

**EVALUACIÓN MECANICA DE UN COMPUESTO POLIMÉRICO DE
POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (PEAD) Y REFUERZO DE
ORGANOBENTONITA**

NOHORA SUÁREZ SÁNCHEZ

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

2010

**EVALUACIÓN MECÁNICA DE UN COMPUESTO POLIMÉRICO DE
POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (PEAD) Y REFUERZO DE UNA
ORGANOBENTONITA**

NOHORA SUÁREZ SÁNCHEZ

**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 INGENIERIA QUÍMICA**

2010

AGRADECIMIENTOS

Mis más sinceros agradecimientos:

Al Doctor Gustavo Neira Arenas, Director del proyecto, por su apoyo, confianza y colaboración en la realización del proyecto. Por el tiempo dedicado y sus consejos, que fueron valiosas contribuciones al proyecto y por brindarme la oportunidad de pertenecer a éste importante grupo de investigación (GIMBA).

A los señores de la empresa Extrucol, especialmente al Ingeniero Jorge Castellanos por abrir las puertas de la empresa, y a los técnicos Edgar Cuadros, Nelson Sánchez y Karina, por su disposición, tiempo y apoyo en la realización del proyecto de grado.

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 ingenieros Marcy Yadira Barrera, Jhon Freddy Palacios y Ludy Margarita por su incondicional apoyo.

DEDICATORIA

*A Dios por iluminar y guiar mi camino en momentos difíciles,
A los seres que más amo: Mis Padres por su amor, comprensión, apoyo
incondicional, sus consejos y por su ejemplo de responsabilidad y constancia,
A mis Hermanos por estar siempre conmigo,
A Carlos por su cariño, compañía y constante apoyo
A mis amigos Mónica, Luz, Yeimmy y Felipe por brindarme su compañía y
alegría,
A toda mi Familia por su amor y sus oraciones
Gracias a todos por ser parte de mi vida y creer en mí.*

NOHORA

TABLA DE CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCION	
1. FUNDAMENTO TEÓRICO	3
1.1 Procesos de obtención de los polímeros	3
1.2 Polietileno de alta densidad (PEAD)	4
1.3 Propiedades de las arcillas bentoníticas	5
1.3.1 Bentonitas modificadas	6
1.3.2 Materiales compuestos de polímero-bentonita modificada	7
1.4 Propiedades de interfase	8
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	12
2.1 Separación de la fracción arcillosa	13
2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA	13
2.2.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA	13
2.2.1.1 Potencial z	13
2.2.1.2 Análisis termogravimétrico	14
2.2.1.3 Capacidad de intercambio catiónico	14
2.2.1.4 Microscopía electrónica de barrido	14
2.2.1.5 Espectroscopia infrarroja	14
2.2.2 CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA	15
2.2.3 MEDICIÓN DE HIDROFOBICIDAD	15
2.2.3.1 Determinación de tamaño o radio medio de poro r^*	16
2.2.3.2 Determinación de ángulo de contacto	16
2.3 MÉTODO DE MODIFICACIÓN DE LA BENTONITA NATURAL	17
2.4 ELABORACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO	17
2.5 CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y MECÁNICA DEL MATERIAL	19

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	20
3.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA	20
3.1.1 Análisis Termogravimétrico	21
3.1.2 Capacidad Intercambio catiónico	22
3.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX)	22
3.1.4 Espectroscopía Infrarroja	23
3.2 CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA	25
3.2.1 Difracción de Rayos X	26
3.3 MEDICIÓN DE HIDROFOBICIDAD	26
3.3.1 Tamaño medio de poro r^*	27
3.3.2 Líneas de tendencia de mojabilidad para bentonita natural con líquidos apolares	28
3.3.3 Determinación del ángulo de contacto	30
3.3.4 Gráficas de Mojabilidad de cada líquido polar sobre la bentonita natural	31
3.3.5 Líneas de tendencia de mojabilidad de la bentonita natural en líquidos polares	32
3.4 CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS DEL MATERIAL COMPUESTO PEAD-ARCILLA	35
4. CONCLUSIONES	37
BIBLIOGRAFIA	38
ANEXOS	40

LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla 1. Composición química de la montmorillonita	6
Tabla 2. Composición química de la arcilla bentonítica	13
Tabla 3. Valores de los componentes de tensión superficial (mJ/m ²) y viscosidad (poises) de líquidos apolares utilizados para medir el ángulo de contacto	16
Tabla 4. Valores de los componentes de tensión superficial (mJ/m ²) y viscosidad (poises) de líquidos polares utilizados para medir el ángulo de contacto.	17
Tabla 5. Mezclas de nanocompuestos	18
Tabla 6. Tipos de enlaces presentes según la Espectroscopia de Infrarrojo en las muestras de bentonita.	24
Tabla 7. Efecto de la modificación de la bentonita con hexadecilamina sobre el espaciamiento interlaminar	25
Tabla 8. Especies mineralógicas presentes en la muestra de bentonita natural y modificada	26
Tabla 9. Valores de los componentes de tensión superficial y viscosidad de los líquidos apolares y polares.	26
Tabla 10. Valores de L^2/t obtenidos para la bentonita natural a partir de las gráficas de mojabilidad con líquidos apolares.	29
Tabla 11. Datos obtenidos con las muestras de bentonita para construir las gráficas de r^*	30
Tabla 12. Ángulo de contacto de líquidos polares sobre bentonita natural.	33
Tabla 13. Resultados de los ensayos mecánicos del material compuesto.	35

LISTA DE FIGURAS

Pág

Figura 1. Estructura de las arcillas	5
Figura 2. Dispersión de la arcilla en la matriz polimérica	7
Figura 3. Mojabilidad y ángulo de contacto	9
Figura 4. Representación de los diferentes casos de mojabilidad	10
Figura 5. Metodología experimental desarrollada	12
Figura 6. Diagrama de elaboración del material compuesto	18
Figura 7. Curva de potencial Z de bentonita natural en función del pH	20
Figura 8. Curva de potencial Z de bentonita modificada en función del pH	20
Figura 9. Curva de análisis termogravimétrico en la bentonita modificada y sin modificar	21
Figura 10. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM-EDX) de una bentonita natural	22
Figura 11. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) (a) bentonita natural y (b) bentonita modificada	23
Figura 12. Espectroscopia de Infrarrojo de la bentonita natural y la bentonita modificada	25
Figura 13. Mojabilidad de la bentonita natural(a) y modificada(b) en líquidos apolares: Octano (a.1, b.1), decano(a.2, b.2) y dodecano(a.3, b.3).	27
Figura 14. Líneas de tendencia de Mojabilidad de la bentonita natural(a) y modificada(b) en líquidos apolares: Octano (a.1, b.1), decano(a.2, b.2) y dodecano(a.3, b.3).	28
Figura 15. Gráficas para determinar el valor de r^* en las muestras de bentonita natural(a) y modificada(b).	30
Figura 16. Mojabilidad de la bentonita natural en líquidos polares: Agua(a), (b) 1-bromonaftaleno, (c) Formamida.	31
Figura 17. . Líneas de tendencia de Mojabilidad de la bentonita natural en líquidos polares: Agua(a), (b) 1-bromonaftaleno, (c) Formamida.	32
Figura 18. . Láminas de bentonita modificada con ascenso de líquidos polares: Agua(a), 1-Bromonaftaleno(b) y Formamida(c).	34

LISTA DE ANEXOS	Pág.
ANEXO A. Montaje para lectura de mojabilidad	40
ANEXO B. Difractograma de la bentonita natural(arsil)	41
ANEXO C. Difracción de rayos x de la bentonita natural y modificada	42
ANEXO D. Espectroscopia de infrarrojo de la bentonita natural	43
ANEXO E. Espectroscopia de infrarrojo de la bentonita modificada	43
ANEXO F. Probetas elaboradas con cada muestra de material	44
ANEXO G. Metodología de inyección y tensión	45

RESUMEN

TITULO: OBTENCIÓN DE UN COMPUESTO POLIMÉRICO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (PEAD) Y REFUERZO DE UNA ORGANO Bentonita.*

AUTORA: NOHORA SUÁREZ SÁNCHEZ[†]

PALABRAS CLAVES: Bentonita natural, bentonita modificada, ángulo de contacto, Polietileno de Alta densidad.

En este proyecto se evaluaron las propiedades mecánicas en tensión de un material compuesto de Polietileno de alta densidad (PEAD)-arcilla bentonítica y la relación que éstas tienen con las características hidrofílicas/hidrofóbicas del refuerzo. Se realizó la caracterización de la bentonita natural y modificada mediante una variedad de técnicas de análisis químico: Difracción de rayos X (DRX), Termogravimetría (TGA), Potencial Z, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía Infrarroja (IR), logrando establecer el carácter organofílico de la bentonita y sus posibles cambios estructurales derivados de la modificación. Se determinó también el grado de hidrofobicidad, a través de la medición del ángulo de contacto utilizando el método de mojabilidad de capas delgadas.

La bentonita natural fue sometida a un tratamiento de modificación orgánica, empleando como agente modificador una disolución de hexadecilamina al 33% cuyo objetivo es promover un mayor espaciamiento interlaminar y un carácter organofílico apropiado para que la arcilla sea compatible con el polímero y pueda ser incorporada a éste.

Al material compuesto, obtenido mediante fusión y mezclado utilizando una extrusora, fue sometido a ensayos mecánicos y físicos. Se observó que la dureza del material es afectada en gran medida por la adición del refuerzo de bentonita y que la bentonita sin modificar proporciona una mayor resistencia máxima al polímero en comparación con la bentonita modificada. Por otra parte, el alto grado de hidrofobicidad del refuerzo está relacionado con un elevado incremento en la elongación a la ruptura del material compuesto.

* Proyecto de Grado

^{††} Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Gustavo Neira Arenas, PhD.

ABSTRACT

TITLE: MECHANICAL EVALUATION OF A POLYMER COMPOSITE OF A HIGH-DENSITY POLYETHYLENE (HDPE) AND REINFORCEMENT OF ORGANO Bentonite[‡]

AUTOR: NOHORA SUÁREZ SÁNCHEZ[§]

KEY WORDS: Natural bentonite, modified clay, contact angle, High density Polyethylene.

In this Project, the tensile mechanical properties of a composite material of High Density Polyethylene (HDPE)-bentonite clay, and their relation with the hydrophilic/hydrophobic characteristics of the reinforcement, were evaluated. Characterisation of natural and modified bentonite was carried out by a variety of analytical techniques, amongst them X-Rays Diffraction (XRD), Thermogravimetric Analysis (TGA), ZPC, Scanning Electron Microscopy (SEM), and Infrared Spectroscopy (FTIR), to establish the organophilic character of the bentonite and its possible structural change on modification. The degree of hydrophobicity was also determined, through contact angle determination using the thin layer wettability method.

Natural bentonite was subjected to a organic modification treatment, using a solution of 33% hexadecylamine, aimed at promoting an increased interlayer spacing and an appropriate organophilic character so that the clay be compatible with the polymer and suitably incorporated to it.

The composite material, obtained through melting and mixing in a extruder, was evaluated by mechanical and physical testing. It was observed that the hardness of the material was not greatly affected by the addition of the bentonite reinforcement, and non-modified bentonite provides higher maximum strength to the polymer than modified bentonite. On the other hand, a high degree of hydrophobicity is related to the dramatic increase in the ultimate elongation of the composite material.

[‡] B. Sc. Thesis

[§] Physical-chemical engineerings. Chemical Engineering School. Director: Gustavo Neira Arenas, PhD.

INTRODUCCIÓN

Los polímeros constituyen gran parte de los materiales más utilizados en la sociedad debido a su versatilidad, técnicas de manufactura e innumerables propiedades y características, que permiten su uso en diversas aplicaciones, elevando así su consumo total, lo cual ha desencadenado en un serio problema ambiental debido a la cantidad de desechos que producen.

Actualmente las tecnologías de producción buscan desarrollar un material con determinadas propiedades que tiendan a establecer un impacto positivo. Siendo éstos más fiables, resistentes y ligeros, pero también teniendo en cuenta que no tengan un elevado costo y no sean perjudiciales al medio ambiente.

Hasta hace algunas décadas se tenía la idea que la búsqueda de nuevos materiales estaba ligada a los metales; pero con el tiempo se ha observado que ha disminuido; proyectándose un elevado desarrollo en las tecnologías de materiales compuestos y poliméricos.

Los materiales compuestos de base polimérica y refuerzos de bentonitas son novedosos y en algunos casos no se tiene una total claridad del desarrollo de sus propiedades, es decir si el material compuesto es superior o inferior respecto a dichas características.

En su estado natural las bentonitas tienen características altamente hidrofílicas, lo cual puede ser una limitante para que el refuerzo se incorpore de manera efectiva y se logre obtener un compuesto de base polimérica con propiedades mejoradas. Sin embargo, se han desarrollado métodos que utilizando un agente modificante, permiten cambiar el carácter hidrófilo de la bentonita por hidrófobo y organofílico, haciéndolo más compatible con el polímero y permitiendo una mejora de sus propiedades. A este respecto, el fino tamaño de grano de la arcilla también juega un importante papel ya que facilita su dispersión e integración en el material.

