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

Julio Cáceres, Ing.[1], Andrés Rigail, PhD.[1] and Mauricio Cornejo, PhD.[1] y Johana Álava, Estudiante de Ing.[1]
[1]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, arigail@espol.edu.ec, mcornejo@espol.edu.ec y jsalava@|espol.edu.ec

Resumen– ***En este trabajo se presenta el desarrollo 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 dos tipos de surfactantes: 1) Oleylmethylbis(2-hydroxyethyl) ammonium chloride (ETHOQUAD O/12 PG) y 2) Di(hydrogenated tallowalkyl) quaternary amine (ARQUAD 2HT-75); las cuales se denominaron: NFT1 y NFT2, respectivamente. La organoarcilla NFT1 es más hidrofóbica y menos polar que la NFT2, basado en la estructura química del surfactante. Previamente se realizó un proceso de limpieza de materia orgánica y carbonatos, e intercambio catiónico de cálcica a sódica (Ca2+ a Na+). 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 los resultados de esta caracterizacion 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 [7]. En esta linea de acción, otra manera sinérgica de abaratar costos es el uso de materia prima local. Por lo que, En esta investigación se trabajó con una arcilla tipo nontronita 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 previamente ha trabajado en el desarrollo de nanocompuestos de polímeros con organoarcillas obtenidad apartir de otra formación geologica conocida como Grupo Ancón tambien de la península de Santa Elena [4], sin embargo, estas arcillas de la formación Tosagua poseen una mayor capacidad de intercambio catiónico y superficie total específica [2], por lo que las hacen mas atractivas para estas aplicaciones. En general, las arcillas en Ecuador son utilizadas principalmente en la industria camaronera, construcción o como material refractario.

En Ecuador existe una gran cantidad y variedad de arcillas, por lo cual esta investigación trata de elaborar dos tipos de organoarcillas con materia prima ecuatoriana, a las cuales se les modificó sus propiedades: hidrofílicas y organofóbicas a nivel nanométrico, mediante la adición de sales de alkilomonio, además se compararon con otras organoarcillas que son comercializadas en el extranjero, para verificar la semejanza y mejoras que hay entre estos nanomateriales.

II. Materiales

Se utilizó como materia prima una arcilla tipo Nontronita cálcica proveniente de la formación 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. TECNICAS EXPERIMENTALES

A. Difractómetro de Rayos X (DRX)

Se utilizó un difractómetro Phillips Panalytical X'Pert-Pro con radiación KαCu, operando a 45 kV y 40 mA, con un tamaño de paso de 0,05 (2θ), 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° (2θ). 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^{-1}, con un número de escaneos de 10 y resolución de 4 cm^{-1}. Para los análisis las muestras fueron diluidas en KBr (1mg de muestra por 150 mg de KBr), homogenizadas y sometidas a una carga de 9 toneladas con una prensa hidráulica 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 taza 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, 3.5 de Spot y 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, agitándola hasta parar la reacción efervescente y se dejó reposar una noche dentro de una estufa a 60°C. Luego se realizó varios lavados de la muestra con agua destilada hasta que no decante con facilidad y 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 debido a 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. *Obtención de la fracción de arcilla*

Se tomó 20 gr de muestra y se mezclaron con 100 ml de agua destilada, agregándole 10 ml de hidróxido de sodio concentración 1N, luego se dejó reposar por una noche y después se agitó con un homogenizador por 30 min, seguidamente se tamizó en una malla ASTM #270.

Luego el pasante fue colocado en una probeta de 1000 ml, completando el volumen con agua destilada y durante 20 segundos se agitó, dependiendo de la temperatura de la mezcla, se calculó el tiempo de sedimentación para una profundidad de 5 cm, el cual fue de 20 hr y 4 min [6].

Después de que ocurrió este tiempo, se centrifugó a 3500 rpm por 10 min la mezcla para separar el agua sobrenadante y se secó el material arcilloso a 60 °C.

4. *Intercambio catiónico*

Para obtener nontronita sódica se reemplazó el catión calcio por el catión sodio que se obtiene del cloruro de sodio. Se colocó 60 g de muestra del paso anterior, con una solución de Cloruro de sodio 1M, se mezcló y se colocó en la centrífuga durante 5 min a 3500 rpm. Se retiró el líquido sobrenadante, se realizó varios lavados de la muestra con agua destilada hasta que la muestra no decante con facilidad y se secó a 60°C.

5. *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.

6. *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 alkilamonio, 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 3500 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 45 µm.

