

# Preparación y caracterización de organoarcillas obtenidas de la Península de Santa Elena, Ecuador

Julio Cáceres, Eng<sup>1</sup>, Johana Álava, Student Eng<sup>1</sup>, Andrés Rigail-Cedeño, PhD<sup>1</sup> and Mauricio Cornejo, PhD<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Escuela Superior Politécnica del Litoral, ESPOL, Facultad de Ingeniería Mecánica y Ciencias de la Producción (FIMCP)  
Campus Gustavo Galindo Km 30.5 Vía Perimetral, P.O. Box 09-01-5863, Guayaquil, Ecuador,

[jacacere@espol.edu.ec](mailto:jacacere@espol.edu.ec), [jsalava@espol.edu.ec](mailto:jsalava@espol.edu.ec), [arigail@espol.edu.ec](mailto:arigail@espol.edu.ec), [mcornejo@espol.edu.ec](mailto:mcornejo@espol.edu.ec)

## Resumen

En este trabajo se presenta la elaboración de dos organoarcillas a partir de una arcilla tipo Nontronita (Bentonita cálcica) perteneciente a la Formación Tosagua en la Península de Santa Elena en Ecuador. Estas arcillas de Tosagua fueron modificadas orgánicamente a escala nanométrica con tipos de surfactantes: a) Oleylmethylbis (2-hydroxyethyl) ammonium chloride (ETHOQUAD O/12 PG) y b) Di(hydrogenated tallowalkyl) quaternary amine (ARQUAD 2HT-75); las cuales se denominaron: NFT1 y NFT2 para los surfactantes (a) y (b), respectivamente. La organoarcilla NFT1 es menos polar que la NFT2, basado en la estructura química del surfactante. Previamente se realizará un proceso de limpieza de materia orgánica y carbonatos, e intercambio catiónico de cálcica a sódica (Ca<sup>2+</sup> a Na<sup>+</sup>). Se realizó la caracterización de las organoarcillas obtenidas mediante Difractometría de Rayos X (XRD), Espectrometría Infrarroja (FT-IR), Termo gravimetría (TGA) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y se las comparó con arcillas tipo montmorillonita comerciales tratadas con los mismos surfactantes, es decir, Cloisite 30B y Cloisite 20A.

**Key words** - Formación Tosagua, Organoarcillas, Surfactante catiónico, Montmorillonita, Nontronita

## I. INTRODUCCIÓN

Las organoarcillas son los nanomateriales más económicos y con diversas aplicaciones industriales y de protección ambiental desarrolladas en los últimos años. En esta investigación se trabajó con una arcilla tipo montmorillonita cálcica perteneciente a la Formación Tosagua, del miembro Dos Bocas, de la Península de Santa Elena, en Ecuador. Estas arcillas han sido caracterizadas previamente por grupos de investigación de ESPOL (Ecuador) y UFOP (Brasil) [1] [2] [3]. Nuestro grupo de investigación ha trabajado en el desarrollo de nanocompuestos de polímeros con organoarcillas desarrolladas de la formación Ancón de la península de Santa Elena [4], sin embargo, las arcillas de la formación Tosagua poseen una mayor capacidad de intercambio catiónico y superficie total específica [2]. En general, las arcillas en Ecuador son utilizadas principalmente en la industria camaronera, construcción o como material refractario.

Los procedimientos de organofilización de las arcillas han sido previamente estudiados en nuestro grupo de investigación [5]. Estas dos nanoarcillas con diferentes polaridades e hidrofobicidades serán utilizadas posteriormente en diversas aplicaciones industriales.

A partir de la caracterización se pudo observar un espaciado basal aproximado de ~38Å para ambas organoarcillas NFT1 y NFT2, respectivamente. El ensayo de FTIR determinó los grupos funcionales específicos de cada surfactante, lo que confirmó la intercalación de los surfactantes en ambas arcillas. TGA confirmó el retraso de la degradación de los surfactantes de alquilamonio debido a su intercalación en las galerías de las arcillas. Las microfotografías de SEM ilustraron la morfología de las arcillas orgánicas comparadas con las arcillas sódicas, las cuales presentaron una mayor aglomeración.