En este proyecto se tuvo como objetivo general la elaboración de un material compuesto de base polimérica, conformado por polietileno de alta densidad (PEAD) y una bentonita modificada. El grado de hidrofobicidad de la arcilla se determinó a través de la medición del ángulo de contacto utilizando el método de mojabilidad de capas delgadas; para observar la posible relación que éste tiene con las propiedades finales del material compuesto. Para la caracterización de la arcilla de refuerzo también se incluyeron otras técnicas de análisis para estimar otras propiedades y evaluar los posibles cambios estructurales de la bentonita modificada mediante: Difracción de rayos X (DRX), Ensayos de Termogravimetría (TGA), Potencial Z, Microscopia Electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía Infrarroja (IR)

1. FUNDAMENTO TEÓRICO

En la actualidad el uso de los polímeros ha aumentado vertiginosamente ya que pueden ser cambiados de diversas maneras, ofreciendo una amplia variedad de propiedades que se adaptan al desarrollo de nuevos materiales; pero originando también un impacto ambiental y social fuerte que ha traído consigo aspectos tanto positivos como negativos.

Los materiales poliméricos son buenos aisladores eléctricos y del calor, y algunos son muy resistentes al ataque químico y la corrosión. Su resistencia mecánica y a la tensión varía en un amplio rango de posibilidades, y en este aspecto en el cual las investigaciones recientes han propiciado el desarrollo de materiales compuestos de base polimérica y refuerzo inorgánico como la arcillas. Con el fin de incrementar la posibilidad de integración matriz-refuerzo, se han empleado arcillas modificadas, con características organofílicas, hacia las cuales se enfocó este proyecto.

1.1 PROCESOS DE OBTENCION DE LOS POLIMEROS

Los polímeros se componen de grandes moléculas formadas por la unión de otras más sencillas y resultan muy útiles en la producción, envase y embalaje de múltiples productos. Éstos se pueden obtener por diferentes procesos y moldearse mediante el calor o la presión, para obtener el producto deseado.

- EXTRUSION

La materia prima en forma de gránulos pequeños se introduce por un embudo de cañón calentado, donde un cilindro con rosca de tornillo la transporta a lo largo del tubo. El material se va fundiendo, por lo que ocupa menos espacio, y va saliendo por un extremo. Posteriormente la obtención del polímero se completa mediante dos procesos: La extrusión combinada con soplado y el moldeo con inyección a presión.

- MOLDEO CON INYECCION A PRESION

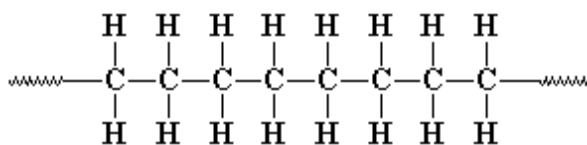
El material se calienta hasta el punto de fusión, se inyecta a una alta presión en moldes de refrigeración, donde se enfría y se solidifica tomando la forma del objeto. El molde se construye en dos mitades que se separan después de la inyección para retirar el artículo de plástico.

-EXTRUSION COMBINADA CON SOPLADO

La materia prima se funde y se procesa a través de una boquilla. Luego, mediante una serie de operaciones auxiliares, se obtienen los productos de material plástico. Para realizar el proceso de inyección, se requiere una máquina inyectora, molde, periféricos y materia prima. [1]

1.2 POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (PEAD)

El Polietileno de alta densidad (PEAD, HDPE) empleado en este trabajo, es un polímero muy versátil y se puede transformar de diversas formas: inyección, soplado, extrusión y rotomoldeo. Además, tiene numerosas aplicaciones a nivel industrial (fabricación de prótesis, envases, bombonas para gases y contenedores de agua y combustible) y posee buena resistencia al impacto y excelente resistencia térmica y química. Es un polímero de cadena lineal no ramificada:



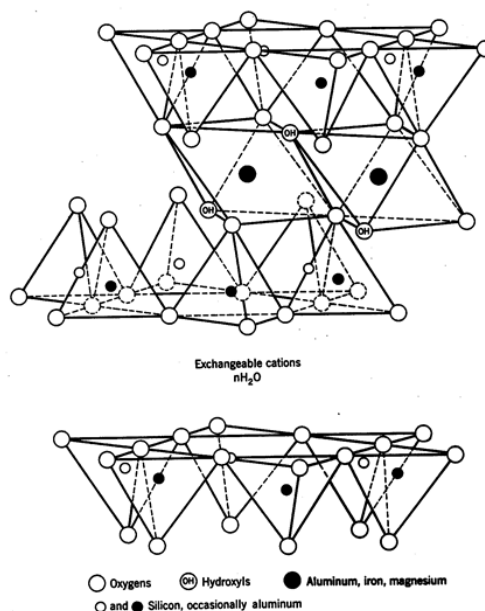
Tiene un bajo nivel de ramificaciones, por lo cual su densidad y las fuerzas intermoleculares son altas. Es obtenido por polimerización del etileno a presiones relativamente bajas (1-200 atm), con catalizador alquilmetálico (catálisis de Ziegler) o un óxido metálico sobre sílice o alúmina (procesos Phillips y Standard Oil).). Su densidad es algo más elevada: de 0,940 a 0,960 gr/cm³. Es sólido, incoloro, inodoro y no es tóxico. Es muy impermeable a los líquidos y vapores; también posee buenas cualidades de moldeo y se transforma, utilizando antioxidantes, lubricantes y, según su uso, estabilizantes térmicos y para la

radiación ultravioleta. Como materia prima se presenta en polvo fino, hojas, filmes, filamentos, tubos, gránulos. [1]

1.3 PROPIEDADES DE LAS ARCILLAS BENTONITICAS

Las arcillas son minerales que en estado natural poseen importantes características estructurales y superficiales. Son silicatos hidratados con estructura de capa que pertenecen al grupo de los filosilicatos, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, muy fino (inferior a 2 mm). Entre las más importantes y de mayor aplicación en el campo de los materiales compuestos, están las arcillas bentoníticas tipo montmorillonita. A nivel estructural presentan unidades modulares constituidas por capas tetraédricas y octaédricas que forman láminas. Una lámina octaédrica central de alúmina está unida por los extremos a dos tetraedros de sílice tal como se ilustra en la figura 1. Situados entre cada lámina se encuentran cationes metálicos de Na^+ , Ca^{++} , k^+ , conocidos como cationes intercambiables que pueden ser sustituidos por cationes surfactantes como las sales de alquilamonio, de tal forma que la arcilla se convierte en organofílica, favoreciendo así su compatibilidad con los polímeros.[2,3]

Figura 1. Estructura de las arcillas



Las arcillas poseen importantes propiedades físico-químicas: superficie específica, capacidad de Intercambio catiónico, capacidad de absorción, hidratación e hinchamiento y plasticidad; características que las hacen aptas para ser utilizadas en diversas aplicaciones industriales.

1.3.1 BENTONITAS MODIFICADAS

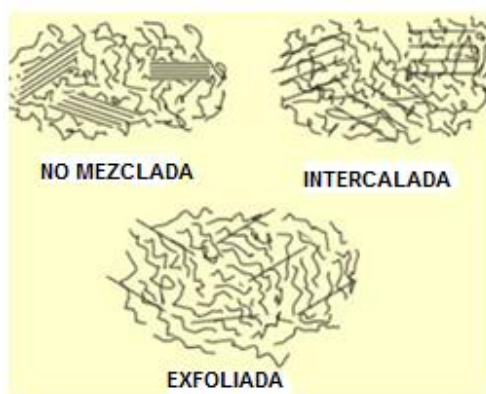
Las bentonitas están compuestas fundamentalmente por montmorillonita, uno de los silicatos más utilizados como reforzante de polímeros debido a su elevada capacidad de intercalación y exfoliación. La intercalación de polímeros en arcillas laminares (montmorillonita) ha demostrado ser un exitoso camino para la preparación de nanocompuestos con propiedades mejoradas.[4] En la tabla 1 se muestra su composición química natural.

Tabla 1. Composición química de la Montmorillonita[4]

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

En su forma original ésta es difícil de dispersar en los polímeros convencionales, por lo tanto es necesario someterla a una serie de procesos químicos que buscan introducir grupos más compatibles (hidrofóbicos), como los encontrados en los polímeros y de ésta manera facilitar la incorporación de la arcilla hasta niveles moleculares. Con tal fin, es fundamental que ésta sea de naturaleza organofílica, lo cual se puede lograr con un tratamiento de modificación de las características estructurales del mineral utilizando iones de alquilamonio, que sustituyen el catión presente en el silicato, favoreciendo la compatibilidad con el polímero. Una vez conformado el material compuesto, puede desarrollarse una estructura como la que se muestra en la figura 2, según sea la dispersión de la arcilla en la matriz polimérica.

Figura 2. Dispersión de la arcilla en la matriz polimérica



1.3.2 MATERIALES COMPUESTOS DE POLÍMERO-BENTONITA MODIFICADA

Los materiales compuestos son sustancias obtenidas por la combinación macroscópica de dos o más materiales diferentes (metales, cerámicos y polímeros), que pueden presentar propiedades mecánicas y físicas especiales, apropiadas para una gran variedad de usos. Estos materiales están formados por el material continuo llamado matriz, responsable de las propiedades físicas y químicas, y el material discontinuo conocido como refuerzo, encargado de definir las propiedades mecánicas del material. En estos materiales, la “interfase” es una región donde el refuerzo y la matriz están química o mecánicamente combinadas.

Los compuestos poliméricos de arcilla contienen una matriz polimérica (componente orgánico) y una parte de arcilla (componente inorgánico). La estructura de estos nanocompuestos depende no solo de la compatibilidad entre la parte orgánica e inorgánica, sino del método de mezclado y su dispersión.

Las técnicas de procesamiento más usadas se dividen en tres grupos dependiendo de los materiales de partida:

- Polimerización in situ: mezclado de la arcilla con el monómero y posterior polimerización.
- Mezclado en fundido: Mezclando los silicatos en capas directamente con el polímero fundido.
- Colada de disoluciones: Intercalando la arcilla con el polímero en disolución y posterior evaporación del solvente.[5.1]

De esta manera se han obtenido diferentes tipos de nanocompuestos con matrices ingenieriles tales como: poliamida-6 ^[7], poliamida-12 ^[8], poliestireno ^[9], poliuretano ^[10], resinas epoxi ^[11], entre otros.

1.4 PROPIEDADES DE INTERFASE

La interfase matriz-refuerzo juega un papel fundamental en su mutua integración, y determina en gran parte las propiedades mecánicas del material compuesto. Para establecer el grado de interacción entre la superficie de las partículas de refuerzo y la matriz, en este proyecto se consideró importante conocer las propiedades superficiales de las partículas, y en particular su grado de hidrofobicidad y órgano-compatibilidad, lo cual se puede establecer a partir de la mojabilidad y el ángulo de contacto.

MOJABILIDAD

La mojabilidad se define como la capacidad que posee un líquido para esparcirse sobre una superficie dada. Es una función del tipo de fluido y de la superficie sólida. En sistemas que contienen tres fases distintas se deben tener en cuenta las interacciones binarias, usando las energías interfaciales por unidad de área para comparar las fuerzas relativas de adhesión. Según se favorezca o no ésta en una de las fases sobre las otras se dice que hay una mayor o menor mojabilidad. [12,16]

La interacción entre un líquido y un sólido implica tres interfases; las interfases sólido-líquido, líquido-vapor y la interfase sólido-vapor. Cada una de estas interfases está asociada a la tensión superficial. El ángulo entre la gota de líquido y la superficie sólida se conoce como ángulo de contacto θ_{23} (ver figura 3) y se relaciona con las tensiones superficiales de las tres interfaces según la siguiente ecuación:

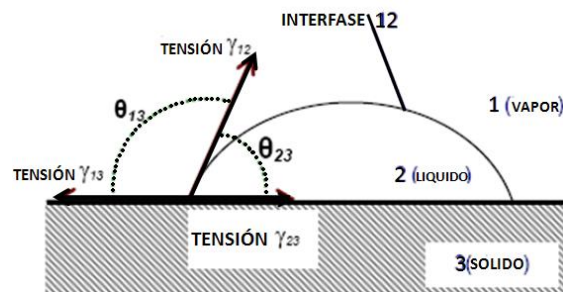
$$\cos\theta_{23} = \frac{\gamma_{13} - \gamma_{23}}{\gamma_{12}} \quad (1)$$

Donde: γ_{12} = Interfase vapor-líquido

γ_{13} = Interfase vapor-sólido

γ_{23} = Interfase líquido-sólido

Figura 3. Mojabilidad y ángulo de contacto [14]



Si $\gamma_{13} > \gamma_{23}$ Entonces, $\theta < 90^\circ$ Moja la superficie

Si $\gamma_{13} < \gamma_{23}$ Entonces, $\theta > 90^\circ$ No moja la superficie

Teóricamente, debe ocurrir mojabilidad o no mojabilidad cuando el ángulo de contacto es 0° o 180° respectivamente. Sin embargo, un ángulo de cero es obtenido sólo en pocos casos (agua sobre vidrio), mientras que un ángulo de 180° es casi nunca alcanzado (mercurio sobre acero $\theta = 154^\circ$).

Las medidas de ángulo de contacto hechas sobre las superficies son necesarias para muchas aplicaciones industriales y de laboratorio. Las industrias de automóviles y de pinturas usan las propiedades de mojabilidad en sus productos.