V. Análisis y Resultados

1. *Arcillas sódicas*

En la Fig. 1~~Fig. 1~~ muestra la cuantificación de la difracción de rayos X, la cual indica que existe aproximadamente 59,7 % de Nontronita sódica en la muestra, 7,4% de Cuarzo, 13,1% de Albita y 19.8% de contenido amorfo. En la Fig. 3~~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 (d_{prom}) de 12,35 □. En la Fig. 3, se evidencia una gran similitud en los enlaces atómicos entre estas dos arcillas destacando la banda característica en ~1638 cm^{-1} asignado a los enlaces OH en y en ~1043 cm^{-1} debido a los enlaces Si-O, mediante espectrometría infrarroja. La Fig. 4 las curva TGA muestran una descomposición de la nontronita sódica empieza en 64,21 °C asociado con la eliminación de enlaces de agua intercalada, luego a 251,33 °C y 473,75°C donde ocurre la deshidroxilación. Se observa en la Fig. 5 que la nontronita sódica es muy similar a la Cloisite Na.

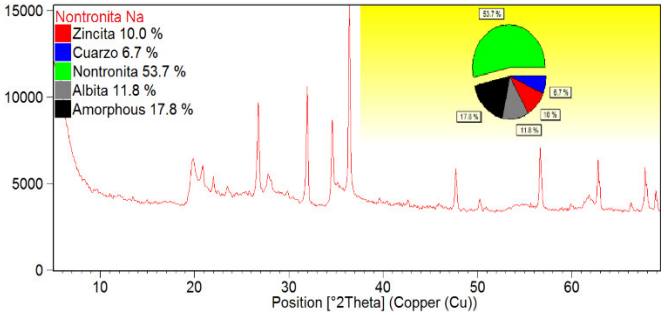

Fig. 1 XRD de Nontronita Sódica.

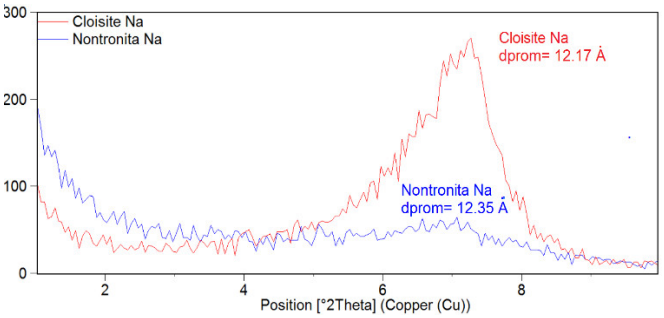

Fig. 2. XRD de Nontronita Sódica vs Cloisite Sódica

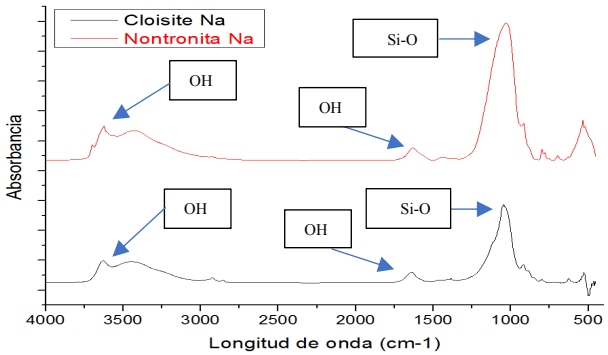

Fig. 3. FTIR de Cloisite Sódica y Nontronita Sódica

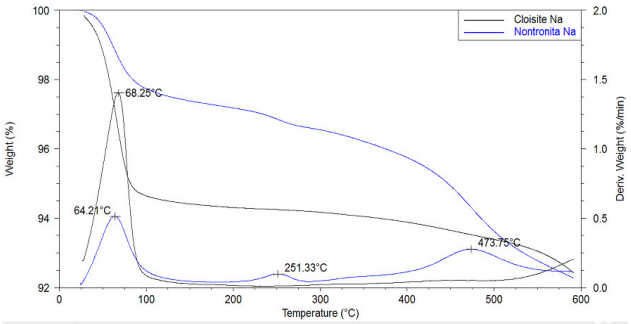

Fig. 4. Curvas de TGA y DTGA de Cloisite Sódica y Nontronita sódica

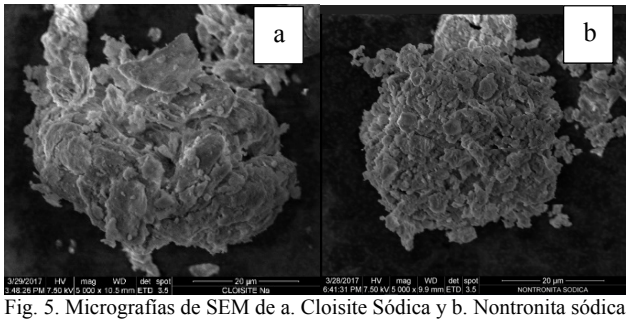

Fig. 5. Micrografías de SEM de a. Cloisite Sódica y b. Nontronita sódica (5000x)

