

**DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS A PARTIR DE BENTONITAS
COLOMBIANAS MODIFICADAS EMBEBIDAS EN UNA MATRIZ POLIMÉRICA
DE POLIETILEN-TEREFTALATO (P.E.T.)**

JHON FREDDY PALACIOS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
MAESTRÍA EN INGENIERÍA METALÚRGICA
BUCARAMANGA
2008**

**DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS A PARTIR DE BENTONITAS
COLOMBIANAS MODIFICADAS EMBEBIDAS EN UNA MATRIZ POLIMÉRICA
DE POLIETILEN-TEREFTALATO (P.E.T.)**

JHON FREDDY PALACIOS

**Trabajo de Investigación presentado para optar al título de
Magíster en Ingeniería Metalúrgica**

Director

GUSTAVO NEIRA ARENAS

Ph.D. En Ingeniería

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
MAESTRÍA EN INGENIERÍA METALÚRGICA
BUCARAMANGA**

2008

DEDICATORIA

A Dios por darme la oportunidad de lograr esta meta, a mí esposa e hijo, Jhon Alejandro por ser los motores fundamentales de mi vida.

A mí mamá, nona Marina, doña Rita y Leonardo que con sus oraciones y consejos fortalecieron cada uno de los momentos vividos para lograr mi título de Magíster.

A mí papa, hermano y hermanas, tías Gladys y Mery, la comadre y demás familiares que me dieron la energía necesaria para realizar mis mejores esfuerzos en el transcurso del estudio de la Maestría.

A todos mis compañeros y amigos en especial a Wilson, Carlos, Javier, Ludy y Marcy quienes de una u otra forma me apoyaron durante el proceso de estudio de esta Maestría.

Jhon Freddy

AGRADECIMIENTOS

Como autor del actual trabajo quiero expresar mis más sinceros agradecimientos:

Al profesor Gustavo Neira Arenas, director del proyecto por su valiosa colaboración y apoyo durante todo el desarrollo de esta investigación.

A los profesores de la Escuela de Ing. Metalúrgica por sus aportes a lo largo de todos los seminarios, muchas gracias.

A los Técnicos Eduardo, Wilson y Guillermo de la Escuela de Ingeniería Química por su colaboración en el desarrollo del proyecto.

Al Ingeniero Jesús Mendoza y al profesor Jorge Pulido por su ayuda y orientación en los procesos llevados a cabo en la Escuela de Ing. Química.

Al Profesor Darío Yesid Peña por sus valiosos aportes durante el proceso de revisión y evaluación del trabajo de investigación.

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

A la empresa Extrucol, en especial al Ingeniero Jorge Castellanos por permitirme utilizar los equipos de laboratorio, y a los Técnicos Edgar Cuadros y Nelson Sánchez por su espíritu de ayuda y colaboración.

A la empresa Tornoplast por el préstamo de la maquinaria para la elaboración de probetas.

A la Ing. Dery Corredor por su apoyo en las pruebas realizadas en la Universidad Nacional.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. HIPÓTESIS	5
2. MARCO TEÓRICO	6
2.1 GENERALIDADES SOBRE LOS MINERALES DE ARCILLA	6
2.1.1 Estructura y composición.	6
2.1.2 Clasificación de las arcillas.	8
2.1.3 Propiedades fisicoquímicas de las arcillas.	9
2.1.4 Tratamientos de modificación de las arcillas.	10
2.2 POLÍMEROS	12
2.2 POLÍMEROS	12
2.2.1 Materiales plásticos	12
2.2.2 La Cristalización de Polímeros.	14
2.3 PROPIEDADES GENERALES DE DE LOS POLÍMEROS	15
2.3.1 Propiedades químicas	15
2.3.2 Propiedades mecánicas.	15
2.3.3 Propiedades en Tensión	15
2.4 POLIETILEN-TEREFTALATO (PET)	19
2.4.1 Descripción de las características del PET.	19
2.4.2 Características generales del Polietilen – Tereftalato (PET).	19
2.4.3 Características del PET	20
2.4.4 Residuos plásticos.	22
2.5 LOS MATERIALES COMPUESTOS	23
2.5.1. Definición y clasificación de los materiales compuestos.	23
3. ANTECEDENTES	30
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	35

4.1 SEPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA DE REFUERZO	37
4.1.1 Ensayos de caracterización	37
4.2. MODIFICACIÓN DE LA BENTONITA	40
4.3 PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO	41
4.3.1 Clasificación, selección y caracterización del PET	41
4.3.2. Preparación del Material Compuesto	42
4.3.3 Caracterización del material polimérico base y del material compuesto PET-arcilla.	46
4.3.4 Análisis térmico del PET mediante DSC.	47
4.3.5. Análisis de: Espectroscopia de Infrarrojo (IR) y Termogravimetría (TGA)	47
4.3.6 Evaluación de propiedades mecánicas y desgaste	48
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES	50
5.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA BENTONÍTICA	50
5.1.1. Análisis mineralógico, realizado mediante Difracción de Rayos X.	50
5.1.2 Análisis Químico.	51
5.1.3 Análisis de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).	52
5.1.4 Análisis Termogravimétrico. .	54
5.2. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA MODIFICADA	54
5.2.1 Análisis de la arcilla modificada mediante DRX	55
5.2.2 Análisis de la arcilla modificada mediante espectroscopía de Infrarrojo.	57
5.2.3. Análisis Termogravimétrico de la arcilla modificada.	59
5.2.4 Capacidad de Intercambio catiónico (CIC)	60
5.2.5 Evaluación de la modificación orgánica de la arcilla mediante Microscopía	60
5.3 PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO	64
5.3.1 Caracterización del material polimérico.	65
5.3.2. Resistencia mecánica a la tracción.	65
5.3.3 Resistencia al Desgaste.	72
5.3.4 Propiedades Físicas y térmicas del material compuesto cuya matriz es el PET.	74
5.3.5 Termogravimetría (TGA) del material compuesto.	77

5.3.6. Morfología y características superficiales de los materiales de PET-	80
5.4 CONSIDERACIONES QUE SE REALIZARON PARA MEJORAR LAS PROPIEDADES DEL MATERIAL COMPUESTO	81
5.4.1 Ensayo a tracción de material compuesto PET- arcilla	83
6. ANÁLISIS DE RESULTADOS	89
6.1. EFECTOS DE LA MODIFICACIÓN DE LA BENTONITA CON SOLUCIONES DE HEXADECILAMINA	89
6.2 ANÁLISIS DE LA OBTENCIÓN Y EVALUACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO PET- ARCILLA.	96
6.3. EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS EN TRACCIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO	98
6.4. DESGASTE DEL MATERIAL COMPUESTO.	100
6.5 PROPIEDADES TÉRMICAS DEL MATERIAL COMPUESTO.	101
6.6 ASPECTOS MORFOLÓGICOS DEL MATERIAL COMPUESTO.	102
CONCLUSIONES	107
RECOMENDACIONES	109
BIBLIOGRAFIA	110
ANEXOS	116

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura general de las arcillas [3,13].	7
Figura 2. Clasificación de la montmorillonita (MMT) y otras arcillas [2,6].	8
Figura 3. Tratamiento de la arcilla con (HPTA) [13]	12
Figura 4. Esfuerzo Vs Deformación	16
Figura 5. Unidad monómerica del PET	20
Figura 6. Estructuras que se pueden formar en los compuestos polímero-silicato	28
Figura 7. Metodología experimental utilizada en este trabajo de investigación	36
Figura 8 Muestras del material de PET utilizado	42
Figura 9. Diagrama de operaciones para elaborar el material compuesto	44
Figura 10. Inyectora marca BOY 50S	45
Figura 11. Probetas para ensayo de tracción según norma.	48
Figura 12. Probeta utilizada para desgaste según norma	49
Figura 13. Difractograma de rayos X de la arcilla bentonítica	51
Figura 14. Espectro de infrarrojo de la arcilla Bentonita	53
Figura 15. TGA de la arcilla natural	54
Figura 16. Difractogramas de arcilla tratada con diferentes porcentajes de Hexadecilamina y la arcilla natural	55
Figura 17. Espectro infrarrojo de la arcilla modificada con 20% de Hexadecilamina	57
Figura 18. Espectro infrarrojo de la arcilla modificada con 30% de Hexadecilamina	58
Figura 19. Espectro infrarrojo de la arcilla modificada con 33% de Hexadecilamina	58
Figura 20. Termogravimetría (TGA) de la arcilla modificada	59

Figura 21. Fotografías de arcilla natural en el microscopio electrónico de transmisión (TEM)	61
Figura 22. Difractograma de EDX de la arcilla natural	62
Figura 23. Micrografías de la arcilla modificada	63
Figura 24. Difracto-grama de la arcilla tratada con Hexadecilamina (HDA)	63
Figura 25. Curva de tracción del PET reciclado y virgen (Esfuerzo vs % Deformación)	66
Figura 26. Curvas esfuerzo vs % de Deformación del PET Virgen con arcilla natural (AN) al 1%, al 3% y al 5% en peso	67
Figura 27. Curvas Esfuerzo vs % Deformación del PET Virgen con arcilla modificada (AM) al 1%, al 3% y al 5%.	68
Figura 28. Curvas Esfuerzo vs % de Deformación del material compuesto de PET reciclado más arcilla natural (AN) al 1%, al 3% y al 5% en peso.	70
Figura 29. Curvas esfuerzo vs % Deformación del PET Reciclado con arcilla modificada (AM) al 1%, al 3% y al 5%.	71
Figura 30. DSC del PET reciclado	76
Figura 31 Curvas de TGA de materiales compuestos de PET reciclado y arcilla sin modificar	78
Figura 32 Curvas de TGA de materiales compuestos de PET reciclado y arcilla modificada	78
Figura 33 Curvas de TGA de materiales compuestos de PET virgen con arcilla sin modificar	79
Figura 34 Curvas de TGA de materiales compuestos de PET virgen y arcilla modificada	79
Figura 35 Compuesto de PET reciclado con arcilla modificada (a) y con arcilla natural (b).	80
Figura 36 Compuesto de PET virgen con arcilla natural (a) y con arcilla modificada (b).	81
Figura 37. Análisis granulométrico	82

Figura 38 Gráfica Esfuerzo vs %Deformación del compuesto formado por PET Reciclado y Arcilla Natural	83
Figura 39 Gráfica Esfuerzo vs %Deformación del compuesto formado por PET Reciclado y Arcilla Modificada	84
Figura 40. Gráfica esfuerzo %Deformación del compuesto formado por PET Virgen y Arcilla Modificada	85
Figura 41. Gráfica Esfuerzo vs %Deformación del compuesto formado por PET Virgen y Arcilla natural	85
Figura 42. Espectroscopia de Infrarrojo de la bentonita y la organobentonita	90
Figura 43. Superposición de los TGA de la bentonita y la organobentonita	92
Figura 44. Capacidad de Intercambio catiónico de la bentonita natural y organobentonita	94
Figura 45. Micrografías obtenidas por microscopía de transmisión (TEM) a 200.000 aumentos, mostrando el espacio interlaminar de intercalación de HDA dentro de la arcilla.	95
Figura 46. Viscosidad en caliente del PET Virgen vs % arcilla (natural / Modificada)	97
Figura 47. Viscosidad en caliente del PET Reciclado vs % de arcilla (Natural, Modificada)	98
Figura 48. Muestra microtomada a 30um de PET Virgen +3% Arcilla Natural	99
Figura 49. Muestra microtomada a 30um de PET Virgen+3% Arcilla Modificada	100
Figura 50. PET Reciclado +3% Arcilla Natural a diferentes aumentos	102
Figura 51. PET VIRGEN +3% Arcilla Natural a diferentes aumentos	103
Figura 52. PET Reciclado +3% Arcilla Modificada a diferentes aumentos	104
Figura 53. PET VIRGEN +3% Arcilla Modificada observada a diferentes aumentos	109
RECOMENDACIONES	109

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Códigos de identificación de plásticos comerciales	14
Tabla 2. Propiedades comparativas mecánicas del PET frente a otros polímeros (psi)	21
Tabla 3. Temperatura de proceso del PET frente a otros polímeros	21
Tabla 4. Propiedades físicas térmicas del PET frente a otros polímeros	22
Tabla 5. Ficha técnica de la Hexadecilamina	40
Tabla 6. Propiedades del PET virgen	41
Tabla 7. Mezcla de compuestos	43
Tabla 8. Perfil de calentamiento utilizado en la inyectora para lograr el procesamiento de la mezcla PET- arcilla	46
Tabla 9. Porcentajes de sustancias mineralógicas presentes en la arcilla	50
Tabla 10. Análisis Químico de la bentonita (sobre muestra seca, % en peso)	51
Tabla 11. Resultados de pruebas fisicoquímicas	52
Tabla 12. Enlaces presentes en la muestra de arcilla bentonítica, según el análisis de Espectroscopía de Infrarrojo.	53
Tabla 13. Variación de de la distancia interlaminar de la arcilla tratada con algunos porcentajes de modificador	56
Tabla 14. Análisis químico de la arcilla natural	62
Tabla 15. Análisis químico de la arcilla tratada con Hexadecilamina	64
Tabla 16. Propiedades de PET reciclado y virgen	65
Tabla 17. Evaluación del ensayo en tracción para el PET virgen y reciclado	66
Tabla 18. Propiedades mecánicas de los materiales compuestos que poseen matriz de PET virgen con diferentes porcentajes de Arcilla Modificada y Arcilla Natural	69

Tabla 19. Propiedades mecánicas en tracción de los materiales compuestos con matriz de PET reciclado y diferentes porcentajes de Arcilla Modificada y Arcilla Natural.	72
Tabla 20. Índices de Taber para PET virgen y PET reciclado	72
Tabla 21. Índices de Taber para compuestos con matriz de PET virgen	73
Tabla 22. Índices de Taber para compuestos que tienen matriz de PET reciclado.	74
Tabla 23. Propiedades del material compuesto de resina virgen, reciclada + arcilla natural, y + arcilla modificada	75
Tabla 24. Resultados DSC para compuestos de PET Reciclado	77
Tabla 25. Resultados DSC para compuestos de PET Virgen	77
Tabla 26. Valores de esfuerzo y % deformación máxima para compuestos con diferente proceso de obtención.	86
Tabla 27. Valores de Esfuerzo y % Deformación máxima para compuestos con diferente proceso de obtención	87
Tabla 28. Comparación de dureza Shore tipo D de material sin extruír o extruídos antes del proceso de elaboración de probetas.	88

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. METODOLOGÍA PARA REALIZACIÓN DE ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS	116
ANEXO B. PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA SER OBSERVADAS EN EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN	118
ANEXO C. IR DE LA ARCILLA MODIFICADA	120
ANEXO D. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO DE MATERIALES COMPUESTOS PET-ARCILLA	122
ANEXO E. FOTOGRAFÍA DE LA INYECCIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO PET-ARCILLA	135

RESUMEN

TÍTULO*: DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS A PARTIR DE BENTONITAS COLOMBIANAS MODIFICADAS EMBEBIDAS EN UNA MATRIZ POLIMÉRICA DE POLIETILENTEREFTALATO (P.E.T.)

AUTOR** : PALACIOS, Jhon Freddy

PALABRAS CLAVES: Materiales compuestos, polietilen-tereftalato (PET), arcilla montmorillonita, bentonita

DESCRIPCIÓN:

Inicialmente se llevó a cabo la obtención de la arcilla modificada a partir de una bentonita colombiana de alta pureza procedente del Valle del Cauca, para lo cual se desarrolló una metodología apropiada con el empleo de una amina cuaternaria ($C_{16}H_{33}NH_2$). Fue posible mediante Rayos X estudiar el aumento del espacio interlamilar, se incrementó de 15,49 Å a en la arcilla natural hasta un 31.44 Å cuando se emplearon soluciones de Hexadecilamina al 33% en peso, El mecanismo propuesto para la interacción de la hexadecilamina fue respaldado mediante la combinación de una serie de análisis de caracterización que incluyeron capacidad de intercambio catiónico, espectroscopía de infrarrojo y análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM-EDX).

La arcilla natural y la organoarcilla obtenida, fueron empleadas como refuerzo de materiales compuestos basados en PET virgen reciclado. Se observó en general una disminución de la resistencia mecánica en tracción, también en la viscosidad, en la temperatura de transición vítrea y en la resistencia al desgaste.

Con el fin de mejorar las propiedades del material se redujo la granulometría de las partículas de arcilla, por debajo de 37µm, y además se cambió el método de obtención del material extrusión – inyección. Lo cual logró que el compuesto formado por la de resina de PET Virgen y un 3% de arcilla modificada incrementara el valor del esfuerzo máximo aproximadamente en un 25%.

* Trabajo de Investigación

** Facultad de Ingenierías Físico Químicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencias de Materiales. Maestría en Ingeniería Metalúrgica. Director : Ph.D. Gustavo Neira Arenas.

ABSTRACT

TITLE*: DEVELOPMENT OF THE COMPOUND MATERIALS FROM ABSORBED MODIFIED COLOMBIAN BENTONITES IN A MATRIX POLYMERIC OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE, (PET),

AUTHOR**: PALACIOS, Jhon Freddy

KEY WORDS: Compound materials, Poly (ethyleneterephthalate) (PET), Clay, montmorillonite bentonite

DESCRIPTION:

Initially the obtaining of the clay modified from a Colombian bentonite of high purity coming from the Valle of the Cauca was carried out, for which an appropriate methodology with the use of a quaternary amine ($C_{16}H_{33}NH_2$) was developed. It was possible by means of X-ray diffraction to study the increase of the interlaminar space, was increased of 15.49 Å to in the natural clay until 31,44 Å when solutions of Hexadecilamine to 33% in weight were used, the mechanism proposed for the interaction of the hexadecilamine was endorsed by means of the combination of a series of characterization analyses that included cationic exchange capacity, spectroscopy of infrared and analysis by electronic microscopy of transmission (TEM-EDX)

The natural clay and organoclay obtained were used like reinforcement of compound materials based on recycled virgin PET. A diminution of the mechanical resistance in traction was observed in general, also in viscosity, the glass transition temperature and in the resistance to the wearing down.

With the purpose of improving the properties of the material the size of clay particles was reduced, below 37µm, and in addition change form to obtaining of the material by means of extrusion-injection. Which obtained that the compound formed by the one of Virgin resin of PET and a 3% of modified clay approximately increased the value of the maximum force in a 25%.

* Research Work

** Physical Chemical Engineerings Faculty. School of Metallurgical Engineering and Sciences of Materials. Master in Metallurgical Engineering. Director : Ph.D. Gustavo Neira Arenas

INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos o composites poliméricos convencionales son estructuras híbridas constituidas por una matriz polimérica en las que se encuentran dispersas fibras o partículas macroscópicas de naturaleza inorgánica que en general actúan como refuerzo. En la actualidad este tipo de materiales poseen gran importancia comercial y son utilizados en gran variedad de aplicaciones industriales, debido a que poseen mejores propiedades que los polímeros reforzados. Refuerzos tales como talco, mica, carbonato cálcico, fibra de vidrio e incluso fibras naturales, son en la actualidad utilizados en gran medida a nivel industrial. Como ejemplos dentro del sector de la automoción, estos composites tradicionales se utilizan en la fabricación de bandejas, paneles de puertas e instrumentos. etc., los cuales deben cumplir con propiedades tales como estabilidad dimensional a la temperatura y resistencia mecánica entre otras de acuerdo con su aplicación.

Los materiales compuestos tradicionales presentan como inconvenientes el contener elevados porcentajes de refuerzo, lo cual incrementa de manera considerable el peso final del polímero reforzado, haciendo que se pierda una de las principales ventajas de los plásticos, su ligereza. Además ocurre pérdida de transparencia y dificultades para su reprocesabilidad, lo cual se traduce en un gran problema para su reciclaje.

Una generación posterior de materiales lo constituyen los compuestos polímero-filosilicato, formados por una fase orgánica, el polímero, y una inorgánica, el silicato o arcilla. En general, muestran una mejora en las propiedades químicas y mecánicas; por ejemplo un aumento de la resistencia a la tracción, mayor

resistencia al desgaste, y una reducción de la permeabilidad sin aumentar de manera significativa el peso del material.

En Colombia poco se ha investigado sobre este tipo de materiales, y en el mundo la mayoría de resultados se encuentran protegidos por patentes lo cual dificulta el acceso a este tipo de desarrollos. Además, existe la carencia de equipos adecuados para su fabricación y evaluación con miras a posibles aplicaciones.

En este trabajo de investigación se planteó la posibilidad de aprovechar las arcillas colombianas en aplicaciones no tradicionales, y en particular su utilización como refuerzo en un material polimérico ampliamente utilizado, como lo es el Polietileno-tereftalato(PET). Con este propósito, inicialmente fue necesario cambiar la naturaleza normalmente hidrofílica de las arcillas mediante un proceso de modificación utilizando iones de alquil amonio, para convertirlas en organofílicas y hacerlas así compatibles con la matriz polimérica, a fin de conseguir un mayor grado de dispersión durante el proceso de mezcla.

En cuanto a la escogencia de la matriz polimérica se tuvo en cuenta la gran demanda y aumento de producción del polietileno-tereftalato (PET), él cual es uno de los plásticos más versátiles, ampliamente utilizado en la manufactura de envases, especialmente botellas de gaseosa, fibras y filmes. Este polímero se caracteriza por su elevada transparencia y brillo, excelente resistencia química frente a ácidos y bases, además de su resistencia al impacto, entre otras características.

Se estima que el consumo mundial del PET fue de alrededor de 13 millones de toneladas en el año 2004 con un incremento en el año 2007 de aproximadamente un 23% [1]. En nuestro país el consumo de materiales plásticos ha adquirido cada día mayor importancia, desplazando a otros materiales tradicionalmente utilizados como el vidrio y el cartón, entre otros. No obstante sus excelentes propiedades, el

PET presenta ciertas características térmicas que, unidas a la falta de estrategias apropiadas de reutilización y reciclaje, han hecho que este material se convierta en un motivo de preocupación desde el punto de vista ambiental.

Existen varias formas de incorporación de los silicatos en capas en el polímero, las cuales se destacan la polimerización in situ, el mezclado en disolución y el más común y que fue empleado en esta investigación, mezclado en fundido. En este proceso las partículas de refuerzo de arcilla son mezcladas directamente con el polímero fundido.

De acuerdo con lo anterior, a través del presente proyecto se abordó el estudio de la elaboración de un material compuesto de matriz polimérica con refuerzo de silicato, fabricado a partir de polietileno-tereftalato (PET) reciclado y virgen, y partículas de una arcilla bentonítica colombiana. Una vez obtenido el material, se evaluaron sus propiedades físicas y mecánicas teniendo en cuenta el uso de la bentonita natural y también bentonita orgánicamente modificada. Así los objetivos específicos que se plantearon fueron:

- ✓ Evaluar los cambios fisicoquímicos y mineralógicos ocurridos en la arcilla bentonítica por efecto de su modificación con hexadecilamina y determinar su papel en la interacción polímero-silicato para formar el material compuesto.
- ✓ Establecer la influencia de la adición de arcilla modificada sobre el comportamiento térmico del polímero (PET) virgen y reciclado.
- ✓ Evaluar y comparar las propiedades mecánicas de tracción y el desgaste del material compuesto polímero - arcilla modificada cuando se utilizan PET virgen o reciclado, con diferentes cantidades de arcilla como refuerzo.

Este trabajo de grado se desarrolló en el marco del proyecto de investigación titulado "Desarrollo y aplicación de organoarcillas bentoníticas colombianas para la obtención de nuevos materiales poliméricos y filtros cerámicos", financiado por

Colciencias y la Universidad Industrial de Santander, y aprobado en la modalidad de recuperación contingente año 2006, código 1102-332-18536

1. HIPÓTESIS

- I. El tratamiento de la arcilla bentonítica con hexadecilamina ocasiona un aumento en el espacio interlaminar de la montmorillonita presente en el mineral, promoviendo una mayor integración y dispersión del refuerzo de organobentonita en el Polietilen-tereftalato (PET)

- II. El material compuesto obtenido con base en PET virgen o reciclado y bentonita orgánicamente modificada, presenta mejores propiedades mecánicas, mayor resistencia al desgaste y mayor relación resistencia/peso que el polímero de partida.

2. MARCO TEÓRICO

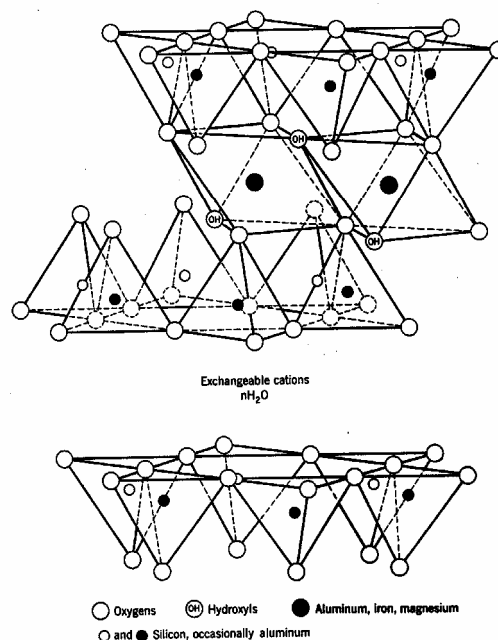
2.1 GENERALIDADES SOBRE LOS MINERALES DE ARCILLA

Las arcillas se producen debido a la descomposición de los feldespatos por efecto de la meteorización. Desde el punto de vista mineralógico sus propiedades fisicoquímicas están determinadas por su estructura y por su tamaño de grano muy fino (menor a 78 micrómetros).

2.1.1 Estructura y composición. Con respecto a su estructura, las arcillas están constituidas esencialmente por silicatos hidratados de aluminio y/o magnesio, con cantidades significativas de hierro, níquel, cromo y otros cationes presentes en la estructura cristalina como una sustitución isomórfica. [2].

Presentan una estructura basada en el apilamiento de capas o planos de iones de oxígeno e hidroxilos, esto se observa en la Figura 1. Los grupos tetraédricos $(\text{SiO}_4)^{4-}$ se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar sustituido parcialmente por Al^{3+} o Fe^{3+} . Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas mediante los oxígenos restantes de los tetraedros (oxígenos apicales). El plano de unión se completa con iones hidroxilo $(\text{OH})^-$ que se sitúan en el eje central del arreglo. Los octaedros son a su vez completados con más átomos de oxígenos e hidroxilos formando un plano paralelo al anterior. Estos octaedros pueden o no estar ocupados en su parte central por otros cationes (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) en función del balance de cargas. Si la estructura continúa, se forma una nueva capa de tetraedros.

Figura 1. Estructura general de las arcillas [3,13].



La estructura resultante recibe el nombre de lámina y puede tener distintas configuraciones. Cuando sólo están presentes una capa tetraédrica y otra octaédrica, la estructura se denomina bilaminar, 1:1 ó T:O. Cuando existen tres capas, en cambio, se llama trilaminar, 2:1 ó T:O:T. Existen casos donde se forma incluso otra capa octaédrica, T:O:T:O, ó 2:2.

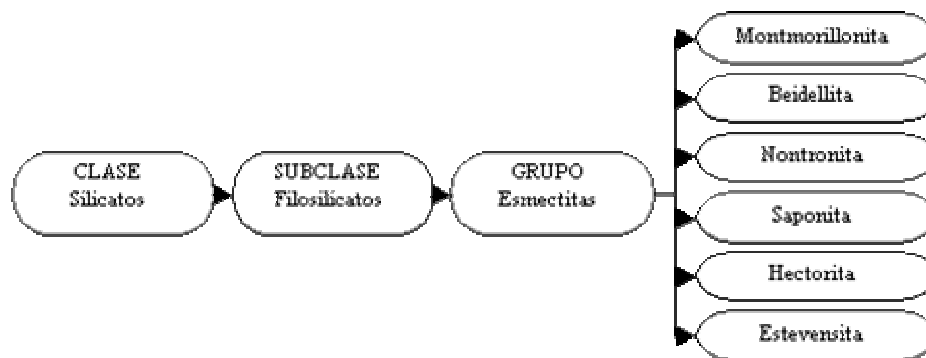
Aparte del número de capas, la principal diferencia entre los distintos filosilicatos es el tipo de cationes que se encuentran en los sitios octaédricos.

De donde se vio, dichos cationes pueden ser *bivalentes*, como el Mg^{2+} ó el Fe^{2+} , o *trivalentes*, como el Fe^{3+} ó el Al^{3+} . Si los cationes presentes son bivalentes, entonces todos los huecos octaédricos se llenan. Como alrededor de cada hidroxilo hay tres huecos octaedrales, la estructura se denomina trioctaédrica.

Asimismo, cuando los cationes son trivalentes, sólo se ocupan dos tercios del total de lugares octaédricos y, en consecuencia, la estructura se llama *dioctaédrica*. La montmorillonita (**MMT**) es de este tipo. En ella se encuentran cargas que no están balanceadas porque han sufrido sustituciones isomórficas. [4]

2.1.2 Clasificación de las arcillas. Puede decirse que la montmorillonita es un filosilicato trilaminar octaédrico y es un mineral que pertenece a la clase silicatos, la subclase de los filosilicatos y al grupo de las esmectitas, según se observa en la siguiente Figura 2.

Figura 2. Clasificación de la montmorillonita (MMT) y otras arcillas [2,6].



La bentonita es un mineral con alto contenido de esmectita y la más común de ellas es la motmorillonita. Las sustituciones de Al^{3+} con Mg^{2+} y de Si^{4+} con Al^{3+} , dan a las láminas de bentonita una carga negativa. En la naturaleza, la carga negativa se balancea mediante la inclusión de iones de Na^+ y/o Ca^{2+} entre las láminas.

Dado que el agua y los cationes más o menos firmemente enlazados no son parte de la estructura cristalina, pueden ser fácilmente sustituidos por otros cationes o moléculas. Dependiendo de sus propiedades, las bentonitas poseen una gran

variedad de aplicaciones de las cuales las más importantes son: como aditivo en arenas de moldeo, preparación de lodos de perforación, agente aglutinante, adsorbente en decoloración y clarificación de alimentos líquidos, purificación de efluentes industriales, soporte de herbicidas, pesticidas e insecticidas, material sellante en depósitos de residuos tóxicos y peligrosos. Además, entre las aplicaciones más recientes e importantes se encuentran su uso en la fabricación de materiales compuestos.

2.1.3 Propiedades fisicoquímicas de las arcillas. Estas propiedades están relacionadas con su pequeño tamaño de partículas (inferior a $78 \mu\text{m}$), su estructura laminar y la posibilidad de sustituciones isomórficas que dan lugar a la aparición de carga entre las láminas y la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar. A continuación se enuncian algunas de sus propiedades:

Superficie específica: Está representada por la superficie externa más el área interna (en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa de arcilla, expresado en m^2/g . [2]

Capacidad de intercambio catiónico: Las esmectitas son particularmente capaces de intercambiar fácilmente los iones de su superficie exterior, de los espacios interlaminares o de otros espacios interiores de su estructura, por otros iones presentes en el medio que la rodea, [7]

Capacidad de absorción: Capacidad de absorber agua u otra molécula en el espacio interlaminar, como es el caso de las esmectitas. [2,8]

Hidratación e hinchamiento: Las arcillas esmectíticas pueden presentar fenómenos de hidratación y deshidratación. La hidratación está relacionada con la naturaleza del catión interlaminar (Na^+ o Ca^{2+}) y a la carga de la lámina, y conduce

a un incremento en el volumen de la arcilla debido a la expansión originada en el acomodamiento de cationes OH principalmente. [2, 9,10]

Plasticidad: Propiedad de las arcillas que facilita el desplazamiento entre láminas, por la adición de agua y mediante la aplicación de un esfuerzo. [4]

2.1.4 Tratamientos de modificación de las arcillas. Con el objeto de hacerlas aptas para determinadas aplicaciones industriales, las arcillas se pueden someter a diferentes tratamientos físicos y químicos cuyos detalles técnicos en su gran mayoría se encuentran protegidos por patentes. Los procesos utilizados buscan modificar las propiedades de la superficie del mineral y el espacio interlaminar y algunos de estos son:

-Tratamiento ácido: debe ser controlado, para evitar la destrucción del mineral por disolución de la capa octaédrica, generando sílice amorfa. Este proceso produce un gran aumento de la superficie específica, la capacidad de intercambio iónico y la actividad catalítica. La respuesta de la arcilla a este tipo de tratamiento depende de la clase de arcilla y el grado de acidulación, dando lugar a diferentes productos y propiedades.

-Tratamiento con cationes orgánicos: Generalmente de cadena larga, se aplica con el objetivo de realizar un intercambio con los iones ubicados en el espacio interlaminar (Na^+ , Ca^{++}) produciendo una arcilla organofílica (organoarcilla).[3] Las arcillas naturales son organofóbicas, sin embargo cuando son modificadas orgánicamente presentan afinidad por moléculas orgánicas, y teniendo importantes aplicaciones como adsorbentes de residuos orgánicos en efluentes y también como refuerzos de materiales compuestos de matriz polimérica. Además su modificación las hace hidrofóbicas, haciéndolas apropiadas para su uso en pinturas y lubricantes.

La utilización de organoarcillas ha dado nuevas alternativas en el desarrollo de los nanomateriales. Estos materiales son producidos con la incorporación de finas partículas de refuerzo que, en el caso de las arcillas originan una estructura intercalada o una estructura exfoliada. La diferencia entre los dos tipos de estructura del material se basa en que, en la primera el componente orgánico se inserta entre las capas de material arcilloso modificado, conservando la relación espacial entre las capas de silicato, mientras que, en la segunda estructura las capas de arcilla son completamente separadas y se distribuyen a todo lo largo y ancho de la matriz polimérica.

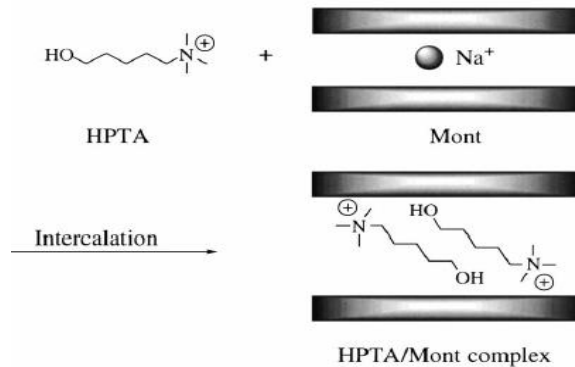
Si no se realiza con éxito la preparación del compuesto, quedan las fases separadas y se denomina microcompuesto. Además su modificación las puede hacer hidrofóbicas, haciéndolas apropiadas para su uso en pinturas y lubricantes.

Aparte de la hexadecilamina, el tratamiento de modificación orgánica es posible realizarlo con otros modificadores tales como:

- ❖ Cloro octadecildimetilamonio[11]
- ❖ Bromooctadecildimetilamonio:[12]
- ❖ Yodo hidroxipentiltrimetilamonio(HPTA)[13]

En la siguiente figura se observa una representación gráfica de la intercalación del modificador HPTA entre las láminas de montmorillonita, él cual, cargado iónicamente desplaza al catión de sodio, se intercala y aumenta la distancia entre láminas. Estas organo-arcillas se utilizan como materiales de refuerzo para polímeros, con el fin de mejorar sus propiedades.

Figura 3. Tratamiento de la arcilla con (HPTA) [13]



2.2 POLÍMEROS [14]

Los polímeros son compuestos que se producen por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros, que forman enormes cadenas de diferentes formas. Algunas son lineales, otras tienen ramificaciones o presentan estructura tridimensional.

Lo que distingue a los polímeros de los materiales constituidos por moléculas de tamaño normal son sus propiedades mecánicas. En general, los polímeros tienen una muy buena resistencia mecánica debido a que las grandes cadenas poliméricas se atraen. Las fuerzas de atracción intermoleculares dependen de la composición química del polímero y pueden ser de varias clases. Las más comunes son denominadas Fuerzas de Van der Waals.

2.2.1 Materiales plásticos [14] [15]. Los plásticos son materiales importantes en ingeniería porque presentan gran variedad de propiedades, algunas de las cuales son inalcanzables para otros materiales, y en la mayoría de los casos son de bajo precio. Se caracterizan por una relación resistencia/densidad alta, propiedades de aislamiento térmico y eléctrico, una buena resistencia a los ácidos, álcalis y

disolventes. Pueden dividirse en dos clases dependiendo de la estructura química de su enlace: termoplásticos y termoestables.