ANGULO DE CONTACTO

El ángulo de contacto es una medida de la mojabilidad de la superficie sólida por un líquido e indica los parámetros superficiales que se necesitan medir.

El ángulo de contacto es el ángulo formado por el plano tangente a la interfase líquido - gas y el plano formado por el sólido en un contacto trifásico sólido-líquido-gas. (ver Figura 4)

Figura 4. Representación de los diferentes casos de mojabilidad[15]



Como se observa en la figura, si el ángulo de contacto es muy pequeño entonces la gota de líquido se extiende sobre el sólido, es decir, el líquido moja el sólido. Pero si sucede lo contrario es decir, el ángulo es superior a los 90^0 , entonces es el vapor el que moja el sólido.

Para medir el ángulo de contacto es necesario el empleo de métodos que se ajusten a la naturaleza física del material.[12,13,14]

Los procedimientos basados en el ascenso capilar se pueden utilizar para la medición del ángulo de contacto sobre materiales finos, aplicando la ecuación propuesta por Washburn sobre muestras de mineral en polvo, en 1921.[14]

$$l^2 = \frac{\gamma_{LV} r^* t \cos \theta}{2\eta} \quad (2)$$

Donde: Θ = ángulo de contacto formado en la interfase

t = tiempo transcurrido l = distancia recorrida η =viscosidad del líquido

γ_{LV} = tensión superficial en la interfase vapor-líquido

r^* = tamaño medio del poro del lecho formado por el material a caracterizar.

Esta ecuación es utilizada para los cálculos mediante técnicas de ascenso capilar y mojabilidad de capas delgadas. La anterior ecuación representa la relación entre las características de un líquido que asciende por capilaridad a través de un lecho de material, y la velocidad a la cual ocurre el ascenso.

Para determinar el valor del radio medio de poro (r^*) se tiene en cuenta que el ángulo de contacto formado entre un líquido apolar (como son: el heptano, octano,

decano, dodecano) y una superficie se aproxima a cero, siendo un criterio válido para aplicar la ecuación de Washburn asumiendo que $\cos\theta=1$.

Después de calculado el valor del radio medio de poro, se puede aplicar la misma ecuación para determinar el ángulo de contacto de otros líquidos con propiedades conocidas de tensión superficial y viscosidad midiendo la velocidad de ascenso.[12]

TÉCNICA DE MOJABILIDAD DE CAPAS DELGADAS

Para determinar el ángulo de contacto de muestras de polvo, tales como arcillas y caolines, se puede utilizar la técnica de mojabilidad de capas delgadas. Esta técnica consiste en preparar una muestra en forma de lechada acuosa y depositarla sobre una diapositiva de vidrio (para microscopio) sobre la cual se forma una capa uniforme delgada del mineral. Luego la muestra se seca y un extremo de la diapositiva de vidrio se sumerge verticalmente en un líquido de prueba. El líquido empezará a ascender a lo largo de la altura de la diapositiva a través de los capilares formados entre las partículas depositadas en la superficie de la diapositiva. Por lo tanto, el líquido penetrará en los capilares, dependiendo del valor que tome el ángulo de contacto.

La velocidad a la cual el líquido asciende sobre la superficie de la diapositiva, se mide y después, se determina el valor del ángulo de contacto utilizando la ecuación de Washburn(2). Inicialmente se determina el valor del radio medio de poro(r^*) tomando como base que, en un líquido totalmente apolar (octano, decano y dodecano), el ángulo de contacto formado entre una superficie sólida y dicho líquido se aproxima a cero, siendo éste un criterio válido para valerse de la ecuación de Washburn. Se asume entonces, que $\cos\theta=1$. Luego de calcular el valor de (r^*), se puede emplear la misma ecuación para determinar el ángulo de contacto midiendo la velocidad de ascenso de otros líquidos (polares por ejemplo agua, formamida y 1-bromonaftaleno) ya que se conoce el valor de su tensión superficial y viscosidad.[12]

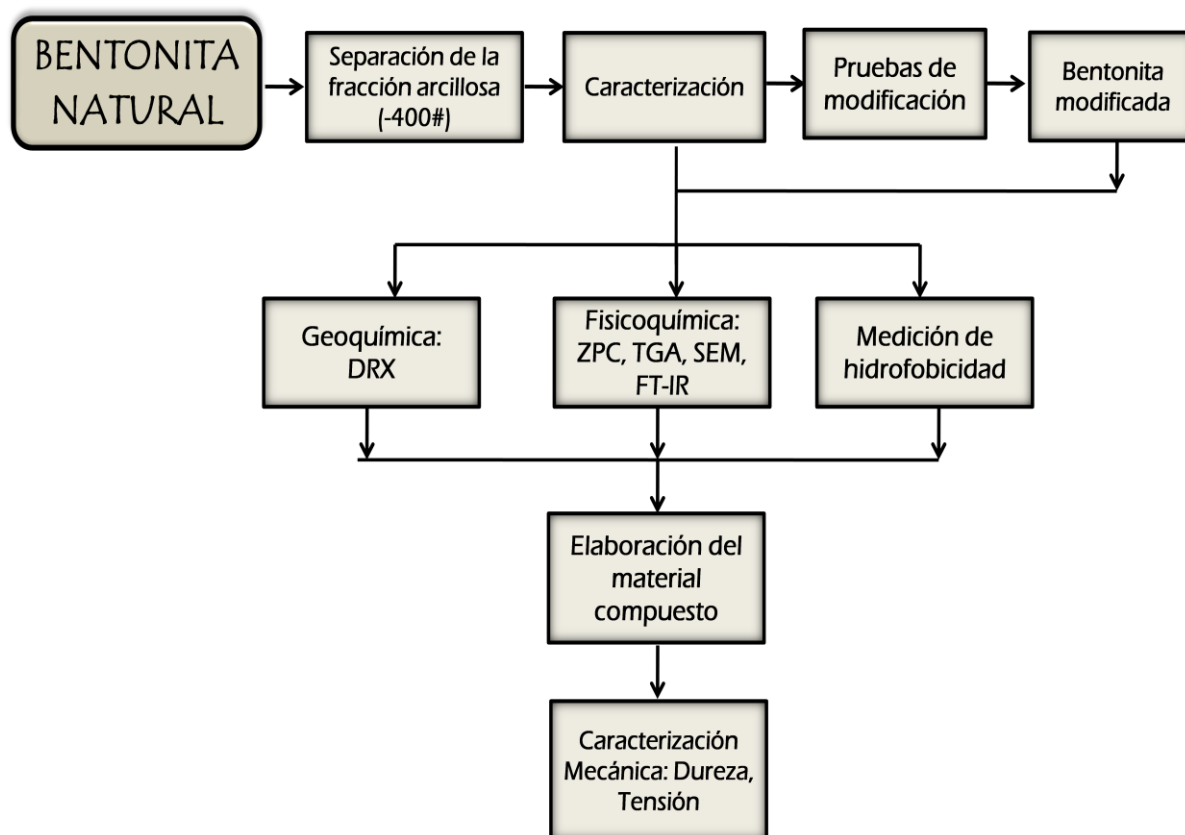
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para la realización del proyecto se desarrollaron una serie de etapas propuestas en el plan, las cuales fueron:

- Revisión bibliográfica
- Caracterización de la bentonita natural
- Pruebas de modificación y caracterización de la bentonita modificada
- Obtención del material compuesto PEAD-arcilla
- Caracterización física y mecánica del material compuesto
- Elaboración del informe final

En la siguiente figura se sintetiza la metodología del trabajo experimental que se desarrolló.

Figura 5. Metodología experimental desarrollada



El mineral de arcilla empleado provino del Valle del Cauca, y correspondió a una arcilla bentonítica con la siguiente composición química:

Tabla 2. Composición química de la arcilla bentonítica[3]

ARCILLA	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%Na ₂ O	%MgO	%CaO	%Ti ₂ O	%K ₂ O
ARSIL	47.80	19.47	10.16	2.36	3.33	0.98	1.01	2.47

2.1 SEPARACION DE LA FRACCION ARCILLOSA

Para separar la fracción arcillosa que se utilizó en las pruebas posteriores, la muestra de arcilla se clasificó a través de los tamices malla Tyler # 325 y # 400, haciendo uso del Ro-tap en intervalos de tiempo de 15 minutos.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA

La caracterización se llevo a cabo mediante la combinación de diferentes técnicas como se describe a continuación.

2.2.1 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA.

Se realizaron pruebas de: Potencial Z, análisis termogravimétrico (TGA), capacidad de intercambio catiónico (CIC), microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis mediante espectroscopia infrarroja.

2.2.1.1 Potencial Z.

Se prepararon suspensiones diluidas de 30 mg de bentonita sin modificar, en 30 ml de agua desionizada. El pH de cada suspensión se ajustó con HCl 0.1M y NaOH 0.1M agitándose constantemente hasta estabilizar el pH de la solución. El equipo empleado fue un zetámetro marca Unitron FSB(4X).

2.2.1.2 Análisis termogravimétrico.

El equipo utilizado fue un TGA 2050 Thermogravimetric Analyzer. De la muestra se pesaron 15 mg y se hizo el análisis en un rango de temperatura de 30⁰-950⁰C, con una velocidad de calentamiento de 7⁰C/min bajo flujo de nitrógeno.

2.2.1.3 Capacidad de intercambio catiónico.

Para efectuar el análisis se utilizó el método gravimétrico. De la muestra de bentonita natural se tomaron 5g, luego fueron dispersos en acetato de amonio 1N, dejando la mezcla en reposo durante 12 horas, con el objeto de suministrar cationes en solución que permitan el desplazamiento a los iones intercambiables de la bentonita. Después se filtró y el precipitado obtenido se lavó varias veces con etanol del 95% y con NaCl para eliminar el exceso de sal de amonio, sin dejar secar mientras se hace la adición. Por último se tituló con NaOH.

La determinación de la capacidad de intercambio catiónico se hizo empleando la siguiente ecuación:

$$CIC \left(\frac{meq}{100g} \right) = \frac{(V * N)_{soda} * 100}{W}$$

Donde:

V= volumen de Soda (ml) N=Normalidad de la Soda W= peso de la muestra

2.2.1.4 Microscopia electrónica de barrido.

La muestra tamizada (38µm) y pulverizada, se recubrió por oro para hacer dicho análisis. El análisis se llevó a cabo en un microscopio JEOL JSM-6490LV, en el Laboratorio de Superficies de la Universidad de Antioquia.

2.2.1.5 Espectroscopia Infrarroja.

Se pesó aproximadamente 2 mg de la muestra y 300 mg de KBr, en un mortero se maceró hasta obtener una pasta homogénea, que fue llevada al pastillero y se sometió a presión hasta obtener la pastilla adecuada para luego tomar el espectro

IR. Los espectros se determinaron en un Espectrofotómetro de Infrarrojo FT-IR 8400s.

2.2.2 CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA.

Para determinar las especies mineralógicas de las muestras, se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X, la cual fue realizada en el laboratorio de Difracción de rayos X de la Escuela Química de la Universidad Industrial de Santander. Se aplicó la Norma ASTM C 323-56(1990).

2.2.3 Medición de hidrofobicidad.

La medición del ángulo de contacto se realizó por medio de pruebas de ascenso capilar en la arcilla, aplicando la técnica de “Mojabilidad de capas delgadas”, la cual toma como base la ecuación de Washburn (2) que relaciona las características de un líquido que asciende a través de un lecho de material, usando diferentes tipos de solventes; polares y apolares. Los solventes polares fueron: Agua, 1-Bromonaftaleno y formadida; y los solventes apolares: Octano, decano y dodecano.[12]. La medición se realizó tanto en bentonita natural como modificada, preparando inicialmente una suspensión al 5%(p/v) en agua destilada. Luego se depositaron 3-4 ml de la suspensión sobre la diapositiva de vidrio, dejándola secar a temperatura ambiente.

A continuación, las placas se someten a una etapa de secado en la mufla, con el objetivo de eliminar el agua residual a temperaturas de 110⁰C y 50⁰C, para la bentonita natural y para la modificada, respectivamente. Luego se depositaron en un desecador, para impedir la absorción de humedad del ambiente, ya que altera las tensiones superficiales o viscosidades de los líquidos de prueba a emplear.

La toma de datos se hizo en un montaje que consiste en una celda de vidrio, diseñada con dos soportes para las diapositivas, uno de ellos ubicado en el fondo y otro a una altura media del recipiente, en el cual se ubican las diapositivas durante una hora con el líquido de prueba en el recipiente cerrado, para permitir

que se establezca el equilibrio con los vapores del mismo a temperatura ambiente. Finalmente, transcurrido el tiempo, la diapositiva se sumerge y pone en contacto con el líquido de prueba a una altura aproximada de 0.5 cm, y son registrados los tiempos de ascenso del reactivo. Los reactivos usados fueron de calidad analítica.

