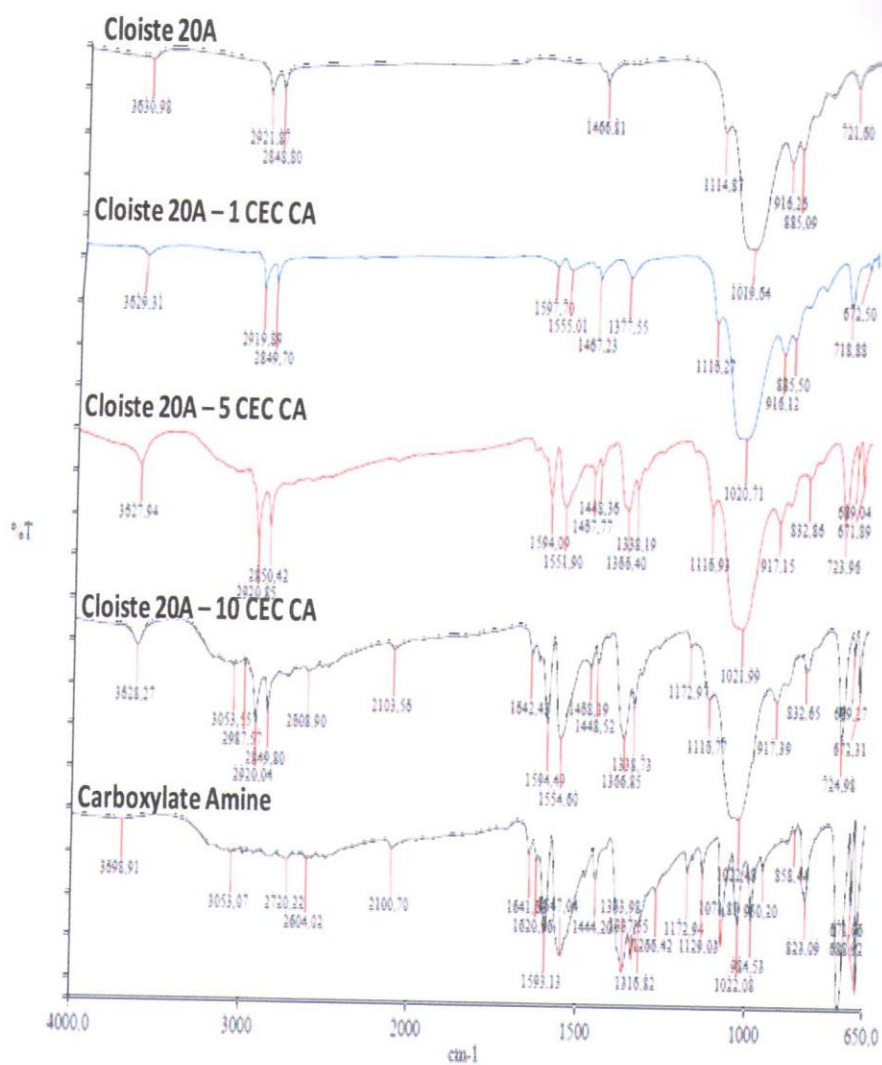


FIGURA 4.34. ESPECTROMETROS DE LA CLOISITE 20A TRATADAS - MÉTODO SECO - CARBOXILATO AMINO

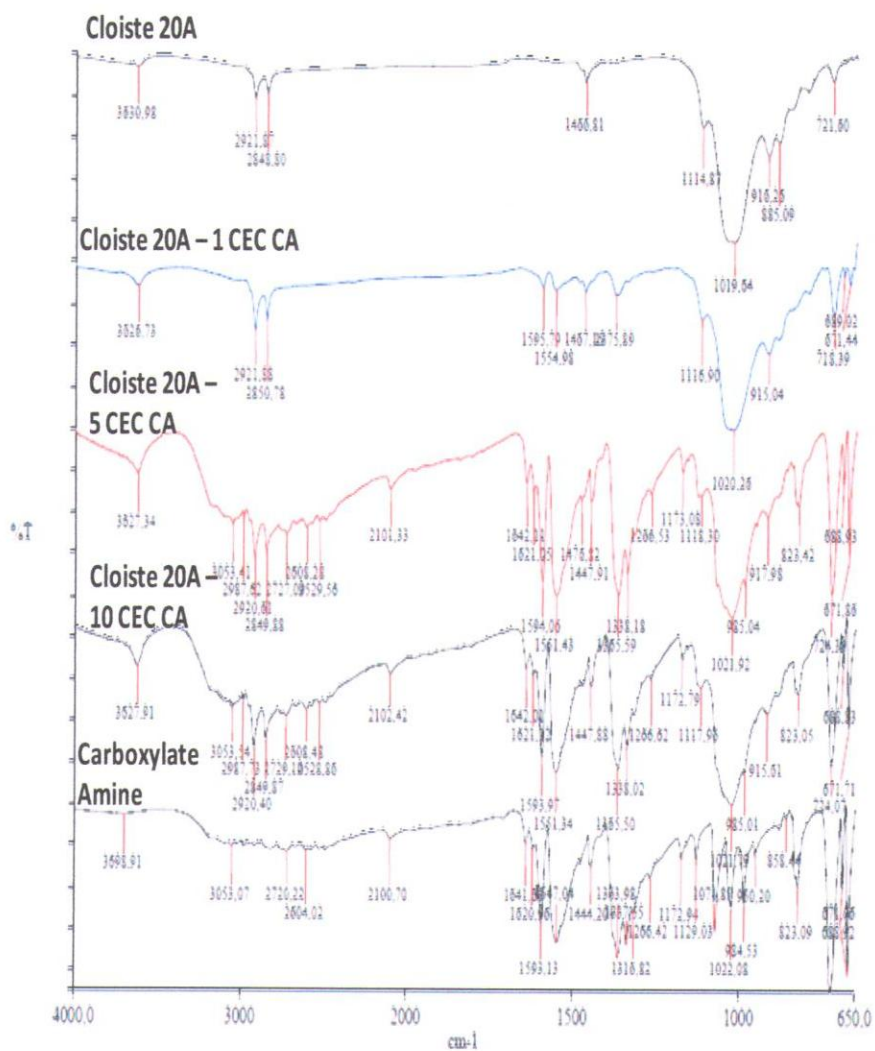


FIGURA 4.35. ESPECTROMETROS DE LA CLOISTE 20A TRATADAS - MÉTODO HÚMEDO - CARBOXILATO AMINO

4.3.2.2 Método Húmedo - Amino Alcohol

La cloisite 20A al ser tratada con amino alcohol presentó variaciones en los grupos OH internos de la nanoarcilla entre los rangos de longitud de onda $3500-3700\text{ cm}^{-1}$, estos varían en $3627, 3625, 3627\text{ cm}^{-1}$, mostrando así que el OH del amino alcohol interacciona con la cloisite, y debido a que es una molécula pequeña puede fácilmente intercalarse dentro del espacio interlamilar, provocando así variaciones en estos grupos funcionales.

Igualmente, en las bandas de SiO se observan variaciones de 1115 cm^{-1} a $1112, 1114$ y 1112 cm^{-1} , a 1, 5 y 10 CEC respectivamente, lo que sustentaría la variación de la estructura de las nanoarcillas tratadas en los análisis de XRD al aumentar el espacio basal. (Ver Figura 4.36)

4.3.3 Cloisite 30B

4.3.3.1 Método Seco y Método Húmedo - Carboxilato de Amino

En el método húmedo se obtuvo que en el rango del grupo funcional O-H, ocurrió un ligero movimiento de 3629 cm^{-1} de la cloisite 30B a 3625 y 3622 cm^{-1} a 1 y 5 CEC respectivamente. Se encontraron también movimientos de las bandas del CH₂ del alquilamonio y el CA, siendo de 2924 a 2923 y 2922 cm^{-1} , tratadas a 1 y 5 CEC respectivamente (Ver Figura 4.37). Estos ligeros movimientos en las bandas de los grupos funcionales indicaron la interacción que ocurrió entre el alquilamonio de la cloisite y el surfactante en medio húmedo.

Se observa en la Figura 4.38 que a medida que aumenta la concentración de CEC aumenta también la intensidad del espectro, lo que coincide con los análisis de XRD y TGA, que a 5 CEC se obtuvieron los mejores resultados.

Este análisis contribuyó también a verificar la presencia de los grupos funcionales del surfactante, así como también la de las cloisites tratadas, para poder realizar la comparación de movimiento de bandas.

En el método seco no se observaron cambios significativos de las longitudes de onda en comparación con el método húmedo (Ver Figura 4.38).