Termoplásticos: necesitan calor para hacerlos deformables y después de enfriarse mantienen la forma a la que fueron moldeados, además estos materiales pueden calentarse y volverse a moldear un buen número de veces sin cambio significativo de sus propiedades, lo cuál los hace apropiados para ser reciclados. Sus largas cadenas moleculares se enlazan entre sí mediante enlaces secundarios y los podemos clasificar en las siguientes categorías:

-Ingenieriles: Poseen las mejores propiedades físicas (resistencia al calor, al impacto, alto módulo elástico entre otras), pertenecen a este grupo los nylons, policarbonatos, acetatos. Se utilizan para cubiertas de teléfonos, partes de cámaras, computadores, cajas para cintas de video y en general usos finales pesados.

-Comerciales: estos plásticos tienen aplicaciones donde sus propiedades como la estabilidad dimensional, la rigidez, la resistencia al calor y la tenacidad no son características del producto final, pero son de bajo costo. Incluyen al polietileno, polipropileno, poliestireno, policloruro de vinilo y polietilen-tereftalato entre otros, dentro de sus aplicaciones están: revestimientos para pisos, envases de detergentes y blanqueadores, envases para bebidas carbonatadas y alimentos, bolsas etc.

-Termoestables: cuando adquieren una forma permanente y son curados mediante una reacción química, no pueden ser refundidos y remodelados en otra forma, porque se degradan o descomponen al ser calentados. La mayoría de estos consisten en una red covalente de átomos de carbono enlazados entre sí para formar un sólido rígido.

Los fabricantes de plásticos codifican sus productos de acuerdo al tipo de resina de la cuál fueron elaborados y los clasifican del 1 al 7 según la tabla 1 con el fin de identificarlos para realizar el proceso de reciclaje.

Tabla 1. Códigos de identificación de plásticos comerciales

CODIGOS	MATERIAL
1	POLIETILEN TEREFALATO (PET)
2	POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD (PEAD)
3	POLICLORURO DE VINILO (PVC)
4	POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD (PEBD)
5	POLIPROPILENO (PP)
6	POLIESTIRENO (PS)
7	OTROS

Fuente: Revista de Plásticos Modernos. No 418, abril 1991

2.2.2 La Cristalización de Polímeros. La velocidad de cristalización de los polímeros depende de factores cinéticos que afectan la capacidad de los segmentos de cadena, para acomodarse en sus posiciones dentro de la red cristalina. Esos factores son:

-Flexibilidad de las moléculas. Para que un polímero cristalice, sus moléculas deben tener suficiente elasticidad, es decir, la movilidad necesaria para colocarse en posiciones precisas durante el proceso de cristalización. Uno de los polímeros con cadenas más flexibles es el polietileno, cuyos segmentos giran fácilmente y eso explica la gran tendencia a cristalizar.

Cuanto mayor es el tamaño de los átomos o grupos químicos y mayor es su polaridad, más fuerte es la repulsión, más se dificulta el giro y menos flexible es la molécula.

2.3 PROPIEDADES GENERALES DE DE LOS POLÍMEROS [16], [17], [18]

2.3.1 Propiedades químicas. Las propiedades químicas representan la forma como los materiales plásticos soportan el contacto con agentes químicos, se relacionan directamente con el desempeño final del producto expuesto a un agente dado, ácidos, bases etc.

2.3.2 Propiedades mecánicas. Indicarán la funcionalidad del producto durante su uso, sometido a requerimientos de impacto, fuerzas en tensión, flexión, compresión, rasgado, penetración, etc.

2.3.3 Propiedades en Tensión Determinan los esfuerzos y las deformaciones que experimenta un material al ser estirado hasta su punto de ruptura. Entre las características determinadas tenemos:

- Resistencia
- Módulo de elasticidad
- Esfuerzo en la fluencia
- Deformación en la fluencia
- Esfuerzo en la ruptura
- Deformación en la ruptura
- Tenacidad

El módulo se mide calculando la tensión y dividiéndola por la elongación, dado que la elongación es adimensional, no tiene unidades por cual dividir las, entonces se expresa en las mismas unidades de la resistencia N/cm^2 .

Figura 4. Esfuerzo Vs Deformación



Los plásticos flexibles como el polietileno y el polipropileno difieren de los plásticos rígidos en el sentido que no soportan tan bien la deformación, pero tampoco tienden a la ruptura. El módulo inicial es elevado, o sea que resisten por un tiempo la deformación, pero si se ejerce demasiada tensión sobre un plástico flexible, finalmente se deformará.

- Propiedades físicas

Con la determinación de estas propiedades se podrá evaluar el cumplimiento de los requisitos exigidos para una excelente calidad, en cuanto a apariencia, densidad, dureza, tamaño de partícula, coeficiente de fricción, entre otras.

Estas propiedades incluyen:

- Dureza Rockwell o Shore: Es una propiedad compuesta que combina los conceptos de resistencia a la penetración, rayado y daño superficial. La mayoría de los ensayos de dureza para los plásticos se basan en la resistencia a la penetración por un punzón que

hace presión sobre el plástico bajo una carga constante. La dureza puede variar en amplio rango desde una dureza Shore A de 10 hasta Shore D de 75.

-Tamaño de grano y su distribución: Esta propiedad, al igual que la densidad aparente, influye en el caudal másico de los equipos de transformación y apoya al transformador en el cumplimiento de los requisitos exigidos por el usuario final.

-Coeficiente de fricción: Determina la capacidad que tiene una película en permitir el deslizamiento cuando esta en contacto con otra superficie.

-Propiedades Térmicas

Se utilizan para establecer las condiciones de temperatura que soporta el material durante su uso, entre estas propiedades tenemos:

-Flamabilidad : Se utiliza para determinar el desempeño de los plásticos al fuego como referencia la norma ASTM D397079.

-Temperatura de Fusión (T_m): Determina la temperatura en la que el plástico pasa del estado sólido al fundido; sirve para fijar criterios en la selección de la temperatura de procesamiento del material y para la identificación de materiales presentes en una mezcla.

-Temperatura de Transición Vítreo (T_g): Es la temperatura en la cual el material comienza a experimentar cambios, producto de la aplicación de calor. Por debajo de T_g, el material es un sólido vítreo de gran rigidez, que se manifiesta por altos módulos que generalmente alcanzan los 10⁶ psi. La única deformación posible se debe al estiramiento y doblamiento de los enlaces covalentes que unen a los átomos en la cadena, y al estiramiento de los enlaces intermoleculares. A temperaturas superiores a T_g, la deformación es más extensa y más dependiente

del tiempo, porque las moléculas ya tienen mayor libertad y cambian continuamente su forma y hasta cierto punto su posición. La aplicación del esfuerzo tiende a orientar a las moléculas en favor de configuraciones que tiendan a hacer trabajo.

Si la temperatura es mayor, pero muy cercana a T_g , la deformación es prácticamente reversible y se debe al reordenamiento de segmentos cortos de las cadenas.

-Temperatura de Cristalización: establece el paso del estado fundido al sólido y se utiliza para fijar criterios de extracción de piezas del molde.

-Procesabilidad: Define las características del material y las condiciones que deben ser utilizadas para su transformación. Al determinar sus propiedades asociadas podemos optimizar los procesos de fabricación de artículos plásticos para obtener una mejor calidad y/o un menor costo. Estas propiedades incluyen:

-Índice de Fluidez: Es la cantidad de material extruído a través de un capilar bajo ciertas condiciones de peso y temperatura. Indica la viscosidad de material fundido y es inversamente proporcional al peso molecular promedio.

-Curva de Fluidez: Representa los cambios de la viscosidad del material en función de la temperatura y de la velocidad de procesamiento. Esta curva permite explicar dificultades en cuanto a: alto consumo de potencia, alta presión, defectos superficiales y bajo caudal de producción.

-Viscosidad: Propiedad asociada con el flujo del plástico ante esfuerzo de tensión; este parámetro refleja la estirabilidad del material en procesos tales como: soplado de película, extrusión de tuberías y fibras.

2.4 POLIETILEN-TEREFTALATO (PET)

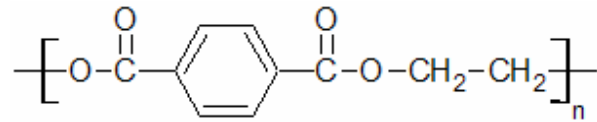
2.4.1 Descripción de las características del PET. Es un polímero de tipo termoplástico [19], el cuál fue sintetizado por primera vez en Inglaterra en 1941, en los laboratorios de la Calico Printers Association; luego en 1950 la Du-pont desarrolló la producción en los Estados Unidos. Se produce a partir de la esterificación con pérdida de agua del ácido tereftálico con un glicol etilénico, produce una unidad monomérica, que por repetición mediante una policondensación con pérdida de glicol se obtienen las cadenas de polímero PET [20]

En la actualidad la mayor cantidad de PET se utiliza para la industria textil seguido por la industria del audio y vídeo, finalmente en la producción de varios tipos de envases. El Polietilen-tereftalato (**PET**), es uno de los materiales poliméricos más usados, de bajo costo y alto rendimiento aplicado en ingeniería, como fibras sintéticas, films, filamentos, botellas y plásticos. Representa una producción de más de 16 millones de toneladas al año en el mundo.

2.4.2 Características generales del Polietilen – Tereftalato (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).

El PET es un tipo de materia prima plástica derivada del petróleo, correspondiendo su fórmula a la de un poliéster aromático: [16]

Figura 5. Unidad monómerica del PET



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, debido al fraccionamiento de sus cadenas.

2.4.3 Características del PET [21]

- Aprobado para uso alimentario, no transmite ningún tipo de olor o sabor a los alimentos
- Excelentes características de barrera, tanto al agua, como al oxígeno y al anhídrido carbónico
- Débil propagación a la llama, con combustión lenta.
- Su incineración no da ningún residuo tóxico ni corrosivo.
- Admite la esterilización por rayos gamma.
- No sufre blanqueamiento a la tracción o al plegado.
- Admite bien el plegado repetitivo
- Resistencia al impacto a cualquier temperatura
- Sobresale por su gran transparencia y alto brillo.

En la actualidad la mayor cantidad de PET se utiliza para la industria textil seguido por la industria del audio y video, finalmente en la producción de varios tipos de

envases. Algunas de las propiedades fisicoquímicas y mecánicas comparadas con otros polímeros se detallan en las siguientes tablas 2,3 y 4. [14], [22]

Tabla 2. Propiedades comparativas mecánicas del PET frente a otros polímeros

Propiedades	PET	PVC	PP	PEAD	PEBD	PS
Resistencia Tracción (psi)	7000-10000	1500-3500	4500-6000	3200-4500	1900-4000	5200-7500
Resistencia compresión (psi)	11000-15000	900-1700	5500-8000	2700-3600		12000-13000
Resistencia flexión (psi)	14000-18000		6000-8000			10000-14600
Modulo de elasticidad (psi)x10 ³	400-600		165-225	155-158	38-75	330-475
Modulo de flexión(psi) (73 °C)	3350		170-250	145-225	40-105	380-490

Tabla 3. Temperatura de proceso del PET frente a otros polímeros

Propiedades ASTM	PET	PVC	PP	PEAD	PEBD	PS
Tg °C (amorfo)	73-80	75-105	20	-	-	74-105
Tm °C (cristalino)	245-260	-	160-175	130-137	122-124	-
T de proceso °C (inyección)	270-290	160-195	190-280	175-200	175-260	175-260
Presión de moldeo 10 ³ psi	6-8	8-25	10-20	12-15	5-15	5-20

Tabla 4. Propiedades físicas térmicas del PET frente a otros polímeros

Propiedades ASTM	PET	PVC	PP	PEAD	PEAD	PS
Coeficiente de dilatación lineal x 10^4 in,° C	65	70-250	81-100	59-100	-	50-83
Conductividad térmica cal-cm/seg-cm ²	3.3-3.6	3-4	2.8	11-12	-	3.0
Absorción de agua % 24h	0.1-0.2	0.15-0.75	0.01-0.03	<0.01	-	0.01-0.03
Densidad G/cm ³	1.29-1.40	1.16-1.35	0.9-0.91	0.952-0.965	0.918-0.940	1.04-1.05
Resistividad dieléctrica v.ml	420-450	300-400	600	450-500	-	500-575

2.4.4 Residuos plásticos. El PET reciclado se mezcla usualmente con polímero virgen para producir recipientes, fibras para tejidos no texturizados, tapicería para mobiliario y relleno para ropa abrigada. Los plásticos heterogéneos se utilizan para hacer elementos decorativos tales como mesas, bancos, cercas.

Los residuos sólidos se generan en las actividades de producción y consumo que no han alcanzado un valor económico en el contexto en el cual fueron producidos, bien sea por la carencia de tecnología adecuada para su aprovechamiento, por su dificultad para comercializar productos recuperados, por su elevado costo, la inexistencia de mercados o el rechazo del producto obtenido.

Reciclado de los Residuos Plásticos: reciclar significa separar o extraer materiales del flujo de desechos, acondicionarlos para su comercialización, emplearlos como materia prima en la sustitución de materiales vírgenes para la fabricación de nuevos productos y utilizar dichos productos hasta que vuelvan al flujo de

desechos y puedan ser reciclados nuevamente. Reciclar materiales que se puedan regenerar juega un papel importante para la reducción del impacto de los residuos sólidos urbanos en el medio ambiente.

El reciclaje de productos plásticos puede realizarse de tres formas distintas, según el tipo de productos obtenidos.

- El reciclaje primario: relacionado con la incorporación del material reciclado en productos similares a los que motivaron su producción.
- El reciclaje secundario: en éste se usa el material reciclado en la fabricación de productos que requieran menor exigencia con respecto a las propiedades que tenían los originales.
- El reciclaje terciario o químico: en el cual los residuos plásticos son convertidos en productos químicos más simples tales como aceites, ceras, grasas, combustibles, monómeros y oligómeros.

Dentro de las aplicaciones de PET recuperado de botellas se usa nuevamente para botellas que tengan contacto con alimentos. Según decreto 1713 del 2002, resolución 1045 del 2003 y ley 142 del 94 [23].

2.5 LOS MATERIALES COMPUESTOS

2.5.1. Definición y clasificación de los materiales compuestos [14, 24, 25, 26].

Un material compuesto es un sistema de materiales constituido por una mezcla o combinación de dos o más micro o macro constituyentes que difieren en forma y composición química y que son esencialmente insolubles entre sí.

La importancia de un material compuesto para la ingeniería radica en que dos o más materiales distintos se combinan para formar un material compuesto cuyas propiedades sean superiores, o en algún modo más importantes que las de sus componentes, y en todos se pueden distinguir las siguientes partes:

- **Agente reforzante:** es una fase de carácter discreto, y su geometría es fundamental la hora de definir las propiedades mecánicas del material.
- **Fase matriz** o simplemente matriz: tiene carácter continuo y es la responsable de las propiedades físicas y químicas, transmite los esfuerzos al agente reforzante, lo protege y da cohesión al material.

Estos materiales de acuerdo al material de refuerzo se clasifican en tres categorías:

- **Particulados:** Son compuestos formados por partículas de materiales duros y frágiles (sílice), dispersas discreta y uniformemente, rodeadas por una matriz más blanda y dúctil. Se pueden distinguir dos tipos:

Los dispersoides, que son materiales endurecidos por dispersión y contienen partículas de 10 a 250 nm de diámetro, que aunque no sean coherentes con la matriz, bloquean el movimiento en las dislocaciones y producen un marcado endurecimiento del material matriz; y los "verdaderos" que contienen grandes cantidades de partículas gruesas, que no bloquean el deslizamiento con eficacia, son diseñados para obtener propiedades poco usuales, despreciando la resistencia en el material.
- **Reforzados con fibras:** Por lo general, este tipo de compuestos consigue mayor resistencia a la fatiga, mejor rigidez y una mejor relación resistencia-peso, al incorporar fibras resistentes y rígidas, aunque frágiles, en una matriz más blanda y dúctil. El material matriz transmite la fuerza a las fibras (nanofibras, nanotubos), las cuales soportan la mayor parte de la fuerza aplicada. La resistencia del compuesto puede resultar alta a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas.
- **Laminares:** Son materiales con estructuras laminares (grafito, silicatos entre otros) son utilizados en recubrimientos delgados, superficies protectoras, revestimientos

metálicos, bimetálicos, laminados y todo un conjunto de materiales con aplicaciones específicas. Algunos compuestos reforzados con fibras, producidos a partir de cintas o tejidos pueden considerarse parcialmente laminares. Gran cantidad de compuestos laminares están diseñados para mejorar la resistencia a la corrosión conservando un bajo costo, alta resistencia y bajo peso. Otras características de importancia incluyen resistencia superior al desgaste o a la abrasión, mejor apariencia estética y algunas características de expansión térmica poco usuales.

También los materiales compuestos se pueden clasificar con respecto al tipo de matriz que posean, pueden ser metálicas, cerámicas y la que nos interesa en esta investigación la polimérica.

Los compuestos de matriz polimérica se pueden definir como materiales con buenas propiedades mecánicas, resistentes a la corrosión y a los agentes químicos, ya que dadas sus particulares características pueden ser moldeados con absoluta libertad de formas. Se clasifican en resinas de tipo termoestables y termoplásticas las cuales trataremos a continuación:

- **Resinas termoestables (epoxy)**

Adquieren una forma permanente, son curadas mediante una reacción química, no pueden ser refundidas y ni remodeladas en otra forma, sin que se degraden o descompongan al ser calentadas a temperaturas demasiado altas

- ❖ La resina líquida solidifica por enlaces intermoleculares.
- ❖ Las propiedades varían en función de la molécula inicial y de los enlaces intermoleculares (longitud y densidad)
- ❖ Proceso de curado: ambiente o alta temperatura (tensiones residuales).
Postcurado
- ❖ Son frágiles, pero el epoxy es el más tenaz entre ellos, además sufre una menor deformación en curado

- **Resinas Termoplásticas**

Estas resinas necesitan calor para hacerlas deformables y después de enfriarse mantienen la forma a la que fueron moldeados, puede calentarse y volverse a utilizar un buen número de veces sin cambio significativo de sus propiedades

- ❖ No tienen enlaces intermoleculares. Sus propiedades dependen de los monómeros (peso molecular)
- ❖ Pueden ser amorfos o cristalinos. Ambos pueden ser anisótropos según condiciones de solidificación
- ❖ Son dúctiles, con buena estabilidad, térmica y resistentes a la corrosión y absorción de agua
- ❖ Sus propiedades dependen de temperatura y velocidad de deformación.

Dentro de estos compuestos formados por matrices poliméricas se encuentran los formados por polímeros reforzados con silicatos que se explican a continuación:

COMPUESTOS DE POLÍMERO-SILICATO

En los materiales poliméricos convencionales los componentes son inmiscibles, resultando un compuesto en cuyo mezclado se aprecian las distintas fases y donde las partículas de tamaño micrométrico actúan como puntos de tensión. La existencia de interacciones fuertes entre el polímero y el refuerzo producto de la compatibilidad entre los componentes orgánico e inorgánico, conduce a una mejora de las propiedades mecánicas.

Los materiales compuestos de polímero-silicato, representan una nueva clase de mezclas de plásticos especiales debido a la dispersión de partículas inorgánicas a escala nanométrica. Los silicatos como la montmorillonita han sido utilizados como materiales reforzantes para polímeros debido a su alta capacidad de intercalación y exfoliación. [24].

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.

Para lograr la incorporación del polímero en el espacio intercapa de la arcilla y formar el producto exfoliado o intercalado se puede realizar a través de tres métodos:

Polimerización in situ: mezclado de la arcilla con el monómero y posterior polimerización

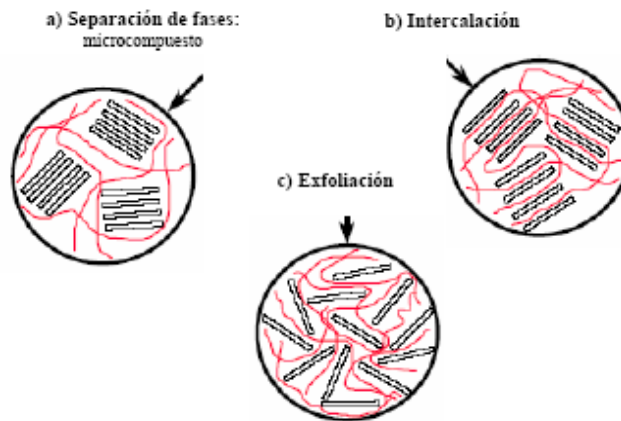
Mezclado en disolución: intercalando la arcilla con el polímero en disolución y posterior evaporación del solvente.

Mezclado en fundido: mezclando los silicatos en capas directamente con el polímero fundido

Este último permite la elaboración de los materiales compuestos utilizando los equipos habituales para procesamiento de polímeros, como extrusoras e inyectoras, equipos que se utilizaron en esta investigación

A continuación se puede observar en la figura 6 las estructuras que se pueden obtener en la formación del compuestos polímero -silicato.

Figura 6. Estructuras que se pueden formar en los compuestos polímero-silicato [25].



Una vez preparado el compuesto, y en función de las interacciones que existan entre las cadenas de los poliméricas y las partículas de organoarcilla, se pueden obtener básicamente tres tipos de estructuras [18]:

a) Microcompuesto: en este caso no se consigue preparar con éxito el compuesto ya que el silicato mantiene su estructura primaria en el polímero, dando lugar a una separación de fases.

b) Intercalada: el polímero se encuentra alojado entre las laminillas, formándose una estructura con cierto orden.

c) Exfoliada: en este caso las partículas pierden su estructura original con las laminillas apiladas para pasar a una estructura en la que las laminillas quedan exfoliadas y homogéneamente dispersadas en el polímero.

Las ventajas de los compuestos poliméricos reforzados con arcillas incluyen un aumento en la rigidez, resistencia, tenacidad y estabilidad térmica, así como una

disminución de la permeabilidad a gases y del coeficiente de expansión térmico [26].

Campos de aplicación

Las principales aplicaciones que se prevén para estos materiales son en la industria automotriz, tanto para piezas exteriores o interiores, que se encuentren cerca del motor donde se alcanzan elevadas temperaturas o bien formando parte del sistema de combustión de la gasolina. También una potencial aplicación de estos materiales será la industria aeronáutica, utilizando como matrices algunos materiales termoplásticos de altas prestaciones. Otra aplicación se encuentra en la industria del empaquetado y el embalaje, formando parte de láminas, botellas, paquetes y contenedores, así como, en las industrias eléctricas y electrónicas en cables y cajas electrónicas entre otras [18] [23].

3. ANTECEDENTES

Tradicionalmente los polímeros han sido modificados con cargas de minerales y/o refuerzos con el objetivo de mejorar algunas de sus propiedades, principalmente sus propiedades mecánicas. La literatura reporta estudios realizados sobre este tipo de compuestos convencionales y también hay investigaciones acerca del uso de este tipo de materiales reforzados con partículas modificadas a escala nanométrica, algunos de los cuales se enunciarán a continuación:

García López D., Mitre I., Fernández J. F., Merino J. C. Y Pastor J.M. 2003 [27] Estudiaron los silicatos en capas o nanoarcillas en pequeñas cantidades (5-10% en peso) como refuerzo de materiales llamados nanocompuestos, y describe algunos procesos de purificación, modificación de las arcillas de las nanoarcillas utilizadas en la fabricación de nanocompuestos de poliamida 6, en relación con las características estructurales de las mismas y las propiedades finales de los nanocompuestos. Concluyeron que a mayor viscosidad de la mezcla polímero-arcilla se obtiene mayor módulo de elasticidad, se consigue buena rigidez y elevada temperatura de servicio, además debido a los bajos porcentajes de refuerzo que se emplean, tienen la ventaja adicional de ser más ligeros que los composites tradicionales, con lo que es útil en la industria automotriz y abre la posibilidad de ser reciclado.

Zhue, Liang, Jie, Hong j 2003. [28] Estudiaron la modificación de arcillas montmorillonitas con hexadecilamina, y la mezcla in situ con poliamida, mediante el análisis de resultados de las pruebas de espectroscopía de Infrarrojos, técnica de Rayos X, TGA, DSC, TEM. Se encontró que el modificador aumenta el espacio interlaminar, que al mezclarse la arcilla modificada con la poliamida aumenta la estabilidad térmica, la temperatura de transición vítrea, decrece el coeficiente de expansión térmica y se hace más resistente a los solventes el

nanocompuesto; sin embargo no se ha estudiado la ubicación del modificador en el espacio interlaminar

Zhang Weian, Chen D, Zhao Q.y fang Yuee.2003 [12]. Estudiaron los efectos de tres modificadores(Bromo octadecildimetil amonio, Bromo dioctadimetil amonio Bromo tricetadecildimetil amonio) sobre arcilla, la cual fue mezclada con acetato de vinilo; con el fin de observar propiedades y morfología de los nanocompuestos ,utilizando Difracción de Rayos X TGA, científico DMTA, microscopio electrónico, analizador térmico mecánico dinámico obtenidos en la fusión y mezclado del polímero - nanocompuesto de arcilla, incremento del módulo de Young, la degradación por efecto de ácido acético, el espacio basal de la arcilla modificada aumento, reducción de la permeabilidad, mayor estabilidad térmica, el EVA con mayor facilidad se intercaló dentro de las láminas de arcilla en el nanocompuestos. La polaridad de la EVA y el espacio basal de la organobentonita son de importancia en la morfología y en sus propiedades utilizaron para la evaluación.

Cabedo I. Feijoo J., Villanueva M., Lagarón J., Saura J., Giménez 2004[3], Estableció una comparación de las propiedades de los nanocompuestos de poli(ácido láctico(PLA)amorfo en función de la naturaleza de las nanoarcillas utilizadas y del tratamiento de modificación. La nanoarcillas empleadas fueron del tipo caolinita y montmorillonita, cuya naturaleza hidrofílica hace que se precise de una modificación superficial de la misma, con la finalidad de incrementar la interacción con el polímero y conseguir una mayor dispersión de las laminillas (intercalación/exfoliación) durante el procesado del compuesto. Los tratamientos más comunes están basados en reacciones de intercambio iónico con organocaciones, buscando reemplazar los cationes Na^+ y K^+ presentes en el espaciado interlaminar de la arcilla. Las técnicas de caracterización se realizaron con equipos de Difracción de Rayos X, microscopio electrónico de Transmisión (TEM), Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) entre otros.

Mediante los cuales concluyeron que la adición de nanocargas arcillosas al PLA amorfo conduce a una mejora en la estabilidad térmica, un ligero aumento en la temperatura de transición vítrea, un aumento en la ductilidad del material.

Reinecke Helmut. 2004[29].Describió los nanocompuestos de polímero arcilla y sus aplicaciones de acuerdo a posibles comportamientos en permeación, propiedades térmicas y mecánicas, de barrera y retardancia a la llama sin incrementar el peso. Pero sin profundizar en el proceso de modificación y la interacción polímero arcilla.

Galagali Girish, Agarwal Sachin Y Lele Ashish.2004 [30]. Investigaron de manera experimental el efecto de la orientación de la arcilla en la mezcla fundida y procesada por extrusión, su influencia en el módulo de los composites de polipropileno con nanoarcillas sindiotácticos compatibilizados y sin compatibilizar. Utilizaron datos de Difracción de Rayos X en dos dimensiones y encontraron un incremento en los nanocomposites compatibilizados, mientras en el caso de cintas extruídas de híbridos no compatibilizados la orientación de la arcilla es independiente del incremento de corte. En el caso de híbridos compatibilizados el módulo se incrementa con el ascenso del corte por extrusión hasta un grado de saturación, mientras para el híbrido no compatibilizado el módulo es casi independiente de l incremento de corte. En la medida de lo posible, desde el punto de vista económico si utilizamos compatibilizadores se incrementa los costos y será muy difícil implementarlo el proceso a nivel industrial.

Reinecke Helmut. 2004 [31] Estudió el objetivo de los nanocompuestos, el cual es conseguir romper la estructura multicapa del material inorgánico (típica de un silicato)separando las capas por intercalación de cadenas poliméricas y creando una fase homogénea con el polímero y de esta forma se obtiene nanopartículas con una elevada relación longitud/diámetro donde por lo menos una de las partículas dispersadas en la matriz polimérica se encuentra en el rango

nanométrico. Explicó los principales métodos para obtener nanocompuestos entre ellos la extrusión, siempre que exista compatibilidad entre la carga y el polímero, el cuál penetra entre las capas de silicato. De especial interés desde el punto de vista ecológico porque no se necesitan disolventes.

Yoon P.J., Hunter D. L. Y Paul D. 2003 [32]. Estudiaron los nanocomposites de policarbonato son preparados por un proceso de fusión de una serie de organoarcillas basadas en un intercambio con aminos surfactantes de la motmorillonita sódica. Utilizando rayos x, TEM y dos tipos de policarbonato uno de peso molecular medio y otro de alto peso molecular, utilizando diferentes tipos de surfactantes. Mejores resultados en pruebas de tensión se observaron en el nanocompuesto del policarbonato con mayor peso molecular, más rígido con respecto al policarbonato de menor peso molecular.

La relación de sus propiedades estructurales con la organoarcilla se cree es influenciada por el peso molecular del polímero y la afinidad existente entre el modificador de la arcilla su temperatura de fusión, para que pueda ocurrir la exfoliación y asegure mejor cohesión con la cadena del polímero en el nanocompuesto.

Assadi R., COLIN X y VERDU J.2004 [33].Usaron cromatógrafos, reómetro e Infrarrojo para el estudio de cambios estructurales irreversibles ocurridos durante la extrusión del polietilen-tereftalato (PET), el cuál puede experimentar cambios estructurales reversibles resultado de la hidrólisis-policondensación o por procesos de transesterificación. Se encontró que en condiciones de reciclado repetitivo el polímero se degradada perdiendo estabilidad térmica, entre otras propiedades. No se estudió cuántas veces es posible realizar el reciclaje, sin perder sus propiedades y la posibilidad de darle un uso a este material.

Pyalto Miguel 2004. [19] Realizó una revisión histórica de las empresas que iniciaron la comercialización del PET en España, su desarrollo creciente en los

mercados del envasado y la evolución tecnológica de su procesado. Resalta las propiedades de barrera para ciertos gases como el CO₂ y N₂ pero no lo es tanto para el O₂ ni para el vapor de agua. Describe algunos mercados del PET reciclado como en fibra textil, flejes, láminas, piezas y productos industriales.

Investigó el incremento del consumo de PET y su proyección hasta el año 2008 en 3100 millones de toneladas en la industria de los envases. Además describe los parámetros que influyen en su uso creciente como material de barrera y los aspectos medioambientales y legales relacionados con su reciclado en Europa.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

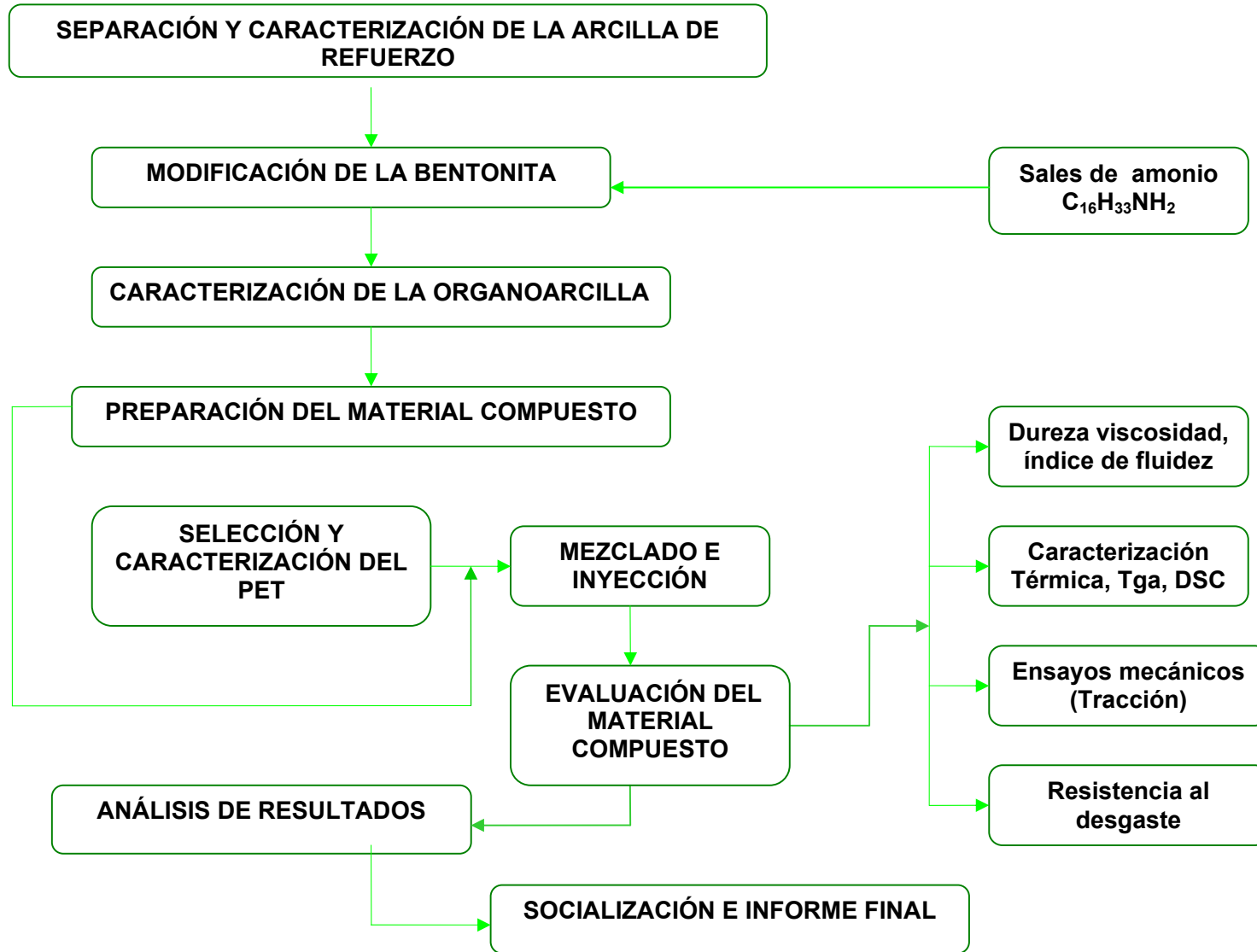
El presente trabajo se desarrolló a través de una serie de etapas, planteadas inicialmente en el plan de proyecto, las cuales consistieron en:

- Revisión bibliográfica.
- Selección y caracterización de arcillas bentoníticas colombianas (Sonoita)
- Modificación orgánica de la arcilla con Hexadecilamina ($C_{16}H_{33}NH_2$),
- Preparación y evaluación del material compuesto Pet- arcilla.
- Elaboración del informe final.

Como se explica posteriormente, en este trabajo se estudió en mayor detalle la preparación de la organobentonita y el proceso de elaboración del material compuesto, con el propósito de comprobar las hipótesis planteadas, y en particular lo relacionado con la interacción arcilla modificada- polímero.

En la Figura 7, se muestra de manera general la metodología del trabajo experimental que se desarrolló.

Figura 7. Metodología experimental utilizada en este trabajo de investigación



A continuación se describen las etapas con las cuales se llevó a cabo el proyecto:

4.1 SEPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA DE REFUERZO

Esta etapa se desarrolló con el fin de determinar las características químicas, físicas y mineralógicas de las arcilla bentonítica, que se usó. La arcilla empleada proviene del Valle del Cauca, en el occidente colombiano, y fue suministrada por la empresa Bentocol.

Inicialmente la arcilla se sometió a separación física por tamizado con el objeto de elevar al máximo la fracción arcillosa, que se encuentra concentrada en los tamaños más finos, menores a 325 malla Tyler, (equivalentes a 45 micrones).

4.1.1 Ensayos de caracterización

✓ Difracción de Rayos X

Con el propósito de confirmar el porcentaje de montmorillonita presente en la arcilla bentonítica, se determinó la composición química de las muestras empleadas aplicando la Norma ASTM C 323-56 (1990). El análisis fue realizado en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander, empleando un difractómetro marca Rigaku, modelo D/MAX IIIB.

✓ Caracterización Físicoquímica

- **Humedad.** La determinación de humedad en el mineral se llevó a cabo por el método gravimétrico en estufa a 110°C durante 24 horas de acuerdo con la norma ASTM C323 (1990).

