Ingeniería Mecánica. Vol. 17. No. 2, mayo-agosto, 2014, p. 118-128 ISSN 1815-5944

Artículo Original

Caracterización física con difractogramas e hinchamiento de bentonitas organofílicas para adicionar a materiales compuestos poliméricos

Physical characterization with difractograms and swelling of organophilic bentonites to add to polymer composites

Francisco-Jesús Mondelo-García[I], Francisco Jesús-Almeida[II], Flavio Manuel-Sousa[III], José-Luís Valín-Rivera[IV], María-Grasa da-Silva-Valenzuela[IV], Francisco-Rolando Valenzuela-Díaz[IV]

I. Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría, Facultad de Ingeniería Mecánica, La Habana. Cuba
Correo electrónico: fmondelogarcia@gmail.com, mondelo@udm.cujae.edu.cu
II. Universidad Presbiteriana Mackenzie de Sao Paulo. UPMSP. Sao Paulo. Brasil
III. Universidad de Sao Paulo. USP. Facultad de Geociencias. Sao Paulo. Brasil
IV. Universidad de Sao Pablo. USP. Sao Paulo. Brasil

Recibido: 3 de diciembre de 2013 Aceptado: 25 de marzo de 2014

Resumen

Las bentonitas con partículas de microestructura combinada por placas de tetraedros y octaedros silicio-aluminosos, contienen cavidades interlaminares entre ellas, confiriéndoles cualidades positivas para usarse en tintas, medicamentos, fluidos de perforación, retener desechos contaminantes residuales y como refuerzos de polímeros. Se logró el objetivo de hidratar y modificar orgánicamente con sal cuaternaria orgánica del tipo cloruro hexadecil trimetil amonio y sal de sodio a bentonitas sódicas del Nordeste brasileño y la Patagonia argentina, policatiónicas brasileñas, cálcica activada y zeolita ambas cubanas, estableciendo una caracterización entre muestras no tratadas y organofilizadas. Estos materiales se evaluaron comparativamente por difracción de rayos X e hinchamiento Foster en diluyentes orgánicos. Los resultados confirmaron una variación significativa fisicoquímica y microestructural en los difractogramas de las bentonitas organofílicas, mientras las partículas micrométricas tomaron dimensiones nanométricas, se incrementó mucho más el hinchamiento en estas, mejorando su efectividad de empleo, al emplearlas como refuerzo, adicionado a una matriz polimérica.

Palabras claves: bentonita, organofílica, zeolita, hinchamiento Foster, matriz polimérica.

Abstract

The bentonites with microstructure particles combined by plates tetrahedral and octahedral silicon-aluminous contain interlaminares cavities including, conferring positive qualities for use in inks, medicines, drilling fluids; retain polluting waste residuals and as polymer reinforcements. The objective to hydrate and organically modified with organic quaternary salt of hexadecyl trimethyl ammonium chloride type and sodium salt the sodium bentonites Northeast Brazilian and Patagonia Argentina, Brazilian polycationics, calcium activated and zeolite both Cuban, establishing a characterization was achieved between samples untreated and organophilized. These materials are comparatively evaluated by diffraction ray X and swelling Foster in organic solvents. The results confirmed a significant variation in the physic-chemical and microstructural diffractograms organophilic bentonites, while the micron particles taken nanometric dimensions, was increased much more the swelling in these, enhancing the effectiveness of use, employing them as the reinforcement, added to a polymer matrix.

Key words: bentonite, organophilic, zeolite, Foster swelling, polymer matrix.

Introducción

Las bentonitas como minerales esmectíticos usados por diversas culturas humanas desde la antigüedad en forma artesanal hasta nuestros días a escala industrial, tanto en polvo como conformado, siguen siendo muy útiles en actividades socioeconómicas para tintas, fármacos (transporte de sustancias médicas), antitóxicos, mejoradores del suelo, detergentes, purificar o tratar agua, cementos, nanotecnología o como refuerzos de materiales compuestos (MC) de matriz polimérica [1-3]. Lo anterior está determinado por ser un material inocuo y su compleja estructura de láminas con estructura silicio-aluminosa (filosilicatos), poseyendo distancias basales (d001) entre 10-15 Å, formando camadas, uniformes, con vacancias o cavidades interlaminares (interplanares) discontinuas entre ellas [4-6].

Las investigaciones iniciadas entre 1950-1960, desarrollaron diversos procesos y aplicaciones, que mejoraron las cualidades de empleo sobre arcillas y bentonitas como la hidratación, la activación, pilarización, tratamiento con ácidos y sales complejas como la modificación orgánica con sales cuaternas orgánicas de amonio (SCOA) de aniones tipo cloruro o bromuro (variados radicales hidrocarbonados) y cationes de tipo alquilamonio o amonio entre otros, así como sales de sodio en disolución, estando destinados a elevar la eficacia de sus propiedades en diversas aplicaciones [7-9]. Lo anterior promueve un incremento apreciable del espaciado o distancia base d001 (micro-estructura base), pasando de ser un material hidrófilo e inorgánico a uno hidrófobo orgánico [9-11]. Lo anterior incrementa su capacidad de intercambio catiónico e incrementa la captación de sustancias con mayor intensidad.

El trabajo desarrolló una caracterización comparativa entre muestras de bentonitas y zeolitas con técnicas de ensayo como la difracción de rayos X (DRX), que analizó parámetros estructurales variables entre variantes sin tratar y organofilizadas, logradas a corta escala-CE y repitiéndolas a gran escala-GE, definiendo su naturaleza química, estructural y catiónica; respecto al incremento de la capacidad de hinchamiento Foster entre estas, usando diluyentes de gasolina y keroseno, que toma en cuenta las magnitudes variables de factores de influencia empleados (aislados o combinados), según experiencias de ensayos con bentonitas referenciadas por otros autores y reportados en la bibliografía [3,11]

La importancia beneficiosa de caracterizar comparativamente las bentonitas (zeolitas también) sin y con pos-tratamiento, bajo diversos factores de influencia, definen su comportamiento efectivo y aplicable en servicio [5, 8]. El objetivo del trabajo se centra en hidratar y organofilizar diversas bentonitas y zeolita extranjeras y nacional con SCOA y sal de sodio, bajo diversos factores de influencia, estableciendo una caracterización entre ellas. La hipótesis es definir si los resultados analizados de los ensayos realizados, al caracterizar entre si bentonitas tratadas y no modificadas, logran definir las mejores variables y valores de hinchamiento, permitiéndoles utilizarlas como refuerzos organofílicos a la matriz polimérica

