



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. Posgrado en Materiales Poliméricos

"Obtención de Nanopartículas de Fuentes Regionales para su Uso como Refuerzo de Materiales Compuestos Termoplásticos"

Tesis que presenta: Q. I. JOSÉ LUIS GORDILLO RUBIO

En opción al título de MAESTRO EN MATERIALES POLIMÉRICOS

> Mérida, Yucatán, México Enero, 2010



DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de materiales y métodos experimentales, los resultados y discusión de este documento provienen de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó, para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C., y que dicha información le pertenece en términos de la Ley de la Propiedad Industrial, por lo que no me reservo ningún derecho sobre ello.

Mérida, Yucatán, México a 11 de enero de 2010

Q. I. José Luis Gordillo Rubio

Esta tesis se realizó en los laboratorios de la Unidad de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C. Bajo la asesoría del Dr. Pedro Iván González Chi, y la coasesoría de la Dra. Rosa María Casado Portilla.

AGRADECIMIENTOS.

Un muy sincero y especial agradecimiento al Dr. Pedro Iván González Chi por su asesoría, amistad, conocimientos, paciencia, comprensión y confianza para la elaboración del presente trabajo.

Agradezco igualmente al Dr. Gonzalo Canche Escamilla y los técnicos I. M. Cesar Martín Barrera, M. C. Santiago Duarte Aranda, M. C. Maria Isabel Loria Bastarrachea, M. C. Wilberth Antonio Herrera Kao y M. C. Carlos Vidal Cupul Manzano por su desinteresada ayuda en las distintas etapas de realización del presente trabajo.

Agradezco a mis padres José Luis Gordillo Moreno y Wanda Beatriz Rubio Missett por tener la paciencia para permitirme elaborar y concretar este documento, sin su apoyo y confianza este trabajo no se habría concretado. De igual forma, agradezco a mi hermana Zaida Beatriz Gordillo Rubio y a mi novia Glendy Aurora Balam Ballote por su apoyo y ayuda.

Finalmente agradezco al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT) por la beca otorgada y al Centro de Investigación Científica de Yucatán por la formación académica proporcionada.

INDICE

LISTADO DE TABLAS		V
LISTADO DE FIGURAS		VI
	-	
RESUMEN		1
ABSTRACT		2
INTRODUCCIÓN		3
OBJETIVOS		6

Capítulo 1. ASPECTOS TEÓRICOS

1.1 Distribución de los suelos en Yucatán.	8
1.2 Definición de silicato y arcilla.	11
1.2.1 Clasificación de los filosilicatos.	12
1.3 Física de la Paligorskita, de la Sepiolita y de la Montmorillonita.	19
1.4 Química de la Paligorskita, de la Sepiolita y de la	22
Montmorillonita.	
1.4.1 Paligorskita.	22
1.4.2 Sepiolita.	24
1.4.3 Montmorillonita.	25
1.5 Nanomateriales compuestos reforzados con arcillas.	26
1.6 Fundamentos básicos de reología.	29
1.6.1 Efecto de la tasa de deformación	31
1.6.1.1 Tasa de deformación independiente del tiempo.	32

I

1.6.1.2 Tasa de deformación dependiente del tiempo.	33
1.6.2 Efecto de la temperatura.	34
1.6.3 Efecto de la presión.	35
1.6.4 Efecto del peso molecular.	35
1.6.5 Efecto del uso de materiales de refuerzo.	35
1.7 Tipos de reómetros.	35
1.8 Definición de técnicas y términos reológicos para un	36
viscosímetro de tipo rotacional.	
1.8.1 Prueba de relajación.	36
1.8.2 Prueba de barrido de frecuencia.	37
1.8.3 Prueba de viscosidad a cortante.	38
1.9 Silanos.	39
1.9.1 Definición.	39
1.9.2 Reacciones de los silanos.	39
1.9.2.1 Química del aminopropiltrimetoxisilano.	40
1.9.3 Degradación del PP en los procesos de extrusión.	41

Capítulo 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales.	49
2.2 Muestreo del suelo.	49
2.3 Purificación de la arcilla.	50
2.4 Silanización de la arcilla.	51
2.5 Espectroscopia infrarrojo de la arcilla.	52
2.6 Microscopia electrónica de barrido (MEB) de las arcillas.	52
2.7 Extrusión de doble husillo.	53
2.8 Moldeo de láminas de los extrudidos.	54
2.9 Análisis reológico.	54

2.10 Purificación e identificación de hueso.	
2.11 Microscopia Electrónica de las cenizas de hueso.	56

Capítulo 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Resultados del diseño de los procedimientos químicos.	58
3.1.1 Método para la purificación de arcilla.	58
3.1.2 Método para la silanización de arcilla.	58
3.2 Caracterización de arcillas patrón.	61
3.2.1 Resultados de espectroscopia infrarroja de la sepiolita patrón.	61
3.2.2 Resultados de microscopia electrónica de la sepiolita patrón.	62
3.2.3 Resultados de espectroscopia infrarroja de paligorskita patrón.	65
3.2.4 Resultados de microscopia electrónica de la paligorskita patrón.	67
3.3 Caracterización de las arcillas problema Kut.	69
3.3.1 Recolección de las arcillas Kut.	69
3.3.2 Resultados de espectroscopia infrarroja, arcillas problema Kut.	70
3.3.3 Resultados de microscopia electrónica, arcillas problema Kut.	72
3.4 Caracterización y tratamiento de la arcilla problema Sak lu'um.	73
3.4.1 Recolección de la arcilla Sak lu'um.	73
3.4.2 Resultados de espectroscopia infrarroja, arcilla problema Sak	73
lu'um.	
3.4.3 Resultados de microscopia electrónica, arcilla problema Sak	75
lu'um.	
3.4.4 Resultados de la silanización de la arcilla problema Sak lu'um.	78
3.5 Caracterización de hueso.	79
3.5.1 Resultados de espectroscopia infrarroja, ceniza de hueso.	79
3.5.2 Resultados de microscopia electrónica, cenizas de hueso.	81
3.6 Resultado de la extrusión de doble husillo.	82

3.7 Resultados del análisis reológico.	84
CONCLUSIONES	90
BIBLIOGRAFÍA	92
ANEXOS	97

0

LISTADO DE TABLAS

Capítulo 1 15 Tabla 1. Sistema de clasificación de los filosilicatos. Capítulo 3 Tabla 2. Principales cambios efectuados a la técnica para la silanización 59 de una arcilla. Tabla 3. Posición de las bandas características en IR de la arcilla 62 Sepiolita. Tabla 4. Posición de las bandas de IR características de la arcilla 67 Paligorskita. 75 Tabla 5. Posición de las bandas características en IR de la arcilla Paligorskita. 79 Tabla 6. Bandas de IR de la arcilla "Sak lu'um" silanizada. Tabla 7. Posiciones de bandas de IR de la hidroxiapatita. 81 82 Tabla 8. Formulaciones de nanomateriales compuestos preparadas por extrusión de doble husillo.

V

LISTADO DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1.1. Perfil de un suelo.	9
Figura 1.2. Mapa de la distribución de las unidades de suelo presentes en la	10
zona central del estado de Yucatán.	
Figura 1.3. Poliedros básicos de coordinación de los filosilicatos.	13
Figura 1.4. Disposición atómica de una capa octaédrica y una tetraédrica	14
independientes.	
Figura 1.5. Representación esquemática de la estructura de una arcilla	16
esmectita (Montmorillonita), y la correspondiente micrografía electrónica.	
Figura 1.6. Cavidad siloxano en el plano basal de una capa tetraédrica.	17
Figura 1.7. Ilustración de los tipos de absorción de cationes por un mineral de	18
arcilla.	
Figura 1.8. Estructura espacial de la paligorskita.	20
Figura 1.9. Estructura espacial de la sepiolita.	20
Figura 1.10. Estructura espacial de la montmorillonita.	21
Figura 1.11. Tipos de dispersión de una arcilla en un material nanocompuesto	27
polimérico.	
Figura 1.12. Movimiento de un fluido entre placas paralelas.	30
Figura 1.13. Comportamiento del esfuerzo de corte en fluidos independientes	33
del tiempo.	
Figura 1.14. Comportamiento del esfuerzo de corte en fluidos dependientes del	34
tiempo.	
Figura 1.15. Descenso de la viscosidad respecto a la tasa de deformación en	34
función de la temperatura.	
Figura 1.16 Formación de un silanol por la reacción de hidrólisis de un silano.	40

VI

Figura 1.17 Principales reacciones de condensación de los silanos. a)	40
Formación de siloxanos, b) Anclaje a una superficie.	
Figura 1.18 Mecanismo de activación (a) y anclaje (b) del	41
aminopropiltrimetoxisilano en un sustrato.	
Figura 1.19 Formación de carbonilos en PP como función del tiempo de	43
reacción (□) PP, (O) con adición de CHPO, (△) con entrada de oxígeno.	
Figura 1.20 Formación de γ-lactona en PP como función del tiempo de	43
mezclado. (□) PP, (O) con adición de CHPO, (△) con entrada de oxígeno.	
Figura 1.21 Espectros FTIR de las películas de PP mezcladas en presencia de	44
AMPTES.	
Figura 1.22 Cambio de grupos funcionales en la reacción de PP con AMPTES	47
en función del tiempo de reacción; (x, +) carbonilos, (O, \Box) amida-II, (\triangle , ∇)	

amida-I; (x, O, \triangle) antes de la extracción, (+, \Box , ∇) después de extracción.

CAPÍTULO 3

Figura 3.1. Espectros IR de arcilla MMT silanizada con las diferentes versiones de la técnica. Figura 3.2. Espectro IR de la sepiolita comercial purificada (Pangel B-20)	60 61
	01
Figura 3.3. Espectro IR bibliográfico de la arcilla sepiolita.	62
Figura 3.4. Micrografía electrónica de barrido de la sepiolita comercial Pangel B-20 purificada.	63
Figura 3.5. Micrografía electrónica con análisis EDS de la sepiolita comercial Pangel B-20 purificada. La distribución porcentual ilustra la proporción de los elementos presentes.	64
Figura 3.6. Difractograma correspondiente al análisis EDS de la sepiolita comercial Pangel B-20 purificada.	64
Figura 3.7. Mapa elemental de la sepiolita comercial Pangel B-20 purificada.	65
Figura 3.8. Espectro IR de la paligorskita Salt Gel purificada.	66
Figura 3.9. Espectro IR bibliográfico de la arcilla Paligorskita.	66
Figura 3.10. Micrografía electrónica de la paligorskita comercial Salt Gel purificada.	67
Figura 3.11. Micrografía electrónica con análisis EDS de la paligorskita Salt Gel purificada. La distribución porcentual ilustra la proporción de los elementos presentes.	68
Figura 3.12. Difractograma correspondiente al análisis EDS de la paligorskita Salt Gel purificada.	68
Figura 3.13. Mapeo elemental de la paligorskita Salt Gel purificada.	69

VII

Figura 3.14. Espectro FTIR de la arcilla problema Kut Mix Chumbec purificado.	71
Figura 3.15. Espectro FTIR de diferentes tipos de arcilla, dos bilaminares y dos trilaminares.	71
Figura 3.16. Espectro FTIR de todas las arcillas Kut.	72
Figura 3.17. Micrografía electrónica de barrido de la arcilla Kut Café Xocchel purificada.	73
Figura 3.18. Espectro IR de la arcilla de arcilla Sak lu'um purificada.	74
Figura 3.19. Espectro IR bibliográfico de la arcilla Paligorskita.	74
Figura 3.20. Micrografía electrónica de la arcilla problema Sak lu'um purificada.	75
Figura 3.21. Micrografía electrónica con análisis EDS de la arcilla problema Sak lu'um purificada. La distribución porcentual ilustra la proporción de los elementos presentes.	76
Figura 3.22. Difractograma del análisis EDS de la arcilla problema Sak lu'um	76
Figura 3.23. Mapa elemental de la arcilla Sak lu'um purificada.	77
Figura 3.24. Espectro IR de la arcilla problema Sak lu'um silanizada y de su correspondiente arcilla blanco de silanización.	78
Figura 3.25. Espectro FTIR de las cenizas de hueso.	80
Figura 3.26. Espectros FTIR bibliográficos de absorción y de transmisión de hidroxiapatita.	80
Figura 3.27. Micrografía electrónica de cristales de hidroxiapatita.	81
Figura 3.28. Módulo de relajación lineal para las distintas formulaciones de PP y arcilla Sak lu'um.	85
Figura 3.29. Módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdida (G") en función de la frecuencia para las distintas formulaciones de PP y arcilla Sak	86
Figura 3.30. Viscosidad compleja para las distintas formulaciones de PP y arcilla Sak lu'um.	87
Figura 3.31. Viscosidad a cortante en función de la tasa de deformación para las distintas formulaciones de PP y arcilla Sak lu'um.	88
ANEXOS	
Figura A1. Espectros infrarrojos de 4000 cm ⁻¹ a 400 cm ⁻¹ de arcilla MMT silanizada por las distintas versiones del método de silanización.	97
Figura A2. Espectro infrarrojo de 4000 cm ⁻¹ a 400 cm ⁻¹ de arcilla Sak lu'um	98
silanizada por las 4ta version del metodo de silanización.	

Figura A3. Anclaje químico de la arcilla silanizada al PP por medio de los 99 grupos maleico.

Figura A4. Anclaje químico de la arcilla silanizada al PP por medio de los 99 grupos carboxilo.

VIII

RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo la búsqueda de una posible fuente de nanopartículas dentro del Estado de Yucatán; esta búsqueda condujo a una arcilla conocida con el nombre maya de "Sak lu'um" (Paligorskita).

Durante el desarrollo del trabajo se diseñó una técnica para la purificación de la arcilla y una técnica para la modificación superficial de la arcilla con aminopropiltrimetoxisilano. La arcilla modificada fue incorporada al polipropileno por mezcla directa en fundido (*melt compounding*) para generar un nanomaterial compuesto con un contenido de 0.5 % de arcilla.

Los resultados del presente trabajo demuestran que la arcilla Sak lu'um es una fibra que, al ser silanizada en su superficie, mejora su interacción interfacial con el polipropileno, lo cual se traduce en una mejora efectiva de las propiedades reológicas de la mezcla en fundido. En conclusión, la arcilla Sak lu'um es potencialmente útil como material de refuerzo de nanomateriales compuestos termoplásticos.

ABSTRACT

The objective of the present work was the search of a possible source of nanoparticles from the Yucatan State. This search conducted to clay known locally with its maya name, "Sak lu'um" (Palygorskite).

The present work included the design of a purification technique and a surface modification technique with aminepropyltrimetoxysilane. The modified clay was processed with polypropylene by melt compounding to produce a nanocomposite material, which contains a 0.5 % of nanoclay.

Based on the results from the present work, it was possible to conclude that the superficial modification of the clay improved the interfacial interaction between the Sak lu'um and the polypropylene, leading to an enhancement of the rheological properties of PP and consequently, they could be successfully employed as reinforcement of thermoplastic nanocomposites.

INTRODUCCIÓN

La nanotecnología es una disciplina que se basa en el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación o aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales basados en el control de la materia a nanoescala. Cuando se manipula la materia a nivel de átomos y moléculas, los fenómenos y propiedades presentes son totalmente nuevos, por lo que la nanotecnología los explota creando materiales, aparatos y sistemas novedosos con propiedades únicas.

No existe una definición única para nanopartículas, sin embargo, usualmente son referidas como partículas con un tamaño de hasta 100 nm. Las propiedades físicas que presentan estos materiales están en relación con el contenido del material de refuerzo, por lo que pueden presentar propiedades completamente nuevas o mejoradas en comparación con las propiedades presentadas por partículas más grandes; estas propiedades dependen tanto de las características específicas de las nanopartículas, como de su tamaño, distribución, morfología, fase, etc.

Las nanopartículas pueden ser de una amplia gama de materiales, siendo las más utilizadas las de óxidos metálicos, metales, silicatos y cerámicos no oxidados, también existen nanopartículas de otros materiales, por ejemplo, a base de polímeros o compuestos semiconductores.

La morfología de las nanopartículas puede ser tipo esferas, hojuelas, formas dendríticas, etc. Por lo general, esta morfología y sus propiedades físicas corresponden con las necesidades de una aplicación específica. Así, las nanopartículas metálicas y las de óxidos de metales, son típicamente esféricas, las nanopartículas de un silicato son de tipo hojuela con dos de sus dimensiones en el intervalo de 100 a 1000 nm.

Las nanopartículas de ingeniería se definen como partículas dispersables generadas de forma sintética que tienen dos o tres dimensiones mayores a 1 nm y menores de 100 nm; estas dimensiones les confieren propiedades únicas por lo que son usadas como refuerzo en materiales nanoestructurados. Ejemplos comunes de este tipo de nanopartículas son los nanotubos de carbono y los fulerenos.

Las nanopartículas industriales tienen dos o tres dimensiones mayores a 1 nm y menores de 100 nm y son producidas como un subproducto de operaciones industriales o bien, son partículas de tamaño nano de un material que también existe como partículas de tamaños mayores.

Un tipo de nanopartículas utilizadas con regularidad son las arcillas, que se presentan en forma natural con un tamaño adecuado para ser empleadas como nanorefuerzo; su tamaño, aunado a su facilidad de obtención / extracción las ha convertido en un material muy atractivo, particularmente, la conocida como montmorillonita, ha sido utilizada para generar nanomateriales compuestos debido a su abundancia y sus propiedades geométricas (silicatos laminares).

Aunque la montmorillonita abunda en muchas partes del país no es muy fácil de encontrar en el Estado de Yucatán, sin embargo, otros tipos de arcilla se encuentran en gran abundancia. Es por ello que es necesario evaluar las arcillas disponibles localmente para considerar si son aptas para la fabricación de nanomateriales compuestos.

Las nanopartículas generadas como un subproducto de un proceso industrial, son de cierta relevancia ya que se producen, hasta cierto punto, de forma continua; sin embargo, generalmente necesitan de un proceso de purificación que puede ser complicado. Yucatán no es un Estado que cuente con un alto número de industrias de transformación, sin embargo, algunas de las industrias ya establecidas presentan la posibilidad de generar estas partículas, que podrían constituir una excelente fuente de materia prima para elaborar nanomateriales compuestos.