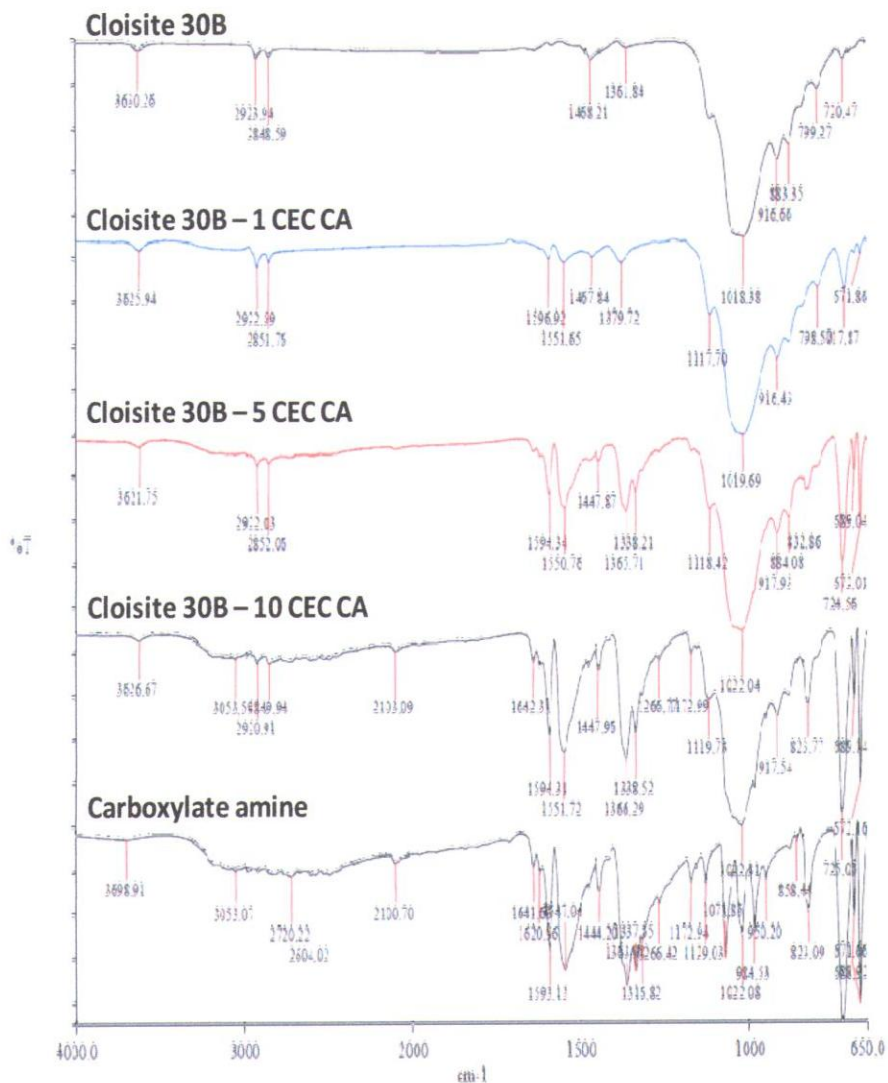


FIGURA 4.37. ESPECTROMETROS DE LA CLOISITE 30B TRATADAS - MÉTODO SECO - CARBOXILATO AMINO

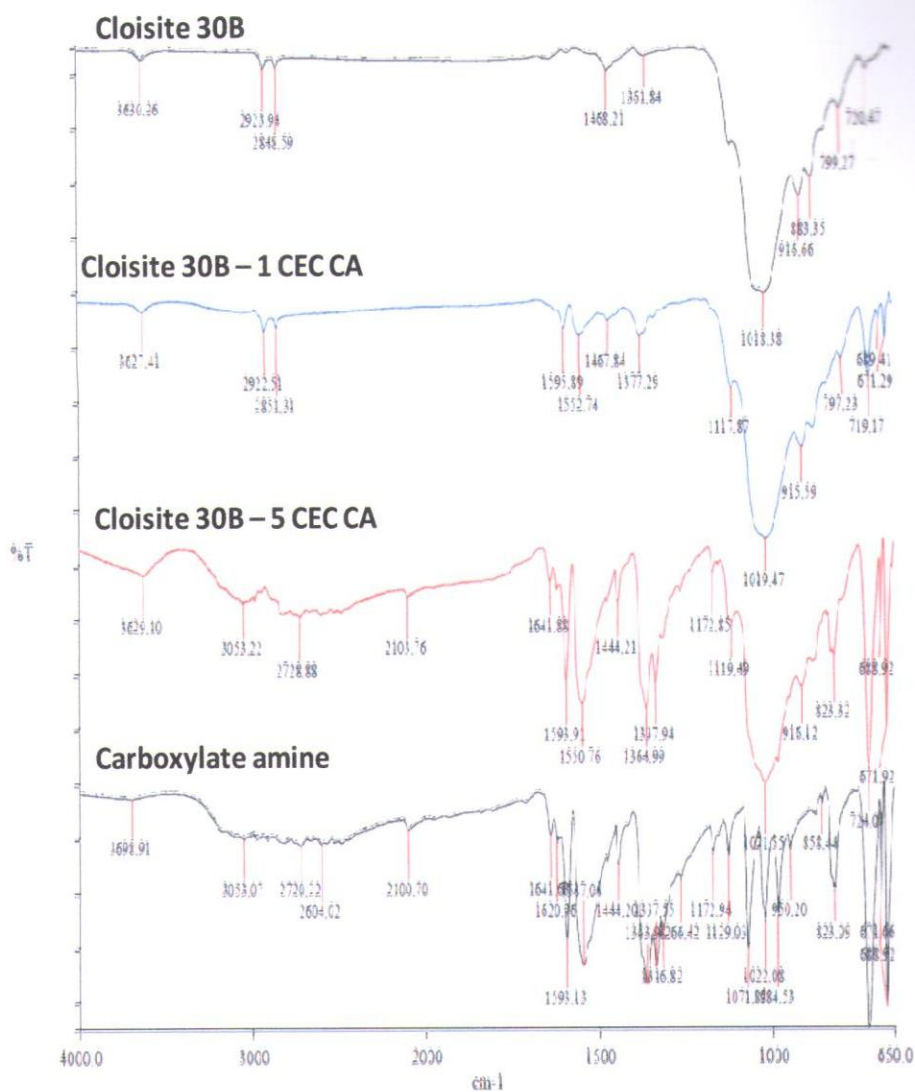


FIGURA 4.38. ESPECTROMETROS DE LA CLOISITE 30B TRATADAS - MÉTODO HÚMEDO - CARBOXILATO AMINO

4.3.3.2 Método Húmedo - Amino Alcohol

Se puede observar la variación de la banda a 3500cm^{-1} - 3700cm^{-1} que corresponde a la presencia de los grupos OH internos de la cloisite 30B, mostrando una variación de intensidad en el método húmedo al tratar a 1, 5 y 10CEC de 3629 , 3623 y 3625cm^{-1} respectivamente. Esto sustenta al análisis del TGA en la interacción de los grupos OH del surfactante y la cloisite 30B al formarse picos en la zona de descomposición del agua en el espacio interlaminar.

Se observó que a 1 CEC se obtuvo mayor intensidad en el espectro, sustentando al análisis de XRD y TGA, al aumentar ligeramente su temperatura y el espacio basal. Apesar de ser los resultados menores que en el método húmedo con carboxilato de amino (CA), se presenció una intercalación minoritaria (Ver Figura 4.39).

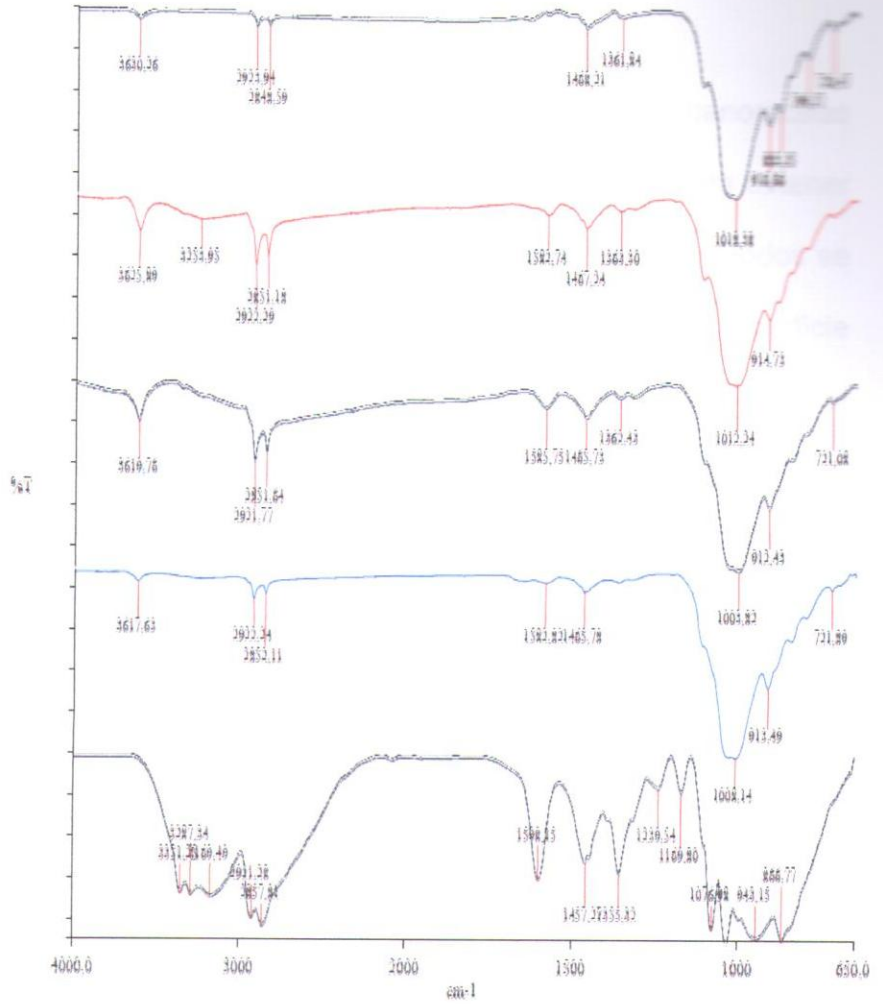


FIGURA 4.39. ESPECTROMETROS DE LA CLOISITE 30B TRATADAS - MÉTODO HÚMEDO - AMINO ALCOHOL

4.3.3.2 Método Húmedo - Amino Alcohol

Se puede observar la variación de la banda a 3500cm^{-1} - 3700cm^{-1} que corresponde a la presencia de los grupos OH internos de la cloisite 30B, mostrando una variación de intensidad en el método húmedo al tratar a 1, 5 y 10CEC de 3629 , 3623 y 3625cm^{-1} respectivamente. Esto sustenta al análisis del TGA en la interacción de los grupos OH del surfactante y la cloisite 30B al formarse picos en la zona de descomposición del agua en el espacio interlaminar.