Métodos y Materiales

Las bentonitas empleadas sin tratar como polvo micrométrico fueron las sódicas, brasileña del Nordeste denominada-f2NaBr, argentina de la Patagonia denominada - f6NaAr y la norteamericana de Wyoming nombrada-f1NaEU, además la cálcica activada cubana del Occidente denominada-f5CaNaCu, las policatiónicas VL nombrada-f3PBrVL y VC nombrada-f4PBrVC, así como la zeolita cubana del Occidente nombrada-f7ST. Todas recibieron modificación orgánica (organofilizado) a corta escala–CE y gran escala–GE, con temperatura alta y ambiental, describiéndose por variantes seleccionadas de mejores resultados, respecto a las organofílicas, tanto a CE como repetidas a GE:

- Bentonitas sódicas: La brasileña nombradas por las variantes 4b, 7b a CE, las 4bI-VI y 7bI-VI a GE, una variante Aco-AP de fabricación industrial a temperatura ambiente y por las variantes 4bT y la 7bT a alta temperatura. La argentina modificada por las 2c y 3c a CE. La muestras argentinas a GE tanto a temperatura ambiente como alta, por tener insuficiencia de material.
- Bentonitas policatiónicas: La brasileñas de VL nombradas por las variantes 8,12 y la VC nombradas por las muestras 8d, 12d ambas a CE, la variante seleccionada 12dI-VI a GE a temperatura ambiente y la 12dT con alta temperatura. Los ensayos de bentonitas VL a GE, sin y con temperatura y la muestra 8d VC a GE, no se continuaron por insuficiente material.
- Bentonita cálcica cubana activada con sodio nombrada por las variantes 5a, 6a y 7a para CE, las 5aI-VI y la 7aI-VI a GE, así como con temperatura para las variantes 5aT y 7aT.
- Zeolita cubana del occidente nombrada por las variantes C2, C3 a CE, pero por insuficiente material no se realizaron modificaciones a GE de las variantes seleccionables.

Las bentonitas sódicas (brasileña y argentina), la cálcica cubana y las policatiónicas brasileñas VC-VL), excepto la norteamericana (son tratada), les modificaron el 100 % de las variantes a CE. Las muestras seleccionadas a CE, les repitieron condiciones de trabajo a GE a temperatura alta y ambiente, exceptuando las policatiónica VL, la sódica argentina y la zeolita a GE por insuficiente material.

Las muestras se secaron en estufa eléctrica entre 60 ^{o}C -100 ^{o}C, previo ensayo y con post-proceso de organofilizado. Las bentonitas organofílicas a GE con alta temperatura emplearon calentadores manuales de resistencias eléctricas recubiertas para 110-220 V.

El pesaje de las muestras se realizó con una balanza electrónica calibrada entre 1-5 kg y un error de pesaje entre 0,01-0,05 g. En el hinchamiento y el proceso de modificación usaron un cronómetro digital.

Ensayos realizados

Los ensayos realizados a los materiales sin modificar y modificados orgánicamente incluyeron: Difracción de rayos x (DRX) y capacidad de hinchamiento Foster con diluyentes orgánicos de gasolina y keroseno. El diseño de experimentos utilizado, al realizar el número de ensayos estimado del modelo fue:

$$X^{Y}=2^{6} \quad (1)$$

X=2, representa dos niveles: El 1ro es tratamiento organofílico a corta escala-CE y las mejores variantes seleccionadas, en el 2do se repiten a gran escala-GE, para validar los ensayos por DRX e hinchamiento.

Y=6, representa el comportamiento de la modificación, tomando seis factores de influencia: Cantidad de SCOA, sal de sodio, velocidad y tiempo de agitación y la temperatura (ambiente-alta) de la suspensión.

Los ensayos experimentales del modelo (1) permiten valorar el comportamiento entre muestras de bentonitas y zeolitas sin modificar, así como sus cambios estructural, químico y catiónico, respecto a las muestras organofilizadas a CE y GE con los diversos factores.

Mediante el tratamiento con etilenglicol para la solvatación a bentonitas sin tratar (sin y con temperatura), se confirma en su difractograma el componente básico esmectítico en la distancia basal d001 (entre 10-15 Å), que promueve su variación entre bentonitas con diversa naturaleza catiónica, el ángulo 2Theta y las dimensiones de partículas analizadas antes y en post-proceso organofílico, relacionándolo con el hinchamiento Foster variable en diluyentes orgánicos.

Método de modificación orgánica (organofilizado) de las bentonitas y zeolitas

Se empleó el proceso de organofilizado en las bentonitas y la zeolita, usando la hidratación en agua destilada para las operaciones de agitación, modificación y lavado-filtrado del sedimento organofilizado de disoluciones residuales. Para obtener las muestras de variantes a CE y GE con modificación organofílica se usó una sal cuaternaria orgánica de amonio (SCOA) tipo cloruro de hexadecil trimetil amonio (HDTMA-Cl) concentrada al 50 % de solución alcohólica, conteniendo una larga cadena de dieciséis radicales hidrocarbonados (R16-CH), catión de amonio N^{+} y anión de Cl^{-} e incluye la sal de carbonato de sodio concentrada al 20 % acuoso [4-6].

Los utensilios, herramientas y equipos utilizados en el proceso de organofilizado a CE y a GE de diversas bentonitas y la zeolita fueron: Baker de 2000 ml y reservorio de 7000 ml (plásticos), agitadores electromecánicos marca *Quimiz* e *Ika-Werke*, potenciando velocidades de agitación hasta 2500 rpm, al usar brazos de paletas de hélices o rectas, hidratando y removiendo las suspensiones coloidales para modificarlas con adiciones de SCOA (HDTMA-Cl). El lavado, extracción por succión y filtrado rápido de la suspensión coloidal usó un dispositivo de motobomba trifásico de vacío, conectado por mangueras flexibles de goma a reservorios de vidrio con volumen ente 1000-4000 ml, junto con un embudo cerámico y papel filtrante. El sedimento modificado a CE y GE, separado y extraído, se coloca en reservorio de vidrio resistente al calor para secarlo. La molienda de muestra a CE se hizo a mano con mortero y mazo, pero a GE se usó un molino electromecánico de cuchillas y malla.

Ensayo de difracción de rayos X (DRX)

El Difractómetro *Philip* con medición entre 1-90 grados y muestras entre 1-3 g de peso, con graficado de los resultados se empleó en los ensayos de solvatación con etilenglicol a temperatura ambiente y con temperatura entre 500 ºC -550 ºC (2 a 4h), para confirmar tanto en la bentonita Ca activada cubana analizada y sin modificar como en las restantes bentonitas la naturaleza esmectítica base del mineral.

El otro Difractómetro usado analizó las muestras no modificadas y modificadas de bentonitas a CE y GE de obtención y de zeolita, para evaluarlas comparativamente, siendo este del tipo Multipropósito D8 *Advance, Bruke* automatizado y acoplado a computadora, ánodo Cu, Ratio K-Alpha2/K-Alpha1=0,5. *Polichromator, Generator voltage* 40, *Goniometer*=PW3050/60 (Theta/Theta) y medición entre 1-90 grados. La masa de muestra por ensayo oscila entre ente 1-2 g.

