

**PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE POLÍMERO
SILICATO USANDO BENTONITAS COLOMBIANAS
MODIFICADAS**

**MARCY YADIRA BARRERA CASTRO
ADRIANA IVONNE MEJÍA ROJAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2006

**PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE POLÍMERO
SILICATO USANDO BENTONITAS COLOMBIANAS
MODIFICADAS**

**MARCY YADIRA BARRERA CASTRO
ADRIANA IVONNE MEJÍA ROJAS**

**Proyecto de grado para optar al título de
Ingeniera Química**

**Director:
Ph. D GUSTAVO NEIRA ARENAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2006**

*A **DIOS**, por ser la luz en mi camino, por darme todo lo que tengo.*
*A mi madre **ANA RITA**, quien con su inmenso amor y confianza me ayuda hacer*
mejor persona cada día,
gracias por tu apoyo incondicional a pesar de la distancia...
*A mi padre **ALVARO**, por su amor y apoyo, por su ejemplo de responsabilidad,*
A ellos dos por ser mi ejemplo de vida...
*A mi hermana **ALBA**, por estar siempre conmigo,*
por cuidar de mí...
*A **JOSÉ MARIO**, por su cariño, comprensión y apoyo.*
A todos ellos por creer en mí....

Marcy

*A Dios por guardarme de la adversidad e
iluminar mi vida con hermosas bendiciones....
A mi madre y a mi padre por su amor, inagotable fuente de
fortaleza para cumplir con mis metas de vida....
A mis hermanos por ser la alegría y motivación de mí existir....
A mi ángel especial quien ha llenado mi vida de felicidad...
A mis muy buenos amigos y profesores, por brindarme su
compañía y apoyo en cada peldaño camino al éxito.*

Siempre estaré ahí para todos,

Ivonne

AGRADECIMIENTOS

Nuestros sinceros agradecimientos:

Al Doctor Gustavo Neira Arenas, director del proyecto por su colaboración y apoyo para la realización del presente proyecto.

A los integrantes del Laboratorio de Difracción de Rayos X, por su constante ayuda en la realización del proyecto.

A los técnicos Eduardo, Wilson y Guillermo del Laboratorio de Operaciones Unitarias, Escuela de Ingeniería Química por su colaboración en el desarrollo del proyecto.

A los señores de Extrucol, en especial al Ingeniero Jorge Castellanos por habernos abierto las puertas a esta empresa, a los técnicos Edgar Cuadros y Nelson Sánchez por su paciencia, disposición y apoyo para la realización de nuestra tesis de grado.

A todos los miembros del Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente por su colaboración en el desarrollo del proyecto.

A los miembros del grupo de Investigaciones en Polímeros por su ayuda en la realización del proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	
1 FUNDAMENTO TEÓRICO	3
1.1 PROCESO DE FABRICACIÓN DE LOS POLÍMEROS	4
1.2 CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL POLIETILEN TEREFALATO	6
1.3 NANOCOMPUESTOS DE POLÍMERO/SILICATO	7
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	10
2.1 SEPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS	11
2.1.1 Separación de la fracción arcillosa	12
2.1.2 Caracterización Geoquímica	12
2.1.3 Caracterización Físicoquímica	13
2.1.3.1. Humedad	13
2.1.3.2. Pérdidas por calcinación	13
2.1.3.3. Densidad real	13
2.1.3.4. Capacidad de Intercambio Catiónico	13
2.1.3.5. Determinación de acidez	14
2.1.3.6. Potencial Zeta	14
2.1.3.7. Espectrometría de Infrarrojo (IR)	14
2.1.3.8. Análisis Termogravimétrico (TGA y DSC)	14

2.2 MÉTODO DE MODIFICACIÓN ORGÁNICA DE LA ARCILLA	14
2.2.1 Procedimiento de modificación orgánica de la bentonita	15
2.2.2 Determinación de la cantidad requerida de modificador	15
2.3 Preparación de nanocompuestos PET/montmorillonita	15
2.4 Caracterización de Nanocompuestos PET/montmorillonita	16
2.4.1 Ensayos mecánicos	17
2.4.1.1. Resistencia Máxima a la Tracción	17
2.4.1.2. Dureza	18
2.4.2 Ensayos Fisicoquímicos	18
2.4.3 Ataque Químico	18
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	19
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS BENTONÍTICAS	19
3.1.1 Separación de la fracción arcillosa	19
3.1.2 Caracterización Geoquímica	19
3.1.3 Caracterización Fisicoquímica	21
3.1.3.1. Humedad.	21
3.1.3.2. Pérdidas por calcinación (% LOI).	21
3.1.3.3. Densidad real	21
3.1.3.4. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).	21

3.1.3.5. Acidez.	22
3.1.3.6. Potencial zeta.	22
3.1.3.7. Espectroscopia de Infrarrojo.	23
3.1.3.8. Análisis Termogravimétrico.	23
3.2 MODIFICACIÓN ORGÁNICA DE LA ARCILLA BENTONÍTICA SELECCIONADA	24
3.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS Y MECÁNICAS DE LOS NANOCOMPUESTOS OBTENIDOS	28
3.3.1 Ensayos Mecánicos.	28
3.3.2 Ensayos físicos	29
3.3.3 Ataque Químico	33
4. CONCLUSIONES	34
5. RECOMENDACIONES	35
BIBLIOGRAFÍA	36
ANEXOS	38

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición Química típica de la montmorillonita	9
Tabla 2. Identificación de las muestras	12
Tabla 3. Mezclas de nanocompuestos	16
Tabla 4. Contenido de la fracción arcillosa de las muestras de arcillas	19
Tabla 5. Especies mineralógicas presente en las muestras de arcilla.	20
Tabla 6. Análisis Químico (sobre muestra seca, % en peso)	20
Tabla 7. Contenido de humedad de las muestras	21
Tabla 8. Densidad real de las arcillas bentoníticas	21
Tabla 9. Valores de capacidad de intercambio catiónico	22
Tabla 10. Acidez de las muestras de arcillas	22
Tabla 11. Tipos de enlaces presentes según la Espectroscopia de Infrarrojo en las muestras de arcillas.	23
Tabla 12. Efecto de la modificación con la hexadecilamina sobre el espaciamiento interlaminar de la bentonita.	25
Tabla 13. Resultados de los ensayos mecánicos y de densidad de los materiales compuestos.	28
Tabla 14. Ataque químico	33

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Moldeo por inyección	4
Figura 2. Moldeo por extrusión	5
Figura 3. Moldeo por soplado	6
Figura 4. Representación esquemática del proceso de intercalación de la organo-montmorillonita en el polímero.	8
Figura 5. Clasificación de la montmorillonita y otras arcillas.	9
Figura 6. Metodología experimental utilizada.	11
Figura 7. Diagrama de flujo de la preparación del nanocompuesto	17
Figura 8. Equipos para ensayos mecánicos	18
Figura 9. Curvas del potencial zeta en función del pH.	22
Figura 10. Curvas de análisis termogravimétrico de las bentonitas	24
Figura 11. Espectroscopia de Infrarrojo de la bentonita y la organobentonita	25
Figura 12. Análisis termogravimétrico (TGA) de la bentonita y organobentonita	26
Figura 13. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de la bentonita y organobentonita	27
Figura 14. Difracción de rayos X de los nanocompuestos con refuerzo de arcilla modificada (A.M) y sin modificar (A.S.M).	29
Figura 15. Espectroscopia de Infrarrojo de las mezclas de nanocompuestos	30
Figura 16. Curvas de Análisis Termogravimétrico del PET y PET +3 % am	31
Figura 17. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) del PET y PET + 3% am	32

LISTA DE ANEXOS

	Pág
ANEXO A. Metodología de los ensayos para la caracterización de la arcilla.	38
ANEXO B. Difractogramas de las diferentes muestras de arcillas	42
ANEXO C. Espectroscopia de infrarrojo de las arcillas bentoníticas	49
ANEXO D. Difracción de rayos x de la bentonita modificada y sin modificar	53
ANEXO E. Estructura general de las arcillas	54
ANEXO F. Metodología de inyección y tensión	55
ANEXO G. Registro fotográfico de las probetas	57

RESUMEN

TITULO:

PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE POLÍMERO SILICATO USANDO BENTONITAS COLOMBIANAS MODIFICADAS *

AUTORES:

Marcy Yadira Barrera Castro
Adriana Ivonne Mejía Rojas**

PALABRAS CLAVES:

Organobentonita, Nanocompuestos, Polietilentereftalato (PET).

DESCRIPCIÓN:

Se llevó a cabo la caracterización de siete muestras de arcillas bentoníticas colombianas mediante análisis químico, Difracción de Rayos X (DRX), capacidad de intercambio catiónico, potencial Z, análisis termogravimétrico y Espectroscopia de Infrarrojo (IR), con el fin de seleccionar la muestra de mayor pureza para ser empleada en la organomodificación y preparación del nanocompuesto.

La bentonita seleccionada se sometió a modificación orgánica con una sal de amonio (hexadecilamina), y la organobentonita obtenida se analizó mediante DRX, IR, TG y Calorimetría Diferencial de Barrido, confirmándose la efectividad del tratamiento. La dosificación adecuada del reactivo modificador se estableció en un 33% en peso, con la cual se logró el mayor espaciamiento interlamina y un carácter organofílico apropiado para su compatibilidad con el polímero.

Los nanocompuestos polímero-silicato fueron preparados mediante fusión y mezclado en una extrusora utilizando PET reciclado con cantidades variables de arcilla bentonítica natural y modificada. Estos fueron sometidos a ensayos mecánicos, físicos y químicos. Se comprobó que la adición de nanopartículas de arcilla al PET conduce a una mejora en la estabilidad térmica, un aumento en la temperatura de transición vítrea y principalmente a una considerable mejora en la resistencia máxima a la tensión, sin que exista un cambio apreciable en la densidad del material.

* Trabajo de investigación.

** Facultad de Ingenierías Físico Químicas, Escuela de Ingeniería Química, Director Gustavo Neira Arenas, Ph.D.

SUMMARY

TITLE:

PREPARATION OF POLYMER SILICATE NANOCOMPOSITES OF USING MODIFIED COLOMBIAN BENTONITES *

AUTHORS:

Marcy Yadira Barrera Castro
Adriana Ivonne Mejía Rojas **

KEY WORDS:

Organobentonite, Nanocomposites, Poly (ethyleneterephthalate) (PET).

DESCRIPTION:

Seven Colombian bentonites were characterized by means of chemical analysis, X-ray diffraction, cation exchange capacity, ZPC, thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy, with the purpose of selecting the sample of higher purity to be used in the modification and the subsequent preparation of the nanocomposites.

The selected bentonite was organically modified with an ammonium salt (hexadecylamine), and the obtained organobentonite was analyzed by means of DRX, IR, TG, and Differential Scanning Calorimetry, confirming the effectiveness of the modification treatment. The suitable proportion of modifier was 33% in weight, with which the greater interlaminar spacing of the clay was obtained along with an appropriate organophilic character, allowing compatibility with the polymer.

The polymer-silicate nanocomposites were prepared by fusion, mixing and extrusion using recycled PET with variable amounts of natural and modified bentonite clay. These were subjected to mechanical, physical and chemical tests. It was verified that the addition of nanoparticles of clay to the PET leads to an improvement in the thermal stability, an increase in the glass transition temperature and mainly to a considerable improvement in maximum tensile strength, without an appreciable change in material density.

* Research work.

** Faculty of physical chemistry engineering, School of chemical engineering, Project Director Gustavo Neira Arenas, Ph.D.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo tecnológico y científico de la humanidad en años recientes ha estado marcado por una incesante y cada vez más ingeniosa búsqueda de materiales novedosos, que, en el marco de la protección ambiental y la economía de producción, permitan aumentar la eficiencia de los procesos industriales, aprovechar más integralmente las materias primas y los recursos naturales y mejorar la calidad de los productos.

Las arcillas han ocupado un lugar preponderante entre los materiales tradicionalmente empleados por todas las culturas. En Colombia se han identificado yacimientos de arcillas en prácticamente todas las regiones, cuyas diferentes composiciones y características físicas y químicas se explican en gran parte por la variedad de ambientes geológicos y climáticos de nuestro país, así como por sus particularidades topográficas.

Las principales aplicaciones de las arcillas en nuestro país se han centrado en su uso en alfarería y como material de construcción (para lo cual prácticamente todas las arcillas son aptas sin que requieran especificaciones estrictas en cuanto a composición química). Hoy en día, sin embargo, es completamente claro que el mayor potencial tecnológico de muchos tipos de arcilla se encuentra en sus aplicaciones industriales, particularmente en la fabricación de papel, cerámica fina y electrocerámica, materiales compuestos, refractarios, industrias farmacéutica y del petróleo, alimentación animal, catálisis, agricultura y control ambiental, entre otras. Es por lo tanto necesario que el país asuma el conocimiento de estas materias primas naturales y se desarrollen procesos que permitan un máximo aprovechamiento de sus propiedades.

Este proyecto de grado apunta a contribuir en el aumento del conocimiento sobre nuestros recursos, en particular sobre las arcillas colombianas, y a descubrir las potencialidades de las bentonitas existentes en nuestro país como precursores para la producción de montmorillonita modificada apta como refuerzo de materiales compuestos de base polimérica. La modificación de las bentonitas se puede lograr mediante tratamiento con cationes orgánicos de cadena larga que puede cambiar el carácter hidrófilo de la arcilla por organofílico é hidrófobo, haciéndolas útiles para la fabricación de materiales compuestos de matriz polimérica.

El objetivo general de este trabajo fue el de preparar y caracterizar física y químicamente un material compuesto de base polimérica con refuerzo de nanopartículas de arcillas bentoníticas nacionales. Asimismo los objetivos específicos fueron:

- Efectuar pruebas de modificación orgánica de minerales de arcilla colombianas aptas para la obtención de organo-bentonitas.
- Evaluar cualitativamente los posibles cambios estructurales de las arcillas modificadas mediante análisis de Difracción de rayos X, Espectroscopia de Infrarrojo (IR), y ensayos termogravimétricos.
- Determinar las condiciones operacionales requeridas para elaborar un nanocompuesto de material polimérico (PET) con refuerzo de arcillas modificadas orgánicamente, y evaluar algunas propiedades físicas (densidad, comportamiento térmico) y mecánicas (dureza, resistencia máxima) del material compuesto obtenido.

Con el trabajo realizado y el cumplimiento de los objetivos antes nombrados se logró ampliar el conocimiento sobre las técnicas de modificación orgánica de las arcillas bentoníticas y obtener un material compuesto con propiedades mecánicas mejoradas.

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

Los polímeros han tenido aceptación creciente ya que ofrecen combinaciones únicas con una amplia variedad de propiedades que se ajustan en forma particular a muchos desarrollos modernos. Los polímeros son de peso ligero, la gravedad específica promedio es aproximadamente 1.4. Esto los hace adecuados para guarniciones y accesorios en la aviación comercial, y ha ayudado a aligerar muchos implementos manuales. Los materiales poliméricos son buenos aisladores eléctricos a frecuencias bajas y altas y tienen usos importantes en la industria eléctrica. También son buenos aisladores del calor. Algunos soportan la intemperie bien y son muy resistentes a la corrosión y al ataque químico.

La resistencia mecánica de los polímeros abarca una amplia gama. La mayoría de estos materiales están en el extremo bajo del rango, pero algunos tienen resistencias bastantes altas. Su principal ventaja estructural está en poseer una relación alta de resistencia/peso. La resistencia a la tensión de algunos polímeros es de sólo 7 MPa aproximadamente, y la mayoría varían de 35 a 140 MPa, pero algunos plásticos reforzados tienen resistencias que llegan hasta 3GPa. Como ejemplo de la ventaja resistencia/peso, una epoxy reforzada con tela tejida de vidrio con una resistencia a la tensión de 590 Mpa y una gravedad específica de 1.85, tiene una relación de resistencia/peso de casi el doble que el acero de aleación tratado térmicamente y solo un poco menos que una aleación de titanio con tratamiento térmico.