2.2.3.1 Determinación de tamaño o radio medio de poro r^*

El primer parámetro a establecer para reducir las incógnitas en la ecuación de Washburn(2) es el tamaño medio de poro(r^*), y así tener como único valor desconocido el ángulo de contacto. Con este fin se utilizan líquidos altamente apolares, que presentan una alta mojabilidad. Los líquidos empleados en este trabajo fueron: octano, decano y dodecano, cuyos valores de viscosidad y de tensión superficial se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Valores de los componentes de tensión superficial (mJ/m²) y viscosidad (poises) de líquidos apolares utilizados para medir el ángulo de contacto. [12]

Líquidos apolares	γ_L (mJ/m ²)	η (poises)
Octano	21.6	0.00542
Decano	23.8	0.00907
Dodecano	25.35	0.0143

El radio medio de poro(r^*) corresponde a la pendiente de una gráfica de L^2/t versus γ_L de cada líquido.

2.2.3.2 Determinación de Ángulo de contacto

Para determinar el ángulo de contacto se emplea nuevamente con la ecuación de Washburn, teniendo en cuenta que ya se ha determinado el valor de r^* como se describió anteriormente. El método a seguir es análogo al desarrollado para hallar r^* , es decir, se construyen las curvas de mojabilidad (L^2 vs t) para reemplazar este valor en la ecuación de Washburn (2), y se calcula de forma directa el valor del ángulo de contacto, teniendo en cuenta las características de los líquidos de prueba, que en este caso fueron: agua, 1-bromonaftaleno, y formamida, todos de

carácter polar y cuyos valores de viscosidad y tensión superficial se presentan en la Tabla 3.

Tabla 4. Valores de los componentes de tensión superficial (mJ/m²) y viscosidad (poises) de líquidos polares utilizados para medir el ángulo de contacto. [12]

Líquidos polares	$\gamma_L(\text{mJ/m}^2)$	$\eta(\text{poises})$
Agua	72.8	0.010
1-Bromonaftaleno	44.4	0.0489
Formamida	58.0	0.0455

2.3 MÉTODO DE MODIFICACIÓN DE LA BENTONITA NATURAL

Para la modificación orgánica de la bentonita se utilizó la sal de amonio Hexadecilamina ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NO}_2$) grado analítico de MERCK. La muestra de arcilla seleccionada se pasó por un tamiz #325 y #400. De la fracción arcillosa separada se pesaron 30g que se agregaron a 300ml de H_2O destilada. Ésta solución se mezcló con otra que contiene la cantidad necesaria de Hexadecilamina ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NO}_2$) en HCl. Luego de mezclar las dos disoluciones, se sometió a agitación mecánica constante. Cumplido el tiempo se obtiene un precipitado que se filtra y lava con agua caliente, para finalmente dejarlo secando durante 12 horas.

2.4 ELABORACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO

Para elaborar el material compuesto de polímero/silicato se utilizó el método de fusión y mezclado de PEAD con una cantidad determinada de bentonita natural y modificada.[3]

A continuación se muestra una tabla con las mezclas preparadas para elaborar los materiales compuestos, indicando la cantidad de bentonita modificada (Bm) y Bentonita sin modificar (Bsm) a utilizar.

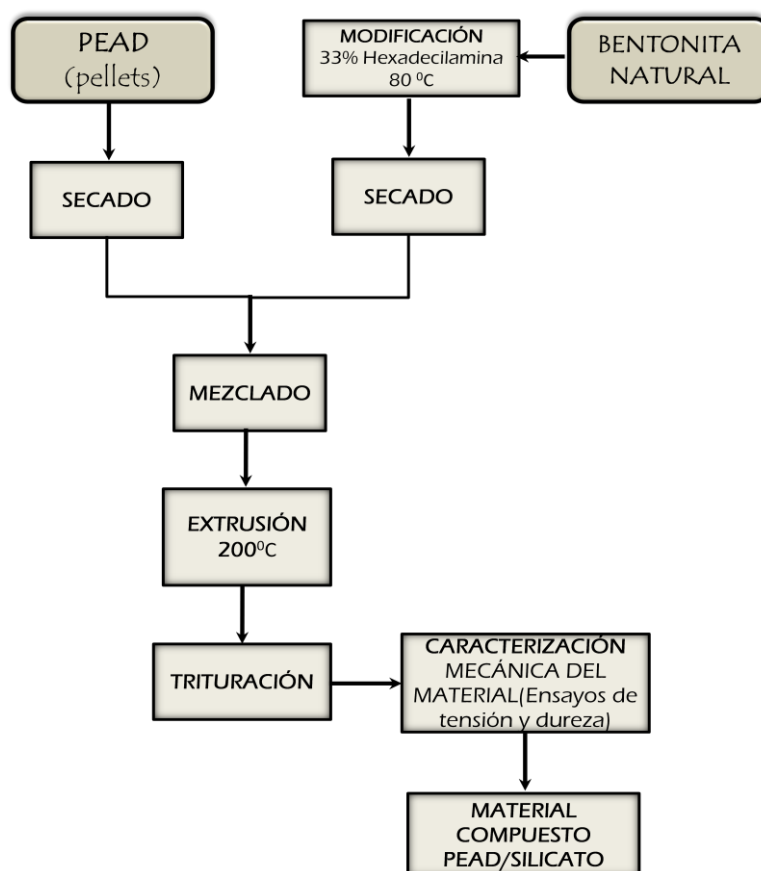
Tabla 5. Mezclas de nanocompuestos

Mezcla No.	Composición
1	PEAD Extruido
2	PEAD + 3% Bsm
3	PEAD+ 3% Bm

El PEAD y las cantidades de Bentonita modificada y sin modificar fueron secadas previamente, y luego se mezclaron a 200 ± 5 °C en una extrusora facilitada por el laboratorio de Operaciones Unitarias de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander, la cual cuenta con un tornillo de 90 cm de longitud. El proceso se llevó a cabo a una velocidad de 40 rpm.

En la figura 6 se muestra un esquema con la secuencia de operaciones empleadas para elaborar el material compuesto y las condiciones operacionales requeridas.

Figura 6. Diagrama de elaboración del material compuesto



2.5 CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y MECÁNICA DEL MATERIAL

La caracterización del material compuesto de polímero/silicato se hizo a través de ensayos mecánicos (dureza, Resistencia Máxima a la tensión). La dureza se determinó mediante un durómetro manual con Escala Shore D.

Para el ensayo de resistencia máxima fue necesario elaborar las probetas en forma de corbatín (norma ASTM D 3350), con espesor de 0.2mm, usando una inyectora manual para laboratorio marca RAY-RAN, con capacidad de 40 cm³. La inyectora posee herramientas para el manejo, alimentación y retiro del material, controladores de temperatura, y un molde a temperatura controlada.

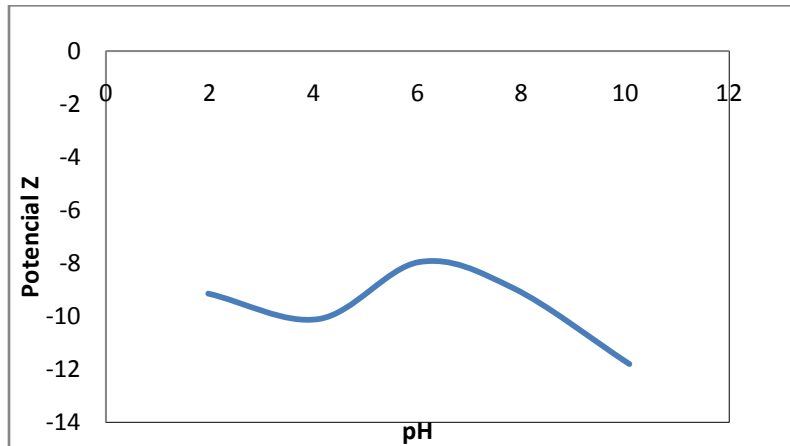
Los ensayos de tensión se realizaron según la norma ASTM D 638-89, empleando un equipo marca Tinius Olsen, provisto de mordazas para fijar la probeta, y bajo condiciones de tratamiento previo, humedad, velocidad de la máquina de ensayo y temperatura.

3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Caracterización fisicoquímica

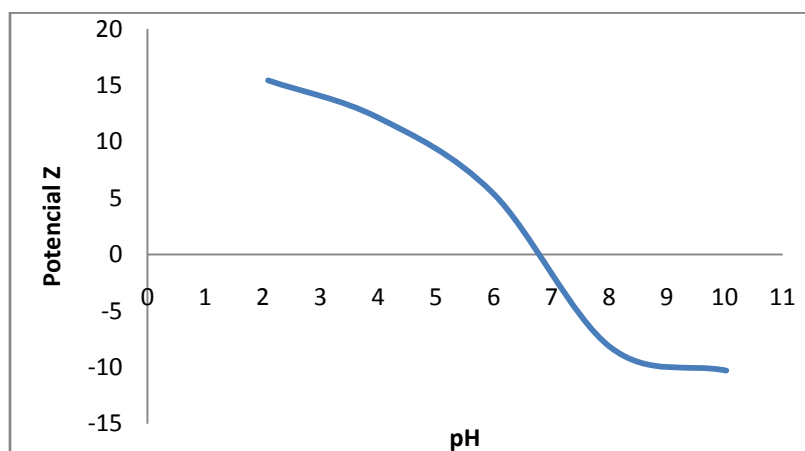
En la figura 10 se observa el resultado obtenido del potencial zeta medido en la muestra de bentonita natural en función del pH.

Figura 7. Curva de potencial Z de bentonita natural en función del pH.



En la gráfica se observa que los valores de potencial zeta son ligeramente más negativos, a medida que aumenta el pH, debido a que su carga neta superficial es negativa.

Figura 8. Curva de potencial Z de bentonita modificada función del pH.

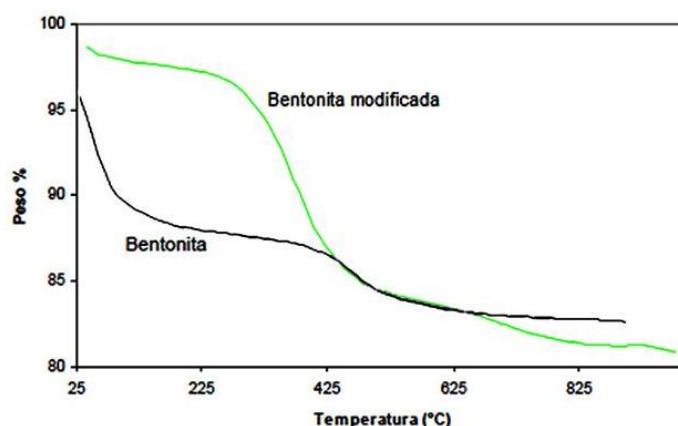


En la gráfica se observa que a valores de pH más ácidos el potencial Z es positivo. Se encuentra un punto isoeléctrico en un pH de 7.

3.1.1 Análisis termogravimétrico.

Los resultados arrojados por el análisis termogravimétrico se muestran en la Figura 9.

Figura 9. Curva de análisis termogravimétrico en la bentonita modificada y sin modificar



Como se muestra en la figura la bentonita natural presenta un proceso de degradación térmica correspondiente a la eliminación del agua superficial e interlamilar presentando una pérdida gradual en peso por calentamiento hasta 200 °C, equivalente a un 12.5% aproximadamente. La pérdida de peso es superior al porcentaje de humedad probablemente sea debido a contenidos residuales de agua del ambiente por el carácter higroscópico del mineral. Con el posterior calentamiento hasta 600°C, se ve una pérdida de peso cercana al 4% asociada con los grupos hidroxilo estructurales.

En la bentonita modificada, se observa que la descomposición empieza a verse a los 160°C, pues la cantidad de agua superficial es menor posiblemente por su carácter organofílico. El constituyente orgánico de la bentonita modificada se descompone entre los 200-400 °C y la pérdida total de peso por calentamiento hasta 700 °C es aproximadamente del 20%.

3.1.2 Capacidad de intercambio catiónico.

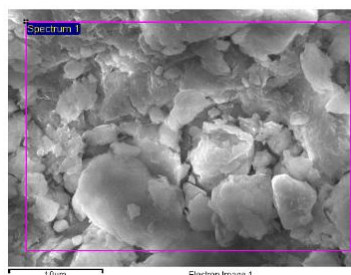
El análisis de la bentonita natural arrojó un valor de capacidad de intercambio catiónico de 66 meq/100g, el cual se acerca al valor usual de una bentonita de este tipo demostrando así sus buenas características.

3.1.3 Microscopia Electrónica de Barrido(SEM-EDX).

Se observó la estructura laminar característica de una bentonita natural mediante SEM-EDX, como la presentada en la figura 12. En la cual se evidencia un tamaño de partícula alrededor de 10µm o menos.