Ensayo de capacidad de hinchamiento

El ensayo de hinchamiento en Foster medido en ml/g de material, empleó muestras secadas tratadas o no, pesando 1 g e introduciéndolo en una probeta de vidrio, graduadas a 100 ml, conteniendo 30 ml de diluyente orgánico (gasolina–keroseno). Se emplearon además barras de acero inoxidable-vidrio, para remover la muestra de ensayo en la suspensión coloidal.

Resultados y Discusión

Las bentonitas modificadas y analizadas muestran un efecto semejante al desarrollado por el proceso organofìlico simplificado, descrito en el esquema de la figura 1, con una transferencia de iones inorgánicos de metales alcalinos Na+, K+ o alcalinotérreos Ca2+, Mg2+ (visibles en la fase estructural) y sustituidos por iones complejos orgánicos de la SCOA del tipo HDTMA-Cl, conteniendo radicales hidrocarbonados (H-C) de cadena larga, iones cloruro (Cl^-) y amonio (N+), acumulados y dispuestos entre los espacios interplanares (interlaminar) de la unidad estructural base o dimensión (espaciado) basal d001. Esto promueve un aumento apreciable de la dimensión d001, debido a las largas cadenas hidrocarbonadas insertadas en sus cavidades y espacios libres, que la incrementan, junto al auxilio por un aumento previo del nivel de iones de Na+, que potencia y facilita el propio proceso organofìlico en bentonitas de diversa naturaleza catiónica con el efecto de diversos factores, mostrando un mecanismo estructural, químico y catiónico, que confirman los resultados de autores anteriores [3-5].

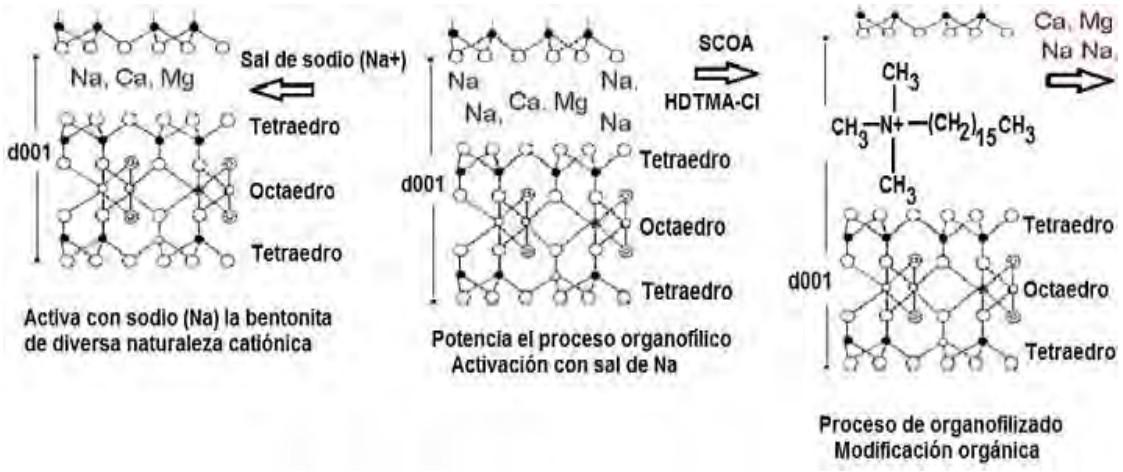

Fig. 1. Proceso grafico simplificado de organofilizado a las bentonitas no tratadas

El tratamiento a 500 ºC -550 ºC entre 2-4 h muestra el carácter esmectítico por deshidroxilación, con el desplazamiento del pico a mayor ángulo 2Theta y menor d001, respecto a las muestras glicoladas sin temperatura, que tienen efecto inverso. Mientras a bajas temperaturas (100-200 ºC) ocurre la expulsión del agua interlaminar, produciendo una ligera disminución del espaciado interlaminar y la distancia basal-d001 entre 9 Å -10 Å y aumenta 2θ sobre 9 ^{o}, confirmando el criterio de autores anteriores [3, 7]

Este método de solvatación del agregado orientado (AO) con etilenglicol (glicerol) repetido con las restantes bentonitas, mostraron variaciones similares, debido a su naturaleza catiónica, estando con valores fluctuantes de la dimensión d001 dentro del rango esmectítico (filosilicatos), según la tabla 1.

Tabla 1. Valores de diversos minerales arcillosos por grupos y/o tipos analizados por ensayos natural, con etilenglicol sin y con temperatura, para evaluar su naturaleza

Tipo de mineral arcilloso	Distancia o espaciado basal (d001) del mineral por DRX en Å		
	Natural sin etilenglicol	Con etilenglicol a 20 ^{o}C	Con etilenglicol a 500 ^{o}C
Esmectita	12-15	17-18	17-18
Clorita	14	14	14
Vermiculita	14	14	14
Mica	10	10	10
Caolín	7	7	7

El proceso organofílico a CE empleó bentonitas (ver Fig.1) en suspensiones coloidales con proporción de 40 g bentonita/litro agua y a GE en temperatura ambiente se incrementó seis veces hasta 240 g bentonita/6 litros su proporción, mientras a GE y alta temperatura usaron suspensiones con proporción

entre 80-120 g/2-3 litros. Este tratamiento húmedo por hidratación facilitó con rapidez las operaciones de modificación y el lavado-filtrado del sedimento organofilizado de residuales en disolución, haciendo más efectivo y estable los resultados del proceso, siendo confirmado por autores anteriores [3-5].

Los factores del proceso organofílico que promovieron la selección de variantes a CE y se repitieron a GE, se observan en la tabla 2, los cuales se movieron en los rangos siguientes: Tiempo de agitación entre 20-65 min, velocidad de agitado entre 1350-1640 rpm, cantidad de SCOA entre 12,5 g/l (50 meq/100 g) - 39,4 g/l (150 meq/100 g), sal de sodio entre 5,3 ml/l (100 meq/100 g) - 15,8 ml/l (150 meq/ 100 g) y la temperatura ambiental estuvo entre 20 ^{o}C-30 ^{o}C, mientras calientes se logró entre 55-65 ^{o}C, con resistencias durante 5-10min. El proceso organofílico a GE y alta temperatura pierde al final del proceso un promedio entre 20-30 ^{o}C. Las cantidades efectivas de SCOA y sal de Na usadas en las bentonitas modificadas a CE y GE fueron estables a 25,6 g/l y10,6 ml/l respectivamente (100 meq/100 g mineral), pues aumentos o decrementos fluctuantes de estos valores no brindan mejoras.