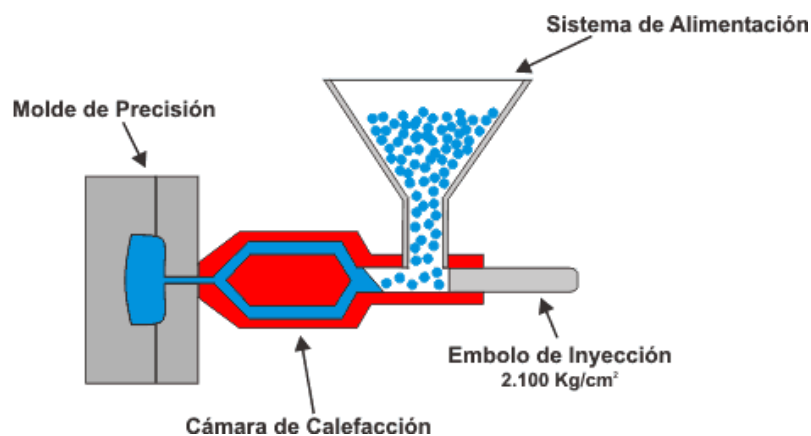
1.1 PROCESO DE FABRICACIÓN DE LOS POLÍMEROS

La manufactura de los polímeros es económica porque la mayoría de los productos pueden ser acabados por completo y formado sin operaciones secundarias. De acuerdo con el tipo de artículo que se desea fabricar se emplean distintos procedimientos, y los principales se describen a continuación:

▪ Moldeo por inyección

Un émbolo o pistón de inyección se mueve rápidamente hacia adelante y hacia atrás para empujar el plástico ablandado por el calor a través del espacio existente entre las paredes del cilindro y una pieza recalentada y situada en el centro de aquél. Esta pieza central se emplea, dada la pequeña conductividad térmica de los plásticos, de forma que la superficie de calefacción del cilindro es grande y el espesor de la capa plástica calentada es pequeño. Bajo la acción combinada del calor y la presión ejercida por el pistón de inyección, el polímero es lo bastante fluido como para llegar al molde frío donde toma forma la pieza en cuestión. El polímero estará lo suficiente fluido como para llenar el molde frío. Pasado un tiempo breve dentro del molde cerrado, el plástico solidifica, el molde se abre y la pieza es removida. El ritmo de producción es muy rápido, de escasos segundos.

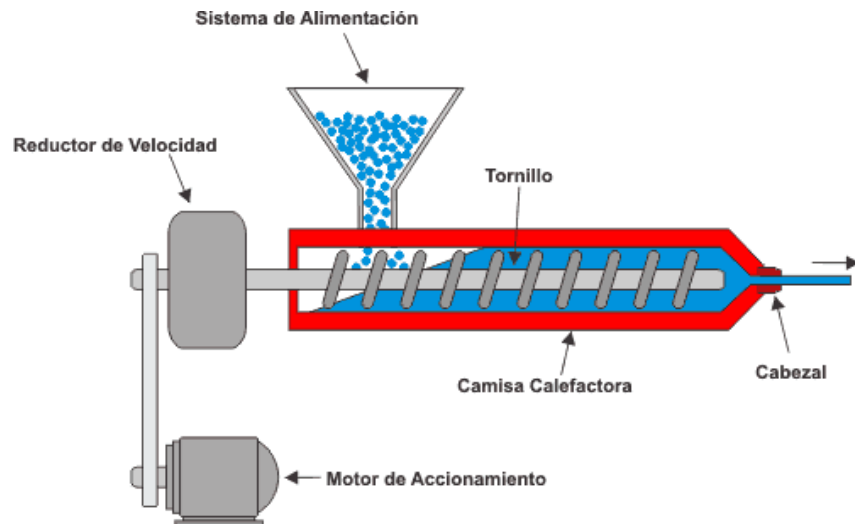
Figura 1. Moldeo por inyección



- **Moldeo por extrusión**

En el moldeo por extrusión se utiliza un transportador de tornillo helicoidal. El polímero es transportado desde la tolva, a través de la cámara de calentamiento, hasta la boca de descarga, en una corriente continua. A partir de gránulos sólidos, el polímero emerge de la matriz de extrusión en un estado blando. Como la abertura de la boca de la matriz tiene la forma del producto que se desea obtener, el proceso es continuo. Posteriormente la pieza se corta a la medida adecuada.

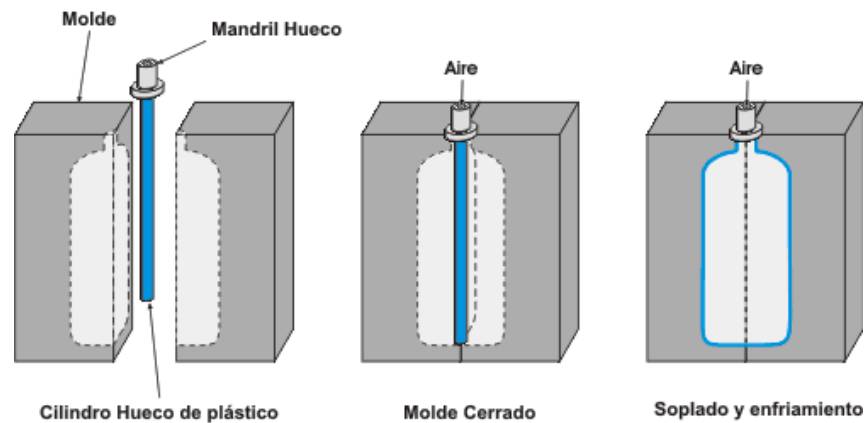
Figura 2. Moldeo por extrusión



- **Moldeo por soplado**

Es un proceso usado para hacer formas huecas (botellas, recipientes). Un cilindro plástico de paredes delgadas es extruído y luego cortado a la longitud que se desea. Luego el cilindro se coloca en un molde que se cierra sobre el polímero ablandado y le suprime su parte inferior cortándola. Una corriente de aire o vapor es insuflado por el otro extremo y expande el material hasta llenar la cavidad. El molde es enfriado para el fraguado.

Figura 3. Moldeo por soplado



Aunque para formar materiales poliméricos se requiere usualmente el calentamiento, se necesita menos energía que para los metales porque las temperaturas de procesamiento son mucho más bajas. Como consecuencia de lo anterior el manejo del producto se simplifica durante la producción.

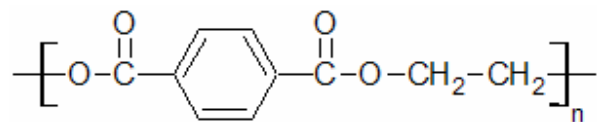
1.2 CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL POLIETILEN TEREFALATO-PET

La cantidad de polímeros existente en el mercado es muy variada incluso el volumen total de polímeros excede ahora al de los metales (el tonelaje es todavía mucho menor debido a la densidad de los metales aunque el volumen es considerablemente mayor). Para la realización del presente trabajo de grado se escogió como materia prima polimérica el PET (polietilen tereftalato) ya que posee la ventaja de ser el material polimérico No. 1 en reciclado y además tiene excelentes propiedades mecánicas.

El PET perteneciente al grupo de los materiales sintéticos denominados poliésteres, fue descubierto por los científicos británicos Whinfield y Dickson, en el año 1941, quienes lo patentaron como polímero para la fabricación de fibras. En ese entonces, su país estaba en plena guerra y existía una apremiante necesidad

de buscar sustitutos para el algodón proveniente de Egipto. A partir de 1946 se lo empezó a utilizar industrialmente como fibra y su uso textil ha proseguido hasta el presente. En 1952 se lo comenzó a emplear en forma de film para el empaque de alimentos, pero la aplicación que le significó su principal mercado fue en envases rígidos, a partir de 1976; pudo abrirse camino gracias a su particular aptitud para el embotellado de bebidas carbonatadas.

El PET es un tipo de materia prima plástica derivada del petróleo, correspondiendo su fórmula a la de un poliéster aromático:



Las propiedades nominales del PET que son de interés para este trabajo se resumen en densidad real de 1.41 g/cm³, temperatura de fusión de 252/260°C, temperatura de transición vítrea de 70°C y resistencia a tensión de 51Mpa. Sin embargo, la resistencia del polímero puede ser modificada por efectos de reciclaje y conformado.

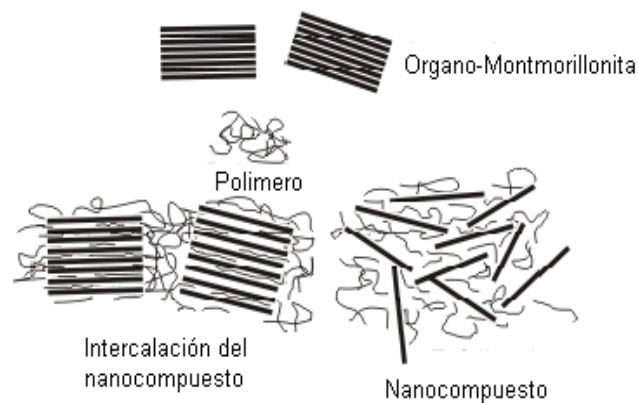
1.3 NANOCOMPUESTOS DE POLÍMERO-SILICATO

Los silicatos como la montmorillonita han sido utilizados como materiales reforzantes para polímeros debido a su alta capacidad de intercalación y exfoliación. Un nanocompuesto se define como un compuesto donde el silicato se dispersa dentro del polímero a escala nanométrica tal como se muestra en la Figura 4.

Estos nanocompuestos exhiben excelentes propiedades físicas, químicas, mecánicas, excelente estabilidad térmica e inflamabilidad.

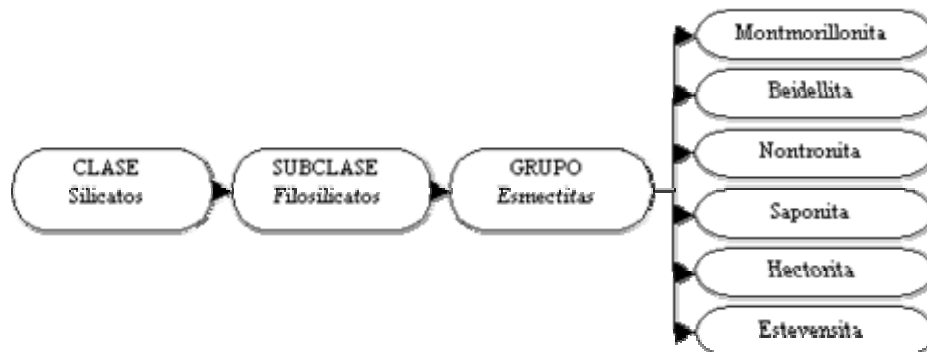
El requisito fundamental para que ocurra la intercalación y la dispersión de la arcilla en el polímero es que ella tenga naturaleza organofílica, lo cual se puede lograr mediante un tratamiento de modificación de las características estructurales del mineral.

Figura 4. Representación esquemática del proceso de intercalación de la organo-montmorillonita en el polímero.



Según el uso dado a las arcillas, el cual está estrechamente ligado a sus características estructurales, estas se pueden dividir en dos grandes grupos. El primer grupo comprende las arcillas cerámicas, arcillas para la construcción o arcillas comunes, que se utilizan para la fabricación de materiales de construcción. Un segundo grupo lo constituyen las arcillas especiales, constituidas por un solo tipo de mineral arcilloso y entre las cuales se encuentran la bentonita que se compone fundamentalmente por montmorillonita, mineral que pertenece a la clase de silicatos, la subclase de los filosilicatos y al grupo de las esmectitas, según se observa en la Figura 5.

Figura 5. Clasificación de la montmorillonita y otras arcillas.



La composición química de una montmorillonita típica según Upton, Wyoming ⁽³⁾ puede verse en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición Química típica de la montmorillonita.

ARCILLA	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%Na ₂ O	%MgO	%CaO	%Ti ₂ O	%K ₂ O
MONTMORILLONITA	57.50	20.59	3.94	2.87	2.45	1.22	0.11	0.75

La estructura cristalina de las arcillas consiste en dos capas bidimensionales donde una lámina octaédrica central de alúmina está unida por los extremos a dos tetraedros externos de sílice tal como se ilustra en el Anexo E. El espesor de la capa es de alrededor de 1 nm y las dimensiones laterales oscilan entre los 300 Å y varias micras ⁽⁴⁾. Estas capas se organizan entre sí formando apilamientos con un espacio regular entre ellas conocido como intercalas o galerías. En este espacio se encuentran cationes metálicos de Na⁺, Ca⁺⁺, K⁺ ⁽⁵⁾, que son fácilmente intercambiables por cationes surfactantes como las sales de alquilamonio ⁽⁶⁾ de modo que la arcilla se vuelve más organofílica (organo-arcilla) favoreciendo la compatibilidad con los polímeros. De este modo se han preparado nanocompuestos por simple mezclado en fundido con matrices ingenieriles tales como: poliamida – 6⁽⁷⁾, poliamida – 12 ⁽⁸⁾, polipropileno ⁽⁹⁾, poliestireno ⁽¹⁰⁾, poliuretanos ⁽¹¹⁾, resinas epoxi ⁽¹²⁾, polietilentereftalato ⁽¹³⁾, entre otros.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

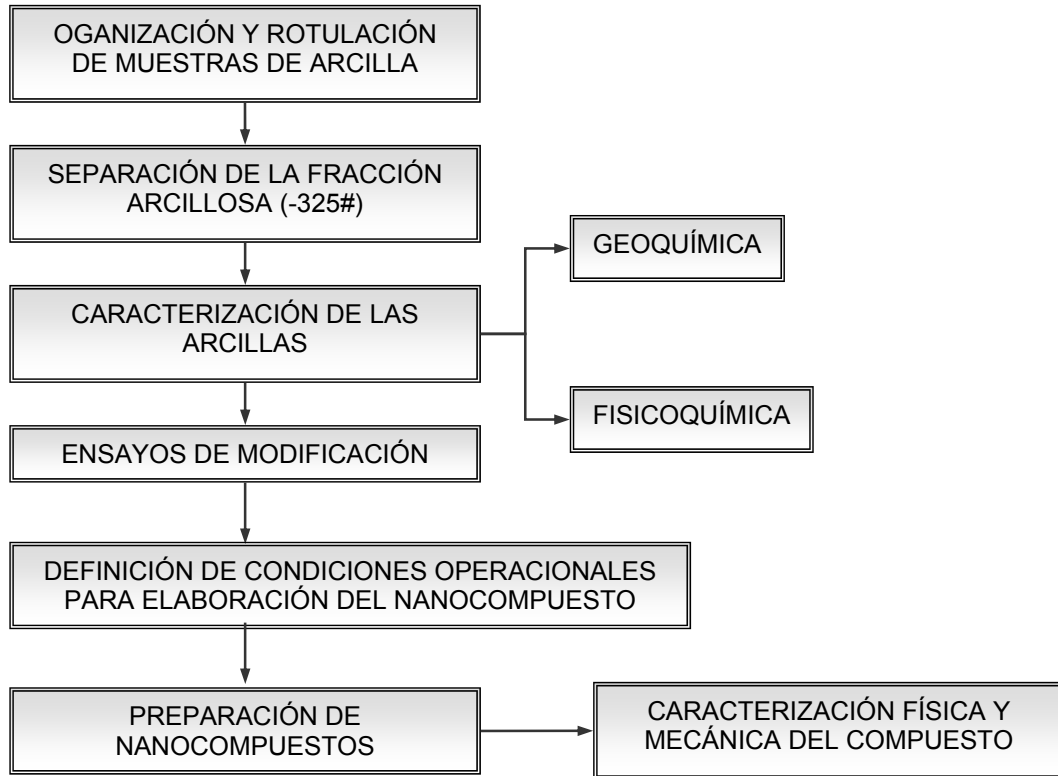
El proyecto se desarrolló a través de una serie de etapas, planteadas inicialmente en el plan de proyecto, las cuales consistieron en:

- Revisión bibliográfica.
- Caracterización de arcillas bentoníticas colombianas.
- Pruebas preliminares y desarrollo experimental de la modificación orgánica de la arcilla.
- Elaboración de la secuencia de operaciones para la obtención del nanocompuesto.
- Elaboración del informe final.

En este trabajo se estudió con mayor detalle la preparación del nanocompuesto, pues fue necesario comprobar la hipótesis de obtener PET reforzado con bentonita modificada orgánicamente con una sal de amonio (Hexadecilamina, $C_{16}H_{33}NH_2$), y así buscar las condiciones adecuadas de las variables que hacen parte del proceso.

En la Figura 6, se esquematiza de manera simplificada la metodología del trabajo experimental que se desarrolló.

Figura 6. Metodología experimental utilizada.



2.1 SEPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS

Se llevó a cabo la caracterización de 7 muestras de arcillas bentoníticas colombianas provenientes de diferentes regiones, con el fin de seleccionar la muestra de bentonita de mayor pureza para ser empleada en la organomodificación y preparación del nanocompuesto. La procedencia y nomenclatura de las diferentes muestras se presentan en la Tabla 2. Los métodos de análisis y ensayos utilizados para la caracterización del mineral se presentan en el Anexo A.

Tabla 2. Identificación de las muestras

No. Muestra	1	2	3	4	5	6	7
Nombre	Sódica Lérida 1	Sódica Lérida 2	Cálcica Lérida	Bentonita	Arsil®	Arcicol®	Sonoita®
Región	Tolima	Tolima	Tolima	Tolima	Valle del Cauca	Valle del Cauca	Valle del Cauca

® Marca registrada. Muestras suministradas por la empresa Bentocol Ltda.

2.1.1 Separación de la fracción arcillosa.

En todos los casos se consideró que la fracción arcillosa se encuentra concentrada en los tamaños más finos, menores a 325 malla Tyler, equivalentes a 45 micrones. Debido a su granulometría, las muestras No. 1, 2 y 3 procedentes del Tolima se molieron en un molino de bolas por 1 hora, antes de clasificarlas mediante malla Tyler 325 con el fin de separar la fracción arcillosa, la cual se llevó a los análisis posteriores de caracterización.