## II. MATERIALES

Se utilizó como materia prima una arcilla tipo Nontronita cálcica proveniente del Grupo Tosagua, Miembro Dos Bocas; en el tratamiento de purificación de la arcilla se utilizó: Agua destilada, Peróxido de Hidrógeno vol. 30, Ácido Clorhídrico al 10% y Cloruro de Sodio.

Para la elaboración de la organoarcilla se utilizó Etanol y las sales de amonio cuaternario: a) Oleylmethylbis(2-hydroxyethyl) ammonium chloride (ETHOQUAD O/12 PG) y b) Di(hydrogenated tallowalkyl) quaternary amine (ARQUAD 2HT-75); equivalentes a las nanoarcillas tipo montmorillonitas Cloisite 30B (C30B) y Cloisite 20A (C20A) obtenidas de la compañía Southern Clay Products, respectivamente.

## III. CARACTERIZACION

### A. Difractómetro de Rayos X (DRX)

Todas las muestras fueron colocadas en porta-muestras de acero inoxidable con una cavidad de 40 mm de diámetro y un grosor aproximado de 2 mm. Se utilizó un difractómetro Phillips PANalytical X'Pert-Pro con radiación K $\alpha$ Cu, operando a 45 kV y 40 mA, con un tamaño de paso de 0,05 (2 $\theta$ ), tiempo por paso de 20 s, con abertura de 1/4 mm en el incidente y máscara de 10 mm, entre los ángulos 5-70° (2 $\theta$ ). Los patrones de difracción de rayos X fueron analizados con el software X'pert HighScore Plus.

### B. Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Se utilizó un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR, por transmitancia, siendo el registro entre 400 y 4000 cm<sup>-1</sup>, con un número de escaneos de 10 y resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. Para los análisis las muestras fueron diluidas en KBr (1mg de muestra por 150 mg de KBr), homogenizadas y

sometidas a una presión de 15 toneladas/m<sup>2</sup>, obteniendo así una pastilla (2). Las gráficas fueron procesadas usando el Software SpectraGryph – spectroscopy.

#### C. Análisis Termo-gravimétrico (TGA)

Se utilizó un analizador termogravimétrico marca TA instruments Q600 SDT. Se colocó aproximadamente 10 mg de muestra en un crisol de alúmina, y se elevó la temperatura desde temperatura ambiente a 600 °C, con una tasa de 10°C/min, en una atmósfera de nitrógeno de alta pureza.

Las curvas de TGA fueron procesadas (DTGA) usando el software TA Universal Analysis 2000.

#### D. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca FEI Inspect S50 operando a 7,5 Kv en alto vacío, con una presión de 35-40 Pa en la cámara de la muestra. Se operó con un detector ETD (Everhart-Thornley Detector) trabajando a una distancia de 10mm.

### IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La preparación de las organoarcillas fue realizada de la siguiente manera:

#### 1. Eliminación de materia orgánica

Se colocó 50 g de arcilla con 50 ml de agua destilada en vasos de precipitación, agregando sucesivas dosis de 10 ml de Peróxido de hidrógeno, agitándolo hasta parar la reacción con la materia orgánica. Se dejó reposar una noche y se secó a 60°C. Se realizó varios lavados de la muestra con agua destilada, se secó a 60°C.

#### 2. Eliminación de carbonatos

Se agregó 60 ml de agua destilada al producto anterior, con dosis sucesivas de 10 ml de Ácido Clorhídrico, hasta parar la reacción con los carbonatos. Se dejó reposar una noche y se secó a 60°C. Se realizó varios lavados de la muestra con agua destilada y se secó a 60°C.

#### 3. Intercambio catiónico

Para obtener nontronita sódica se reemplazó el ion calcio por el ion sodio que se obtiene del cloruro de sodio. Se colocó 60 g de arcilla (Sin materia orgánica ni carbonatos) con una solución de Cloruro de sodio 1M, se mezcló y se colocó en la centrífuga durante 5 min a 5000 rpm. Se retiró el líquido sobrenadante, se realizó varios lavados de la muestra con agua destilada hasta obtener una conductividad de 10 uS/cm aproximadamente y se secó a 60°C.

#### 4. Purificación de la nontronita

Se colocó un litro de agua destilada y 42 g de muestra (Nontronita Sódica) en un embudo separador, se dejó reposar por 24 horas. Se abrió la purga y la parte hinchada de la muestra se colectó y se secó a 60°C.