El análisis de DRX iniciado a muestras de bentonitas no modificadas como la Ca cubano sin adición y solvatada con etilenglicol a temperatura ambiente, mostró en la figura 2 un resultado, que confirma un mineral esmectítico, característico de la bentonita cubana, concordando con resultados antes realizados [7]. El pico base de considerable dimensión, a la izquierda del difractograma corresponde a un filosilicato esmectítico 2:1 (Montmorillonita-MMT), siendo característico y semejante a la bentonita. Al comparar muestras sin etilenglicol, respecto a la glicoladas (ver Fig. 2a-b), aumenta la dimensión o espaciado basal d001 entre 14,7-15,2 Å hasta 17-18 Å, desplazando el ángulo 2theta (2θ) a menor valor entre 7-8 ^{o} hasta 6-7 ^{o}, al incorporarse en el espacio interlaminar dicho líquido, que confirma lo anterior.

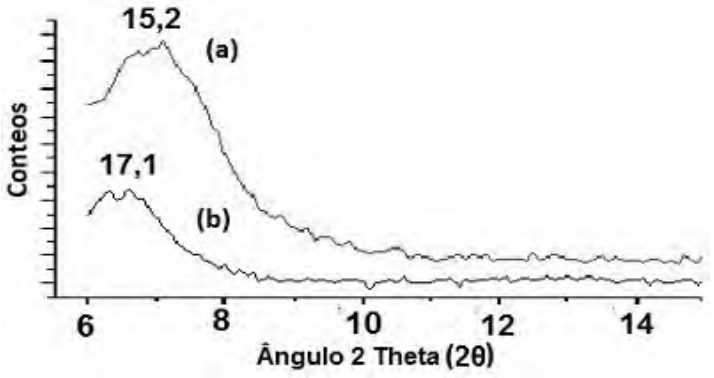

Fig. 2. Difractogramas orientados de bentonita Managua: a) natural, b) saturado con etilenglicol

La referencia del pico mayor a la izquierda de los difractogramas define a las esmectíticas no tratadas, con valores fluctuantes de d001 y el ángulo 2theta (sin etilenglicol), diferentes a las modificadas. Los difractogramas de las figuras 3, 4, 5, 6 y 7 con bentonitas extranjeras y cubana tratadas (seleccionadas) y no tratadas, muestran al compararlas diferencias apreciables del espaciado (laminar) basal d001, el ángulo 2theta y el tamaño de partícula, asociado a valores variables del tratamiento organofílico.

Cada bentonita no modificada mostrada en los difractogramas de las figuras 3, 4, 5, 6 y 7 tienen color negro (denominada con la letra f), excepto la muestra f2 con color carmelita, mientras las modificadas difieren de esta denominación y color. En todas ellas su pico de banda más ancho a la izquierda muestra la característica del mineral esmectítico de montmorillonita-bentonita, bien definida.

Los difractogramas de bentonitas no tratadas de las figuras 3, 4, 5, 6 y 7 muestran ángulos 2theta (2θ), que oscilan entre 6-7 º y un espaciado basal d001 entre 12 Å -15 Å (1,2-1,5 nm), con valores entre 12,4-13,1 Å (1,24-1,31 nm) de bentonitas sódicas argentina (f6BeNaAr), norteamericana (f1BeNaEU) y brasileña (f2BeNaBr) respectivamente, entre 14,9 Å -15,1 Å (1,49-1,51 nm) para las bentonitas Ca activada cubana y las policatiónicas brasileñas VL y VC. En tanto los difractogramas con las muestras de bentonitas tratadas marcan un ángulo 2θ menor entre 3-4 ^{o} y el aumento de la dimensión basal (d001) de los difractogramas entre 18,5 Å -21,4 Å (1,85-2,14 nm) hasta 33,6 Å -39,3 Å (3,36-3,93 nm) en orden creciente para las bentonitas sódicas (Na) brasileña (4b, 7b), argentina (2c, 3c), cálcica (Ca) activada cubana (5a, 7a) respectivamente, debido a los
factores de organofilizado introducidos, que muestra la tabla 2.

Tabla 2. Valores comparados de dimensión (espaciado) basal (d001), ángulo 2Theta (2θ) de los DRX e hinchamiento a bentonitas y zeolita organofilizadas con variantes a CE, GE y sus factores de influencia

Muestra analizada DRX	Cantidad SCOA g (%-meq/100g)	Volumen. Na_2CO_3 ml (%-meq/100g)	Suspensión agitada 1		Angulo 2 Theta (grado)	Espaciado, dimensión basal d001 (Å)	Tamaño de partícula base (nm)**	Hinchamiento (ml/g)	
			Tiempo (min)	Velocidad (rpm)				Keroseno	Gasolina
Carbones mineral y/o vegetal (Procesados)									
CAM	**---**	**---**	**---**	**---**	**---**	**---**	**---**	2	2
CAV	**---**	**---**	**---**	**---**	**---**	**---**	**---**	3	4
Bentonita Brasil Sódica sin tratar y tratada BeNaBrST-Tr									
f2-STr	----	----	----	----	7	13,09	1,31	1,5	2
m4b	25,6 (100)	10,6 (100)	20	1530	4	21,39	2,14	6	13
m7b	25,6 (100)	10,6 (100)	40	1350	4	21,82	2,18	5	14
m4bI-VI	25,6 (100)	10,6 (100)	35	1530	3	20,99	2,08	5	13
m7bI-VI *	25,6 (100)	10,6 (100)	55	1350	3	-----	2.1	5	14
4bT	25,6 (100)	10,6 (100)	45	1640	4	21,19	2,12	5	16
7bT	25,6 (100)	10,6 (100)	65	1460	4	21,39	2,14	5	17
ACO-AP	-----	-----	----	----	6	13,94	1,39	2	11
Bentonita Cuba Cálcica sin tratar y tratada BeCa-NaCuST-Tr									
f5-STr	----	----	----	----	6	15,11	1,51	0,5	0,5
m5a	25,6 (100)	10,6 (100)	20	1530	4	20,19	2,02	10	13
m6a	25,6 (100)	10,6 (100)	40	1350	4	20,48	2,05	12	12
m7a	25,6 (100)	10,6 (100)	40	1530	4	20,69	2,07	11	14
m5aI-VI	25,6 (100)	10,6 (100)	35	1530	4	21,09	2,11	6	10
m7aI-VI	25,6 (100)	10,6 (100)	55	1530	4	21,39	2,14	10	16
5aT	25,6 (100)	10,6 (100)	45	1640	2,5	36,64	3,66	8	18
7aT	25,6 (100)	10,6 (100)	65	1460	2,5	39,31	3,93	9	13
Bentonita Americana Sódica sin tratar BeNaEuST									
f1Eu-STr	----	----	----	----	7	12,63	1,26	3,5	4,5
Bentonita Argentina Sódica sin tratar BeNaArST									
f6-STr	----	----	----	----	7	12,49	1,25	1	2
m2c	13(50)	----	20	1350	4	18,46	1,85	5	19
m3c	25,6 (100)	10,6 (100)	20	1350	4	19,82	1,98	4	17
Bent Br Policatiónica VL sin tratar y tratada BePoVLBrST-Tr									
f3-STr	------	-----	----	----	6	14,90	1,49	0	0
m8	25,6 (100)	10,6 (100)	20	1530	4	19,82	1,98	10	8
m12	25,6 (100)	10,6 (100)	40	1530	4	19,64	1,99	9	8
Bent Br Policatiónica VC sin tratar y tratada BePoVCBrST-Tr									
f4-STr	-----	-----	----	-----	6	14,90	1,49	0	0
m8d	25,6 (100)	10,6 (100)	20	1530	4	20,19	2,02	9	11
m12d	25,6 (100)	10,6 (100)	40	1530	4	19,12	1,91	9	11
12dI-VI	25,6 (100)	10,6 (100)	65	1530	4	19,48	1,95	6	10
12dT	25,6 (100)	10,6 (100)	65	1640	2,5	36,64	3,66	6	9