Las muestras No. 4, 5, 6 y 7 procedentes de Tolima y Valle del Cauca presentaron una granulometría adecuada y fueron tamizadas directamente en la malla 325 para ser llevadas a los análisis que se describen a continuación.

2.1.2 Caracterización Geoquímica.

Se determinó la composición química para cada una de las muestras aplicando la Norma ASTM C 323-56 (1990). Para la determinación de las especies mineralógicas presentes en las muestras se utilizó la técnica de análisis por Difracción de Rayos X, la cual fue realizada en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

2.1.3 Caracterización Fisicoquímica. Se realizaron pruebas de humedad, pérdidas por calcinación (LOI), densidad real, capacidad de intercambio catiónico,

acidez, potencial Z, análisis termogravimétrico y análisis mediante Espectroscopia de Infrarrojo.

2.1.3.1. Humedad. La determinación de humedad en el mineral se llevó a cabo por diferencia de peso entre la muestra natural y la muestra seca en estufa a 110°C durante 24 horas de acuerdo con la norma ASTM C323-56 (1990).

2.1.3.2. Pérdidas por calcinación. Se pesó 1 gramo de muestra libre de humedad y fue llevada a 900 °C por una hora en una mufla; la pérdida en peso representa el porcentaje por pérdidas de calcinación (Norma ASTM C323-56 (1990)).

2.1.3.3. Densidad Real. Se determinó por medio de un picnómetro (Norma ASTM C 329-88), cuyo procedimiento se describe en el Anexo A.

2.1.3.4. Capacidad de Intercambio Catiónico. Se llevó a cabo por método gravimétrico, tomando para cada muestra 5g de arcilla, dispersándola en acetato de amonio, dejando en reposo durante 12 horas, con el fin de suministrar cationes en solución que desplacen a los iones intercambiables que posee la arcilla hasta alcanzar el equilibrio entre estos. Una vez filtrado, el precipitado obtenido se lavó repetidas veces con alcohol etílico para eliminar el exceso de sal amoniaca, y luego con cloruro de sodio sin dejar secar entre cada una de las adiciones. Finalmente se tituló con hidróxido de sodio. A cada muestra se le hizo análisis por duplicado.

Para la determinación del intercambio catiónico se llevó a cabo por la siguiente ecuación:

$$CIC(meq/100g) = \frac{(V * N)_{soda} * 100}{w}$$
$$CIC(meq/100g) = \frac{V * 0.1 * 100}{5} = 2V_{soda}$$

w = peso de la muestra (g)

V = Volumen de Soda (ml)
 N = Normalidad de la Soda

2.1.3.5. Determinación de Acidez. Se prepararon suspensiones al 10% en peso de bentonita natural en agua destilada, con agitación constante, y se midió el pH con un pHmetro marca Metrohm.

2.1.3.6. Potencial Zeta. Para la medida del potencial zeta de las muestras de bentonita se prepararon suspensiones diluidas de 30 mg de muestra en 30 ml de agua desionizada. El pH de las suspensiones se ajustó con HCl 0.3M y NaOH 0.3M agitándose continuamente hasta estabilizar el pH de la solución. Las determinaciones se llevaron a cabo en un zetámetro marca Unitron FSB (4X).

2.1.3.7. Espectroscopia de Infrarrojo (IR). Los espectros de IR se determinaron en un Espectrofotómetro de Infrarrojo FT-IR 8400s. Se pesaron aproximadamente 2 mg de muestra y 300 mg de KBr en un mortero, se maceró hasta obtener una pasta homogénea, la cual fue llevada a un pastillero y se sometió a presión hasta conseguir una pastilla adecuada para posteriormente tomar el espectro IR.

2.1.3.8. Análisis Termogravimétrico. Se pesaron 15 mg de muestra y se realizó el análisis termogravimétrico (TGA) en un rango de temperatura de 30 - 950°C, con una velocidad de calentamiento de 7 °C/min bajo flujo de nitrógeno. El equipo utilizado fue un TGA 2050 Thermogravimetric Analyzer.

2.2 MÉTODO DE MODIFICACIÓN ORGÁNICA DE LA ARCILLA

Para la modificación orgánica de la arcilla se seleccionó la muestra de mayor pureza según los resultados de la etapa de caracterización. La sal de amonio utilizada para la organomodificación fue la hexadecilamina ($C_{16}H_{33}NH_2$) grado analítico de MERCK.

2.2.1 Procedimiento de modificación orgánica de la bentonita ⁽¹³⁾. La muestra seleccionada se pasó por un tamiz malla 325 para separar la fracción arcillosa. Luego se dispersaron 30 gramos de bentonita en 600 ml de agua destilada caliente (80°C). La cantidad requerida de hexadecilamina y 7 ml ácido clorhídrico concentrado se disolvieron en 100 ml de agua caliente (80 °C), y esta disolución se añadió a la solución de bentonita manteniendo agitación constante. Transcurrido este tiempo se obtiene un precipitado el cual es filtrado y lavado con agua caliente, para finalmente ser secado por 12 horas.

2.2.2 Determinación de la cantidad requerida de modificador. Con el fin de conocer la respuesta de la montmorillonita al proceso de modificación y determinar la dosificación adecuada del reactivo modificador, se llevó a cabo una serie de ensayos con cantidades de 10, 23, 33 y 50% en peso de hexadecilamina, establecidas de acuerdo con la bibliografía consultada ⁽¹³⁾ ⁽¹⁴⁾. La eficacia del tratamiento con modificadores evaluó mediante análisis de Difracción de Rayos X y Espectroscopia de Infrarrojo de las muestras modificadas.

2.3 PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS PET/MONTMORILLONITA

La preparación del material compuesto de polímero/silicato se llevó a cabo mediante fusión y mezclado de PET reciclado con cantidades variables de arcilla bentonítica natural y modificada ⁽¹⁵⁾.

En la tabla 3 se muestran las mezclas elaboradas para la preparación de los nanocompuestos, utilizando las cantidades indicadas de arcilla modificada (am) y arcilla sin modificar (asm). Los contenidos de arcilla se seleccionaron de acuerdo con valores sugeridos en la bibliografía, y tratando de garantizar una suficiente humectación del polímero sobre las partículas.

Tabla 3. Mezclas de nanocompuestos

Mezclas No.	Composición
1	PET Extruido
2	PET + 1% asm
3	PET + 1% am
4	PET + 3% asm
5	PET + 3% am
6	PET + 5% asm
7	PET + 5% am

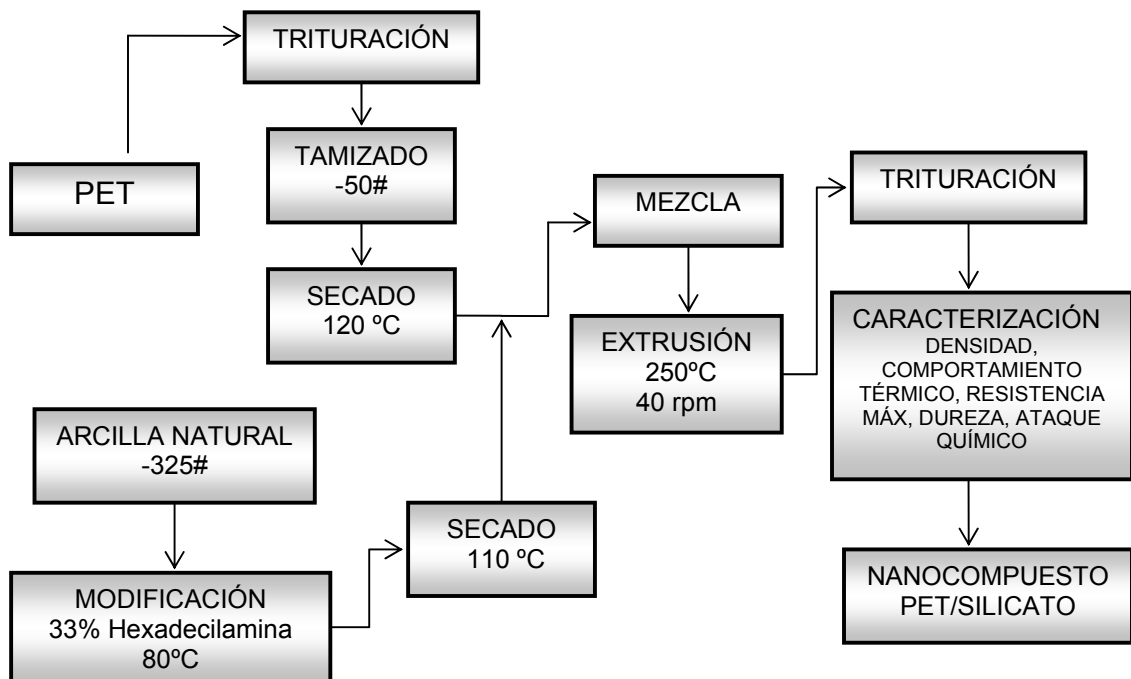
El PET (con un tamaño inferior a malla 50) y las cantidades de montmorillonita y organo-montmorillonita requeridas fueron secadas previamente, y luego mezcladas a 250 ± 5 °C en una extrusora con un tornillo de 90 cm de longitud a una velocidad de 40 rpm, que fue facilitada por el laboratorio de Operaciones Unitarias de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander.

En la Figura 7 se observa un esquema de las condiciones operacionales y la secuencia de operaciones empleadas para la elaboración del material compuesto.

2.4 CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS PET/MONTMORILLONITA

Los nanocompuestos de polímero/silicato obtenidos fueron caracterizados mediante ensayos mecánicos (dureza, Resistencia Máxima), fisicoquímicos (Espectroscopia de Infrarrojo, Difracción de Rayos X, comportamiento térmico y densidad). Adicionalmente se realizaron pruebas de ataque químico en soluciones de gasolina, acetona, CCl₄, tolueno, fenol según la Norma ASTM (D 543-87).

Figura 7. Diagrama de flujo de la preparación del nanocompuesto



2.4.1 Ensayos Mecánicos

2.4.1.1. Resistencia máxima a la Tracción. Las probetas para estos ensayos fueron elaboradas en forma de corbatín (norma ASTM D 3350), con espesor de 0.2 mm, utilizando una inyectora manual de banco para laboratorio marca RAY-RAN (Figura 8a), con capacidad de 40 cm³. El equipo dispone de controladores de temperatura, herramientas para el manejo, alimentación y retiro del material y probetas, y cuenta además con un molde a temperatura controlada.

Los ensayos de resistencia máxima se realizaron según norma ASTM D 638-89, utilizando un equipo universal de pruebas marca Tinius Olsen (Figura 8b), provisto de mordazas para mantener la probeta fija, y bajo condiciones definidas de tratamiento previo, temperatura, humedad y velocidad de la máquina de ensayo.

Figura 8. Equipos para ensayos mecánicos



a. Inyectora manual marca RAY-RAN



b. Equipo universal de pruebas
Marca Tinius Olsen

2.4.1.2. Dureza. Se midió utilizando un durómetro manual con Escala Shore D.

2.4.2 Ensayos fisicoquímicos. Los análisis de Espectroscopia de Infrarrojo (IR), Difracción de Rayos X (DRX), densidad y comportamiento térmico (TGA y DSC) se realizaron siguiendo la misma metodología empleada para la caracterización de las arcillas.

2.4.3 Ataque Químico. El método de resistencia al ataque químico en plásticos se efectuó siguiendo la Norma ASTM (D 543-87), a condiciones ambientales de temperatura (25 ± 2 °C), las muestras fueron mantenidas en contacto con diferentes disolventes por siete días y se determinó la correspondiente pérdida de peso del material.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS ARCILLAS BENTONÍICAS

3.1.1 Separación de la fracción arcillosa

Tabla 4. Contenido de la fracción arcillosa de las muestras de arcillas

No. Muestra	1	2	3	4	5	6	7
%Fracción arcillosa*	34.7	40.75	39.22	97	99	99	99
%Fracción no arcillosa**	65.30	59.25	60.78	3	1	1	1

* Pasante malla 325 ; ** Retenido malla 325

En la Tabla 4 se muestran los resultados de la separación de la fracción arcillosa mediante una malla Tyler No. 325. Como se puede apreciar, las muestras No. 4, 5, 6 y 7 contienen cantidades importantes de fracción arcillosa (mayor al 96%). Las muestras No. 1, 2 y 3 tienen contienen una proporción de retenido considerablemente alto, representado principalmente por impurezas de feldespatos y cuarzo. Debido a la presencia de estos altos niveles de impurezas, cercanos al 60% las arcillas 1, 2 y 3 no serían aptas como fuentes de cantidades apropiadas de bentonita para los propósitos de esta investigación.

3.1.2 Caracterización Geoquímica

▪ Difracción de Rayos X

Los análisis por Difracción de Rayos X para las muestras de arcillas reportaron la presencia de las especies mineralógicas que se registran en las Tabla 5. Los difractogramas correspondientes a estos análisis se presentan en el Anexo B.

Tabla 5. Especies mineralógicas presente en las muestras de arcilla.

Mineral	Muestra No						
	1	2	3	4	5	6	7
Cuarzo	X	X	X	X	X	X	X
Montmorilonita	X	X	X	X	X	X	X
Albita	X	X			X		
Caolinita			X	X			
Illita			X	X			
Calcita				X			

Los resultados de DRX reportan la presencia de montmorillonita, y también de especies mineralógicas diferentes como son: cuarzo, albita, caolinita, illita, y calcita. Las diferentes muestras No. 6 y 7 presentan cuarzo como única impureza siendo entonces las más apropiadas para los fines de este proyecto. Sin embargo, es importante tener en cuenta el análisis químico para hacer una cuantificación de dichas impurezas y así identificar la arcilla de mayor pureza.

▪ **Análisis Químico**

En la Tabla 6 se presentan los valores obtenidos para el análisis químico de la fracción arcillosa de los minerales bentoníticos evaluados.

Tabla 6. Análisis Químico (sobre muestra seca, % en peso)

Muestra No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	CaO	Ti ₂ O	K ₂ O	LOI
1*	53,45	20,12	7,87	2,07	2,81	0,84	0,40	2,21	10,18
2*	51,94	22,18	8,26	2,08	2,80	0,15	0,02	2,15	10,42
3*	51,23	21,75	7,45	1,90	2,84	1,53	0,91	0,98	11,32
4	43,71	23,09	10,32	2,31	3,68	1,63	0,84	4,12	10,24
5	47,80	19,47	10,16	2,36	3,33	0,98	1,01	2,47	12,35
6	47,83	18,42	10,69	2,38	3,44	1,55	0,88	2,45	12,28
7	48,51	21,47	8,23	2,69	2,39	1,22	0,84	2,19	12,45

* Fracción arcillosa de la muestra

Comparando los resultados con la composición química de una bentonita sódica típica ideal⁽³⁾ (2.87% Na₂O, %57.49 SiO₂, 20.27% Al₂O₃, 3.94% Fe₂O₃), la muestra No 7 reporta los valores más cercanos. Lo anterior indica que esta es la de mayor

pureza pues posee la menor cantidad de impurezas de hierro y también el contenido más alto de sodio. Como se mencionaba antes, las muestras No. 1, 2 y 3, a pesar de tener una composición química cercana a la ideal, poseen un alto contenido de fracción no arcillosa y por lo tanto fueron descartadas como fuente de cantidades apropiadas de montmorillonita.

3.1.3 Caracterización Fisicoquímica

3.1.3.1. Humedad. Los valores de humedad de las arcillas analizadas se presentan en la Tabla 7

Tabla 7. Contenido de humedad de las muestras

MUESTRA No	1	2	3	4	5	6	7
% Humedad	5.03	8.09	3.47	6.85	4.03	3.53	8.45

3.1.3.2. Perdidas por calcinación (% LOI). La pérdida de agua por calcinación (% LOI) de las muestras a 900 °C, se muestran en la Tabla 6. Los valores se encuentran dentro del rango de arcilla montmorillonítica que es de 6 al 12%.

3.1.3.3. Densidad real. Los valores de la densidad determinados para las arcillas se presentan en la Tabla 8. Todos ellos están muy cercanos y son típicos de este tipo de minerales

Tabla 8. Densidad real de las arcillas bentoníticas

MUESTRA No	1	2	3	4	5	6	7
Densidad [g/cm ³]	2.35	2.19	2.25	2.41	2.40	2.41	2.42

3.1.3.4. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC). En la Tabla 9 se muestran los resultados de la CIC de la fracción arcillosa de las bentonitas naturales utilizando acetato de amonio 1 N como solución extractora. Como se

puede observar las arcillas 6 y 7 presentan los valores más altos de CIC confirmando sus buenas características.

