

PREPARACIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE POLÍMERO/SILICATO USANDO BENTONITAS COLOMBIANAS MODIFICADAS

Prepared polymer – silicate nanocomposites using modified colombian bentonites

RESUMEN

Se caracterizaron siete muestras de arcillas bentoníticas colombianas mediante diferentes técnicas como análisis químico, DRX, CIC, TGA, IR, seleccionando la muestra de mayor pureza para ser empleada en la preparación del nanocompuesto. La bentonita seleccionada se modificó orgánicamente con hexadecilamina y el producto se analizó mediante DRX, IR, TGA y DSC, confirmándose la efectividad del tratamiento. La mejor dosificación se estableció en un 33% peso, lográndose el mayor espaciamiento interlamina y un carácter organofílico apropiado para su compatibilidad con el polímero. Los nanocompuestos fueron preparados por fusión y mezclado en una extrusora utilizando PET reciclado con cantidades variables de arcilla natural y modificada, y sometidos a ensayos mecánicos y análisis fisicoquímicos.

PALABRAS CLAVES: Palabras clave: nanocompuesto, Polietilentereftalato (PET), modificación orgánica, organobentonita.

ABSTRACT

Seven samples of colombian bentonite clays were characterized by different techniques such as chemical analysis, XRD, CIC, TGA and IR, selecting the purest sample to be used for the polymer-clay nanocomposite preparation. The selected bentonite was organically-modified with an hexadecylamine, and the product was analyzed by XRD, IR, TGA and DSC to confirm the effectivity of the treatment. The best amount of modifying agent was established to be 33% weight at which both, the highest inter-layer spacing and the appropriate organophilic character to be compatible with the polymer, were achieved. The nanocomposites were prepared by mixing and fusion in an extruder, using recycled PET and varying amounts of natural and modified clay, and were subjected to mechanical testing and physicochemical analyses.

KEYWORDS: *Nanocomposite, Polietilentereftalate (PET), organic modification, organobentonite.*

1. INTRODUCCIÓN

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

Las arcillas, materiales naturales compuestos principalmente por silicatos, han ocupado un lugar preponderante entre los materiales tradicionalmente empleados por todas las culturas. En Colombia se han identificado yacimientos de arcillas en prácticamente todas las regiones, con diferentes composiciones y características físicas y químicas, las cuales sin embargo han sido empleadas casi exclusivamente en alfarería y como material de construcción (para lo cual

prácticamente todas las arcillas son aptas sin que requieran especificaciones estrictas en cuanto a composición química). No obstante, las arcillas, y entre ellas las bentonitas, ostentan una serie de propiedades tales como alta capacidad de intercambio iónico, alta expansibilidad y extensa área superficial, que las hacen apropiadas para otras múltiples aplicaciones. Propiedades éstas que corresponden al principal mineral de arcilla de las bentonitas: la montmorillonita. En el presente trabajo fueron analizadas por una variedad de técnicas, siete muestras de arcillas bentoníticas procedentes de diferentes regiones de nuestro país, entre las cuales se seleccionó aquella de mayor pureza para someterla a un proceso de modificación orgánica con el objeto de cambiar su carácter hidrófilo por organofílico é hidrófobo. Una vez se estableció y confirmó la efectividad del tratamiento de organomodificación, se evaluó su utilización como material de refuerzo en un material polimérico común (PET reciclado) y se

GUSTAVO NEIRA ARENAS

Ingeniero Metalúrgico, *Ph. D.*
Profesor Auxiliar
Universidad Industrial de Santander
gneira@uis.edu.co

MARCY Y. BARRERA CASTRO

Ingeniera Química
Universidad Industrial de Santander
marcybarreracastro@yahoo.com

IVONNE MEJÍA ROJAS

Ingeniera Química
Universidad Industrial de Santander
adrivonnemejia@yahoo.es

JHON FREDDY PALACIOS

Ingeniero Metalúrgico
Universidad Industrial de Santander
freddyfalacios1@hotmail.com

JOSE ANTONIO HENAO

Químico, *Ph.D.*
Profesor titular
Universidad Industrial de Santander
jahenao@uis.edu.co

establecieron las principales propiedades mecánicas y fisicoquímicas del material compuesto resultante.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Caracterización de las muestras de arcilla

Inicialmente, se obtuvieron muestras de bentonita procedentes de diferentes regiones del país, las cuales fueron caracterizadas mediante análisis químico por espectrofotometría de absorción atómica (AA), Difracción de Rayos X (DRX), capacidad de intercambio catiónico (CIC), análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopia de infrarrojo (IR), con el fin de seleccionar la muestra de mayor pureza. Como información complementaria adicional, también se determinó humedad, acidez y densidad real (Norma ASTM C-329 – 88) de cada muestra.