- **Pérdidas por calcinación (% LOI).** 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).
- **Densidad Real.** Se determinó por medio de un picnómetro (Norma ASTM C 329-88) Según se describe en el anexo A
- **Capacidad de Intercambio Catiónico.** Esta prueba se realizó en el Laboratorio Químico de Suelos de la UIS y se llevó a cabo por el método gravimétrico, como se describe en el anexo A
- **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
- **Espectroscopia de Infrarrojo (IR):** El análisis de espectroscopía de Infrarrojo se llevó a cabo en un Espectrofotómetro FT-IR 8400s de la Escuela de Ingeniería Química de la UIS con el siguiente procedimiento: se pesaron aproximadamente 2 mg de muestra y 300 mg de KBr en un mortero, se maceró la mezcla 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.
- **Análisis Termogravimétrico:** Se pesaron 15 mg de muestra y se realizó el análisis termogravimétrico (TGA) en un rango de temperatura de 25°C - 950°C, con una velocidad de calentamiento de 7 °C/min bajo flujo de nitrógeno. El equipo utilizado fue un TGA 2050 Thermogravimetric Analyzer de la escuela de Ingeniería Química de la UIS

- **Análisis morfológico.** En el microscopio electrónico de transmisión (MET o TEM) se irradia una muestra delgada (máximo de 100nm de espesor) con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del rango de 100 a 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.). El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión / dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.

En este trabajo, el análisis por microscopía electrónica TEM se utilizó para determinar la morfología y composición del refuerzo de arcilla, y la información obtenida sirvió para corroborar el grado de expansión interlaminaar producido en la arcilla, por efecto del tratamiento orgánico con Hexadecilamina

El equipo utilizado fue un Microscopio Electrónico de Transmisión Tecnai 20 TW, D345, FP 5020 / 10, marca Phillips, el cual permite aumentos en pantalla desde 18.5X hasta 620.000 X, y su resolución es de 1.8 Amstrong, bajo una tensión de aceleración de 200.000 Volts. Además, tiene incorporado un sistema de Microanálisis por dispersión de energía de R-X (EDAX).

El procedimiento utilizado para preparar las membranas de soporte, junto con los materiales y reactivos empleados se describe de forma más detallada, incluyendo la bibliografía en el ANEXO B [19].

4.2. MODIFICACIÓN DE LA BENTONITA

Con el propósito de cambiar la naturaleza de la arcilla de hidrófila a organofílica y así promover su mezcla efectiva con el polímero, se llevó a cabo un tratamiento de modificación con una sal de amonio llamada Hexadecilamina ($C_{16}H_{33}NH_2$), grado analítico marca MERCK, que tiene las siguientes características (Tabla 5):

Tabla 5. Ficha técnica de la Hexadecilamina

PROPIEDADES	UNIDADES	EVALUACION
Masa Molar	g/mol	241,46
Densidad	Kg/m ³	800
Aparente		
Forma	----	Polvo Cristalizado
Color	-----	Blanco
Punto de Ebullición	°C	330-335
Punto de Fusión	°C	43-46

El procedimiento de modificación consiste en dispersar 30 gramos de bentonita en 600 ml de agua destilada a una temperatura de 80°C. Luego se agrega la cantidad requerida de hexadecilamina y 7 ml ácido clorhídrico concentrado manteniendo agitación constante durante 3 horas. Transcurrido este tiempo el sólido es filtrado y lavado con agua, para finalmente ser secado por 12 horas a temperatura ambiente. [11]

De acuerdo con la anterior metodología de modificación, se ensayaron los siguientes porcentajes de hexadecilamina, 20%,30%,33%, y 50 %.

La arcilla modificada fue llevada posteriormente a los análisis de caracterización descritos con anterioridad.

4.3 PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO

4.3.1 Clasificación, selección y caracterización del PET

El PET Reciclado fue obtenido a partir de los envases seleccionados, los cuales fueron clasificados según la codificación internacional para el reciclaje de plásticos [22], que nos indica la identificación del PET con el número **1** en su base y que es utilizado para bebidas. Las botellas fueron separadas de cualquier otro material polimérico que fuera diferente del PET. Se trabajó con envases incoloros, pensando en un PET con menor cantidad de aditivos lo que permitió obtener una materia prima muy homogénea. Las botellas se cortaron en pedazos pequeños para facilitar su trituración en un molino de cuchillas, marca Thomas Willey, con una capacidad de 250g/h disponible en la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la UIS hasta un tamaño de partícula menor a 800um.

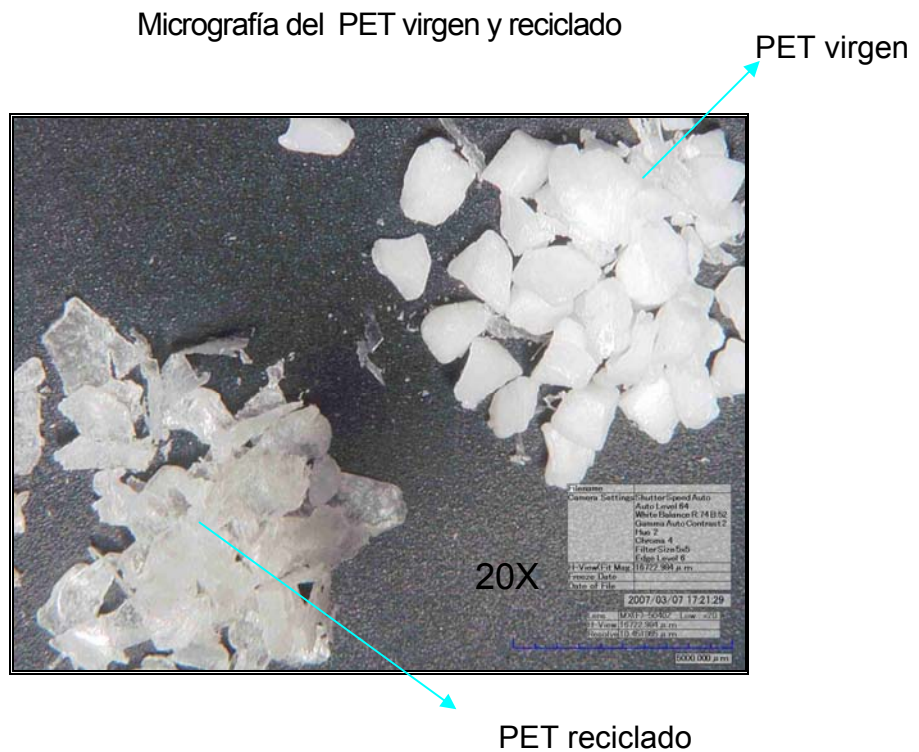
El PET virgen utilizado correspondió a material comercial. En la tabla 6 se muestran las propiedades generales de este material según ficha técnica.

Tabla 6. Propiedades del PET virgen

Propiedad	Unidad	Valor
Viscosidad Intrínseca	dl/g	0.84 ± 0.02
Densidad	g/cm ³	1.40 ± 0.01
Punto de fusión	°C	250± 3

Al igual que el PET reciclado, el PET virgen fue llevado a una granulometría menor a 800um (ver figura 7) utilizando el mismo molino de cuchillas

Figura 8 Muestras del material de PET utilizado



4.3.2. Preparación del Material Compuesto:

En esta etapa se llevó a cabo la preparación del material compuesto, empleando diferentes cantidades de arcilla (1%, 3% al 5%) modificada y sin modificar. Los contenidos de arcilla se seleccionaron de acuerdo con valores sugeridos por A. Pegoretti, J. Kolarik, C. Peroni, C. Migliaresi. y Barrera Marcy [34,35], para elaboración de materiales compuestos .

En la tabla 7 se muestran las mezclas elaboradas para la preparación de los materiales compuestos, utilizando como matriz polímero de PET virgen (PETV) y PET reciclado (PETR) con cantidades indicadas de arcilla modificada (AM) y

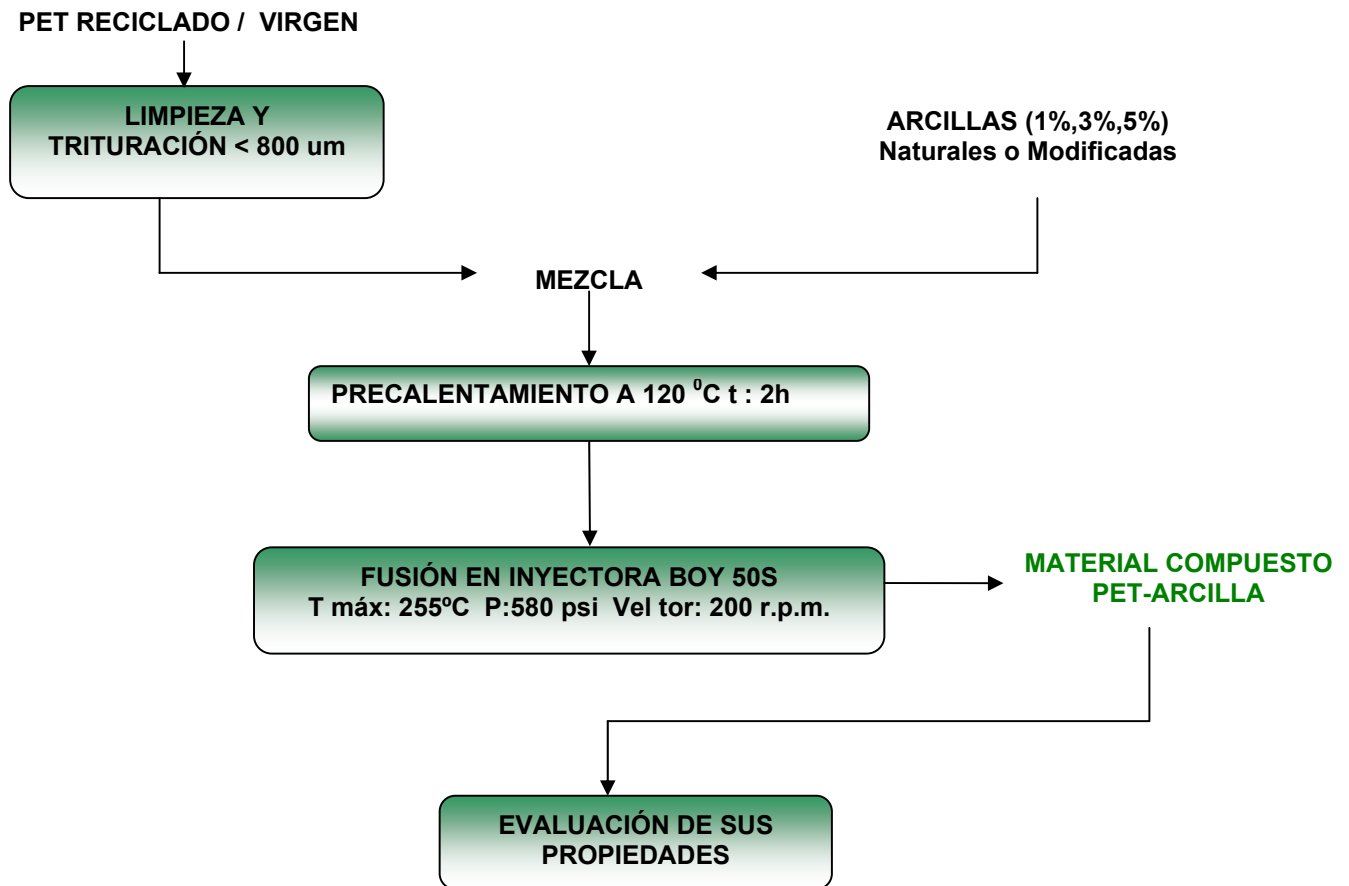
arcilla sin modificar o arcilla natural (ASM o AN), La nomenclatura que se muestra será la empleada en este documento para identificar tanto la mezcla como el material compuesto elaborado a partir de la misma [4]

Tabla 7. Mezcla de compuestos

Mezclas No.	Composición
1	PETR + 1% AN
2	PETR + 3% AN
3	PETR + 5% AN
4	PETR + 1% AM
5	PETR + 3% AM
6	PETR + 5% AM
7	PETV + 1% AN
8	PETV + 3% AN
9	PETV + 5% AN
10	PETV + 1% AM
11	PETV + 3% AM
12	PETR + 5% AM

El diagrama de flujo de la figura 9 muestra la secuencia de operaciones seguida para la elaboración del material.

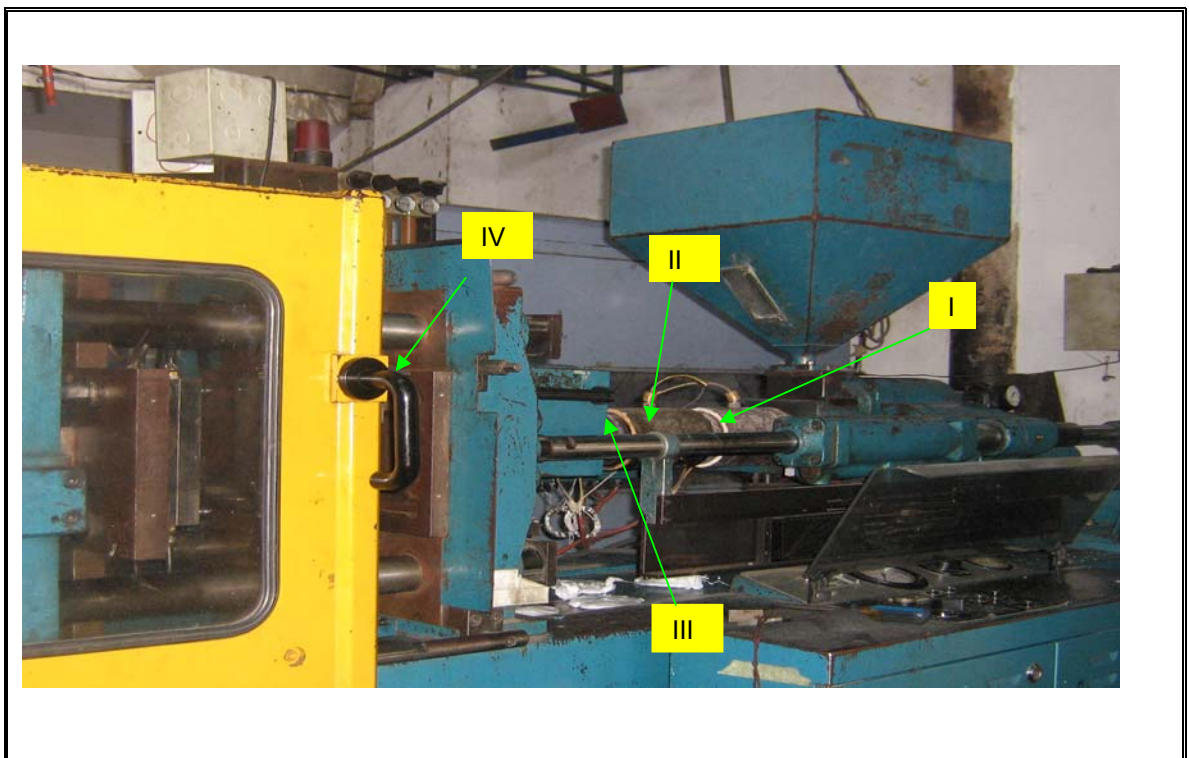
Figura 9. Diagrama de operaciones para elaborar el material compuesto



La mezcla se realizó de manera manual, mediante un mezclado mecánico de los componentes en un recipiente y luego pasándolos por un molino de rodillos, durante 30 minutos para garantizar una mayor interacción entre las partículas. Posteriormente la mezcla se precalentó a 120°C durante 2 horas, para evitar que quedara humedad atrapada en el interior del polímero, lo cual podría ocasionar una elevada tendencia a la generación de defectos dentro del material, y formación de burbujas.

La fusión e inyección del material compuesto se realizó en una inyectora marca BOY 50S (Figura 10)¹, la cual posee 4 zonas de calentamiento en donde se ajustaron las temperaturas de trabajo de acuerdo a estudios realizados por los investigadores ASSADI R., COLIN X y VERDU J. [33].

Figura 10. Inyectora marca BOY 50S



El perfil de calentamiento llevado a cabo en la inyectora correspondió a las temperaturas de trabajo, en cada una de las zonas, que se muestran en la siguiente Tabla.

¹ Inyectora propiedad de la empresa Tornoplast Ltda

Tabla 8. Perfil de calentamiento utilizado en la inyectora para lograr el procesamiento de la mezcla PET- arcilla

Zona	II	II	III	IV
T(° C)	240	245	250	255

La boquilla o punta, está ubicada en la zona de mayor temperatura cuyo diámetro no supera los 3 mm, razón por la cual hay que ser cuidadoso en el procesamiento de materiales que contengan arcillas, si estas pequeñas partículas junto con la matriz que se utilizando se solidifican, será muy difícil evitar el daño inminente de la misma.

La presión de inyección utilizada fue de 40 bar (580.15psi), con una velocidad del tornillo de 200 r. p. m.,

Los materiales compuestos obtenidos en la actividad anterior fueron sometidos a los ensayos de caracterización y de evaluación de propiedades físicas, químicas y mecánicas. La morfología del material se analizó mediante un microscopio digital en 3D marca HIROX de la escuela de Ingeniería Metalúrgica, que tiene una resolución máxima de 7000 aumentos en forma óptica, con el objeto de establecer la integración o afinidad entre las partículas de arcilla (natural o modificada) y el polímero base.

A continuación se describen los parámetros principales empleados para la evaluación del material compuesto, las cuales en su mayoría también se aplicaron al material virgen y reciclado con el propósito de analizar sus cambios.

4.3.3 Caracterización del material polimérico base y del material compuesto PET- arcilla. Se realizaron pruebas de dureza, viscosidad, fluidez, densidad en frío y en caliente, tracción, Termogravimetría (TG/DTA), FTIR, Calorimetría

Diferencial de Barrido (DSC), y desgaste, que permitieron establecer características en los materiales de base (PET virgen y reciclado) y también llevar a cabo una evaluación del material compuesto.

-Dureza: Para este ensayo se utilizó un durómetro manual para polímeros marca Shore Instrument con escala Shore Tipo D.

-Viscosidad, fluidez y densidad en caliente: Para evaluar estas propiedades se utilizó un plastómetro marca TINIUS OLSEN), que opera bajo la Norma NTC.3576². El índice de fluidez (IF) mide la masa en gramos de un polímero extraído en 10 minutos a través de un dado cilíndrico con 0.08in. de diámetro y 0,31in. de largo, bajo una carga de 2,16Kg impartida por un pistón.

-Densidad en frío: Se determinó según la norma ASTM 329-88

4.3.4 Análisis térmico del PET mediante DSC. Fue realizado, utilizando un calorímetro diferencial de barrido marca Perkin Elmer DSC 1-B. La muestra fue analizada en atmósfera de nitrógeno, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, tomando un peso de muestra de 6 mg. El termograma obtenido permitió caracterizar el PET utilizado y las mezclas PET- arcilla en este trabajo mediante la identificación de la temperatura de transición vítrea y el punto de fusión del material.

4.3.5. Análisis de: Espectroscopia de Infrarrojo (IR) y Termogravimetría (TGA). Se realizaron siguiendo la misma metodología empleada para la evaluación de las arcillas.

² Plastómetro Tinius Olsen propiedad de la empresa Extrucol S.A. de Bucaramanga

4.3.6 Evaluación de propiedades mecánicas y desgaste

- **Ensayo de Tracción**

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo bajo la Norma ASTM D 638(1990), las probetas fueron elaboradas en una inyectora de tipo manual marca RAY-RAN de la empresa Extrucol en la Figuras 11 se observan algunas probetas de corbatín obtenidas con esta máquina, la cual posee una capacidad de almacenamiento en el barril de 40 cm³, además cuenta con un controlador de temperatura tanto en el barril de almacenamiento, como en la base que soporta el molde.

Figura 11. Probetas para ensayo de tracción según norma.

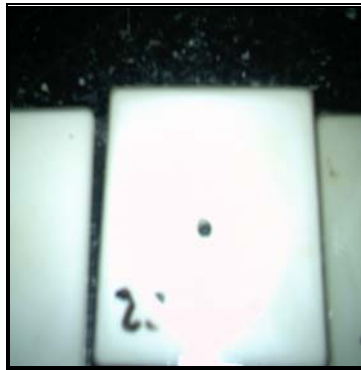


La prueba de tracción se llevó a cabo en una máquina de ensayos universales marca Shimadzu, Serie Autograph AG-1 del laboratorio de resistencia de materiales, de la universidad Santo Tomás d Bucaramanga y se procedió de la siguiente forma: ambos extremos del espécimen se sujetan firmemente en las tenazas del deformímetro, fijando las marcas de longitud, luego las tenazas se separan a velocidad constante 2.5cm/min, para cada valor de carga leída, se toma el correspondiente valor de deformación o de desplazamiento en el deformímetro. Con estos valores se construyeron las gráfica de fuerza aplicada vs deformación correspondientes a las diferentes mezclas de material compuesto

Pruebas de desgaste: se llevaron a cabo en un abrasímetro, marca Taber 5130, de la escuela de Física de la Universidad Industrial de Santander, se utilizó un abrasivo

de diamante CH18, aplicando un peso de 1000 gr según la norma E100-125. La acción de desgaste, característica de la máquina es producida por el contacto de la muestra, (Ver Figura 12) (4" de lado, con un agujero en el centro de 1/4", un espesor de 1/4", la cual gira sobre su eje), con 2 ruedas abrasivas de 500gr.

Figura 12. Probeta utilizada para desgaste según norma



El índice de abrasión de TABER [36], se define como la pérdida de peso en mg por 1000 ciclos de abrasión para pruebas a condiciones específicas. Para evaluar el índice de TABER, se utiliza la siguiente expresión:

$$\frac{(W_i - W_f) \times 1000}{\text{No. ciclos}}$$

Donde

$W_i - W_f$: es la diferencia entre el peso inicial y el peso final de la muestra.

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se reportan los resultados de cada una de las etapas de experimentación descritas en la metodología.

5.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA BENTONÍTICA

5.1.1. Análisis mineralógico, realizado mediante Difracción de Rayos X.

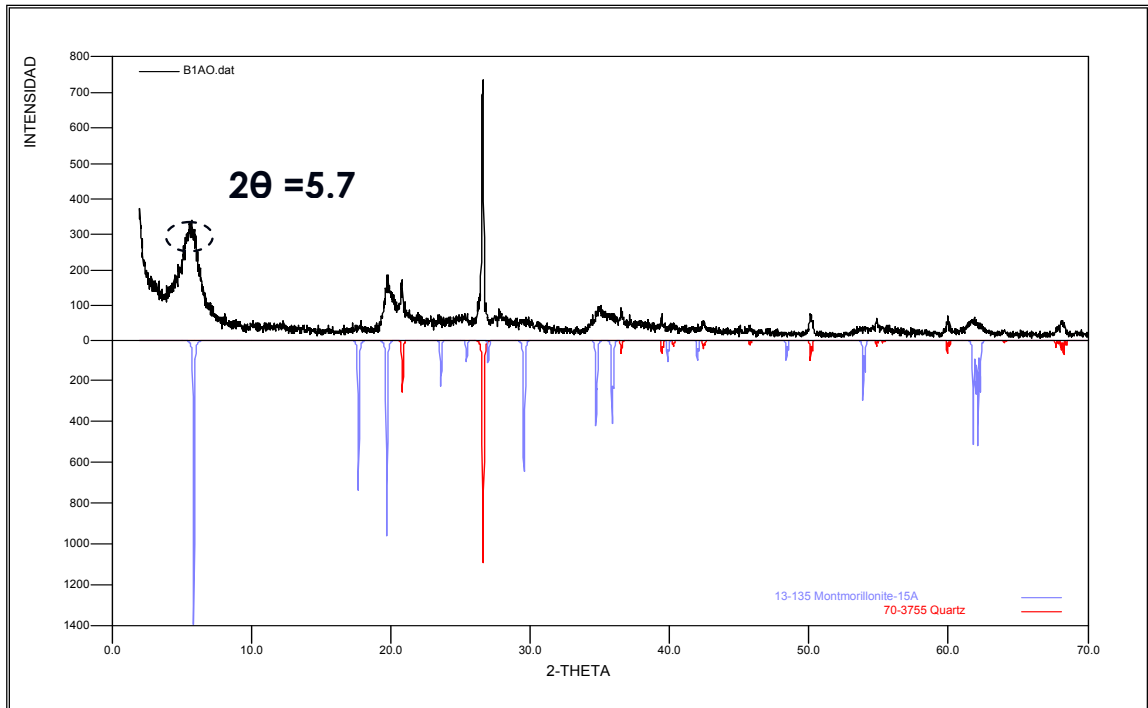
El cual reportó un contenido de fracción arcillosa de aproximadamente el 99%. La arcilla bentonítica empleada procede del Valle del Cauca y posee la composición mineralógica mostrada en la tabla 9.

En la figura 13 se observa el difractograma de la arcilla natural. El color azul nos indica la presencia de montmorillonita, el color rojo el de cuarzo, y los amorfos que no aparecen, por su difícil identificación debido a la combinación de diferentes sustancias mineralógicas. Como resultado de este análisis se encontró el cuarzo como la impureza de mayor porcentaje.

Tabla 9. Porcentajes de sustancias mineralógicas presentes en la arcilla

Motmorillonita	CUARZO	AMORFOS
76.5%	15.14%	8.35%

Figura 13. Difractograma de rayos X de la arcilla bentonítica



En los difractogramas correspondientes a este análisis también es importante observar un valor de 2θ igual a 5.7, para el pico característico de la montmorillonita que al reemplazarlo en la ecuación de Bragg ($\lambda = 2d\text{sen}\Theta$, donde $\lambda = 1,5406\text{\AA}$), se obtiene un valor de distancia interlamilar $d = 15.49\text{\AA}$. Este pico es característico de las arcillas montmorillonitas sodicas según estudios realizados por J.Y.Lee, H.K.Lee, [37]

5.1.2 Análisis Químico. En la Tabla 10 se presentan los valores obtenidos para el análisis químico de la fracción arcillosa del mineral bentonítico evaluado.

Tabla 10. Análisis Químico de la bentonita (sobre muestra seca, % en peso)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	K ₂ O	LOI
48,51	21,47	8,23	2,69	2,39	1,22	0,84	2,19	12.45

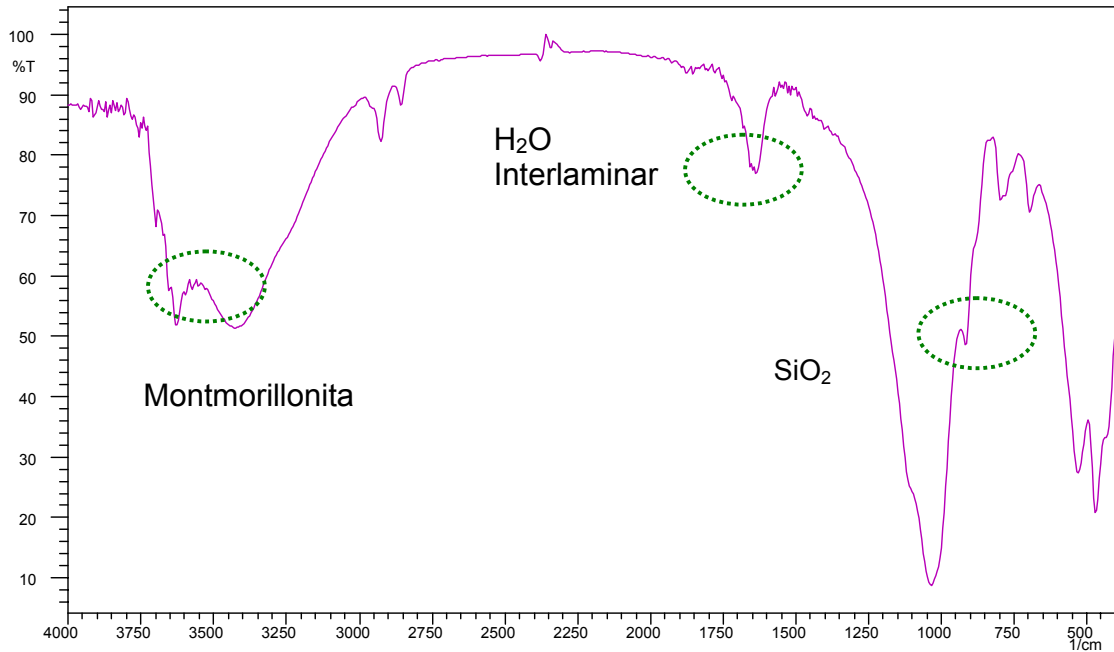
Los resultados de las pruebas de % humedad, densidad real, capacidad de intercambio catiónico y pH se pueden observar en la tabla 11.

Tabla 11. Resultados de pruebas fisicoquímicas

Tipo de análisis	Resultado
Humedad	8.4%
Densidad real	2.42 g/cm ³
Capacidad de intercambio catiónico (CIC)	45 meq/100gr
pH	9.65

5.1.3 Análisis de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR). En la Figura 14 se puede observar el espectro de IR de la arcilla utilizada, el cual bandas de absorción a 970 cm⁻¹ (debida a las tensiones de los grupos Si-O), a 1650 cm⁻¹ (correspondiente a las deformaciones del agua interlaminar propia de las arcillas), y los picos que se forman entre 3400 cm⁻¹ y 3600 cm⁻¹, asociados con la presencia de montmorillonita.

Figura 14. Espectro de infrarrojo de la arcilla Bentonita



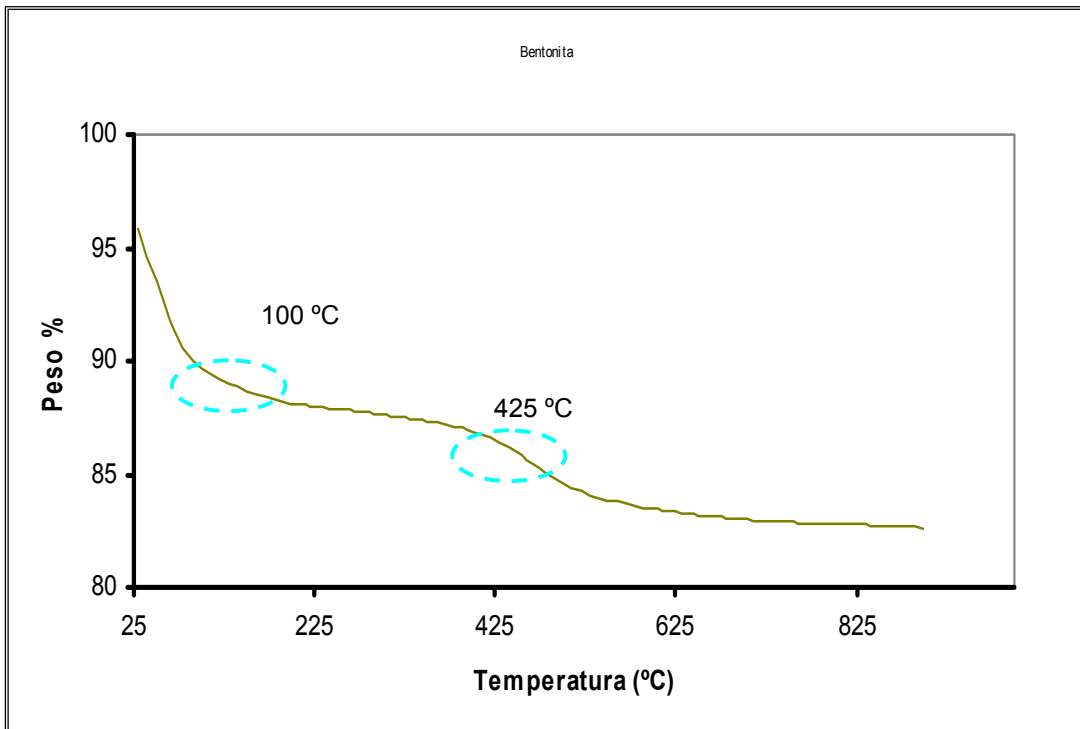
De acuerdo con las bandas de absorción obtenida en el análisis de IR, los diferentes tipos de enlaces presentes en la muestra de arcillas, se puede resumir como se muestra en la Tabla 12. La arcilla natural muestra dos bandas de absorción en 1038 y 1090 cm^{-1} aspecto característico de una montmorillonita sódica, [35]

Tabla 12. Enlaces presentes en la muestra de arcilla bentonítica, según el análisis de Espectroscopía de Infrarrojo.

Frecuencia (cm^{-1})	Grupos Funcionales
3500-4750	Grupos Hidroxílicos
3400	Pérdida de agua de algunos minerales por calentamiento.
3600-3700	Indica su carácter estructural asociado a grupos OH.
1650	Defomaciones del agua interlaminar, característico de arcillas montmorilloníticas
850,1000, y1110	Absorciones producidas por SiO_2
720-800	Feldespatos

5.1.4 Análisis Termogravimétrico. Los resultados del análisis Termogravimétrico (TGA), se presentan en la Figura 15.

Figura15. TGA de la arcilla natural



Como se puede observar existe un primer evento de pérdida de peso aproximadamente a los 100° C, asociado a la pérdida de humedad de la muestra. A los 425°C aproximadamente, se presenta otro cambio de pendiente en la curva presumiblemente relacionado con la pérdida de agua de constitución y/o grupos hidroxílicos ligados a la red cristalina

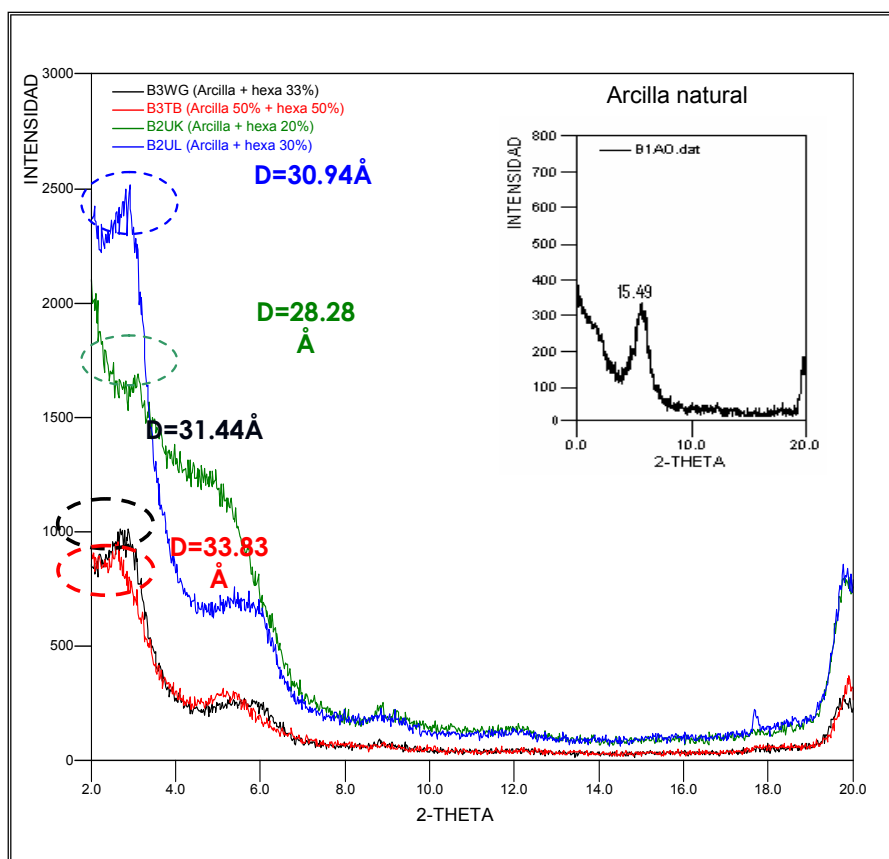
5.2. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA MODIFICADA

Siguiendo el procedimiento descrito en la metodología experimental, se llevó a cabo el tratamiento de modificación orgánica de la arcilla bentonítica empleando

soluciones con diferentes concentraciones de hexadecilamina. Una vez obtenida la organoarcilla se sometió a una combinación de análisis de caracterización orientados principalmente a establecer los cambios producidos por el tratamiento de modificación sobre las propiedades y la estructura de la arcilla. A Continuación se presentan los resultados de dichos análisis.