Nota: *Material amorfo sin picos de fase cristalina, ** Un nanómetro (nm) de angstrom (Å) es: 10Å-1nm

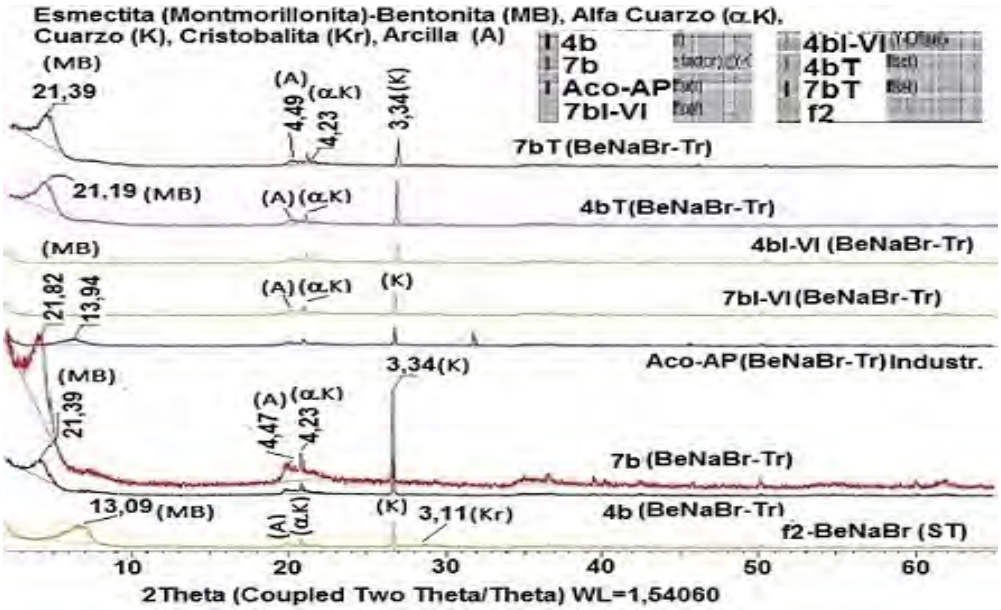

Fig. 3. DRX de muestras f2 de bentonita sódica (BeNaBr) no tratada (ST) y variantes modificadas (Tr) 7b y 4b a CE y 7bI-VI, 4bI-VI, 4bT, 7bT a GE con temperatura y muestra de proceso industrial Aco-AP

Los valores de d001 en muestras tratadas a (CE), respecto a las no modificadas van en incremento de 19,8Å (1,98nm) a 20,9-21,8Å (2,09-2,18nm) en bentonitas sódicas argentina (ver Fig. 4) y brasileña (ver Fig. 3) respectivamente, llegando hasta 21,4Å (2,14nm) al usar la temperatura en las suspensiones con bentonita sódica (Na) brasileña tratada 4bT y 7bT (ver Fig.3). Los difractogramas de la bentonita sódica brasileña (ver Fig. 3) a GE, muestran cambios estructurales sustanciales, como ausencia del pico esmectítico en las variantes 7bI-VI y 4bI-VI, sin ángulo 2 theta (2θ) y con carácter amorfo, cuyas causas se asocian a elevada separación entre capas (laminas), grandes aumentos de dimensión d001, por desintegración, desmembrado o exfoliado de partículas, debido a condiciones de trabajo con equipos más fuertes y potentes de agitado y molienda con más bentonita. Las restantes variantes de bentonita Na tienen en los difractogramas sus picos más chicos, algo redondeado o no, pero visibles.

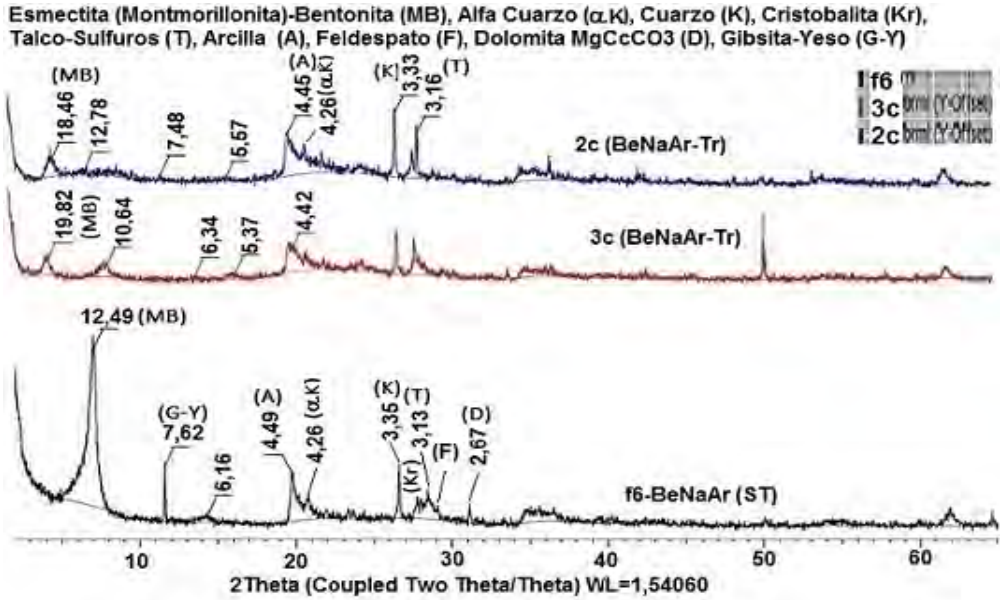

Fig. 4. DRX muestras f6 de bentonita sódica argentina (BeNaAr) no tratada (ST) y las modificadas (Tr) 2c y 3c a CE, pero sin muestras a GE o con calentamiento de la suspensión

La variante de bentonita modificada sódica brasileña Aco-AP (ver Fig 3), corresponde a un proceso cerrado industrial, pero los parámetros en DRX varían de forma semejante al resto de las muestras tratadas sódicas, mostradas en la tabla 2.