2.2 Procedimiento de modificación orgánica de la arcilla

La muestra de bentonita seleccionada fue sometida a un tratamiento de modificación orgánica con hexadecilamina ($C_{16}H_{33}NH_2$) grado analítico de MERCK. Con tal fin, se dispersaron 30 gramos de bentonita en 600 ml de agua destilada, agregando la cantidad requerida de hexadecilamina y 7 ml ácido clorhídrico concentrado. Esta disolución se añadió a la solución de bentonita manteniendo agitación constante. Transcurrido el tiempo apropiado, el sólido se filtró y lavó con agua destilada, y finalmente secado por 12 horas a baja temperatura ($< 60^\circ C$).

2.3 Preparación de los nanocompuestos de PET/arcilla

La preparación del material compuesto de polímero/silicato se llevó a cabo mediante fusión y mezclado de PET reciclado con cantidades variables de arcilla bentonítica natural y modificada ⁽¹⁾. El PET (con un tamaño inferior a 50 mallas) y las cantidades de montmorillonita y organo-montmorillonita requeridas fueron secadas previamente, y luego mezcladas a $250 \pm 5^\circ C$ en una extrusora con un tornillo de 90 cm de longitud a una velocidad de 40 rpm.

2.4 Caracterización del material compuesto

Los nanocompuestos de polímero/silicato obtenidos fueron caracterizados mediante ensayos fisicoquímicos (IR). También se realizaron ensayos de resistencia mecánica en un equipo universal de pruebas marca Tinius Olsen, con probetas elaboradas en forma de corbatín (norma ASTM D 3350) de espesor de 0.2 mm, elaboradas mediante una inyectora manual de banco para laboratorio marca RAY-RAN, con capacidad de 40 cm^3 . Para las medidas de dureza se empleó un durómetro manual con Escala Shore D, y la densidad se determinó mediante la norma ASTM C329-88. Por otra parte, se llevaron a cabo ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para establecer la temperatura de transición vítrea T_g de cada muestra polimérica elaborada.

3. RESULTADOS

En la Tabla 1 se presentan los resultados de los análisis de caracterización de las diferentes muestras de bentonita. Comparando los resultados del análisis químico con la composición de una bentonita sódica típica ideal ⁽¹⁾ (2.87% Na_2O , %57.49 SiO_2 , 20.27% Al_2O_3 , 3.94% Fe_2O_3), la muestra No. 7 reporta los valores más cercanos

Muestra No.	1	2	3	4	5	6	7
%Humedad	5.03	8.09	3.47	6.95	4.03	3.53	8.45
CIC (meq/100g)	52	52	40	54	60	64	66
Densidad (g/cm^3)	2.35	2.19	2.25	2.41	2.40	2.41	2.42
Acidez (pH)	7.75	10.99	10.64	9.12	10.60	10.66	9.65
Análisis Químico (sobre muestra seca) % peso							
SiO ₂	53.45	51.94	51.23	43.71	47.80	47.83	48.51
Al ₂ O ₃	20.12	22.18	21.75	23.09	19.47	18.42	21.47
Fe ₂ O ₃	7.87	8.26	7.45	10.32	10.16	10.69	8.23
Na ₂ O	2.07	2.08	1.90	2.31	2.36	2.38	2.69
MgO	2.81	2.80	2.84	3.68	3.33	3.44	2.39
CaO	0.84	0.15	1.53	1.63	0.98	1.55	1.22
TiO ₂	0.40	0.02	0.91	0.84	1.01	0.88	0.84
K ₂ O	2.21	2.15	0.98	4.12	2.47	2.45	2.19
LOI	10.18	10.42	11.32	10.24	12.35	12.28	12.45

Tabla 1. Resultados de la caracterización de diferentes muestras de bentonitas colombianas

a esta composición. Adicionalmente, los resultados de DRX revelaron en esta muestra como única impureza al cuarzo, indicando su elevada pureza. Por otra parte, esta muestra presentó el más alto valor de CIC, y por tanto fue la muestra seleccionada para el posterior tratamiento de organomodificación.