5.2.1 Análisis de la arcilla modificada mediante DRX

Figura 16. Difracto-gramas de arcilla tratada con diferentes porcentajes de Hexadecilamina y la arcilla natural



El análisis DRX de la arcilla, antes y después del tratamiento de modificación con diferentes concentraciones de reactivo modificador, mostró un marcado incremento en la distancia interlaminar de la montmorillonita. Como se puede observar en la Figura 16 y en la Tabla 13, la distancia interlaminar se duplica, aumentando desde 15,5 Å hasta 31,4 Å aproximadamente cuando se emplean modificaciones de solución, con alrededor de 30–33% en peso de hexadecilamina. El empleo de solución más concentrada de modificador (hasta 50%), produce un aumento marginal adicional en la distancia interlaminar, aunque este aumento no es tan pronunciado

Tabla 13. Variación de de la distancia interlaminar de la arcilla tratada con algunos porcentajes de modificador

Hexadecilamina (%P)	Angulo de difracción (2θ)	Distancia interlaminar (Å)
0	5.7	15.49
20	3.12	28.28
30	2.85	30.94
33	2.80	31.44
50	2.61	33.83

Según los valores presentados en la tabla 13, el aumento del espacio interlaminar de la montmorillonita no presenta un aumento proporcionalmente significativo con el aumento de concentración de hexadecilamina, sugiriendo la existencia de un punto de saturación de

la arcilla. Teniendo en cuenta lo anterior, para la obtención de las arcillas modificadas de refuerzo se utilizaron soluciones con 33% de modificador, suficiente para obtener un nivel apreciable de separación interlamina.

5.2.2 Análisis de la arcilla modificada mediante espectroscopía de Infrarrojo.

Las muestras de arcilla modificadas mediante soluciones con diferentes concentraciones de hexadecilamina, también se sometieron a análisis mediante espectroscopía de infrarrojo, el cual sirvió para establecer los posibles efectos estructurales derivados de la incorporación de las partes activas del modificador en sitios apropiados de la estructura de arcilla. En las Figuras 17, 18 y 19 se pueden observar los espectros de infrarrojo obtenidos para las muestras de arcilla modificada con soluciones de diferente concentración de Hexadecilamina (20, 30 y 33%).

Figura 17. Espectro infrarrojo de la arcilla modificada con 20% de Hexadecilamina

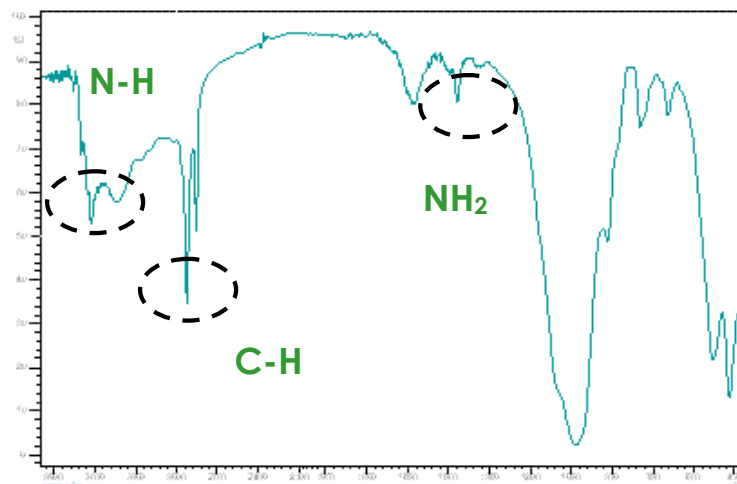


Figura 18. Espectro infrarrojo de la arcilla modificada con 30% de Hexadecilamina

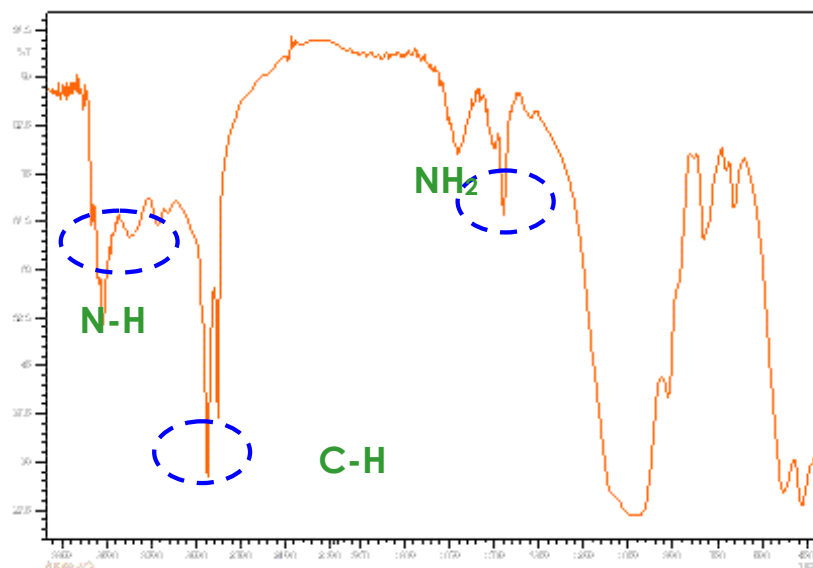
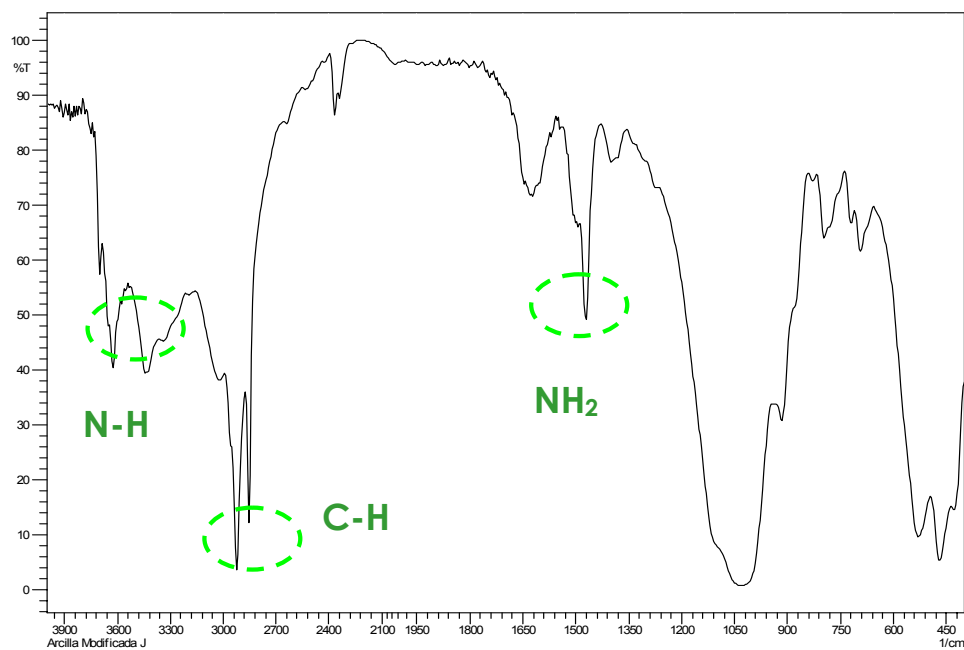


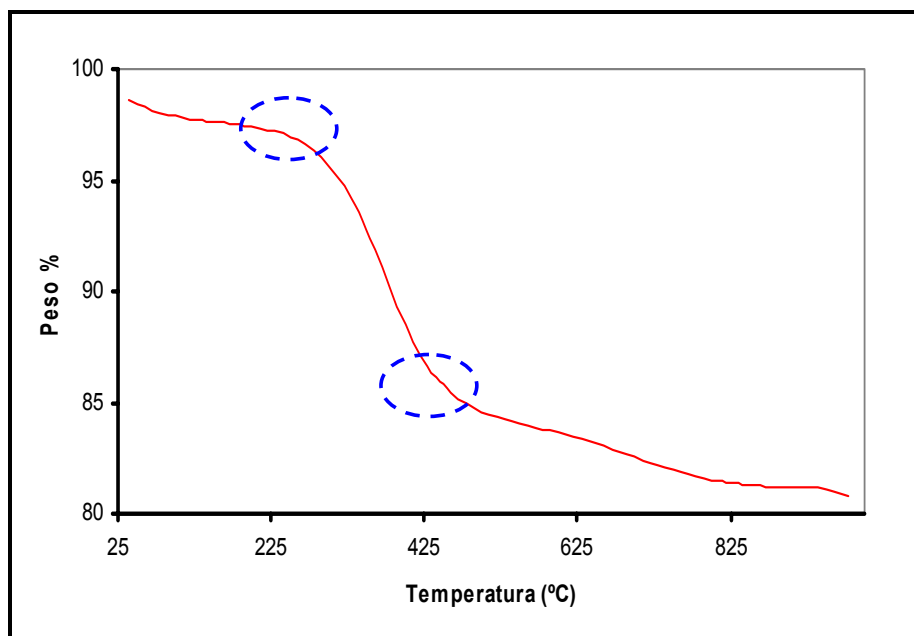
Figura 19. Espectro infrarrojo de la arcilla modificada con 33% de Hexadecilamina



Como se puede observar, la arcilla modificada muestra nuevos picos aproximadamente entre 2800 y 2900 cm^{-1} correspondientes a los enlaces C-H. Las bandas entre 3300 y 3500 representan los enlaces N-H, y a 1500 cm^{-1} enlaces NH_2 , característicos de una sal de amonio. [38]

5.2.3. Análisis Termogravimétrico de la arcilla modificada. En la Figura 20 se presenta el análisis termogravimétrico de la arcilla modificada con una solución al 33% de hexacidelamina. Se observa a 225 $^{\circ}\text{C}$ aproximadamente, el inicio de una pérdida de peso significativa, cerca del 10%, el cual termina a más o menos 430 $^{\circ}\text{C}$. El constituyente orgánico de la bentonita se descompone entre los 200-400 $^{\circ}\text{C}$, y la pérdida en peso total de la organobentonita por calentamiento hasta 700 $^{\circ}\text{C}$ es aproximadamente del 20%.

Figura 20. Termogravimetría (TGA) de la arcilla modificada



5.2.4 Capacidad de Intercambio catiónico (CIC)

El valor de CIC obtenido fue de 20meq/100g, un 44.45% menor que el presente en la arcilla natural o sin modificar, disminución que puede ser consecuencia de la poca cantidad de iones intercambiables presentes en la arcilla al ser desplazados por la molécula orgánica. [32]

5.2.5 Evaluación de la modificación orgánica de la arcilla mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Con el objeto de corroborar los cambios tanto químicos como morfológicos producidos en la arcilla por el tratamiento de modificación, se llevó a cabo el siguiente análisis, mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), acoplada a un EDX.

Como se observa en la Figura 21, las micrografías de la arcilla natural presentan la morfología típica del filosilicato, mostrando una estructura laminar ordenada en forma de láminas casi paralelas, muy cercanas entre sí. El análisis químico mediante EDX que se muestra en la Tabla 14, permitió confirmar la naturaleza esencialmente sódica la bentonita empleada en este trabajo, con una presencia importante de sustitución potásica en su estructura.

Figura 21. Fotografías de arcilla natural en el microscopio electrónico de transmisión (TEM)

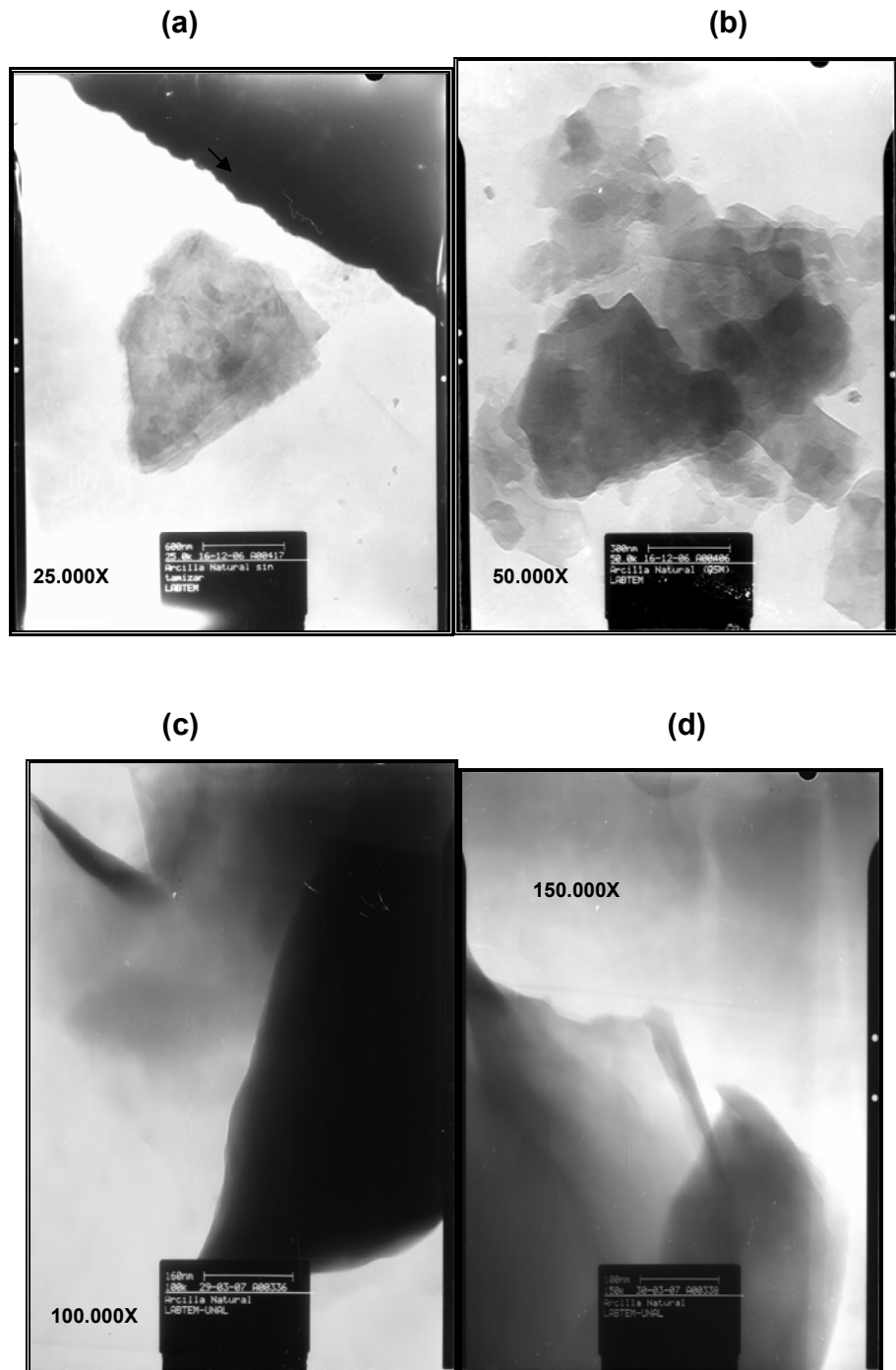
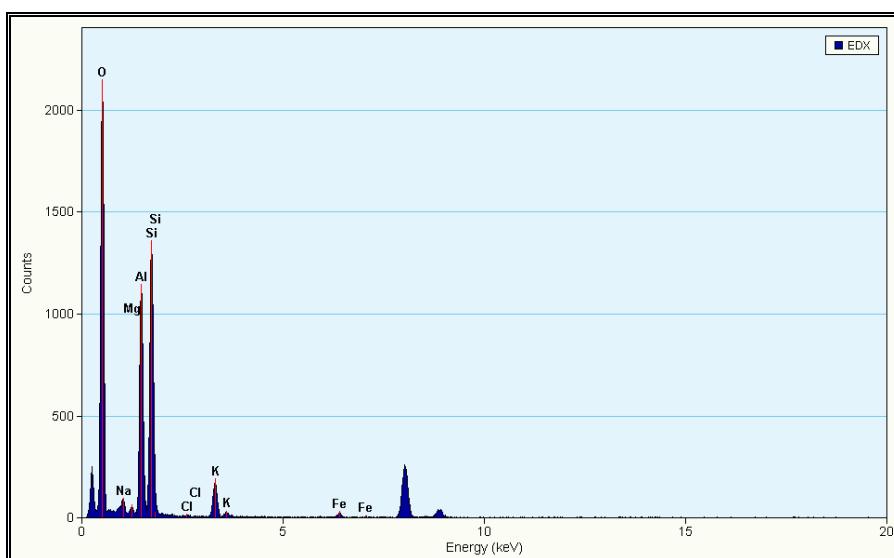


Tabla 14. Análisis químico de la arcilla natural

Elemento	% peso	% atómico	% incertidumbre
O	50.360	64.171	0.524
Na	0.688	0.610	0.049
Mg	0.073	0.061	0.025
Al	19.765	14.934	0.240
Si	24.933	18.099	0.257
Cl	0.020	0.012	0.016
K	3.786	1.974	0.107
Fe	0.369	0.135	0.041

Así mismo, como se evidencia en el difractograma EDX de la arcilla natural (Figura 22) existe presencia sustitucional de Mg, cuyo pico se encuentra prácticamente superpuesto al del Aluminio. Las demás señales presentes en el espectro, corresponden como es lógico, a los elementos constituyentes de la estructura de la arcilla: Si, Al y O.

Figura 22. Difractograma de EDX de la arcilla natural



Ahora bien, en las Figuras 23 y 24, así como en la tabla 15 se observan los resultados morfológicos y químicos por EDX respectivamente, de la arcilla modificada con hexadecilamina. A pesar que las imágenes obtenidas con el microscopio no son muy claras, es evidente un desplazamiento de las láminas que constituyen la arcilla.

Figura 23. Micrografías de la arcilla modificada

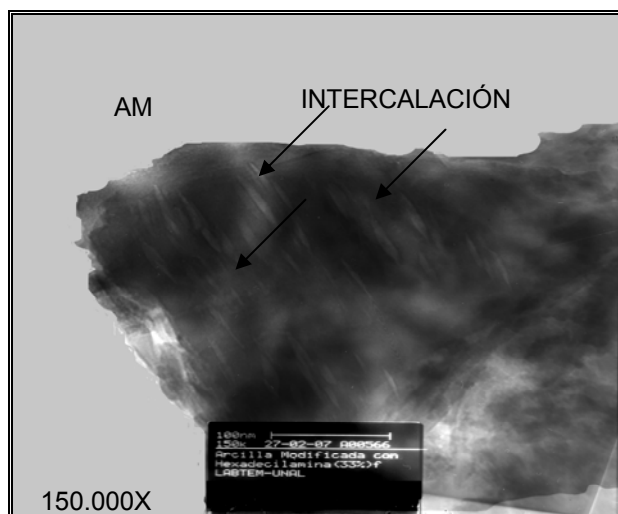


Figura 24. Difracto-grama de la arcilla tratada con Hexadecilamina (HDA)

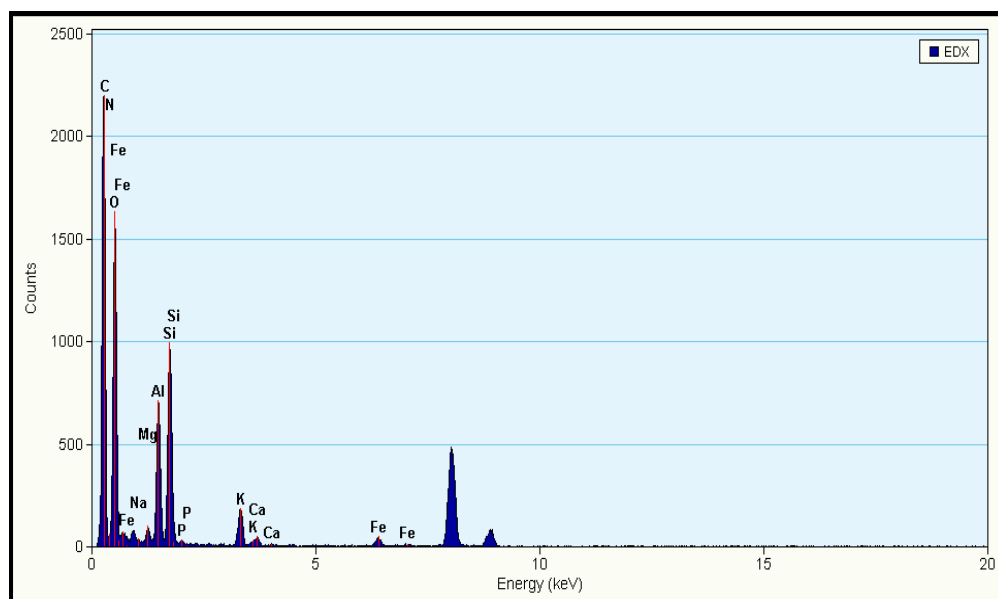


Tabla 15. Análisis químico de la arcilla tratada con Hexadecilamina

ELEMENTO	% PESO	% ATÓMICO	% INCERTIDUMBRE
C	68.321	78.155	0.590
N	0.471	0.462	0.047
O	17.376	14.922	0.169
Na	0.093	0.055	0.010
Mg	0.390	0.220	0.018
Al	4.247	2.162	0.061
Si	6.302	3.083	0.071
P	0.132	0.058	0.011
K	1.770	0.622	0.036
Ca	0.369	0.126	0.018
Fe	0.523	0.128	0.023

El análisis por EDX, realizado en espacio interlaminar, permitió establecer que existe la presencia de carbono y nitrógeno, elementos que no estaban presente en la bentonita original y que por lo tanto estos, deben ser producto del tratamiento con la Hexadecilamina, y corresponde al ingreso de este reactivo en el espacio interlaminar de la arcilla. Los picos correspondientes a estos elementos fueron también detectados mediante EDX, y permiten entonces corroborar las observaciones realizadas espectroscopía de infrarrojo

5.3 PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO

Al respecto se presentan los resultados de la experimentación que se realizó para obtener el material compuesto a partir de PET virgen y reciclado, empleando como

refuerzo arcilla orgánicamente modificada, con el fin de comparar, también se elaboraron mezclas de polímero con arcilla sin modificar.

5.3.1 Caracterización del material polimérico. En la tabla 16 se presentan los resultados de algunas propiedades del polímero de PET reciclado de la resina virgen empleados en este trabajo.

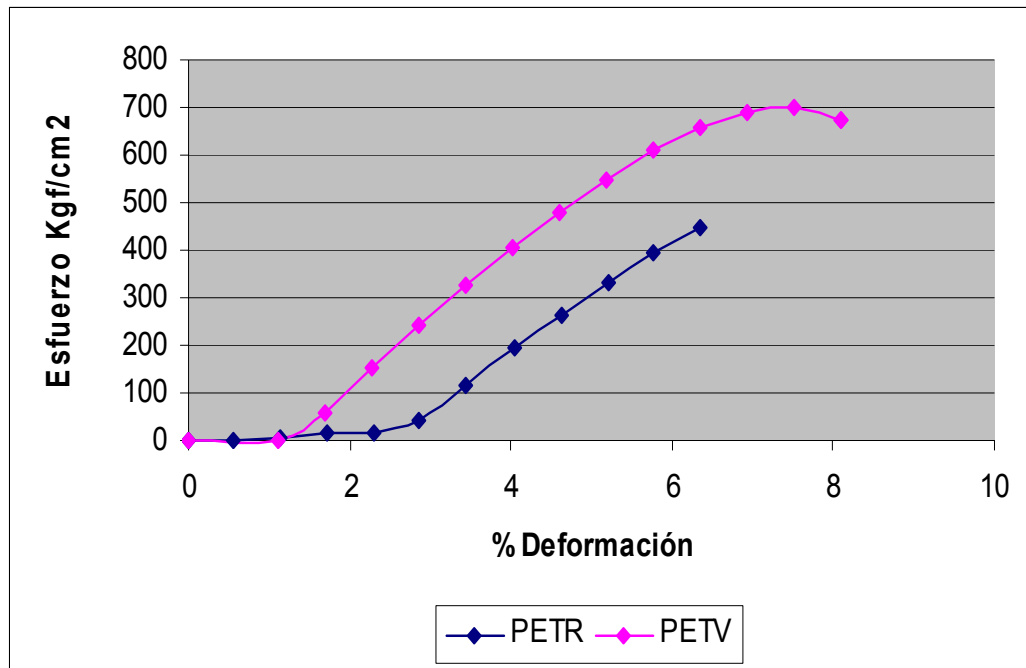
Como se puede observar no hay una diferencia significativa en cuanto a dureza, viscosidad en caliente, índice de fluidez y densidad en frío.

Tabla 16. Propiedades de PET reciclado y virgen

Material	Dureza (Shore tipoD)	Viscosidad en caliente (Pa.s)	Índice de Fluidez (g/10min)	Densidad en frío (g/cc)
PET Virgen	70	1027	30,28	1,33
PET Reciclado	70	1025	30,55	1,32

5.3.2. Resistencia mecánica a la tracción. En la siguiente figura 25 se muestra la resistencia a la tensión del PET virgen y reciclado y en la tabla 17 se presentan los datos más relevantes del ensayo.

Figura 25. Curva de tracción del PET reciclado y virgen (Esfuerzo vs % Deformación)



PETR=PET reciclado.

PETV=PET virgen

Tabla 17. Evaluación del ensayo en tracción para el PET virgen y reciclado

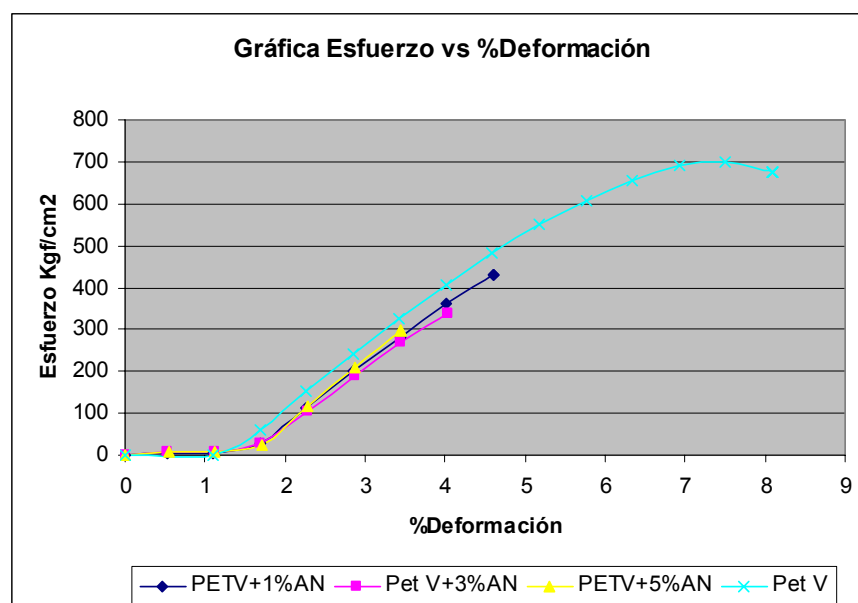
PET	Módulo Elástico (Kgf/mm ²)	Máxima Carga (Kgf)	Máximo Desplazamiento (mm)	Esfuerzo Máximo (Kgf/cm ²)	Máxima Deformación (%)
Virgen	156,48	84,13	2,68	701,16	7,50
Reciclado	127,09	53,93	2,27	449,47	6,36

De acuerdo con los datos compilados en la tabla 17 y en la Figura 25 de Esfuerzo vs %Deformación, los valores obtenidos de la resina de PET virgen y PET reciclado oscilan entre 449 y 701 Kg/cm² de esfuerzo máximo del material, valores acordes con los encontrados en la literatura y en la investigación de Barón [22] Se observa una disminución en las propiedades mecánicas del material reciclado, como por ejemplo un decrecimiento cercano al 36% del esfuerzo

En la figuras 26 y 27 se observan los resultados de las pruebas de tracción de los materiales elaborados a partir de la mezcla de PET virgen y arcilla natural (ASM), arcilla modificada (AM) modificada con soluciones de hexadecilamina, con porcentajes del 1%, 3% y 5% en peso.

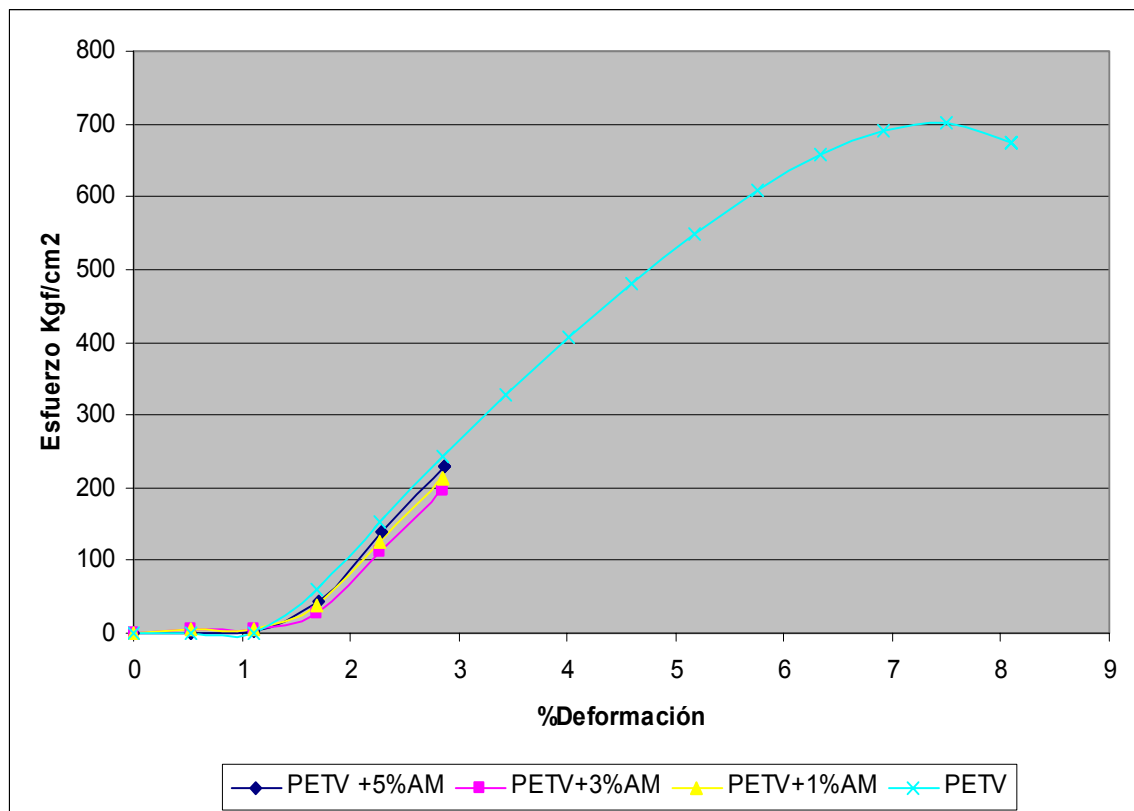
Además en la tabla 18 se muestra las propiedades mecánicas de los materiales compuestos de PET virgen (PETV) con arcilla modificada (AM) y natural (ASM) a los mismos porcentajes.

Figura 26. Curvas esfuerzo vs % de Deformación del PET Virgen con arcilla natural (AN) al 1%, al 3% y al 5% en peso



Como se observa en la Figura 26, existe una disminución en las propiedades mecánicas del material polimérico virgen a medida que se agregó arcilla natural. Los resultados muestran una disminución aproximada del 57.5% de la resistencia máxima con respecto al material base cuando se le agrega un 5% de arcilla natural así como una reducción cercana al 60% aproximadamente en el porcentaje de deformación.

Figura 27. Curvas Esfuerzo vs % Deformación del PET Virgen con arcilla modificada (AM) al 1%, al 3% y al 5%.



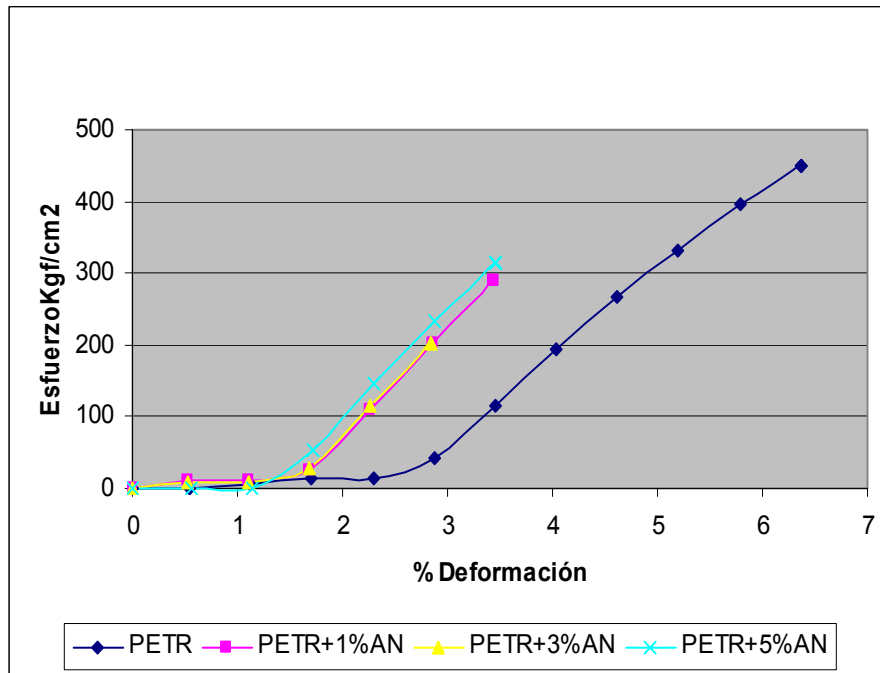
En la figura 27 se observa que al aumentar la cantidad de arcilla modificada hasta un (5%), el módulo elástico tiende a aumentar y por tanto también la rigidez del material.

Tabla 18. Propiedades mecánicas de los materiales compuestos que poseen matriz de PET virgen con diferentes porcentajes de Arcilla Modificada y Arcilla Natural

Material	Módulo Elástico (kgf /mm²)	Máxima Carga (kgf)	Máximo Desplazamiento (mm)	Esfuerzo Máximo (kgf/cm²)	Máxima Deformación (%)
PV	156,486	84,139	2,687	701,161	7,506
PV+1%AN	150,600	51,754	1,647	431,282	4,600
PV+3%AN	140,133	40,690	1,442	339,082	4,028
PV+5%AN	156,321	35,712	1,236	297,603	3,453
PV+1%AM	148,643	25,487	1,021	212,388	2,852
PV+3%AM	145,057	23,590	1,021	196,587	2,852
PV+5%AM	157,776	27,574	1,025	229,781	2,863

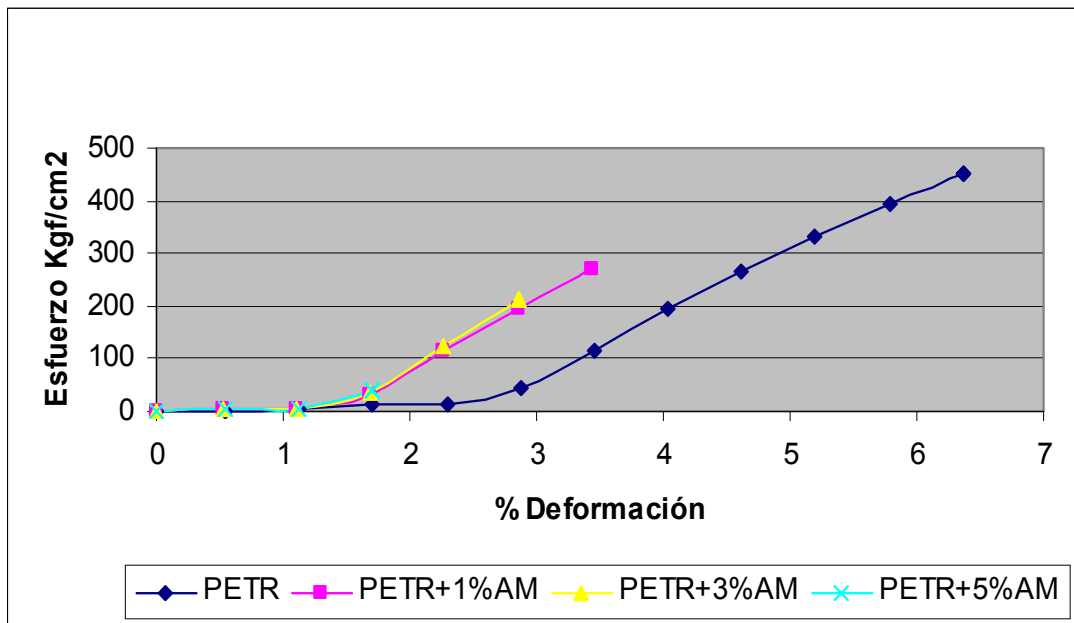
En las gráficas de las figuras 28 y 29 se observa la variación de la deformación unitaria que puede sufrir el material reciclado, al adicionarle arcilla natural o modificada con Hexadecilamina, en porcentajes del 1%, 3% y 5% en peso. En la tabla 19 se presentan las curvas esfuerzo-deformación de los materiales compuestos de PET reciclado (PETR) con arcilla modificada (AM) y natural (ASM) a los mismos porcentajes de arcilla.