Se observó que a 1 CEC se obtuvo mayor intensidad en el espectro, sustentando al análisis de XRD y TGA, al aumentar ligeramente su temperatura y el espacio basal. Apesar de ser los resultados menores que en el método húmedo con carboxilato de amino (CA), se presencié una intercalación minoritaria (Ver Figura 4.39).

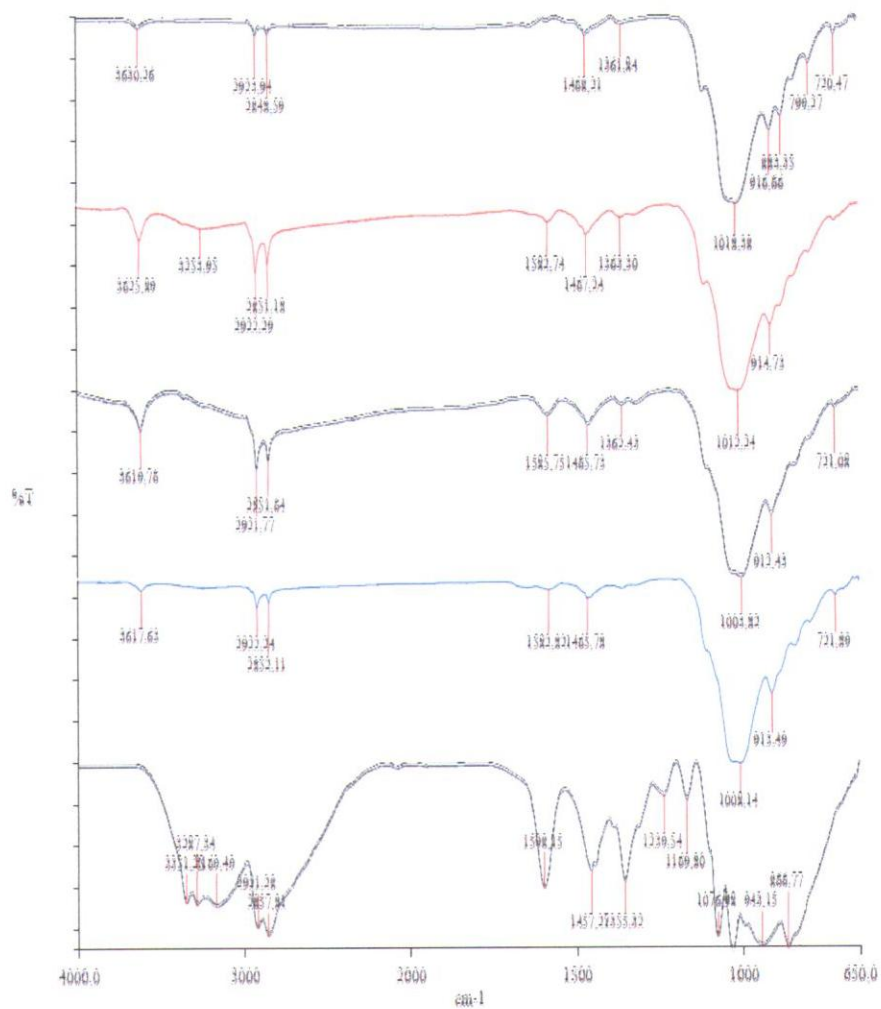


FIGURA 4.39. ESPECTROMETROS DE LA CLOISITE 30B TRATADAS - MÉTODO HÚMEDO - AMINO ALCOHOL

4.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Análisis de Composición Química (EDX)

Esta técnica se usó para observar la morfología de las nanoarcillas (SEM), así como también la composición química (EDX), para obtener una caracterización de cada cloisite Na, 20A y 30B. Estos métodos se basan en aplicar un haz de electrones acelerados sobre la superficie de la muestra, de tal forma que, la interacción de la nanoarcilla con el haz de electrones de como resultado una serie de señales que aportan información sobre su morfología y su naturaleza química. El análisis cualitativo EDX, puede verificar la presencia de surfactantes y la de elementos encontrados en las nanoarcillas, mientras que no es tan eficiente para mostrar intercalaciones, pero si para identificar un aumento o disminución de concentración [33].

En este proyecto se presentan las morfologías y composición de las cloisites Na, 20A y 30B tratadas con el surfactante carboxilato de amino en el método húmedo, ya que como se presencié en los anteriores análisis que, con este método se obtuvieron resultados más significativos.

4.4.1 Cloisite Na

En las imágenes obtenidas mediante el SEM se pudo observar la estructura morfológica de la cloisite Na pura y la tratada a 5CEC del método húmedo. En la primera se observó una estructura dispersa mientras que en la segunda se presencié la aglomeración irregular de las partículas, formadas por las laminillas de la arcilla. (Ver Figura 4.40)

La Figura 4.41 muestra el análisis EDX que la montmorillonita sódica posee en su estructura en mayor proporción Silicio (Si). También posee Al, Mg, y Fe, pero no en gran proporción en comparación con el Si. Se mostró también que no hay presencia de Na, esto sustenta los análisis de TGA y XRD indicando que hubo intercambio catiónico.

La composición química de la cloisite Na tratada con el amino alcohol (Ver Apéndice B1), no presentó porcentajes de cloro, lo que nos indica que el tratamiento de desprotonación con HCL y posterior lavado para eliminar el Cloro se realizó correctamente.

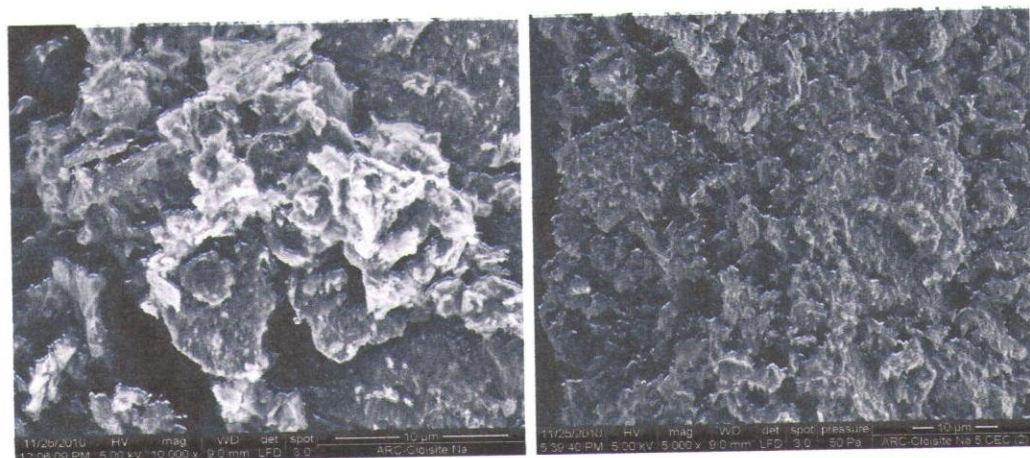


FIGURA 4.40. ESTRUCTURA MORFOLÓGICA (SEM), CLOISITE Na PURA Y TRATADA 5 CEC-CA-HÚMEDO.

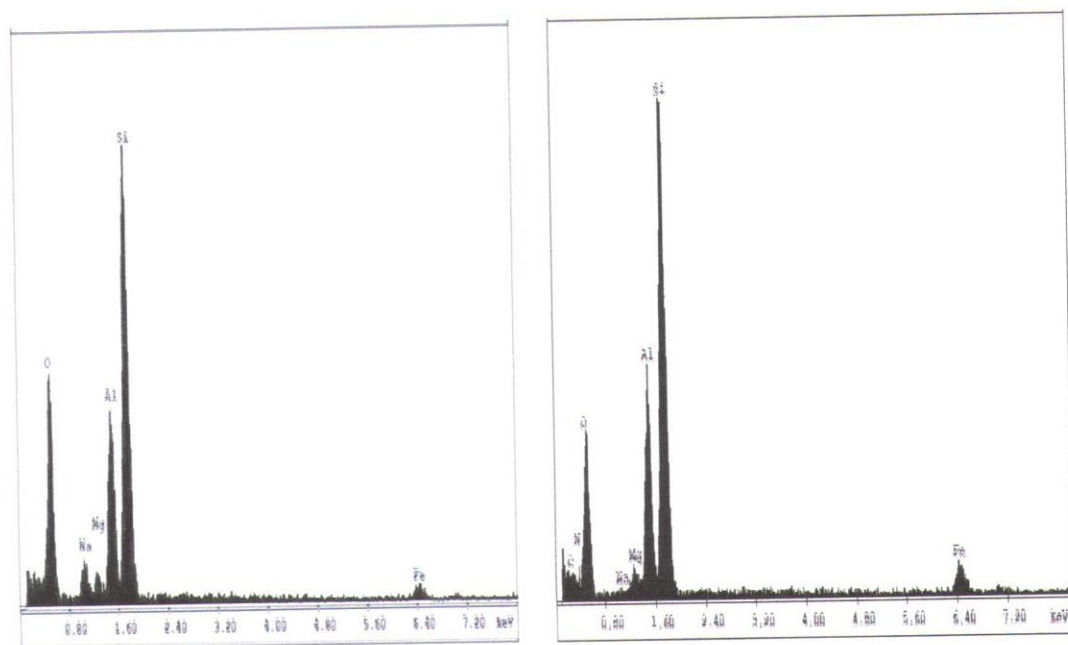


FIGURA 4.41. ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA (EDX), CLOISITE Na PURA Y TRATADA 5 CEC-CA-HÚMEDO.