1. *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 alkilomonio el pico característico mencionado anteriormente se desplaza hacia la izquierda (37,99 □) más que la Cloisite 30B. En la Fig. 7, se aprecia un nuevo grupo funcional debido a la presencia de las sales de alkilomonio alrededor de 2922-2852 cm^{-1}, correspondiente a los C-H. En la Fig. 8 se observa que la descomposición de NFT1 tiene su mayor pérdida de peso a 272,51 °C y 421,30 °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 alkilamonio en las capas de la arcilla.

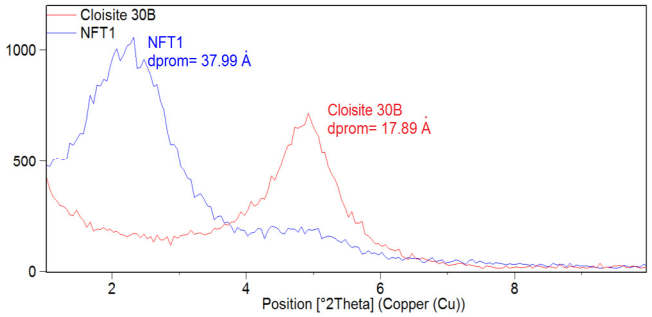

Fig. 6. XRD de NFT1 y Cloisite 30B

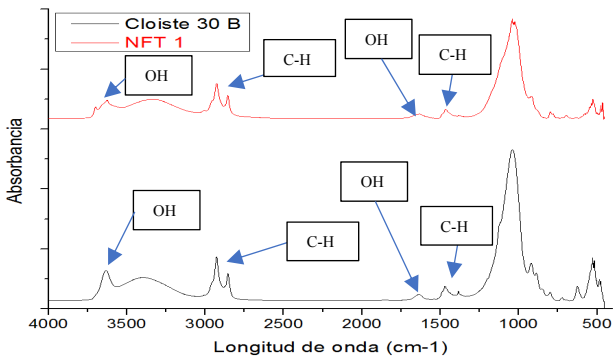

Fig. 7. FTIR de Cloisite 30B y NFT1

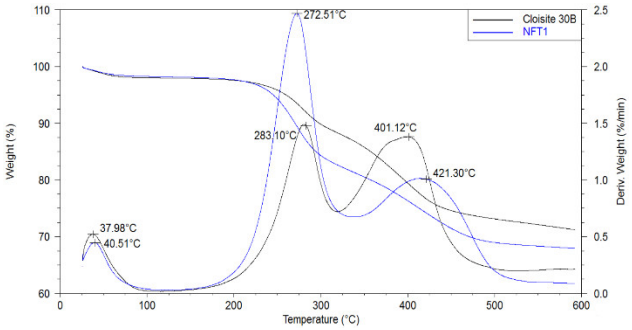

Fig. 8. Curvas de TGA y DTGA de Cloisite 30B y NFT1

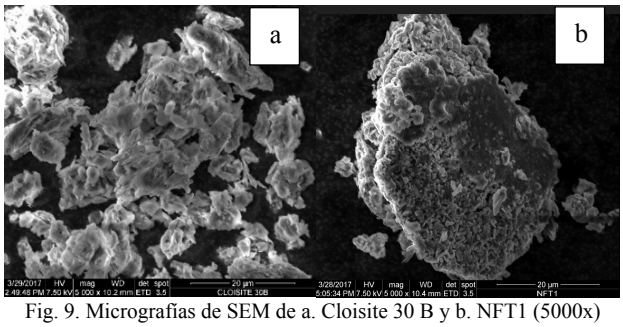

Fig. 9. Micrografías de SEM de a. Cloisite 30 B y b. NFT1 (5000x)

1. *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 38,09 □ 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, además aparece un nuevo grupo funcional alrededor de 2922-2852 cm^{-1} perteneciente al grupo C-H correspondientes a las cadenas de alkilomonio. En la Fig. 12~~Fig. 12~~ la descomposición de NFT2 tiene su mayor pérdida de peso a 305,30 °C y 395,07°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 alkilamonio en las capas de arcilla y una similitud en su morfología.