Por lo tanto, la búsqueda de alguna fuente de nanopartículas en la región es importante ya que un material local podría ser utilizado para materiales compuestos termoplásticos, dando un valor agregado a estas partículas.

El presente trabajo presenta los resultados de la búsqueda de una fuente de nanopartículas en el Estado de Yucatán; esta búsqueda se efectuó en canteras, perforaciones a cielo abierto, y un residuo industrial. Las canteras fueron la fuente de dos tipos de arcillas; una es una mezcla de arcillas con poca pureza, la otra es una veta arcillosa formada por un solo mineral que fue identificada regionalmente como "Sak lu'um". Para los residuos de origen industrial se examinaron restos óseos como una posible fuente de nanopartículas.

La purificación y caracterización del "Sak lu'um" permitió su identificación positiva como el mineral arcilloso denominado Paligorskita; posteriormente, esta arcilla fue modificada superficialmente con aminopropiltrimetoxisilano para volverla compatible con una matriz de PP y fue utilizada para generar un nanomaterial compuesto por el proceso de extrusión con doble husillo. El nanomaterial compuesto obtenido fue sometido a una serie de pruebas reológicas para determinar si había alguna mejora en propiedades como resultado de la mejora interfacial.

Al finalizar el trabajo, se obtuvo un nanomaterial compuesto de PP y "Sak lu'um" que mostró una mejora en propiedades respecto a las del PP puro, demostrando que la arcilla muestra adherencia interfacial con el polímero termoplástico. Lo anterior es indicativo de que puede ser empleada exitosamente como nanorefuerzo de materiales compuestos.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la existencia de fuentes de nanopartículas en el Estado de Yucatán para ser utilizadas en la elaboración de nanomateriales compuestos termoplásticos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Diseñar una metodología para la purificación y la modificación superficial de la arcilla "Sak lu'um".
- Efectuar la mezcla e integración de "Sak lu'um" a una matriz polimérica termoplástica de PP.
- Efectuar pruebas reológicas para relacionar la integración de la nanopartícula a la matriz y verificar si hay una mejora a nivel interfacial.
- Determinar si dentro de la industria local se producen como producto
 secundario nanopartículas adecuadas para la elaboración de nanomateriales compuestos.

CAPÍTULO I

Aspectos Teóricos.

1.1 Distribución de los suelos en Yucatán.

La formación de los suelos es una consecuencia de los procesos de meteorización de la tierra. En geología, la meteorización es definida como el proceso de desintegración física y química de los materiales sólidos que ocurre en o cerca de la superficie del suelo como consecuencia de su exposición a los agentes atmosféricos y con la participación de agentes biológicos [1].

Cuando se habla del tamaño de partícula presente en la constitución de un suelo, se hace referencia a la distribución de los distintos tamaños de partículas sólidas que lo forman; los cuales pueden clasificarse como:

- Materiales finos (arcillas y limos). Partículas de un tamaño menor a 60 μm, de gran abundancia en relación a su volumen, confieren al suelo una serie de propiedades específicas como: Cohesión, adherencia, adsorción y retención de agua.
- Materiales medios. Partículas de tamaño intermedio entre 60 μm y 6 cm, como la arena y la grava.
- Materiales gruesos. Partículas de tamaño superior a los 6 cm, entre los que se encuentran fragmentos de la roca madre (subsuelo), aún sin degradar.

Todos estos componentes sólidos no se encuentran sueltos y dispersos, sino más o menos aglutinados por el humus y los complejos organo-minerales, creando capas en el suelo denominadas horizontes del suelo [1].

El horizonte de un suelo, es un nivel horizontal que se presenta en el interior de la tierra y que posee una composición, textura y adherencia específicas. El perfil de un suelo (figura 1.1) es el orden vertical de todos los horizontes posibles que posee un suelo; los diferentes horizontes pueden ser de los siguientes tipos:

 Horizonte A o zona de lavado vertical: Es el más superficial y en él fijan sus raíces las plantas. Su color es generalmente oscuro por la abundancia de materia orgánica descompuesta (humus); dependiendo de su

permeabilidad, permite el arrastre de fragmentos de tamaño fino y de compuestos solubles en agua hacia los horizontes inferiores [2].

- Horizonte B o zona de precipitación: Casi no cuenta con materia orgánica y por ello es de un color mucho más claro, en este horizonte se depositan los materiales arcillosos, óxidos e hidróxidos metálicos, carbonatos, etc., que son arrastrados por el agua desde el horizonte A.
- Horizonte C o roca madre o subsuelo: Está constituido por material rocoso que ha sido más o menos fragmentado por alteración mecánica y química, sobre él se apoyan los horizontes A y B. El subsuelo posee algunas de las características del horizonte D [2].
- Horizonte D u horizonte R o material rocoso: Es el material rocoso que no ha sufrido ninguna alteración química o física significativa [2].



Figura 1.1. Perfil de un suelo [editado de wikimedia commons].

La textura y estructura de los horizontes pueden variar ampliamente, por lo que un horizonte A, B, C o D puede tener de centímetros a metros de espesor [2]. El mapa de la figura 1.2, muestra los distintas unidades de suelo que se

encuentran en el Estado de Yucatán, según la clasificación de la FAO - UNESCO.



Figura 1.2. Mapa de la distribución de las unidades de suelo presentes en la zona central del Estado de Yucatán [3].

Cada unidad de suelo presenta características distintas en sus horizontes y una composición geoquímica diferente; la región de color grisáceo oscuro que se encuentra remarcada con líneas gruesas en el mapa, se conoce como Nitosol-Luvisol, representa a las unidades de suelo con mayor concentración de arcillas, la región de color amarillo y la de color grisáceo claro se conocen como Castañozem-Feozem y Litosol-Rendzina respectivamente, representan dos unidades de suelo distintas en los que no hay arcilla o su extracción es difícil por tener una capa de material calcáreo encima; la región de color verde indica una unidad de suelo conocida como Rendzina-Litosol que se caracteriza por contener arcillas en cantidades pequeñas y por encontrarse generalmente a poca profundidad, no mayor a un metro [3].

Las arcillas disponibles localmente se encuentran distribuidas en casi toda la superficie de la península en un contenido relativamente bajo (menor al 10 %). Sin embargo, como se observa en las zonas marcadas de la figura1.2, existen 2 yacimientos principales que cuentan con un contenido elevado de arcilla situados en los municipios de Xocchel, Tunkas y Sudzal.

1.2 Definición de silicato y arcilla.

Los silicatos son sales del ácido silícico que constituyen más del 75 % de la corteza terrestre y están compuestos por silicio y oxígeno. Estos elementos pueden estar acompañados por aluminio, hierro, magnesio o calcio, que algunas veces desplazan al silicio dentro de la red molecular del silicato [4].

Los silicatos, así como los aluminosilicatos, son la base de numerosos minerales que tienen como estructura básica, al tetraedro de silicio-oxígeno (un átomo de silicio coordinado tetraédricamente a átomos de oxígeno), SiO₄⁴⁻. La unidad de SiO₄⁴⁻, tiene cargas negativas que generalmente son compensadas por la presencia de iones de metales alcalinos o alcalinotérreos, así como por otros metales como el aluminio.

Los silicatos forman parte de la mayoría de las rocas, arenas y arcillas, y con ellos, se puede fabricar vidrio. Los átomos de oxígeno pueden compartirse entre dos de estas unidades SiO_4^{4-} , es decir, se comparte uno de los vértices del tetraedro. Por ejemplo, el disilicato tiene dos unidades tetraédricas que comparten un oxígeno, su fórmula es $[Si_2O_7]^{6-}$ [4].

La palabra arcilla no solo es un término mineralógico, sino también se refiere a un tamaño de partícula; en este sentido, se consideran arcillas todas las

fracciones con un tamaño de grano inferior a 2 μ m. Con base a este criterio, todos los filosilicatos (el prefijo filo proviene del griego *phullon*, hoja; silicatos cuyos tetraedros SiO₄ están dispuestos en forma de hojas o láminas) [5], pueden considerarse arcillas si se encuentran dentro de dicho intervalo de tamaños, incluyendo minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos como el cuarzo, los feldespatos, etc., que pueden ser considerados partículas arcillosas cuando están incluidas en un sedimento arcilloso con tamaños que no superan las 2 μ m.

1.2.1 Clasificación de los filosilicatos.

Las arcillas son los constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son los productos finales de la meteorización de los silicatos. Los silicatos se forman a altas presiones y temperaturas, y al ser expuestos a la erosión del viento y lluvia del medio ambiente externo, se hidrolizan.

Los filosilicatos están formados por dos estructuras fundamentales conocidas como poliedros de coordinación, una de ellas es la tetraédrica y la otra es la octaédrica (figura 1.3). La unión de varios poliedros de coordinación, genera los distintos filosilicatos existentes; el átomo que ocupa la posición central en una estructura tetraédrica se enlaza a cuatro aniones, mientras que en una estructura octaédrica, el átomo central se enlaza a seis aniones. En la estructura tetraédrica el átomo central suele ser silicio, y por ser la estructura más común, se le conoce con el nombre de tetraedro Si-O. En el caso del octaedro, X-O(OH), la X representa al átomo central, que puede ser Al, Mg, Fe (el silicio no puede ser el átomo central en un arreglo octaédrico por que solo tiene cuatro electrones de valencia).



Figura 1.3. Poliedros básicos de coordinación de los filosilicatos,[6].

Químicamente, los filosilicatos están constituidos por:

(Si)⁴⁺ → Ocupa la posición central en poliedros de coordinación tetraédrica.

(Al)³⁺ → Puede ocupar la posición central en poliedros de coordinación octaédrica ó sustituir al Si en algunos poliedros de coordinación tetraédrica.

(Mg)²⁺, (Fe)²⁺, (Fe)³⁺... → Ocupan la posición central en los poliedros de coordinación octaédrica.

 $(O^{2^{-}})$ y $(OH)^{-} \rightarrow$ Son los aniones que forman parte de la estructura y se enlazan al átomo central. Los espacios formados por el apilamiento en planos de los poliedros de coordinación (espacios interlaminares), son ocupados por cationes de menor dimensión: $(K)^{+}$, $(Na)^{+}$, $(Ca)^{2^{+}}$ [6].

Los poliedros de coordinación fundamentales de un mismo tipo son capaces de unirse entre sí y crecer en un plano, de tal manera que se forman capas (figura 1.4); adicionalmente, distintos tipos de capas pueden unirse entre sí, conectando una capa tetraédrica (T) con una capa octaédrica (O); y formando juntos una lámina.



Figura 1.4. Disposición atómica de una capa octaédrica y una tetraédrica independientes [6].

Un sistema para clasificar los filosilicatos se basa en dos parámetros; el primero se refiere a la cantidad de octaedros presentes en la estructura básica, siendo *trioctaédricos*, cuando la capa octaédrica está enlazada en su totalidad a los tetraedros de silicio que componen la capa tetraédrica; o *dioctaédricos*, cuando la capa octaédrica está enlazada a solo 2/3 partes de los tetraedros de silicio que componen la capa tetraédrico, el Al⁺³ suele ser el catión predominante y en el arreglo trioctaédrico el Mg⁺² suele ser el catión predominante.

El segundo parámetro para la clasificación de un filosilicato, se basa en la disposición y orden que guardan las distintas capas de una lámina individual de arcilla; por ejemplo, la estructura de la arcilla puede estar formada por una capa tetraédrica unida a una capa octaédrica, esta estructura es conocida como lámina 1:1. También pueden presentar una estructura tipo sándwich formada por dos capas tetraédricas y una capa octaédrica conocida como lámina 2:1; existe también una estructura similar a la lámina 2:1, pero ésta contiene una capa octaédrica adicional denominada "capa brucita", la cual no está químicamente enlazada a las otras capas; su interacción es mas bien de tipo eléctrico, la estructura completa es conocida como lámina 2:1. Finalmente, una estructura en

la que las capas tetraédricas y las octaédricas se alternan sucesivamente sin un número determinado de repeticiones, es conocida como "lámina fibrosa" [7].

La tabla 1 presenta algunas arcillas individuales bajo este sistema de clasificación y muestra también los grupos más comunes de arcillas en los que cada uno de los miembros del grupo comparten características similares; así por ejemplo, el grupo de las esmectitas, se caracterizan por presentar una carga residual en su estructura y por precipitar en un pH alcalino. El grupo de las canditas, se caracterizan por tener la misma composición química entre ellas $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$ pero distintas estructuras químicas, etc.

				Arregio de la c	apa octaédr	ica	
			Dioctaédrico		Tri	ioctaédrico	
			Grupo	Nombre de la arcilla	Grupo	Nombre de la arcilla	
Notación de las capas:	T : O 1:1	Canditas	Caolinita Nacrita Dickita Halloisita	Serpentina	Antigorita Crisotilo Lizardita Bertierina		
T = Tetraédrica O = Octaédrica	de la lámina	etraédrica Octaédrica			Pirofilita Illita		Talco
1:1 → 1T con 10 2:1 → 2T con 10 2:1.1 → Una unidad 2:1 con una capa O suelta		T:0:T	Esmectitas	Montmorillonita Beidellita Nontronita	Esmectitas	Saponita Hectorita	
	tura	2:1	Vermiculitas		Vermiculitas		
	Estruc		Micas	Paragonita Moscovita	Micas	Biotita Flogopita Lepidolita	
		T:0:T.0 2:1.1	T : O : T . O 2:1.1 Fibrosos Paligorskita			Cloritas	
		Fibrosos			Sepiolita		

Tabla 1. Sistema de clasificación de los filosilicatos [7]

Los distintos tipos de arcillas, se formaron por la sustitución isomórfica (ver sección 1.2.1, páginas 7 y 8) de los átomos de su estructura, principalmente en la capa octaédrica, lo que da origen a una carga neta negativa en la superficie basal del oxígeno que se compensa con la presencia de cationes intercambiables hidratados en el espacio interlaminar (figura 1.5). En la naturaleza estos cationes usualmente son álcalis o cationes alcalinotérreos, los que son fácilmente

intercambiados por especies mayores como por ejemplo, los iones alquilamonio de largas cadenas.

1

La distancia entre las superficies de dos láminas es llamada distancia basal y es identificable como una banda en un espectro de difracción de rayos X. Las arcillas en estado natural tienen una distancia basal de 1.2 nm a 2.0 nm, dependiendo del tipo de catión y de la cantidad de agua presente. La habilidad de las arcillas para expandirse es una de las características más importantes de las arcillas del grupo esmectita, ya que las láminas pueden separarse tanto, que en presencia de grandes concentraciones de macromoléculas, éstas pierden totalmente interacción entre ellas, resultando en un difractograma de rayos x que no muestra la banda correspondiente a la distancia basal; cuando esto sucede se dice que el sistema está exfoliado [8].



Figura 1.5. Representación esquemática de la estructura de una arcilla esmectita (Montmorillonita), y la correspondiente micrografía electrónica [9].

Aunque la estructura de una arcilla es en apariencia simple, las sustituciones isomórficas y la estructura espacial que adopta implica una dificultad adicional cuando se trata de modificar su superficie. El plano que forman los iones de oxígeno compartidos entre los átomos de silicio de la capa tetraédrica recibe el nombre de superficie siloxano. Un sitio reactivo asociado con esta superficie es la cavidad hexagonal formada por las bases de seis tetraedros de silicio con esquinas compartidas (figura 1.6); esta cavidad tiene un diámetro de 0.26 nm y está rodeada por seis iones oxígeno con un grupo hidroxilo dirigido hacia el fondo, en dirección a la capa octaédrica. En los minerales de arcilla dioctaédricos, este grupo hidroxilo apunta hacia el sitio metálico vacío de la capa octaédrica, mientras que en los minerales de arcilla trioctaédricos apunta en forma perpendicular a la superficie siloxano [10].



Figura 1.6. Cavidad siloxano en el plano basal de una capa tetraédrica [10].

La reactividad de la superficie siloxano depende de la naturaleza de la distribución local de la carga en la capa de arcilla. En ausencia de una sustitución isomórfica catiónica próxima que genere una carga negativa, una superficie siloxano funciona solamente como un donador de carga moderado. Si una sustitución isomórfica de Al⁺³ por Fe⁺² o Mg⁺² ocurre en la capa octaédrica, el exceso de carga negativa resultante hace que la superficie sea capaz de formar complejos de adsorción razonablemente fuertes con cationes y moléculas de

agua. Si una sustitución isomórfica de Si⁺⁴ por Al⁺³ ocurre en la capa tetraédrica, el exceso de carga negativa se encuentra mucho más cerca de la superficie siloxano, haciendo posible la formación de complejos de adsorción mucho más fuertes con cationes y moléculas de agua. También existen sitios cargados en los bordes de los cristales del mineral de arcilla cuyo papel en la geoquímica de la superficie cambia de primario a secundario cuando el tipo de lámina cambia de 1:1 a 2:1 [10].

Los complejos de adsorción catiónica producidos por la superficie siloxano pueden ser clasificarse en: esfera interna y esfera externa. Un complejo de esfera interna no tiene moléculas de agua interpuestas entre la superficie siloxano y el pequeño catión o molécula al que se une, mientras que un complejo de esfera externa tiene cuando menos una molécula de agua interpuesta entre la superficie siloxano y el pequeño catión o molécula al que se une. Por lo tanto, los complejos de esfera externa básicamente consisten de cationes adsorbidos solvatados. Cuando una arcilla se exfolia da lugar a la aparición de una lámina "stern", esta se considera como la región donde una superficie siloxano manifiesta sus propiedades adsorbentes. La figura 1.7 ilustra los complejos de adsorción mencionados [10].



Figura 1.7. Ilustración de los tipos de absorción de cationes por un mineral de arcilla [10].