#### 5. Preparación de la nanoarcilla

Se mezcló 600 ml de una solución agua/etanol (4:1) con 7,5 g de Nontronita sódica en un agitador magnético a 300 rpm durante 2 horas con una temperatura de 60°C. Se agregó una mezcla de 200 ml de agua destilada con 10 g de sal de alquilamonio, y se mezcló con un procesador ultrasónico con 50% de amplitud durante 1 hora. Luego se mezcló con un agitador magnético durante 5 horas a 300 rpm – 60°C. Se

agregó una solución agua/etanol (1:1), se centrifugó a 3000 rpm durante 5 min y se eliminó el líquido excedente. La solución se secó a 60°C, se molió en un mortero de ágata y se tamizó a 20 µm.

### V. ANÁLISIS Y RESULTADOS

#### 1. Arcillas sódicas

En la Fig. 1 muestra la cuantificación de la difracción de rayos X indica que existe aproximadamente 59.7 % de Nontronita sódica en la muestra, 7.4% de Cuarzo, 13.1% de Albita y 19.8% Amorfizado. En la Fig. 2, se observa el pico característico de las arcillas sódicas el cual está en el rango de 6°-8°, con una distancia interplanar promedio (dm) de 12.35 Å. En la Fig. 3, se evidencia una gran similitud en los enlaces atómicos entre estas dos arcillas destacando la banda característica en ~1638 cm<sup>-1</sup> asignado a los enlaces OH en y en ~1043 cm<sup>-1</sup> debido a los enlaces Si-O, mediante espectrometría infrarroja. La Fig. 4 las curva TGA muestran una descomposición de la montmorillonita sódica empieza en 65,82 °C asociado con la eliminación de enlaces de agua intercalada, luego a 308,41 °C y 455,60°C donde ocurre la deshidroxilación. Se observa en la Fig. 5 que la nontronita sódica es muy similar a la Cloisite Na+.