4.4.2 Cloisite 20A

Mediante el microscopio de barrido se pudo observar la morfología de la nanoarcilla cloisite 20A y la nanoarcilla tratada a 5 CEC con carboxilato de amino en método húmedo, la cual se la observó bastante amorfa. (Ver Figura 4.42)

El análisis cualitativo del EDX permitió confirmar la ausencia de cloro en la estructura de la nanoarcilla, debido al lavado que se realizó antes de proceder con los tratamientos respectivos. El porcentaje de carbono y nitrógeno aumenta considerablemente al ser tratada en la composición, esto debido a que los surfactantes empleados son a base de aminas. (Ver Figura 4.43)

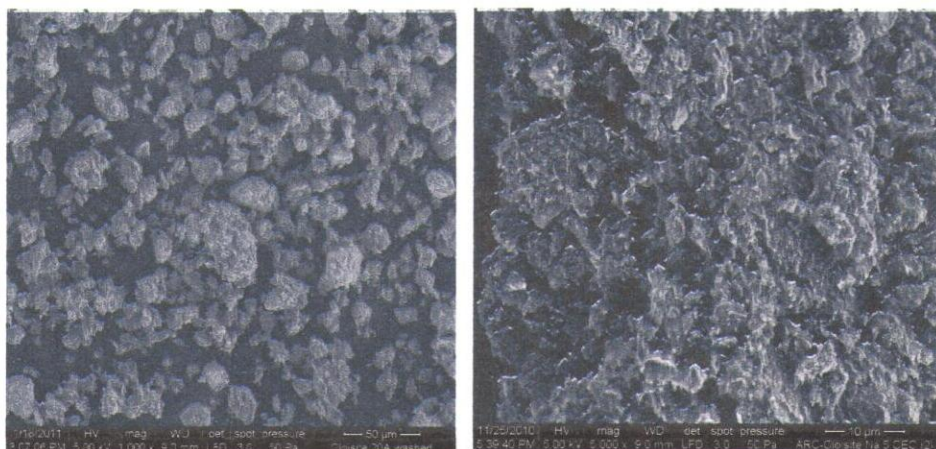


FIGURA 4.42. ESTRUCTURA MORFOLOGICA (SEM), DE LA CLOISITE 20A Y TRATADA 5CEC-CA-HÚMEDO

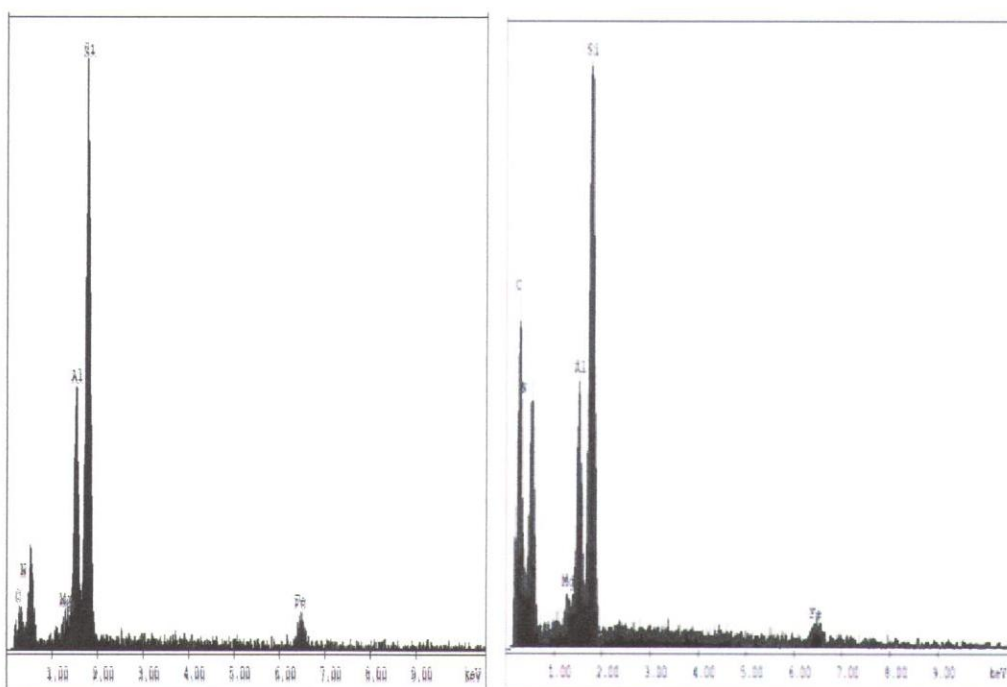


FIGURA 4.43. ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA (EDX), DE LA CLOISITE 20A Y TRATADA 5 CEC-CA-HÚMEDO

4.4.3 Cloisite 30B

Mediante el análisis cualitativo del EDX se confirmó que no hay presencia de cloros en la cloisite 30B al haber realizado el proceso de lavado, también se presencié el aumento de porcentajes de carbonos al realizar el tratamiento a 5CEC en el método CA. Debido a que la cloisite 30B es una organoarcilla con estructura de amino, se puede notar la presencia de nitrógenos debido al amonio cuaternario que posee (Ver Figura 4.45).

Se puede observar también la estructura morfológica SEM de la cloisite 30B y la cloisite tratada a 5 CEC en el método húmedo CA, donde se presencié cómo las partículas se disgregan siendo muy irregulares y de menor tamaño en comparación a la cloisite sin tratar (Ver Figura 4.44).

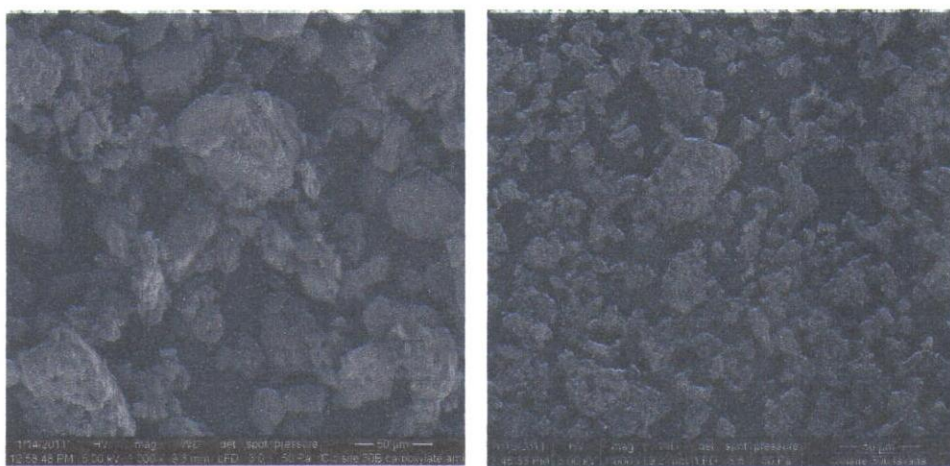


FIGURA 4.44. ESTRUCTURA MORFOLOGICA (SEM), CLOISITE 30B Y TRATADA 5CEC-CA-HÚMEDO

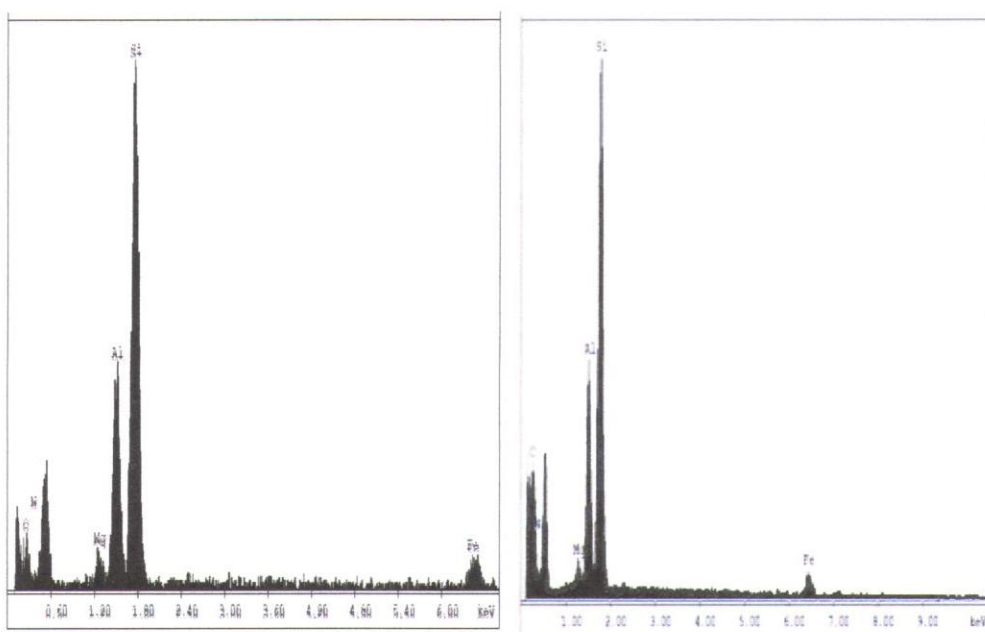


FIGURA 4.45. ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA (EDX), CLOISITE 30B Y TRATADA 5 CEC-CA-HÚMEDO

CAPITULO 5

5 CONCLUSIONES Y RECOMEDACIONES

5.1 Conclusiones

- En la cloisite Na se obtuvo un incremento en el espacio basal con los dos surfactantes, en el caso del CA se dio intercambio catiónico y en el caso del AA hubo intercalación; dando como resultado una organoarcilla de tipo montmorillonita con propiedades organofílicas. Sin embargo, debido a que el tamaño de las moléculas de los surfactantes o modificadores orgánicos son pequeñas, al ocurrir el intercambio y la intercalación, no se obtuvo un incremento significativo en el espacio basal tanto en el método seco como en el húmedo.
- Mediante el análisis de XRD, se determinó que el espacio basal de la Cloisite Na fue de 11.7Å. El método seco CA mostró un aumento a 12.0498Å a 5CEC. En el método

húmedo se mostró un aumento a 13.932Å a 10CEC, siendo el segundo caso el mejor del CA. En el amino alcohol se mostró un ligero desplazamiento de apenas 12.4057Å.