Los iones que son retenidos en los complejos de la superficie de la arcilla son fácilmente distinguibles de aquellos no adsorbidos, ya que en el caso de una solución acuosa, las especies retenibles permanecen inmovilizadas en una superficie siloxano por escalas de tiempo que son comparativamente largas. Por ejemplo, el complejo de esfera externa formado por los cationes metálicos bivalentes (Ca⁺², por ejemplo) en la interlámina de la montmorillonita son inmóviles en una escala molecular de tiempo de hasta 100 pico-segundos (*ps*) comparado con los 4-10 *ps* que requiere el paso difusivo simple de un ión no retenido. [10].

1.3 Física de la Paligorskita, de la Sepiolita y de la Montmorillonita.

Los principales filosilicatos que se encuentran en una muestra de suelo del Estado de Yucatán pueden ser: paligorskita, sepiolita, montmorillonita, kaolinita, boehmita, talco y clorita [11].

La paligorskita y la sepiolita son filosilicatos con hábito fibroso (el hábito o aspecto fibroso se refiere a la presencia de cristales delgados dispuestos de forma paralela que pueden ser separados fácilmente); además poseen una enorme área superficial, así como una alta porosidad en su estructura. La superficie específica de una partícula se define como la relación entre su superficie y su masa. La superficie específica teórica de estos filosilicatos fibrosos es de alrededor de 230 m²/g, aunque la superficie específica real es inferior ya que las moléculas absorbidas se adhieren en la entrada de los canales y los bloquean, restringiendo el acceso de otras moléculas al interior de la arcilla y por tanto reduciendo la porosidad.

La peculiar estructura de los filosilicatos fibrosos les confiere una serie de propiedades entre las que se encuentra su capacidad de formar suspensiones que no pueden ser afectadas por la concentración iónica y su gran capacidad sorcitiva (absorción/adsorción), por lo que son poderosos decolorantes y absorbentes [12].

Las propiedades reológicas de la paligorskita y la sepiolita les permite modificar el comportamiento de un líquido (la sepiolita, sin embargo, es mejor en este aspecto), por lo que son capaces de formar geles y suspensiones estables de alta viscosidad a bajas concentraciones. Al igual que el grupo de las esmectitas, la paligorskita y la sepiolita son susceptibles de ser activadas mediante tratamientos térmicos y ácidos; por ejemplo, con un baño en ácido sulfúrico o clorhídrico.

La composición química general de la paligorskita $(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH)$ 4H₂O y la de la sepiolita $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ se presentan en las figuras 1.8 y 1.9, respectivamente. Se observa que ambas arcillas son muy parecidas, siendo la principal diferencia el tamaño de la estructura básica, que en el caso de la paligorskita cuenta con 5 átomos en las capas octaédricas y en la sepiolita cuenta con 8 átomos. Así mismo, la sepiolita se presenta en dos formas básicas, la forma α se conoce por formar mechas de fibras largas y la forma β se presenta como agregados amorfos [12].



Figura 1.8. Estructura espacial de la paligorskita [figura editada de la referencia 12].



Figura 1.9. Estructura espacial de la sepiolita [figura editada de la referencia 12].

La extracción y explotación de la paligorskita y de la sepiolita normalmente se efectúa a cielo abierto, utilizando medios mecánicos convencionales. El volumen de suelo a remover varía de un yacimiento a otro, pero la mayor parte de las explotaciones se hacen a profundidades inferiores a los 15 m [6].

El método principalmente usado para caracterizar filosilicatos es la difracción de rayos X, sin embargo, la espectroscopia de absorción atómica y la espectroscopia infrarroja pueden ser utilizadas para una caracterización aproximada. Otros métodos capaces de revelar información sobre los filosilicatos, aunque en menor grado, son la microscopía electrónica de barrido y la microscopía electrónica de transmisión.

La montmorillonita es una arcilla formada por un silicato cuya composición general es $AI_2O_5 \cdot 4SiO_2 \cdot 4H_2O$; su estructura se presenta en la figura 1.10.



Figura 1.10. Estructura espacial de la montmorillonita [figura editada de la referencia 13].

La montmorillonita presenta compatibilidad con la mayoría de las matrices poliméricas y sinergismo con las gomas orgánicas; de manera análoga a otras arcillas, se hincha con la adición del agua; aunque se expande considerablemente más que otras arcillas debido a que el agua penetra los espacios moleculares de la capa intermediaria por el fenómeno de adsorción. El nivel de expansión de la montmorillonita se debe en gran parte al tipo de catión intercambiable presente en su estructura [13]. Un catión intercambiable es un ión metálico que forma parte de la estructura de la arcilla para compensar una deficiencia eléctrica y, que cuando esta última entra en contacto con un solvente, tiene la capacidad de migrar y difundirse en el disolvente. La presencia de sodio como catión intercambiable predominante en la montmorillonita, puede dar lugar a que se hinche y supere varias veces sus dimensiones originales; por esta razón, se le utiliza en las canteras como una herramienta no explosiva para romper rocas, limitando la cantidad de roca desperdiciada. También ha sido utilizada para la demolición de estructuras en donde el uso de cargas explosivas es inaceptable [13].

La unidad constitutiva básica de la arcilla paligorskita tiene un diámetro de 10 - 50 nm [14,15], la de la sepiolita tiene un diámetro de 10 - 300 nm [15] y la montmorillonita tiene un espesor de 1 nm [12].

1.4 Química de la Paligorskita, de la Sepiolita y de la Montmorillonita.

El nombre común del grupo de arcillas al que pertenece la sepiolita es el de arcillas "anti-sal", ya que presentan una "estructura de cadena" de silicatos con Al-Mg hidratados; el grupo de arcillas incluye a la paligorskita y a la sepiolita.

1.4.1 Paligorskita.

La paligorskita (antiguamente llamada attapulgita) tiene propiedades que la hacen apta para ser un agente de filtración, agente desodorante, agente blanqueador o agente transportador. Posee una fuerte absorción selectiva de cationes, controlada por las fuerzas de Couloumb; su habilidad para absorber cationes depende de la electronegatividad y del radio atómico del catión; el orden de absorción del catión más fuerte al más débil es $Cu^{+2} > Zn^{+2} > Pb^{+2} > Mn^{+2} > Cr^{+3} > Cd^{+2}$. Además, la paligorskita tiene una alta habilidad para absorber moléculas pequeñas como NH₃, piridina y acetona; estas dos ultimas se introducen en la galería interna y reemplazan parte del agua zeolítica (agua retenida en el interior de la arcilla). El desempeño dieléctrico de la paligorskita y la presencia de canales internos en sus cristales le permiten tener una amplia variedad de aplicaciones. Además, grupos hidroxilo, cargas desbalanceadas y

enlaces rotos en los defectos de la red cristalina (ej. Si-O-Si), son sitios adicionales para la absorción de diferentes sustancias [16].

La paligorskita tiene cuatro sitios en donde la absorción es posible:

- Sustitución isomórfica. Átomos de oxígeno en el tetraedro de sílice. Estos átomos presentan una débil interacción con las moléculas adsorbidas.
- Puentes de Hidrógeno. Las moléculas de agua coordinadas con los iones metálicos Mg⁺² en el borde del silicato fibroso forman puentes hidrógeno con los núcleos adsorbidos.
- Enlaces covalentes. Los puentes Si—O—Si rotos forman grupos Si—OH que aceptan iones y pueden combinarse con los iones adsorbidos para formar enlaces covalentes.
- Centros electroadsorbentes en sitios desbalanceados. La sustitución de algunos átomos de la estructura cristalina por otros que no son de la misma valencia (por ejemplo, la sustitución de Al⁺³ en vez de Mg⁺²; Fe⁺³ en vez de Mg⁺²) y la pérdida de moléculas con carga negativa (H₂O⁻, OH⁻) generan estos centros [16].

En resumen, la paligorskita presenta tres tipos de adsorción: a) cationes dentro del sistema tetraédrico, b) agua en los bordes estructurales coordinada con grupos Mg⁺² y, c) el enlace Si-OH. Debido a estas posibles formas de adsorción, la paligorskita presenta sitios reactivos a las bases y los ácidos de Lewis. La mayoría de las absorciones ocurren en la superficie externa de la paligorskita o en los sitios vacíos donde se generan los defectos cristalinos, y no solamente dentro de los canales como se pensaba antiguamente [16].

Como nanoprecursor, la paligorskita tiene capas con aspecto de báculo, exfoliables bajo presiones externas o fuerzas de cizalla paralelas al eje longitudinal del cristal [16].

La paligorskita no solo cumple con los requerimientos de microporos y desempeño superficial de un catalizador heterogéneo, sino que además produce efectos sinérgicos de catalizadores ácido-base. Los catalizadores heterogéneos tienen efecto directo sobre la energía de activación y el grado de reacción además de formar iones carbonio positivos durante una reacción [16].

La paligorskita tiene una superficie específica característica de hasta 215 m²/g. Las dimensiones de su canal zeolítico interno (un canal que recorre de un extremo a otro la arcilla) son homogéneas, lo cual es benéfico para su desempeño como tamiz molecular en la selección de isómeros enantioméricos para la obtención de olefinas. También se usa como material aislante del calor; actualmente las refinerías consumen hasta 15 millones de metros cúbicos de diversos materiales aislantes térmicos, entre ellos la paligorskita [16].

1.4.2 Sepiolita.

. 1

La sepiolita es un tipo de silicato de Mg que contiene agua y tiene una estructura fibrosa. Las capas tetraédricas se extienden a distancias considerables en dirección horizontal y vertical, sin embargo, a intervalos periódicos a lo largo del eje horizontal, las capas tetraédricas se invierten formando un patrón similar a un tablero que mantiene su forma por las capas octaédricas, cuyos cationes principales son Al⁺³ y Mg⁺². La sepiolita tiene una superficie interna grande ya que posee numerosos huecos acanalados en su estructura, a través de los cuales las moléculas de agua pueden penetrar.

La sepiolita tiene una estructura cristalina fibrosa única; en suspensión, las fibras se interceptan unas con otras para formar un enrejado, que controla la estabilidad de la suspensión. Por lo tanto, el comportamiento reológico de una suspensión de sepiolita depende más de su estructura fibrosa que de la atracción electrostática entre partículas.

Las propiedades físicas y químicas de este mineral son diferentes a las de otros minerales debido a su estructura cristalina especial, que absorbe comparativamente grandes cantidades de agua. Presenta una buena estabilidad térmica y es adecuada como lubricante en la perforación de pozos profundos. Más aun, su habilidad para hacer lodos con agua salada es tan buena como con agua dulce, por lo que exhibe una excelente capacidad de suspensión cuando se usa en perforaciones oceánicas [16].
1.4.3 Montmorillonita.

La montmorillonita es un derivado de la pirofilita; la diferencia entre ellas, es que la última tiene una estructura cristalina neutra, mientras que la primera posee cargas derivadas de la sustitución isomórfica que ocurre cuando algunos átomos en la estructura cristalina son remplazados con otros átomos de valencia diferente sin cambio en la estructura cristalina [16]. Por ejemplo, cuando se sustituye un átomo de Al⁺³ por uno de Mg⁺² en la capa octaédrica se genera una carga negativa de (-1) que es normalmente balanceada por cationes absorbidos del medio ambiente. La sustitución isomórfica puede tener lugar tanto en la capa octaédrica como en la tetraédrica; en general, una porción del Si⁺⁴ en las capas tetraédricas puede ser remplazado con Al⁺³ y una porción del Al⁺³ en las capas octaédricas puede ser sustituido con Mg⁺² o Fe⁺².

Todas las posiciones de la parte superior e inferior de la lamina formada por la red cristalina de la montmorillonita están ocupadas por átomos de oxígeno. Estas láminas se mantienen juntas por fuerzas intermoleculares relativamente débiles, por lo que las moléculas de agua penetran fácilmente la región entre ellas causando la expansión de la red cristalina. La sustitución isomórfica con metales en la montmorillonita genera una carga eléctrica que puede absorber cationes con una magnitud eléctrica equivalente a la carga eléctrica negativa presente en la montmorillonita. Cationes hidratados pueden entrar en la región de la interlámina, lo que conduce a un incremento en la distancia entre las láminas adyacentes. La montmorillonita posee una superficie específica grande, de aproximadamente 800 m²/g.

El grado de expansión de la montmorillonita es determinado por el tipo de catión intercambiable. La presión expansiva de la montmorillonita sódica (la mayoría de los cationes absorbidos son iones de sodio) es tan alta que conduce a la exfoliación y dispersión de los cristales a manera de partículas finas o inclusive como láminas aisladas. El tamaño de partícula es muy difícil de determinar ya que el mineral es delgado y de forma irregular. Cuando los cationes intercambiables

dominantes son Ca⁺², Mg⁺² y NH₄⁺¹, el grado de dispersión es relativamente bajo y el tamaño de partícula es relativamente grande [16].

Diversas arcillas han sido empleadas en el estudio de nanomateriales compuestos polímero-arcilla, sin embargo, la alta interacción con moléculas poliméricas que presentan las arcillas del grupo esmectita (del cual forma parte la montmorillonita) las han hecho las más empleadas [17].

1.5 Nanomateriales compuestos reforzados con arcillas.

Los nanomateriales compuestos poliméricos (NCP) se caracterizan por sus altas propiedades mecánicas como resultado de la adición de pequeñas cantidades de nanopartículas (un máximo del 2 % de las nanopartículas puede mejorar las propiedades mecánicas en hasta un 40 %).

La bibliografía contiene una gran cantidad de trabajos sobre materiales reforzados con arcillas, principalmente con montmorillonita, que es una arcilla con un espesor de lámina de 1 nm. Algunos trabajos han sido realizados con paligorskita y los resultados mostraron una leve mejora de las propiedades mecánicas.

La ruta sintética para generar un NCP depende de si la arcilla se encuentra en la forma de un híbrido exfoliado o intercalado (figura 1.11). En el caso de un híbrido intercalado, el componente orgánico es introducido entre las láminas de la arcilla de manera que el espacio basal entre dos láminas aumenta, pero las láminas aun guardan una relación espacial bien definida entre una y otra. En una estructura exfoliada, las láminas de la arcilla han sido completamente separadas y las láminas individuales están distribuidas por toda la matriz orgánica. Una tercera alternativa es la dispersión de partículas completas de la arcilla a escala micro (tactoides) dentro de la matriz polimérica, en este caso la arcilla es un relleno convencional (o carga).



Figura 1.11. Tipos de dispersión de una arcilla en un material nanocompuesto polimérico [17].

Una buena compatibilidad química es la clave para la expansión de la tecnología de los NCP más allá de los sistemas que hasta la fecha han tenido éxito. La correcta selección de la arcilla modificada es esencial para asegurar una penetración efectiva del polímero o de su precursor, en el espacio intralaminar de la arcilla, para así obtener un material exfoliado o intercalado. La matriz puede ser incorporada como una especie polimérica o bien, vía monómero; este procedimiento es conocido como polimerización *in situ* y genera directamente el correspondiente NCP polímero-arcilla. La incorporación del monómero ha sido hasta hoy, el método más exitoso, aun cuando el uso esta limitado por su difícil procesamiento [18].

En resumen, la arcilla puede ser dispersada en una matriz polimérica como un relleno convencional de partículas agregadas, como una arcilla intercalada, y como un nanocompuesto exfoliado con un orden, o como un nanocompuesto exfoliado en desorden.

De los métodos que han sido empleados para inducir la exfoliación de una arcilla intercalada durante la preparación de un NCP se cuenta con los siguientes, siendo los dos primeros los más importantes [19]:

- 1. Polimerización in-situ con una arcilla intercalada.
- 2. Mezclado en fundido de un polímero con un complejo de arcilla intercalada.

- Exfoliación ultrasónica de las partículas de arcilla en un disolvente, seguida por un mezclado en fundido.
- Mezclado en fundido de un polímero con una arcilla laminar en una mezcladora de energía cinética.

La alta superficie específica de las nanopartículas, conduce a una alta eficiencia de refuerzo, alto módulo, alta rigidez y alta resistencia a la temperatura de ablandamiento. En una matriz polimérica cristalizable, las láminas de arcilla promueven una cristalización alta y rápida, lo cual conduce a una mejora a la resistencia a disolventes y a la humedad; además, los NCP también pueden controlar la permeabilidad de un material. Dos son los elementos responsables de estos efectos: la dispersión de las láminas orientadas con su alta razón de aspecto y la reducción del volumen libre.

En los NCP, la arcilla debe exfoliarse de manera que la distancia entre las láminas individuales debe ser mayor a 8 nm, ya sea formando pequeñas pilas (tactoides) o dispersando aleatoriamente cada lámina. Durante la preparación de un NCP, las macromoléculas deben enlazarse covalentemente a la lámina de arcilla, garantizando la exfoliación y previniendo que las láminas se reacomoden.

La preparación de NCP por fundido, requiere que las macromoléculas sean miscibles con la molécula a intercalar, este proceso es controlado por la difusión, por lo tanto se requiere el tiempo suficiente para asegurar la separación entre láminas de 3 - 4 nm a más de 10 nm [19].

Tanto los polímeros termofijos como los termoplásticos, han sido utilizados para producir materiales compuestos nanoreforzados, incluyendo nylons, poliolefinas, poliestireno, EVA, resinas epóxicas, poliuretanos, polimidas, PET, etc., lo que demuestra que se trata de un campo de estudio en continuo crecimiento y que no está limitado a un tipo específico de polímero [18]. Por ejemplo, en 1961 Blumstein reportó la polimerización de monómeros vinílicos en presencia de Montmorillonita intercalada [19]. Arcillas hidrofóbicas intercaladas con sales de amonio fueron utilizadas por primera vez a mediados de 1970 en el centro de investigación Toyota [20]. El proceso de exfoliación en fundido para los

NCP basados en poliamidas fue desarrollado a principios de 1990 en AlliedSignal [20]. La elaboración de NCP basados en poliolefinas por el mecanismo de intercalado fue efectuado por Dow Chemical Corporation [22].