Tabla 9. Valores de capacidad de intercambio catiónico

MUESTRA No	1	2	3	4	5	6	7
CIC (meq/100g)	52	52	40	54	60	64	66

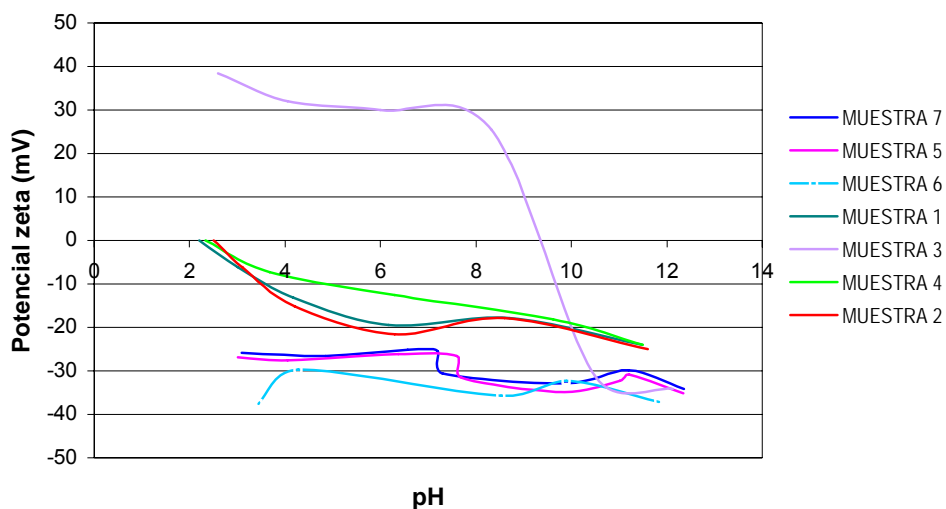
3.1.3.5. Acidez. Los resultados de acidez para cada una de las muestras se presentan en la Tabla 10. Los valores de pH se encuentran dentro del rango de arcilla montmorillonítica entre 8 y 10.

Tabla 10. Acidez de las muestras de arcillas

MUESTRA No	1	2	3	4	5	6	7
Acidez (pH)	7.75	10.99	10.64	9.12	10.60	10.66	9.65

3.1.3.6. Potencial zeta. Los resultados de potencial zeta para cada una de las muestras en función del pH se presentan en la Figura 9.

Figura 9. Curvas del potencial zeta en función del pH.



En la anterior figura se observa que en el intervalo de pH medido, los valores de potencial zeta son negativos para los tipos de bentonitas sódicas mostrando una ligera tendencia a disminuir con el aumento del pH. En dicho intervalo estas arcillas no muestran puntos isoeléctricos lo cual puede explicarse por la carga neta que presentan las partículas debido a las sustituciones isomórficas en la red cristalina. Por otro lado la muestra No. 3 perteneciente a una bentonita cálcica presenta un punto isoeléctrico a valores de pH cercanos a 10.

3.1.3.7. Espectroscopia de Infrarrojo. Los espectros obtenidos se encuentran en el Anexo C. Cada una de las muestras presentan bandas de absorción a 970 cm^{-1} debida a las tensiones de los grupos Si-O y a 1650 cm^{-1} correspondiente a las deformaciones del agua interlaminar lo cual es característico de los minerales montmorilloníticos.

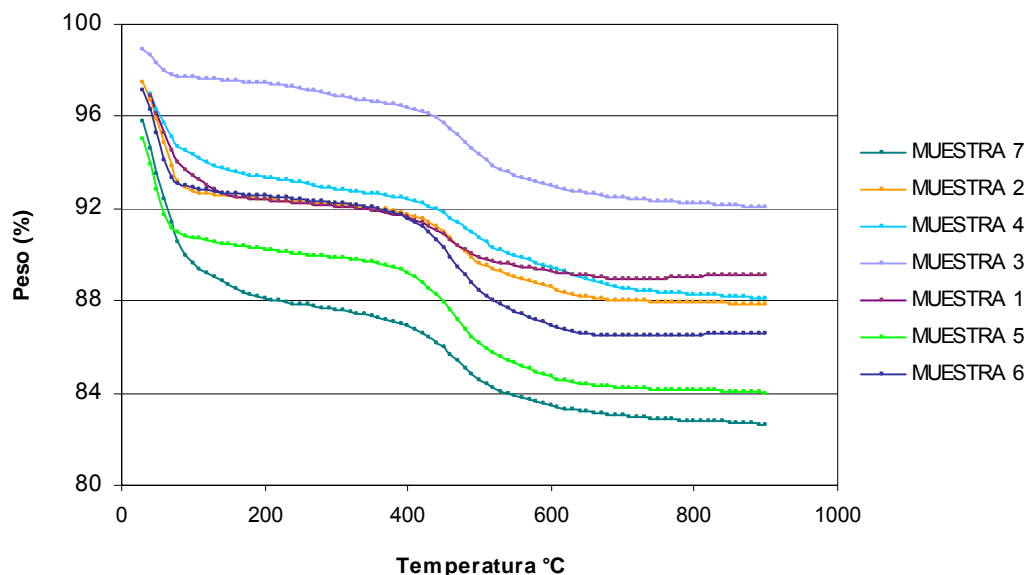
Las curvas obtenidas además mostraron diferentes tipos de enlaces según se muestra en la Tabla 11.

Tabla 11. Tipos de enlaces presentes según la Espectroscopia de Infrarrojo en las muestras de arcillas.

Frecuencia (cm^{-1})	Grupos Funcionales
3500-4750	Grupos Hidroxilicos
3400	Pérdida de agua de algunos minerales por calentamiento. La altura del pico a este valor se asocia con montmorillonita.
3600-3700	No se pierde al calentarse a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, indicando su carácter estructural asociado a grupos OH.
3680-3550	Grupos OH en la estructura mineral
1000,1110 y 950	Absorciones producidas por SiO_2
720	Feldespatos

3.1.3.8. Análisis Termogravimétrico. Los resultados del análisis termogravimétrico para cada una de las muestras se ilustran en la Figura 10.

Figura 10. Curvas de análisis termogravimétrico de las bentonitas



La termogravimetría de las muestras de arcillas presenta dos pérdidas de peso, una entre 25 y 180°C y otra entre 400 y 800°C. La primera pérdida de peso para las muestras analizadas oscila entre valores de 1.45 a 8% y corresponde al agua adsorbida físicamente y humedad. La segunda pérdida corresponde a agua de constitución o hidroxílica debida a la eliminación de los hidroxilos ligados en la red cristalina, con valores entre 2.57 y 5.07% para las muestras analizadas. Los termogramas obtenidos son característicos de arcillas bentoníticas.

3.2 MODIFICACIÓN ORGÁNICA DE LA ARCILLA BENTONITICA SELECCIONADA

Con base en la bibliografía y los resultados de caracterización presentados en el capítulo anterior, se seleccionó la muestra No. 7 suministrada por Bentocol (Bentonitas Colombianas LTDA) para realizar la organomodificación. Los resultados del tratamiento de modificación con hexadecilamina fueron evaluados

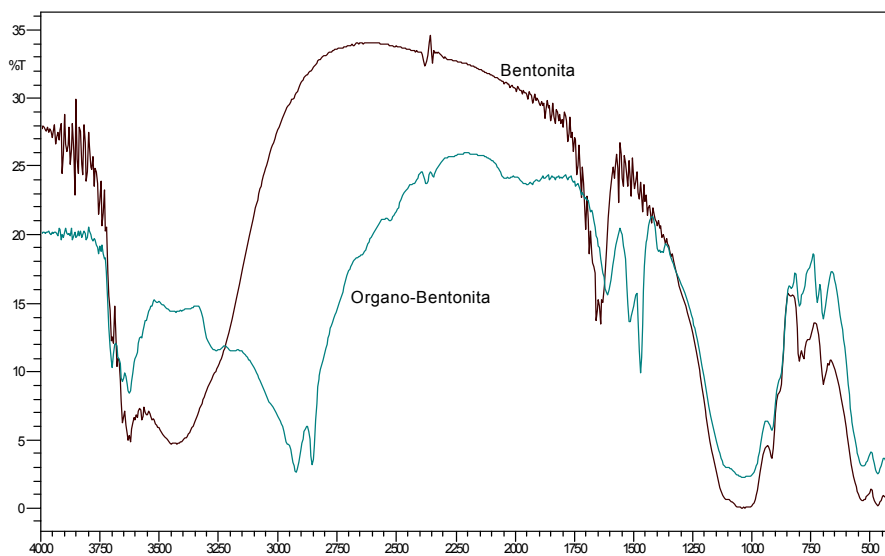
mediando el espaciamiento interlaminar mediante DRX y se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12. Efecto de la modificación con la hexadecilamina sobre el espaciamiento interlaminar de la bentonita

Hexadecilamina (%P)	Angulo de difracción (2θ)	Distancia Å
0	5.7	15.49
10	5.1	17.05
23	4.9	18.02
33	4.5	19.63
50	4.5	19.62

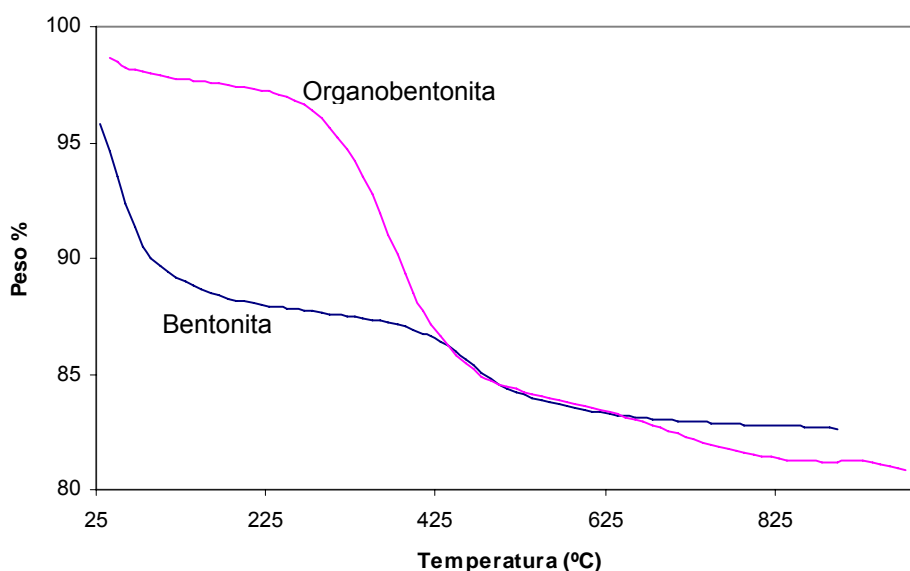
La bentonita natural muestra un pico característico a $2\theta = 5.7$, correspondiente al espaciado interlaminar. Aplicando la ecuación de Bragg, $\lambda = 2d \text{Sen } \theta$, se obtiene un espaciado entre láminas de 15.49 Å. Como se observa en la tabla ocurre una variación del espaciamiento interlaminar de la bentonita a diferentes cantidades de hexadecilamina. Los resultados indican que con cantidades del 33% de modificante orgánico se obtiene la mayor intercalación de las capas en la estructura de la bentonita con una separación interlaminar de 19.63 Å. En el Anexo D se presentan los difractogramas correspondientes.

Figura 11. Espectroscopia de Infrarrojo de la bentonita y la organobentonita



La Figura 11 muestra los espectros de infrarrojo de la bentonita y de la organobentonita. La bentonita natural muestra dos bandas de absorción en 1038 y 1090 cm^{-1} características de una montmorillonita sódica. Agregando el modificante hexadecilamina ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$), la organobentonita muestra nuevos picos a 2914 y 2847 cm^{-1} correspondientes a los enlaces C-H. Las bandas entre 3300 y 3400 representan los enlaces N-H, y a 1560 y 1639 cm^{-1} enlaces NH_2 , característicos de una sal de amonio.

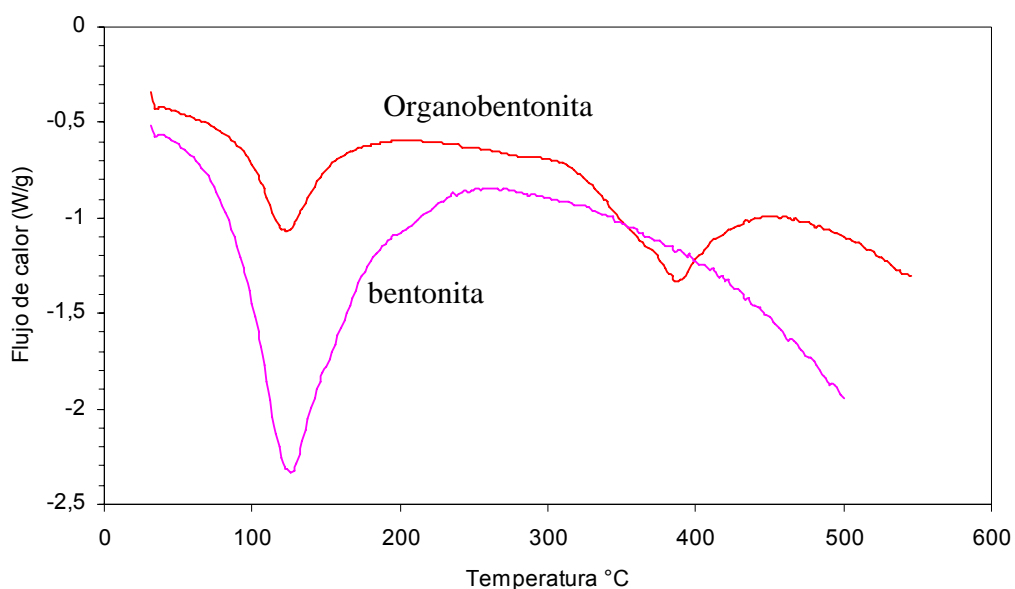
Figura 12. Análisis termogravimétrico (TGA) de la bentonita y organobentonita



Como se observa en la Figura 12, la bentonita natural sin tratamiento presenta una pérdida gradual en peso por calentamiento hasta 200 °C, correspondiente a la eliminación del agua superficial e interlaminar, que equivale aproximadamente a un 12.5% en peso. Esta pérdida es superior al porcentaje de humedad debido probablemente a contenidos residuales de agua procedente del ambiente dado el carácter higroscópico del mineral. Con el calentamiento posterior hasta 600 °C, se observa una pérdida en peso adicional cercana al 4% relacionada con los grupos hidroxilo estructurales. Al intercalarse la hexadecilamina, se observa que la descomposición de la bentonita comienza a ser evidente a los 160 °C, ya que el

agua superficial es mucho menor debido posiblemente al carácter organofílico de la organobentonita. El constituyente orgánico de la bentonita organofilizada se descompone entre los 200-400 °C, y la pérdida en peso total de la organobentonita por calentamiento hasta 700 °C es aproximadamente del 20%.

Figura 13. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de la bentonita y organobentonita



La Figura 13 muestra los resultados de caracterización de la arcilla bentonítica natural y la organo-arcilla mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). En el intervalo de temperatura medido, la bentonita natural presenta un pico endotérmico entre 100 y 200 °C correspondiente a la pérdida de agua. Por su parte, la organobentonita presenta dos picos endotérmicos: uno entre 100 y 200 °C y otro alrededor de 400 °C. El primer pico está relacionado con la pérdida de humedad de menor intensidad de la arcilla modificada. El segundo pico correspondería a la descomposición del reactivo modificador orgánico, lo cual concuerda con los análisis termogravimétricos.

3.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS Y MECÁNICAS DE LOS NANOCOMPUESTOS OBTENIDOS

3.3.1 Ensayos Mecánicos. Los resultados de las propiedades mecánicas (resistencia máxima, porcentaje de elongación a rotura máxima y dureza) y densidad de los nanocompuestos se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13. Resultados de los ensayos mecánicos y de densidad de los materiales compuestos.