Figura 28. Curvas Esfuerzo vs % de Deformación del material compuesto de PET reciclado más arcilla natural (AN) al 1%, al 3% y al 5% en peso.



Como se puede observar, existe en general un deterioro en las propiedades mecánicas en tracción del material compuesto a medida que se aumenta el porcentaje de arcilla natural adicionada, posible consecuencia del procedimiento de mezclado en seco, que no logró homogenizar la mezcla de manera eficiente, caso similar ocurrido con otro tipos de resina investigado por Zhue y sus colaboradores [28]

Figura 29. Curvas esfuerzo vs % Deformación del PET Reciclado con arcilla modificada (AM) al 1%, al 3% y al 5%.



En la figura 29 se muestra que en la medida que se agrega más arcilla modificada con Hexadecilamina el módulo elástico aumenta.

Tabla 19. Propiedades mecánicas en tracción de los materiales compuestos con matriz de PET reciclado y diferentes porcentajes de Arcilla Modificada y Arcilla Natural.

COMPUESTO	Módulo Elástico (Kgf/mm²)	Máxima Carga (Kgf)	Máximo Desplazamiento (mm)	Esfuerzo Máximo (Kgf/cm²)	Máxima Deformación (%)
PR	127.09	53,94	2,28	449,47	6,36
PR1ASM	151.35	34,86	1,23	290,51	2,43
PR3ASM	152.91	30.42	1,02	203,46	2,85
PR5ASM	152.25	20.54	1,24	194.56	2,42
PR1AM33H	145.25	32,42	1,23	270,17	2,43
PR3AM33H	155.34	25,54	1,02	212,87	1,85
PR5AM33H	157.35	4,55	0,61	37,95	0,69

5.3.3 Resistencia al Desgaste. En la Tabla 20 se presentan los resultados de las pruebas de desgaste, expresados como índices de Taber, para las dos presentaciones de polímero ensayado (PET Virgen y PET Reciclado).

Tabla 20. Índices de Taber para PET virgen y PET reciclado

PET	INDICE DE TABER 2000 Ciclos
Reciclado	6,97
Virgen	5,56

Como se puede observar, se encontró un valor de índice de Taber cercano a un 20% menor para el PET Virgen que para el PET Reciclado, lo cual indica que el primero posee una mayor resistencia al desgaste.

En las siguientes tablas (21 y 22) se muestran los valores de índices de Taber para los compuestos de PET virgen y PET reciclado con las proporciones antes mencionadas de arcilla modificada (AM) y arcilla sin modificar (ASM), respectivamente

Tabla 21. Índices de Taber para compuestos con matriz de PET virgen

Compuesto	Indice de Taber	Indice de Taber
	2000 Ciclos	8000 Ciclos
PET V	5,56	4,14
PET V+1%AN	6,19	5,38
PET V+3%AN	8,22	6,13
PET V+5%AN	9,34	7,02
PET V+1%AM	6,53	7,06
PET V+3%AM	12,99	8,03
PET V+5%AM	13,67	8,87

Tabla 22. Índices de Taber para compuestos que tienen matriz de PET reciclado.

Compuesto	Indice de Taber	Indice de Taber
	2000 Ciclos	8000 Ciclos
PET R	6,97	3,44
PET R+1%AN	8,52	5,96
PET R+3%AN	11,47	8,15
PET R+5%AN	12,99	9,72
PET R+1%AM	6,94	6,22
PET R+3%AM	8,77	8,96
PET R+5%AM	11,5	12,47

Según los valores expuestos en las tablas 21 y 22 se observa en general una disminución de la resistencia al desgaste correspondiente a un mayor valor del Índice de Taber como resultado de las adiciones de arcilla de refuerzo. Este comportamiento es independiente tanto del número de ciclos, como del polímero de partida (virgen y reciclado)

5.3.4 Propiedades Físicas y térmicas del material compuesto cuya matriz es el PET. En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos del material compuesto, en cuanto a su dureza, densidad en frío y en caliente, viscosidad en caliente e índice de fluidez.

Tabla 23. Propiedades del material compuesto de resina virgen, reciclada + arcilla natural, y + arcilla modificada

Material	Dureza (Shore tipo D)	Viscosidad en caliente (Pa.s)	Indice de Fluidez (g/10min)	Densidad en frío (g/cc)
PET V	70	1027	30,28	1,33
PET V +1% AN	72	787,7	42,50	1,35
PET V +3% AN	73	670,6	47,68	1,36
PET V+ 5% AN	75	657,8	51,60	1,38
PET V +1% AM	76	609,3	50,75	1,34
PET V +3% AM	76	582,5	61,56	1,36
PET V+ 5% AM	77	505,0	63,85	1,39
PET R	70	1025	30,55	1,32
PET R +1% AN	70	696,0	41,77	1,33
PET R +3% AN	72	673,4	44,22	1,40
PET R+ 5% AN	73	574,9	53,35	1,50
PET R +1% AM	75	588,3	33,40	1,35
PET R +3% AM	76	572,7	52,79	1,38
PET R+ 5% AM	77	502,3	60,91	1,41

PET R: PET reciclado **PET V=** PET virgen **AN=** Arcilla natural

AM= Arcilla modificada con 33% en peso de Hexadecilamina

En la tabla 23 se observa que para materiales compuestos de PET virgen o de PET reciclado, la dureza tiende a aumentar conforme aumenta la composición de arcilla modificada en la mezcla; esto podría presumir que los materiales sean resistentes a las deformaciones locales;) con relación a la viscosidad y densidad del material se refleja en la

primera una disminución a medida que se adiciona AN o AM, por ende aumentó el índice de fluidez, y en la segunda no hay un cambio significativo en su valor.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). A continuación se muestra el análisis de calorimetría Diferencial de Barrido, aplicado tanto al polímero original (PET virgen y reciclado) como a los materiales compuestos. En el anexo D se consignan todas las curvas DSC de los compuestos elaborados.

Figura 30. DSC del PET reciclado

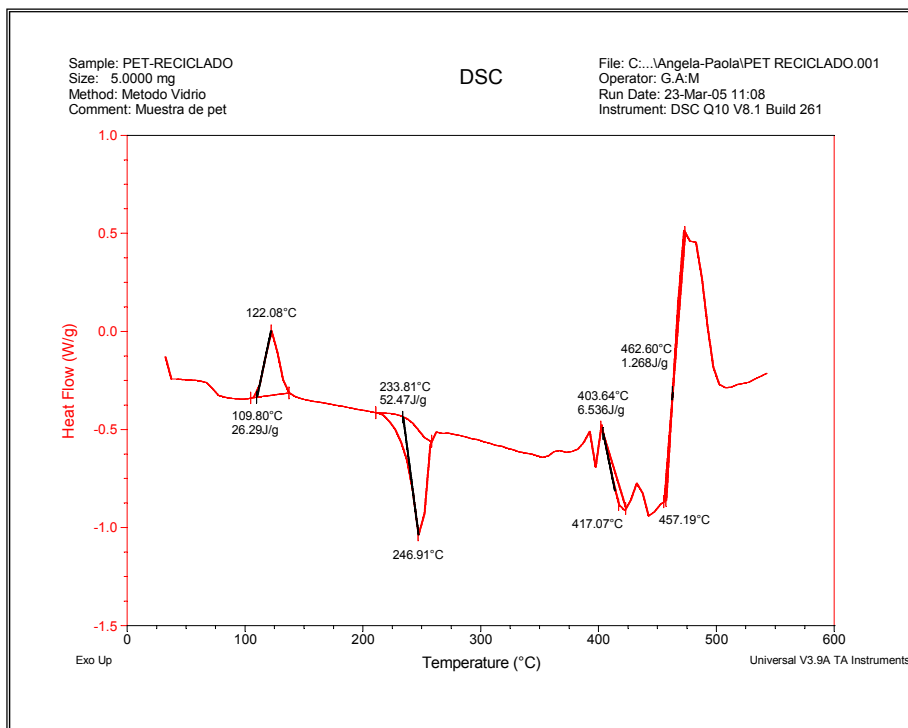


Tabla 24. Resultados DSC para compuestos de PET Reciclado

Material	Temperatura de fusión (°C)	Temperatura de transición vítrea (°C)
PET R	246,10	76,00
PET R + 1% AN	248,75	71,29
PET R + 3% AN	249,47	71,16
PET R + 5% AN	248,56	71,12
PET R + 1% AM	248,26	70,80
PET R + 3% AM	248,86	68,42
PET R + 5% AM	248,05	65,60

Tabla 25. Resultados DSC para compuestos de PET Virgen

Material	Temperatura de fusión (°C)	Temperatura de transición vítrea (°C)
PET V	247,00	73,00
PET V + 1% AN	248,53	71,90
PET V + 3% AN	249,26	71,83
PET V + 5% AN	249,04	71,58
PET V + 1% AM	248,79	71,34
PET V + 3% AM	249,71	70,25
PET V + 5% AM	250,21	67,77

5.3.5 Termogravimetría (TGA) del material compuesto. En las figura 31, 32, 33 y 34 se presentan los termogramas correspondientes al material compuesto conformado por PET (reciclado o virgen) como matriz, y material de refuerzo al

1%, 3% y 5% de arcilla (modificada (AM) o arcilla natural (AN)) porcentajes en peso.

Figura 31 Curvas de TGA de materiales compuestos de PET reciclado y arcilla sin modificar

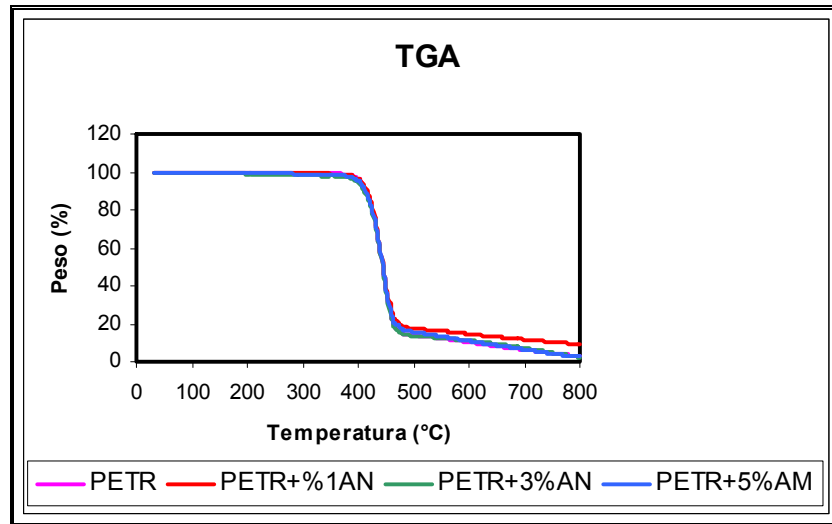


Figura 32 Curvas de TGA de materiales compuestos de PET reciclado y arcilla modificada

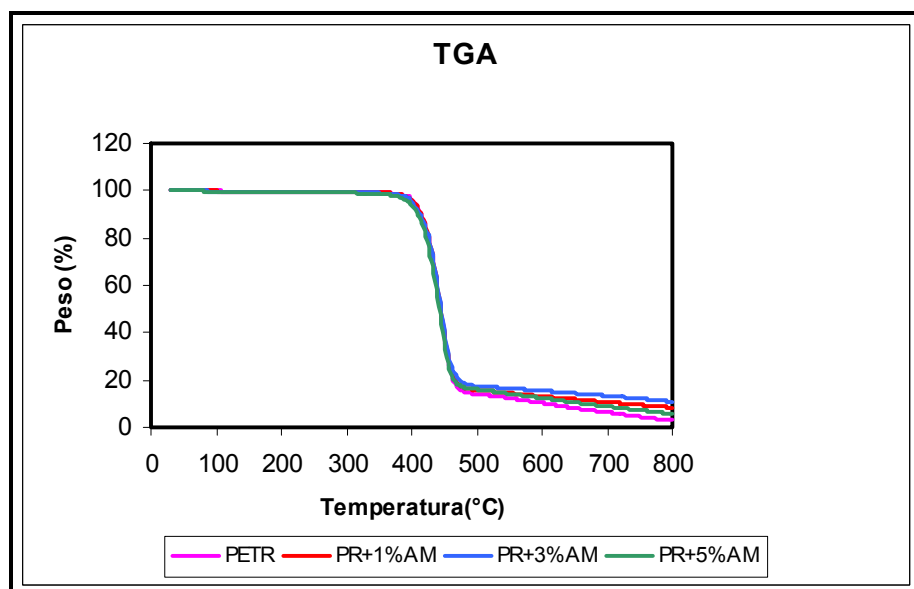


Figura 33 Curvas de TGA de materiales compuestos de PET virgen con arcilla sin modificar

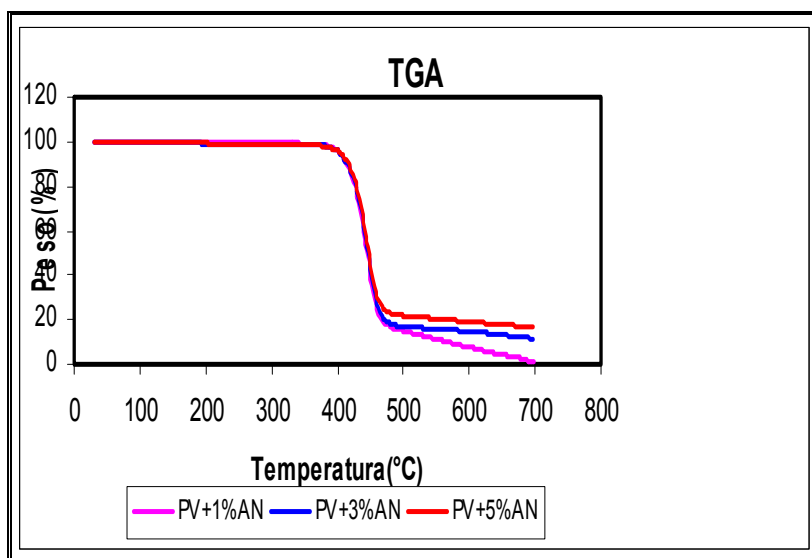
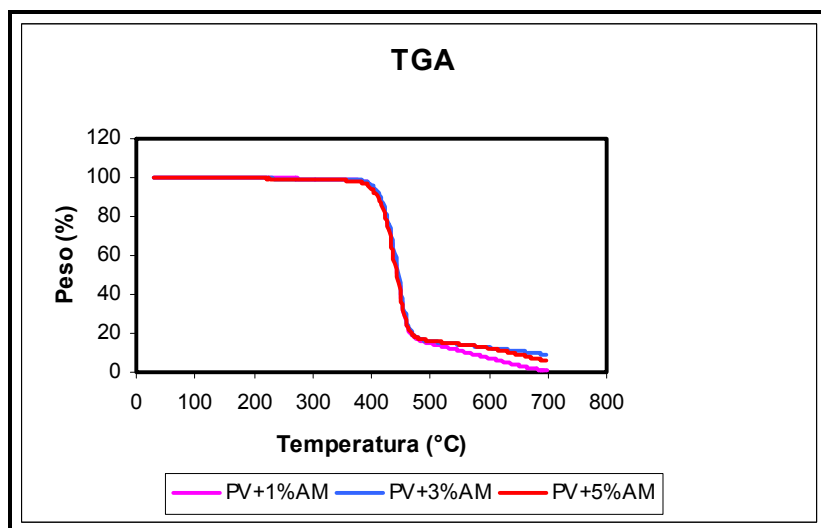


Figura 34 Curvas de TGA de materiales compuestos de PET virgen y arcilla modificada

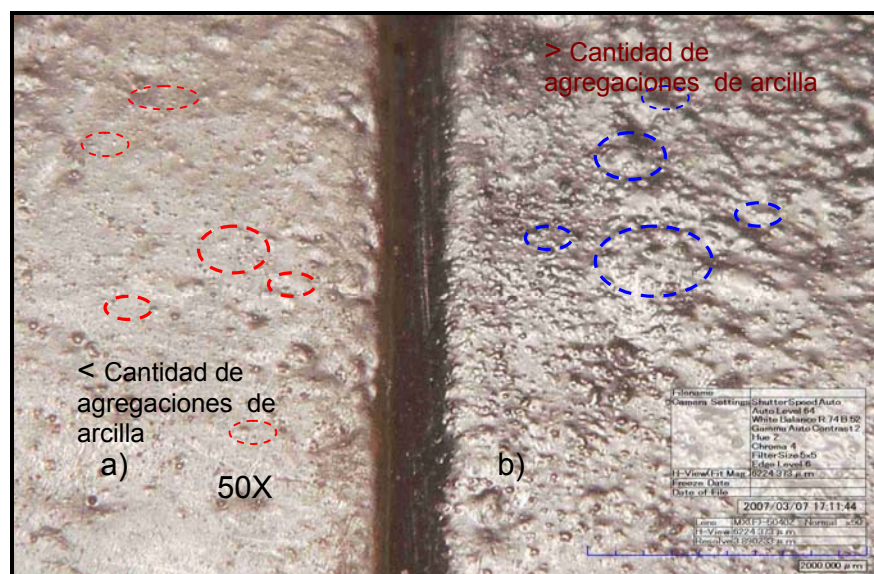


Como se puede observar en los termogramas, la temperatura de descomposición de los diferentes materiales compuestos no presenta una variación significativa

con respecto al PET virgen o reciclado. Esto se traduce en que el material de refuerzo no modifica la estabilidad térmica del material, posiblemente debido a la cantidad de arcilla modificada contenida en los compuestos es muy baja.

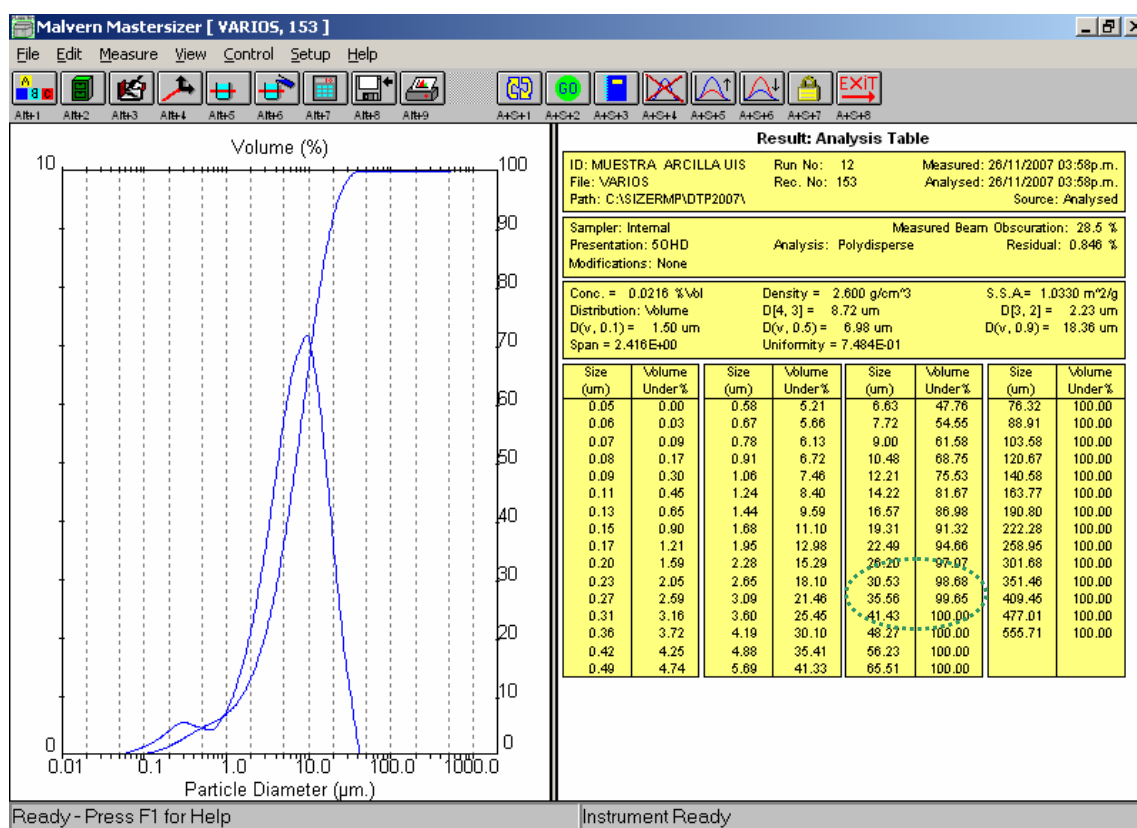
5.3.6. Morfología y características superficiales de los materiales de PET-organoarcilla En las siguientes figuras 35 y 36, se observan fotografías tomadas a 50X al material compuesto de PET Reciclado y PET virgen con arcilla modificada y natural

Figura 35 Compuesto de PET reciclado con arcilla modificada (a) y con arcilla natural (b).



En la figura 37 se observa que el análisis indica tamaños de partícula menores a 35.56 μm , lo cual según García y colaboradores [26] con tamaños de refuerzo pequeños abre la posibilidad de obtener mejoras en los materiales compuesto, porque son muy pequeños para actuar como puntos de esfuerzos.

Figura 37. Análisis granulométrico



De acuerdo con este procedimiento fueron también sometidos a ensayos de tracción y dureza para evaluar su comportamiento mecánico.

-El polímero de PET fue mezclado directamente en una extrusora³, (con un calentamiento anterior a 120⁰C durante 2 horas, luego se procedió con la

³ Extrusora propiedad de la Escuela de Ing. Química UIS.

metodología desarrollada en esta investigación para realizar nuevamente probetas para ensayos a tracción, y determinación de dureza.

5.4.1 Ensayo a tracción de material compuesto PET- arcilla. En las figuras 38, 39, 40 y 41 se muestran las curvas de esfuerzo vs %deformación de los compuestos de PET Reciclado /Virgen con AN/AM

Figura 38 Gráfica Esfuerzo vs %Deformación del compuesto formado por PET Reciclado y Arcilla Natural

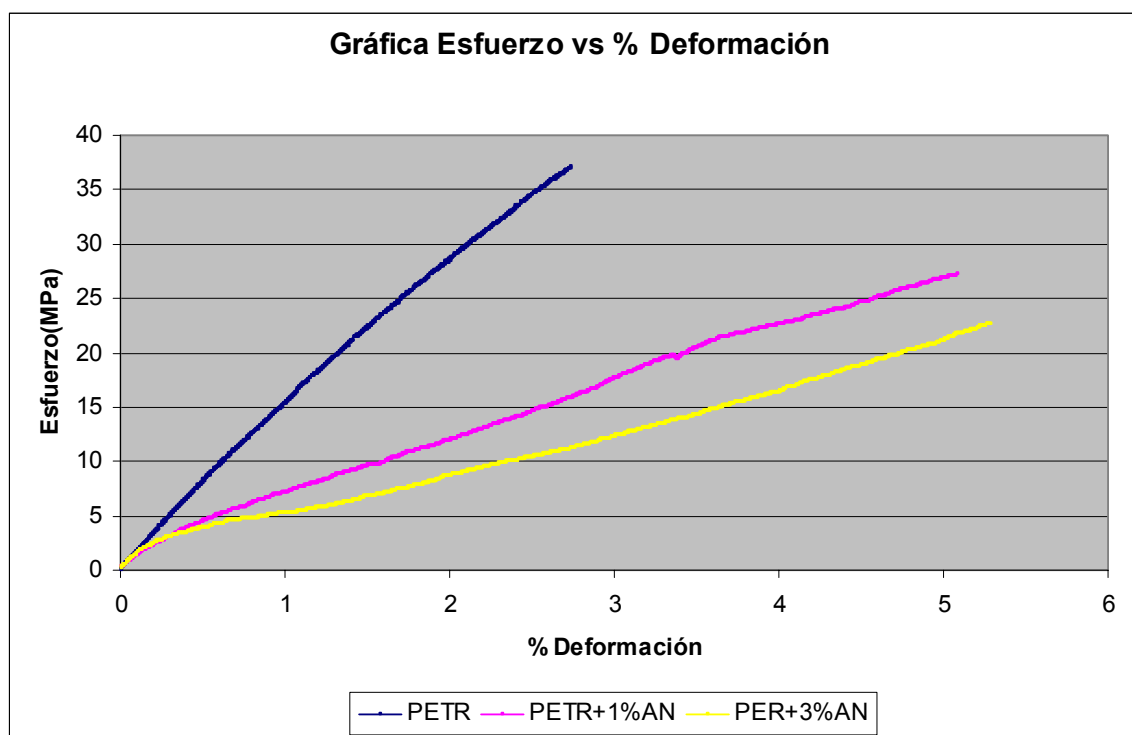
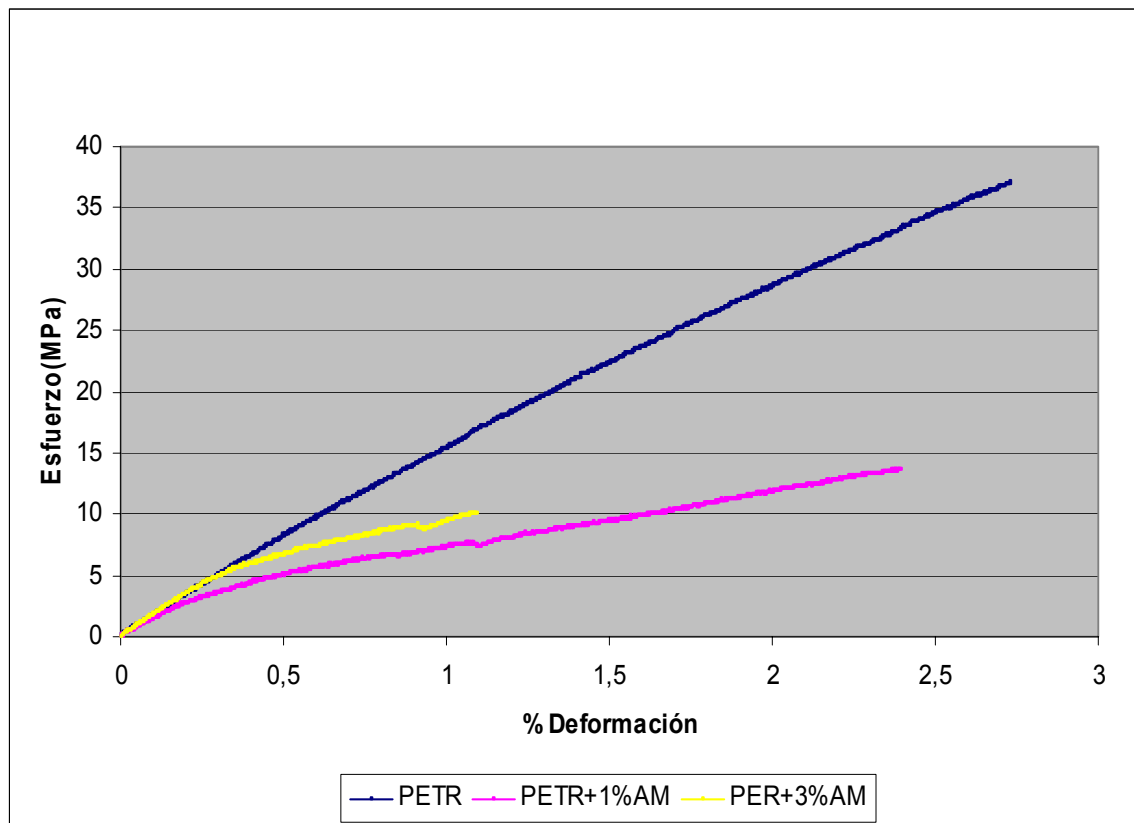


Figura 39 Gráfica Esfuerzo vs %Deformación del compuesto formado por PET Reciclado y Arcilla Modificada



En las figuras 38 y 39 se observa que con PETR más arcilla no se alcanza a igualar los valores de esfuerzo del material base.

Figura 40. Gráfica esfuerzo %Deformación del compuesto formado por PET Virgen y Arcilla Modificada

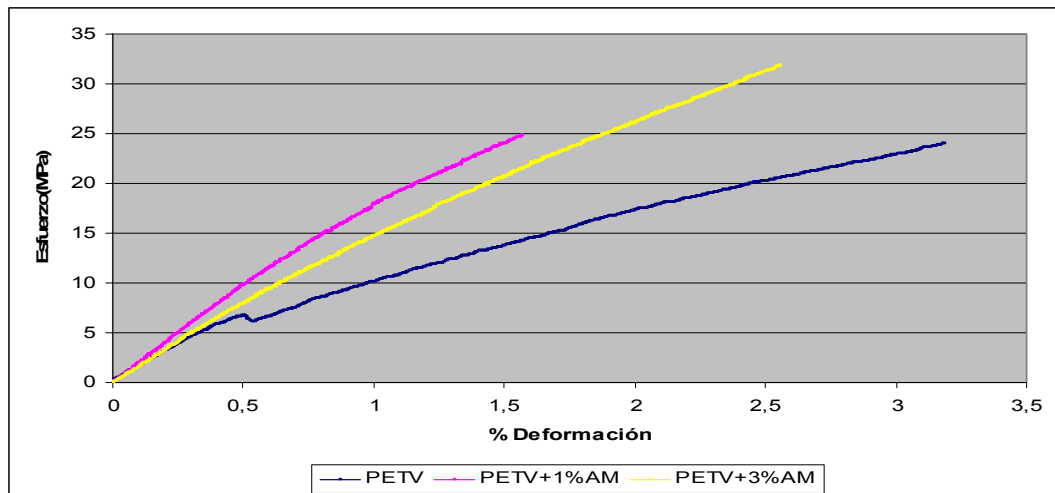
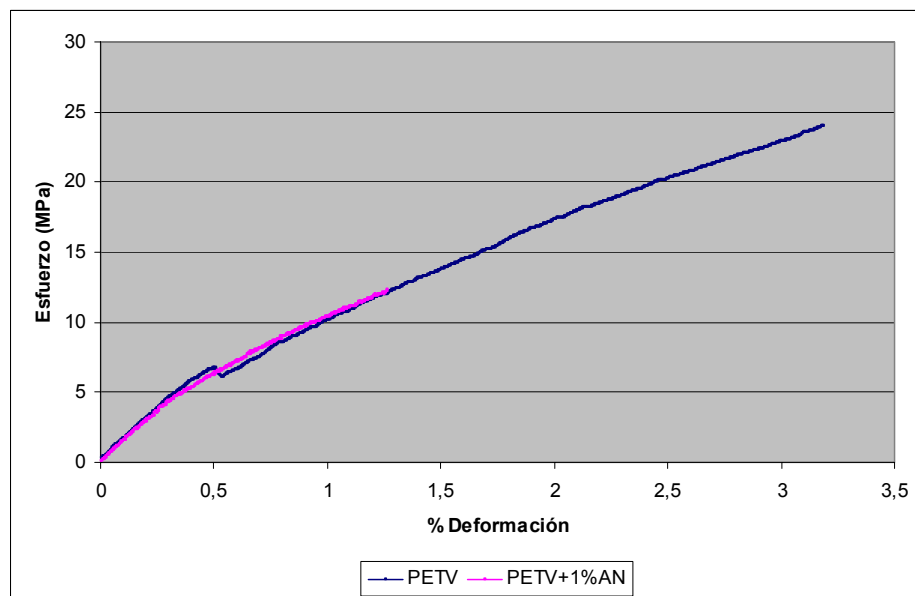


Figura 41. Gráfica Esfuerzo vs %Deformación del compuesto formado por PET Virgen y Arcilla natural



En la figura 40 se observó que los materiales de PET con AM son más rígidos que el material base y el compuesto con 3% de AM, posee un valor de esfuerzo

máximo superior al polímero virgen en 32%(Tabla 26) .En este caso si es posible que la arcilla haya mejorado la compatibilidad con el polímero. Lo cual no ocurrió con el PETV más arcilla natural

De las gráficas anteriores se procedió a extraer el máximo esfuerzo y % de deformación para cada uno de los compuestos, se comparan en la tabla 26 y 27 con compuestos de igual composición, pero sin haber sido mezclados en la extrusora de manera previa.

Tabla 26. Valores de esfuerzo y % deformación máxima para compuestos con diferente proceso de obtención.

Material	Material no extruído		Material extruído	
	Esfuerzo Máximo (MPa)	Máxima Deformación (%)	Esfuerzo Máximo (MPa)	Máxima Deformación (%)
PR	44,09	5,34	37,09	2,73
PR +1% AN	28,49	2,43	22,67	5,28
PR +3% AN	19,96	2,85	27,19	5,08
PR +1% AM	26,50	2,42	13,61	2,39
PR +3% AM	20,88	1,85	10,11	1,08

Tabla 27. Valores de Esfuerzo y % Deformación máxima para compuestos con diferente proceso de obtención

Material	Material no extruído		Material extruído	
	Esfuerzo Máximo (MPa)	Máxima Deformación (%)	Esfuerzo Máximo (MPa)	Máxima Deformación (%)
PV	68,784	6,47	24.018	3,184
PV+1%AN	42,308	3,09	12.271	1,259
PV+1%AM	20,835	1,35	24,787	1,564
PV+3%AM	19,285	1,36	31,837	2,553

Según la tabla 27 se evidencia un aumento del esfuerzo máximo en compuestos con arcilla modificada,

Tabla 28. Comparación de dureza Shore tipo D de material sin extruír o extruídos antes del proceso de elaboración de probetas.

Material	Dureza (Shore tipo D) (Material sin extruír)	Dureza (Shore tipo D) (Material extruído)
PV	70	74
PV +1% AN	72	75
PV +3% AN	73	76
PV +1% AM	76	76
PV +3% AM	76	78
PR	70	72
PR +1% AN	70	78
PR +3% AN	72	72
PR +1% AM	75	75
PR +3% AM	76	79

En la tabla 28 se observa un aumento relativo en la dureza de los compuestos que previamente fueron extruídos. Esto ocurre al parecer hay mayor homogeneidad en la mezcla disminuyendo la existencia de zonas blandas.

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Con base en los resultados obtenidos, a continuación se presenta una discusión de los mismos con el fin de analizar los aspectos relacionados con la obtención del material compuesto a partir de PET y refuerzo de órgano-arcilla.

6.1. EFECTOS DE LA MODIFICACIÓN DE LA BENTONITA CON SOLUCIONES DE HEXADECILAMINA

Con base en los resultados obtenidos mediante el análisis por Difracción de Rayos X, el tratamiento con Hexadecilamina condujo a un incremento en la distancia interlaminar. Este incremento correspondió a más de un 100%, pasando de aproximadamente 15,24 Å en la bentonita natural hasta 31.44 Å al ser modificada con una solución de Hexadecilamina al 33% en peso. Estos valores contrastan bien con lo reportado por Zhue y Jie, quienes lograron aumentar el espaciamiento basal desde 12,4 Å hasta 20,6 Å en un tratamiento con Hexadecilamina al 43.2%. El valor más alto de espaciamiento basal logrado en este trabajo puede estar relacionado con las características químicas y/o estructurales de la arcilla de partida, teniendo en cuenta que esto puede influir notablemente en el grado de interacción entre la arcilla y el modificador.

En este trabajo también se observó que al emplear soluciones con una concentración superior del 50%, sólo se logró un aumento marginal en el espaciamiento interlaminar de la arcilla y se consideró que, para los propósitos perseguidos, el espaciamiento logrado con 33% de Hexadecilamina ya era

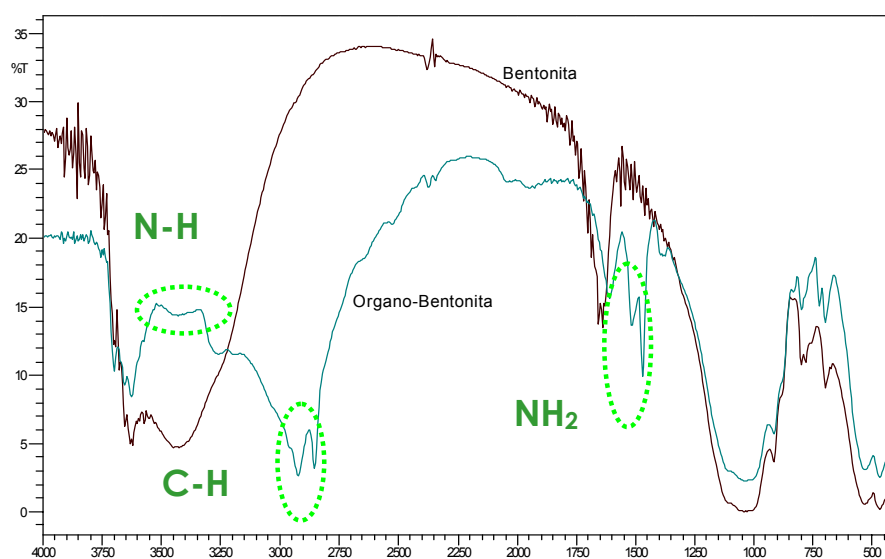
suficiente para lograr la modificación requerida por la integración del refuerzo de arcilla con la matriz de polímero.