La preparación de NCP con matrices termofijas es más simple, debido a la baja viscosidad y alta polaridad de los ingredientes monoméricos. Los métodos por lo general comprenden dos pasos: dispersión o intercalación de la arcilla, seguido de la polimerización [23]. Por ejemplo, Giannelis y Messersmith prepararon un NCP basado en epoxy; primero intercalaron montmorillonita con iones alquilamonio para tener grupos funcionales que pudiesen reaccionar con el grupo epoxy y posteriormente el complejo fue dispersado en una mezcla de epoxy con diglicidil éter de bisfenol-A y un agente de curado. La reacción fue efectuada a una temperatura de 100 - 200 °C y se logró la exfoliación de la arcilla (con un espaciamiento entre láminas > 8.8 nm) dentro de la matriz de resina epóxica entrecruzada [24]. Pinnavaia y Lan [25] desarrollaron un NCP intercalando montmorillonita sódica con sales alguilamonio y mezclándola con resina epóxica a 75 °C por 30 minutos; el entrecruzamiento se efectuó con polioxipropilendiamina y se verificó la exfoliación con difracción de rayos X; las propiedades del material se incrementaron casi linealmente con la adición de un 15 % en peso de arcilla modificada orgánicamente. Kornmann et al [26] produjeron un NCP a base de montmorillonita y un poliéster insaturado; la montmorillonita sódica se intercaló a 50 °C en metanol con metacrilato, posteriormente se secó. La montmorillonita tratada fue dispersada en el poliéster insaturado (que contenía un 42 % de estireno) y un éster, la mezcla se entrecruzó a temperatura ambiente por 3 horas y después se postcuró a 70 °C por otras 3 horas, la exfoliación de la arcilla se verificó por medio de difracción de rayos X; la concentración de arcilla en el material fue de 3.5 % en volumen.

1.6 Fundamentos básicos de reología.

La reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia cuando es sometida a un esfuerzo [27]. Sus orígenes en la historia se remontan desde los egipcios, pasando por los griegos y romanos, hasta Newton, quien se

percató que en un líquido, el esfuerzo cortante es proporcional a la velocidad de corte [28]. En un polímero sometido a fuerzas externas, éstas provocan un flujo o deformación permanente que depende de las propiedades reológicas del material, las cuales a su vez dependen de las condiciones de prueba (temperatura, presión, etc) [29].

El estudio reológico de un material puede dividirse en cuatro partes: macroreología, micro-reología, reometría y reología aplicada. La macro-reología estudia el comportamiento global de un cuerpo sujeto a fuerzas, la micro-reología estudia las causas de las deformaciones y hace correlaciones entre la estructura y las propiedades del material, la reometría trata de los métodos empleados para la medición de las propiedades reológicas y la reología aplicada utiliza la información obtenida por la reometría para resolver problemas [30].

Los conceptos básicos de reología para un fluido ideal son el esfuerzo de corte, la deformación, la tasa de deformación y la viscosidad. Estos términos son fácilmente deducidos considerando el flujo de un fluido entre dos láminas paralelas (figura 1.12).



Figura 1.12. Movimiento de un fluido entre placas paralelas [31].

Estas dos placas estan separadas por una distancia "h", y el fluido entre ellas posee una viscosidad característica. A un tiempo inicial se aplica una fuerza "F" para poner en movimiento la placa superior, lo que crea un esfuerzo de corte " τ " en el fluido. La velocidad " υ " de la placa superior transferirá cierta cantidad de movimiento al fluido, que en un tiempo "t" habrá adoptado un perfil de velocidad estacionario como se observa en la figura 1.12a. La deformación γ es el desplazamiento dx de la capa superior en dirección horizontal entre la distancia de separación dy entre dos capas (figura 1.12b). En términos matemáticos, este fenómeno se expresa como:

$$\gamma = \frac{dx}{dy} \tag{1}$$

La ecuación 1 no es representativa del flujo de un material ya que la deformación es dependiente del tiempo. Esto establece el término reológico denominado tasa de deformación, o mejor conocido como velocidad de corte γ , el cual se define como:

$$\dot{\gamma} = \frac{d}{dt}(\gamma) \tag{2}$$

El esfuerzo de corte se define como:

$$\tau = \frac{F}{A} \tag{3}$$

Donde "A" representa el área de la capa superior en movimiento.

La relación entre el esfuerzo de corte y la tasa de deformación se denomina viscosidad aparente, n:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \tag{4}$$

La viscosidad de un material es una medida de su resistencia a la deformación, mientras más alta sea la viscosidad del material mayor será la fuerza requerida para deformarlo [31, 32].

1.6.1 Efecto de la tasa de deformación.

El comportamiento reológico de un fluido bajo la acción de un esfuerzo, dependerá de la microestructura del fluido. Esto permite clasificar a los fluidos como Newtonianos, no Newtonianos y viscoelásticos. Los tres tipos de fluidos son dependientes de la temperatura y la presión, pero diferen en el comportamiento de flujo cuando están sujetos a esfuerzos, y en algunos casos, el comportamiento depende del tiempo.

1.6.1.1 Tasa de deformación independiente del tiempo.

Los fluidos independientes del tiempo se caracterizan por una viscocidad constante a una misma tasa de deformación, sin importar el tiempo durante el cual el esfuerzo es aplicado; se pueden clasificar en Newtonianos, dilatantes, plástico de Bingham y pseudoplásticos (figura 1.13).

Los fluidos Newtonianos se caracterizan por el comportamiento lineal del esfuerzo de corte con respecto a la tasa de deformación (ley de Newton $\tau = \mu \frac{d\upsilon}{dx}$). La ley de Newton solo es aplicable a fluidos ideales, por lo que no todos los fluidos

la cumplen.

El comportamiento de un fluido dilatante es provocado por la reorganizacion de la microestructura del material al aumentar la tasa de deformación, de modo que su esfuerzo de corte aumenta, es decir, se vuelve un fluido más espeso (*shear thickening*).

El comportamiento de un fluido tipo plástico de Bingham es un material que se comporta como un sólido elástico almacenando cierta cantidad de energía cuando es sometido a esfuerzos menores a un valor umbral. Si se sobrepasa este valor umbral entonces presenta un comportamiento lineal entre el esfuerzo de corte y la tasa de deformación (newtoniano).

Un fluido pseudoplástico muestra una disminución del esfuerzo de corte con el incremento de la tasa de deformación de modo que el fluido se vuelve más delgado (*shear thinning*), esto es causado por la ruptura de interacciones entre las moleculas y un mejor ordenamiento de las cadenas poliméricas [33].





1.6.1.2 Tasa de deformación dependiente del tiempo.

La viscosidad de este tipo de fluidos cambia con el paso del tiempo durante la aplicación de un esfuerzo o deformación constante. La variación de la viscocidad suele estar asociada con la ruptura o formación de agregados coloidales e interacciones que generan una estructura reticular en la muestra. Estos fluidos se dividen en reopécticos y tixotrópicos.

El comportamiento de los fluidos reopécticos se asemeja al de los fluidos dilatantes, solo que la viscocidad aparente aumenta con el tiempo a una tasa de deformación constante, otra diferencia es que produce valores distintos de esfuerzo de corte cuando se efectua una corrida instrumental, aumentando y después disminuyendo la tasa de deformación. En el caso de los fluidos tixotrópicos la viscocidad disminuye con el tiempo a una tasa de deformación constante, y al igual que los fluidos reopécticos, también produce valores distintos de esfuerzo de corte cuando varía la tasa de deformación (figura 1.14) [33].



Figura 1.14 Comportamiento del esfuerzo de corte en fluidos dependientes del tiempo [33].

1.6.2 Efecto de la temperatura.

Al aumentar la temperatura, la densidad disminuye y por tanto la viscocidad también. En un fluido menos denso hay menos moleculas por unidad de volumen que puedan transferir impulso desde la capa en movimiento hasta la capa estacionaria. En el caso de un plástico fundido, la movilidad de las cadenas depende de la temperatura, de manera que cuando un plástico se calienta el volumen libre aumenta (espacio entre las cadenas) y la fricción entre las cadenas disminuye, esto se traduce en una disminución de la viscocidad (figura 1.15) [34].



Tasa de deformación



1.6.3 Efecto de la presión.

El aumento de la presión sobre un polímero fundido se traduce en la reducción del volumen libre, lo que implica una mayor fricción entre cadenas moleculares y un aumento en general de forma exponencial de la viscosidad [35].

1.6.4 Efecto del peso molecular.

El peso molecular del polímero y su dispersión molecular (índice de polidispersidad) afectan la viscosidad del polímero; mientras mayor sea el peso molecular y menor la distribución de pesos moleculares, la viscosidad será mayor [36].

1.6.5 Efecto del uso de materiales de refuerzo.

El uso de materiales de refuerzo confiere a un material rigidez, resistencia y estabilidad dimensional [37]. Generalmente, el uso de cargas tiende a aumentar la viscosidad del polímero y este aumento dependerá de la composición, forma geométrica y relación de aspecto de la carga usada, así como del grado de orientación o empaquetamiento en dirección al flujo del polímero [38]. En el caso de las nanoarcillas, el comportamiento reológico es muy sensible al estado de dispersión de los agregados de la arcilla (exfoliada o intercalada), produciendo grandes incrementos en el módulo y en la viscocidad del polímero cuando la nanoarcilla se encuentra exfoliada con buena adhesión interfacial [39].

1.7 Tipos de reómetros.

Los instrumentos para evaluar las propiedades reológicas de los fluidos deben hacer dos cosas: el fluido debe ser sometido a una deformación cortante a una razón conocida y, el esfuerzo cortante que emerge debe ser conocido. Existen dos tipos de instrumentos de geometría simple que permiten obtener datos de la relación tasa de deformación-esfuerzo cortante: el viscosímetro rotacional y el reómetro capilar.

El reómetro capilar consta de un cilindro con un orificio en el fondo. El fluido se coloca en el cilindro y se obliga al material a pasar por el orificio al ser sometido a una presión. La presión necesaria es una medida del esfuerzo cortante y la cantidad de fluido extrudido por unidad de tiempo es una medida de la tasa de deformación.

El viscosímetro rotacional consta de un plato pequeño que gira en un plato estático más grande; el fluido contenido en el espacio entre platos es sometido a una deformación a cortante. La diferencia en par de torsión requerida para la rotación es una medida del esfuerzo de corte y, la velocidad de rotación es una medida de la tasa de deformación [40]. Las geometrías de análisis (forma en que se hace contacto con el fluido), más empleadas en los viscosímetros rotacionales son la de cono-plato y platos paralelos, los cuales son capaces de medir las propiedades reológicas de plásticos fundidos puros y sistemas cargados, aunque poseen una desventaja, el esfuerzo no es uniforme en toda la sección transversal de la geometría. Sin embargo, los equipos actuales pueden compensar este factor y dar medidas exactas [41].

1.8 Definición de técnicas y términos reológicos para un viscosímetro de tipo rotacional.

1.8.1 Prueba de relajación.

. 1

Este experimento se efectúa en una muestra sometida a una deformación preestablecida, es una prueba reológica fundamental para un material viscoelástico; para materiales fundidos esta prueba significa una deformación cortante súbita de magnitud γ_0 en un tiempo t = 0. Como el esfuerzo de corte se mide en función del tiempo, el módulo de relajación, G(t) se define como la relación entre el esfuerzo y la deformación aplicada.

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} \tag{5}$$

El comportamiento habitual de este experimento se presenta en escala logarítmica: inicia con una zona vítrea a escalas de tiempo muy breves en la cual el polímero es rígido por lo que tiene un alto "módulo vítreo", G_g . Posteriormente se presenta una "zona de transición" en la que los mecanismos de relajación conducen a otra zona en la cual se presenta poca relajación generalmente debida

a enredos moleculares. Finalmente, a una escala de tiempo grande, entran en acción un mayor número de mecanismos de relajación y en esta zona el esfuerzo cae a cero. Sin embargo, en el caso de elastómeros entrecruzados el módulo de relajación no alcanza cero, sino que se mantiene en un valor constante distinto de cero [40].

1.8.2 Prueba de barrido de frecuencia.

Este tipo de prueba somete al material a una deformación homogénea con una variación sinusoidal, lo que genera (ecuación 6) el comportamiento viscoelástico del fluido; el esfuerzo resultante variará de forma sinusoidal, pero estará fuera de fase respecto a la deformación [39, 40].

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \tag{6}$$

Si la amplitud de la deformación es lo suficientemente pequeña para que la respuesta sea lineal, el esfuerzo resultante puede ser escrito en términos de la amplitud de esfuerzo, σ_0 , y el cambio de fase, δ , usualmente llamado "ángulo de desfasamiento o retraso":

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \tag{7}$$

Para cualquier sistema lineal en el dominio de frecuencias, los resultados de esta prueba pueden ser representados en términos de una relación de amplitud $G_d = \sigma_0/\gamma_0$ y el cambio de fase δ (ambos son función de frecuencia). Aunque la función $\delta(\omega)$ es usada algunas veces para caracterizar el comportamiento lineal de un fundido, los resultados dinámicos de las pruebas son usualmente reportados en términos del módulo de almacenamiento y del módulo de pérdida G' y G" como funciones de frecuencia:

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega)\sin(\omega t) + G''(\omega)\cos(\omega t)]$$
(8)

En donde G' y G" se calculan de G_d y δ como sigue:

$$G' = G_d \cos(\delta) \tag{9a}$$

$$G'' = G_d \sin(\delta) \tag{9b}$$

Los módulos de almacenamiento y pérdida son las componentes real e imaginaria del módulo complejo, G*(ω), el cual se define como [40]:

$$G^{*}(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \tag{10}$$

En donde G'(ω) es un módulo elástico en fase asociado con el almacenamiento de energía en la deformación periódica y es llamado "módulo de almacenamiento dinámico". G''(ω) es un módulo elástico fuera de fase asociado con la disipación de energía como calor y es llamado "módulo de pérdida dinámico" [39].

Con base en la ecuación 10, el parámetro definido como G_d es la magnitud absoluta del módulo complejo $|G^*|$, y el ángulo de retardo es el ángulo entre los módulos de almacenamiento y pérdida en el plano complejo. Una representación alternativa de la información dinámica es en términos de la viscosidad compleja, η^* , definida a continuación:

$$\eta^* = \eta' - i\eta' \tag{11}$$

En donde las componentes real e imaginaria, que son funciones de frecuencia, están relacionadas con los módulos de almacenamiento y pérdida como sigue [40]:

$$\eta' = G''/\omega$$
 (12a)

$$\eta'' = G'/\omega$$
 (12b)

1.8.3 Prueba de viscosidad a cortante.

En esta prueba el material es sometido a una deformación continua, mediante la aplicación de una velocidad rotacional que se incrementa por etapas y genera curvas de viscosidad del material:

$$\sigma_{\varphi\theta} = \sigma_{12} = \tau = \frac{3\Im}{2\pi R^3} \tag{13}$$

$$\dot{\gamma} = -\Omega \tag{14}$$

Donde \Im es el par de torsión medido en la superficie de prueba, R es el radio del área de prueba y Ω es la velocidad rotacional aplicada. Tanto τ como $\dot{\gamma}$

se miden a partir del par de torsión y la velocidad (\Im y Ω), y son usadas para determinar η [39].

1.9 Silanos.

1.9.1 Definición.

El silicio y el carbono forman parte de la misma familia de elementos. En su estado más estable, el silicio y el carbono se unen a cuatro átomos; pero los compuestos químicos basados en el silicio exhiben diferencias físicas y químicas significativas cuando se comparan con compuestos análogos basados en carbono. El silicio es más electropositivo que el carbono y no forma dobles enlaces estables.

Los compuestos químicos monoméricos del silicio, son conocidos como silanos, y si un silano contiene cuando menos un enlace carbono-silicio (CH₃-Si-) recibe el nombre de organosilano [42], que es una molecula que tiene la estructura general R*—Si—X₃, donde R* representa un grupo organofuncional fuertemente unido al silicio y a travez del cual usualmente se lleva a cabo la interacción química con un polímero. El grupo organofuncional puede ser una función de tipo amino, vinílico, metacrilato, epóxica u otra. Las X representan grupos alcoxi (—O—R) adjuntos al silicio, que pueden ser hidrolizados fácilmente (—OH) y posteriormente pueden reaccionar con centros hidroxílicos activos [43, 44].

Los organosilanos son agentes de acoplamiento comunmente usados para elaborar materiales compuestos, ya que mejoran la adhesión interfacial entre un material orgánico (por ejemplo; un polímero) y un material inorgánico (por ejemplo; fibra de vidrio o una arcilla) ya que permiten la unión química entre dos materiales que por su naturaleza son incompatibles [45].

1.9.2 Reacciones de los silanos.

Las principales reacciones de los silanos son la hidrólisis y la condensación. La hidrólisis consta de la reacción de los grupos alcoxi con moleculas de agua para generar un silanol y el alcohol residual correspondiente. La velocidad de hidrólisis depende principalmente del tipo de silano usado, catalizadores y del pH del medio de reacción. La figura 1.16 ilustra la reacción mencionada [46, 47].

R*—S i(—O—R) $_3$ + 3H₂O \rightarrow R*—Si(—OH) $_3$ + 3 R—OH

Figura 1.16 Formación de un silanol por la reacción de hidrólisis de un silano.

La condensación es la reacción de dos funciones hidroxilo que producen como resultado un enlace covalente y una molécula de agua; esta reacción puede ocurrir con los –OH presentes en una superficie o entre dos moleculas de silanol (esta reacción podría ser no siempre deseada). La velocidad de condensación depende principalmente del tipo de silano y de la concentración del mismo. La figura 1.17 ilustra las reacciones mencionadas [46, 47].



Figura 1.17 Principales reacciones de condensación de los silanos. a) Formación de siloxanos, b) Anclaje a una superficie.

Si la reacción entre las moleculas de silanol se encuentra favorecida y no se controla, se generarán dímeros de silano, posteriormente oligómeros y finalmente se obtendrá un polisiloxano.

1.9.2.1 Química del aminopropiltrimetoxisilano.

El 3-aminopropiltrimetoxisilano es una de las opciones populares para crear un grupo funcional amino sobre una partícula o superficie inorgánica. Este silano contiene una pequeña cadena orgánica de carbonos que termina en una amina primaria, mientras que la porción reactiva del silano son tres grupos metoxi.