Figura 10. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM-EDX) de una bentonita natural

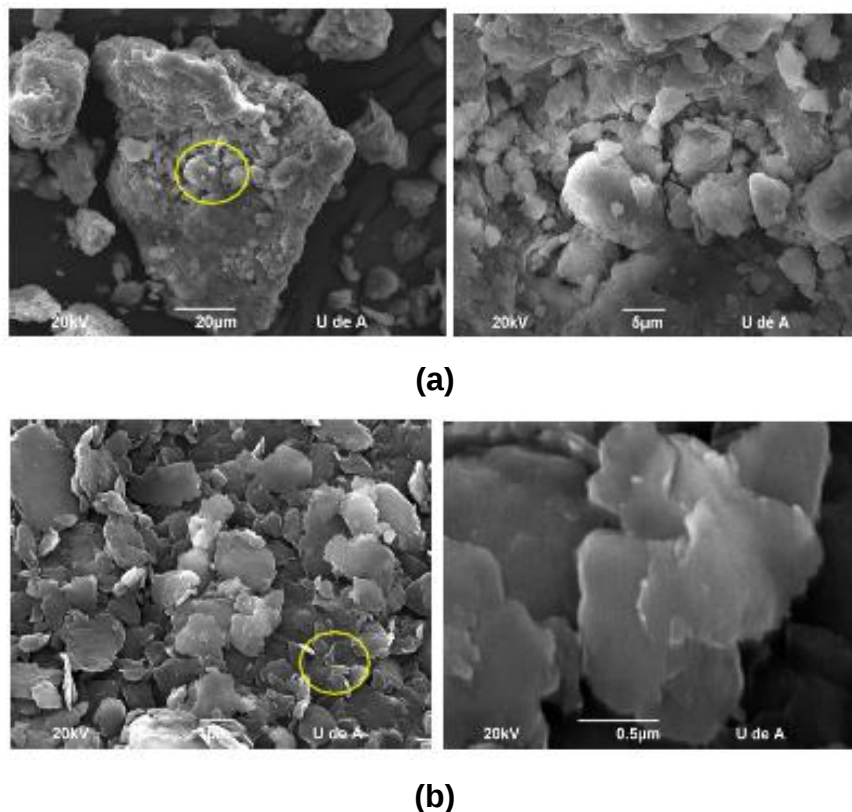
Element	Weight %	Weight %	Atomic %
C K	7.45	1.57	11.67
O K	54.72	1.05	64.36
Na K	1.41	0.15	1.15
Mg K	1.49	0.13	1.15
Al K	7.46	0.23	5.20
Si K	20.57	0.47	13.78
K K	0.48	0.08	0.23
Ca K	2.10	0.12	0.99
Fe K	4.32	0.24	1.46
Total	100.00		



El análisis de EDX se llevó a cabo por análisis cuantitativo de los elementos presentes en la muestra de bentonita, reportando que la sílice se encuentra en un 20.57% y el sodio 1.41% porcentaje en peso, valores representativos de una arcilla bentonítica típica.

En la figura 11 se muestran las imágenes obtenidas para la bentonita natural y modificada respectivamente.

Figura 11. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) (a) bentonita natural y (b) bentonita modificada



En la figura 11 (a) se observa la estructura laminar característica de una bentonita natural. Las láminas están apiladas formando partículas de hasta 10 µm de diámetro. La figura 10 (b) muestra la bentonita modificada orgánicamente, cuya estructura laminar es más abierta, en forma de hojuelas de hasta 0.5 µm de diámetro.

3.1.4 Espectroscopia Infrarroja.

Los resultados del análisis por espectroscopia infrarrojo (FT-IR), para la bentonita natural y para la bentonita modificada se presentan en los anexos D y E respectivamente. En la Tabla 7 se observa la descripción de los diferentes picos y sus correspondientes frecuencias para la bentonita natural.

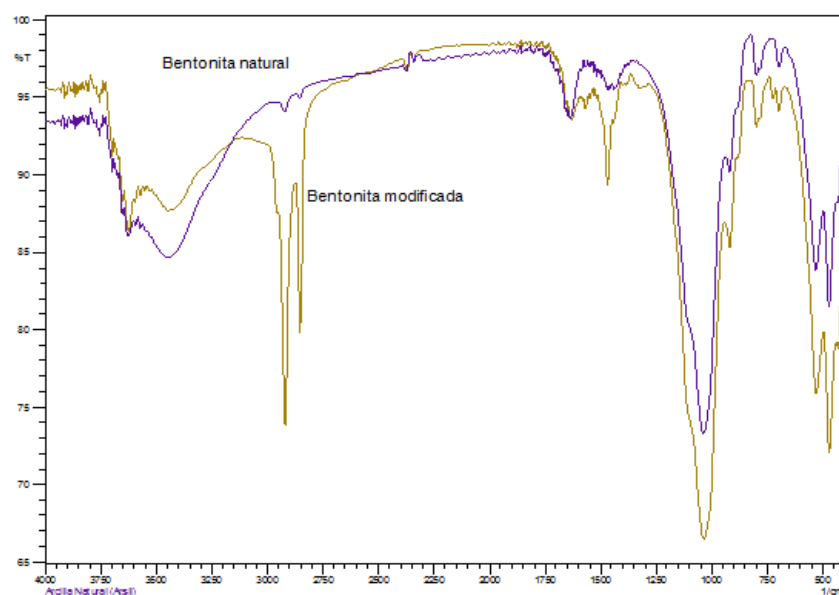
Tabla 6. Tipos de enlaces presentes según la Espectroscopia de Infrarrojo en las muestras de bentonita.

FRECUENCIA (cm^{-1})	GRUPOS FUNCIONALES
530	Vibraciones Si-O-Al
690	Cuarzo
900 a 1500 (930, 1040 y 1470)	Tensión correspondiente a los enlaces Si-O
1640	Deformación del agua interlaminar (H-O-H)
3450	Vibración correspondiente a la pérdida de agua, característica de las arcillas que se agrupan como montmorillonitas
3675	Vibración de los grupos Hidroxílicos (-OH)

En el espectro correspondiente a la bentonita modificada (anexo E), se pueden observar pequeños cambios, pero cabe destacar la aparición de dos nuevos picos en 2850 y 2920 cm^{-1} debido a los enlaces C-H y a tensiones hidroxílicas provocadas posiblemente por pérdida de agua. También se presenta un aumento en el pico a 1640 y un nuevo pico a 1570 cm^{-1} debido a la tensión de los grupos NH^{2+} característicos de una sal de amonio. Por último un aumento en la señal a 1470 cm^{-1} asignada a la tensión de los enlaces Si-O.

A continuación se muestra el espectro infrarrojo de la bentonita natural y modificada.

Figura 12. Espectroscopia de Infrarrojo de la bentonita natural y la bentonita modificada



3.2 CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA.

Los resultados obtenidos después del tratamiento de modificación con la hexadecilamina se evaluaron midiendo el espacio interlaminar mediante DRX y se muestran en la Tabla 7. En el anexo C se muestran los difractogramas correspondientes a las muestras de bentonita natural y modificada. En la Tabla 7 se presentan los valores de espaciamiento interlaminar, según los cuales el grado de modificación produce una ampliación entre las láminas de arcilla debido a la localización entre ellas del agente modificante. Este resultado se corrobora a partir del análisis mediante FT-IR.

Tabla 7. Efecto de la modificación de la bentonita con hexadecilamina sobre el espaciamiento interlaminar

	Angulo de Difracción (2 θ)	Distancia (A)
Bentonita Natural	6.6	13.1585
Bentonita Modificada	2.9	30.8229

3.2.1 Difracción de Rayos X.

El análisis de difracción de Rayos X para la bentonita natural, reportó que contenían las siguientes especies mineralógicas registradas en la Tabla 6. El difractograma correspondiente al análisis se muestra en el Anexo B.

Tabla 8. Especies mineralógicas presentes en la muestra de bentonita natural

BENTONITA NATURAL	NOMBRE
SiO_2	Cuarzo
$(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3} (\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	Montmorillonita

Los resultados del análisis de DRX muestran la presencia de dos especies mineralógicas: montmorillonita y cuarzo, siendo ésta última la única impureza.

3.3 MEDICIÓN DE HIDROFOBICIDAD

Para determinar el ángulo de contacto, se aplicó la técnica de “Mojabilidad de capas delgadas”, que se basa en el fenómeno de ascenso capilar, teniendo en cuenta la ecuación de Washburn(2), presentada en la sección 1.6. En la Tabla 9 se presentan los líquidos polares y apolares con las propiedades utilizadas en los cálculos.

Tabla 9. Valores de los componentes de tensión superficial y viscosidad de los líquidos apolares y polares. [12]

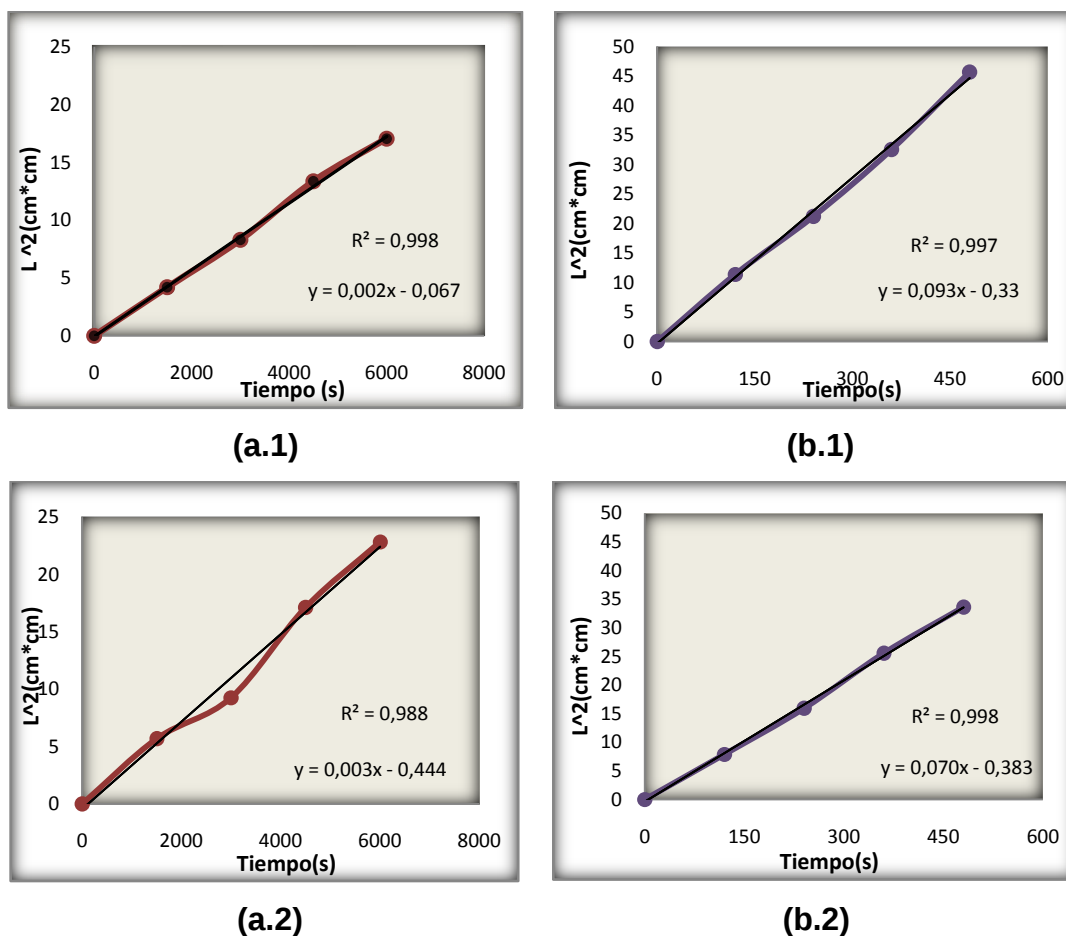
LIQUIDO	$\gamma_L(\text{mJ/m}^2)$	$\eta(\text{poises})$
Octano	21.6	0.00542
Decano	23.8	0.00907
Dodecano	25.35	0.01493
1-Bromonaftaleno	44.4	0.0489
Formamida	58.0	0.0455
Agua	72.8	0.010

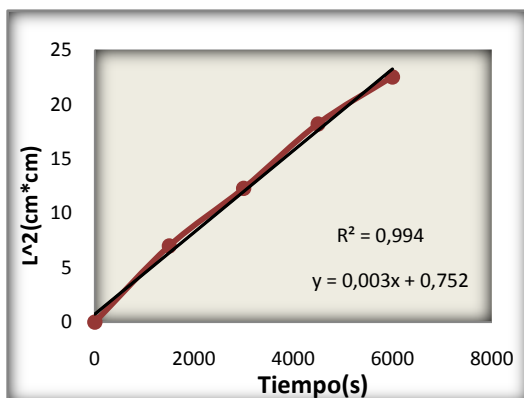
3.3.1 Tamaño medio de poro r^*

El tamaño medio de poro depende de la distribución del tamaño de partícula. A continuación se presentan las curvas de mojabilidad con los líquidos apolares para determinar el valor de r^* , mostrando primero las gráficas correspondientes a los datos obtenidos con cada líquido de prueba y luego las líneas de tendencia.

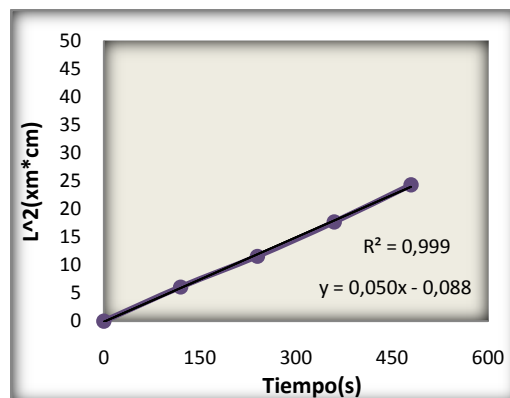
En las siguientes figuras se muestran las lecturas realizadas a 0.5cm sobre las placas de vidrio. En promedio se realizaron de 3 a 5 medidas, según la dispersión de los datos; los resultados presentados corresponden al valor promedio. El tiempo de ascenso de los líquidos varió entre 2 minutos y 1.6 horas aproximadamente, dependiendo del líquido utilizado y las condiciones superficiales de la muestra.