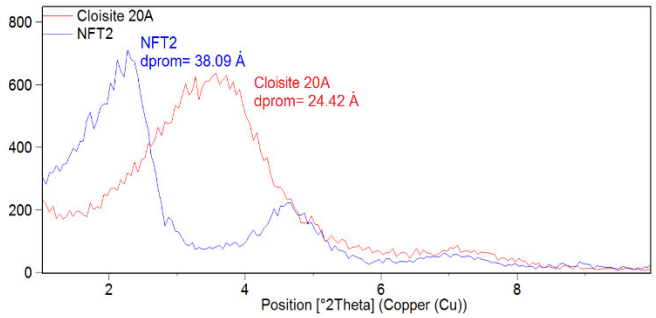

Fig. 10. XRD de NFT2 y Cloisite 20A

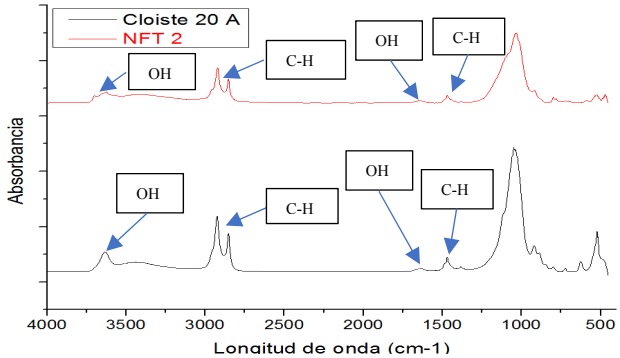

Fig. 11. FTIR de Cloisite C20A y NFT2

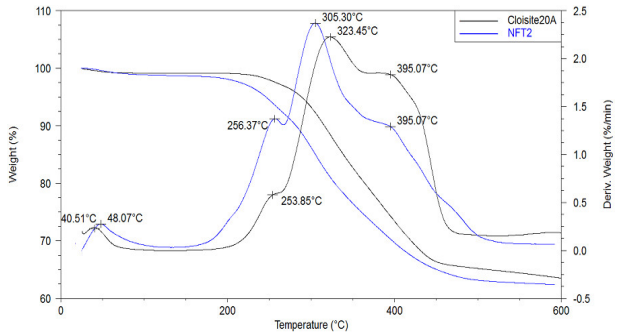

Fig. 12. Curvas de TGA y DTGA de Cloisite 20A y NFT2

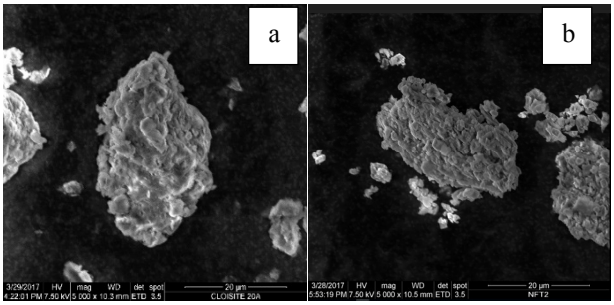

Fig. 13. Micrografías de SEM de a. Cloisite 20 A y b. NFT2 (5000x)

VI. Conclusiones

La modificación orgánica de las arcillas tipo nontronita fue realizada con éxito, basado en la caracterización realizada, y la comparación de estos resultados con las arcillas comerciales equivalentes.

Se determinó mejor compatibilidad entre la nontronita y el surfactante ETHOQUAD O/12 PG (muestra NFT1), y esto se lo demostró ya que hubo un mayor espaciamiento basal en los difractogrmas y similares propiedades térmicas con su similar Cloisite 30B. Sin embargo, ambas nontronitas organofílicas mostraron similares espaciamientos interplanares. Aunque, la organoarcilla NT2 mostro mejor estabilidad térmica que su equivalente Cloisite 20A.

La disminución de la absorbancia de los grupos funcionales de los OH, demuestran que los surfactantes utilizados han desplazado los cristales de agua que se encuentran entre las galerías de las arcillas y a la vez modificó sus propiedades de hidrofílicas a hidrofóbicas.

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 un tratamiento adicional para mejorar la relación nontronita-cuarzo, remover el hierro y así obtener una arcilla con mayor grado de pureza.
2. Modificar las arcillas usando surfactantes con propiedades antibacteriales y fungicidas para desarrollar nuevas aplicaciones a las organoarcillas.
3. Utilizar compuestos orgánicos para organofilizar las arcillas sin uso de solventes.

Agradecimientos

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

Referencias

[1] A. Morales-Carrea, 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.

[6] M. Christine, W. Barreto, José Lopes, M. Nascimento. *Manual de Métodos de Análise de Solo. EMBRAPA*, 2a edição, 30-34, 1997.

[7] M. Camacho, J. Vega, A. Campos. Uso de Nanomateriales en Polímeros para la Obtención de Bioempaques en Aplicaciones Alimentarias. *Sociedad Química del Perú*, 77, 296-298, 2011.