Los grupos metoxi del aminopropiltrimetoxisilano son muy reactivos, y son capaces de dar origen a la reacción de anclaje del silano en la superficie del sustrato de forma directa; sin requerir la mínima prescencia de agua para promover la hidrólisis de los grupos alcoxi [48]. Debido a la alta reactividad de los grupos metoxi tampoco se requiere de ajustes en el pH del medio de reacción [49].

Cuando el aminopropiltrimetoxisilano se hidroliza en agua produce moléculas de metanol y el silanol correspondiente, cuando este silanol reacciona con los –OH de la superficie del sustrato a modificar, primeramente forma puentes de hidrogeno y posteriormente se dan las reacciones de condensación que fijan al silano en el sustrato. Este mecanismo de activación y anclaje se presenta en la figura 1.18 [49].



Figura 1.18 Mecanismo de activación (a) y anclaje (b) del aminopropiltrimetoxisilano en un sustrato.

1.9.3 Degradación del PP en los procesos de extrusión.

Un gran número de documentos acerca de la degradación oxidativa de los polímeros han sido publicados, particularmente sobre PP [57-60]. Durante el procesamiento del polímero en condiciones atmosféricas, se generan hidroperóxidos y también ocurren segmentaciones-β del mismo, lo que implica la formación de varios grupos que contienen oxígeno en las cadenas del polímero. Diversos experimentos han demostrado que durante el procesamiento, se generan grupos carbonilo reactivos en las cadenas del PP a pesar de la presencia de estabilizadores [50]. La introducción de oxígeno adicional y peróxidos al sistema

de procesamiento promueve la formación de grupos carbonilo, pero la oxidación del polímero también tiene lugar en presencia de únicamente aire y ocurre de modo significativo [50].

Un agente de acoplamiento que contenga aminas primarias como grupo organofuncional, reaccionará con los grupos carboxilo del polímero formando enlaces de tipo amida secundaria cuyos enlaces químicos son estables y no pueden ser rotos por extracción Soxhlet [50].

Estos hechos fueron demostrados por Demjén *et al*, quienes oxidaron PP virgen y posteriormente PP virgen en presencia de un aminosilano, luego, moldearon por compresión películas de 100 µm, las cuales fueron sometidas a una extracción Soxhlet con metanol por 12 h. Los espectros infrarrojos de las películas fueron registrados antes y después de la extracción. El espectro del PP virgen fue sustraído de todos los espectros obtenidos, los hallazgos que hicieron se presentan a continuación.

La oxidación del PP fue llevada a cabo con la introducción de O_2 y de hidroperóxido de cumeno (CHPO) a la cámara de mezclado, con el fin de incrementar la concentración de radicales libres en el material fundido. El análisis de infrarrojo del PP procesado mostró la formación de grupos carbonilo con dos nuevas bandas de absorción a 1779 y 1723 cm⁻¹; la primera fue asignada al estiramiento del grupo C=O de γ -lactona, mientras que la segunda se asignó al grupo carbonilo de los aldehídos, ácidos y cetonas saturadas. El CHPO acelera la formación de grupos carbonilo desde el inicio del mezclado (figura 1.19). El oxígeno, incrementa el contenido de grupos carbonilo en el polímero después de 20 o 30 min. Los mismos cambios se presentan en la concentración de γ -lactona (figura 1.20), con la adición de CHPO y oxígeno, aunque con oxígeno la cantidad de γ -lactona solo aumenta después de un periodo de inducción de casi 25 minutos mientras que la introducción de CHPO disminuye este tiempo de inducción a 5 – 10 min. Estos experimentos claramente demuestran la formación de grupos carbonilos reactivos durante la etapa de homogenización del PP.



Figura 1.19 Formación de carbonilos en PP como función del tiempo de reacción (□) PP, (O) con adición de CHPO, (△) con entrada de oxígeno [50].



Figura 1.20 Formación de γ-lactona en PP como función del tiempo de mezclado. (□) PP, (O) con adición de CHPO, (△) con entrada de oxígeno [50].

Al repetir el experimento en presencia de aminopropiltrietoxisilano (abreviado AMPTES), se observa en la figura 1.21 que el silano reacciona por completo con el polímero después de 10 minutos, pues los espectros de FTIR de PP con 10 min de mezcla, son prácticamente idénticos antes y después de una extracción Soxhlet con metanol (espectros 2 y 3 de la figura 1.21), lo que indica la presencia de una unión química entre el AMPTES y el PP. Una explicación mas detallada de los cambios observados en la figura 1.21 se presenta a continuación.

. 3



Figura 1.21 Espectros FTIR de las películas de PP mezcladas en presencia de AMPTES [50].

La absorción en 1596 cm⁻¹ del espectro del AMPTES (espectro 1, A, en la figura 1.21) puede ser asignada a la vibración en deformación del enlace N—H de una amina primaria. Tras un tiempo de reacción de 10 min, esta banda desaparece y dos vibraciones aparecen a números de onda superiores e inferiores, en 1640 y 1563 cm⁻¹ (espectro 2, B y C, figura 1.21). En el estado sólido la vibración amida-I de las amidas secundarias aparece entre 1680 y 1630 cm⁻¹. La vibración del enlace N—H de una amida secundaria absorbe en el intervalo de 1581—1518 cm⁻¹. Por lo que se puede asumir que las vibraciones en 1640 y 1563 cm⁻¹ son las bandas amida-I y amida-II de una amida secundaria. Como se mencionó anteriormente, durante el procesamiento del PP se generan grupos carboxilo los cuales pueden reaccionar con la funcionalidad amino de AMPTES.

$$-C_{OH}^{40} + H_2N - - - C_{NH}^{40} + H_2O$$
(15)

La intensidad de la vibración del enlace N—H (amida-II) gradualmente disminuye con el paso del tiempo, mientras que las absorciones amida-I cambian a números de onda superiores, después de mezclar por 2 h, aparece una banda de absorción a 1670 cm⁻¹ (espectro 4, D, figura 1.21). De igual forma, aparece una doble banda en 1790-1720 cm⁻¹ y 1710-1670 cm⁻¹ que puede ser relacionada con las vibraciones simétricas y antisimétricas de C=O de las imidas. Esto indica la posibilidad de que la amida secundaria reaccione con otro grupo ácido formando imidas.

$$-c_{NH}^{\mu 0}$$
 $-c_{0H}^{\mu 0}$ $-c_{0}^{\mu 0}$ $-c_{0}^{\mu 0}$ $H_{2}0$ (16)

Teóricamente, la conversión tautomérica de la amida a un ácido imídico inestable también es posible, el cual podría reaccionar con los grupos –Si—O—Et no hidrolizados aún en libertad, resultando en un sililester del ácido imídico estable.



La vibración C=N del ester del ácido imídico formado aparece en 1690-1645 cm⁻¹. Esto podría explicar la aparición de la vibración D cerca de 1670 cm⁻¹ y la desaparición de la banda amida-II. Sin embargo, la existencia de grupos etoxi-silil libres en el material fundido a tiempos de reacción grandes no es probable.

Una conclusión similar de la presencia de uniones químicas se puede obtener de la figura 1.22, que muestra los cambios en concentración de diversos grupos funcionales en función del tiempo de mezclado. La intensidad de la absorción de los carbonilos se incrementa con el tiempo de reacción (P, en figura 1.22) de forma similar que con el PP virgen (figura 1.19). En la reacción de AMPTES y PP, sin embargo, el contenido de carbonilos solamente se incrementa después de un período de inducción de 30-40 minutos, mientras tanto su valor es 0. Esta diferencia puede ser explicada por la reacción inmediata de los grupos amina primaria del AMPTES con los grupos carboxilo que están formándose en el polímero. Después de aproximadamente 40 minutos, todos los grupos -NH2 libres son consumidos y la vibración de los carbonilos aparece en el espectro. Después de una ligero descenso inicial, la cantidad total de grupos amida e imida (o de esteres del ácido imídico) aparenta permanecer constante hasta el final de la reacción (B y D, en figura 1.22). Los grupos amida se transforman en imida de acuerdo a la ecuación 16 resultando en una disminución continua del contenido de N-H (C, en figura 1.22). Tras 80 minutos, todas las amidas secundarias se consumen y se convierten en imidas (o iminas).

Después de un tiempo de reacción de 10 min, la vibración de estiramiento antisimétrico de los grupos trietoxi-silil del AMPTES en 1103 y 1080 cm⁻¹ desaparece por completo y aparece una doble banda nueva en 1128 y 1039 cm⁻¹. Estas bandas de absorción son características de cadenas de polisiloxano con alto peso molecular (espectro 2, figura 1.21). De acuerdo al espectro, el AMPTES reacciona con la humedad presente, se hidroliza y condensa en un polisiloxano incluso a alta temperatura de reacción (190 °C).



Figura 1.22 Cambio de grupos funcionales en la reacción de PP con AMPTES en función del tiempo de reacción; (x, +) carbonilos, (O,□) amida-II, (△, ▽) amida-I; (x, O, △) antes de la extracción, (+,□, ▽) después de extracción [50].

Los resultados demuestran que el AMPTES entra en reacciones químicas con la matriz polimérica inmediatamente después de fundirse. Los enlaces químicos son estables y no pueden ser rotos con la extracción Soxhlet. El espectro infrarrojo indica que las amidas secundarias se forman por la reacción química entre los grupos amina primaria del AMPTES y los grupos carboxilo que se generan continuamente en el PP. Esta conclusión es soportada por la aparición de las bandas amida-I y amida-II (B y C, en figura 1.21) y la desaparición de la banda de amina primaria (A, en figura 1.21), esta reacción parece ocurrir muy rápido y genera enlaces covalentes entre los componentes.

CAPÍTULO II

Materiales y Métodos.

2.1 Materiales.

- Patrón de arcilla Sepiolita (Pangel B-20) de la empresa Tolsa.
- Patrón de arcilla Paligorskita (Salt Gel) de la empresa Federal Wholesale Mud Company.
- 1 Muestra de arcilla "Sak lu'um" (paligorskita) colectada en Ticul, Yucatán.
- 1 Muestra de arcilla "Kut" colectada en Xocchel, Yucatán.
- 4 Muestras de arcillas "Kut" colectadas en Sudzal, Yucatán.
- Fragmento de hueso proveniente del rastro municipal de Mérida.
- Ácido acético glacial grado reactivo marca Baker.
- Peróxido de hidrógeno al 30 % grado reactivo marca Productos Químicos Monterrey.
- Peróxido de hidrógeno al 3.95 % (solución de 13 volúmenes) grado curación marca Balmen.
- Solución de Acetato de sodio 1 M grado reactivo marca Merck con pH ajustado a 5 con ácido acético.
- Agua desionizada.
- Cloruro de hidroxilamina 0.04 M grado reactivo marca Mallinckrodt Chemical en solución acuosa con 25 % v/v de ácido acético.
- Solución de hexametafosfato de sodio grado reactivo marca tecsiquim al 0.5 %.
- Aminopropiltrimetoxisilano marca Aldrich.
- Alcohol etílico grado reactivo marca Baker.
- Polipropileno marca Indelpro (PP).
- Polipropileno injertado con 0.6 % de anhídrido maleico marca Aldrich (PPma).

2.2 Muestreo del suelo.

Las muestras fueron obtenidas de canteras en los poblados de Chumbec y San Antonio Chuc, que se encuentran localizados en el municipio de Sudzal, y de una cantera cercana a la ciudad de Ticul: un cuarto punto de colecta se efectuó en el municipio de Xocchel, donde se excavó con una pala y un extractor de núcleos, un agujero de 80 cm de profundidad. En cada sitio de colecta, se tomaron muestras de forma aleatoria y se almacenaron en una habitación con condiciones atmosféricas de humedad < 50 % y temperatura <u>+</u> 25 °C. Antes de usar las muestras de suelo se desmoronaron los aglomerados usando un rodillo y después se hicieron pasar por un tamiz del número 10 para homogenizar la muestra y eliminar cuerpos extraños (piedras, restos vegetales, animales y de insectos).

2.3 Purificación de la arcilla.

La purificación de la arcilla colectada se realizó con el siguiente método:

- Tomar 30 g de muestra y colocarlos en un vaso de precipitado de 500 ml, adicionar 400 ml de agua destilada y una barra de agitación magnética. Agitar por un mínimo de 3 h o hasta la dispersión total de la muestra.
- Filtrar la solución empleando la malla # 12 (0.066") para eliminar la grava y materiales orgánicos retenidos.
- ✓ Transferir la solución filtrada a un vaso de precipitado de 2 L y añadir 200 ml de peróxido de hidrógeno al 30 % (H₂O₂ de alta pureza).
- ✓ Esperar hasta que cese el burbujeo y añadir 300 ml de agua oxigenada con una dilución de 13 volúmenes (H₂O₂ de curación médica); si no se observa burbujeo, colocar el vaso de precipitado en una placa de calentamiento a 100 °C; en caso de que ocurra burbujeo, esperar hasta que se agoten las burbujas antes de proseguir.
- Evaporar el agua del vaso con calentamiento; repetir el paso anterior hasta no observar cambio en la coloración del agua oxigenada añadida. Cuando esta condición se cumpla, añadir de 3 ml de ácido acético glacial y evaporar a sequedad el contenido del vaso.
- ✓ Secar la arcilla en horno por 8 h a 100 °C.
- Añadir al vaso 240 ml de una solución de acetato de sodio 1 M ajustada a pH 5 con ácido acético; adicionar 300 ml de agua desionizada y agitar por 3 h [56]. Transferir a tubos de centrífuga de 50 ml y centrifugar a 1500 rpm por 10 min o hasta que el sobrenadante sea claro. Decantar y añadir agua

destilada a los tubos de centrífuga, agitar vigorosamente y centrifugar nuevamente a 1500 rpm por 10 min. Decantar y transferir el sedimento al vaso de precipitado.

- ✓ Secar el sedimento en un horno a 100 °C por 8 h.
- ✓ Adicionar 450 ml de cloruro de hidroxilamina 0.04 M y 150 ml de ácido acético al vaso de precipitado, mantener a 96 ± 3 °C con agitación ocasional durante 6 h [56]. Añadir 600 ml de agua destilada y agitar por 30 min adicionales mientras se evapora parte del agua. Retirar la agitación y transferir a tubos de centrífuga de 50 ml.
- Centrifugar a 1500 rpm por 10 min o hasta que el sobrenadante sea claro. Decantar y añadir agua destilada a los tubos de centrífuga, agitar vigorosamente y centrifugar nuevamente a 1500 rpm por 10 min, repetir hasta que el sobrenadante sea incoloro e inodoro.
- ✓ Decantar y trasladar el sedimento a un vaso de precipitado de 2 L.
- ✓ Secar el sedimento en horno a 100 °C por 8 h.
- Añadir al vaso de precipitado 1 L de la solución dispersante de Hexametafosfato de sodio al 0.5 % y colocar en una placa de agitación magnética y agitar por 8 h, después, el recipiente con la solución dispersante se coloca 1 h en un baño de ultrasonido.
- ✓ Transferir el contenido del recipiente a tubos de centrifuga de 50 ml.
- ✓ Centrifugar a 2000 rpm por 60 min.
- ✓ Decantar e introducir los tubos de centrífuga en un horno de vacío a 80 °C con una presión de -25 mm de Hg, por el tiempo que sea requerido para secar la arcilla.
- ✓ Extraer la arcilla y molerla con un mortero.
- ✓ Almacenar la arcilla.

2.4 Silanización de la arcilla.

La silanización de la arcilla purificada se realizó con el siguiente método:

✓ Colocar 10 g de arcilla purificada en un vaso de precipitado de 1 L.

- Añadir al recipiente 500 ml de agua destilada y sonicar por 1 min, colocar el recipiente en una placa de agitación y calentamiento a 40 - 45 °C, agitar la mezcla agua-arcilla por 10 min.
- Añadir 2.5 ml de aminopropiltrimetoxisilano gota por gota y mantener la agitación por 60 min.
- Transferir la mezcla a tubos de centrífuga de 50 ml y centrifugar a 2000 rpm por 20 min. Decantar los tubos de centrífuga.
- Adicionar 25 ml de etanol a cada tubo y colocar en un baño de ultrasonido por 10 min, añadir 25 ml de agua destilada y centrifugar a 2000 rpm por 10 min. Decantar el tubo de centrífuga.
- ✓ Adicionar 40 ml de agua destilada a cada tubo, sonicar el tubo 10 min y centrifugar por 10 min a 2000 rpm. Decantar el tubo de centrífuga.
- ✓ Introducir los tubos de centrífuga en un horno de vacío a 80 °C con una presión de -635 mm de Hg o en una estufa de convección a 100 °C, el tiempo que sea requerido para secar la arcilla.
- ✓ Extraer la arcilla y molerla con un mortero.

2.5 Espectroscopia infrarrojo de la arcilla.

El tamaño de partícula de la arcilla fue homogenizada en un mortero de ágata y el polvo obtenido fue usado para formar una pastilla, mezclando 130 mg de KBr y 3 mg de arcilla. La mezcla fue sometida a una presión de 10 ton en una prensa hidráulica Carver; la pastilla formada fue secada en una estufa de vacío con una presión de –635 mm de Hg a 100 °C por 24 h. El análisis fue efectuado en un Espectrofotómetro Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR) marca NICOLET modelo Protege 460. Los espectros fueron obtenidos en el intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹ y promediando 100 barridos.

2.6 Microscopia electrónica de barrido (MEB) de las arcillas.

Colocar la arcilla en un vial, añadir agua destilada y exponer el vial a un baño ultrasónico por 10 s; con una jeringa Pasteur colocar tres gotas de la suspensión agua-arcilla en el porta-muestra e introducirlo en una estufa de convección a 100 °C para evaporar el agua. La muestra se metalizó con una capa de oro en un sistema para recubrimiento de muestras marca Denton Vacuum Desk-II cold sputter, con un tiempo de deposición de 18 s.