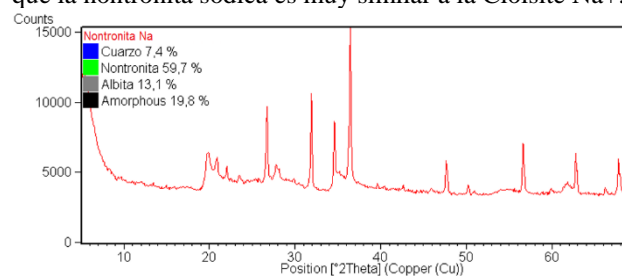


Fig. 1. XRD de Nontronita Sódica

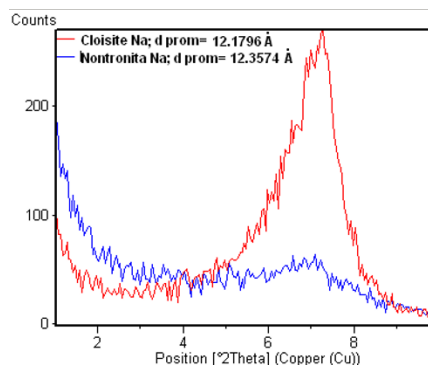


Fig. 2. XRD de Nontronita Sódica vs Cloisite Sódica

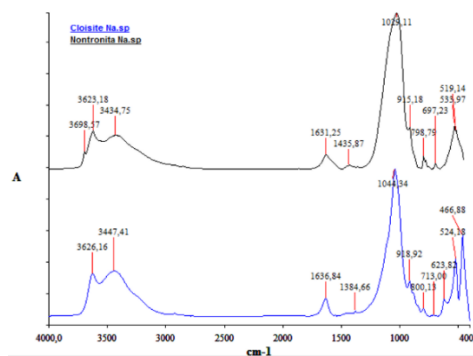


Fig. 3. FTIR de Cloisite Sódica y Nontronita Sódica

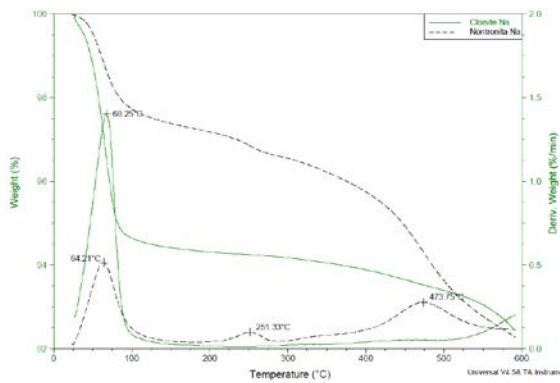


Fig. 4. Curvas de TGA y DTGA de Cloisite Sódica y Nontronita sódica

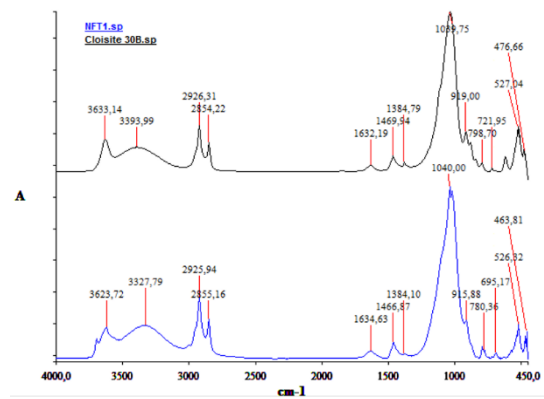


Fig. 7. FTIR de Cloisite 30B y NFT1

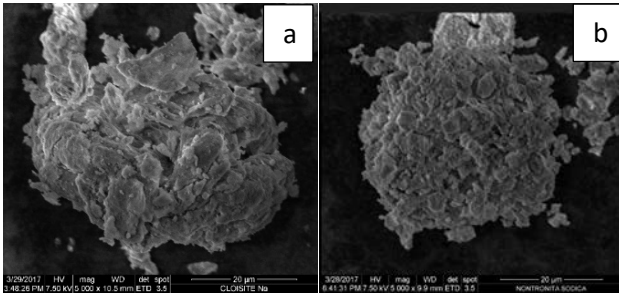


Fig. 5. Micrografías de SEM de a. Cloisite Sódica y b. Nontronita sódica (5000x)

### 2. NFT1 y C30B

La Fig. 6 muestra la difracción de Rayos X, la cual evidencia que al momento de modificar las arcillas con la sal de alquilamonio el pico característico mencionado anteriormente se desplaza hacia la izquierda ( $37.7203\text{\AA}$ ) más que la Cloisite 30B, esto demuestra que hay una mejor intercalación entre las sales de alquilamonio y la arcilla nontronita sódica. En la Fig. 7, se aprecia la aparición de nuevos picos de los grupos funcionales debido a la presencia de las sales de alquilamonio. En la Fig. 8 se observa que la descomposición de NFT1 tiene su mayor pérdida de peso a  $272,98\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $415,26\text{ }^{\circ}\text{C}$  debido a la degradación del surfactante; se puede observar que existe una ligera mejora en la intercalación del surfactante en la organoarcilla procesada ya que la degradación del surfactante ocurre a una mayor temperatura. En la Fig. 9, se puede observar que existe intercalación de la sal de alquilamonio en las capas de arcilla.