Con respecto al mecanismo de interacción entre la arcilla y el reactivo (Hexadecilamina) vale la pena considerar el trabajo publicado por García López, Fernández, Gobernado-Mitre, Merino y Pastor, quienes proponen la existencia de una reacción de intercambio de los cationes que se encuentran entre las láminas de arcilla por cationes modificados, previamente protonados por la adición de ácido clorhídrico.

En este trabajo se llevó a cabo una combinación de diferentes técnicas de análisis tales como DRX, IR, TGA Y TEM-EDX, las cuales permitieron corroborar la efectividad del tratamiento de modificación aplicado y la obtención de organoarcilla apta para su aplicación como refuerzo del material polimérico.

El análisis mediante Espectroscopía de Infrarrojo permitió observar la incorporación de moléculas de Hexadecilamina en sitios específicos de la estructura de la bentonita como se observa en la figura 42.

Figura 42. Espectroscopia de Infrarrojo de la bentonita y la organobentonita

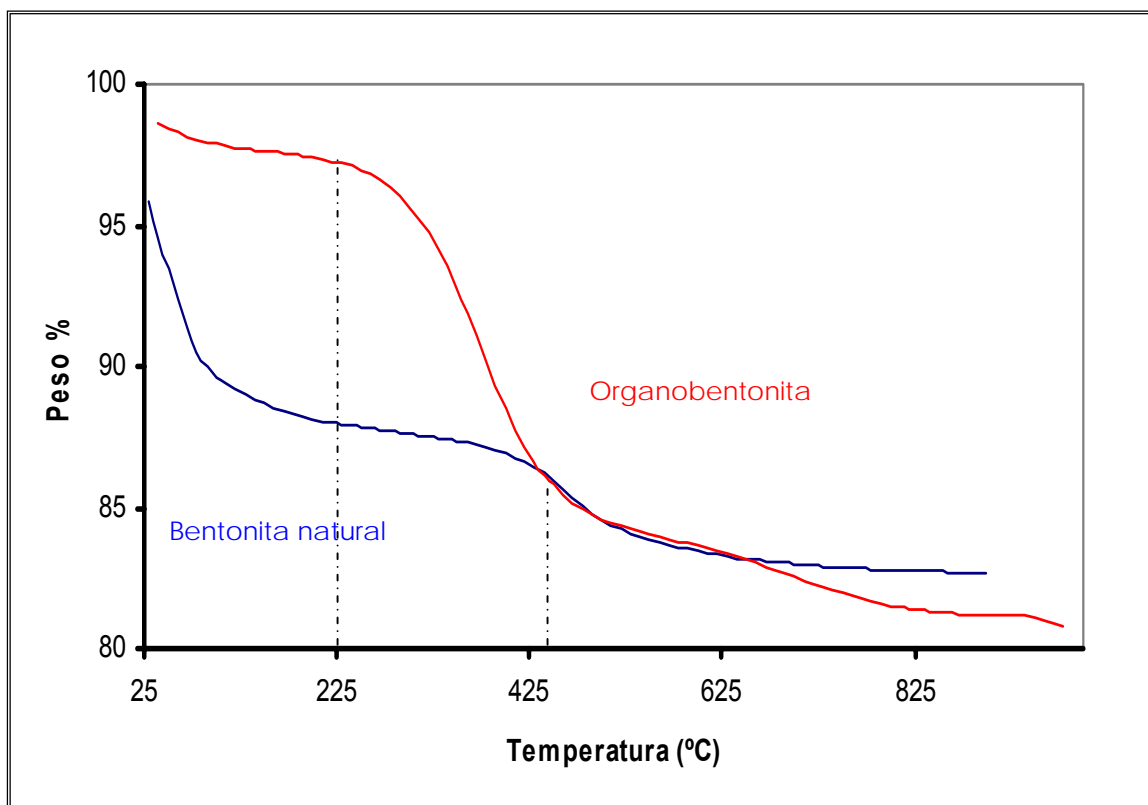


La bentonita natural muestra dos bandas de absorción en 1038 y 1090 cm^{-1} características de una montmorillonita sódica. La organobentonita muestra nuevos picos a 2914 y 2847 cm^{-1} correspondientes a los enlaces C-H. Las bandas entre 3300 y 3500 representan los enlaces N-H, y a 1500 cm^{-1} enlaces NH_2 , característicos de una sal de amonio, estando relacionadas estas bandas con trabajos hechos por Madejová. [31]

Hay una disminución en el tamaño del pico de la organobentonita a una frecuencia de absorción 1600 cm^{-1} , comparada con la bentonita natural, dando un indicio de la reducción del agua interlamina, producto del desplazamiento de las moléculas de agua por parte de la sal orgánica; lo cual hace que la bentonita pase de hidrofílica a organofílica y la haga compatible con la matriz polimérica de PET, con el fin de conseguir un mayor grado de dispersión durante el proceso de mezcla.

Por otra parte, el análisis termogravimétrico (Figura 43) mostró evidencias de una descomposición térmica diferente entre la organoarcilla y la bentonita original.

Figura 43. Superposición de los TGA de la bentonita y la organobentonita



Según Zhue [28] los TGA de montmorillonitas organo –modificadas muestran dos o tres etapas de degradación en un rango de temperatura de 200 a 600 °C, proponiendo que las moléculas orgánicas con peso molecular pequeño salen primero con el calentamiento que las de alto peso molecular relativamente, las cuales pueden quedarse quietas entre los espacios interlaminares hasta que la temperatura sea lo bastante alta para conducir las a su descomposición.

En este trabajo la bentonita natural sin tratamiento presenta una pérdida gradual en peso por calentamiento, la cual comienza a 225°C aproximadamente, y corresponde seguramente a la evaporación de las moléculas de agua superficial e interlaminar, que equivale aproximadamente a un 12.5% de su peso. A una

temperatura cercana a los 425°C empieza la pérdida de agua intrínseca o agua de constitución de la arcilla existiendo por consiguiente una pérdida de peso adicional tal como se observa en la figura 43.

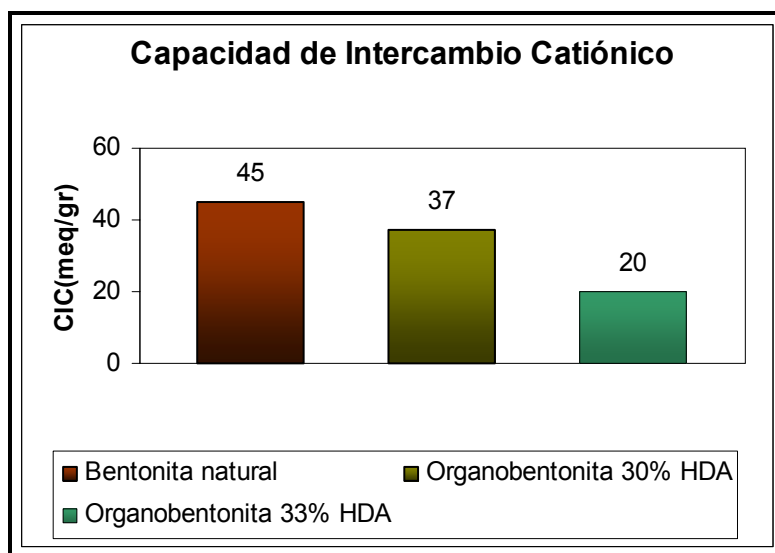
Por otra parte, la organobentonita hasta 225°C solo mostró una pérdida de 2.5% aproximadamente de su peso como consecuencia de la poca cantidad de agua que contiene. Posteriormente, se asume a los 225°C, que comienza la descomposición del componente orgánico Hexadecilamina hasta una temperatura aproximada de 425°C, con una correspondiente pérdida de peso de aproximadamente un 15%.

La capacidad de intercambio catiónico de la arcilla es también una propiedad alterada por el tratamiento de modificación. En la Figura 44 se muestran los resultados obtenidos con la bentonita natural y dos muestras de organobentonita obtenida con 30 y 33% de Hexadecilamina con la solución modificadora.

Como se puede observar, existe una disminución en la CIC por efecto de la modificación, lo cual es de esperarse y puede deberse a la poca facilidad de poder intercambiar la molécula que se encuentra ubicada en los espacios interlaminares. También es importante considerar el elevado tamaño de la molécula de HDA que, unido a hidrofobicidad de la partícula dificultan aún más el proceso de intercambio en el medio acuoso impartido durante el ensayo de CIC.

Las fuerzas que adhieren al HDA con la parte negativa de la arcilla son del mismo tipo que las que sostienen los cationes intercambiables de Na⁺ dentro de la estructura, las cuales son de tipo Vander Waals. En estudios hechos por Lu, X. y Cui, M Song [6], se muestra la posibilidad de modificar con otro tipo de reactivo si se requiere aumentar la CIC, lo cual puede ser útil en otro tipo de aplicación.

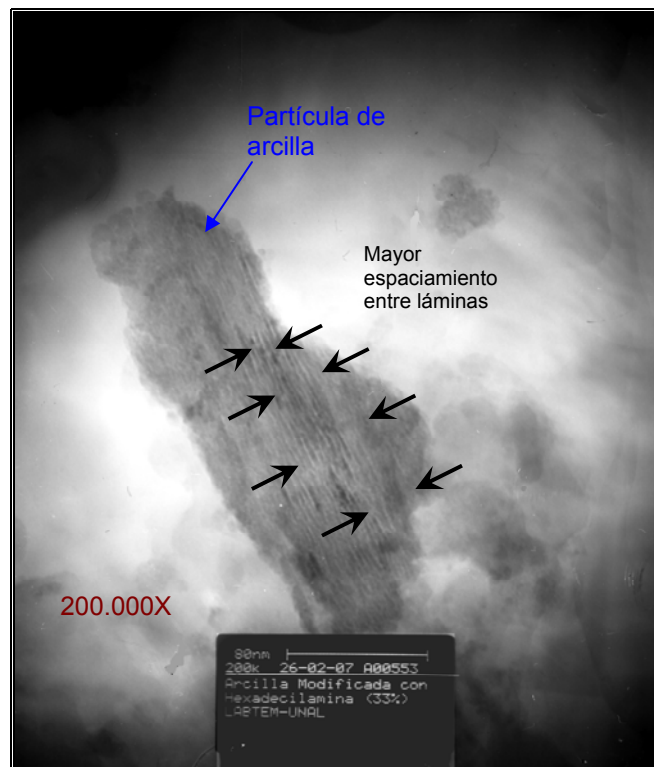
Figura 44. Capacidad de Intercambio catiónico de la bentonita natural y organobentonita



Como se mencionó con anterioridad al presentar los resultados de microscopía electrónica, el tratamiento de modificación produjo una ampliación en el espacio interlaminar.

En la micrografía de la figura 20(b) se observa una separación entre láminas, separación que no se observa en al arcilla natural. En la Figura 45, una micrografía a una mayor cantidad de aumentos, es posible observar más claramente esta separación. En este trabajo, el aumento en la distancia entre láminas, se relacionó con la entrada de la molécula de HDA dentro del espacio interlaminar, lo cual sirvió también para corroborar los resultados del análisis hecho mediante Difracción de Rayos X.

Figura 45. Micrografías obtenidas por microscopía de transmisión (TEM) a 200.000 aumentos, mostrando el espacio interlaminar de intercalación de HDA dentro de la arcilla.



En el análisis químico elemental hecho en el microscopio electrónico (por EDX) y que se presentó en la Tabla 15, se observó una disminución del 86.48% en la cantidad de Na, y también la aparición de nuevos elementos C y N, producto seguramente del tratamiento hecho con HDA.

Resultaría lógico suponer que, de acuerdo con los resultados obtenidos podría ser posible lograr una exfoliación completa de las láminas de montmorillonita, pero eso sería posible siempre y cuando se emplearan soluciones modificadoras de Hexadecilamina con concentraciones superiores al 50% en peso. Esto, no

obstante, no sería atractivo desde el punto de vista práctico del proceso y merecería un trabajo adicional de investigación.

6.2 ANÁLISIS DE LA OBTENCIÓN Y EVALUACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO PET- ARCILLA.

Antes de analizar los resultados obtenidos con el material compuesto, es importante mencionar que se observaron pequeñas diferencias en las características de polímero de PET virgen y reciclado en cuanto comportamiento mecánico, viscosidad en caliente, índice de fluidez (ver Tablas 16, 17), consecuencia del posible calentamiento sucesivo, que ha sufrido el material por el proceso de reciclaje.

Con el fin de elucidar este aspecto, sería muy útil poder cuantificar la variación del peso molecular del material. No obstante, esta medición es muy difícil y estaría por fuera de los alcances de este trabajo. Además, así se lograra un valor numérico, no se conocería el fraccionamiento real de la cadena.

- Según los resultados de densidad para los diferentes materiales compuestos polímero con refuerzo de arcilla preparados, se mantiene en un valor casi constante comparado con el material base original debido, probablemente a los bajos porcentajes de refuerzo adicionados.

- En materiales compuestos con PET virgen o reciclado, la dureza tiende a aumentar conforme aumenta el porcentaje de arcilla adicionada;

-Se observó una ligera disminución de la viscosidad en caliente del compuesto y por ende mayor índice de fluidez, a medida que se agregó mayor cantidad de arcilla natura y arcilla modificada, debido seguramente a la posibilidad que brinda la arcilla de arrastrar o deslizar con mayor facilidad las cadenas del polímero, lo cual se refleja en mayor velocidad a través

del cilindro del plastómetro. Esta tendencia se presentó en el material compuesto de polímero virgen y reciclado. El índice de fluidez, no obstante, es la medición de la viscosidad del material fundido en un solo punto, a una sola temperatura y en condición de muy bajo cizallamiento, y como tal no ofrece una guía confiable para el procesamiento del material. Las Figuras 46 y 47 muestran cómo varía la viscosidad en caliente del PET virgen y reciclado, y los correspondientes materiales compuestos.

Figura 46. Viscosidad en caliente del PET Virgen vs % arcilla (natural / Modificada)

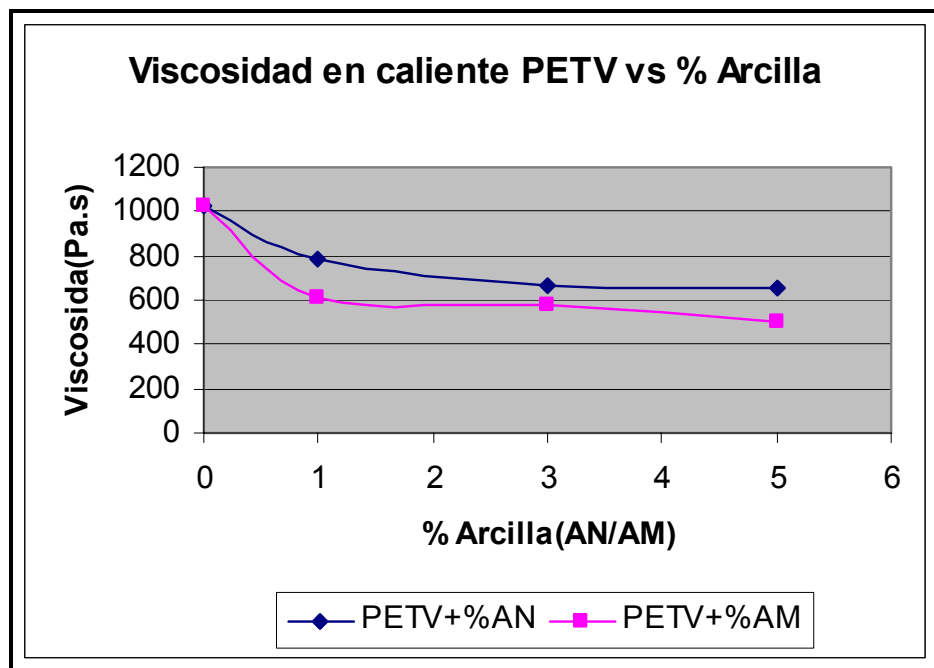
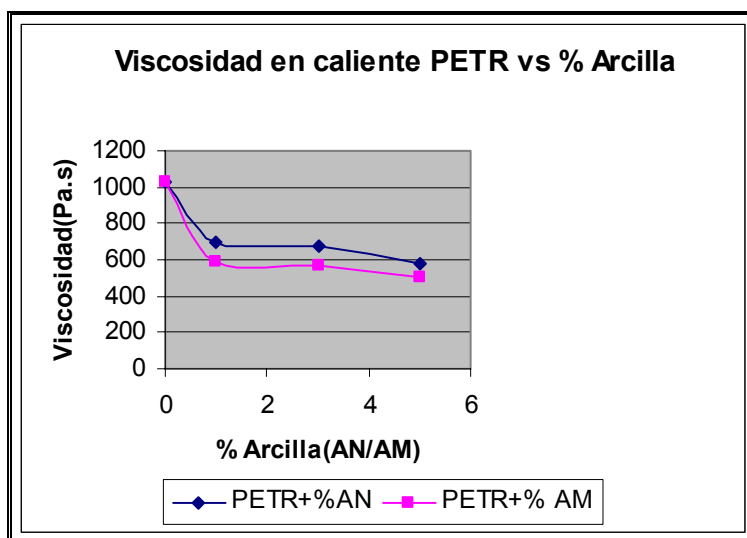


Figura 47. Viscosidad en caliente del PET Reciclado vs % de arcilla (Natural, Modificada)



6.3. EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS EN TRACCIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO

Ensayos de tracción. En las gráficas 26 y 27 se relaciona el esfuerzo vs deformación del polímero de PET virgen con AN y tratada con HDA (AM), y en la tabla 18 puede verse los datos de los diferentes parámetros de la misma curva.

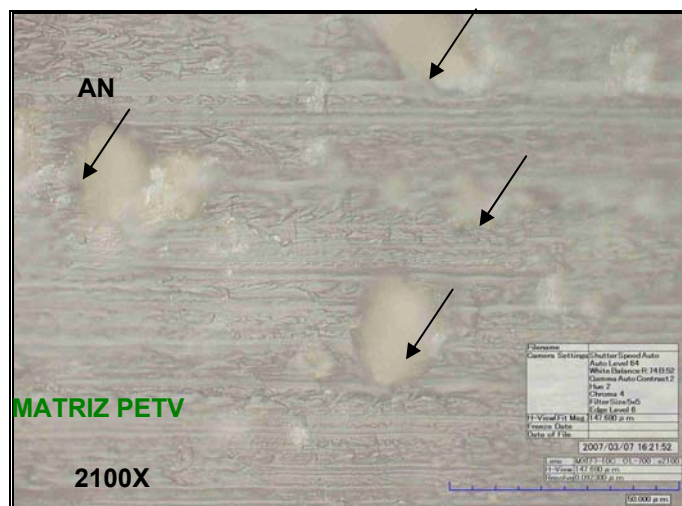
Según Zhue [28] el decrecimiento en el esfuerzo máximo, puede deberse a la agregación o unión de partículas de Montmorillonita en la matriz de PET, lo cual puede causar zonas de formación de grietas, al ser sometido el compuesto a este tipo de esfuerzo axial, lo anterior podría corroborarse con el análisis de SEM, tanto en el material como en la zona donde falló el material.

En las tablas 18 y 19 se encuentran los datos de los diferentes parámetros que se derivan de la curva Esfuerzo-Deformación; de ellas puede verse que las tres muestras presentan la

tendencia al incremento del módulo elástico para las diferentes concentraciones de arcilla modificada tanto para materiales con PET Virgen como con PET Reciclado, el valor de el modulo de elasticidad, es una medida de la rigidez del material, entre mayor sea la pendiente de la curva, mas rígido será el material, por lo que se puede afirmar que a nivel general las mezclas formados por PET reciclado en comparación con el material sin refuerzo de arcilla son más rígidas y no se deforman fácilmente. Es visible que la ruptura ocurre poco después del limite elástico, para materiales con refuerzo arcillosos, es decir que este fragiliza el material original.

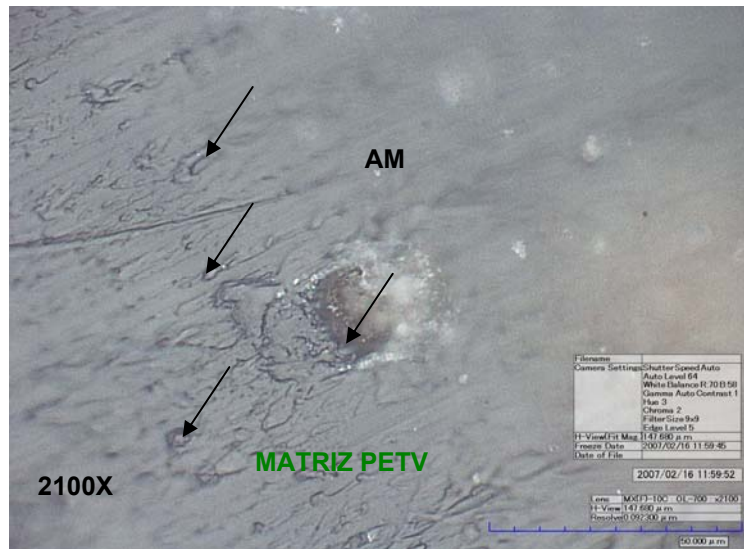
Después de elaborar el material compuesto se procedió a microtomar cada una de las muestras a un espesor de 30um para intentar observar el material compuesto. En la figura 48 se observa partículas de montmorillonita de diferentes tamaños y no se encuentran uniformemente distribuidas

Figura 48. Muestra microtomada a 30um de PET Virgen +3% Arcilla Natural



En la figura 49 se observan las partículas de arcilla en la matriz del polímero pero a pesar de tener el mismo % de arcilla en esta zona, no hay homogeneidad en la distribución del refuerzo.

Figura 49. Muestra microtomada a 30um de PET Virgen+3% Arcilla Modificada



6.4. DESGASTE DEL MATERIAL COMPUESTO. Como se indicó anteriormente, un menor índice de Taber corresponde a aquellos materiales que presentan mayor resistencia al desgaste. Teniendo en cuenta los resultados presentados, se puede observar, no obstante, que este no fue el comportamiento mostrado por los compuestos de PET arcilla. Esto puede deberse a varios factores:

- a. Las partículas de arcilla pueden haber actuado como puntos de concentración de esfuerzos que aceleran el desgaste debido a su desprendimiento de la matriz. La arcilla es mucho más rígida que las moléculas de PET y no se deforma o relaja como sí lo hacen las cadenas de PET, según Zhang [13]

- b. Tal como se evidenció en el proceso de mezclado del PET con la arcilla previo a su inyección, es muy difícil garantizar el mismo tamaño de partícula por debajo de 45um, y su distribución completamente dentro de la matriz polimérica uniforme.

c. El método de Taber solo mide la resistencia a la abrasión a nivel superficial y no puede predecir la influencia de los defectos estructurales, tales como los defectos puntuales a nivel interno, originados en la inyección del material.

6.5 PROPIEDADES TÉRMICAS DEL MATERIAL COMPUESTO. Según los datos de las Tablas 24 y 25 se observó una disminución en la temperatura de transición vítrea para compuestos de PET virgen y PET reciclado, al aumentar el porcentaje de carga de arcilla. Este decrecimiento es probable, debido al efecto plastificante del modificador orgánico dentro de la arcilla modificada orgánicamente y al aumento en el volumen libre intermolecular en el polímero. En el caso de la adición de solo arcilla, esta ayuda a concentrar con mayor facilidad el calor, permitiendo la disminución del valor en la temperatura de transición vítrea.

Tianxi y Liu y sus colaboradores [41] en el estudio hecho a nanocompuestos de organoarcilla con nylon, encontraron un decrecimiento constante de la temperatura de transición proporcional a las concentraciones de arcilla modificada adicionada. Disminuyendo esta temperatura en 10°C al adicionar un 5% de organoarcilla, resultados muy cercanos a los presentados en ésta investigación.

Con relación a los resultados de termogravimetría, en las figuras 31, 32, 33 y 34 muestran los termogramas del material compuesto conformado por PET (reciclado o virgen) como matriz, y material de refuerzo al 1%, 3% y 5% de arcilla (modificada (AM) o natural (AN)). Los resultados evidencian la descomposición o pérdida de peso del PET y del compuesto de forma similar y mostrando que la adición de arcilla no incrementa la estabilidad térmica del material de manera considerable.

A pesar de lo anterior, Cabedo y colaboradores [29] indican que una pequeña diferencia se podría explicar en el hecho que la arcilla, junto con los otros

productos de degradación térmica, generan una capa densa que dificultan el avance en la reacción de degradación.

6.6 ASPECTOS MORFOLÓGICOS DEL MATERIAL COMPUESTO.

En las figuras 35 y 36 se pudo apreciar que tanto para el PET reciclado como virgen, se obtuvo una mejor distribución de la órgano-arcilla en la matriz como consecuencia de la mayor afinidad entre el polímero y la órgano-arcilla.

Las figuras 50 y 51 se muestran el Pet reciclado y virgen con arcilla natural (AN) a diferentes aumentos, la arcilla está envuelta por el polímero, queda atrapada dentro del polímero, producto de su presencia durante la fusión del material base.

Figura 50. PET Reciclado +3% Arcilla Natural a diferentes aumentos

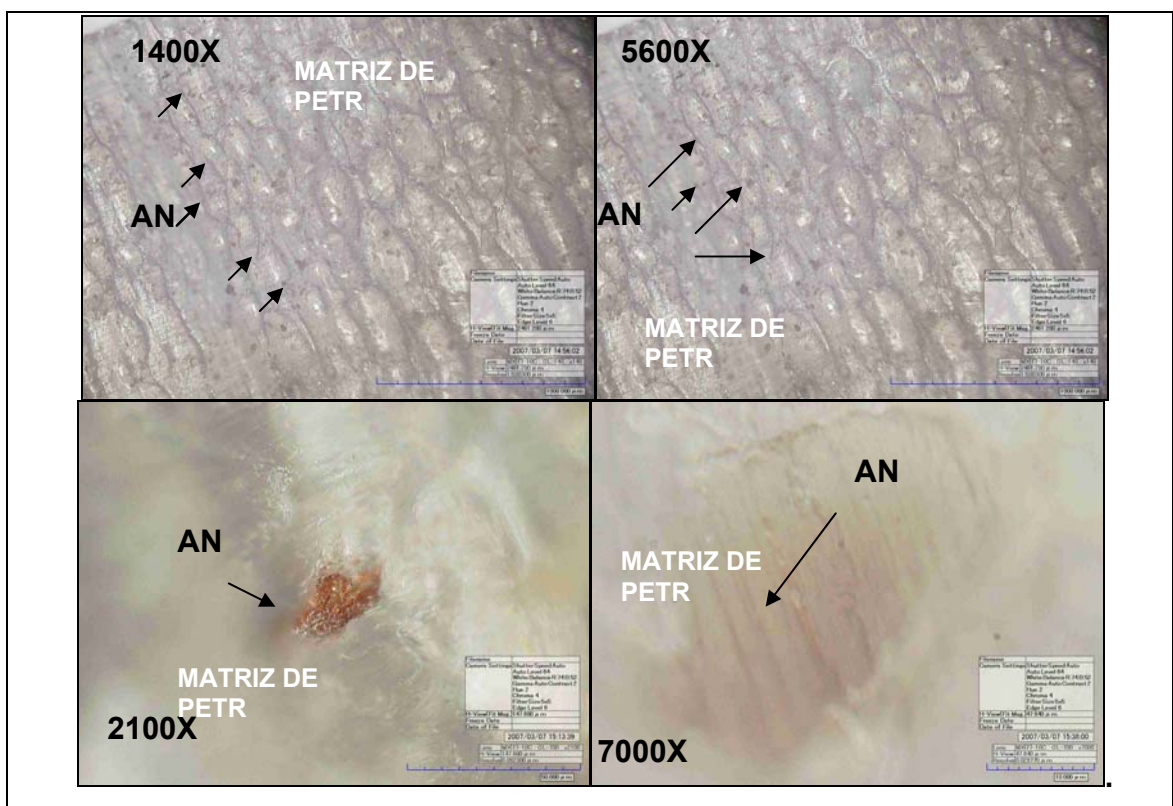
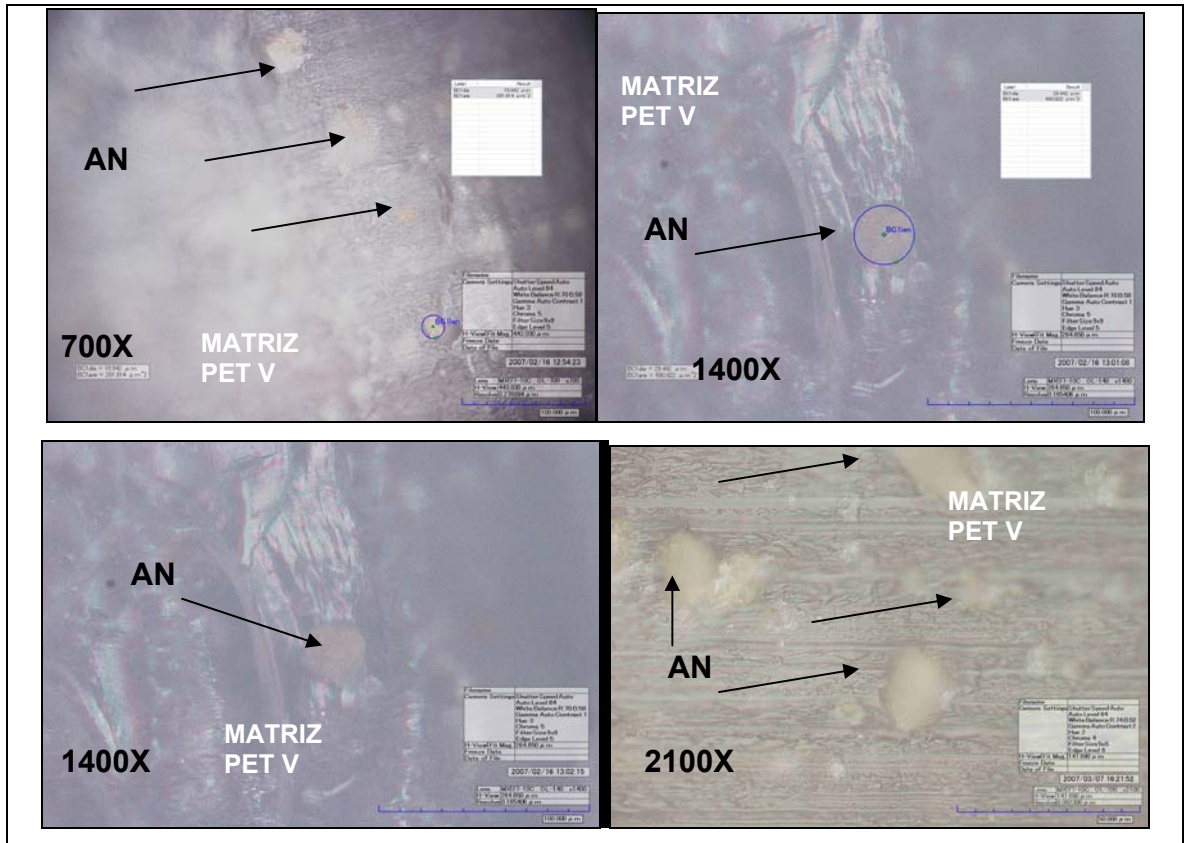


Figura 51. PET VIRGEN +3%Arcilla Natural a diferentes aumentos



Tanto en el caso del PET reciclado como del PET virgen, se observó un número elevado de porosidades en sitios que muestran evidencia de haber estado antes ocupados por partículas de arcilla. Esto sugiere la baja interacción que existió entre el polímero y las partículas de bentonita sin modificar, que era de esperarse debido a la naturaleza contraria de sus superficies (hidrofilica y organofílica, para el caso de la arcilla).

Figura 52. PET Reciclado +3% Arcilla Modificada a diferentes aumentos

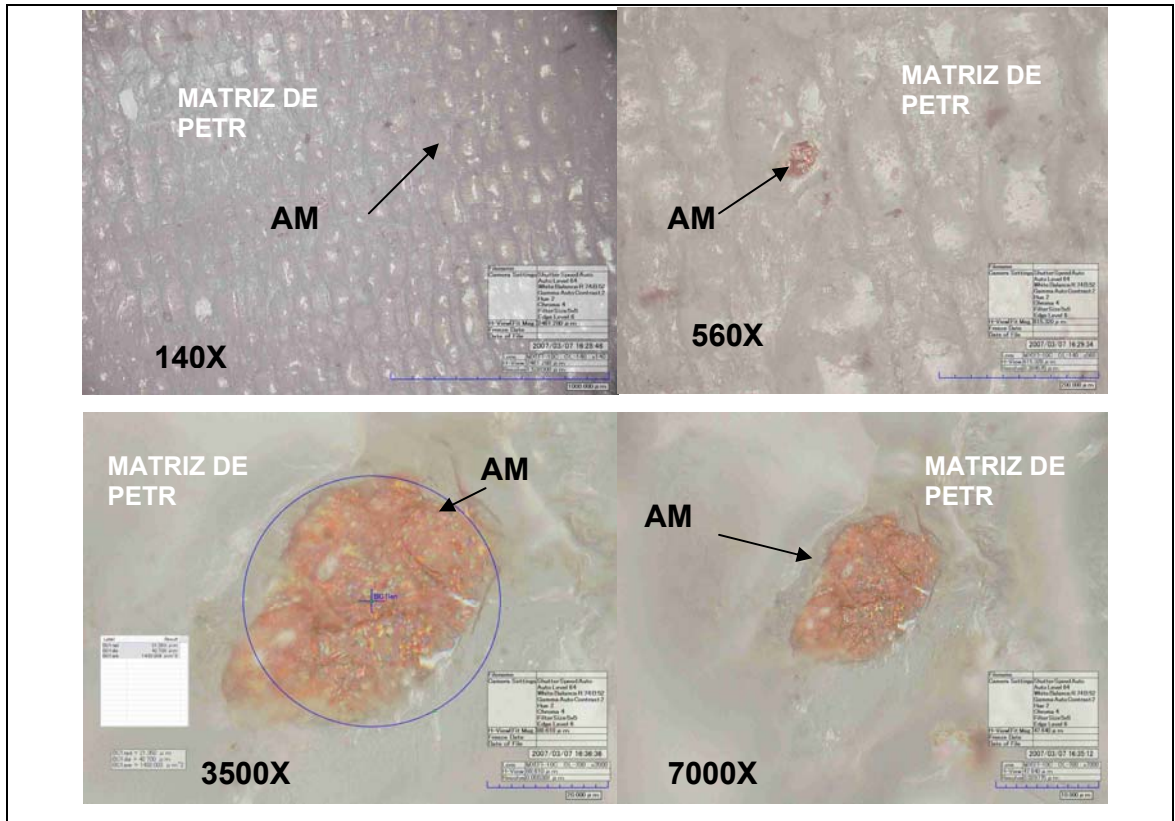
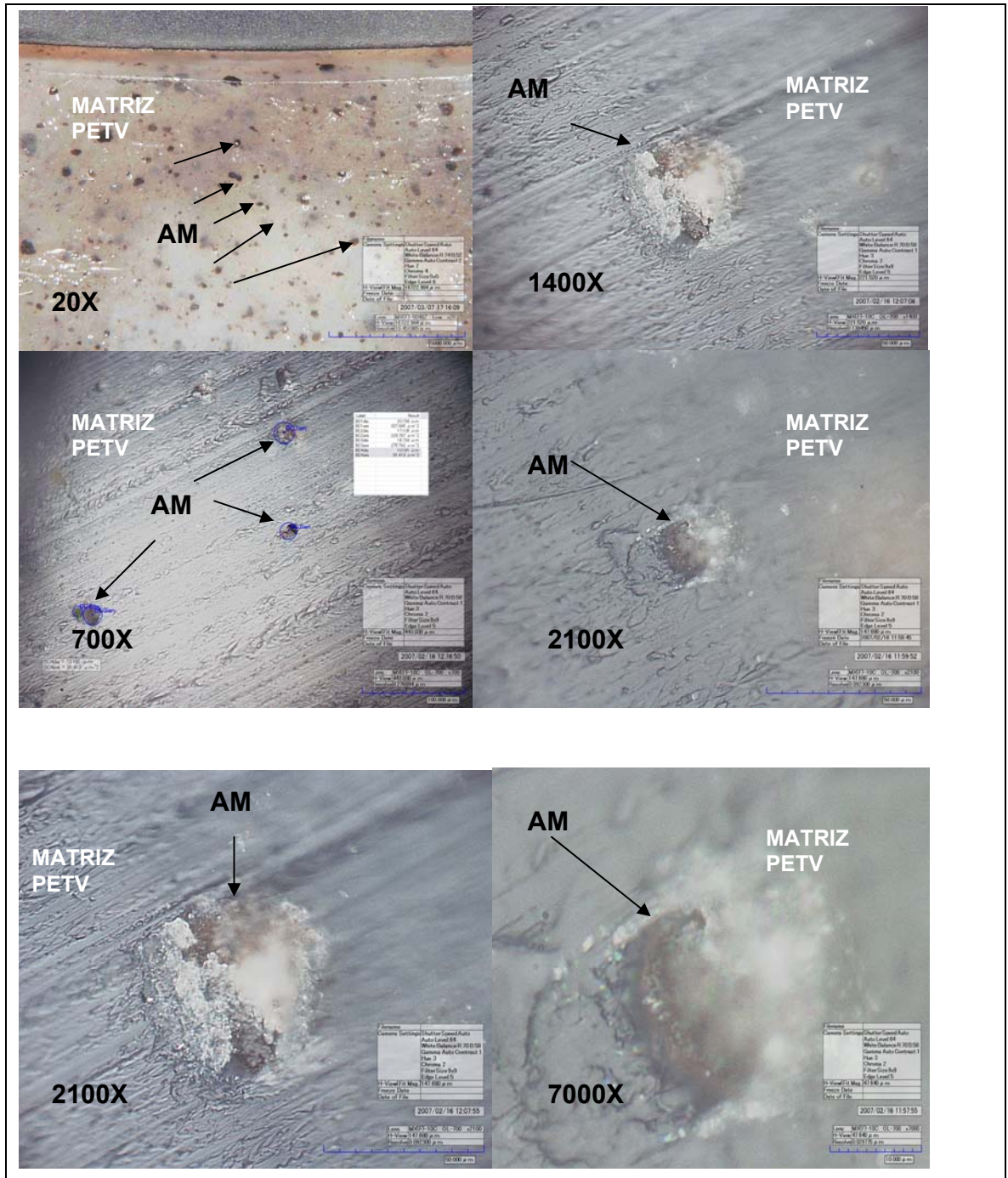


Figura 53. PET VIRGEN +3% Arcilla Modificada observada a diferentes aumentos



La figura 53 permite observar una buena integración de la organoarcilla con el polímero, evidenciada por la presencia en la matriz, en forma de gránulos redondeados, más o menos homogéneamente distribuidos en la matriz del polímero.