El MEB utilizado fue un JEOL JSM-6360LV, con una corriente de 30 kV en modo alto vacío. Primero se localizó la zona de interés con una magnificación de 10000x (escala = 1 μ m) y luego se aumentó la magnificación hasta 50000x (escala = 0.5 μ m).

El análisis elemental por difracción de rayos X (EDS) se efectuó con el sistema de microanálisis marca Oxford EDS Inca Energy Analyzer, acoplado al MEB; se efectuó un análisis cuantitativo del área en observación (porcentaje de elementos presentes en el área analizada) y un barrido elemental de la región observada (ubicación de los elementos detectados).

2.7 Extrusión de doble husillo.

Para la extrusión se empleó un extrusor doble-husillo con tres zonas de calentamiento (modelo CTSE-V/MARK-II, Brabender) con una unidad motriz modelo plasticorder buisduis 813402, Brabender, (Plasticorder I). El extrusor es de 50 cm de largo con un diámetro de husillos de 25 mm y una relación L/D de 13:1. El procedimiento para efectuar una extrusión es el siguiente:

- Armar el extrusor introduciendo los husillos dentro del barril, verificando la alineación de muescas con el conector del motor que impulsará los husillos. Apretar las tuercas o tornillos necesarios para cerrar el conjunto. Verificar conexiones eléctricas y sensores, encender el equipo (y sus sensores) y programar las zonas de calentamiento a 180, 200, 210 y 210 °C.
- Una vez que se alcancen las temperaturas de trabajo, iniciar la operación del tornillo con una velocidad baja, verificar que no existe ninguna obstrucción, entonces incrementar la velocidad de extrusión a 150 rpm.
- Comenzar la alimentación del extrusor con PP y permitir que el polímero fluya por el extrusor durante 2 min para eliminar cualquier residuo de una previa extrusión; cortar el polímero extrudido al final de los 2 min.

- Alimentar el extrusor con 3 dosificadores calibrados para la fórmula: 0.5 % arcilla "Sak lu'um", 10 % de polipropileno con anhídrido maleico (PPma) y 89.5 % de PP. Esta formulación equivale a una alimentación de: 0.42 g/min de arcilla, 8.4 g/min de PPma y 75.18 g/min de PP.
- El filamento extrudido se pasa por un par de tinas de enfriamiento y posteriormente se corta con una pelletizadora marca Brabender modelo 1272000.
- Una porción de los *pellets* se somete a un segundo proceso de extrusión a 91 rpm con la finalidad de simular una mayor estancia dentro del extrusor. Los *pellets* son alimentados al extrusor por gravedad.

2.8 Moldeo de láminas de los extrudidos.

Dos placas cuadradas de acero inoxidable y un marco cuadrado con un espesor de 1 mm, fueron usados para moldear una lámina de 15 x 15 cm, con 14 g. de *pellets* de material extrudido; seguidamente, el molde con este material se coloca en una prensa semiautomática marca Carver, precalentada a 210 °C, se espera a que el material funda, y entonces, lentamente, se cierran los platos de la prensa hasta ejercer una presión de 10000 lb. La presión y calentamiento se mantuvieron por 5 min y después se procedió al enfriamiento de la prensa, manteniendo la presión: una vez frío el sistema (40 °C), se abrió la prensa y el molde, y se extrajo la lámina moldeada.

2.9 Análisis reológico.

Para este análisis se empleó un reómetro marca TA instruments, modelo AR-2000 con geometría de platos paralelos de 25 mm de diámetro. Se trabajó con una presión neumática de 30 psi y una temperatura de 190 °C en la cámara ambiental del reómetro; se verificó la calibración de la geometría, la inercia del equipo y la distancia del claro entre los platos (*gap* cero). Concluida la calibración, el plato superior del reómetro se posicionó con un claro de 30000 µm y se introdujo un disco de la muestra (diámetro 25 mm, espesor 900 µm), cortado de las láminas moldeadas de cada uno de los extrudidos (sección 2.8). El disco fue

colocado en el centro del plato inferior, se esperó hasta que funda y se hizo descender el plato superior hasta un claro de 800 μm y se inició el análisis; se verificó con el sensor de fuerza normal del equipo que el plato hiciese contacto con la muestra. El exceso de muestra se eliminó con una espátula sujetando manualmente y con guantes el eje del plato superior para evitar que gire al usar la espátula, seguidamente se procedió al análisis de la muestra.

Inicialmente, una muestra de cada formulación extrudida fue sometida a un análisis de tipo oscilatorio denominado "barrido de deformación", para determinar el nivel de deformación que genera una respuesta de tipo elástica; este parámetro es importante para las pruebas de "relajación" y de "barrido de frecuencia". El barrido de deformación se efectuó en un intervalo de 0.1 a 300 % con una frecuencia angular de 6.28 rad/s y al concluir el análisis se determinó que se emplearía 5 % de deformación para las pruebas de frecuencia.

La secuencia completa para el análisis reológico fue el siguiente:

1. "Relajación" [tiempo vs módulo de relajación (G(t))]

2. "Barrido de frecuencia" [frecuencia angular vs G', G"]

3. "Viscosidad a cortante" [tasa de deformación vs viscosidad a cortante]

Para los experimentos de relajación la lectura de datos se inició a los 0.001 s y se concluyó cuando el módulo de relajación era inferior a 1 Pa.

Para los experimentos de barrido de frecuencia, la lectura de datos se inició a una frecuencia de 0.1 rad/s y se concluyó con una frecuencia de 200 rad/s. De los resultados de este experimento se obtuvieron las curvas de viscosidad compleja [frecuencia angular $vs |\eta|^*$].

Los experimentos de viscosidad a cortante se iniciaron a una tasa de deformación de 0.001 s⁻¹ y se concluyeron a una tasa de deformación de 10 s⁻¹.

2.10 Purificación e identificación de hueso.

Un fragmento de hueso de res descarnado se incineró a 400 °C por 12 h. El hueso incinerado fue molido en un mortero de porcelana para convertirlo en un polvo fino y con él se elaboró una pastilla para FTIR mezclando 130 mg de KBr y 5

mg de hueso. La mezcla fue sometida a una presión de 10 ton en una prensa hidráulica Carver y la pastilla formada fue secada en una estufa de convección a 100 °C por 24 h. El análisis fue efectuado en un FTIR marca NICOLET modelo Protege 460. Los espectros fueron obtenidos en el intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹ y promediando 100 barridos.

2.11 Microscopia Electrónica de las cenizas de hueso.

Colocar el hueso incinerado y molido en un vial, añadir agua destilada y exponer el vial a un baño ultrasónico por 5 min; con una jeringa Pasteur colocar tres gotas de la suspensión en el porta-muestra del MEB e introducirlo en una estufa de convección a 100 °C hasta evaporar el agua. La muestra se metalizó con una capa de oro en un sistema para recubrimiento de muestras marca Denton Vacuum Desk-II cold sputter, con un tiempo de deposición de 18 s.

El MEB utilizado fue un JEOL JSM-6360LV, con una corriente de 30 kV en modo alto vacío. Primero se localizó la zona de interés con una magnificación de 10000x (escala = 1 μ m) y luego se aumentó la magnificación hasta 50000x (escala = 0.5 μ m).

CAPÍTULO III

Resultados y Discusión.

3.1 Resultados del diseño de los procedimientos químicos.

3.1.1 Método para la purificación de arcilla.

La técnica para efectuar la purificación de las arcillas pasó por diversas modificaciones hasta llegar a la presentada en el Capítulo 2. Los cambios fueron graduales y dirigidos a la disminución de las impurezas y de los aglomerados de arcilla. En primera instancia, se eliminó la materia orgánica con H₂O₂, aunque posteriormente, se observaron interferencias en la disgregación de la arcilla. Aunado a lo anterior, algunas fases de Fe y Mn así como carbonatos fueron eliminadas mediante la extracción secuencial propuesta por Tessier. Las especies carbonatadas fueron eliminadas con acetato de sodio. Las especies de óxidos de Fe y Mn con cloruro de hidroxilamina en medio orgánico. Adicionalmente se indujo intercambio catiónico con hexametafosfato de sodio para facilitar la disgregación de la arcillas exfoliadas y la centrifugación para disminuir los tiempos de secado de la arcilla.

La floculación de la arcilla permite diferenciar arcilla dispersada o exfoliada de aquella aglomerada, pues las últimas forman cuerpos grandes que sedimentan, mientras que las arcillas exfoliadas se mantienen en suspensión. El proceso de centrifugación retira la fase acuosa a las arcillas exfoliadas y acelera el secado, además disminuye las pérdidas de arcilla debidas al tratamiento, incrementando así el rendimiento terminal de la técnica de purificación de arcilla.

3.1.2 Método para la silanización de arcilla.

La técnica para silanizar la arcilla pasó por diversas modificaciones hasta llegar a la presentada en el Capítulo 2. Un resumen sobre los resultados y la evolución de la técnica se ilustra en la tabla 2.

La técnica original (versión #1) tiene como fundamento la deposición del silano mediante disolventes orgánicos. Los cambios efectuados a la técnica fueron orientados hacia la disminución de la complejidad del proceso de reacción y a un

menor consumo de disolventes, transformándose en una metodología basada para una reacción en medio acuoso (versión #4).

Tabla 2. Principales cambios efectuados a la técnica para la silanización de una arcilla.		
Versión de la técnica	Propósito	Resultado
#1	Buscaba silanizar la arcilla evitando totalmente el uso de agua, la reacción se llevó a cabo con altas temperaturas en un sistema a reflujo con etanol absoluto solamente.	Se consigue la silanización en la arcilla.
#2	Buscaba silanizar la arcilla evitando totalmente el uso de agua, la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente en un sistema sin reflujo, con etanol absoluto solamente.	No consigue la silanización en la arcilla.
#3	Buscaba silanizar la arcilla usando agua como medio de reacción, la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente.	Se obtiene polisilanización (exceso de silano)en la arcilla.
#4	Buscaba silanizar la arcilla usando agua como medio de reacción, la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente.	Se consigue la silanización en la arcilla.

La figura 3.1 muestra claramente que ciertas bandas se mantienen sin cambio alguno en forma y posición en todas las versiones del método de silanización, por ejemplo: La banda en 3626 cm⁻¹ correspondiente a las vibraciones moleculares en modo de estiramiento de los –OH estructurales. Los principales cambios que sufre la arcilla silanizada con los distintos métodos de silanización se concentran en la región de 3500 cm⁻¹ a 2800 cm⁻¹.

La banda en 3430 cm⁻¹, pertenece al agua absorbida y está presente en todos los espectros, sin embargo con la versión #3 del método, la intensidad de las bandas de amina primaria (3372 cm⁻¹ y 3306 cm⁻¹) les permite sobresalir por encima de la banda del agua. La versión #1 del método muestra en la misma zona, una sola banda en 3270 cm⁻¹ que está ligeramente desplazada respecto al doblete amino; esta situación se repite con la versión #4 del método.

La aparición de una banda ancha alrededor de 3025 cm⁻¹ indica que los grupos amina (-NH₂) del silano que se habían anclado en la arcilla posiblemente han experimentado una reacción secundaria durante el proceso de silanización, capturando un protón y transformándose en funciones amino^{*} (-NH₃⁺), esta banda esta presente en las versiones #1, #3 y #4 del método, pero es casi imperceptible la versión #2.

*Información acerca de las bandas de una función amino en la sección A3 del anexo.

Las bandas en el intervalo de 3000 cm⁻¹ a 2800 cm⁻¹ corresponden a enlaces C—H. Después de silanizar la arcilla, estas bandas se intensifican y crecen, especialmente en la versión #3 del método; en el caso del espectro de la versión #2, no se presenta ningún crecimiento en estas bandas.

En conclusión; la versión #2 del método de silanización no es útil, es muy probable que la reacción se haya dado a muy bajo nivel o no haya ocurrido. La versión #3 del método no es adecuada pues posiblemente tiene un exceso de silano fijado de manera superficial a la arcilla, formando grandes aglomerados de polisiloxano que generan una señal intensa de los enlaces C—H y grupos NH₂ del silano. Aparentemente las condiciones de silanización de la versión #1 y #4 del método son equivalentes, pues los espectros IR correspondientes son similares.




3.2 Caracterización de arcillas patrón.

Los patrones de arcilla (Pangel B-20 y Salt Gel) fueron utilizados para diseñar la técnica de purificación y asegurar su efectividad. Una vez comprobada la recuperación de la arcilla sometida al proceso de purificación se procedió a trabajar con las muestras colectadas en los viajes de campo.

3.2.1 Resultados de espectroscopia infrarroja de la sepiolita patrón.

La figura 3.2 muestra el espectro IR de la sepiolita comercial (Pangel B-20) y la figura 3.3 presenta regiones del espectro IR de una referencia bibliográfica [51] correspondiente a la sepiolita. Existe una gran concordancia entre las posiciones de las bandas principales y secundarias, confirmando que Pangel B-20 es Sepiolita; la asignación de bandas se presenta en la tabla 3.



Figura 3.2. Espectro IR de la sepiolita comercial purificada (Pangel B-20).



Figura 3.3. Espectro IR bibliográfico de la arcilla sepiolita [51].

Tabla 3. Posición de las bandas características en IR de la arcilla Sepiolita [51]						
Posición (cm ⁻¹)	Asignación					
3680	Estiramiento Mg—OH trioctaédrico					
3565	Estiramiento OH del agua coordinada					
3432	Estiramiento OH de agua					
3233	Estiramiento OH de agua					
1711	Flexión OH de agua					
1660	Flexión OH de agua					
1625	Flexión OH de agua					
1191	Estiramiento Si-O					
1085	Estiramiento Si–O					
1017	Estiramiento Si-O					
906	Deformación de los –OH					
775	Deformación de losOH					
688	Traslación de los –OH					
649	Traslación de los –OH					
505	Flexión Si—O					
445	Flexión Si—O					

3.2.2 Resultados de microscopia electrónica de la sepiolita patrón.

La figura 3.4 presenta una imagen del MEB en la que se observa un aglomerado de partículas de la arcilla, en la misma imagen se presenta un acercamiento de un área donde se aprecian varias fibras pegadas, al observar con más detalle se observa que las estructuras individuales tienen un ancho de aproximadamente 110 nm y presentan un aspecto fibrilar.

El análisis elemental EDS de la arcilla se presenta en la figura 3.5, en la figura 3.6 se presenta el difractograma resultante y en la figura 3.7 se presenta el mapa de distribución elemental respectivo.



Figura 3.4. Micrografía electrónica de barrido de la sepiolita comercial Pangel B-20 purificada.

Los resultados del EDS (figura 3.5) muestran que en la zona de análisis se detecta la presencia de C (19.17 %), O (44.17 %), Mg (6.78 %), Si (25.35 %), Al (0.84 %) y Zn (4.19 %). El silicio, magnesio y oxígeno son componentes de la arcilla, por lo que su presencia es esperada y justificada; de hecho las bandas de estos elementos se muestran bien definidas en el difractograma (figura 3.6), mientras que las del aluminio y zinc no lucen tan definidas y su proporción cualitativa respecto a los demás elementos es baja, por lo que pueden ser algún tipo de contaminación.



Figura 3.5. Micrografía electrónica con análisis EDS de la sepiolita comercial Pangel B-20 purificada. La distribución porcentual ilustra la proporción de los elementos presentes.



Figura 3.6. Difractograma correspondiente al análisis EDS de la sepiolita comercial Pangel B-20 purificada.

El mapa elemental (figura 3.7) ilustra de un modo gráfico en donde están localizados los elementos (como el O, Si y Mg) de la arcilla. En este caso, se presenta el patrón de una zona brillante (marca cyan) y una zona oscura (marca amarilla), las cuales corresponden al relieve presente en la micrografía de la muestra de arcilla, donde se observa que la región marcada en turquesa es un pequeño grumo de arcilla y corresponde a la zona brillante de las imágenes del

mapa, esto permite inferir que las estructuras observadas en el MEB son efectivamente arcilla Sepiolita pues sus componentes químicos están presentes.



Figura 3.7. Mapa elemental de la sepiolita comercial Pangel B-20 purificada.

3.2.3 Resultados de espectroscopia infrarroja de paligorskita patrón.

La figura 3.8 muestra el espectro IR de la paligorskita Salt Gel y la figura 3.9 muestra el espectro IR bibliográfico [52] de la paligorskita. Existe una concordancia entre las posiciones de las bandas principales y secundarias,

confirmando que la arcilla es paligorskita; la asignación de bandas se presenta en la tabla 4.





Figura 3.9. Espectro de IR bibliográfico de la arcilla paligorskita [52].

Tabla 4. Posición de las bandas IR características de la arcilla paligorskita [52]					
Posición (cm ⁻¹) Asignación					
3615	Estiramiento Mg-OH dioctaédrico				
3545	Estiramiento OH del agua coordinada con Al, Mg				
3417	Estiramiento OH de agua adsorbida y zeolítica				
1642	Deformación OH de agua				
1194	Estiramiento Si-O				
1028	Estiramiento Si-O				
986	Estiramiento Si-O				
912	Deformación AlAIOH				
479	Deformación Si–O–Si				

3.2.4 Resultados de microscopia electrónica de la paligorskita patrón.

La figura 3.10 presenta una imagen del MEB en la que se observa un aglomerado de partículas de la arcilla patrón. Los aglomerados lucen de forma inusual debido a que las partículas de arcilla están íntimamente pegadas entre sí. Las estructuras tienen un ancho aproximado de 90 nm.

El análisis elemental por EDS de la arcilla patrón de paligorskita se presenta en la figura 3.11, la figura 3.12 presenta el difractograma resultante y la figura 3.13 presenta el mapa de distribución elemental respectivo.



Figura 3.10. Micrografía electrónica de la paligorskita comercial Salt Gel purificada.

Los resultados del EDS (figura 3.11) muestran, en la zona de análisis, la presencia de C (15.10 %), O (67.32 %), Mg (3.18 %), Si (14.39 %). El silicio, magnesio y oxígeno son elementos que al ser componentes de la arcilla son de esperarse; de hecho, sus bandas están bien definidas en el difractograma (figura 3.12); sin embargo, la banda del aluminio puede tener su origen en el metal del porta-muestras utilizado, ya que es una gran señal que interfiere con la cuantificación de los otros elementos.