Mezcla	Resistencia Máxima MPa	Elongación a Rotura %	Dureza Shore D	Densidad g/cm ³
PET Extruido	14,41	7,52	75-80	1.38
PET + 1% asm	12,78	3,16	70	1.36
PET + 1% am	14,92	3,97	75	1.37
PET + 3% asm	13,12	3,84	72	1.38
PET + 3% am	23,75	3,40	85	1.39
PET + 5% asm	5,59	1,91	65	1.35
PET + 5% am	6,88	1,36	70	1.37

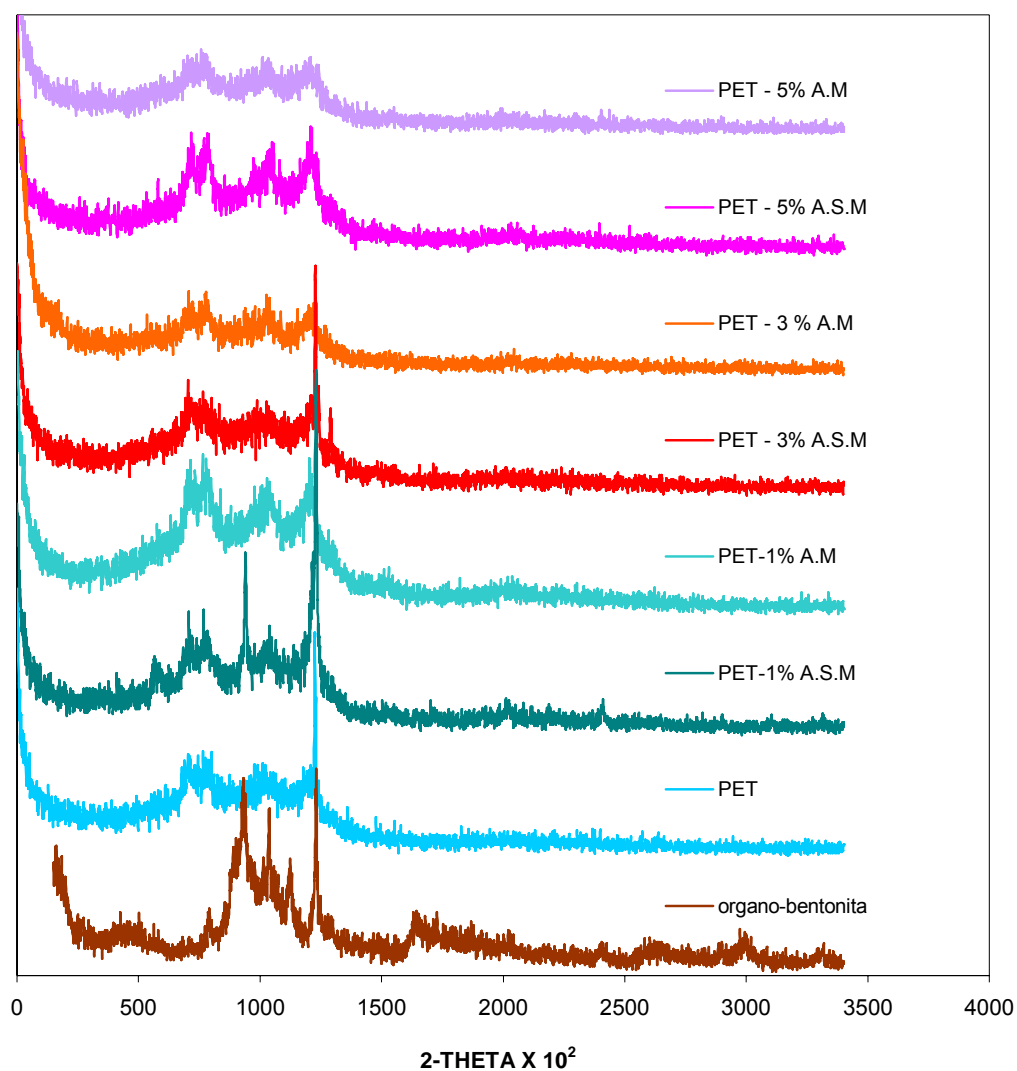
De los resultados de la tabla anterior se puede destacar que:

- La arcilla modificada confiere una mayor resistencia máxima al polímero que la arcilla sin modificar.
- Con 3% de arcilla modificada se logra la más alta resistencia máxima 23.7 MPa.
- La resistencia máxima disminuye drásticamente cuando se utilizan niveles del 5% de arcilla.
- La elongación máxima a la rotura se disminuye con la adición de arcilla, sin importar que ésta sea modificada o no. Esto refleja la fragilización del polímero por la presencia de silicato.
- La dureza y la densidad del material polimérico no se ven afectadas en gran medida por la adición de las partículas de arcilla.

3.3.2 Ensayos físicos

Los resultados del análisis de DRX para las mezclas de nanocompuestos formadas se muestran en la Figura 14.

Figura 14. Difracción de rayos X de los nanocompuestos con refuerzo de arcilla modificada (a.m) y sin modificar (a.s.m).

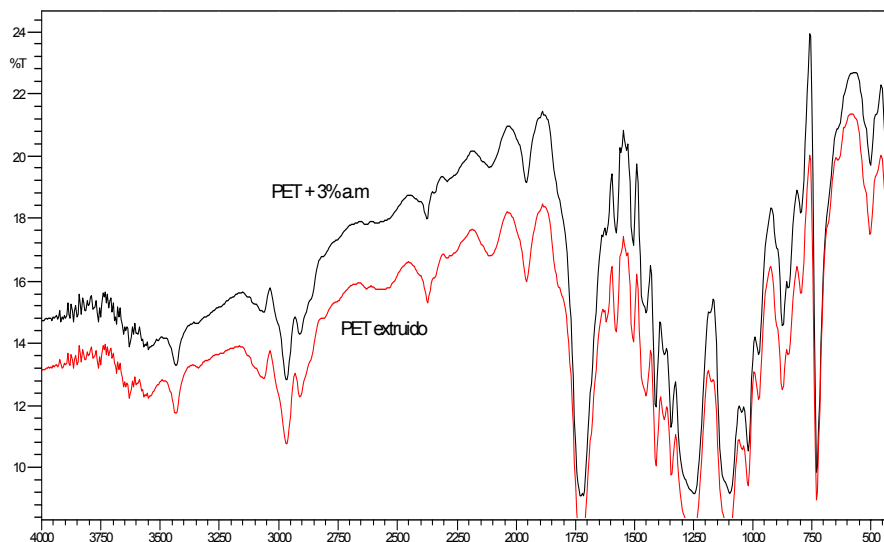


La Figura 14 muestra los difractogramas de rayos X de los nanocompuestos de PET reforzado con bentonita y organobentonita después de la extrusión. Los picos

correspondientes a la organoarcilla se hacen menos evidentes y casi desaparecen a medida que se aumenta el contenido de arcilla en el material compuesto. Además el espectro correspondiente al material compuesto se acerca más al espectro del PET original con el aumento de la cantidad de arcilla en la mezcla. Esto indica que el polímero se intercala entre las láminas de la organobentonita, o sea sus cadenas se confinan dentro de las láminas de la arcilla. Cuando se emplea arcilla natural sin modificar, los difractogramas del material compuesto conservan claramente los picos correspondiente a la misma siendo entonces evidente que el fenómeno de intercalación es más factible cuando se emplea arcilla modificada.

Con base en los análisis anteriores las mezclas al 3% de organo – bentonita presentan los mejores comportamientos mecánicos y estructurales (según el DRX), los resultados de Espectroscopia de Infrarrojo de estas mezclas de nanocompuestos se muestran en la Figura 15.

Figura 15. Espectroscopia de Infrarrojo de las mezclas de nanocompuestos

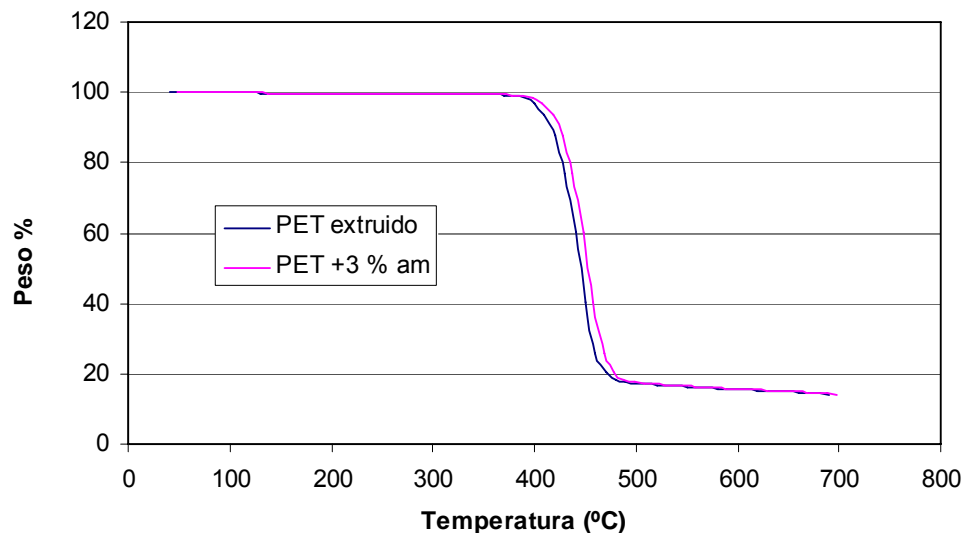


En la Figura 15 se observan los espectros de infrarrojo del PET y el nanocompuesto con 3% a.m. ambos espectros poseen cuatro bandas de

absorción a 1750 cm^{-1} correspondientes a enlaces C=O, los picos entre $1200 - 1000\text{ cm}^{-1}$ representan a los enlaces C-H, y las bandas entre $2000 - 2500\text{ cm}^{-1}$ y 3000 cm^{-1} constituyen mezclas de enlaces de mediana intensidad =C-H correspondientes a la presencia de aromáticos. Así mismo cabe resaltar que los espectros de infrarrojo para el nanocompuesto no presentan los picos de la organo-bentonita, lo que hace pensar al igual que el análisis de DRX la presencia de una mezcla homogénea en el material.

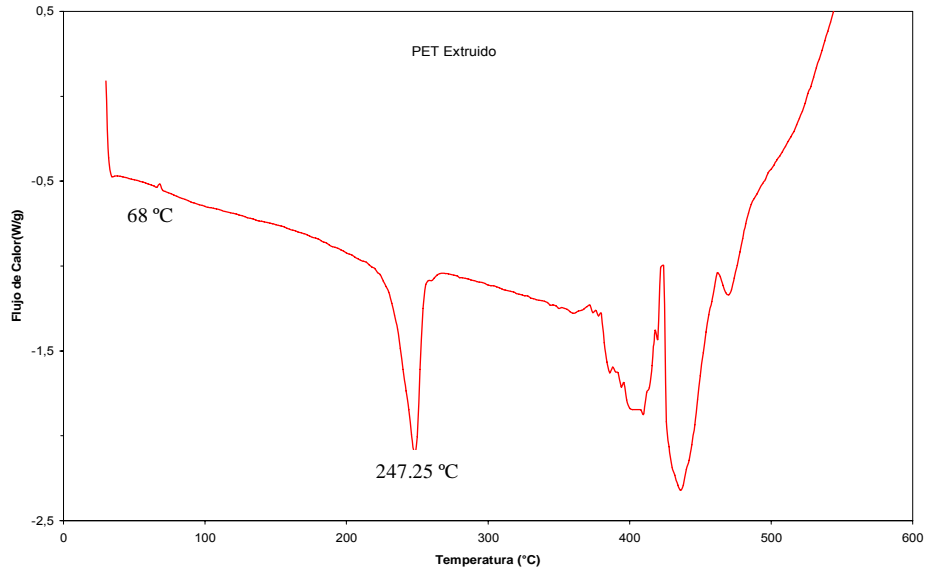
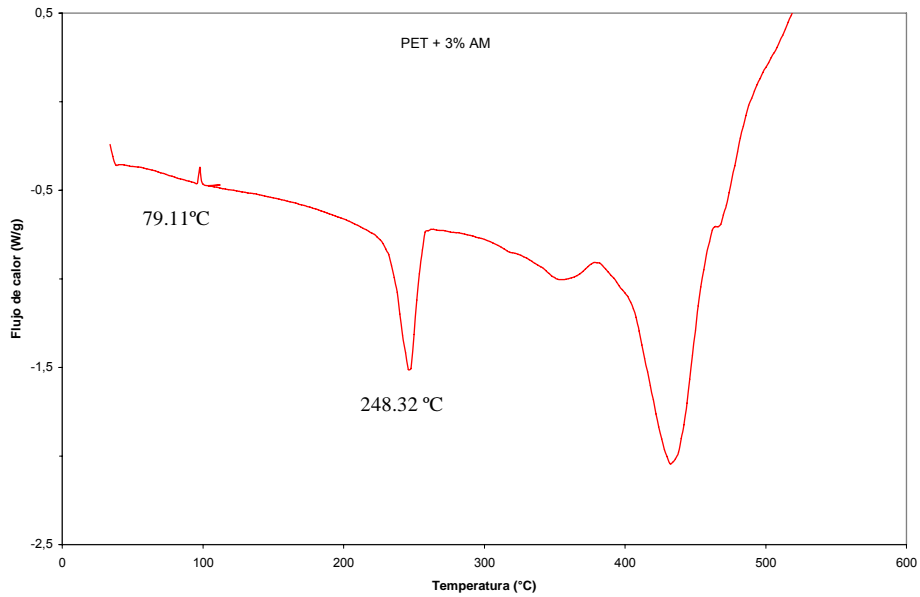
Para analizar el comportamiento térmico del nanocompuesto se realizaron análisis de termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), en las figuras 16 y 17 se muestran las curvas respectivas.

Figura 16. Curvas de Análisis Termogravimétrico del PET y PET +3 % am.



La Figura 16 muestra los análisis de termogravimetría del PET y el nanocompuesto PET + 3% am, donde se observa que la descomposición o pérdida de peso del PET y el nanocompuesto es similar, lo cual indica que la organo-bentonita no incrementa la estabilidad térmica del material de manera considerable.

Figura 17. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) del PET y PET + 3% am



Según los resultados del análisis DSC en la Figura 17, el PET empleado en este trabajo presentó un temperatura de transición vítrea (t_g) de aproximadamente 68 °C. Este valor se modifica a valores cercanos a 79 °C por efecto de la adición de

3% en peso de organo-arcilla. Por otra parte, el punto de fusión no sufre una modificación importante por efecto de la arcilla.

3.3.3 Ataque Químico

En la Tabla 14 se muestran los resultados obtenidos del ataque químico del PET y el nanocompuesto PET+ 3%a.m con diferentes solventes durante siete días.

Tabla 14. Ataque químico

Mezcla	Gasolina %	Acetona %	CCl ₄ %	Tolueno %	Fenol %
PET Extruido	0	0.15	0.05	0.13	98
PET + 3% asm	0	0.10	0.06	0.12	92
PET + 3% am	0	0.08	0	0.07	87

El PET presenta en general buena resistencia a los solventes orgánicos y poca resistencia a solventes aromáticos, con la adición de organo-bentonita, se observa una disminución del porcentaje en peso perdido por las muestras sometidas a la acción de los solventes presentados en la Tabla 14.

4. CONCLUSIONES

A través del trabajo realizado fue posible establecer las condiciones requeridas para la obtención de un material compuesto de base polimérica empleando PET reciclado y una arcilla bentonítica colombiana procedente del Valle del Cauca y sometida a modificación orgánica por medio de hexadecilamina.

La obtención de la organobentonita fue comparada mediante una combinación de técnicas experimentales que incluyó: Difracción de Rayos X, Espectrometría de Infrarrojo (IR) y Análisis Termogravimétrico (TGA y DSC), encontrándose que al utilizar un 33% de hexadecilamina es posible lograr un nivel de modificación orgánica en la arcilla que la hace apta para la fabricación de materiales compuestos (nanocompuestos) de polímero-silicato.

Los cambios estructurales producidos por efecto de la modificación de la arcilla fueron detectados mediante Difracción de Rayos X, por una ampliación en el espaciado interlaminar, así como por la presencia en los espectros de infrarrojo de bandas características de los enlaces C-H, N-H y NH₂, característicos de una sal de amonio.

Es posible incrementar las propiedades mecánicas del PET con cantidades de organobentonita de hasta el 3 % en peso; por encima de este valor la resistencia máxima a la tensión del nanocompuesto disminuye de 23.75 MPa a 6 MPa, produciendo además su fragilización. La densidad y la dureza del nanomaterial así como su resistencia al ataque químico, no presentaron cambios significativos bajo las condiciones empleadas en este trabajo.

5. RECOMENDACIONES

En el futuro la investigación podría orientarse a emplear reactivos modificadores, especialmente sales de amonio que poseen cadenas orgánicas más largas o intentar la síntesis de los mismos con el fin de disminuir los costos asociados con la producción de la organobentonita.

Realizar una investigación que permitan identificar y comprobar posibles usos del material obtenido con base en estas y otras propiedades físicas y mecánicas.

BIBLIOGRAFÍA

1. PINZÓN , J.A, REQUENA, J. Caracterización y estudio reológico de una bentonita colombiana. *Cerámica y vidrio* **35**. (1996). pp 337 - 344.
2. SALMANG H. Los Fundamentos Físicos y Químicos de la Cerámica. Primera Edición. Editorial Reverté S.A. España. 1955
3. M. Déribéré, A. Esme. La bentonita. Las arcillas coloidales y sus usos. Editorial Aguilar, Madrid 1952.
4. M. Alexandre, P. Dubois, Polymer- layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater Sci Eng R*. **28**. (2000) pp 1-63.
5. T.J Pinnavaia, Intercalated caly catalyts. *Science (Washington)*. **220** 1983. pp 365 – 371.
6. G. Lagaly, K. Beneke, Intercalation and exchange reactions of clay minerals and non – clay layer compounds. *Colloid polym Sci*. **269** (1991). pp 1198-1211.
7. Y. Fukushima, A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Swelling behavior of montmorillonita by polime – amide. *Clay Miner*. **23**. (1988) pp 27 – 34.
8. P. Reichert, J. Kressler, R. Thommann, R. Mülhaupt, G. Stöppelmann, Nanocomposites based on a synthetic layer silicate and polyamide-12. *Acta Polym*. **49** (1998) pp 116 – 123.
9. M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, preparation and mechanical properties of polypropilene – clay hibrids. *Macromolecules*. **30**(1997) pp 6333 – 6338.
10. Ms. Wang, T.J Pinnavaia, Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane. *Chem Mater*. **10** (1998) pp 3769 – 3771.
11. C. Zlig, R Thommann, R. Mülhaupt, J Finter, Morphology and toughness/ stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride – cured epoxy

12. resins and layered silicates. *Macromol Chem. Phys.* **200** (1999) pp 661 – 670.
13. K. Yangchuan, L. Chepen, Q. Zongneng, Crystallization properties and crystal and nanoscale morphology of PET – clay nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci* **71** (1997) pp 1139 -1146.
14. Huang. J, Zhu. Kang, Poly (etherimide)/montmorillonite nanocomposites prepared by melt intercalation: morphology, solvent resistance properties and thermal properties. *Polymer* **42**. (2001) pp 873 – 877.
15. López M.A., Arroyo. B, Organobentonita como sustituto de negro de carbono en formulaciones de caucho. *Cerámica y vidrio* **43** (2004) pp 514 – 517.
16. Sanchez A, Romero I. Mechanical and rheological studies on polyethylene terephthalate – montmorillonite nanocomposites. *Polym. Sci* **44** (2004) pp 1094-1102.