3.1 Modificación orgánica de la arcilla seleccionada

La muestra No. 7, suministrada por la empresa Bentocol (Bentonitas Colombianas LTDA) fue sometida al tratamiento de modificación orgánica. En la Figura 1 se muestran los espectros IR de la bentonita antes y después de la modificación. Las bandas de absorción en 1038 y 1090 cm^{-1} son características de una montmorillonita sódica. Luego del tratamiento con hexadecilamina ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$), aparecen nuevas bandas de absorción en 2914 y 2847 cm^{-1} correspondientes a los enlaces C-H; entre 3300 y 3400 cm^{-1} se observan además modos de vibración N-H, característicos de una sal de amonio.

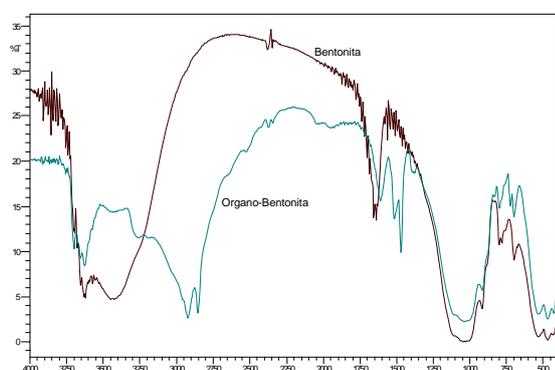


Figura 1. Análisis IR de la bentonita seleccionada, antes y después su modificación orgánica con hexadecilamina.

El efecto del tratamiento de modificación también fue evaluado midiendo el espaciamento interlaminar en la arcilla mediante DRX. La bentonita natural mostró un pico característico a $2\theta = 5.7$, correspondiente a un espaciado interlaminar de 15.49 Å, determinado mediante la Ecuación de Bragg. En la Tabla 2 se muestra como varía el espaciamento interlaminar de la bentonita al aumentar la cantidad de agente modificador empleado. Los resultados indican que con cantidades del 33% de modificador orgánico se obtuvo el mayor nivel de intercalación en la estructura de la bentonita, con una separación interlaminar de 19.63 Å.

3.2 Análisis térmico de la bentonita y de la organobentonita.

Cantidad de modificador (% Peso)	Angulo de difracción (2θ)	Distancia Å
0	5.7	15.49
10	5.1	17.05
23	4.9	18.02
33	4.5	19.63

50	4.5	19.62
----	-----	-------

Tabla 2. Aumento progresivo del espaciamento interlaminar de la arcilla con la cantidad de agente modificador, determinado mediante DRX.

En la Figura 2 se muestran las curvas TGA para las muestras de bentonita natural y modificada. Como se observa, la bentonita natural presenta una pérdida gradual de peso por calentamiento hasta 200 °C, correspondiente a la eliminación del agua superficial e interlaminar, que equivale aproximadamente a un 12.5% en peso. Al intercalarse la hexadecilamina, la pérdida en peso comienza a ser evidente tan solo a 160 °C, debido posiblemente a que el agua superficial es mucho menor dado el carácter organofílico e hidrófobo de la organobentonita. El constituyente orgánico de la bentonita organofilizada se descompone alrededor de 400 °C, y a temperaturas mayores a 425 °C comienza la descomposición irreversible de la estructura mineral de la bentonita.

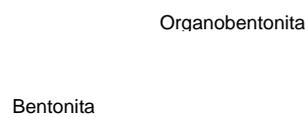


Figura 2. Curvas termogravimétricas de la arcilla en estado natural y modificada.

3.3 Caracterización de los nanocompuestos obtenidos

Los resultados de los ensayos mecánicos (resistencia máxima, porcentaje de elongación a rotura y dureza) y la densidad de los nanocompuestos preparados con diferentes proporciones de arcilla modificada (am) y sin modificar (asm) se muestran en la Tabla 3. Como se observa, la arcilla modificada confiere una mayor resistencia máxima al polímero que la arcilla sin modificar. Con un 3% de arcilla modificada se logra la más alta resistencia máxima, de 23.7 MPa. El empleo de mayores porcentajes de arcilla condujo a una disminución en la resistencia máxima del material y a su fragilización. La dureza y la densidad del material polimérico, por otra parte, no se vieron afectadas en gran medida por la adición de las partículas de arcilla.