- En el análisis TGA para la Cloisite Na, se pudo observar un ligero incremento en la temperatura de descomposición del surfactante, a medida que éste aumentaba, lo que significa que hubo absorción del modificador orgánico en la nanoarcilla.
- Los resultados del FTIR mostraron las variaciones de longitudes de onda de los grupos funcionales de los posibles compuestos formados al momento del intercambio catiónico, como benzoato de sodio, en el tratamiento con el CA.
- Con el método seco la cloisite 20A se obtuvo una disminución en su espacio interlaminar de 22.6Å en la cloisite pura a 20.49 de las cloisites tratadas. En el método húmedo se observó un aumento considerable en

el espacio interlaminar de 22.6Å de la cloisite pura a 34.7Å de la cloisite tratada. Datos obtenidos del análisis TGA indicaron un aumento de la temperatura de descomposición de 351.04°C correspondiente a la Cloisite 20A con solvente, a 356.71°C y 362.43°C en el método seco y húmedo respectivamente a 1CEC. El análisis de FTIR nos indica ligeros cambios en la estructura de la arcilla y el EDX - SEM nos confirmó la presencia química del inhibidor en la organoarcilla o nanoarcilla. Con los datos obtenidos podemos asumir que en el método seco como en el húmedo con el surfactante carboxilato de amino existe una intercalación.

- Con el método húmedo con el surfactante amino alcohol en la cloisite 20A se obtuvieron resultados como el aumento en el espacio interlaminar de 22.6Å de la cloisite pura a 29.5 de la cloisite tratada, datos de TGA indicaron un ligero aumento en la temperatura de descomposición de la cloisite, de igual manera datos del FTIR mostraron ligeras variaciones en la estructura de la cloisite y el EDX-

SEM nos indicó la presencia de surfactante en la nanoarcilla. Se logró incrementar el espacio interlaminar de la cloisite 20A asegurándose del ingreso de ambos surfactantes.

- En las cloisites 30B tratadas a 1, 5 y 10 CEC, no ocurrió cambios en el método seco con el surfactante CA, por lo que no se presencié interacción entre el alquilamonio de la cloisite y el carboxilato de amino, siendo esto sustentado por el análisis del TGA y del FTIR al no mostrar cambios significativos en el tratamiento de las cloisites.
- En el método húmedo con carboxilato amino se obtuvieron resultados en el XRD los cuales fueron a 1 y 5 CEC de 17.47\AA y 17.89\AA respectivamente en comparación con la cloisite 30B que fue de 17.25\AA . Este ligero aumento se lo corroboró con el análisis de TGA al tener la presencia de aumento de temperatura de 397.50°C de la cloisite 30B, a 415.8 y 417.37°C a 1 y 5

CEC respectivamente, indicando con esto que se obtuvo una pequeña afinidad entre el surfactante CA y el alquilamonio de la organoarcilla, indicando una intercalación parcial a pesar de no aumentar el espacio basal significativamente. Datos de FTIR demostraron la presencia de surfactante a 1 y 5 CEC.

- En el método húmedo amino alcohol análisis de XRD, no se obtuvo aumento en el espacio basal de las nanoarcillas tratadas, pero en los datos del TGA se presencié un ligero aumento en la temperatura de 397.50 a 404.18 y 406.50°C a 1 y 10 CEC respectivamente, que en comparación al método húmedo con CA las temperaturas son menores, mostrando que hubo una intercalación parcial menor. Datos en el FTIR no mostraron cambios significativos en las longitudes de onda de los grupos funcionales. El análisis EDX - SEM identificó la eliminación de cloruros en las cloisite 30B al realizar el procedimiento de lavado, así como también la presencia y aumento de surfactante.

5.2 Recomendaciones

- Para encontrar el solvente más adecuado, se recomienda realizar un estudio entre varios solventes para determinar cuál es el más factible a dispersar mejor las moléculas de nanoarcillas.
- Con el propósito de precisar las cantidades de gramos usados, se sugiere realizar un análisis cuantitativo de pérdidas de masa en la parte experimental ya que esto puede afectar al realizar las comparaciones de pérdida de surfactante debido a las condiciones experimentales.
- Para poder identificar los nuevos compuestos formados en los diferentes tratamientos, se recomienda realizar análisis que permitirán asegurar dicha formación.
- Se recomienda monitorear la humedad del ambiente, puesto que puede afectar los diferentes análisis de las muestras, provocando resultados erróneos.

- Para futuras investigaciones, se recomienda realizar análisis con menores cantidades de CEC, para analizar el comportamiento de los surfactantes en los tipos de arcillas.

APENDICES

APENDICE A

ANÁLISIS DE TGA DE LAS NANOARCILLAS

Tabla pérdida de masas y picos de temperatura TGA Cloisite Na

	Cloisite Na Pura	Cloisite Na Metanol	Método seco			Método Húmedo - CA			Método Húmedo - AA			Descripción
			1 CEC	5CEC	10CEC	1 CEC	5CEC	10CEC	1CEC	5CEC	10CEC	
Paso 1												Deshidratación (adsorción de agua)
%Masa perdida	6,7	5,8	2			4,5	2					
Temp (°C)	92,06	99,25	88,38	68,21		96,92	85,28					
Paso 2												De-hydratación (agua adsorbida por cationes metálicos)
%Masa perdida									5,5	6,5	6,5	
Temp (°C)									107,01	103,13	103,9	
Paso 3												De-Surfactantes
%Masa perdida			15	54	68	12,5	34	54	13	4,5	5	
Temp (°C)			229,87	264,45	238,13	248,22	238,91	231,93	318,05	315,72	315,72	
			375,47	384	444,52	445,30	424,35	448,40	403,40	407,28	406,50	
Paso 4												De-hidroxiación (unidades estructurales OH)
%Masa perdida	3,8	6,2	5			4	62		5	5,5	4,5	
Temp (°C)	673,05	667,98	667,21			647,81	644,71		603,58	581,86	592,72	

Tabla pérdida de masas y picos de temperatura TGA Cloisite 20A (Carboxilato de amino)

	20A Lavada	20A Xileno	Método seco			Método Húmedo - CA			Descripción						
			1 CEC	5CEC	10CEC	1 CEC	5CEC	10CEC							
Paso 1									Deshidratación (adsorción de agua)						
%Masa perdida															
Temp (°C)															
Paso 2									De-hydratación (agua adsorbida por cationes metálicos)						
%Masa perdida															
Temp (°C)															
Paso 3									De-Surfactantes						
%Masa perdida	26,5	39	12,5	34,4	46,5	20,5	72	8		14	31	46	20	65	15
Temp (°C)	341,56	351,04	222,96	356,74	234,35	339,56	249,53	343,45		225,81	362,43	238,14	359,58	241,94	352,94
		428,84	426,00	426,00						427,89	427,89	423,15	423,15		
Paso 4															De-hidroxiación (unidades estructurales OH)
%Masa perdida	9,5	3,5								2					
Temp (°C)	613,85	609,66							602,47						

APENDICE A3

Tabla pérdida de masas y picos de temperatura TGA Cloisite 20 A (Amino alcohol)

	20A Lavada	20A Xileno	Método Húmedo - AA			Descripción
			1 CEC	5CEC	10CEC	
Paso 1						Deshidratación (adsorción de agua)
%Masa perdida						
Paso 2						De-hydratación (agua adsorbida por cationes metálicos)
%Masa perdida			2,5		3	
Temp (°C)			120,49		138,52	
Paso 3						De- Surfactantes
%Masa perdida	26,5	39	41	41	32	
Temp (°C)	341,56	351,04	350,79	354,84	355,09	
		428,84	431,69	427,89	401,33	
Paso 4						De-hidroxilación (unidades estructurales OH)
%Masa perdida	9,5	3,5			7,5	
Temp (°C)	613,85	609,66			616,7	

APENDICE A4

Tabla pérdida de masas y picos de temperatura TGA Cloisite 30B (Carboxilato de amino)

	30B- Lavada	30B- Acetona	Método seco				Método Húmedo - CA		Descripción	
			1 CEC	5CEC	10CEC	1 CEC	5CEC			
Paso 1									Deshidratación (adsorción de agua)	
%Masa perdida	1,4	32,5								
Temp (°C)	93,82	96,92							De-hydratación (agua adsorbida por cationes metálicos)	
Paso 2										
%Masa perdida									De- Surfactantes	
Temp (°C)	21,1	25	13	15	60	12,1	7	13		40
Paso 3										
%Masa perdida	313,08	412,77	212,61	293,50	235,81	300,98	221,06	300,98	235,03	301,76
Temp (°C)	397,50	317,48	212,61	399,39	309,61	325,13	415,81	415,81	417,37	417,37
Paso 4										
%Masa perdida	5		7,8				4,5		7,8	
Temp (°C)	609,79		609,28				587,29		624,53	

APENDICE A5

Tabla pérdida de masas y picos de temperatura TGA Cloisite 30B (Amino alcohol)

	30B-Lavada	30B-Acetona	Metodo Humedo – AA			Descripción
			1 CEC	5CEC	10CEC	
Paso 1						
%Masa perdida	1,4	32,5	5		5	Deshidratación (adsorción de agua)
Temp (°C)	93,82	96,92	76,75		72,87	
Paso 2						
%Masa perdida			20	11,25	15	De-hydratacion (agua adsorbida por cationes metalicos)
Temp (°C)			178,39	164,42	168,3	
Paso 3						
%Masa perdida	21,1	25	7,8	15	12,5	De- Surfactantes
Temp (°C)	313,08 397,50	412,77 317,48	309,52 404,18	306,41 403,49	295,55 406,50	
Paso 4						
%Masa perdida	5			15	2,5	De-hidroxiacion (unidades estructurales OH)
Temp (°C)	609,79			570,99	607,46	