Figura 13. Mojabilidad de la bentonita natural(a) y modificada(b) en líquidos apolares: Octano (a.1, b.1), decano(a.2, b.2) y dodecano(a.3, b.3).





(a.3)

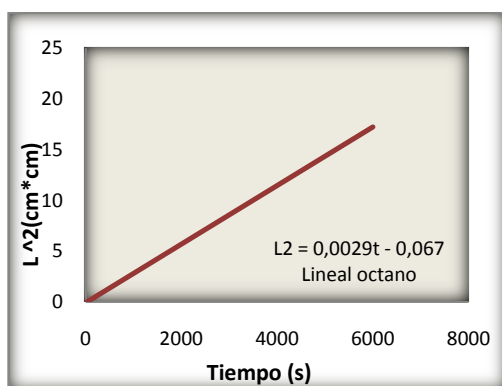


(b.3)

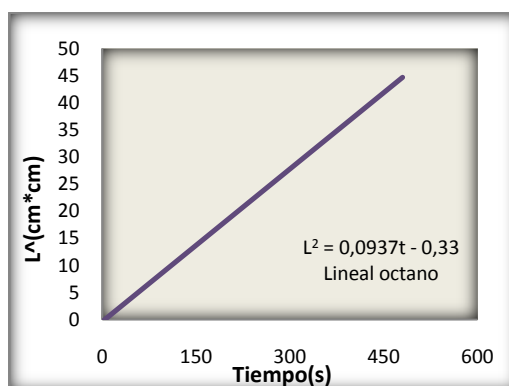
3.3.2 Líneas de tendencia de mojabilidad para bentonita natural con líquidos apolares

A continuación se muestran las gráficas con la línea de tendencia para la mojabilidad de la bentonita natural y modificada. Los coeficientes de correlación R^2 obtenidos son mayores a 0.99, por lo tanto las ecuaciones que se obtuvieron para las rectas son consideradas de alta confiabilidad.

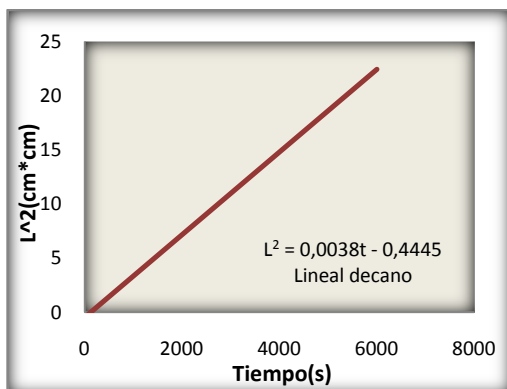
Figura 14. Líneas de tendencia de Mojabilidad de la bentonita natural(a) y modificada(b) en líquidos apolares: Octano (a.1, b.1), decano(a.2, b.2) y dodecano(a.3, b.3).



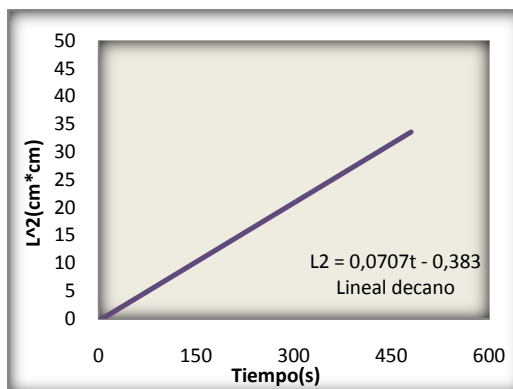
(a.1)



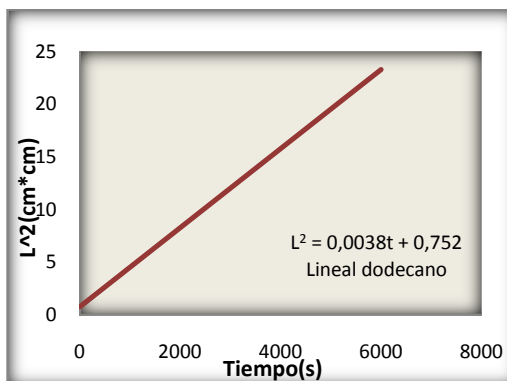
(b.1)



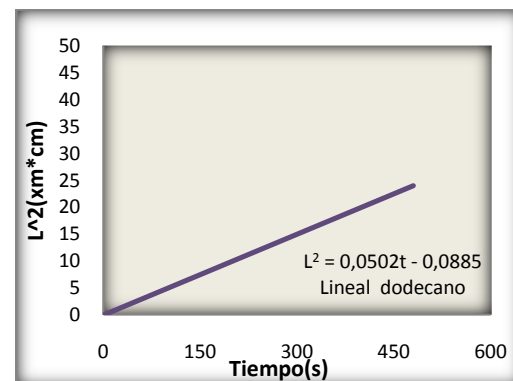
(a.2)



(b.2)



(a.3)



(b.3)

De las gráficas de mojabilidad con líquidos apolares se obtuvieron los siguientes valores para L^2/t (ver Tabla 10).

Tabla 10. Valores de L^2/t obtenidos para la bentonita natural a partir de las gráficas de mojabilidad con líquidos apolares.

	Bentonita Natural	Bentonita modificada
Relación L^2/t Octano	0.0029	0.0937
Relación L^2/t Decano	0.0038	0.0707
Relación L^2/t Dodecano	0.0038	0.0502

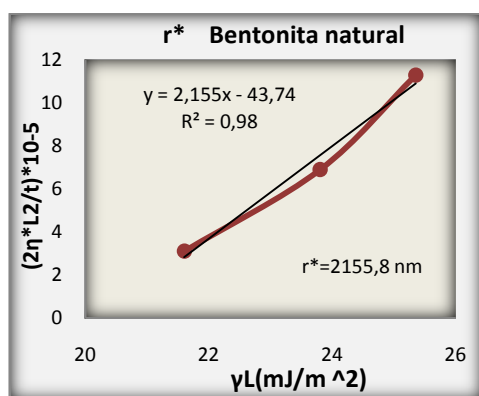
Los valores de viscosidad de cada líquido apolar y la relación L^2/t fueron remplazados nuevamente en la ecuación de Washburn, para obtener las gráficas cuya pendiente corresponde al tamaño medio de poro para cada muestra. En la Tabla 11 se muestran los valores obtenidos para la construcción de las gráficas

para la determinación de r^* , y en la figura se presentan los valores de radio medio de poro (r^*) fueron de 2155,8 nm y 1282,7 nm para la bentonita natural y modificada, respectivamente.

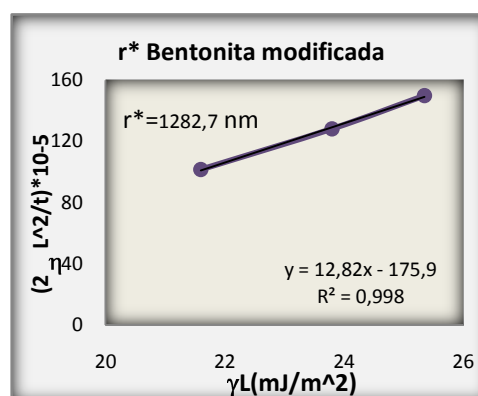
Tabla 11. Datos obtenidos con las muestras de bentonita para construir las gráficas de r^*

	LIQUIDO	γ_L	$(2\eta^*L^2/t)$	$(2\eta^*L^2/t)*10^{-5}$
BENTONITA NATURAL	Octano	21.6000	0.000031	3.1
	Decano	23.8000	0.000069	6.9
	Dodecano	25.3500	0.000113	11.3
BENTONITA MODIFICADA	Octano	21.6000	0.001016	101.6
	Decano	23.8000	0.001282	128.2
	Dodecano	25.3500	0.001499	149.9

Figura 15. Gráficas para determinar el valor de r^* en las muestras de bentonita natural(a) y modificada(b).



(a)



(b)

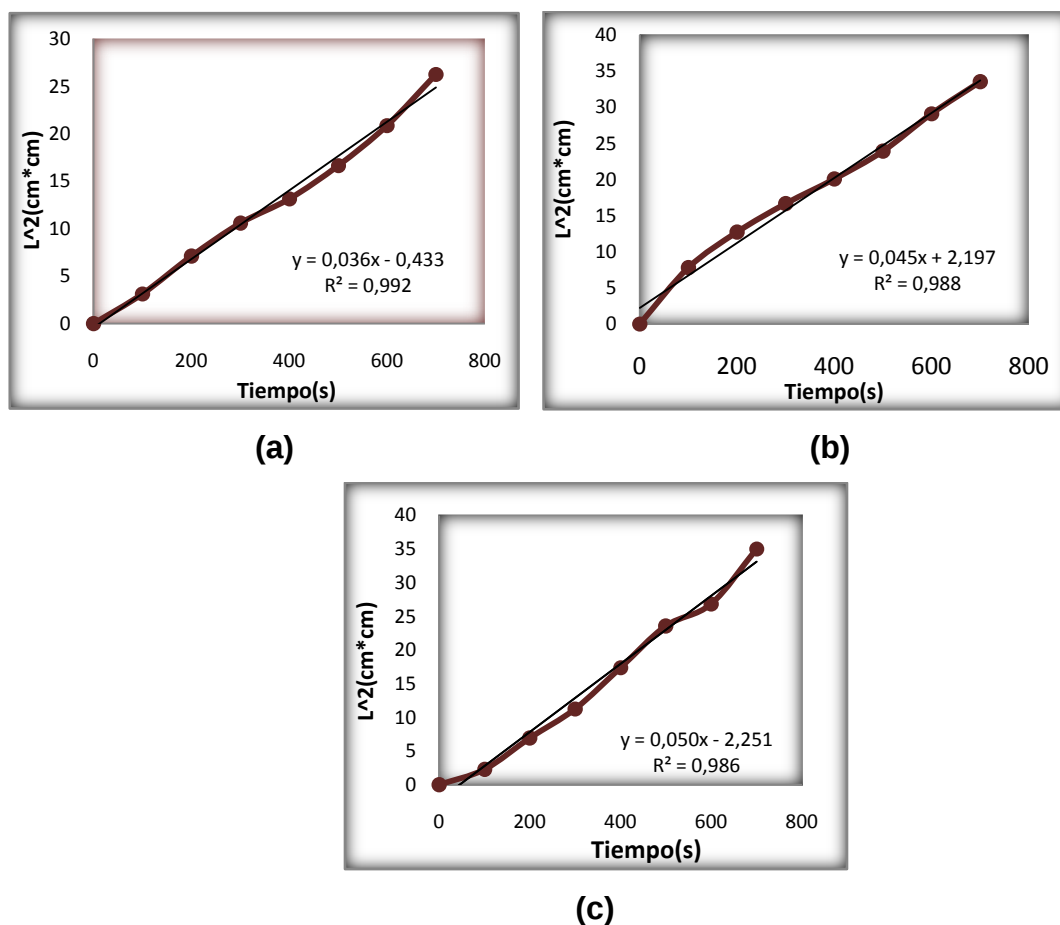
3.3.3 Determinación del ángulo de contacto

Para determinar este parámetro se utilizaron tres líquidos de carácter polar: agua, 1-bromonaftaleno y formamida.

3.3.4 Gráficas de mojabilidad de cada líquido polar sobre la bentonita natural

A continuación se muestran las gráficas con las lecturas realizadas en intervalos de distancia de 0.5 centímetros sobre las placas de vidrio. Dado el carácter polar de los líquidos de prueba, no todas las muestras fueron recubiertas por completo, por lo cual la lectura se finalizó en el momento en que no se observó ascenso adicional del reactivo por más de 15 minutos.. Se realizó un promedio de 3 a 5 lecturas para cada muestra según la dispersión de los datos, y los resultados que se presentan corresponden al valor promedio. El tiempo de ascenso de los líquidos varió dependiendo de la polaridad del líquido empleado y las condiciones superficiales de la muestra.