Mezcla	Resistencia Máxima MPa	Elongación a Rotura %	Dureza Shore D	Densidad g/cm^3
PET Extruido	14,41	7,52	75-80	1.38
PET + 1% asm	12,78	3,16	70	1.36

PET + 1% am	14,92	3,97	75	1.37
PET + 3% asm	13,12	3,84	72	1.38
PET + 3% am	23,75	3,40	85	1.39
PET + 5% asm	5,59	1,91	65	1.35
PET + 5% am	6,88	1,36	70	1.37

Tabla 3. Propiedades mecánicas y densidad de los materiales compuestos de PET-arcilla

Los espectros de infrarrojo (IR) del PET y el nanocompuesto con 3% a.m. se observan en la Figura 3. Ambos espectros tienen cuatro bandas de absorción a 1750 cm^{-1} correspondientes a enlaces C=O. Los picos entre $1200 - 1000\text{ cm}^{-1}$ representan los enlaces C-H, y las bandas entre $2000 - 2500\text{ cm}^{-1}$ y 3000 cm^{-1} constituyen mezclas de enlaces de mediana intensidad =C-H correspondientes a la presencia de aromáticos. No se observaron picos individuales que sean asignables a la organobentonita exclusivamente, y por lo tanto se considera la existencia de una mezcla homogénea en el material.

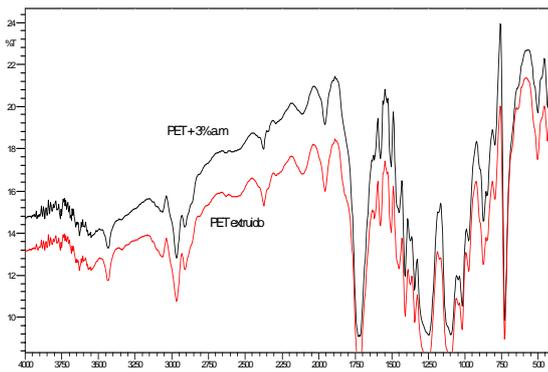


Figura 3. Análisis IR del material polimérico (PET) extruido, con y sin adición de arcilla modificada.

En la Figura 4 se observan los resultados de los análisis TGA y DSC del PET y del nanocompuesto PET+3% am. En primer lugar, se observa que la descomposición o pérdida de peso del PET y el nanocompuesto son similares, indicando que el material conserva una estabilidad térmica apropiada con la presencia de la organo-bentonita. El análisis DSC por otro lado, reveló una variación en Tg del polímero desde 68 hasta 79 °C, aunque el punto de fusión no sufrió una modificación importante. Se está llevando a cabo experimentación adicional con el fin de hacer un análisis más detenido de éste efecto.

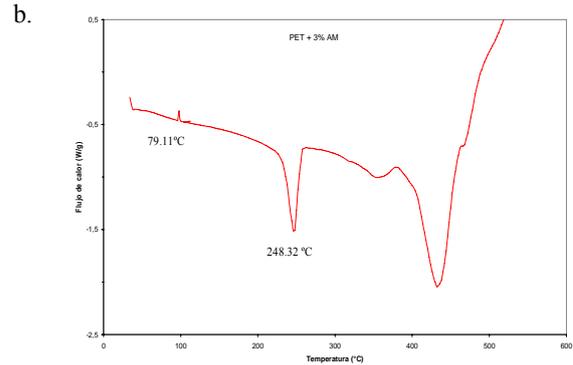
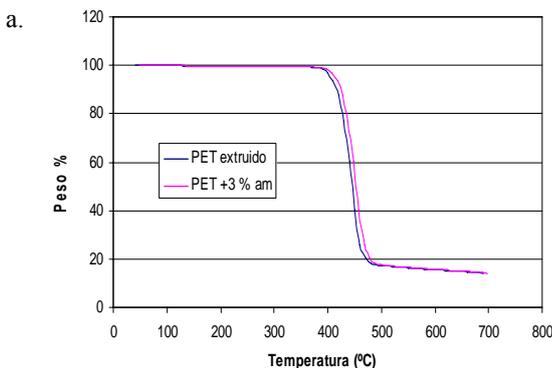