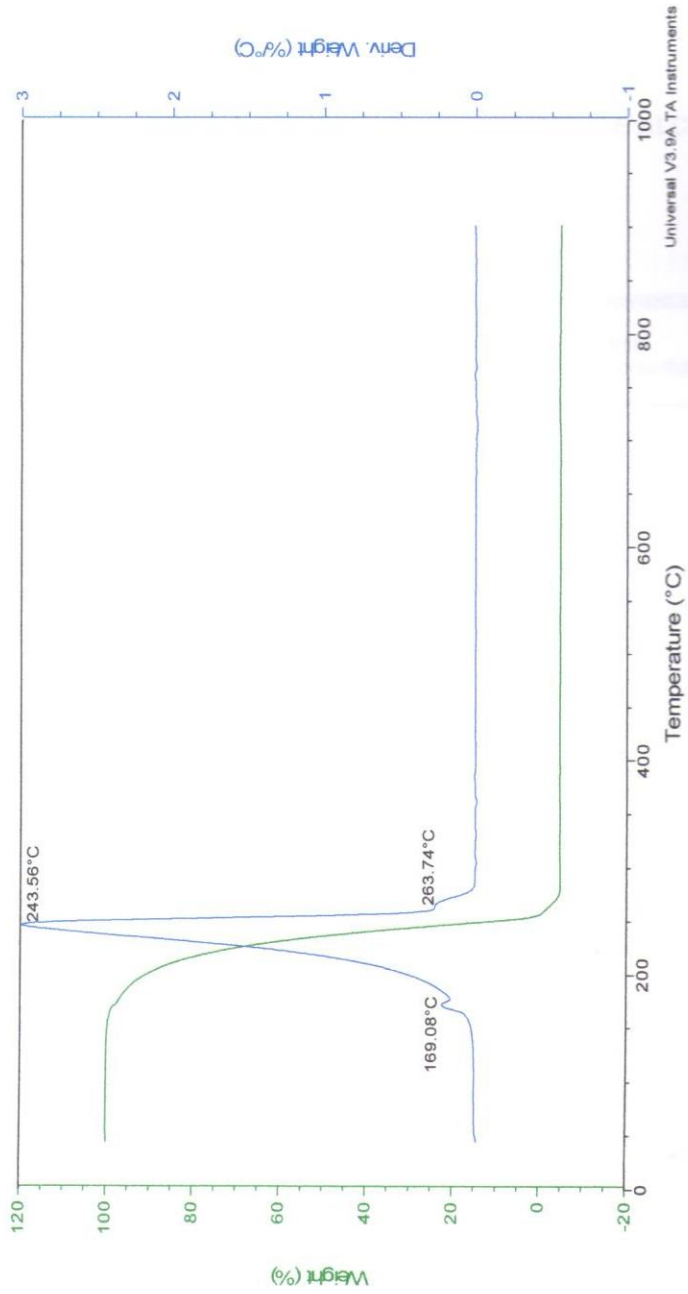
APENDICE A6

Grafica de TGA- Surfactante CA

Sample: RM210 3ra medicion
Size: 4.8520 mg
Method: cloisites

File: C:\...Surfactant\RM210_3 Medicion.001
Operator: JBR
Run Date: 23-Nov-10 11:47
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15

DSC-TGA



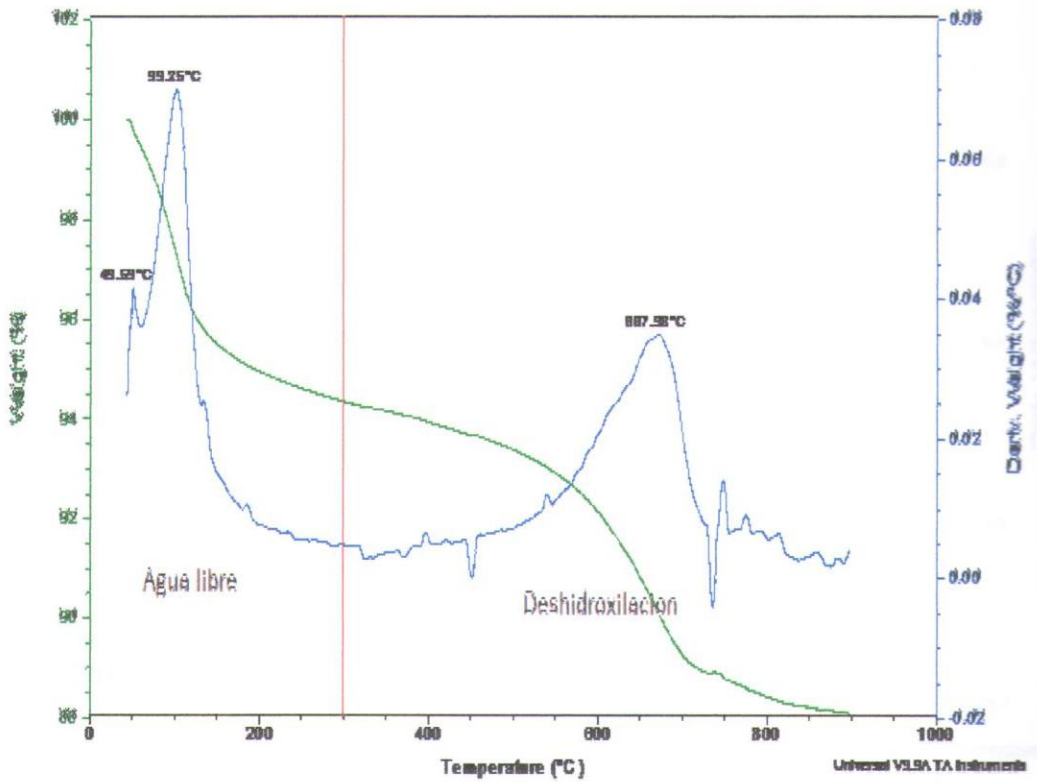
APENDICE A7

DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA CLOISITE NA CON SOLVENTE ALCOHOL

Sample: CNa-Methanol
Size: 7.2170 mg
Method: Clobites

DSC-TGA

File: C:_WaHumedoleMNO\CNa-Methanol.001
Operator: JER
Run Date: 04-Feb-11 18:28
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15



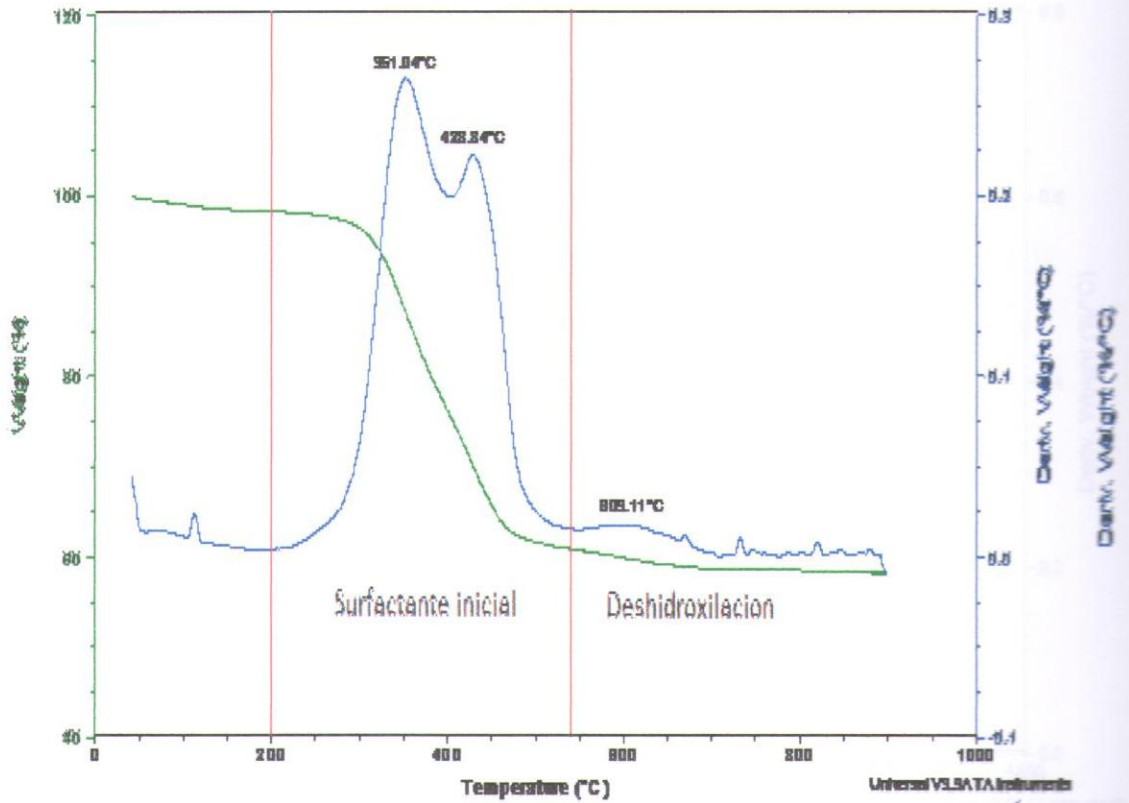
APENDICE A8

DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA CLOISITE 20A CON SOLVENTE XILENO

Sample: C20A-Xylene
Size: 5.9850 mg
Method: Cloisite

DSC-TGA

File: C:\TGA No-20A-908V20AC20A-Xylene.D01 31
Operator: JBR
Run Date: 09-Feb-11 14:23
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15