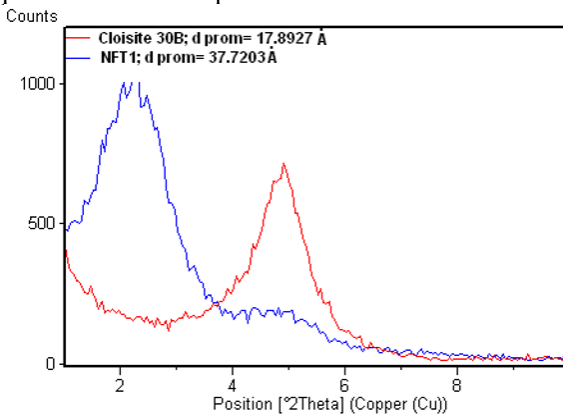


Fig. 6. XRD de NFT1 y Cloisite 30B

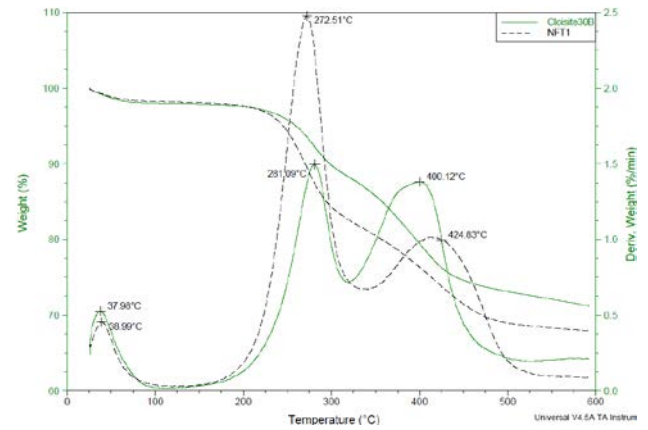


Fig. 8. Curvas de TGA y DTGA de Cloisite 30B y NFT1

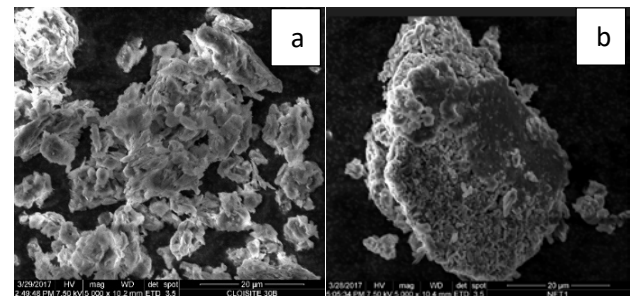


Fig. 9. Micrografías de SEM de a. Cloisite 30 B y b. NFT1 (5000x)

### 3. NFT2 y C20A

La Fig. 10, demuestra el mismo fenómeno que ocurre en la Fig. 6 sobre la intercalación de las sales y la arcilla sódica, pero a diferencia este pico se encuentra en  $38.0907\text{\AA}$  y se puede observar que se distancia ligeramente en comparación a la Cloisite 20A. La Fig.11 demuestra los grupos funcionales que existe de las organoarcillas y a la vez una gran similitud entre estos dos tipos de muestras. En la Fig. 12 la descomposición de NFT2 tiene su mayor pérdida de peso a  $304,05\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $396,18\text{ }^{\circ}\text{C}$  debido a la degradación del surfactante; se puede observar que existe una deficiencia en la intercalación del surfactante en la Nontronita procesada ya que la degradación del surfactante ocurre a una menor temperatura. Se observa en la Fig. 13 que existe la intercalación de la sal de alquilamonio en las capas de arcilla y una similitud en su morfología.