Figura 3.11. Micrografía electrónica con análisis EDS de la paligorskita Salt Gel purificada. La distribución porcentual ilustra la proporción de los elementos presentes.





68

El mapa elemental (figura 3.13) ilustra de un modo gráfico en donde están localizados los elementos químicos. En este caso, la zona con la marca roja en los mapas elementales individuales del O, Mg y Si, indica que el objeto marcado en rojo en la micrografía del MEB es efectivamente arcilla paligorskita, pues los elementos químicos de la arcilla están presentes en este.



Si Ka1



3.3 Caracterización de las arcillas problema Kut.

3.3.1 Recolección de las arcillas Kut.

Las muestras colectadas en el viaje de exploración al interior del Estado de Yucatán, provienen de los poblados de Chumbec y San Antonio Chuc, que se encuentran localizados en el municipio de Sudzal, y un tercer punto de colecta se efectuó dentro del municipio de Xocchel. Las muestras colectadas en estos sitios fueron identificadas y rotuladas de la siguiente forma: la palabra maya "Kut", que es el nombre que los pobladores locales usan para las arcillas colectadas, el color de la arcilla (rojo, pardo, blanco, mezcla de colores-mix) y el nombre del sitio donde fueron colectadas. Por ejemplo: "Kut mix Chumbec" es una arcilla colectada en el poblado de Chumbec, que no era de un color uniforme sino una mezcla de diferentes colores. La connotación de arcilla problema solo se refiere al hecho de que se desconocía su composición.

3.3.2 Resultados de espectroscopia infrarroja, arcillas problema Kut.

La figura 3.14 muestra el espectro IR de la arcilla "Kut mix Chumbec" y la figura 3.15 muestra los espectros IR de diversas arcillas obtenidas de una referencia bibliográfica. Con ayuda de estos espectros se pudo inferir que en realidad se tiene una mezcla de arcillas, posiblemente se trata de una mezcla de arcillas del tipo trilaminar (cuyo grupo recibe comúnmente el nombre de esmectitas) pues la pequeña banda alrededor de 3620 cm⁻¹, la banda ancha en 3400 cm⁻¹ que la acompaña y la intensa monobanda en 1020 cm⁻¹, son características de este tipo de arcillas.

La identidad química de las arcillas específicamente involucradas en esta mezcla, posiblemente sea Montmorillonita e Illita, ya que se observa una gran concordancia entre las posiciones de las bandas principales y secundarias de la arcilla colectada con las bandas reportadas en bibliografía. Adicionalmente, se puede notar que todas las muestras de "Kut" son fundamentalmente la misma mezcla (figura 3.16), pues el patrón de infrarrojos es prácticamente el mismo en todas.



. 1

Figura 3.14. Espectro FTIR de la arcilla problema Kut Mix Chumbec purificado.



Figura 3.15. Espectro FTIR de diferentes tipos de arcilla, dos bilaminares (kaolín, pirofilita) y dos trilaminares (montmorillonita, illita) [53].



. 1

Figura 3.16. Espectro FTIR de todas las arcillas Kut purificadas.

3.3.3 Resultados de microscopia electrónica, arcillas problema Kut.

La figura 3.17 presenta la micrografía de la arcilla "Kut Café Xocchel purificada". Desafortunadamente se observa que las partículas tienen una amplia distribución de tamaños con predominancia en partículas de tamaño superior a 100 nm; además se observa aglomerada y no es posible efectuar una magnificación apropiada en el MEB. La misma situación se repitió con las otras arcillas Kut, por lo que sin la posibilidad de emplear un TEM para obtener más información del tamaño de partícula y las aparentes macrodimensiones que sugiere el MEB, estas arcillas aparentemente no son la mejor opción para nanomateriales compuestos, sin embargo se requiere profundizar el estudio.



Figura 3.17. Micrografía electrónica de barrido de la arcilla Kut Café Xocchel purificada.

3.4 Caracterización y tratamiento de la arcilla problema Sak lu'um.

3.4.1 Recolección de la arcilla Sak lu'um.

Una de las muestras del suelo Yucateco colectada es una arcilla conocida regionalmente como "Sak lu'um" que proviene de una cantera localizada cerca de Ticul, Yucatán. La arcilla Sak lu'um se presenta naturalmente en forma de vetas o fragmentos sólidos.

3.4.2 Resultados de espectroscopia infrarroja, arcilla problema Sak lu'um.

La figura 3.18 muestra el espectro de IR de la arcilla Sak lu'um y la figura 3.19 muestra el espectro de IR de una referencia bibliográfica. Con estos espectros se demostró la identidad química de la arcilla; ya que se observa una gran concordancia entre las posiciones de las bandas principales y secundarias, lo que comprueba que Sak lu'um es Paligorskita; la asignación de bandas se presenta en la tabla 5.



Figura 3.18. Espectro IR de la arcilla de arcilla Sak lu'um purificada.



Figura 3.19. Espectro de IR bibliográfico de la arcilla Paligorskita [52].

Tabla 5. Posición de las bandas características en IR de la arcilla Paligorskita [52]					
Posición (cm ⁻¹) Asignación					
3615	Estiramiento Mg-OH dioctaédrico				
3545	Estiramiento OH del agua coordinada con Al, Mg				
3417	Estiramiento OH de agua adsorbida y zeolítica				
1642	Deformación OH de agua				
1194	Estiramiento Si-O				
1028	Estiramiento Si-O				
986	Estiramiento Si-O				
912	Deformación AIAIOH				
479	Deformación Si–O–Si				

3.4.3 Resultados de microscopia electrónica, arcilla problema Sak lu'um.

La figura 3.20 presenta una imagen del MEB de la arcilla Sak lu'um purificada. Se observa que las partículas tienen una distribución de tamaños uniforme con predominancia en partículas de 50 nm de ancho con un largo promedio de 1200 nm en 100 fibras. Las fibras de arcillas lucen dispersas e independientes, de modo que la arcilla Sak lu'um puede ser una mejor opción para la elaboración de nanomateriales compuestos.



Figura 3.20. Micrografía electrónica de la arcilla problema Sak lu'um purificada.

El análisis elemental por EDS de la arcilla Sak lu'um se presenta en la figura 3.21, la figura 3.22 presenta el difractograma resultante y la figura 3.23 presenta el mapa de distribución elemental respectivo.





Figura 3.21. Micrografía electrónica con análisis EDS de la arcilla problema Sak lu'um purificada. La distribución porcentual ilustra la proporción de los elementos presentes.





Los resultados del EDS (figura 3.21) muestran que en la zona de análisis se detecta la presencia de C (19.96 %), O (69.32 %), Mg (3.02 %), Si (7.69 %). El O, Mg, Al y Si, son elementos que deben formar parte de la arcilla, por lo que su presencia es correcta, las bandas de estos elementos se muestran bien definidas

en el difractograma (figura 3.22). Sin embargo, la banda del aluminio está mezclada con la señal que corresponde al metal del porta-muestras, pues se cometió el error de usar un porta-muestras de Aluminio.

El mapa elemental (figura 3.23) ilustra de un modo gráfico, dónde están localizados los distintos elementos detectados; el mapa elemental verifica que las estructuras observadas en el MEB son Sak lu'um (paligorskita). Este mapa elemental en particular indica que el carbono está relacionado con la formación de aglomerados de arcilla, ya que la concentración de este elemento es alta en los mismos. Adicionalmente, el mapa correspondiente al aluminio muestra las zonas en donde hay poca arcilla, ya que esta señal proviene del porta muestras lo que la hace intensa cuando hay poca arcilla.









Figura 3.23. Mapa elemental de la arcilla Sak lu'um purificada.

3.4.4 Resultados de la silanización de la arcilla problema Sak lu'um.

La figura 3.24 compara el espectro IR de la arcilla Sak lu'um silanizada con el correspondiente espectro del blanco del proceso de silanización (Sak lu'um tratada en ausencia de silano). Como se observa, el espectro de la arcilla Sak lu'um silanizada con aminopropiltrimetoxisilano, difiere del blanco en algunas regiones, que coinciden con las zonas donde se esperan señales correspondientes al silano, lo que es un indicador positivo de la fijación del silano a la arcilla (múltiples lavados de la arcilla con alcohol después de la silanización no eliminan estas bandas). La asignación de bandas se presenta en la tabla 6.



Figura 3.24. Espectro IR de la arcilla problema Sak lu'um silanizada y de su correspondiente arcilla blanco de silanización.

La banda a 3212 cm⁻¹ podría ser asignada a los estiramientos N—H aportados por el silano. Es probable también que una reacción secundaria de los grupos amina del silano haya ocurrido como lo demuestra la banda ancha en 3050 cm⁻¹; la asignación mas probable para esta banda corresponde a un grupo amino

(-NH₃*). La vibración en 1608 cm⁻¹ perteneciente al grupo amina del silano se mezcla con la absorción en 1628 cm⁻¹ característica de la arcilla debido al agua absorbida; así mismo, la banda ubicada en 1500 cm⁻¹ perteneciente a la absorción de un amino esta ausente en la arcilla sin silanizar.

Al reaccionar la arcilla con el aminopropiltrimetoxisilano la banda 2930 cm⁻¹ aumenta de intensidad a causa de la parte orgánica del silano, pues ésta es una vibración particularmente intensa en el silano, en contraste con la arcilla no silanizada que no presenta esta banda originalmente.

Tabla 6. Bandas	IR de la arcilla "Sak lu'um" silanizada.		
Posición (cm ⁻¹)	Asignación		
3615	Estiramiento Mg—OH dioctaédrico		
3516	Estiramiento OH del agua coordinada con AI, Mg		
3390	Estiramiento OH de agua adsorbida y zeolítica		
3212	Estiramiento N-H		
3050	Estiramiento N—H de amino (—NH ₃ ⁺)		
2930	Estiramiento C—H		
1625	Deformación OH de agua		
1500	Deformación simétrica N—H de amino (—NH ₃ ⁺)		
1470	Deformación C—H		
1194	Estiramiento Si-O		

3.5 Caracterización de hueso.

3.5.1 Resultados de espectroscopia infrarroja, ceniza de hueso.

La figura 3.25 muestra el espectro IR de la ceniza de hueso y la figura 3.26 muestra los espectros IR de la hidroxiapatita de dos referencias bibliográficas. Como era de esperarse, el residuo obtenido del hueso es hidroxiapatita pura. La asignación de bandas se presenta en la tabla 7.



. 1





Figura 3.26. Espectros FTIR bibliográficos de absorción [54] y de transmisión [55] de hidroxiapatita.

Tabla 7. Posiciones de bandas de IR de la hidroxiapatita.				
Estiramiento —PO ₄ ⁻³	1092, 1030			
Estiramiento —CO ₃ ⁻²	1456, 1415			
Estiramiento —OH agua adsorbida	3400			
Deformación —OH agua adsorbida	1633			
Deformación —PO₄ -3	604			

3.5.2 Resultados de microscopia electrónica, cenizas de hueso.

La figura 3.27 presenta la micrografía de los cristales de hidroxiapatita purificada. Se observa que los cristales del mineral son de un gran tamaño y además está aglomerada, por lo que es probable que esta fuente de hidroxiapatita (hueso) no sea la más adecuada para la preparación de nanomateriales compuestos y sea necesario una serie de pruebas extra.



Figura 3.27. Micrografía electrónica de cristales de hidroxiapatita.

Por otra parte, el hueso del rastro de la ciudad de Mérida no es un producto de desecho, tiene un mercado secundario y se comercializa en su totalidad; se le usa en forma de harina, como ingrediente de alimentos balanceados para animales.

3.6 Resultado de la extrusión de doble husillo.

Tabla 8. Formulaciones de nanomateriales compuestos preparadas por extrusión de doble husillo.							
Nombre de mezcla	PP (%)	PPma (%)	Sak lu'um (estado)	# de procesos (rpm)	Torque (N/m²)		
PP	100	0	0%	1 (150)	40		
PPma	90	10	0%	1 (150)	37-40		
PPmaClay impuro	89.5	10	0.5 % impuro	1 (150)	35-40		
PPmaClay puro	89.5	10	0.5 % puro	1 (150)	35-40		
PPmaClay silano	89.5	10	0.5 % silanizado	1 (150)	35-40		
PPmaClay impuro 2	89.5	10	0.5 % impuro	2 (150, 91)	35-40, 26-29		
PPmaClay puro 2	89.5	10	• 0.5 % puro	2 (150, 91)	35-40, 26-29		
PPmaClay silano 2	89.5	10	0.5 % silanizado	2 (150, 91)	35-40, 26-29		

En total se produjeron 8 formulaciones presentadas en la tabla 8:

El PP (tabla 8), generó un cordel extrudido de aspecto uniforme, su coloración era transparente al salir del extrusor y cambió a un tono levemente opaco al enfriarse; la pegajosidad de este cordel caliente era mínima y presentó un cuerpo firme, lo que facilitó su manipulación. El posterior *pelletizado* del cordel fue fácil; los *pellets* individuales tienen una apariencia uniforme y lucen semi-transparentes.

La mezcla PPma (tabla 8), generó un cordel con aspecto uniforme, su coloración al salir del extrusor era transparente con un leve toque amarillento y al enfriarse, el color del cordel cambia a un blanco amarillento opaco. La pegajosidad del cordel caliente es alta si se compara con el PP y presentó un cuerpo firme, lo que facilitó su manipulación. El posterior *pelletizado* del cordel fue fácil; los *pellets* individuales tienen una apariencia uniforme y presentan un color blanco levemente amarillento.

La mezcla PPmaClay impuro (tabla 8), generó un olor penetrante y el cordel presentó un aspecto uniforme; su coloración al salir del extrusor era levemente amarillenta con diminutos puntos opacos y, al enfriarse, cambió a un blanco amarillento opaco con una superficie muy rugosa. La pegajosidad del cordel caliente es similar a la del PP (mínima) y no presentó un cuerpo firme, lo que dificultó su manipulación. El posterior *pelletizado* del cordel fue difícil, ya que el filamento no se introduce bien en el alimentador del equipo, lo que afecta la continuidad del proceso. Los *pellets* individuales tienen una apariencia muy irregular similar a una esponja y un color blanco levemente amarillento.

La mezcla PPmaClay puro (tabla 8), generó muy tenue olor y el cordel presentó inicialmente un aspecto uniforme; su coloración al salir del extrusor era amarillento con puntos opacos y, al enfriarse, cambia a amarillento claro y opaco y su superficie es muy rugosa. La pegajosidad del cordel caliente es equivalente a la mezcla PP (mínima) y presentó un cuerpo con mayor firmeza que la mezcla PPmaClay impuro, pero su manipulación aún es difícil lo que afectó su *pelletizado*; los *pellets* individuales tienen una apariencia menos irregular que la mezcla PPmaClay impuro pero aun parecen una esponja y presentan un color ligeramente amarillento.

La mezcla PPmaClay silano (tabla 8), generó muy tenue olor y el cordel caliente presentó un aspecto uniforme, con una coloración levemente amarillenta con diminutos puntos opacos; al enfriar, cambia a un aspecto amarillento opaco con una superficie ligeramente rugosa. La pegajosidad del cordel caliente era equivalente al de la mezcla PP (mínima) y presentó un cuerpo con mayor firmeza que la mezcla PPmaClay puro, su manipulación es simple después de pasar por la tina de enfriamiento y el posterior *pelletizado* del cordel es relativamente simple, presentando poca dificultad en la alimentación del equipo. Los *pellets* individuales tienen una apariencia muy uniforme con una leve similitud a una esponja y tienen un color levemente amarillento.

Las mezcla PPmaClay impuro 2, PPmaClay puro 2 y PPmaClay silano 2 (tabla 8), generaron un muy tenue olor y los cordeles calientes presentaron un aspecto uniforme de coloración semitransparente al salir del extrusor, y al enfriar cambiaron a amarillento opaco. La superficie de los cordeles era uniforme y su pegajosidad equivalente al PP (mínima), con cuerpo sólido y consistente (con un alto grado de firmeza) que facilitó su manipulación. El posterior *pelletizado* del cordel es simple y sin dificultad; los *pellets* individuales de las mezclas tienen una apariencia uniforme y lucen semitransparentes con una tonalidad levemente amarillenta para PPmaClay impuro 2; las mezclas PPmaClay puro 2 y PPmaClay silano 2 tienen una tonalidad ligeramente más oscura, siendo más intensa en la mezcla PPmaClay silano 2.

3.7 Resultados del análisis reológico.

Para comprobar la reproducibilidad del comportamiento reológico, se realizaron al menos tres repeticiones para cada formulación; posteriormente los resultados típicos de una repetición de cada formulación fueron graficadas en conjunto.

La figura 3.28 presenta los resultados del experimento de relajación y es posible observar que hay diferencias pequeñas entre las distintas formulaciones. Antes de 0.06 s, el comportamiento es básicamente el mismo, sin importar el tipo de formulación, pero a partir de este punto, se presenta una diferencia entre las curvas, que se mantiene hasta la conclusión del experimento.

La formulación que conserva el módulo más alto es PPmaClay silano. Aparentemente la arcilla y el PP son compatibles por lo que la arcilla se comporta como refuerzo del PP, afectando su comportamiento reológico.



Figura 3.28. Módulo de relajación lineal para las distintas formulaciones de PP y arcilla Sak lu'um.

La formulación en la que decae más rápidamente el módulo de relajación es PPmaClay impuro 2. Aparentemente en este caso, la arcilla y el PP no son compatibles y la arcilla se comporta como una carga, además, el doble procesamiento pudo haber conllevado a la degradación parcial del material. Las demás formulaciones no presentan gran diferencia en su comportamiento reológico respecto a la del PP puro.

La figura 3.29 presenta los resultados del experimento de barrido de frecuencia. En ésta es posible observar que se repite el patrón de comportamiento observado en el experimento de relajación: la formulación con arcilla silanizada se encuentra posicionada por encima de las demás formulaciones (figura 3.28).



Figura 3.29. Módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdida (G'') en función de la frecuencia para las distintas formulaciones de PP y arcilla Sak lu'um.