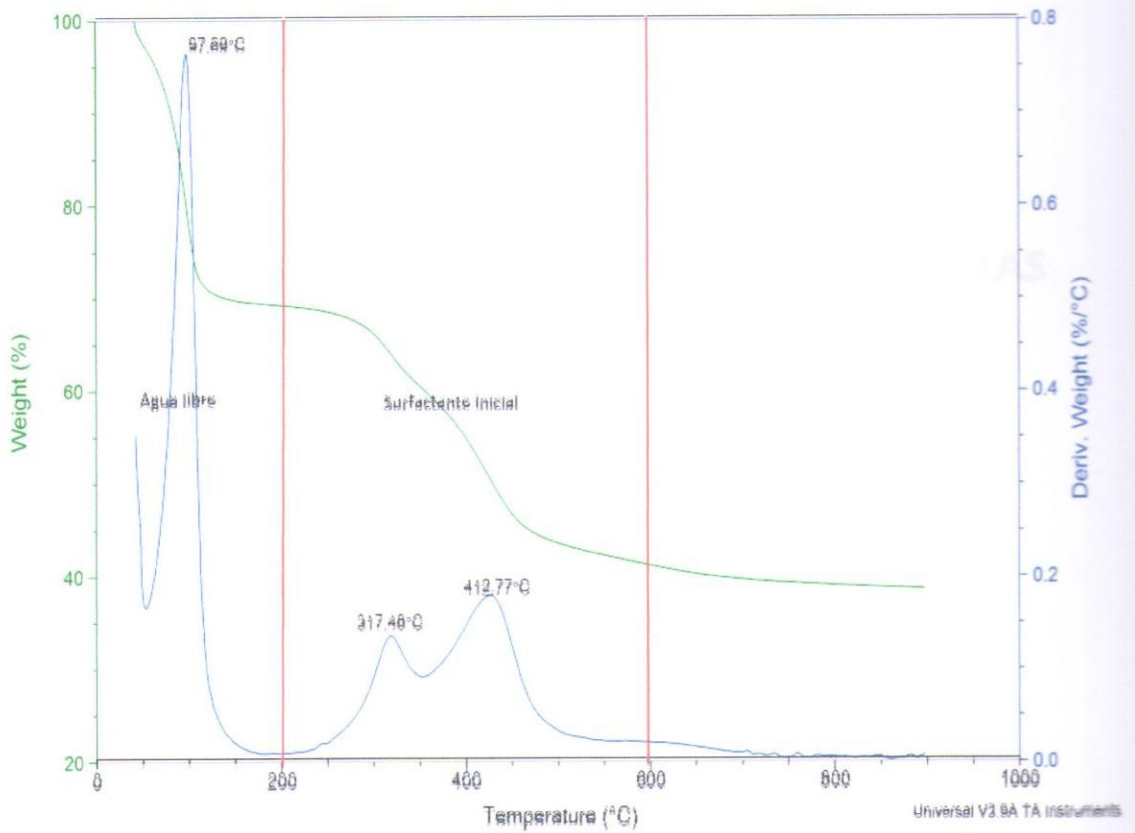
APENDICE A9

DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA CLOISITE 30B CON SOLVENTE ACETONA

Sample: C30B-Acetone
Size: 7.6880 mg
Method: Cloisites

DSC-TGA

File: C:\...30B\Solvents\C30B-Acetone 002
Operator: JBR
Run Date: 07-Feb-11 16:03
Instrument: SDT Q600 V20.6 Build 16

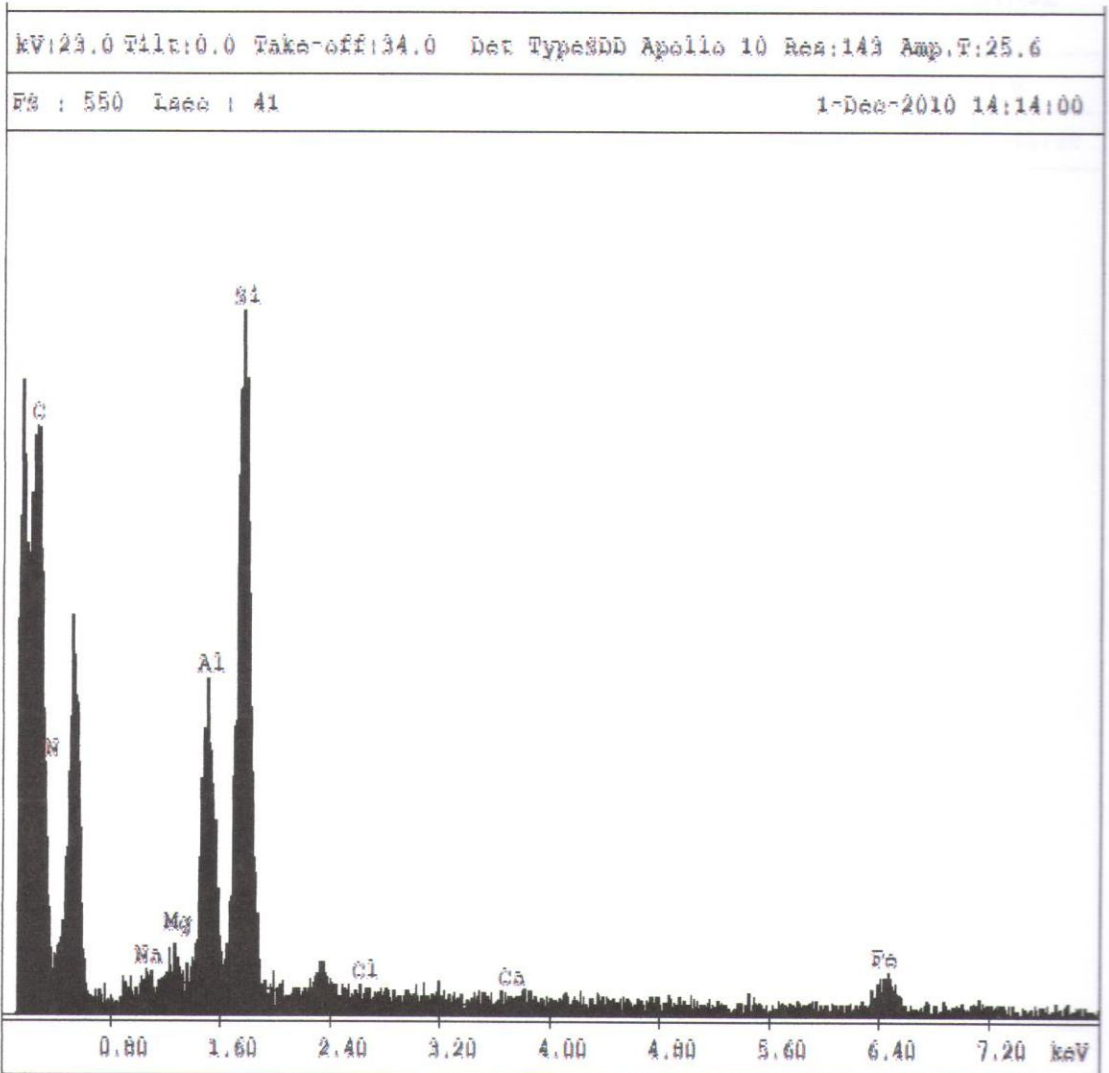


APENDICE B

ANÁLISIS EDEX-SEM COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS NANOARCILLAS