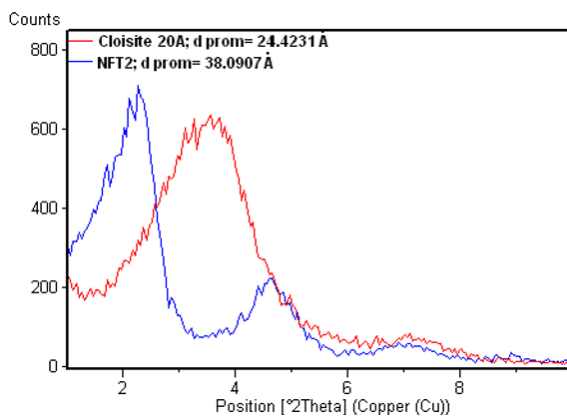


Fig. 10. XRD de NFT2 y Cloisite 20A

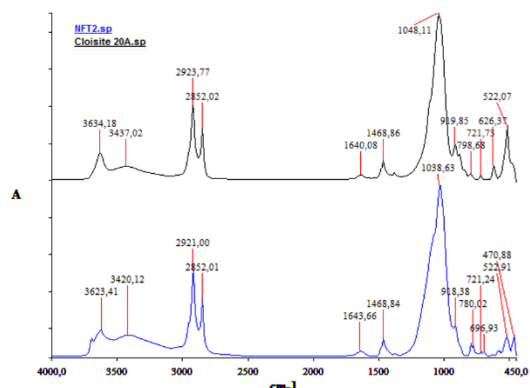


Fig. 11. FTIR de Cloisite C20A y NFT2

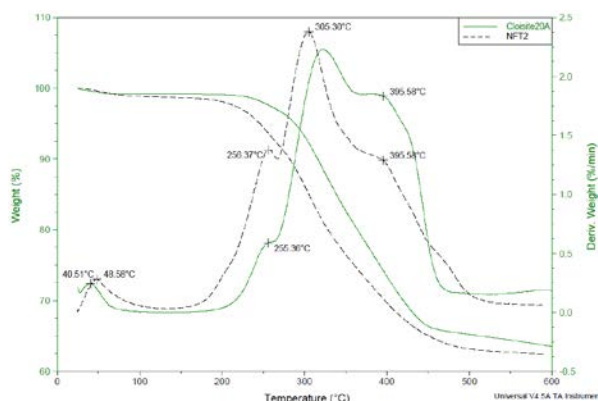


Fig. 12. Curvas de TGA y DTG de Cloisite 20A y NFT2

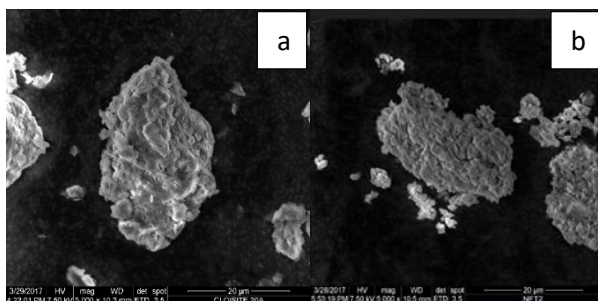


Fig. 13. Micrografías de SEM de a. Cloisite 20 A y b. NFT2 (5000x)

## VI. CONCLUSIONES

La caracterización de las organoarcillas elaboradas mostró una intercalación adecuada de los surfactantes en las capas de la nontronita con ambos surfactantes.

Las difracción de rayos X mostró que la intercalación de la organoarcilla NFT1 con el surfactante ETHOQUAD O/12 PG ( $d_{001}=37.7 \text{ \AA}$ ) es superior comparada con la organoarcilla comercial equivalente C30B ( $d_{001} = 17.9 \text{ \AA}$ ). Los datos de TGA mostraron el decrecimiento de la cantidad de agua libre presente en las organoarcillas y confirma la intercalación de los surfactantes en las arcillas nontronitas, ya que la temperatura de degradación ( $\sim 423.83^\circ\text{C}$ ) del NFT1 aumenta en comparación a la C30B. El FTIR identificó los grupos principales de los surfactantes y su interacción con las galerías, dando como resultado una gran similitud entre las organoarcillas procesadas en el laboratorio y comerciales. Las micrografías mostraron una gran semejanza con respecto a la morfología de la superficie entre los diferentes tipos de organoarcillas

## VII. TRABAJO FUTURO

1. Realizar tratamientos adicionales para mejorar la relación nontronita-cuarzo, remover el hierro y así obtener una arcilla con mayor grado de pureza.
2. Utilizar compuestos orgánicos volátiles para organofilizar las arcillas sin uso de solventes.

## VIII. AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Centro de Investigación de Nanotecnología (CIDNA) y Laboratorio de Materiales (LEMAT) por el uso de los equipos en esta investigación.

## IX. REFERENCIAS

1. A. Morales-Correa, A Varajao, M. Goncalves, S. Stachissini. "The viability for industrial use of acid-activated bentonites from the Santa Elena Peninsula, Ecuador". *Australian Institute of Mining and Metallurgy, 9th International Congress of Applied Mineralogy, International Conference on Advanced Materials (ICAM)*, 2008
2. A. Morales-Carrera, A Varajao, M Goncalvez, "Mineralogical characterization of the clays of the Santa Elena Península, Ecuador" *R. Esc. Minas, Ouro Preto*, 6(1): 97-105, 2008
3. A Morales-Carrera, A.F.D.C. Varajao, J. Cesar-Méndez, P.C.M. Carrión. "Estado del arte de la arcilla de la provincia del Guayas y su proyección a la península de Santa Elena, Ecuador", *Boletín Geológico y Minero*, 117 (4): 723-73R.
4. Perugachi, C. Paredes, M. Cornejo, L. Baquerizo, A. Rigail, "Nanocompuestos de polietileno de alta densidad y organoarcillas producidos industrialmente", *LACCEI 2016* <http://www.laccei.org/LACCEI2016-SanJose/RefereedPapers/RP192.pdf>
5. R. Perugachi, C. Paredes, M. Cornejo, A. Rigail. "Modificación a nivel nanomolecular de las arcillas provenientes de la PSE", *XI Encuentro de Química Inorgánica*, Valparaíso-Chile, enero, 2007.