ANEXO A. METODOLOGÍA DE LOS ENSAYOS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA

❖ DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HUMEDAD

Materiales y equipos

- Balanza analítica
- Estufa
- Desecador.

Procedimiento

- Pesar $1g \pm 0,1mg$ de muestra en un vidrio reloj.
- Calentar en una estufa durante 1h entre 105 y 110 °C.
- Dejar enfriar la muestra en un desecador.
- Pesar la muestra y repetir el procedimiento hasta peso constante.
- Realizar los siguientes cálculos.

$$\text{Contenido de humedad: } \%H = \frac{W_m - W_s}{W_m} * 100\%$$

Donde:

W_m : Peso de la muestra

W_s : Peso de la muestra seca

❖ DETERMINACIÓN DENSIDAD REAL. Norma ASTM C 329-88.

- Secar la muestra a una temperatura de $110 \pm 5^\circ C$.
- La granulometría del mineral debe ser $-4.75mm$.
- Pesar el picnómetro vacío, M_f , previamente limpio y seco (secar en estufa de laboratorio).

- Introducir dentro del picnómetro el mineral en estudio (ocupando entre la mitad y los $\frac{3}{4}$ parte del volumen del picnómetro) y pesar, restar la masa del picnómetro vacío (M_f), y así determinar el peso de la muestra seca M_o (para muestras con partículas de tamaño máximo de 2mm el peso mínimo de la muestra es de 20 gramos, para tamaños máximos de 4.75mm son 100gr.)
- Adicionar líquido para humectar completamente el sólido y sacar todas las burbujas de aire que están presentes.
- El líquido elegido debe humectar completamente el mineral de tal forma que penetre fácilmente en el interior de los poros y además no presente ninguna reacción con el sólido.
- Completar con el líquido hasta llenar el picnómetro (tener en cuenta la tapa y el capilar) y pesar, M_b .
- Vaciar el picnómetro y limpiarlo.
- Llenar el picnómetro con el líquido elegido y pesar, M_a .
- Introducir el termómetro en el agua y registrar la temperatura, con 0.5°C de precisión.
- Cálculo de la densidad.

$$\rho = \frac{M_o \times \rho_l}{[M_o + (M_a - M_b)]}$$

Donde:

ρ = Densidad real del mineral.

M_o = Peso de la muestra sólida seca.

ρ_l = Densidad del líquido

M_a = Peso del picnómetro lleno de agua.

M_b = Peso del picnómetro con agua más muestra.

❖ **DETERMINACIÓN DE LA SÍLICE TOTAL (SiO₂) y ÓXIDOS METÁLICOS EN ARCILLAS. Norma ASTM C 323 - 56 (1990).**

Equipos y material de laboratorio

- Balanza analítica.
- Crisoles de platino.
- Mufla
- Plancha de calentamiento
- Equipo de absorción atómica marca.

Reactivos

- Carbonato de sodio (Na₂CO₃)
- Ácido Clorhídrico (HCl) en relación 1:1
- Ácido Clorhídrico (HCl) puro
- Ácido Fluorhídrico (HF) puro
- Ácido Perclórico (HClO₄)
- Hidróxido de amonio

Procedimiento

- Pesar 3g de carbonato de sodio en un crisol de platino con tapa
- Tarar y pesar 0,25g (Wm) de la muestra de caolín sobre la medida anterior.
- Mezclar muy bien con un alambre, y agregar una capa de carbonato de sodio sobre la mezcla
- Tapar el crisol y llevar a la mufla hasta 950 °C.
- Realizar un montaje con un vaso de precipitado de 600mL, vidrio reloj que cubra el vaso y una varilla de vidrio con policía.
- Introducir el crisol después de la calcinación de la muestra en el vaso con el montaje, introduciendo en el crisol la varilla.
- Agregar cuidadosamente ácido clorhídrico 1:1 dentro del crisol de platino.

- Esperar durante un tiempo hasta que termine de burbujear completamente y cuidadosamente lavar el crisol, teniendo cuidado que la muestra quede totalmente dentro del vaso de precipitado de 600ml.
- Adicionar entre 15 a 20mL de ácido perclórico y dejar secar en una plancha.
- Adicionar 5mL de HCl puro y agua caliente.
- Dejar enfriar.
- Aforar en un balón de 100mL.
- Filtrar y recoger el filtrado para la lectura de los metales (Al, Fe, Ca, K, Ti) en el equipo de absorción atómica preparando los respectivos patrones.
- Al papel filtro adicionar tres gotas de hidróxido de amonio, y calcinarlo a 1000°C.
- Pesar el calcinado (W1).
- Adicionar sobre el calcinado 5mL de HF y dejar evaporar completamente la sílice.
- Calcinar el crisol de platino con tapa (1000°C).
- Introducir en un desecador y pesar (W2).

$$\text{Sílice Total: } \% SiO_2 = \frac{W1 - W2}{Wm} * 100\%$$

❖ **DETERMINACION DEL NIVEL DE ACIDEZ. Norma ASTM 11 D 4972 - 89.**

Materiales y reactivos

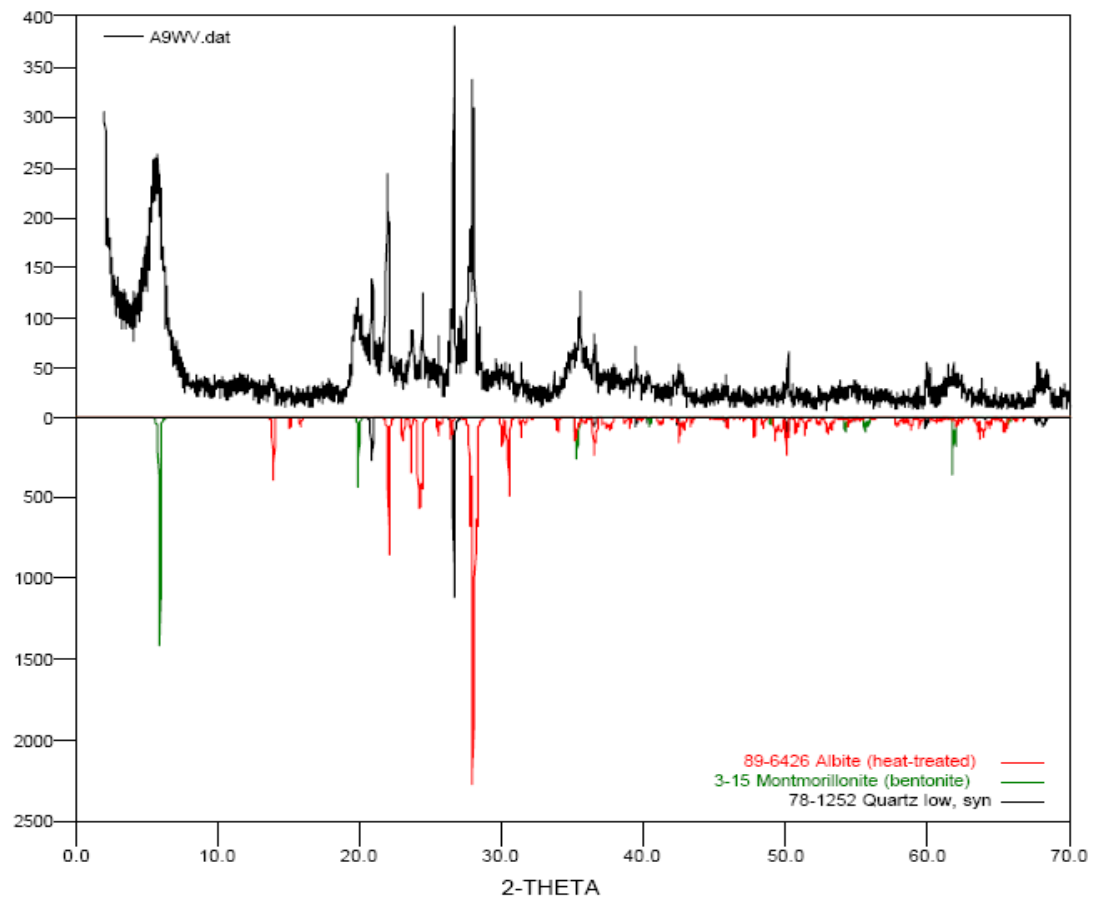
- Balanza analítica.
- pH metro.
- Vaso de precipitado
- Agua destilada.

Procedimiento

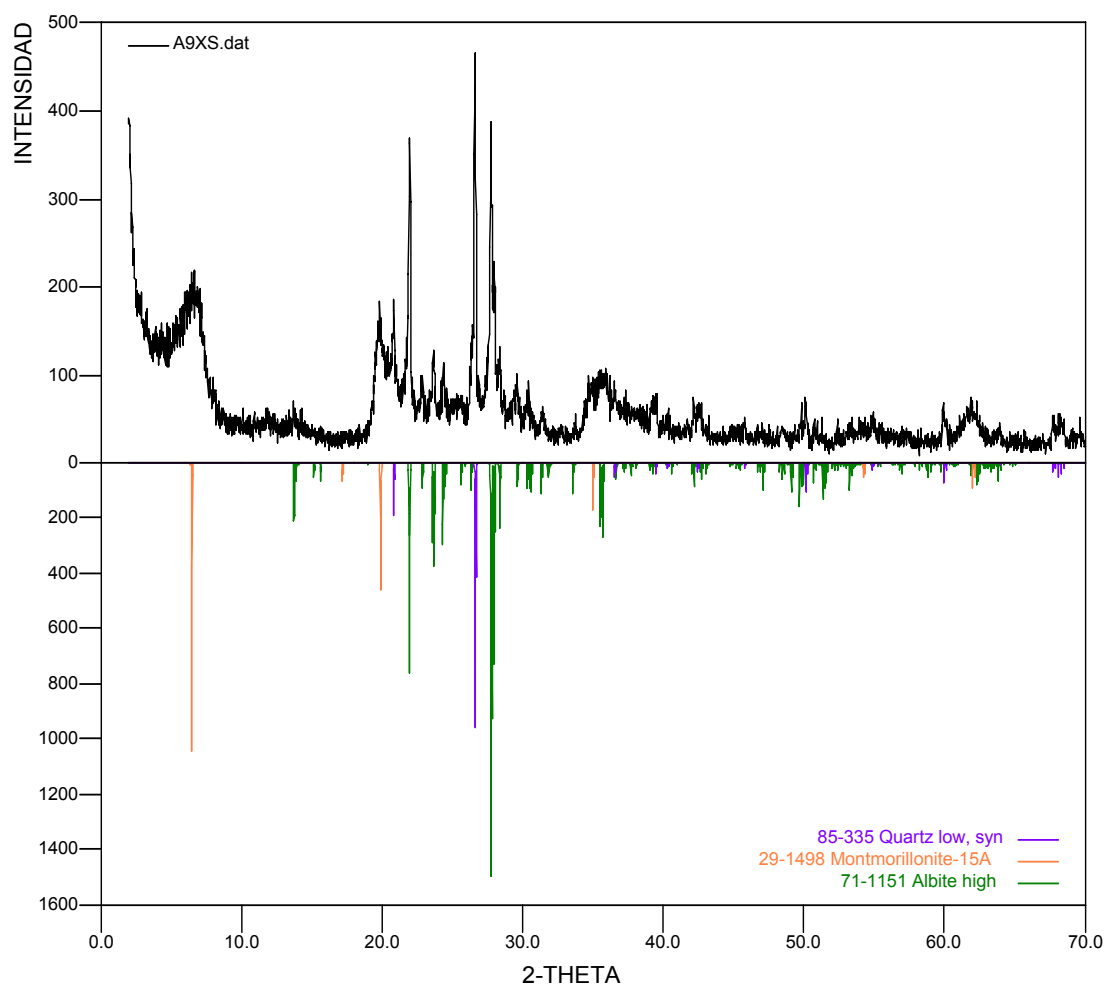
- Tomar 10 g de mineral con granulometría menor a 2 mm.
- Llevarlo a un recipiente de vidrio adicionándole 100 ml de agua destilada.
- Mezclar y dejar reposar por una hora
- Leer el pH con el pH metro.

ANEXO B: DIFRACTOGRAMAS DE LAS DIFERENTES MUESTRA DE ARCILLAS

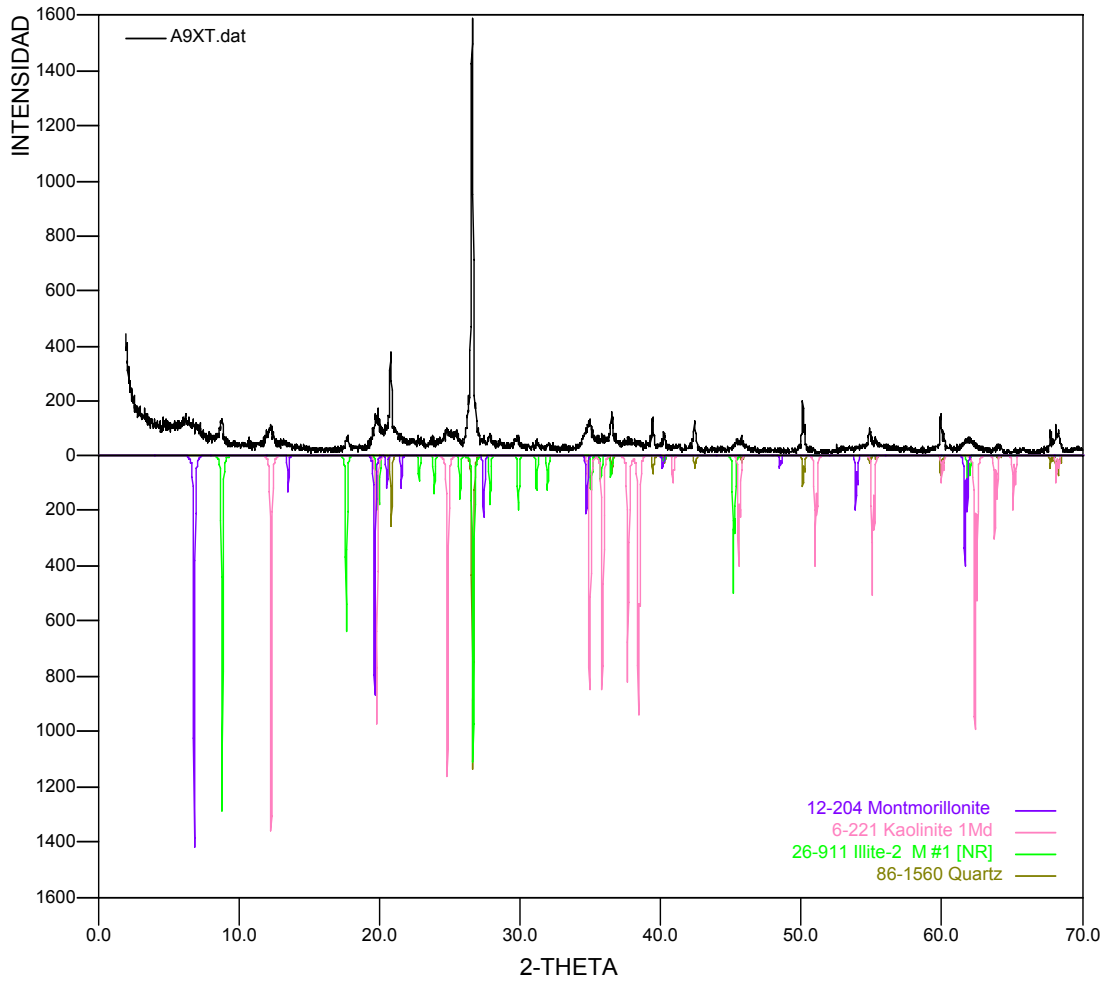
Muestra No 1 (Sódica Lérica)