Figura 4. Resultados de los análisis (a) TGA y (b) DSC del PET y del nanocompuesto PET+3% am.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se logró establecer las condiciones requeridas para la obtención de un material compuesto de base polimérica empleando PET reciclado y una arcilla bentonítica colombiana procedente del Valle del Cauca y sometida a modificación orgánica por medio de hexadecilamina. La obtención de la organobentonita y sus características fueron estudiadas mediante una combinación de técnicas experimentales (DRX, IR y Análisis Termogravimétrico), encontrándose que al utilizar un 33% de modificador es posible lograr un nivel de modificación orgánica en la arcilla que la hace apta para la fabricación de materiales compuestos (nanocompuestos) de polímero-silicato. En cuanto al material compuesto obtenido fue posible obtener una mejora en las propiedades mecánicas del PET con cantidades de organobentonita de hasta el 3% en peso; por encima de este valor la resistencia máxima a la tensión del nanocompuesto disminuyó de 23.75 MPa a 6 MPa, produciendo además su fragilización. Se observó también que la adición de arcilla como refuerzo al material polimérico no afecta su densidad ni su estabilidad térmica, pero los resultados si sugirieron una posible variación en la temperatura de transición vítrea (Tg) que merece ser estudiada con mayor profundidad. Se presentó una elevación importante en la resistencia máxima a la tensión del material.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el valioso apoyo de las empresas Bentocol LTDA y Ecomin LTDA por el suministro de muestras de bentonita, así como la financiación recibida de la UIS – DIF de Físicoquímicas (Proyecto Interno 5422), y COLCIENCIAS (Proyecto 1102-332-18536) para la realización de este trabajo.

5. BIBLIOGRAFIA

1. PINZÓN, J.A., REQUENA, J. Caracterización y estudio reológico de una bentonita colombiana. *Cerámica y vidrio* **35**. (1996). pp 337 - 344.
2. SALMANG H. Los Fundamentos Físicos y Químicos de la Cerámica. Primera Edición. Editorial Reverté S.A. España. 1955
3. M. Déribéré, A. Esme. La bentonita. Las arcillas coloidales y sus usos. Editorial Aguilar, Madrid 1952.
4. M. Alexandre, P. Dubois, Polymer- layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater Sci Eng R*. **28**. (2000) pp 1-63.
5. T.J Pinnavaia, Intercalated caly catalysts. *Science (Washington)*. **220** 1983. pp 365 – 371.
6. G. Lagaly, K. Beneke, Intercalation and exchange reactions of clay minerals and non – clay layer compounds. *Colloid polym Sci*. **269** (1991). pp 1198-1211.
7. Y. Fukushima, A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Swelling behavior of montmorillonite by polime – amide. *Clay Miner*. **23**. (1988) pp 27 – 34.
8. P. Reichert, J. Kressler, R. Thommann, R. Mülhaupt, G. Stöppelmann, Nanocomposites based on a synthetic layer silicate and polyamide-12. *Acta Polym*. **49** (1998) pp 116 – 123.
9. M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, preparation and mechanical properties of polypropilene – clay hibrids. *Macromolecules*. **30**(1997) pp 6333 – 6338.
10. Ms. Wang, T.J Pinnavaia, Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane. *Chem Mater*. **10** (1998) pp 3769 – 3771.
11. C. Zlig, R. Thommann, R. Mülhaupt, J. Finter, Morphology and toughness/ stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride – cured epoxy resins and layered silicates. *Macromol Chem. Phys*. **200** (1999) pp 661 – 670.
12. K. Yangchuan, L. Chepen, Q. Zongneng, Crystallitation properties and cristal and nanoscale morphology of PET – clay nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci* **71** (1997) pp 1139 -1146.
13. Huang. J, Zhu. Kang, Poly (etherimide)/montmorillonite noanocomposites prepared by melt intercalation: morphology, solvent resistance properties and thermal properties. *polymer* **42**. (2001) pp 873 – 877.
14. López M.A., Arroyo. B, Organobentonita como sustituto de negro de carbono en formulaciones de caucho. *Cerámica y vidrio* **43** (2004) pp 514 – 517.
15. Sanchez A, Romero I. Mechanical and rheological studies on polyethylene terephthalate – montmorillonite nanocomposites. *Polym. Sci* **44** (2004) pp 1094-1102.