En tanto la bentonita sódica (Na) argentina (ver Fig. 4) modificada a CE con las muestras 2c y 3c, muestran resultados del comportamiento de d001 menor que la muestra de bentonita sódica similar brasileña (ver Fig. 3), pero por insuficiente cantidad no se evaluó a (GE), ni con temperatura de la suspensión coloidal y sus resultados se muestran en la tabla 2. La bentonita sódica argentina de tratarse a GE y con temperatura, debe lograr efectos semejantes a la bentonita Na brasileña, con mayor aumento de d001, que las muestras modificadas a CE y temperatura ambiente.

Las variantes tratadas a CE de bentonita Ca activada (5a y 7a) cubana (ver Fig. 5), así como las policatiónicas VL (8, 12) brasileñas (ver Fig. 6) y las (8d, 12d) VC (ver Fig. 7), con factores de influencia y condiciones similares a las sódicas analizadas, tienen incrementos de la dimensión d001 entre 20,2-20,7 Å (2,02-2,7 nm) y 19,8-20,1 Å (1,98-2,01 nm) respectivamente. Las bentonitas modificadas Ca activada y las policatiónicas VL-VC con temperatura alta de la suspensión, logran rangos de valores de d001 hasta 36-39 Å (3,6-3,9 nm), tomando muestras de bentonita Ca activada cubana como las 5aT y 7aT (ver Fig. 5), así como de 36,6 Å (3,36 nm) en la policatiónica VC brasilera de variante 12dT (ver Fig. 7).

La bentonita Ca cubana activada con Na (ver Fig. 5) evaluada en muestras a GE como las muestras 5aI-VI y 7aI-VI no sufrieron consecuencias negativas por configuración estructural amorfa en sus muestras, con violenta agitación, molienda, degradación y/o desintegración de partículas básicas, como si tuvieron las muestras de bentonita sódica brasilera 4bI-VI y 7bI-VI (ver Fig. 3), con un posible exfoliado. Las muestras a GE de bentonita cubana también tuvieron considerable nivel de limpieza de impurezas valorada en sus difractogramas, como ocurre a las muestras de bentonita sódica brasileña (ver Fig. 3).

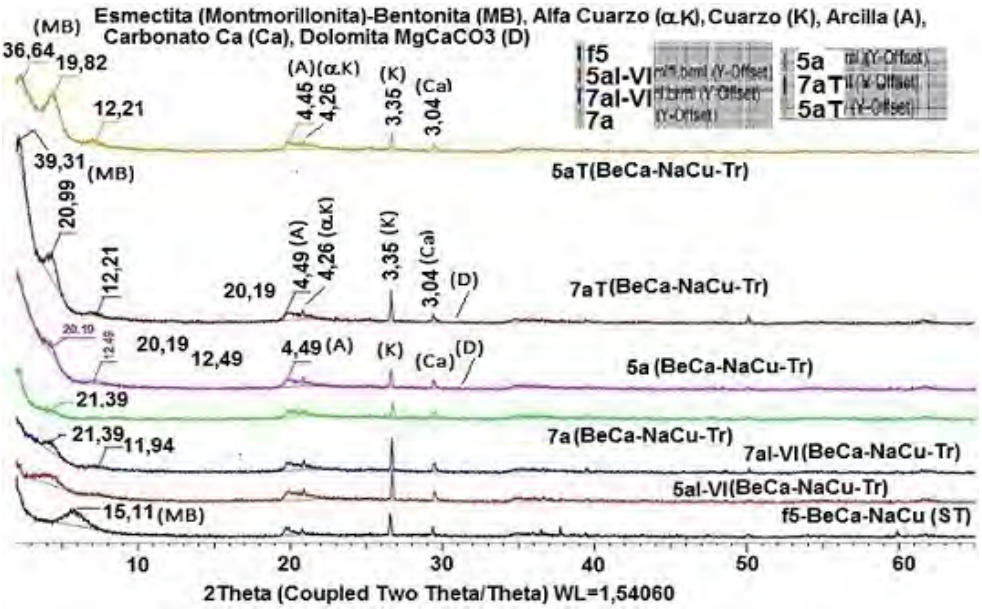

Fig. 5. DRX muestras f5 de bentonita Ca activada cubana (BeCa-NaCu) no tratada (ST) y modificadas (Tr) 5a, 7a a CE, las 5aI-VI, 7aI-VI y las 5aT, 7aT a GE con temperatura de la suspensión

La muestra de bentonita policatiónica VC de las figuras 7 poseen valores de d001 entre 19,1-20,1 Å (1,91-2,01 nm) a GE con la muestra 12dI-VI y con temperatura en la muestra 12dT para la bentonita VC (ver Fig. 7) logró valores de d001 entre 19,5-33,6 Å (1,95-3,36 nm), menor que la bentonita Ca cubana (ver Fig. 5) y semejantes a la Na brasileña (ver Fig. 3). De tener material para modificar a GE la variante 8dI-VI daría resultados similar y mayor que a CE. Mientras la bentonita policatiónica VL (ver Fig. 6) por insuficiente material no se evaluó con temperatura, ni a GE, pero se estiman sus resultados cercanos a los obtenidos con las variantes de la policatiónica VC.

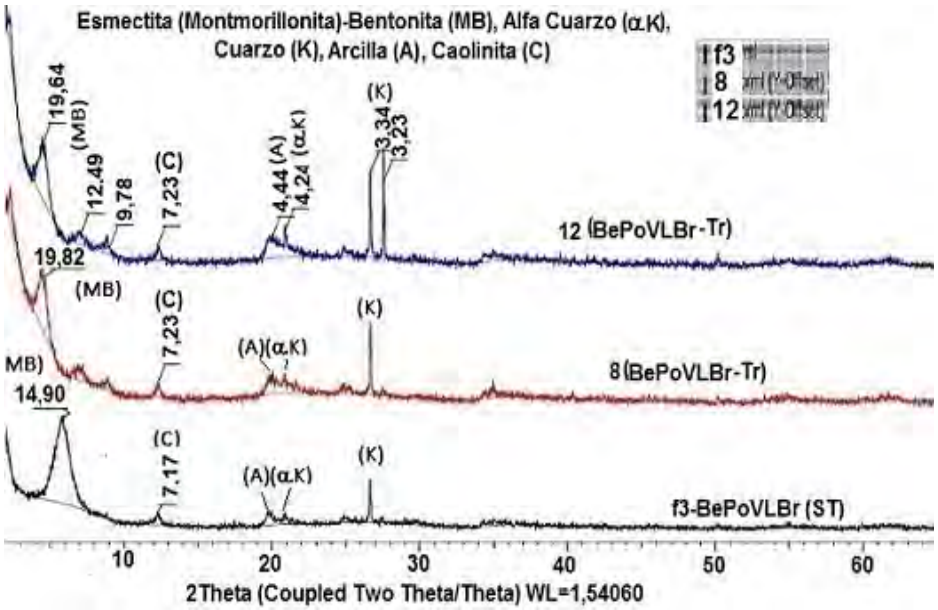

Fig. 6. DRX muestras f3 de bentonita policatiónica VL (BePoVLBr) no tratada (ST) y variantes modificadas (Tr) 8 y 12 a CE, pero sin muestras a GE o con calentamiento de la suspensión