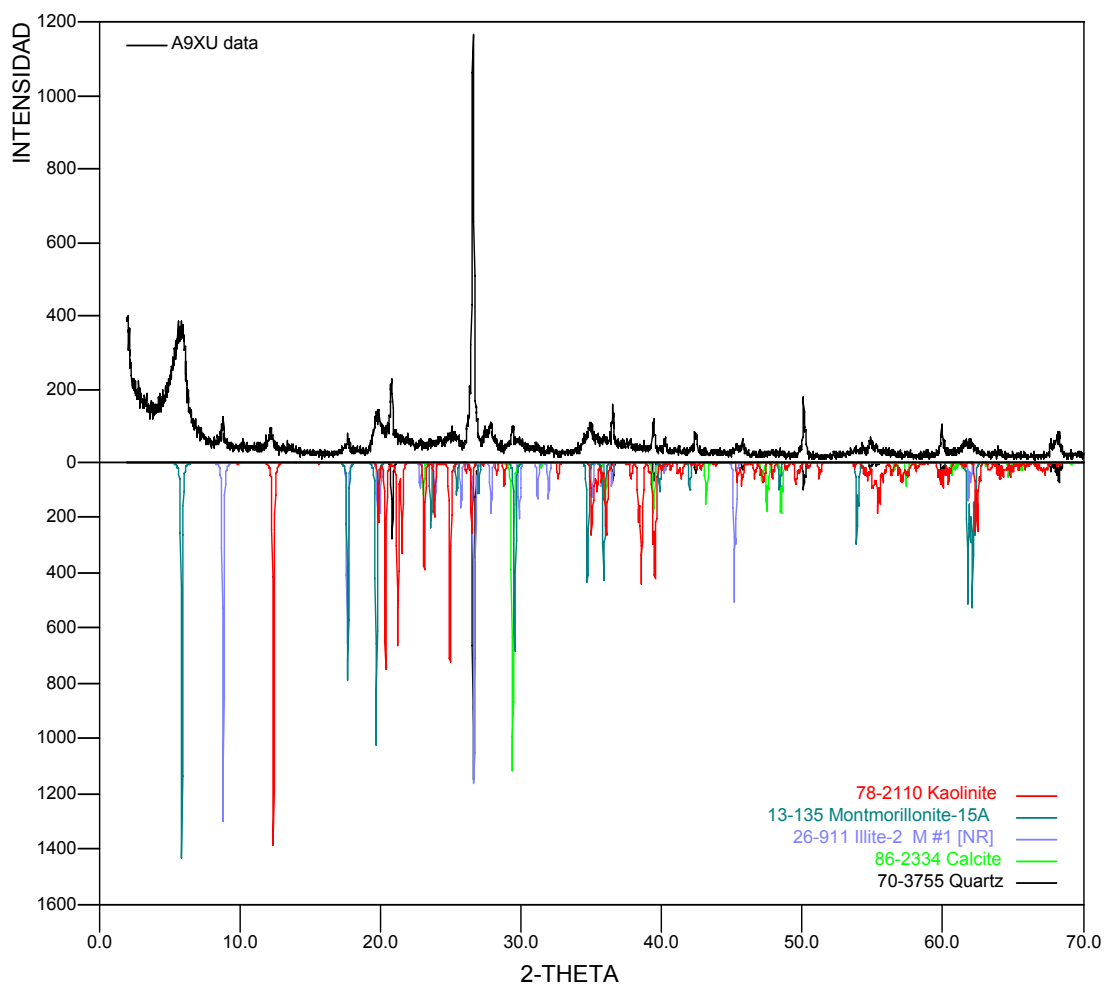
Muestra No 2 (Sódica Lérica)



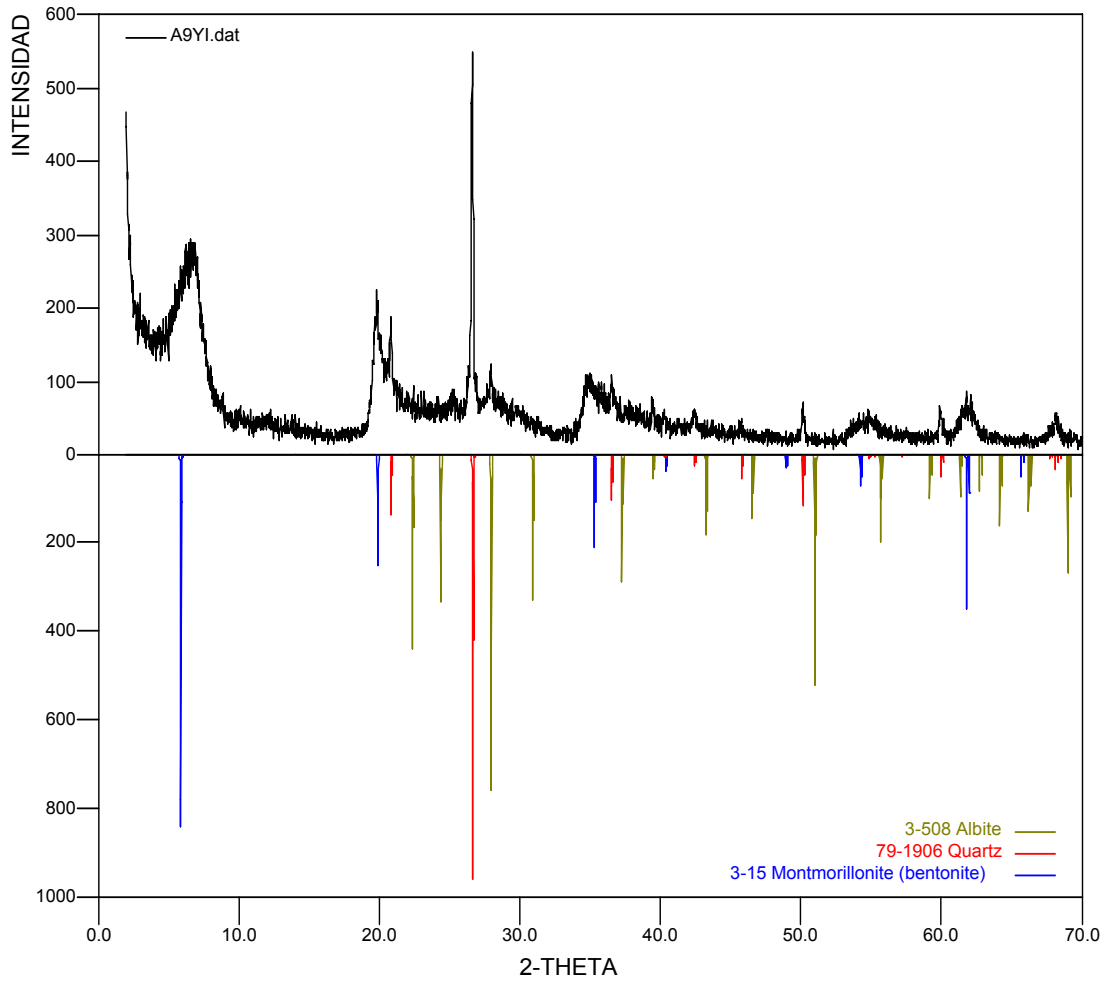
Muestra No 3 (Cálcica Lérica)



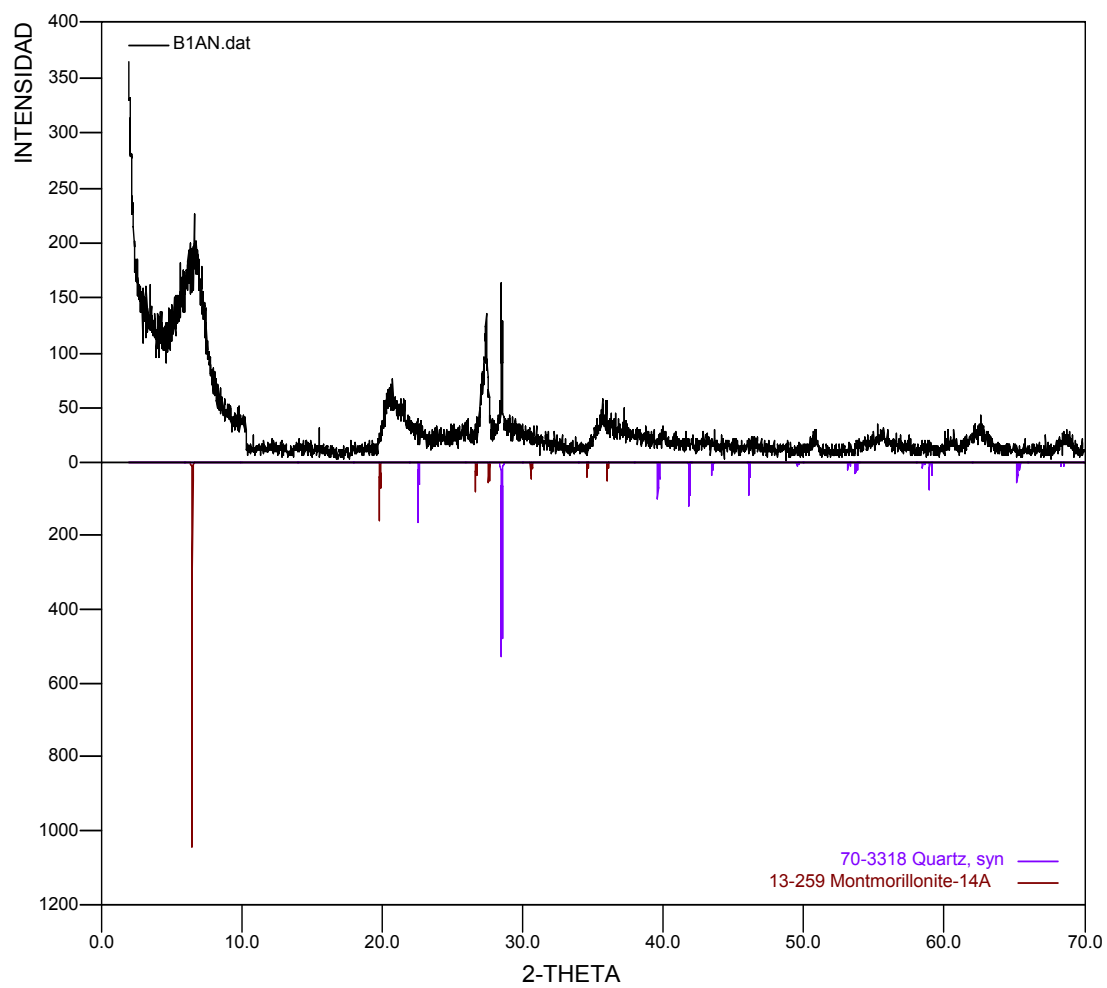
Muestra No 4 (Bentonita)



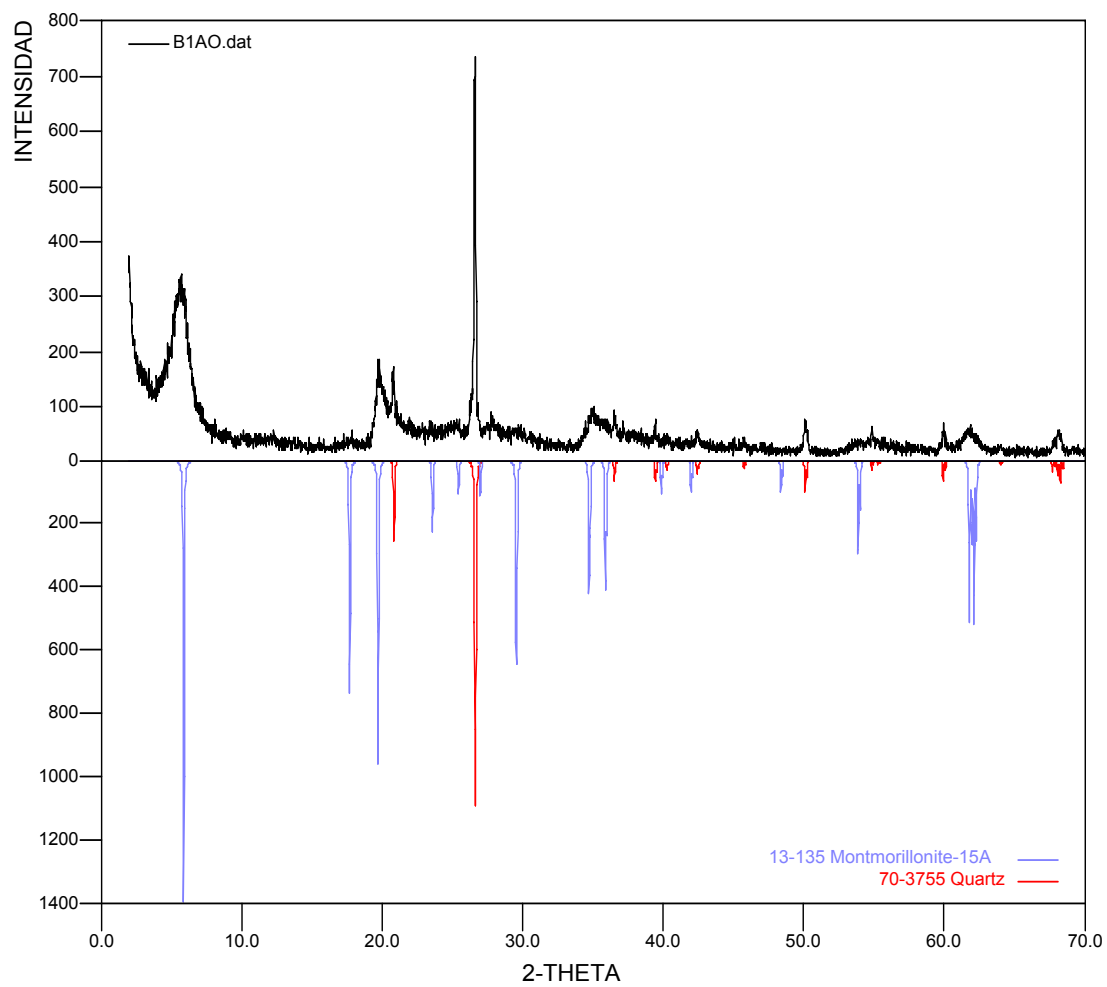
Muestra No 5 (Arcicol)



Muestra No 6 (Arsil)

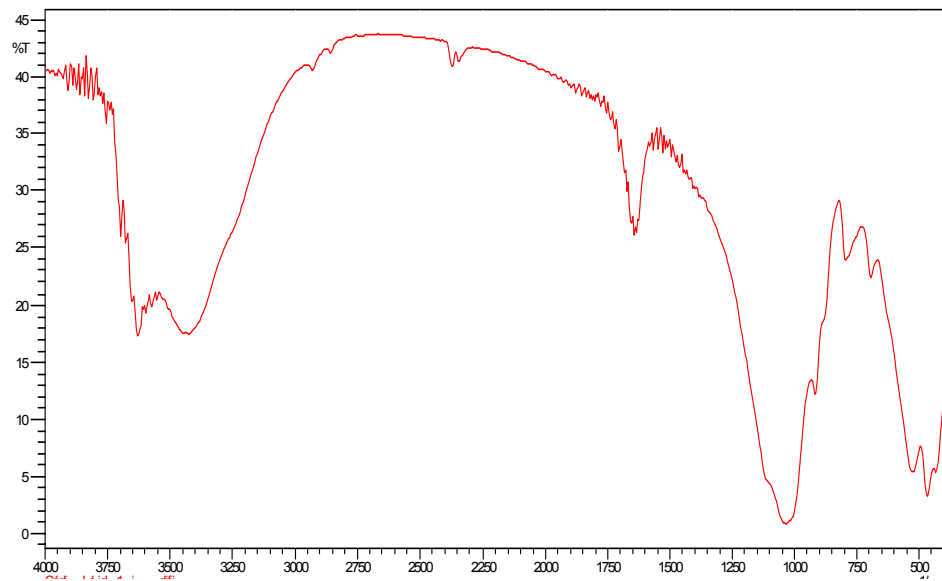


Muestra No 7 (Sonoita)

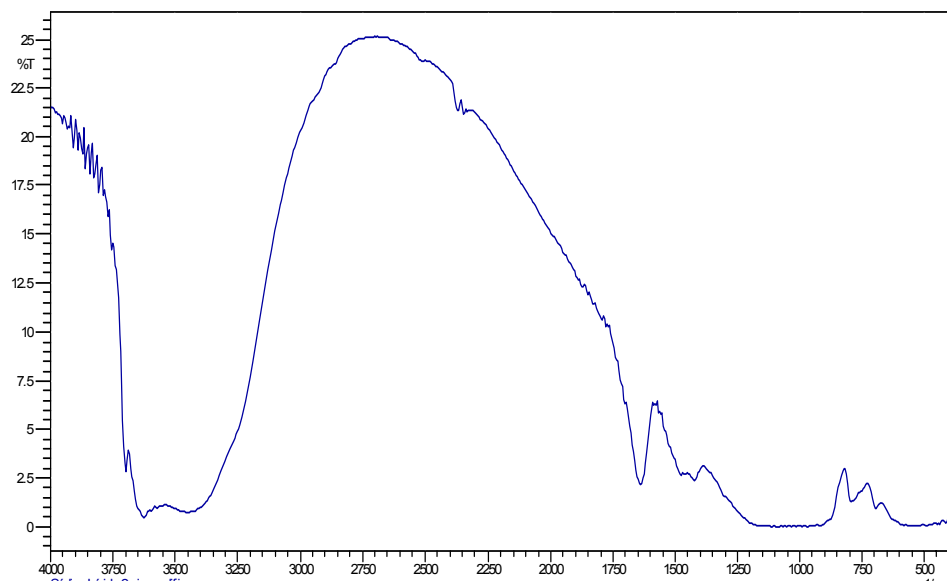


ANEXO C. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO DE LAS ARCILLAS BENTONITICAS