CONCLUSIONES

1. Con el desarrollo de este trabajo, se logró obtener valiosa información relacionada con la obtención y las propiedades de materiales compuestos de polietilen-tereftalato (PET) y arcilla bentonítica, los cuales no habían sido investigados en nuestro país hasta el momento. En este trabajo se demostró que es posible lograr un material susceptible de ser utilizado, partiendo de residuos clasificados de PET, un material polimérico bastante común y causante de grandes dificultades ambientales, debido a su acumulación en rellenos sanitarios de centro urbanos como Bucaramanga.

2. Es posible aumentar el espacio interlaminar de la arcilla montmorillonita procedente del Valle del Cauca al tratarla con Hexadecilamina, obteniéndose un incremento del 203% con un 33% en peso de modificador. Esta variación fue determinada mediante DRX

3. Con base en un modelo de intercambio sugerido por otros autores [4], se propuso en este trabajo que durante el proceso de modificación, las moléculas de hexadecilamina ingresan a la estructura de la montmorillonita a través de una reacción de intercambio de los cationes que se encuentran entre las láminas de arcilla. Posiblemente, se presenta una sustitución de iones sodio, de la estructura de la arcilla por moléculas de hexadecilamina previamente protonadas por el efecto del ácido clorhídrico.

4. Con relación a la interacción arcilla modificada-polímero es importante hacer notar la disminución de la temperatura de transición vítrea del material polimérico al aumentar el porcentaje de arcilla de refuerzo, empleando un 5% para los compuestos de PET virgen y reciclado. Este efecto se debe al aumento en el volumen libre intermolecular en el polímero.

5. Al mejorar las condiciones de preparación del material compuesto mediante procesos de extrusión – inyección agregando un 3% de arcilla modificada al PET virgen, el valor del esfuerzo máximo se incrementó de 24,02 a 31,84 MPa es decir, un aumento cercano al 25%. Lo anterior se obtuvo utilizando una granulometría de la bentonita menor a 37 μm

6. Durante el procesamiento del material compuesto, fue posible observar una disminución en la viscosidad y a su vez un mayor índice de fluidez a medida que se aumentó la cantidad de arcilla modificada como refuerzo. Esto se debe posiblemente a que la presencia de arcilla modificada facilita el arrastre o deslizamiento de las cadenas de polímero en caliente, aumentando su velocidad a través del cilindro del plastómetro.

7. La resistencia al desgaste por abrasión de los materiales compuestos elaborados, disminuyó proporcionalmente a la cantidad de arcilla adicionada. Esto se evidencia en índice de TABER más altos a mayores concentraciones de arcilla

8. En cuanto al estudio morfológico de los materiales compuestos obtenidos, mediante microscopia óptica de alta resolución, se observó una mayor integración de las partículas de arcilla modificada a la matriz del polímero que cuando se emplearon partículas de arcilla natural.

RECOMENDACIONES

1. Profundizar en el estudio de la interacción polímero-arcilla, y particularmente en establecer el nivel de intercalación que se logra al aumentar el espacio interlaminar.
2. Estudiar de manera más extensa las propiedades mecánicas del material compuesto obtenido, promoviendo previamente una mayor interacción partícula-PET, lo cual se lograría seguramente con una mayor ampliación del espacio interlaminar a través de tiempos más largos de modificación.
3. Identificar y ensayar formas de mezclado adicionales empleando, por ejemplo extrusoras de doble husillo que incrementen el nivel de interacción con el polímero y produzcan un material más homogéneo y resistente.

BIBLIOGRAFIA

1. Usuriaga Torres José Manuel. Estudio de la sustitución de polioles utilizados en la producción de poliuretanos por los producto de la glicólisis del Pet(Polietilentereftalato) Tesis de grado UIS Escuela de química. 2005
2. Van Olphen H.,An introduction to Clay Colloid Chemistry. Wiley-Intersciencie publication
3. C. y Pastor J.M. 2003Modificación de bentonitas para la obtención de nanocompuestos poliméricos. Revista de plásticos modernos, vol 86
4. Marqués, Mónica et, AL, Removal of heavy metals from wastewater by aluminosilicate. Universidad de Río de Janeiro 2002.
5. ANFALIT.1999. Diagnóstico de la Industria Ladrillera y Cerámica de Santafé de Bogotá y Zonas de Influencia. Informe interno.
6. X. Lu,X. Cui, M. Song.Study on the alteration of chemical composition and structural parameters of modified montmorillonite. Elseiver 2003
7. Gates P. Will.Crystalline swelling of organo-modified clays in ethanol- water solutions. Elseiver Sciencie. 2004.
8. Murphy, T.B., Sawyer, A.J. Advancement of natural and synthetic clays in personal care applications. Business Briefing: Global Cosmetics Manufacturing 2004. pp. 1 – 5.

- 9.** Zhu, L., Baoliang, C. Sorption behavior of p-Nitrophenol on the interface between Anion-Cation organobentonite and water. Environ. Sci. Technol. 34. (2000) pp. 2997 – 300
- 10.** Br. Christiani, M. Maxfield. United State Patent N° 5,747,560(1998). Asignada a Allied Signal Inc.
- 11.** Galagali Girish, Agarwal Sachin y Lele Ashish. Effect of clay orientation on the tensile modulus of polypropylene nanoclay composites. Elseiver 2004
- 12.** Zhang Weian, Chen Dazhu, Zhao Quanbao y Fang Yuee. Effects of different kinds of clay and different vinyl acetate content on the morphology and properties of EVA/clay nanocomposites. Elseiver Ltd 2003
- 13.** Guohe Zhang, Tetsuyaa S., Katsuhiko T. Pet-clay hibids with improved tensile strength. Elseiver Scieencie pág1858-1862 July 2002
- 14.** Smith, William. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. Tercera Edición, McGrraw Hill. 1998
- 15.** Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo. Sector, plásticos, principales procesos básicos de transformación de la industria plástica y manejo, aprovechamiento y disposición de los residuos plásticos posconsumo 2004
- 16.** B.Z. Jang Composición Avanzada de Polímeros. Año de Edición: 1994
- 17.** George Odian Principios de Polimerización Revista de plásticos modernos Año de Edición: 1991

18. Raso A. Mónica. Síntesis y caracterización de nanocompuestos de poliolefinas e hidróxilos dobles laminares. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña 2007.

19. Pyalto Miguel. El PET algo más que un polímero, plásticos modernos, vol 87 abril de 2004.

20. Nevrekar, N. A.; Steth, N. S. Depolimerization of poly(ethylene terephthalate) a study . Man- Made Text. India 1990

21. ANEP. El PET, Revista de plásticos modernos. Vol.77, No.386, Marzo1999. p.314-319.

22. Barón William y Palacios Jhon Freddy. Obtención de productos a partir de plásticos de PET (polietilen-tereftalato) reciclado, producido por los residuos sólidos urbanos domésticos, Comuna seis de Bucaramanga. Tesis de grado UIS Ing. Metalúrgica. 2001

23. Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo. Sector plásticos, principales procesos básicos de transformación de la industria plástica y manejo, aprovechamiento y disposición de los residuos plásticos posconsumo2004

24. Ni. Moussaif, G. Groeninckx. Nanocomposities based on layered silicate and miscible PVDF/PMMA blends: melt preparation, nonophase morphology and rheological behaviour. Octubre 2003

25. García Javier, Jaca. Observatorio tecnológico del sector del plástico .CIDEMCO ESPAÑA 2007

- 26.** García Casas J. Y Corrales Teresa. Materiales nanocompuestos: clasificación, métodos de preparación y propiedades. Revista de plásticos modernos vol 93 número 608 febrero 2007
- 27.** D. García López, I. Gobernado-Mitre, J. F. Fernández,Jc. Merno,J.M. Pastor. Modificación de bentonitas para la obtención de nanocompuestos poliméricos.Revista de plásticos Modernos, Vol 86 Número 567 (Septiembre 2003
- 28.** Zhue, Liang, Jie,Hong j..Poliimide/motmorillonite nanocomposites based on thermally stable,rigid-rod aromatic amine modifiers. Elseiver polymer 44 (2003) 1391-1399
- 29.** Cabedo L.,Feijoo J.,Villanueva M.P.,Lagarón j.m., Saura J.J., Gimenez E.Comparación entre nanocompuestos biodegradables de poli(ácido láctico)(PLA)amorfo con arcillas de distinta naturaleza. Revista de plásticos modernos, vol 89 2004
- 30.** Galagali Girish, Agarwal Sachin y Lele Ashish. Effect of clay orientation on the tensile modulus of polypropylene nanoclay composites. Elseiver 2004
- 31.** Reinecke Helmut. Nanotecnología y sus aplicaciones en envases poliméricos.Revista de plásticos modernos, vol 89 número 584 febrero 2004. .
- 32.** Yoon P.J., Hunter D. L. y Paul D.R.Polycarbonate nanocomposite, effect of orgaclay structure on morphology and properties Elseiver Ltd. 2003
- 33.** Assadi R., COLIN X y VERDU J.2004Irreversible structural changes Turing PET recy cling BY extrusion.ELseiver 2004

- 34.** A. Pegoretti, J. Kolarik, C. Peroni, C, Migliaresi. Recycled poly(ethylene terephthalate)/layered silicate nanocomposites: morphology and tensile mechanical properties. Elsevier febrero 2004.
- 35.** Barrera C. Marcy. y Mejía R. Adriana. Preparación de nanocompuestos de polímero silicato usando bentonitas colombianas modificadas Tesis de grado UIS Ing. Química 2006
- 36.** Operating Instructions for Taber Models 5130 & 5150 Digital Abrasers with LED Readouts, TABER Industries 1994.
- 37.** J.Y.Lee, H.K.Lee, Characterization of organobentonite used for polymer nanocomposites. Elsevier Science pág 410-415 January 2004
- 38.** Medina Gómez Paola y Suárez Angela. Evaluación de las propiedades mecánicas y de desgaste de materiales compuestos de organoarcilla y polietilentereftalato (PET) Tesis de grado UIS Ing. Química 2006
- 39.** Madejová J. FTIR techniques in clay mineral studies Elsevier Science pág 1-10 January 2002.
- 40.** VILLAMIZAR, L. RAMOS, J. Estudio de la influencia en las propiedades reológicas y fisicomecánicas del polietileno de alta densidad mediante el uso de un aditivo masterbatch (silicona/polietileno). Bucaramanga, 1999. Tesis de Grado, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química
- 41.** Tianxi Liu, KIAN p. Lim, W. Chauhari T., PRAMODA, sin k. Chen. Preparation and characterization of nylon 11/organoclay nanocomposites. Elsevier 2003

- 42.** Changjin-Hae y colaboradores .Poly(ethhylene terephthalate)nanocomposites by in situ interlayer polymerization:The Tremp- mechanical properties and morphology of the hybrid fiber.Elseiver 2003
- 43.** Dery Esmeralda Corredor, Evolución Microestructural de fases dispersadas y precipitadas en aleaciones de Cobre - Cerámicas, Tesis de grado, Universidad de Concepción, Chile, 2003
- 44.** [http:// www.minambiente.gov.co/cambioclimatico](http://www.minambiente.gov.co/cambioclimatico)
- 45.** <http://www.ubbi.com>, empleando como "motor de búsqueda" polímeros+propiedades+mecánicas.

ANEXOS

ANEXO A. METODOLOGÍA PARA REALIZACIÓN DE ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS

- **Densidad Real.** Se determinó por medio de un picnómetro (Norma ASTM C 329-88)(anexo A)

-Secar la muestra a una temperatura de $110 \pm 5^{\circ}\text{C}$.

-La granulometría del mineral debe ser $< 4.75\text{mm}$.

-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 las $\frac{3}{4}$ partes 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 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.

- **Capacidad de intercambio catiónico:** Se llevó a cabo por el 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

ANEXO B. PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA SER OBSERVADAS EN EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN

Preparación de membranas de soporte: el Formvar es el material de películas de soporte más extensamente utilizado, aunque son un poco más difíciles de preparar que las de colodión. Las películas de Formvar son ligeramente más fuertes que las de colodión y pueden ser más delgadas. El Formvar es soluble en cloroformo y dicloroetano.

*Formvar powder 15/95 resina polyvinil formaldehido (0,5% Formvar)

*Dicloroetano (100 ml dicloroetano 1,2 Erg 86 Merck)

-Se pesa el formvar en una balanza de precisión y se coloca en un vaso de precipitado de 50 ml, luego se agregan 100ml de dicloroetano y se remueve con la ayuda de un agitador magnético. La solución se filtra y se mantiene tapada y refrigerada.

-Se lava con agua y jabón una lámina portaobjetos, se enjuaga con agua destilada y se seca en ambiente libre de polvo.

-Se sumerge la lámina portaobjetos verticalmente durante unos segundos en la solución de formvar.

-Se retira la lámina rápidamente y se deja secando, también en posición vertical, sobre un papel de filtro.

-Con una pinza demarcar sobre cada lado de la lámina cerca de los bordes del área sumergida en Formvar.

-En un vaso con agua destilada colocar la lámina vertical y lentamente sobre la superficie del agua, permitiendo que la membrana se desprenda.

-Cuando las membranas floten se ayudan a desprender con una pinza y se retira la lámina sola.

-Sobre la membrana se colocan las rejillas, dejando el espacio suficiente para retirarlas luego sin dificultad.

- Una vez organizadas se coloca sobre las rejillas el parafilm y se deja secar.

**El parafilm se debe colocar por el lado que estaba adherido.

Preparación de muestras en polvo:

Se coloca cierta cantidad de muestra (menos de un gramo) en un disco de Petri y se le agrega alcohol se lleva al limpiador ultrasónico y se deja agitar hasta que el polvo se disuelva y la solución tome el color de la muestra. Con un capilar se toma un poco de la dilución obtenida y se deja caer sobre una rejilla con membrana de soporte, se deja secar y ya está lista para ser observada en el TEM.

ANEXO C. IR DE LA ARCILLA MODIFICADA

Figura 18. Espectro infrarrojo de la arcilla modificada al 20%

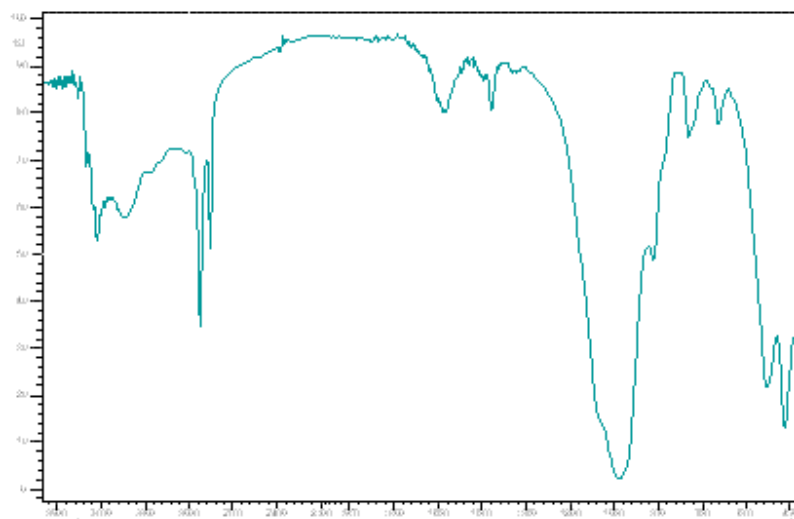
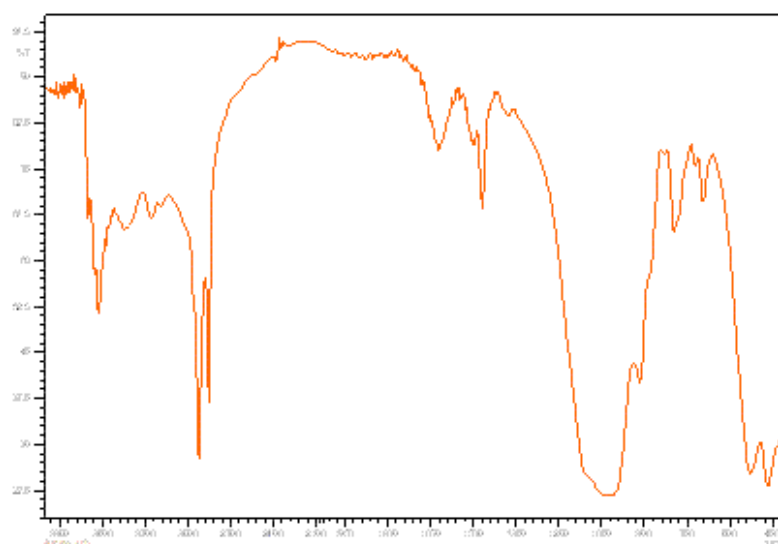


Figura 19. Espectro infrarrojo de la arcilla modificada al 30%



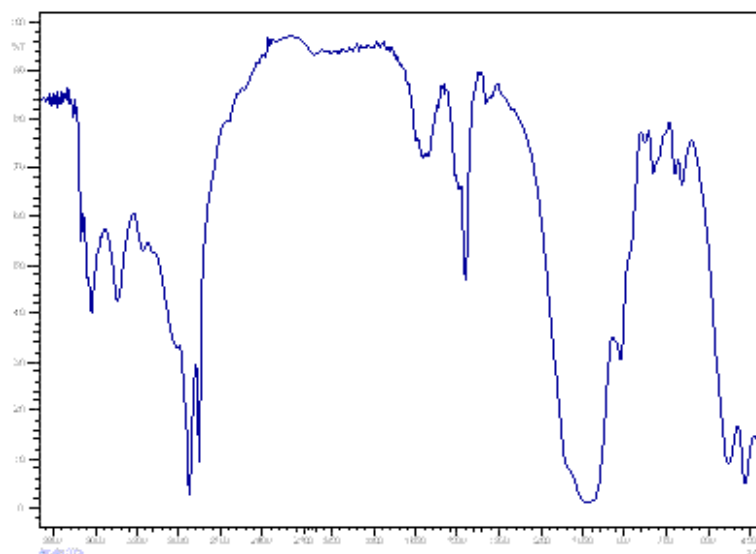


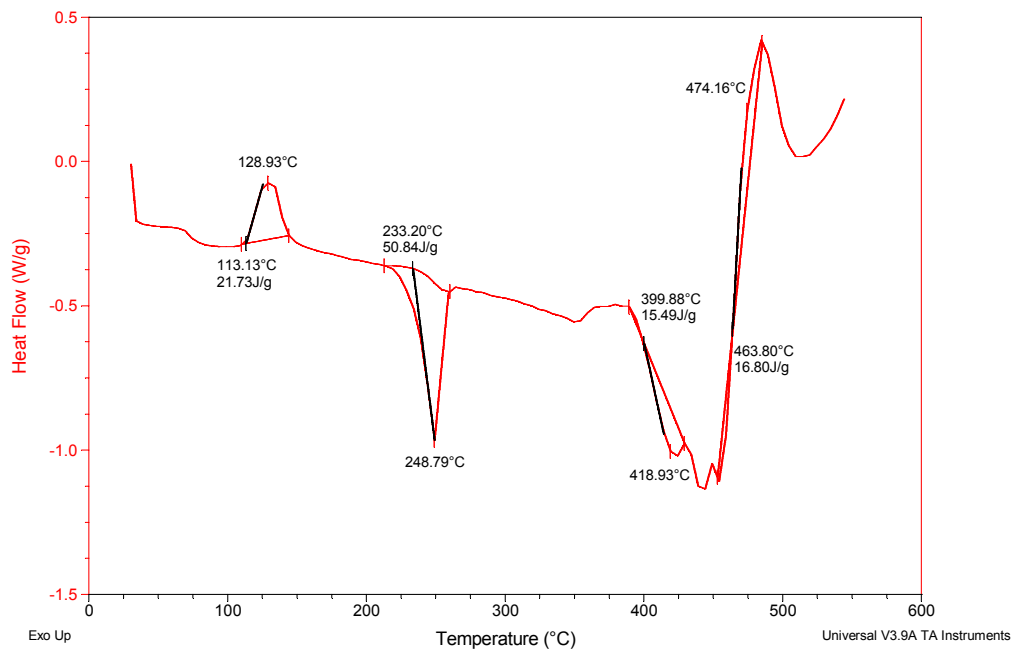
Figura 21. **Espectro infrarrojo de la arcilla modificada al 50%**

ANEXO D. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO DE MATERIALES COMPUESTOS PET-ARCILLA

Sample: PETV1%AM33%HEX
Size: 5.0000 mg
Method: Metodo Vidrio
Comment: Muestra de pet

DSC

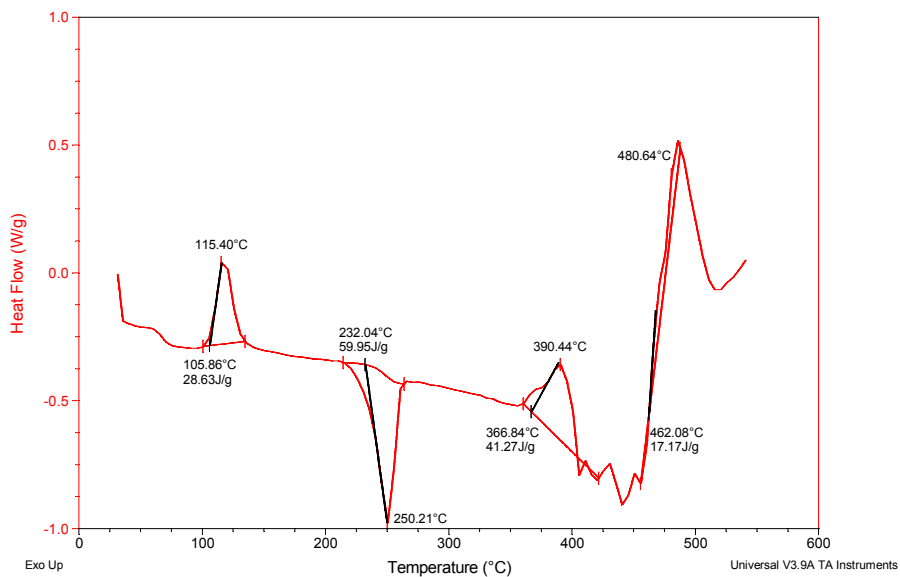
Opé
Run Date: 23-Mar-05 14:57
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PETV5%AM33%HEX
Size: 6.0000 mg
Method: Metodo Vidrio
Comment: Muestra de pet

DSC

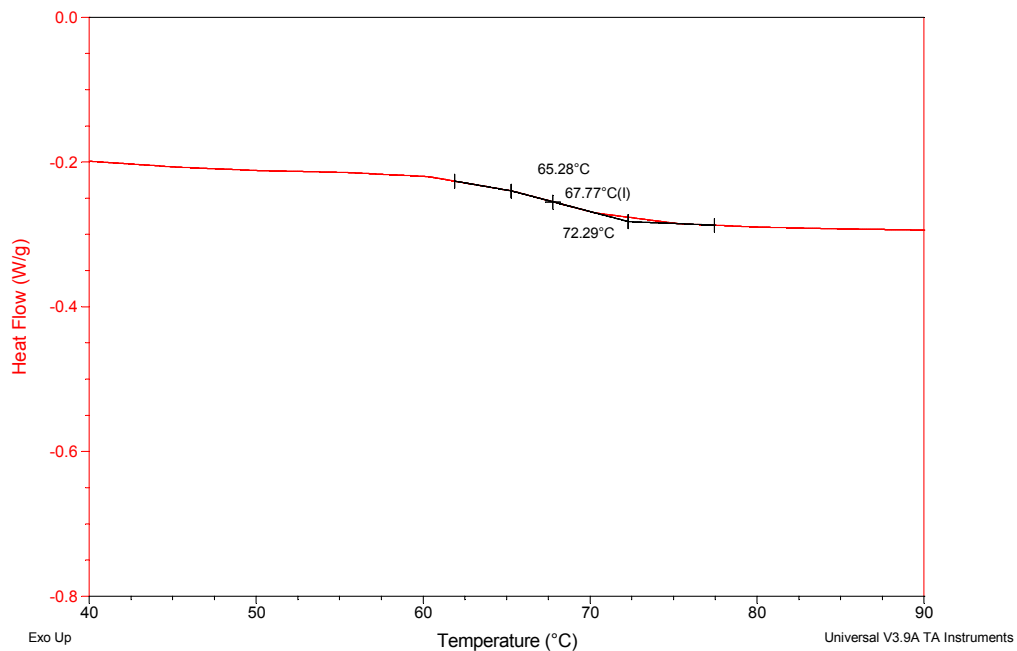
Run Date: 23-Mar-05 16:53
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PETV5%AM33%HEX
Size: 6.0000 mg
Method: Metodo Vidrio
Comment: Muestra de pet

DSC

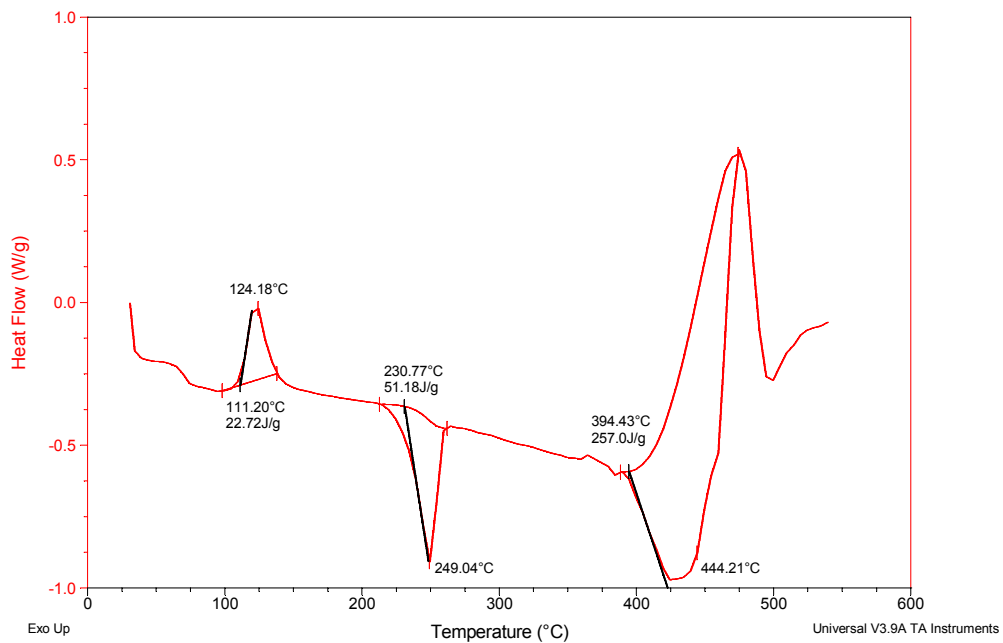
File
Op
Run Date: 23-Mar-05 16:53
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PET V 5% SAM
Size: 5.4000 mg
Method: Metodo Vidrio
Comment: Muestra de pet

DSC

F
C
Run Date: 22-Mar-05 11:55
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

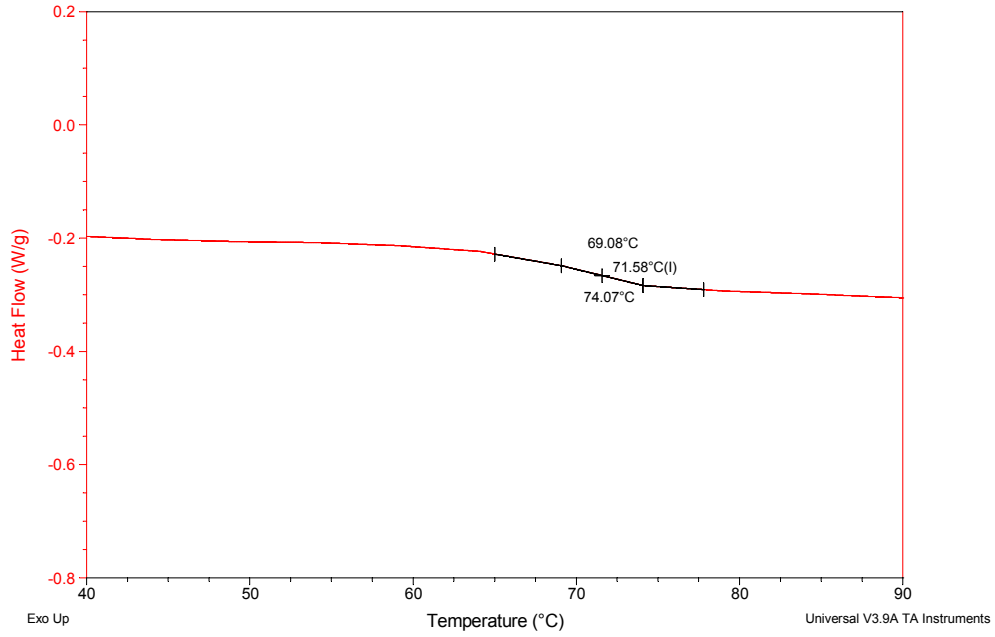


Sample: PET V 5% SAM
Size: 5.4000 mg
Method: Metodo Vidrio
Comment: Muestra de pet

DSC

Operator: G.A.M
Run Date: 22-Mar-05 11:55
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261

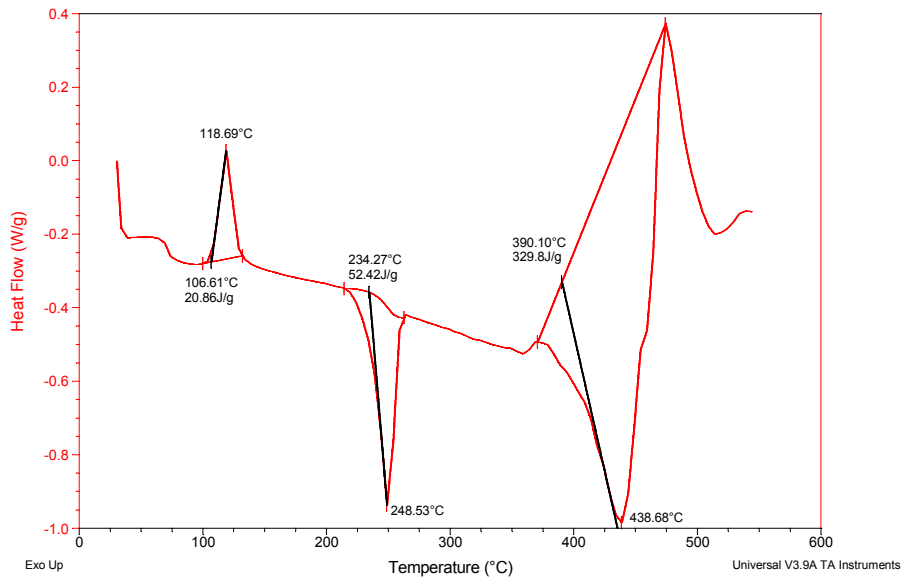
.000



Sample: PET V 1% SAM
Size: 5.2000 mg
Method: Metodo Vidrio
Comment: Muestra de pet

DSC

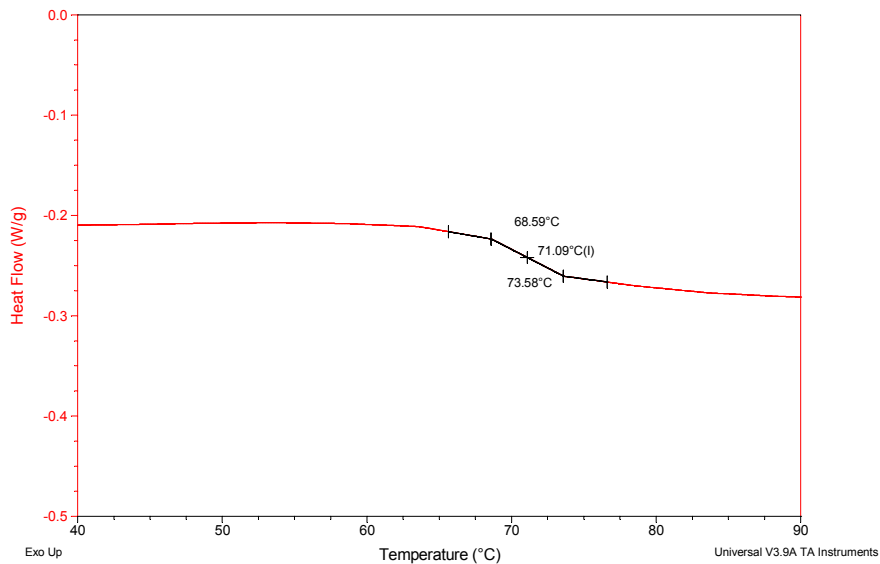
Run Date: 22-Mar-05 09:33
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PET V 1% SAM
Size: 5.2000 mg
Method: Metodo Vidrio
Comment: Muestra de pet