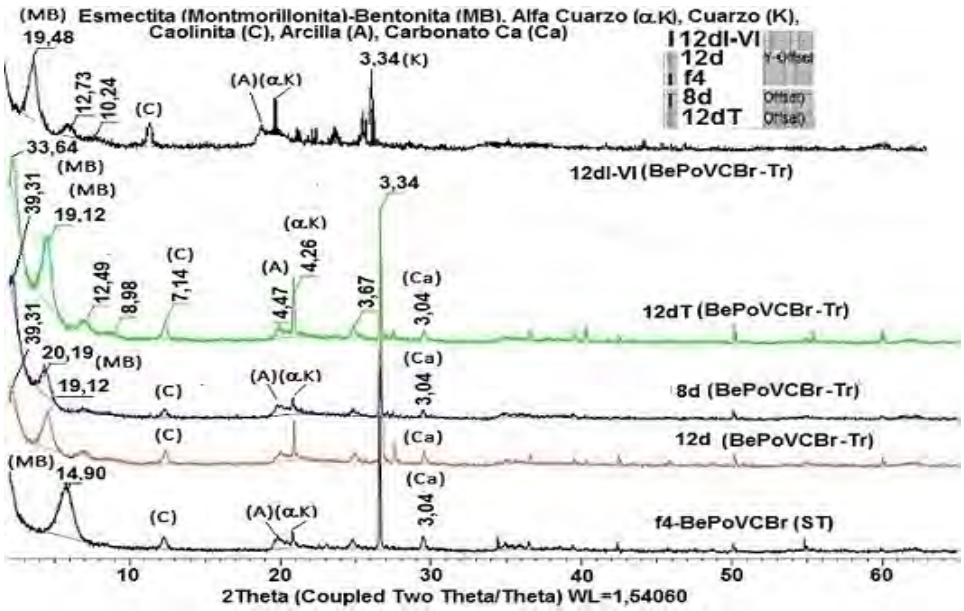

Fig. 7. DRX muestras f 4 de bentonita policatiónica VC (BePoVCBr) no tratada (ST) y modificadas (Tr) 8d, 12d a CE, las 12dI-VI y la 12dT a GE con temperatura de la suspensión

El hinchamiento valorado entre 4-8 h y hasta 1-3 días a varias bentonitas organofilizadas, determinó su efectividad, respecto a las no modificadas, tanto a CE como a GE según la tabla 2, para varios factores de influencia y los parámetros microestructurales por DRX, en la figura 8, donde los valores en cero corresponden a las variantes no tratadas o al cambio de un tipo de bentonita por otra.

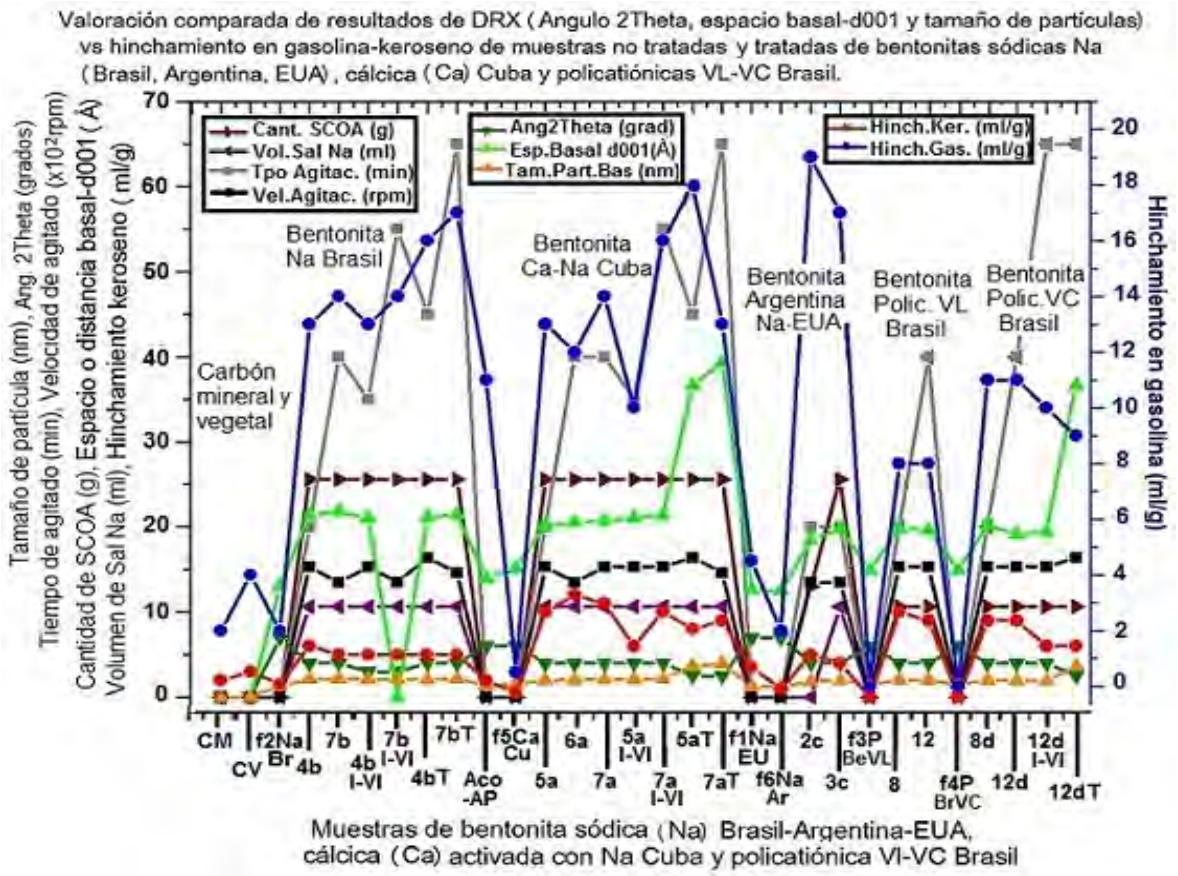

Fig. 8. Comparación entre espaciado basal (d001), el ángulo 2theta e hinchamiento en gasolina-keroseno entre las bentonitas analizadas no tratadas y las tratadas a CE y GE más efectivas

