

OPTIMIZACIÓN DE LA MODIFICACIÓN QUÍMICA DE BENTONITA NACIONAL POR MEDIO DE REACCIONES DE INTERCAMBIO CATIONICO

Romina Ollier, Matías Lanfranconi, Vera Alvarez

Materiales Compuestos de Matriz Polimérica (CoMP), Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (CONICET-Universidad Nacional de Mar del Plata), Solís 7575 (B7608FDQ), Mar del Plata, Argentina, rominaollier@fi.mdp.edu.ar

Introducción

Durante décadas, se han reforzado materiales poliméricos con el objetivo de aumentar propiedades como la resistencia mecánica, al calor y al impacto, disminuir otras como la permeabilidad a ciertos gases, o simplemente reducir costos.

Las arcillas son ampliamente utilizadas como refuerzos de materiales poliméricos debido, principalmente, a su gran disponibilidad y bajo costo [1]. Están constituidas por estratos bidimensionales de 1 nm de espesor. En el espacio interlaminares se sitúan cationes como Na^+ (sodio) y Ca^{+2} (calcio). El carácter hidrofílico de las arcillas hace que sean incompatibles con la mayoría de las matrices poliméricas. Por lo tanto, para asegurar una buena compatibilidad entre el polímero y la arcilla en la preparación del nanocompuesto, es necesario modificarla químicamente con el fin de incrementar su hidrofobicidad. Uno de los tratamientos más simples consiste en reemplazar los cationes interlaminares con cationes alquilamonio o alquilfosfonio, mediante reacciones de intercambio iónico [2].

Para modificar la arcilla es fundamental conocer su capacidad de intercambio iónico, que es el número de cationes interlaminares susceptibles de intercambio. En base a este valor se calcula la cantidad de modificador que asegure la modificación completa. Además, se debe seleccionar el modificador y el procedimiento para obtener la organoarcilla. Estos son puntos claves en el grado de dispersión de la arcilla en la matriz en el nanocompuesto.

Se ha determinado que las arcillas modificadas con sales de alquilamonio poseen menor estabilidad térmica en comparación a las modificadas con sales de alquilfosfonio [3], lo cual limita su incorporación en polímeros cuyo procesamiento se realiza a temperaturas mayores a 250 °C.

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es modificar químicamente una arcilla de origen nacional (bentonita) con bromuro de tributylhexadecilfosfonio y optimizar las variables relevantes de la reacción (tiempo y cantidad de modificador). Para ello, se analizó el espaciado final, mediante Difracción de Rayos X, la estabilidad térmica, a partir de Análisis Termogravimétrico y la polaridad global mediante ensayos de absorción de humedad.

Materiales

La bentonita fue suministrada por Minarmco S.A. El modificador empleado fue bromuro de tributylhexadecilfosfonio, TBHP (suministrado por Sigma Aldrich).

Preparación de las arcillas modificadas

Se determinó la capacidad de intercambio catiónico (CEC) de la bentonita con el método de Intercambio Compulsivo [4]. Se realizaron modificaciones químicas por medio

de reacciones de intercambio catiónico con TBHP. La masa de modificador se calculó con la Ec. 1:

$$M_c = f \cdot CEC \cdot X \cdot PMc \cdot 10^{-3} \quad (1)$$

donde: M_c es la masa del catión orgánico (g); f es la fracción de modificador respecto de la CEC (meq/g arcilla); X es la masa de arcilla (g); PMc es el peso molecular del catión (g/mol).

Se dispersó la bentonita en agua destilada (2,5 g arcilla/100 ml de H₂O). Luego se adicionó la solución acuosa de TBHP. La mezcla se agitó a 70°C. Posteriormente se filtró y se lavó con agua destilada. Las arcillas obtenidas fueron liofilizadas durante 72 h.

Caracterización

Para caracterizar las arcillas se determinaron: el espaciado interlaminar, el grado de hidrofiliicidad y el contenido de material orgánico. Se realizaron los siguientes ensayos:

Análisis termogravimétrico (TGA): desde temperatura ambiente hasta 900°C, a 10°C/min, en atmósfera de N₂ en un TGA-DTGA-50 Shimadzu.

Difracción de rayos X (DRX): de 1,5 a 60°, a 2°/min en un difractor Panalytical X'PERT PRO, con radiación de CuK α , una tensión de 40 kV y una corriente de 40 mA.

Absorción de humedad: en ambiente con 90% HR. Las muestras se pesaron periódicamente en una balanza analítica, hasta alcanzar peso constante. La absorción a cada tiempo se calculó con la Ec. 2:

$$M_t(\%) = \frac{M_t - M_0}{M_0} \cdot 100 \quad (2)$$

donde M_t es la masa de la muestra a un tiempo t y M_0 es la masa inicial de la muestra.

Resultados

La Tabla 1 muestra el efecto de la cantidad de modificador incorporado, en función de la CEC de la arcilla (f) y el tiempo de reacción sobre el porcentaje de agua absorbida a 90% HR luego de 24 horas, el espaciado interlaminar (d_{001}) y el contenido orgánico para cada una de las bentonitas. El primer número de la nomenclatura indica el valor de f y el segundo número indica el tiempo de reacción.

Tabla 1. Características de las bentonitas (original y modificadas)

Muestra	f	Tiempo de reacción (h)	d_{001}^* (Å)	M_{24h}^* (%)	Contenido orgánico* (%)
Bentonita	0	0	13,08	17,04	0
1TBHP4h	1	4	17,10	5,91	5,42
1.5TBHP4h	1,5	4	21,98	4,99	13,13
2TBHP4h	2	4	22,32	4,61	15,87
2.5TBHP4h	2,5	4	24,75	3,58	17,04
3TBHP4h	3	4	25,08	2,78	23,35

3TBHP6h	3	6	23,62	3,04	15,45
3TBHP3h	3	3	23,39	3,68	18,32
3TBHP2h	3	2	23,13	3,51	19,10
3TBHP1h	3	1	23,78	3,64	15,35

*El error en los resultados experimentales fue menor al 10%.

Todas las arcillas modificadas contienen una parte orgánica (entre 5 y 23%) y presentan una disminución en la absorción de humedad, lo cual implica un incremento en la hidrofobicidad. Además, el espaciado interlamilar aumenta para todos los tiempos de reacción y cantidades de modificador utilizados.

Para un tiempo de reacción fijo, el aumento en la cantidad de modificador utilizada produce un aumento en el contenido orgánico y en d_{001} junto con una reducción en la hidrofiliidad de la arcilla. Por otro lado, para una cantidad de modificador fija, tanto el contenido orgánico como el d_{001} presentan un valor óptimo a 4 h de reacción: un aumento posterior del tiempo conduce a una reducción en ambos parámetros junto con un aumento en la absorción de agua.

Conclusiones

A partir del trabajo realizado se puede concluir que, de todas las bentonitas modificadas, 3TBHP4h es la más hidrofóbica, presentando menor absorción de agua, mayor espaciado interlamilar y mayor estabilidad térmica. Las arcillas obtenidas se incorporarán a matrices poliméricas para desarrollar nanocompuestos y estudiar el efecto de la incorporación sobre las propiedades finales del material.

Referencias

1. Hedley C., Yuan G., Theng B.; Applied Clay Science 35 (2007) 180–188.
2. Pavlidou S., Papaspyrides C.; Progress in Polymer Science 33 (2008) 173–192.
3. Ollier R., Vazquez A., Alvarez V.; Advances in Nanotechnology, N. Publishers, Editor (2011).
4. Gillman G., Sumpter E.; Aust. J. Soil Res. 24 (1986) 173–192.