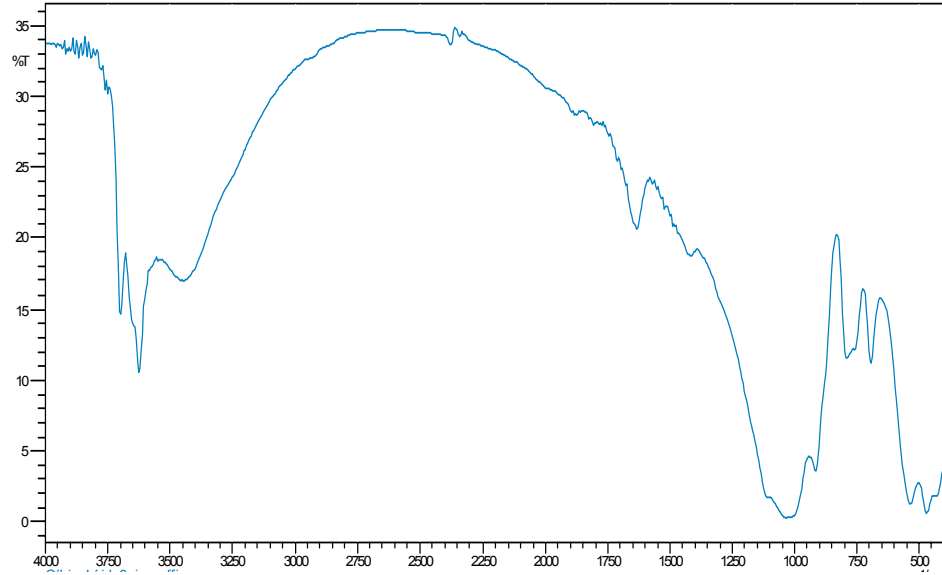
Muestra No 1 (Sódica Lérica)



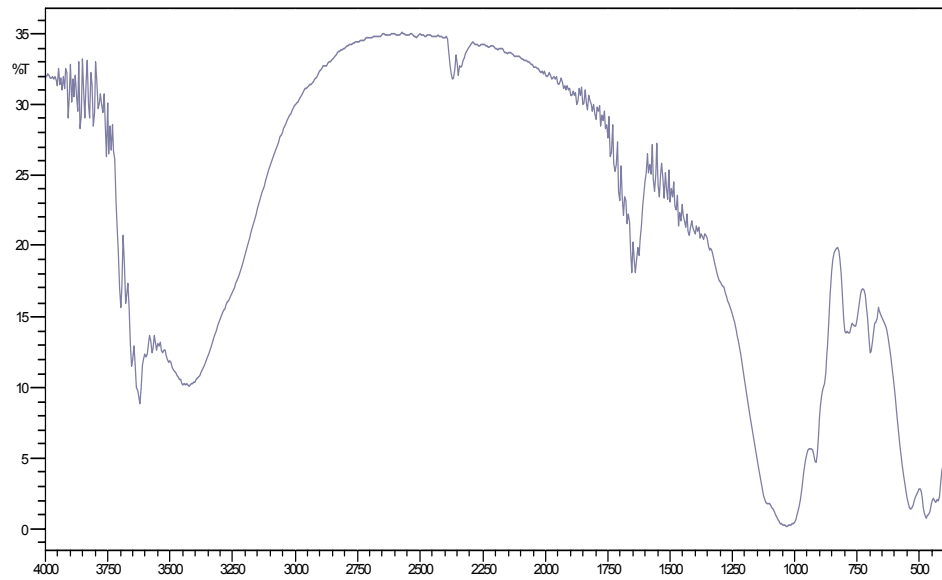
Muestra No 2 (Sódica Lérica)



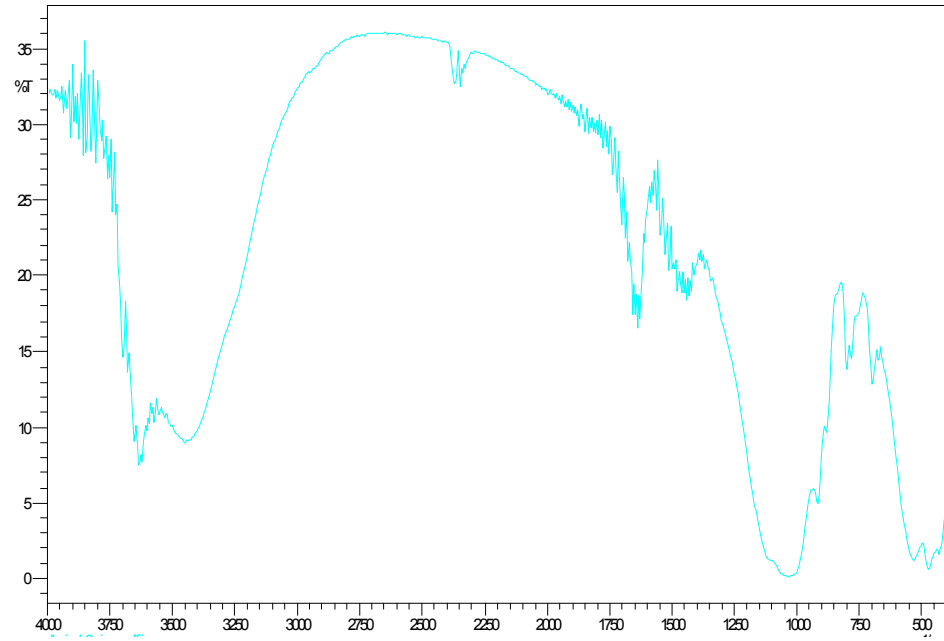
Muestra No 3 (Cálcica Lérica)



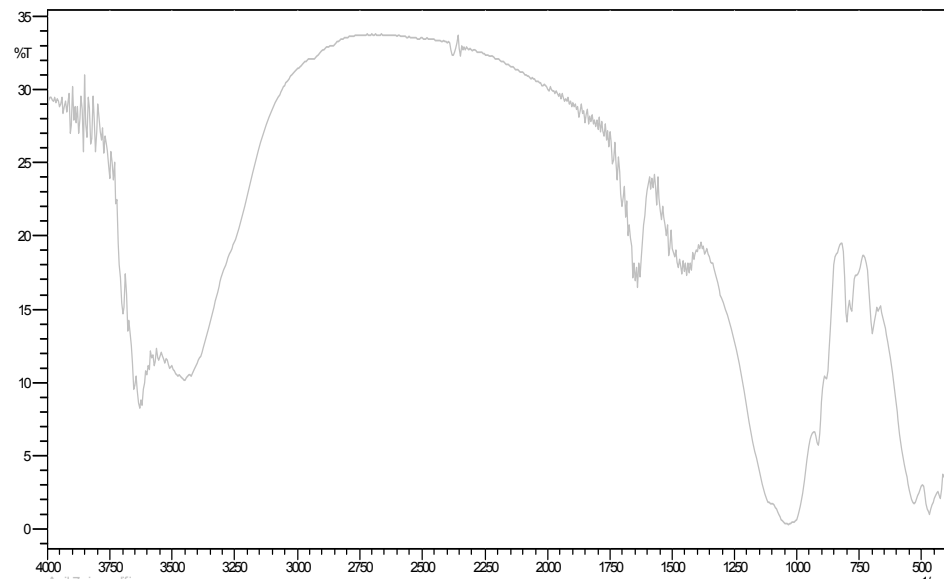
Muestra No 4 (Bentonita)



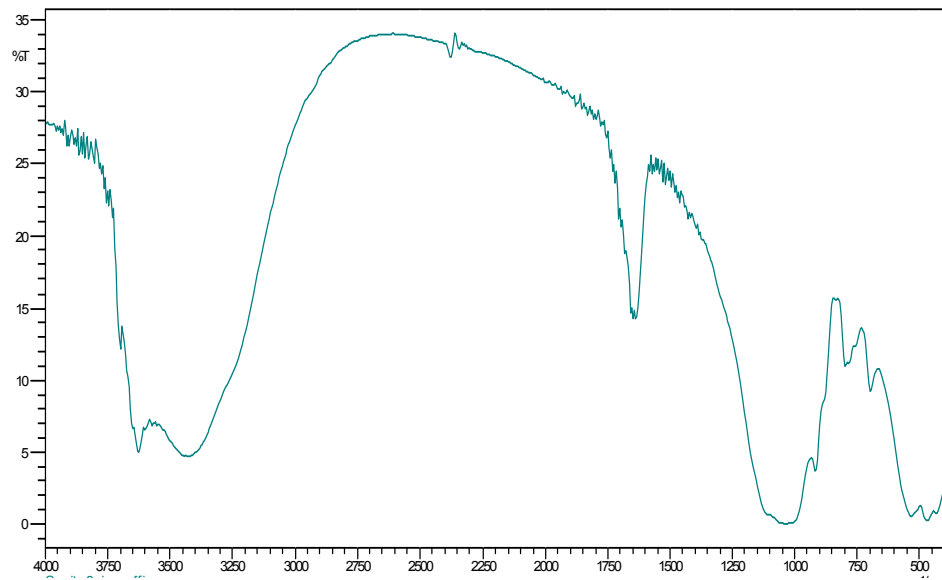
Muestra No 5 (Arcicol)



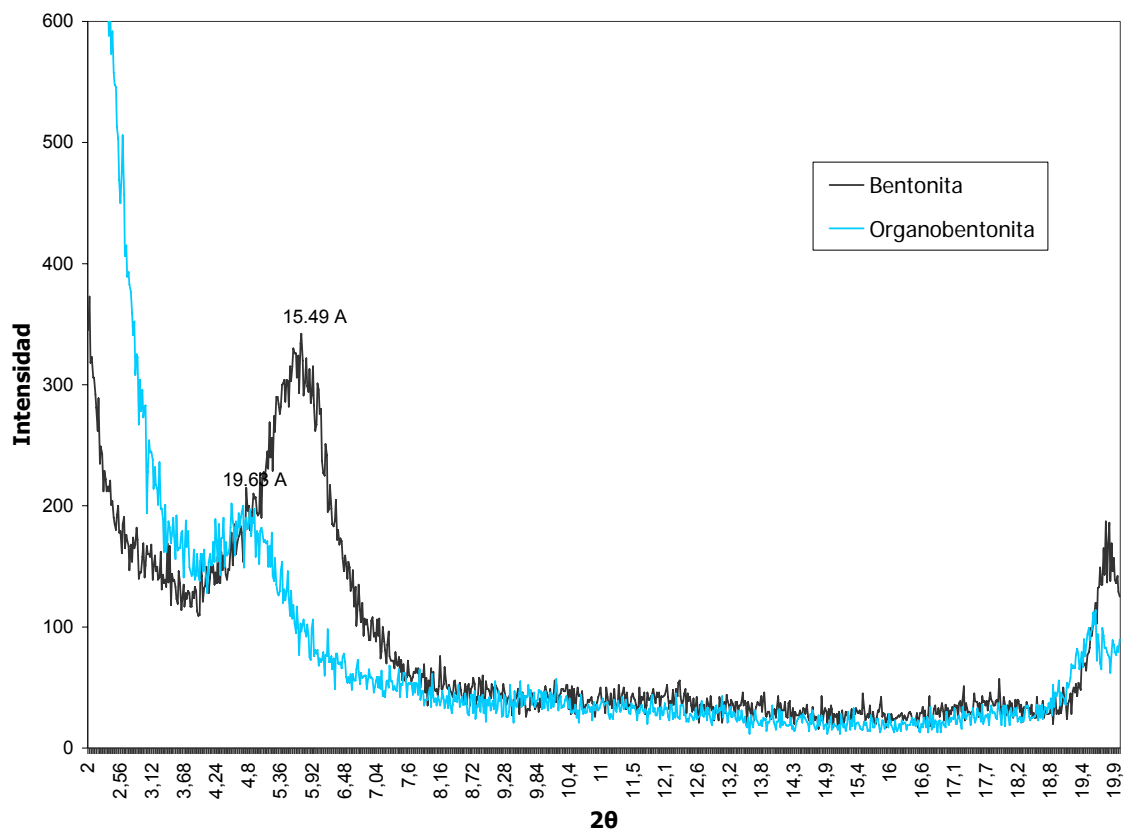
Muestra No 6 (Arsil)



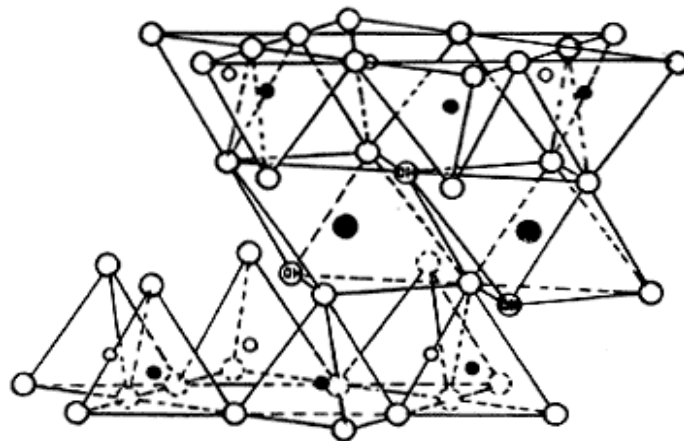
Muestra No 7 (Sonoita)



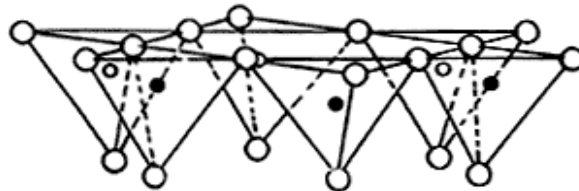
ANEXO D. DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LA BENTONITA MODIFICADA Y SIN MODIFICAR



ANEXO E. ESTRUCTURA GENERAL DE LAS ARCILLAS.



CATIONES INTERCAMBIABLES Y AGUA INTERLAMINAR



○ Oxígeno ⊕ Hidroxilos ● Aluminio, Hierro, Magnesio
○ y ● Silicio

ANEXO F. METODOLOGÍA DE INYECCIÓN Y TENSIÓN

❖ PROCEDIMIENTO DE INYECCIÓN DE PROBETAS

- Seleccionar el molde adecuado para obtener las piezas en forma de corbatín, localizándolas en el dispositivo de deslizamiento de la inyectora.
- Encender el equipo de inyección seleccionando la temperatura de la cavidad de inyección (dependiendo el polímero a utilizar), permitiendo que se estabilicen durante 15 minutos.
- Cargar el cilindro de inyección con el material a trabajar permitiendo un tiempo de precalentamiento de, simultáneamente aprisionar el material usado usando la herramienta adecuada para lograr su compactación.
- Localizar la boquilla dentro del orificio del molde por medio del desplazamiento hacia debajo de los elevadores laterales.
- Inyectar el polímero fundido dentro del molde por medio del brazo de inyección.
- Medir el ancho y espesor de las probetas con un micrómetro y un calibrador en cinco diferentes puntos a lo largo de sus secciones angostas. Seleccionar el área transversal mínima de la probeta.

❖ PROCEDIMIENTO PARA PRUEBAS DE TENSIÓN

- Acondicionar las probetas a 23 ± 2 °C y de humedad relativa de laboratorio durante un tiempo superior a 40 horas antes de realizar el ensayo.
- Ensayar mínimo cinco probetas por cada muestra, rechazando las probetas incompletas con imperfecciones.
- Señalar sobre la probeta los puntos de cierre de las mordazas y ajustar con cuidado sobre la probeta para alinear el eje longitudinal de la misma y las mordazas con una línea imaginaria que unirá las mordazas a la máquina.
- Ajustar las mordazas de manera que se impida el desplazamiento de la probeta durante el ensayo pero sin llegar al punto que pueda romperla.

- Ajustar la velocidad de separación de las mordazas en 50mm/min.

CÁLCULOS

Resistencia a la tensión:

Se calcula dividiendo la máxima carga en Newton, por el área mínima transversal original de la probeta en mm^2 , el valor obtenido se da MPa. Para obtener el valor en psi multiplique por 145.

Porcentaje de elongación hasta rotura:

Es el porcentaje de elongación en el momento de la rotura de la probeta. Se calcula mediante la lectura de la extensión (cambio de longitud con respecto a la inicial) en el momento que alcanza la carga aplicable. Se divide la extensión entre la longitud original y se multiplica por 100.

ANEXO G. REGISTRO FOTOGRÁFICO DE LAS PROBETAS