APENDICE B1

GRÁFICO DE COMPOSICIÓN CLOISITE NA- 10 CEC-AMINO ALCOHOL



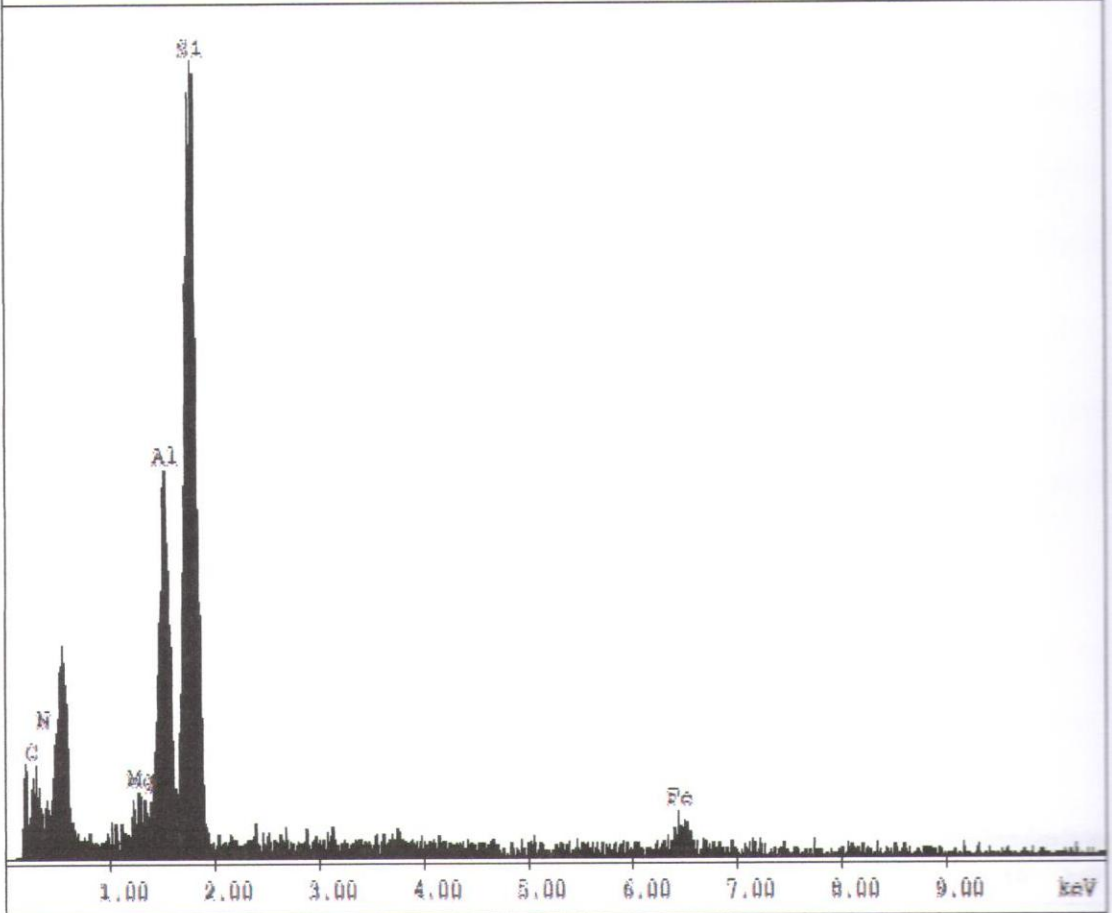
APENDICE B2

GRÁFICO DE COMPOSICIÓN CLOISITE 20A – 5CEC- AMINO ALCOHOL

kV:25.0 Tilt:0.0 Take-off:33.9 Det Type:EDS Apollo 10 Res:155 Amp.T:0.8

FS : 338 Laco : 13

14-Jan-2011 17:25:39



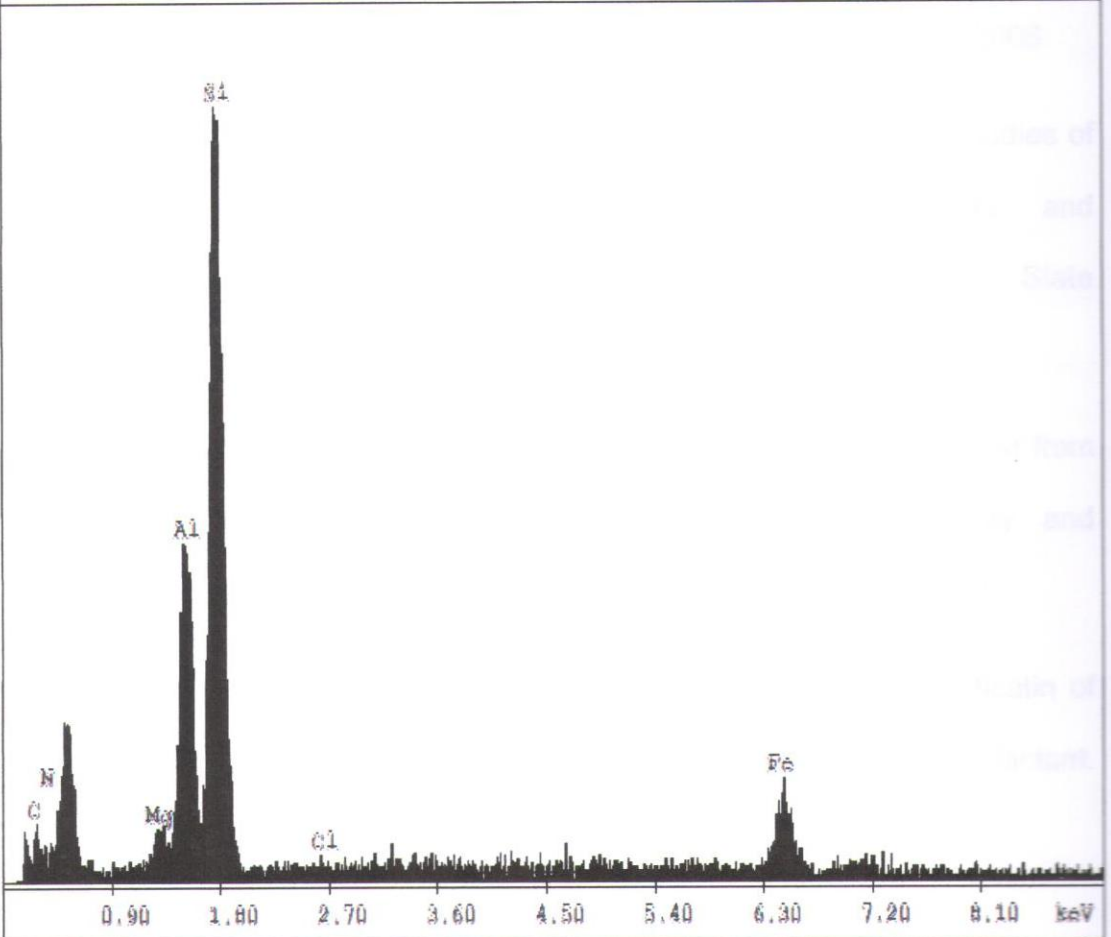
APENDICE B3

GRÁFICO DE COMPOSICIÓN CLOISITE 30B-5CEC-AMINO ALCOHOL

kV:20.0 Tilt:0.0 Take-off:34.0 Det Type:EDS Apollo 10 Res:155 Amp.T:0.8

Fe : 486 Lase : 11

13-Jan-2011 16:22:18



REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Apolo A., Optimización de una metodología para modificar a nivel nanomolecular las propiedades de las arcillas tipo montmorillonita, 2009
- [2] Aguilar E., Evaluación de Pinturas Anticorrosivas de Nanocompuestos abase de Resinas Epóxicas y Nanoarcillas, 2006.
- [3] S Yoshimoto, F Ohashi, T KAmeyama. X-Ray diffraction studies of intercalation compound prepared from aniline salts and montmorillonite by a mecanochemical processing. Solid State Communication 136, 251-256, 2005
- [4] H. He, Y. Ma, J Zhu, P Yuan, Y Qing Organoclays prepared from montmorillonites with different cation Exchange capacity and surfactant configuration. Applied Clay Science 48, 67-72 , 2010
- [5] Y Xi, R Frost, H He, T Kloprogge and T Bostrom, Modificatin of Wyoming Montmorillonite Surface Using a Cationic Surfactant. Langmuir, 21, 8675-8680, 2005

[6] D. Merinska, Z Malac, M Pospisil, Z Weiss, M Chmielova, P. CApkova, J. Simonik. Polymer/Clay nanocomposites based on MMT/ODA intercalates. *Composites Interfaces*, 9 (6), 529-549, 2002

[7] BENNETT, R. H. & HULBERT, M. H. (1986). "Clay Microstructure". Published by D. Reidel Publishing Company. 161 pp.

[8] Pinnavaia, T. J.; *Science*, 220, 365 (1983)

[9] CHEN SHOONG CHIN, Synthesis and Characterization of Polyurethane/clay, The University of Queensland, 2002

[10] Grim, R.E. (1962). *Applied clay mineralogy*. McGraw Hill Book Co. Hong, Z. (1998). Effect of initial water content on compressibility of remoulded Ariake clays. *Proc. Int. Symposium on Lowland Technology*, Saga University.69-7

[11] Lan, T.; Kaviratna, P. D.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater.* 1994, 6, 573. Shi, H.; Lan, T.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater.* 1996, 8, 1584.

[12] Manufacturers Direct Water Treatment Technologies

Disponibile en: www.aquatechnologies.com

Actualizado hasta: Enero 2011. Accedido: 3 de enero del 2011.

[13] Nanocor Products

Disponibile en: <http://www.nanocor.com>

Actualizado hasta: Enero 2011. Accedido: 3 de enero del 2011.

[14] Rudnick L, Lubricant Additives: Chemistry and Applications, 2005

[15] JORDEN K, Polimer-Clay nanocomposite literatura, 2001

[16] VAIA R.A., Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates, Cornell University, 1994

[17] PETER C, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, Michigan State University, El Sevier, 1999

[18] Quitmeyer, J.A., Amine carboxylates: additives in metalworking fluids, Lubr. Eng., 52(11), 835-839, 1996.

[19] Vourinen, E., W. Skinner, Amine carboxylates as vapour phase corrosion inhibitors, Br. Corros. J., 37(2), 159 – 160, 2002

[20] Kyle, G.H. Maleated tall-oil fatty acid reacted with alkanolamines for a corrosion inhibitor suitable for lubricating or cooling fluids in metal workings, PCT Int. Appl. WO 00/52230, 2000.

[21] Quarmley J, Rossi A. Nanoclays: opportunities in polymer compounds, Revista: Industrial Minerals, núm: 400 , pág: 47-49, 52-53, ISSN: 0019-8544. Jan. 2001.

[22] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, J. Appl. Polym. Sci. 49, 1259, (1993)

[23] DOVAL MONTOYA, M. GARCÍA ROMERO, E., LUQUE DEL VILLAR, J., MARTIN-VIVALDI CABALLERO, J. L. y RODAS GONZALEZ, M. (1991). "Arcillas Industriales: Yacimientos y Aplicaciones". En: Yacimientos Minerales. Editores: R. Lunar y R. Oyarzun. Editorial Centro de Estudios Ramon Areces, S. A. Madrid. pgs 582-608.

[24] Sealy, Cordelia. Nanomaterials – the driving force, Revista: Nanotoday, pág: 20-29. Dic 2004.

[25] Nanotecnología

Disponible en: www.euroinnova-navarra.eu

Actualizado hasta: Enero 2011. Accedido: 3 de Enero del 2011.

[26] Chenggang Chen, Epoxy layered-silicate nanocomposites, Elsevier, 2003.

[27] ODOM, I. E. (1984). "Smectite Clay Minerals: Properties and Uses". Phil Trans. R. Soc. London. A311, pp. 391-409.

[28] Southern Clay Products – Nanoclay

Disponible en: [http:// www.nanoclay.com](http://www.nanoclay.com)

Actualizado hasta: Enero 2011. Accedido: 3 de Enero del 2011.

[29] Aplicaciones – Agua desmineralizada, Desionizada

Disponible en:

<http://www.lenntech.es/aplicaciones/proceso/desmineralizada/agua-desionizada-desmineralizada.htm>

Actualizado hasta: Enero 2011. Accedido: 10 de Enero del 2011.

[30] Fichas de seguridad

Disponible en: <http://www.fichasdeseguridad.com>

Actualizado hasta: Enero 2011. Accedido: 10 de Enero del 2011.

[31] Introducción a la química, QUIMICA • PROPIEDADES QUIMICAS • REACCIONES QUIMICAS • ELEMENTOS QUIMICOS, Barcelona Salvat, 1985.

[32] Tesis Doctoral, Síntesis y caracterización de nanocompuestos de poliolefinas e hidróxidos dobles laminares, Mònica Ardanuy Raso, 2007.

[33] Tesis Doctoral, Materiales Nanocompuestos basados en Polietileno y filosilicatos laminares obtenidos por mezclado en fundido. Estructura y propiedades, Maria Pilar Villanueva Rendon, 2009.