La figura 3.29 muestra que la formulación PPmaClay silano tiene el módulo de almacenamiento (G') más alto entre todas las formulaciones, lo que indica que la adición de la arcilla silanizada ha incrementado la componente elástica del PP puro, principalmente a frecuencias angulares inferiores a 1 rad/s. La formulación con el menor G' es PPmaClay impuro 2, lo que probablemente indica que la adición de la arcilla no purificada reduce la componente elástica del PP. Para el caso del módulo de perdida (G'') los cambios son en menor escala pero la diferencia entre las distintas formulaciones, presentan un comportamiento similar a G'.

La figura 3.30 presenta la viscosidad compleja respecto a la frecuencia angular. Es posible observar cambios entre las distintas formulaciones elaboradas.



Figura 3.30. Viscosidad compleja para las distintas formulaciones de PP y arcilla Sak lu'um.

Esta prueba es más sensible a los cambios nanoestructurales. La formulación que presenta la mayor viscosidad es PPmaClay silano y la que presenta la menor viscosidad es PPmaClay impuro 2. Las demás formulaciones presentan viscosidades menores que las del PP; además la caída generalizada de la viscosidad compleja en las formulaciones que reciben un doble proceso indica que ha ocurrido una degradación en el polímero, lo cual se refleja en las propiedades reológicas.

La figura 3.31 presenta los resultados de la viscosidad a cortante vs tasa de deformación.





Todas las formulaciones demuestran que los materiales presentan un típico comportamiento pseudoplástico; la viscosidad más alta corresponde a PPmaClay silano, la formulación que presenta la menor viscosidad es PPmaClay impuro 2. Las demás formulaciones presentan una viscosidad similar o inferior a la del PP. Nuevamente se observa que el doble procesamiento tiene efectos negativos en los materiales extrudidos, ya que debido a la degradación del PP ocurre un descenso significativo de la viscosidad (pero el PP reforzado con arcilla silanizada, no presenta una gran disminución de la viscosidad). La silanización de las arcillas mejora la dispersión en el polímero, el cual se densifica y aumenta su viscosidad, probablemente como resultado de la interacción química de la arcilla con el PP.

La formulación PPmaClay impuro, en ocasiones mostraba aglomerados visibles de arcilla que muy seguramente causaron la irregularidad en el intervalo

0.02 – 0.04 s^{-1,} (todas las repeticiones de esta formulación presentaron el mismo comportamiento).

La serie completa de experimentos reológicos permitió verificar que el aminopropiltrimetoxisilano se fijó con éxito en la superficie de la arcilla Sak lu'um, pues de lo contrario, las propiedades reológicas del PP reforzado con la arcilla Sak lu'um silanizada no se habrían incrementado, si no que hubiesen sido similares a las del PP reforzado con la arcilla Sak lu'um solamente purificada. Por lo tanto, se demostró que la arcilla Sak lu'um silanizada se comporta como un refuerzo y no como una carga o relleno.

El incremento observado en las propiedades reológicas es modesto, pero si se toma en cuenta, que la mezcla solo contiene un 0.5 % de arcilla silanizada, esta mejora es positiva aunque es necesario determinar, en un trabajo a futuro, la concentración de arcilla ideal que mejore e incremente, de un modo significativo, las propiedades tanto reológicas como mecánicas del nanomaterial compuesto.

CONCLUSIONES.

Una posible fuente de nanopartículas fue localizada en el Estado de Yucatán; ésta es la arcilla Sak lu'um, que una vez purificada genera partículas de aspecto fibrilar con dimensiones del orden de nanómetros; el ancho de estas estructuras oscila entre 40 y 60 nm y tienen un largo promedio de 1200 nm, al concluir el proceso de purificación.

La técnica diseñada para la purificación de la arcilla Sak lu'um pudo ser empleada con éxito a una escala banco; se comprobó que la arcilla purificada se dispersaba con mucha facilidad en un medio acuoso y que era capaz de mantenerse en suspensión, demostrando que la purificación de la arcilla potencia su capacidad floculante. Por el contrario, la arcilla que no fue sometida a un proceso de purificación se aglomera rápidamente y sedimenta. Adicionalmente se comprobó que los espectros infrarrojos de las arcillas purificadas concuerdan con los de la paligorskita, reportados en la bibliografía.

La técnica de silanización diseñada para la arcilla Sak lu'um, es capaz de modificar químicamente la superficie de ésta, anclando aminopropiltrimetoxisilano, tal y como se demostró con los espectros infrarrojos. La presencia del silano mejoró la interfase entre la arcilla polar y el polipropileno no polar, ya que contribuyó al incremento de las propiedades reológicas de la mezcla en fundido.

El método de mezcla directa en fundido (*melt compounding*) para la arcilla Sak lu'um silanizada con polipropileno, generó un nanomaterial compuesto con un contenido de 0.5 % de arcilla. Esta mezcla, mostró atributos reológicos superiores a los del PP virgen que evidencian el papel reforzante del Sak lu'um. La ausencia de macroaglomerados de Sak lu'um en el PP está relacionada con la homogénea dispersión de la arcilla en el polipropileno.

El nanomaterial compuesto de PP reforzado con arcilla Sak lu'um silanizada, mostró una mejora en sus propiedades reológicas respecto al PP puro: el grupo amino injertado en la superficie de la arcilla establece una unión química con el PP, ya que durante el proceso de extrusión, parte de las cadenas del polímero experimentan cierto nivel de degradación que genera grupos carboxílicos químicamente activos [50]. Como resultado de esta unión, el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de relajación G(t), la viscosidad aparente (η) y de la viscosidad compleja ($|\eta|$) aumentan. Estos cambios son indicadores positivos de la presencia de interacción química entre Sak lu'um y el PP a nivel interfacial.

En resumen, el objetivo de este trabajo fue diseñar metodologías que permiten purificar y modificar la superficie de una arcilla en estado nativo, para finalmente producir un material que tiene un valor agregado y que puede ser empleado como refuerzo de un nanomaterial compuesto. Por otra parte, se requieren de estudios adicionales (como pruebas mecánicas) para determinar las propiedades del nanomaterial compuesto. Esto dota a Sak lu'um, de una utilidad innovadora además de su ya conocido protagonismo en la generación de uno de los pigmentos más famosos de la historia: el Azul Maya.

BIBLIOGRAFÍA

- Strahler A. N., Strahler A. H., "Geografía física". Omega editores, España, 1997. Cap 5, pp 246-250.
- Eldor A. P., "The Soil Habitat in Soil Microbiology, Ecology and Biochemistry". Academic Press, USA, 2006. Tercera edición, Cap 1, pp 1-50.
- 3. Mapas de edafología e imágenes de satélite generadas por el INEGI 2007.
- 4. "The Columbia Encyclopedia". Sixth Edition. Columbia University Press., 2003.
- 5. "The American Heritage Dictionary of the English Language". Fourth Edition. Houghton Mifflin Company, 2004.
- Liu P., Guo J., "Polyacrylamide grafted attapulgite (PAM-ATP) via surfaceinitiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) for removal of Hg(II) ion and dyes". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 282-283 (2006), 498-503.
- 7. Xue S., Reinholdt M., Pinnavaia T. J., "Palygorskite as an epoxy polymer reinforcement agent". *Polymer*, **Vol. 47** (2006), 3344-3350.
- Carrado K.A., Book Chapter: Polymer-Clay nanocomposites. "Advanced Polymeric Materials: Structure Property Relationships". Editor: Shonaike G. O., CRC Press, 2003. pp 350.
- 9. Caims-Smith A.G., Hartman H., "Clay minerals and the origin of life". Cambridge University Press, United Kingdom, 1986. pp 74-87.
- Sposito G., Skipper N. T., Sutton R., Park S.-H., Soper A. K., Greathouse J. A., "Surface geochemistry of the clay minerals" en: Proceedings of the colloquium of the national sciences academy: Geology, Mineralogy, and Human Welfare. Irvine, California, USA, november 8-9 of 1998. Vol. 96 pp 3358-3364.
- 11. Isphording W. C., "The clays of Yucatán, México: A contrast in genesis". Developments in Sedimentology, Vol. 37 (1984), 59 -73.
- 12. Williamson D.T., International Patent WO2006/069128 A1, to Du Pont de Nemours and Company.

- Papke K. G., "Montmorillonite, Bentonite and Fuller's Earth Deposits in Nevada". Nevada Bureau of Mines, Bulletin #76. University of Nevada-Reno, 1970. pp 1-10.
- Tian M., Lu Y., Liang W., Cheng L., Zhang L., "Structure and Properties of Novel Fibril Silicate/Rubber Nanocomposites". *Polymer Journal*, Vol. 38 (2006), 1105–1113.
- Williamson D.T., International Patent WO2007/146390 A2 (21.12.2007), to Du Pont de Nemours and Company
- Ke Y. C., Stroeve P., "Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites". First edition, ELSEVIER, Holland, 2005. pp 3-29, 70-115.
- 17. Theng B.K.G., "Formation and properties of clay-polymer complexes". Elsevier Scientific, USA, 1979. pp 115-124.
- Hay J.N., Shaw, S.J. "A Review of Nanocomposites 2000". Proceedings of the Nanocomposites 2000 Conference, Brussels, Belgium, 6–7 Nov 2000.
- Tang Y., Hu Y., Wang S., Gui Z., Chen Z., Fan W., "Preparation of poly(propylene)/clay layered nanocomposites by melt intercalation from pristine montmorillonite (MMT)". *Polymers for Advanced Technologies*. Vol. 14 (2003), 733-737.
- 20. Fujiwara S., Sakamoto T., Japanese Patent 109998, to Unichika Corporation.
- Maxfield M., Christiani B. R., Sastri V. R., US Pat. 5514734, to AlliedSignal Incorporated.
- 22. Nichols K., Chou C.-J., US Pat. 5952093, to The Dow Chemical Corporation.
- 23. Utracki L. A., Kamal M. R., "Clay-containing polymeric nanocomposites". *The Arabian Journal for Science and Engineering*, **Vol. 27** (2002), 43-67.
- 24. Giannelis E. P., Messersmith P. B., US Pat. 5554670, to Cornell Research Foundation, Inc.
- Lan T., Kaviratna P. D., Pinnavaia T. J., "On the mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites". *Chemistry of Materials*, Vol. 7 (1995), 2144-2150.

- Kornmann X., Berglund L. A., Sterte J., Giannelis E. P., "Nanocomposites based on montmorillonite and unsaturated polyester". *Polymer Materials Engineering and Science*, Vol. 38 (1998), 1351-1358.
- 27. Utracki L. A., "Polymer alloys and blends. Thermodynamic and Rheology", Ed Hanser Publishers, USA, 1989. pp 25-38.
- Severs E. T., "Rheology of Polymers". Reinhold publishing corporation, USA, 1962. pp 1-25.
- Kamal M. R., Mutel A., "Rheological properties of suspensions in Newtonian and non-Newtonian fluids", *Polymer engineering and science*, Vol. 27 (1985), 293-383.
- Ramos de Valle L. F., "Extrusión de plásticos: principios básicos", Centro de investigación de Química aplicada, CIQA, Ed. Limusa, 1995, México.
- Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N., "Transport Phenomena", 2nd edition, Wiley, USA, 2002. pp 150-176.
- Blanco Varga R. B., "Enciclopedia del plástico 2000, centro empresarial del plástico", IMPI, tomo 3, pp. 20, 22.
- 33. Collyer A. A., Clegg D. W., "Rheological measurement", Elsevier applied science publishers, London, 1988.
- Qin S., Dong Z., "Analysis and simulation of Non-newtonian Flow in the Coat-Hanger die of a meltbown process", *Journal of Applied polymer* science, Vol. 67 (1998), 193-200.
- 35. Izu P., Muñoz M. E., Peña J. J., Santamaría A., "Capillary and slit-die flow of two liquid-crystalline polymers. The effect of pressure on viscosity", *Journal* of polymer science Part B: Polymer physics, Vol. 31 (1993), 347-356.
- Chang D. H., "Rheology in polymer processing", Academic Press Inc, USA, 1976, p 33-58.
- Kuruvilla J., Kuriakose B., Premalatha C. K., Sabu T., Pavithran C., "Melt rheological behaviour of short sisal fibre reinforced polyethylene composites", *Plastics, rubber and composites processing and applications,* Vol. 21 (1994), 237-245.

- Bomal Y., Godard P., "Melt viscosity of calcium carbonate filled low density polyethylene: influence of matrix filler and particle-particle interactions", *Polymer engineering and science*, Vol. 36 (1996), 237-243.
- 39. Chang D. H., "Rheology and processing of polymeric materials. Volume I: Polymer rheology", Oxford university press, 2007, USA, p 18-620.
- 40. Dealy J. M., Larson R. G., "Structure and rheology of molten polymers", Hanser, Munich, 2006, p 91-376.
- Collyer A. A., Clegg D. W., "Mechanical properties of reinforced thermoplastics", Elsevier applied science publishers, London, 1986, p 119-149.
- 42. Plueddemann E. P., "Silane coupling agents". 2nd Edition, Plenum Press, USA, 1991. Pp 1-18.
- 43. "Aplications of organofunctional silanes". Informe técnico Dynasylan.
- 44. Giuliana T., Yulong W., "Silane coupling agents: the role of the organofunctional group", *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 5 (1991), 771-784.
- Soo-Jin P., Joong S. J., "Influence of silane coupling agents on the surface energetics of glass fibers and mechanical interfacial properties of glass fiber-reinforced composites", *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 14 (2000), 1667-1689.
- Osterholtz F. D., Pohl E. R., "Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes: a review", *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 6 (1992), 127-149.
- Khorasani S. N., Deb S., "Modified hydroxyapatite reinforced. PEMA bone cement", *Bioceramics*, Vol. 5 (1991), 225-232.
- 48. Hermanson G. T., "Bioconjugate techniques", Academic Press, 2008, pp 565-569.
- 49. Labella R., Bramen M., Deb S., "Novel hydroxyapatite-based dental composites", *Biomaterials*, Vol. 15 (1994), 1197-1200.
- 50. Demjen Z., Pukanszky B., Nagy J. Jr., "Possible coupling reactions of functional silanes and polypropylene", *Polymer*, **Vol. 40** (1999), 1763-1773.

- Frost R. L., Locos O. B., Ruan H., Kloprogge J. T. "Near-infrared and midinfrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites". *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 27 (2001), 1-13.
- Madejova J., Komadel P., "Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods." *Clays and Clay Minerals*, Vol. 49 (2001), 410–432.
- 53. Sumner M. E., Handbook of Soil Science, CRC press, 1999, pp 100-110.
- Ratajska M., Haberko K., Ciechanska D., Niekraszewicz A., Kucharska M., Hidroxyapatite – Chitosan Biocomposites, Polish Chitin Society, Monograph XIII, 2008, 89 -94.
- 55. Zhang H., Yan Y., Wang Y., Li S., "Morphology and Formation Mechanism of hydroxyapatite Whiskers from Moderately Acid Solution". *Materials Research*, Vol. 6 (2002), 111-115.
- Tessier A., Campell P. G. C., Bisson M., "Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals", *Analytical chemistry*, Vol. 51 (1979), 844-851.
- 57. Rabek J. F., "Degradation of polymers". Editores: Bamford C. H., Tipper C. H. F., Vol. 14 Chapter 4, Amsterdam, 1975, pp 4425.
- Stivala S. S., Kimura J., Gabbay S. M., "Degradation and stabilization of polyolefins", editor: Allen N. S., Applied science, London, 1983, pp 63.
- Iring M., Laszlo-Hedvig Z., Kelen T., Tudos F., Fuzes L., Samay G., Bodor G., "Study of thermal oxidation of polyolefins. VI. Change of molecular weight distribution in the thermal oxidation of polyethylene and polypropylene", *Journal of polymer science*, Vol. 57 (1976), 55-63.
- Barabás K., Iring M., Laszlo-Hedvig Z., Kelen T., Tudos F., "Study of the thermal oxidation of polyolefines—VIII : Volatile products of polypropylene thermal oxidation", European Polymer Journal, Vol. 14 (1978), 405-407.
- Sung D. J., Condrate R. A., "The I.R. Spectra of lysine adsorbed on several cation-substituted montmorillonites", *Clays and clay minerals*, Vol. 20 (1972), 79-82.
ANEXOS

A1. Espectros infrarrojos de arcilla silanizada.



Figura A1. Espectros infrarrojos de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ de arcilla MMT silanizada por las distintas versiones del método de silanización.



Figura A2. Espectro infrarrojo de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹ de arcilla Sak lu'um silanizada por las 4ta versión del método de silanización.

A2. Posibles reacciones entre el grupo amino del silano en la arcilla y la matriz de PP.



Figura A3. Anclaje químico de la arcilla silanizada al PP por medio de los grupos maleico.



Si se agotan las aminas y aun existen muchos grupos carboxilo puede ocurrir la formación de imidas por la reacción (b), consumiendo las amidas formadas en la reacción (a).



Figura A4. Anclaje químico de la arcilla silanizada al PP por medio de los grupos carboxilo.

A3. Posición de bandas en IR para funciones amino.

Sung y Condrate, efectuaron un experimento en el que pusieron arcilla montmorillonita en presencia de la proteína básica lisina

^{NH₄* ¹}, la cual fue absorbida por la arcilla. Posteriormente el complejo lisina-MMT fue analizado por FTIR y se determinó que: la ausencia de bandas por encima de 3300 cm⁻¹, la presencia de una fuerte banda en 3276 cm⁻¹ y un hombro en 3040 cm⁻¹, indican que las vibraciones de alargamiento N—H en el complejo lisina-MMT son atribuibles a los grupos —NH₃⁺ [61].

Existe la posibilidad de que el aminopropiltrimetoxisilano usado para silanizar la arcilla en los experimentos de la tesis, haya presentado una reacción secundaria en su grupo amina primaria (---NH₂) y se haya transformado en un grupo amino (---NH₃⁺). Esto podría ser debido a una posible acidez remanente en la arcilla al concluir el proceso de purificación de la misma.