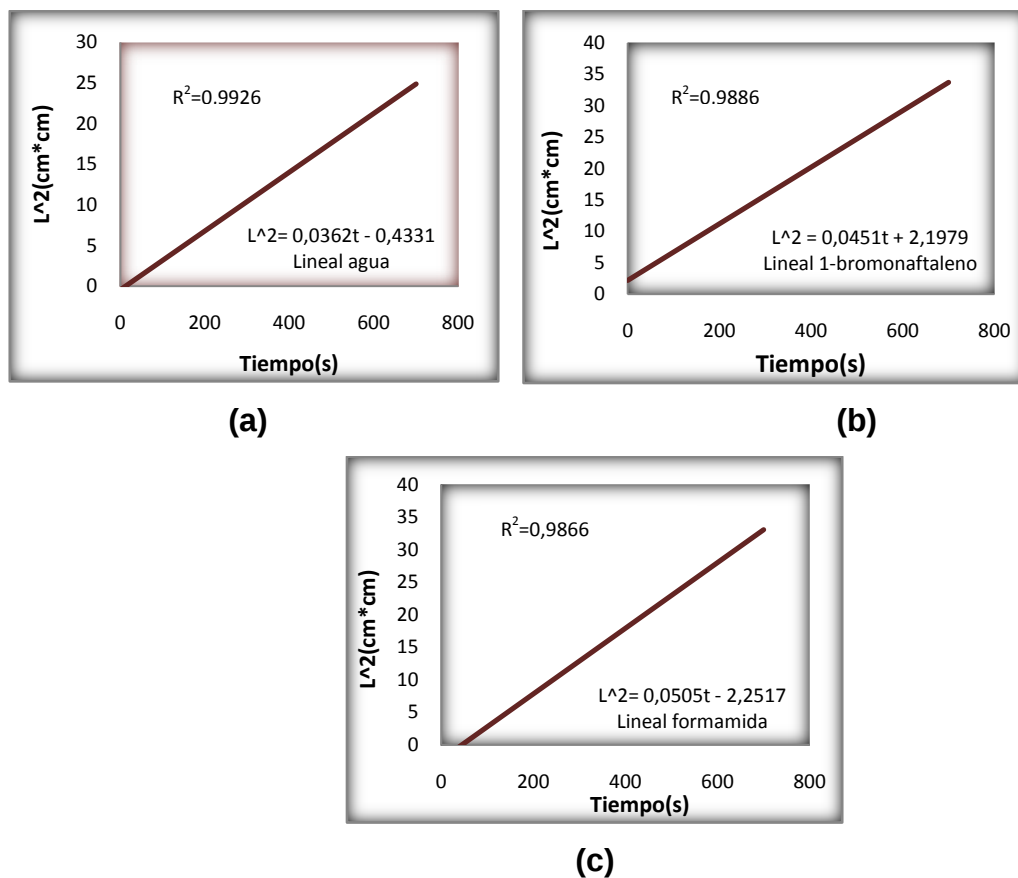
Figura 16. Mojabilidad de la bentonita natural en líquidos polares: Agua(a), (b) 1-bromonaftaleno, (c) Formamida.



3.3.5 Líneas de tendencia de Mojabilidad de la bentonita natural en líquidos polares

En la figura 16 se presentan las líneas de tendencia para la mojabilidad de los líquidos polares sobre la muestra de bentonita natural.

Figura 17. Líneas de tendencia de Mojabilidad de la bentonita natural en líquidos polares: Agua(a), (b) 1-bromonaftaleno, (c) Formamida.



Con las gráficas de mojabilidad de líquidos polares se obtuvieron los valores de L^2/t para ser sustituidos en la ecuación de Washburn, y de esta manera calcular el ángulo de contacto para cada líquido de prueba sobre la muestra de bentonita natural.

Teniendo en cuenta nuevamente los valores presentados anteriormente correspondientes a la tensión superficial y viscosidad de los reactivos utilizados,

junto con las relaciones L^2/t para cada uno de ellos, se calcula el ángulo de contacto como se presenta en la siguiente ecuación.

$$\theta = \arccos \frac{L^2}{t} \frac{2\eta}{r * \gamma_{LV}}$$

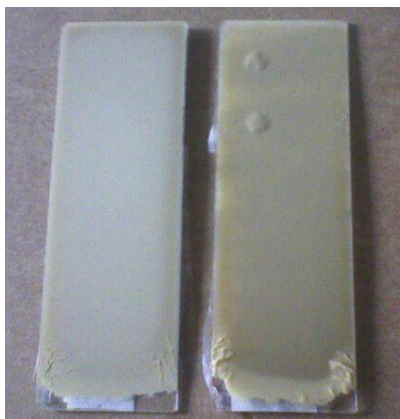
En la tabla se presentan los resultados obtenidos para valores de ángulo de contacto de cada líquido de prueba con la muestra de bentonita natural.

Tabla 12. Ángulo de contacto de líquidos polares sobre bentonita natural.

BENTONITA NATURAL		
Agua	1-Bromnaftaleno	Formamida
$L^2/t=0.0362$	$L^2/t=0.04051$	$L^2/t=0.0505$
$\theta =87.356$	$\theta =62.626$	$\theta =68.436$

Los datos obtenidos de ángulo de contacto para la bentonita natural son menores a 90° , indicando que sí existe mojabilidad pero parcial, pues el valor del ángulo de contacto es un poco alto. El valor del ángulo de contacto del agua es el más elevado presentando un valor de 87.356° , en comparación con los obtenidos para el 1-bromonaftaleno y la formamida, que fueron 62.626° y 68.436° , respectivamente. Esto debido a la influencia de diversos factores como son: densidad del líquido, temperatura, tamaño de partícula, rugosidad de la superficie, humedad relativa, contenido de agua, pretratamiento de la muestra y la presencia de cationes. No se descarta una leve desviación debida a estos factores y a las dificultades inherentes a la lectura visual del ascenso.

En la gráfica mostrada a continuación se observa una comparación hecha con la bentonita natural antes y después de estar en contacto con el agua.



Se puede apreciar el cambio de color en la superficie de la lámina de arcilla, mostrando de ésta manera que la humectación se dio completamente y corroborando que la bentonita natural es hidrofílica.

Con la bentonita modificada no fue posible calcular el ángulo de contacto, debido al carácter hidrófobo de la bentonita que no permitió que el ascenso fuera de forma vertical sino que se produjo un efecto de borde como se observa en la figuras para cada líquido: agua, 1-bromonaftaleno y formamida (a, b y c) respectivamente. Este resultado indica que efectivamente el tratamiento con hexadecilamina al 33% hace posible lograr un buen nivel de modificación superficial en la arcilla, tornándola hidrófoca y organofílica en un alto grado.

Figura 18. Láminas de bentonita modificada con ascenso de líquidos polares: Agua(a), 1-Bromonaftaleno(b) y Formamida(c).



(a)



(b)



(c)

3.4 CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS DEL MATERIAL COMPUESTO PEAD-ARCILLA

Los resultados de las propiedades mecánicas (resistencia máxima, porcentaje de elongación a rotura máxima y dureza), se registran en la Tabla 13 que se presenta a continuación.

Tabla 13. Resultados de los ensayos mecánicos del material compuesto.

Mezcla	Resistencia Máxima MPa	Elongación a Rotura %	Dureza Shore D
PEAD Extruido	64.59	64.38	62
PEAD-3% bsm	60.45	50.190	65
PEAD- 3% bm	57.87	442.66	64-66

Con base en los resultados de la Tabla13 se puede inferir que:

- La bentonita sin modificar proporciona una mayor resistencia máxima al polímero en comparación con la bentonita modificada, pero ocasiona una fragilización del material polimérico original.
- En la bentonita modificada se produce una disminución en el esfuerzo máximo, teniendo el valor más pequeño con 57.87 MPa, comparado con el material original.
- Se observa que con 3% de bentonita natural se logra el valor más pequeño de elongación a la rotura, lo cual indica la fragilización del polímero por la presencia del silicato. Por otra parte el valor de elongación a la rotura en el material reforzado con arcilla modificada es significativamente superior aumentó más del 500%. Este resultado está de acuerdo los resultados de mojabilidad de la arcilla, y demuestran la efectividad del tratamiento de modificación para promover la integración polímero-arcilla.
- La dureza del material no se ve afectada en gran medida por la adición de las partículas de bentonita.

Las propiedades físicas de los materiales poliméricos se pueden variar a través de la incorporación de partículas de tamaño micro y nanométrico al material compuesto. Se ha podido comprobar que la montmorillonita se utiliza comúnmente pues puede ser exfoliada, lo cual permite mejorar muchas propiedades mecánicas y térmicas. En su forma original ésta es difícil de dispersar en los polímeros convencionales, por lo tanto es necesario someterla a una serie de procesos químicos que buscan introducir grupos más compatibles (hidrofóbicos), como los encontrados en los polímeros y de ésta manera facilitar la incorporación de la arcilla hasta niveles moleculares. Para que se facilite la incorporación de la arcilla es fundamental que ésta sea de naturaleza organofílica, lo cual se puede lograr con un tratamiento de modificación de las características estructurales del mineral utilizando iones de alquilamonio que sustituyen el catión presente en el silicato, favoreciendo la compatibilidad con el polímero

El conocimiento de las interacciones en la interfase sólido-líquido es necesario para comprender muchos modelos y procesos que implican fenómenos de humectación o mojabilidad como la preparación de suspensiones y emulsiones, procesos de flotación, detergencia, adhesión, pinturas y preparación de drogas entre otros.

Para la producción de polímeros en partículas o fibras utilizados como refuerzos, colorantes o retardantes de llama la comprensión de los fenómenos de mojabilidad es un valor de gran importancia para estudiar su comportamiento. Para esto el uso del ángulo es una técnica muy útil para medir la mojabilidad de las especies compatibles para la síntesis de un nanocompuesto.

4 CONCLUSIONES

Se obtuvo un material compuesto de base polimérica(PEAD) y refuerzo de bentonita modificada, utilizando una sal de amonio cuaternaria (Hexadecilamina).

El cambio estructural producido en la bentonita después de su modificación, se detectó mediante Difracción de Rayos X, por una ampliación significativa del espaciamiento interlaminar desde 13.1585 Å a 30.82 Å, logrando una exfoliación en su estructura y la aparición en los espectros de infrarrojo de las bandas características de los enlaces C-H, N-H y NH₂, propios de una sal de amonio, corroborando la delaminación de la arcilla.

Los resultados de la técnica de mojabilidad de capas delgadas demostraron una elevada hidrofobicidad de la bentonita modificada, haciendo difícil el ascenso de los líquidos aporlares e indicando una alta integración entre la arcilla y la matriz del polímero.

Del material compuesto obtenido, se pudo observar la fragilidad del material en presencia de la bentonita natural y que la dureza no presentó cambios muy significativos. Por otro lado se observó un significativo aumento (mayor al 500%) en la elongación del material, cuando se utilizó la arcilla modificada como refuerzo.

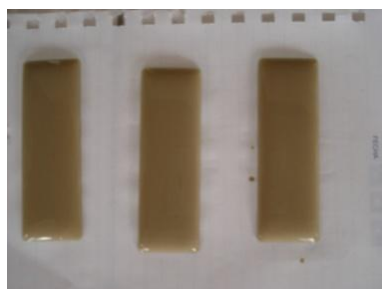
BIBLIOGRAFIA

1. www.quiminet.com, www.textoscientificos.com
2. GARCÍA, D. ; GOBERNADO-MITRE, I. ; FERNÁNDEZ, J. ; MERINO, J.C. ; PASTOR, J.M. Modificación de bentonitas para la obtención de nanocompuestos poliméricos, Rev. Plást. Mod., **2003**, Vol 86, pp 219-231.
3. BARRERA, Marcy, MEJÍA, Rojas. Preparación de nanocompuestos de polímero silicato usando bentonitas colombianas modificadas. Colombia.**2006**. 72 p.
4. SALAS, J. ; ALONSO, J. ; GALLUR, M. ; AUCEJO, S. Procesado y propiedades, Rev. Plást. Mod., **2008**, Vol 95, pp 104-110.
5. DERIBERÉ, M. , ESME A. , La bentonita. Las arcillas coloidales y sus usos. Editorial Aguilar, Madrid **1952**.
6. MARIETA, C. ; MONDRAGÓN, I. Medida de la adhesión en interfases fibra/matriz de materiales compuestos, Rev. Plást. Mod., **1998**, Vol 76, pp 300-307.
7. FUKUSHIMA, Y.; OKADA, A. KAWASUMI, T. KAMIGAITO, O. Swelling behavior of montmorillonite by polyamide. Clay Miner. 23.**1998**, pp 27-34.
8. REICHERT, P. KRESSLER, R. THOMMANN, R. MULHAUPT, STOPPELMANN G. Nanocomposites based on a synthetic layer silicate and polyamide-12. Acta polym. 49. **1998**, pp 116-123.

- 9.** KAWASUMI, M. HASEGAWA, N. KATO, M. USUKI, A. OKADA, A. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids. *Macromolecules*. 30. **1997**, pp 6333-6338.
- 10.** WANG, MS. PINNAVAIA, T.J. Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane. *Chem Mater*. 10. **1998**, pp 3769-3771.
- 11.** ZLIG, C. THOMMANN, R. MULHAUPT, R. FINTER, J. Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride-cured epoxy resins and layered silicates. *Macromol Chem. Phys*. 200. **1999** pp 661-670.
- 12.** CAÑAS, Luz Adriana. Estudio fisicoquímica del proceso de flotación para el sistema caolín/anatasa. Colombia. **2005**. p 173.
- 13.** ROGERS, K.; TAKACS, E.; THOMPSON M.R.; Contact angle measurement of select compatibilizers for polymer-silicate layer nanocomposites. *Polymer testing*. 24, **2005**. pp 423-427.
- 14.** JUNG, Y.; BHUSHAN, B.; Contact angle, adhesion and friction properties of micro- and nanopatterned polymers for superhydrophobicity. *Nanotechnology* 17 **2006**. pp 4970–4980.
- 15.** WASHBURN, E. W. *Physical Review*, 1921.
- 16.** SALAGER Jean-Louis. Fenómenos interfaciales en dispersiones polifásicas y medios porosos. Laboratorio FIRP Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes. Venezuela, 1987.