Las zeolitas cubana e importada no se analizaron en d001 y el ángulo 2Theta como las bentonitas, al no tener un pico para analizar, brindan pocos cambios las variantes organofílicas seleccionadas C2 y C3 a CE, con valores de adición de SCOA y sal de Na de 6,4 g/ l de agua (25 meq/100 g) y 12,5 ml/l de agua (50 meq/100 g), tiempo y velocidad de agitado de 20 min y 1350 rpm respectivamente. Además tuvieron muy bajo valor de hinchamiento las variantes C2 y C3 de 2 ml/g y la variante sin modificar (f7-ST) de 0,5ml/g, debido a su microestructura silico-aluminosa compuesta, forma prolongados y continuos canales cavernosos, requiriendo elevados niveles de retención de impurezas medibles.

La variante de bentonita Aco-AP organofílica sódica brasileña fabricada industrialmente por proceso cerrado, posee hinchamientos semejantes a las sódicas e inverso a la cálcica (Ca) cubana de la tabla 2.

Los carbones mineral (CAM) y vegetal (CAV) se usaron de referencia con las bentonitas modificadas, por los altos valores de hinchamiento, sobre todo el vegetal, respecto al mineral, asociado a su estructura porosa y/o cavernosa, que retiene sustancias en mayor grado [4-6].

El proceso organofílico con hidratación y factores variables como la velocidad, el tiempo de agitado y la temperatura de la suspensión coloidal con bentonitas a CE y GE, promueven una limpieza de residuos en las sódicas (Na) y la cálcica (Ca) activada, pero menor en las policatiónicas, apreciado a la derecha del pico esmectítico de sus difractogramas. La relación directamente proporcional entre parámetros de DRX, la organofilización y su hinchamiento, se debe a un cambio catiónico con altos incrementos de d001, aumentando la superficie específica de sus partículas bases, pero es una relación inversa al disminuir el ángulo 2theta y el tamaño de partículas micro a escala nanométrica de las bentonitas.

Las bentonitas modificadas con mayor hinchamiento en gasolina son en orden decreciente: Sódicas de Argentina 19 ml/g, Nordeste Brasil 16 ml/g, cálcica activada Na Cuba 15-16 ml/g y policatiónicas VC-VL Brasil 11-8 ml/g. Con mayor hinchamiento en keroseno son en orden decreciente: Cálcica cubana 11-12 ml/g, policatiónicas VL-VC Brasil 10-9 ml/g y sódicas brasilera– argentina con 6-5 ml/g respectivamente.

Conclusiones

Las bentonitas modificadas con diversos factores logran un efecto muy positivo al aumentar el espaciado basal (d001), variando el tamaño de partículas de escala micro a nanométrica y obteniendo incrementos de hinchamiento entre 30-35 % en diluyentes orgánicos, respecto a las no tratadas.

Las bentonitas modificadas con mayor hinchamiento en gasolina son en orden decreciente las sódicas, cálcicas activadas y policatiónicas, mientras en keroseno en orden decreciente están la cálcica activada las policatiónicas y las sódicas.

Las bentonitas sódicas, cálcicas y policatiónicas modificadas pueden usarse como carga de refuerzo, tanto a escala micro como nanométrica, para obtener el material compuesto (MC) de matriz polimérica. Las zeolitas requieren mejorar su hinchamiento y el proceso organofílico, pero pueden adicionarse como refuerzo modificado, aun así a la matriz de los polímeros.

Referencias

1. Silva-Valenzuela, M. G., Justo, V.F., *et al* . "Purificação de argila esmectítica por meio de tratamento com ácido clorídrico". En: *XX Congresso Brasileiro da Engenharia e Ciência dos Materiais CBECIMAT-XX. Joinville*. Estado de Santa Catharina, Brasil. 2012, ISSN 2179-328.
2. Paival, L. B. y Morales, A. R., *et al*. "Argilas organofílicas: Características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização". *Cerâmica. Print*. 2008, vol. 54, p. 213-226. ISSN 0366-6913.
3. Mondelo García, F., Valín Rivera, J.L., *et al*. "Caracterización de bentonita cálcica cubana activada con carbonato de sodio y procesada para fundamentar su transformación en material organofílico". En: *X Congresso Ibero-Americano em Engenharia Mecânica*. CIBEM-10. Porto, Portugal, 2011. ISBN 978-989-96276-2-8.
4. Barbosa, R., Araújo, E. M., *et al*. "Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional". *Cerâmica. Print*. 2006, vol. 52, nº 324, p. 264-268. ISSN 0366-6913.
5. Ferreira, H. S., Campos, F. A., *et al*. "Influência das variáveis de processo na obtenção de argilas organofílicas". *Cerâmica. Print*. 2013, vol. 59, nº 350, p. 277-284. ISSN 0366-6913.
6. Vieira Coelho, A. C., Santos De Souza, P., *et al*. "Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas". *Quim. Nova. Print*. 2007, vol. 30, nº 5, p. 1282-1294. ISSN 0100-4042.
7. Martín Cortés, G. R., Valera Ticiane, S., *et al*. "Synthesis and Characterization of Organophilic Clay from Cuban Chiqui Gomez Bentonite". *Materials Science Forum*. 2010, vol. 660-661, p. 1093-1098. ISSN 8832-900.
8. Menezes, R. R., Ávila, J. M., *et al*. "Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba". *Cerâmica. Print*. 2008, vol. 54, nº 330, p. 152-159. ISSN 0366-6913.
9. Leite, I. F., Raposo, M. O., *et al*. "Structural characterization of Brazilian and imported bentonitic clays: before and after the process of organophilization for utilization as nanofiller". *Cerâmica*. 2008, vol. 54, nº 331, p. 303-308. ISSN 0366-6913.
10. Paivai, L. B. y Morales, A. R. "Organophilic bentonites based on argentinean and Brazilian bentonites. Part 1: influence of intrinsic properties of sodium bentonites on the final properties of organophilic bentonites prepared by solid-liquid and semisolid reactions". *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. Braz. J. Chem. Eng. 2012, vol. 29, nº 3, p. 523-536. ISSN 0104-6632.
11. Lopes, W. C., Penha, F. G., *et al.* "Síntese e caracterização de argilas organofílicas contendo diferentes teores do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio". *Quim. Nova*. 2011, vol. 34, nº 7, p. 1152-1156. ISSN 0100-4042.