DSC

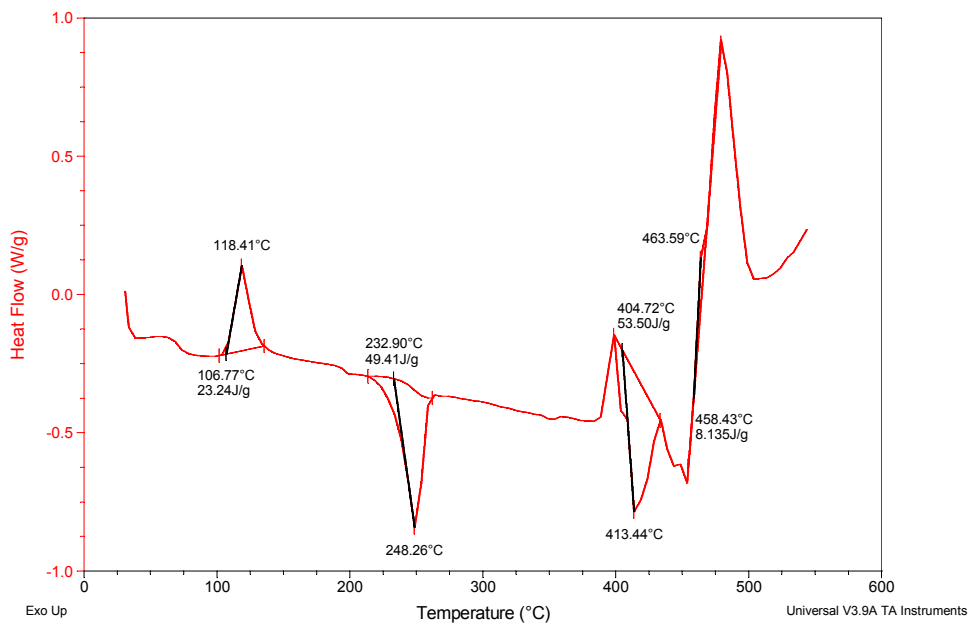
Run Date: 22-Mar-05 09:53
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PetR1%AM33%Hex
Size: 5.0000 mg
Method: Metodo Vidrio

DSC

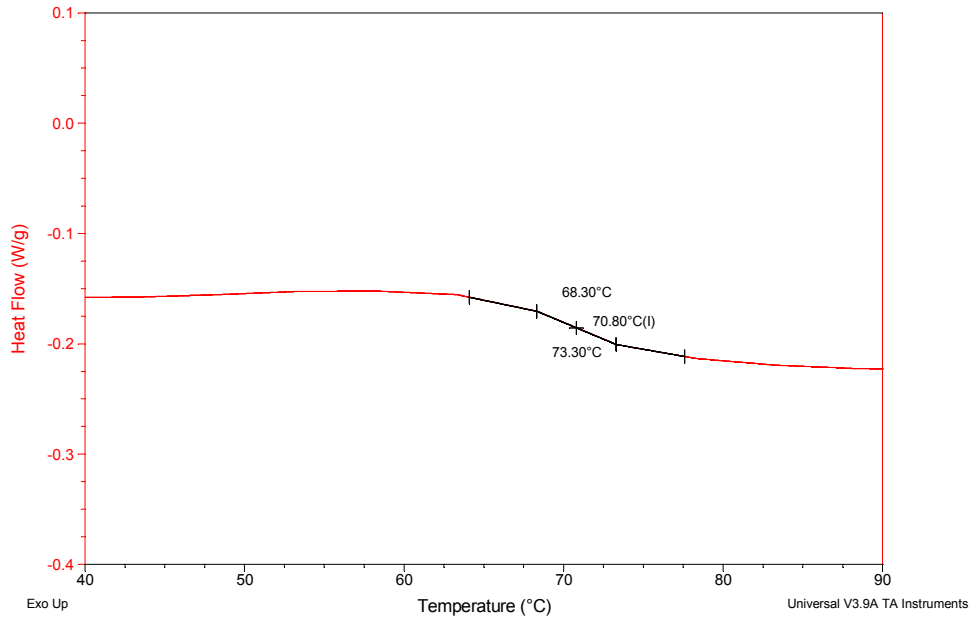
File:
Open
Run Date: 20-Mar-05 11:47
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PetR1%AM33%Hex
Size: 5.0000 mg
Method: Metodo Vidrio

DSC

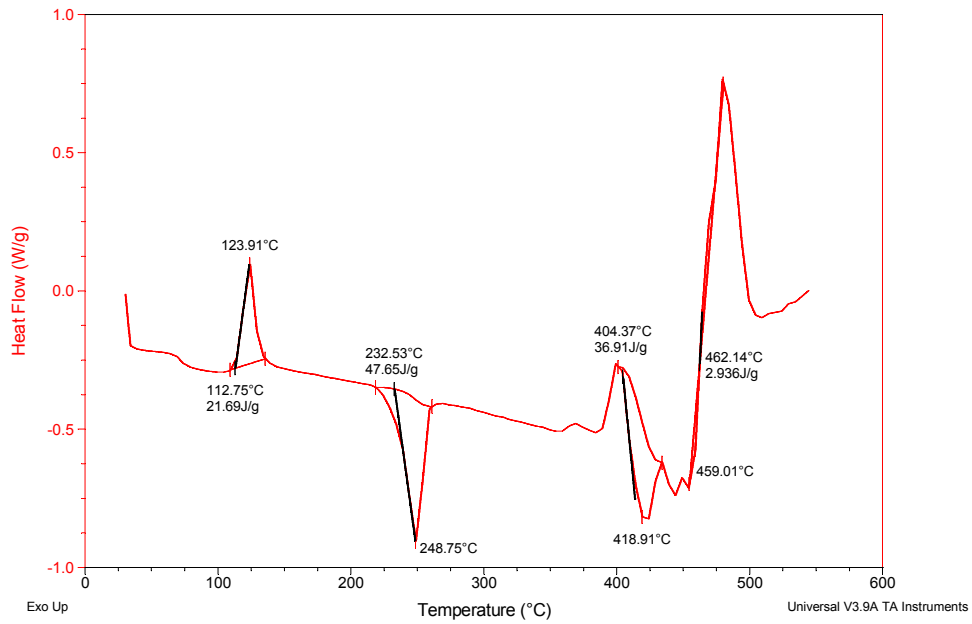
Operator: G.M.W
Run Date: 30-Mar-05 11:47
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PetR1%ASM
Size: 5.0000 mg
Method: Metodo Vidrio

DSC

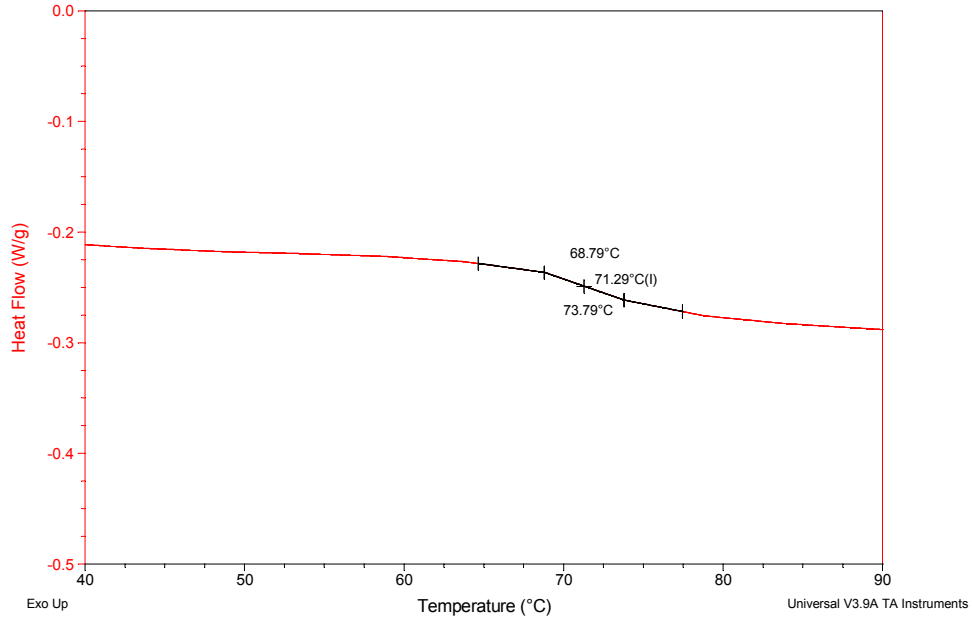
Operator: G.M.W
Run Date: 25-Mar-05 15:49
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PetR1%ASM
Size: 5.0000 mg
Method: Metodo Vidrio

DSC

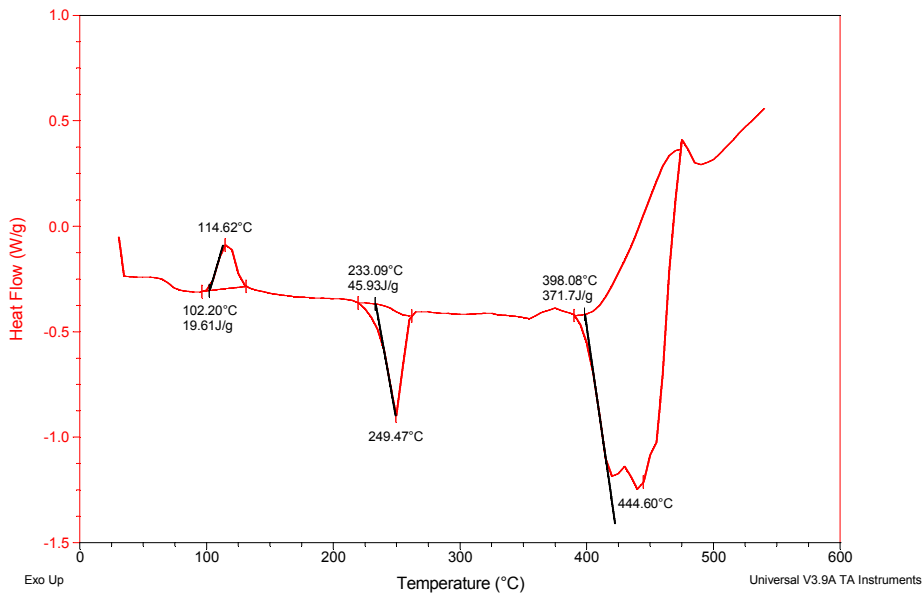
Run Date: 25-MAR-05 15:49
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PetR3%ASM
Size: 6.0000 mg
Method: Metodo Vidrio

DSC

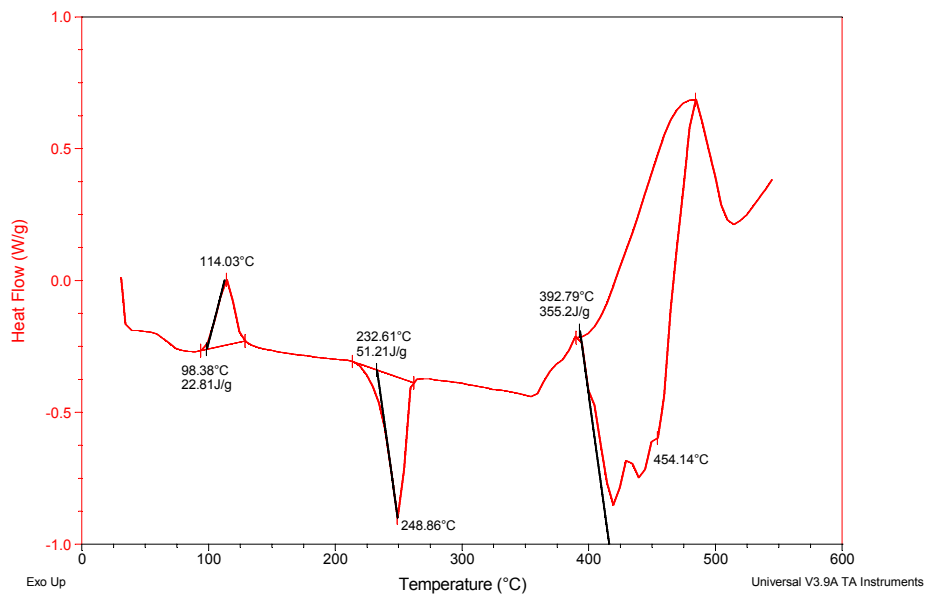
Operator: G.A.M.
Run Date: 02-Apr-05 07:39
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PetR3%AM33%Hex
Size: 6.0000 mg
Method: Metodo Vidrio

DSC

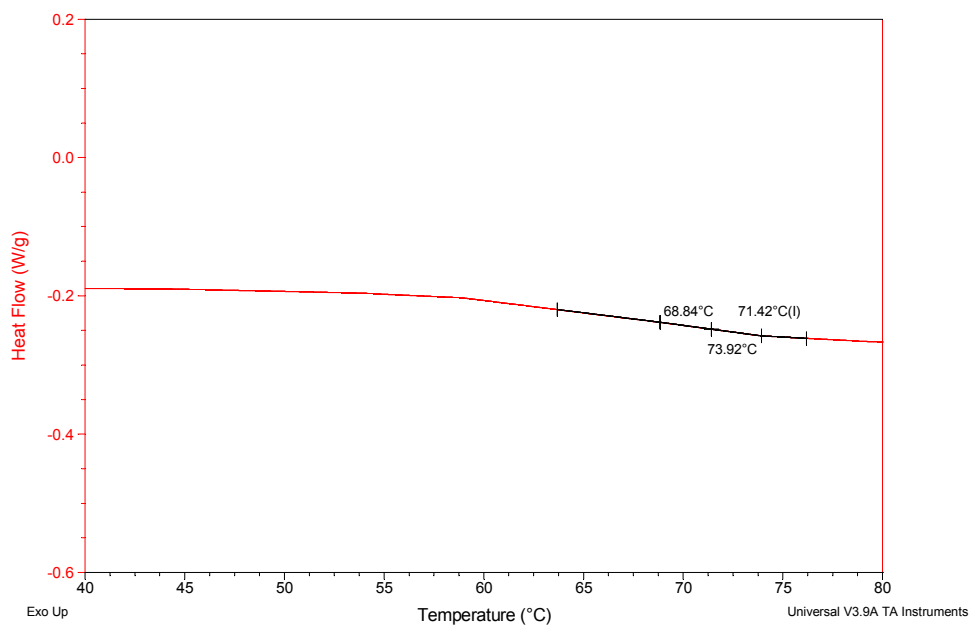
Operator: G.A.M
Run Date: 31-Mar-05 11:05
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PetR3%AM33%Hex
Size: 6.0000 mg
Method: Metodo Vidrio

DSC

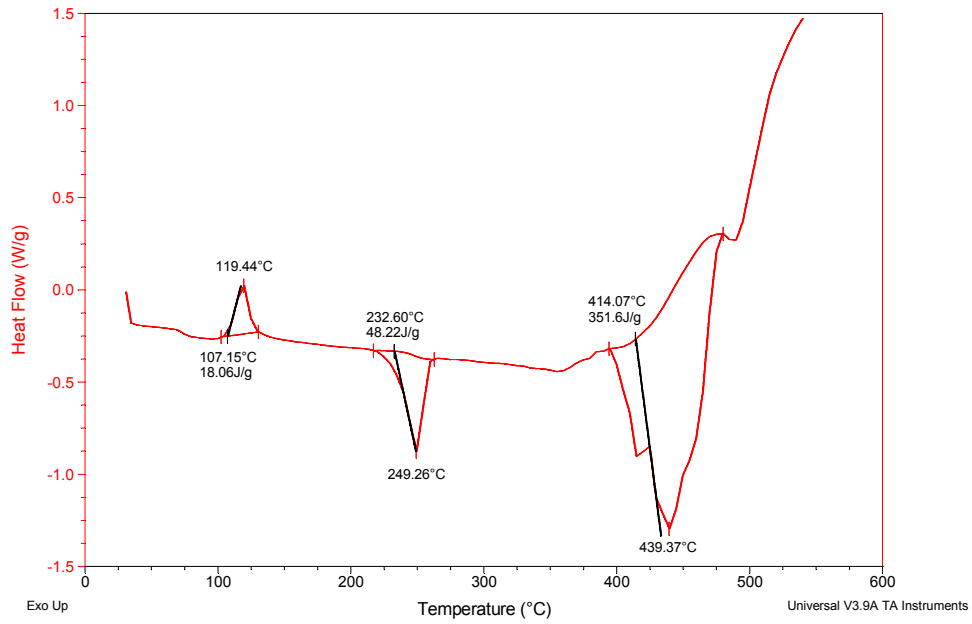
Operator: G.A.M
Run Date: 31-Mar-05 11:05
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PetR3%ASM
Size: 6.0000 mg
Method: Metodo Vidrio

DSC

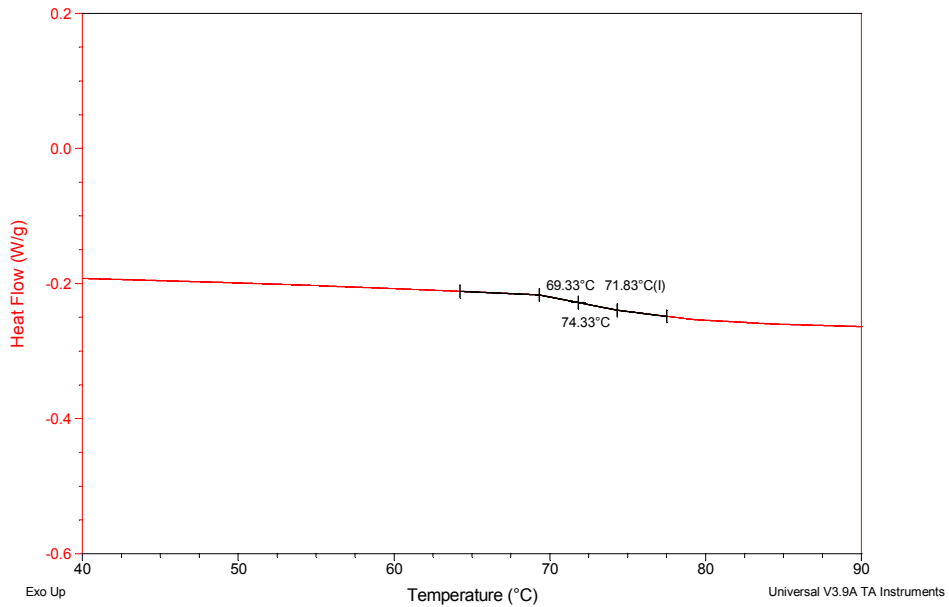
Operator: G.A.M
Run Date: 01-Apr-05 15:07
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PetR3%ASM
Size: 6.0000 mg
Method: Metodo Vidrio

DSC

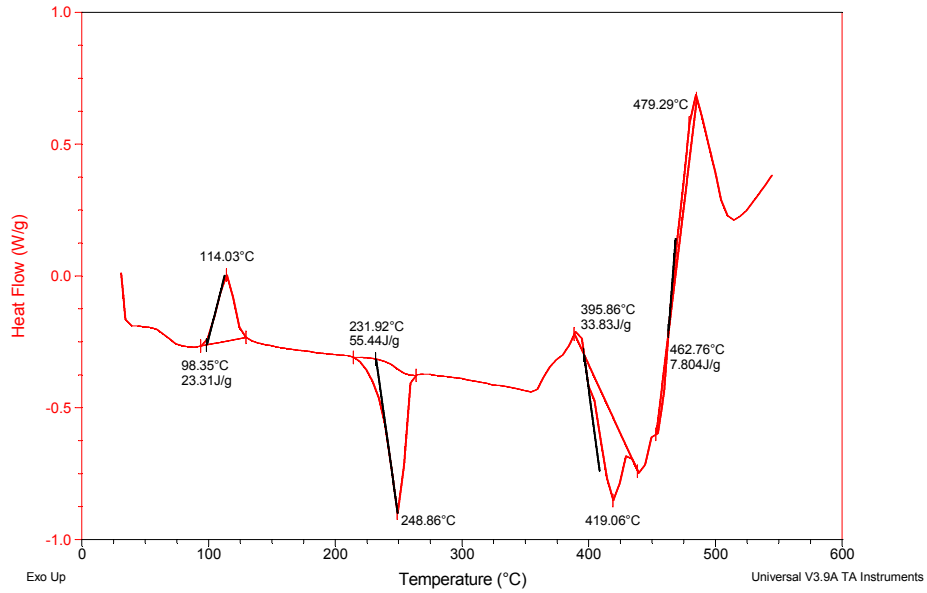
Run Date: 01-Apr-05 13:07
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PetR3%AM33%Hex
Size: 6.0000 mg
Method: Metodo Vidrio

DSC

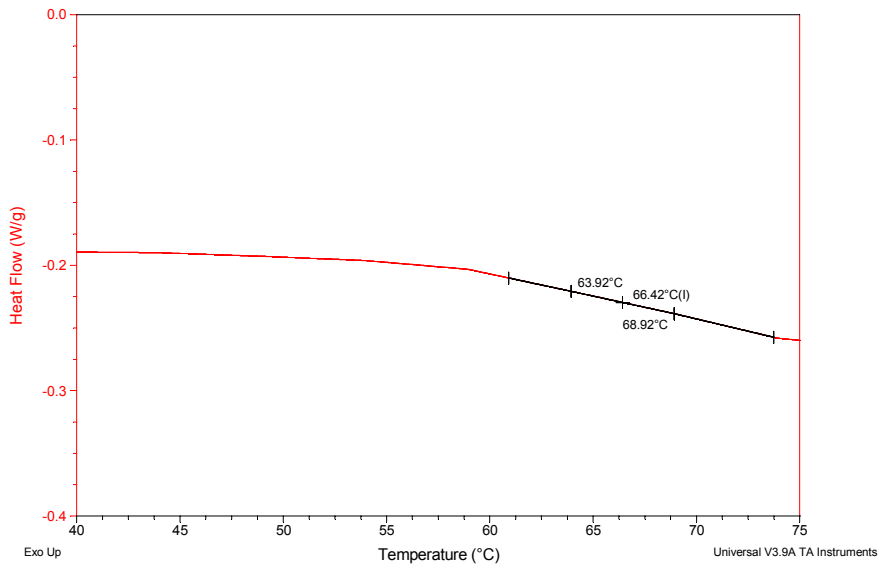
Run Date: 01-Mar-09 11:00
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PetR3%AM33%Hex
Size: 6.0000 mg
Method: Metodo Vidrio

DSC

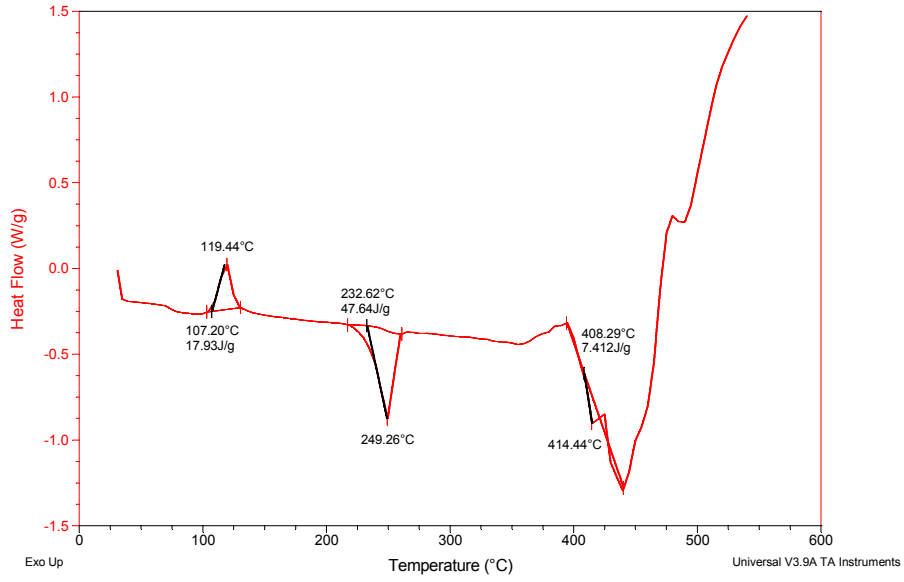
Run Date: 01-Mar-09 11:00
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PetR3%ASM
Size: 6.0000 mg
Method: Metodo Vidrio

DSC

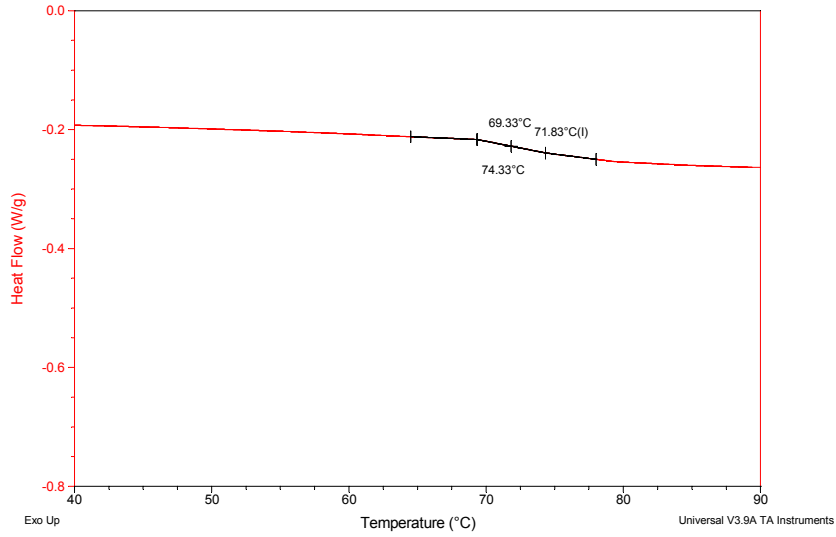
Operator: C. G. M.
Run Date: 01-Apr-05 15:07
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PetR3%ASM
Size: 6.0000 mg
Method: Metodo Vidrio

DSC

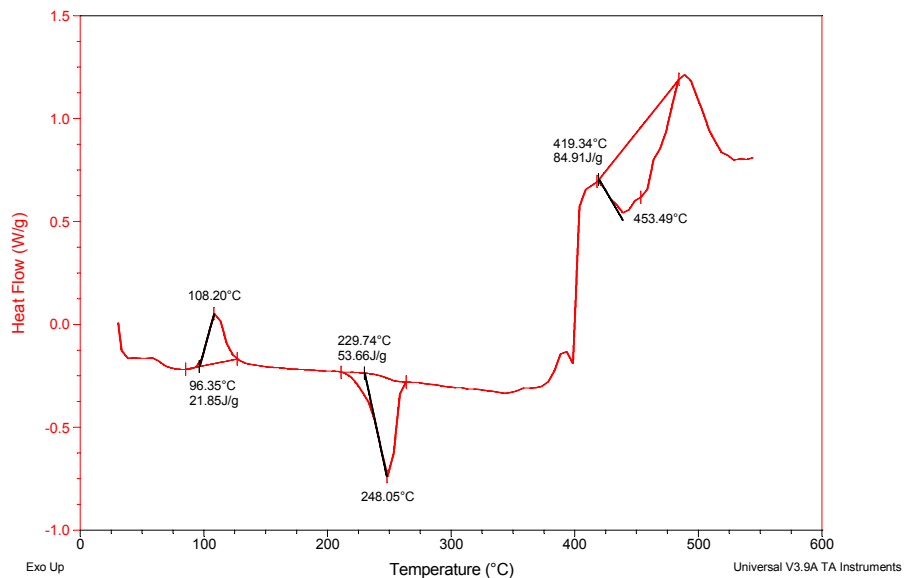
Operator: C. G. M.
Run Date: 01-Apr-05 15:07
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PetR5%AM33%Hex
Size: 6.0000 mg
Method: Metodo Vidrio

DSC

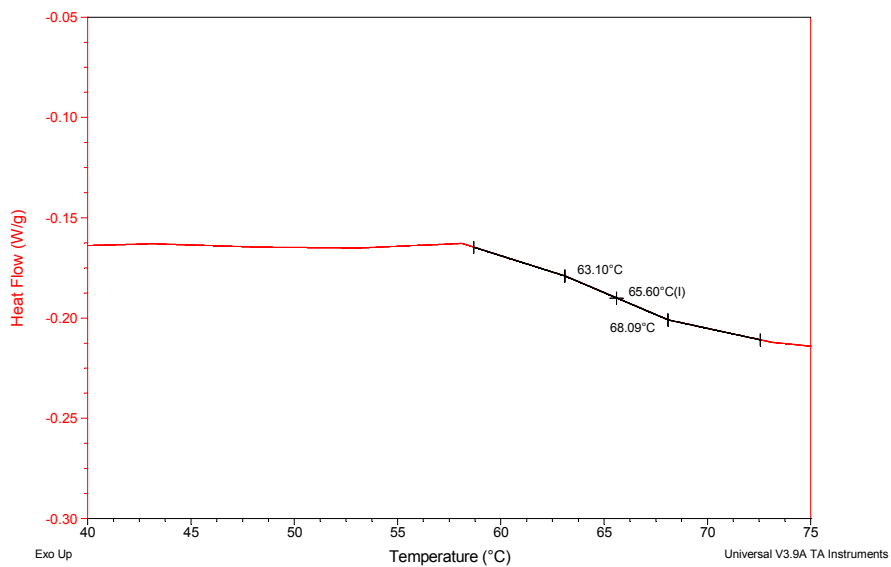
Run Date: 30-Mar-05 15:36
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PetR5%AM33%Hex
Size: 6.0000 mg
Method: Metodo Vidrio

DSC

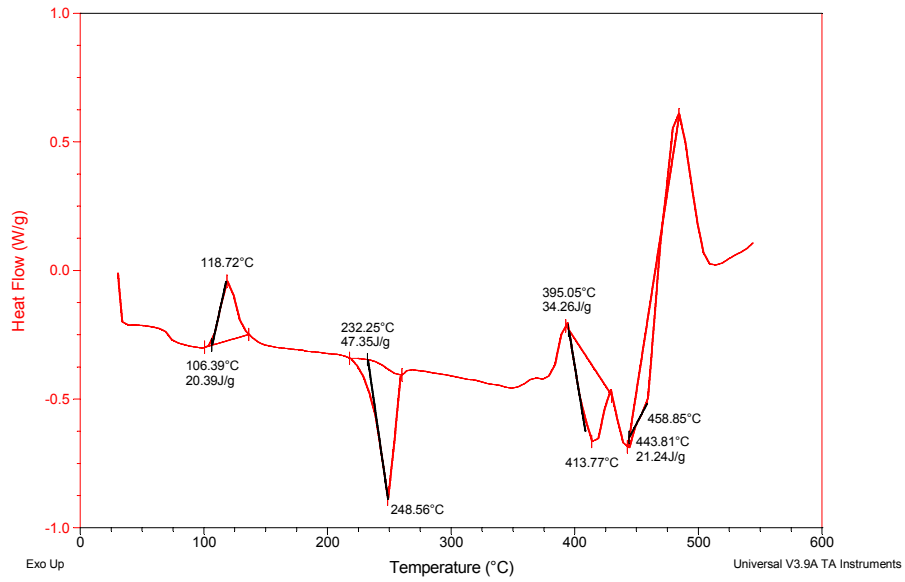
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PetR5%ASM
Size: 6.0000 mg
Method: Metodo Vidrio

DSC

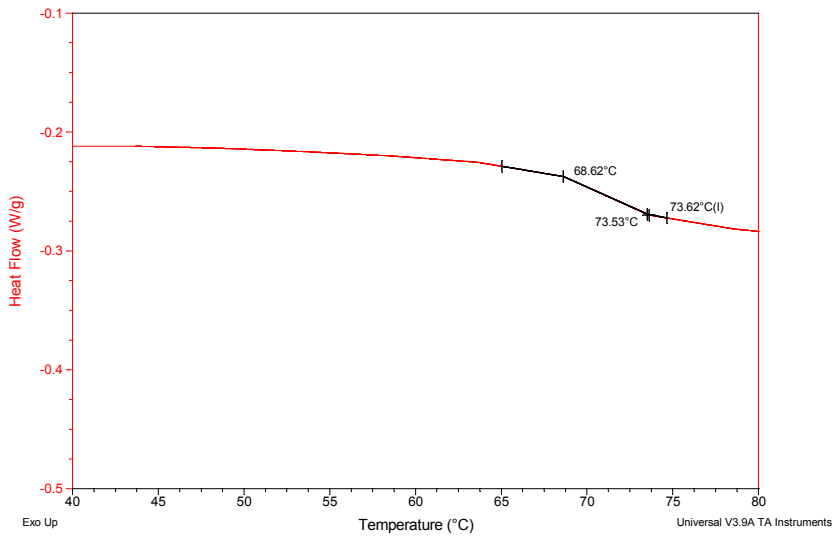
Operator: G.M.M.
Run Date: 26-Mar-05 09:08
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PetR5%ASM
Size: 6.0000 mg
Method: Metodo Vidrio

DSC

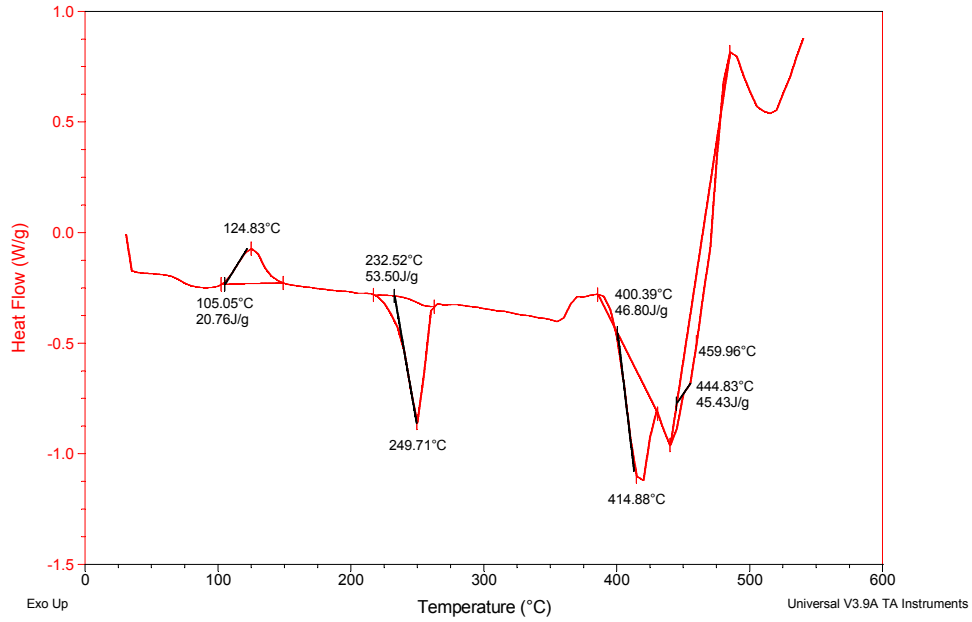
Operator: G.M.M.
Run Date: 26-Mar-05 09:08
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PetV3%AM33%Hex
Size: 5.0000 mg
Method: Metodo Vidrio

DSC

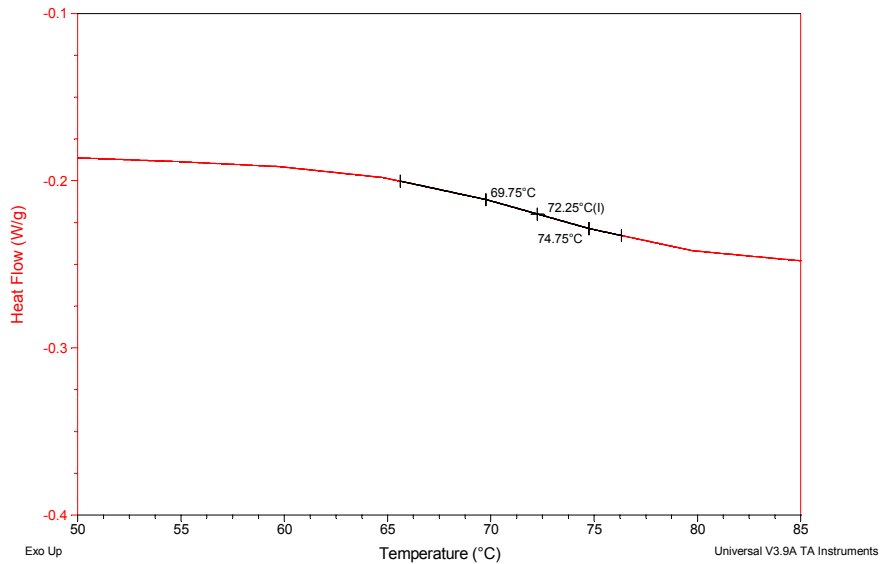
Run Date: 31-Mar-05 08:53
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



Sample: PetV3%AM33%Hex
Size: 5.0000 mg
Method: Metodo Vidrio

DSC

Run Date: 31-Mar-05 08:53
Instrument: DSC Q10 V8.1 Build 261



**ANEXO E. FOTOGRAFÍA DE LA INYECCIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO
PET-ARCILLA**