ANEXO A

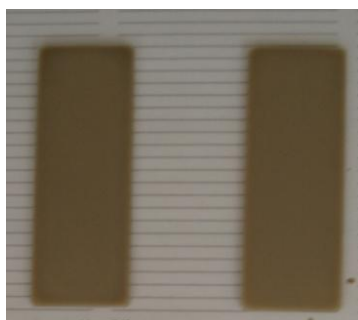
MONTAJE PARA LECTURA DE MOJABILIDAD



Láminas de arcilla natural



Láminas de arcilla modificada



Láminas de arcilla natural y modificada, después de secado a temperatura ambiente

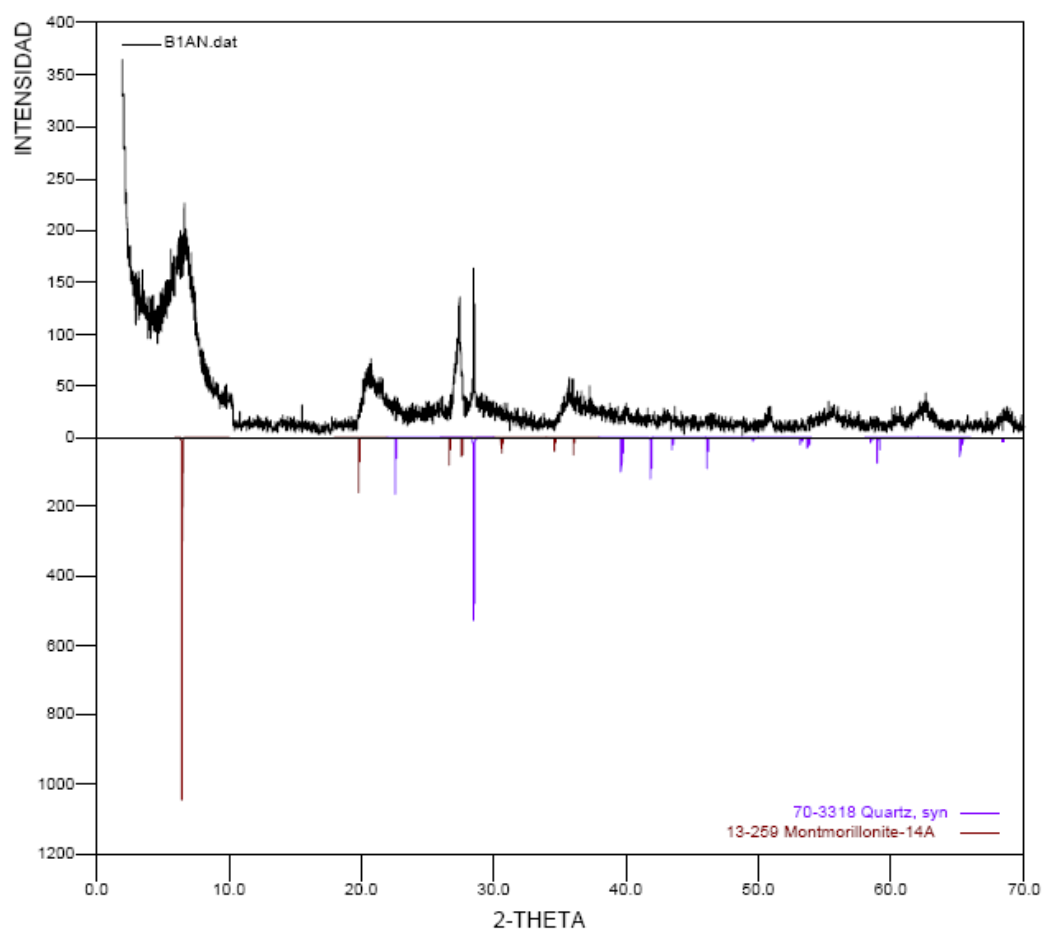


Lámina de bentonita natural depositada en la celda



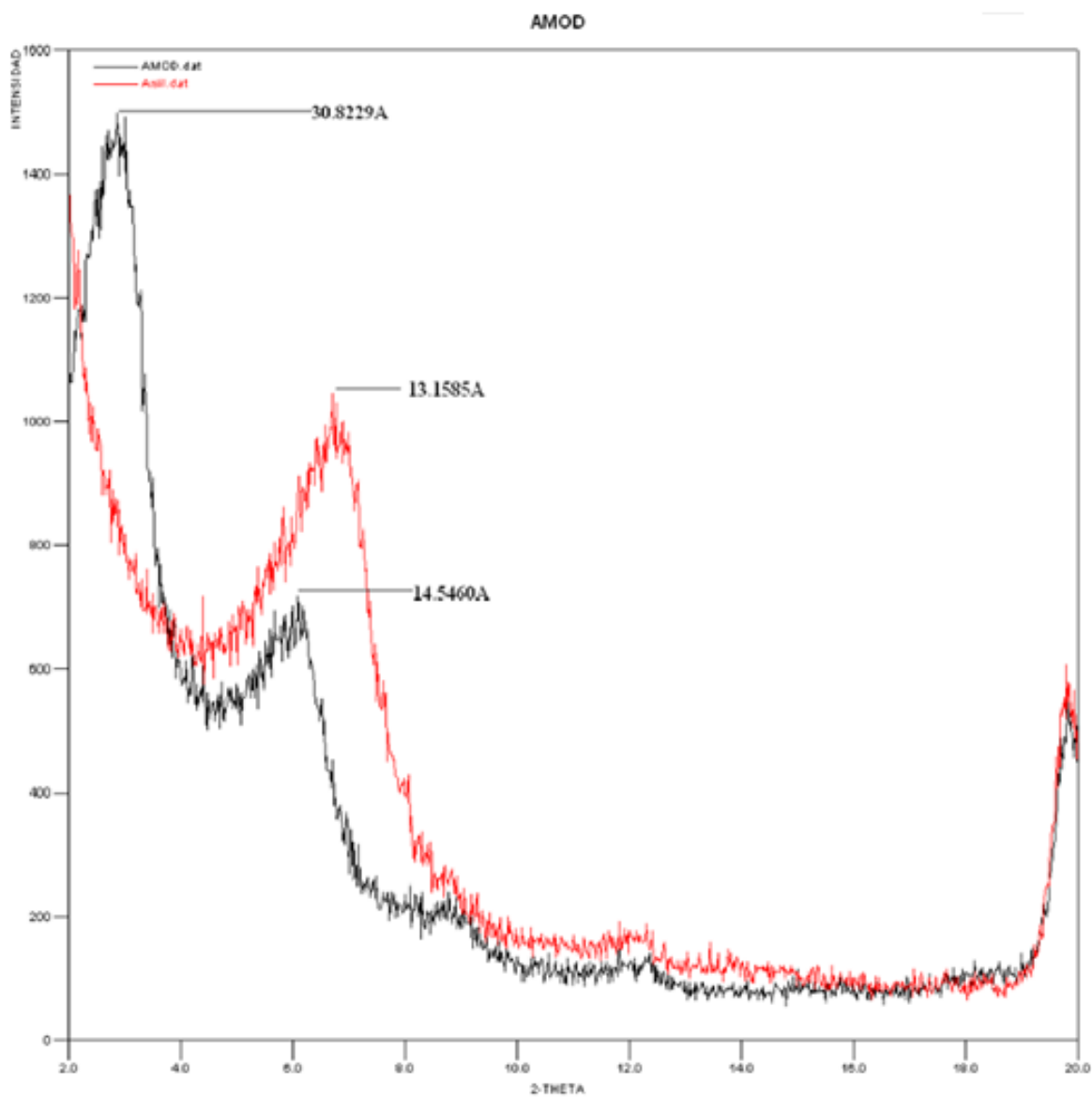
Lámina de bentonita natural en contacto con el solvente

ANEXO B
DIFRACTOGRAMA DE LA BENTONITA NATURAL(Arsil)



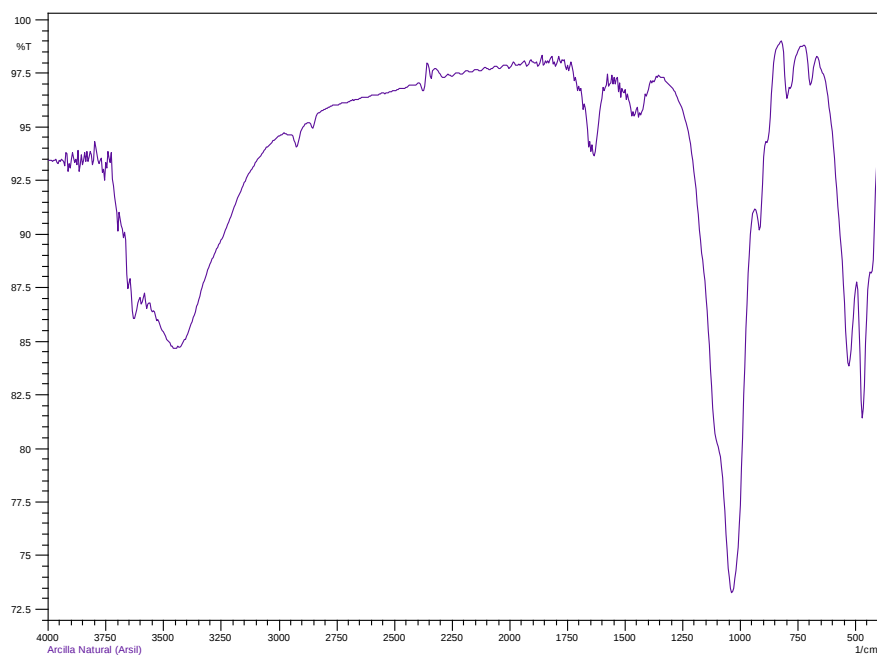
ANEXO C

DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LA BENTONITA NATURAL Y MODIFICADA



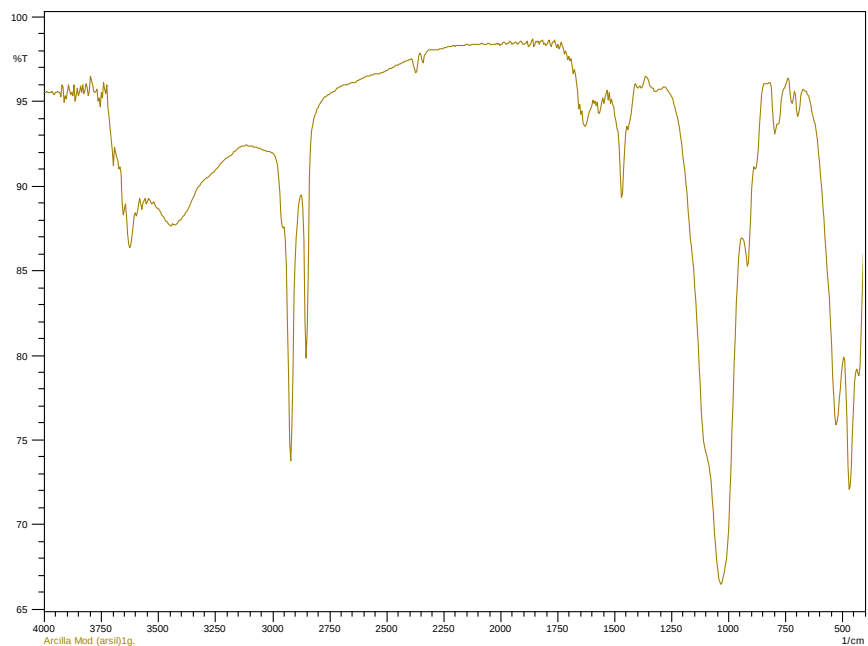
ANEXO D

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO DE LA BENTONITA NATURAL



ANEXO E

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO DE LA BENTONITA MODIFICADA



ANEXO F
PROBETAS ELABORADAS CON CADA MUESTRA DE MATERIAL



(a) PEAD extruido



(c) PEAD+ 3%A.M



(b) PEAD + 3 A.N



Todas las muestras

ANEXO G. METODOLOGÍA DE INYECCIÓN Y TENSIÓN

✓ PROCEDIMIENTO DE INYECCION DE LAS PROBETAS

- Seleccionar el molde para obtener las piezas en forma de corbatín, ubicándolas en el dispositivo de deslizamiento de la inyectora.
- Encender el equipo de inyección eligiendo la temperatura indicada para el polímero a utilizar, permitiendo que se estabilice durante 15 minutos.
- El cilindro de inyección es cargado con el material, permitiendo un previo precalentamiento, a la vez se aprisiona el material, usando la herramienta indicada para su compactación.
- Ubicar la boquilla dentro del orificio del molde e inyectar el polímero fundido dentro de éste.
- Medir el espesor y ancho de las probetas con el micrómetro y el calibrador en cinco diferentes puntos a lo largo de su sección angosta. Escoger el área transversal mínima de la probeta.

✓ PROCEDIMIENTO PARA PRUEBAS DE TENSIÓN

- Permitir el acondicionamiento de las probetas a humedad relativa del laboratorio y a temperatura de $23 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durante un tiempo de 40 horas aproximadamente, antes de realizar el ensayo.
 - Ensayar mínimo 3 probetas por cada una de las muestras.
 - Indicar sobre las probetas los puntos de cierre de las mordazas y ajustar 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.
 - Acomodar las mordazas para impedir el desplazamiento de la probeta durante el ensayo pero sin que se llegue a romperla.
 - Ajustar la velocidad de separación de las mordazas en 50mm/min.