

OBTENCION DE ARCILLAS ORGANOFILICAS

Yolanda Corredor Tarazona, Jorge Alejo Pinzón B.*

*Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia.

A.A. 14490, Bogotá, Colombia.

Keywords: Bentonite, montmorillonite, organophilic clays, quaternary ammonium compounds.

RESUMEN

Una bentonita procedente del Valle del Cauca se caracterizó mediante análisis físico, fisicoquímico, mineralógico y químico. Los resultados obtenidos indican que este mineral es de tipo montmorillonítico.

Esta bentonita se trató con cloruro de alquilbencildimetilamonio para producir una arcilla organofílica, compuesto que tiene propiedades tixotrópicas de amplia aplicación en diferentes campos de la industria.

Para obtener la arcilla organofílica se emplearon tres métodos diferentes. Tomando como referencia la viscosidad de suspensiones de los compuestos preparados y de los patrones en mezclas de acetato de etilo y N,N- dimetilformamida, se hizo un estudio estadístico para comparar los métodos entre sí y la calidad de la arcilla organofílica obtenida con la de productos importados, tales como: Perchem 44, Perchem 108 y Bentogen N. Este estudio permitió concluir que no existe diferencia significativa entre los métodos empleados. Igualmente se encontró que las suspensiones de las muestras obtenidas presentan valores superiores de viscosidad que las de las muestras comerciales.

ABSTRACT

A bentonite from Valle del Cauca was characterized by physical, physicochemical, mineralogical, and chemical methods. The results confirmed that the study clay belongs to the montmorillonite type.

This bentonite was treated with alkylbenzyl dimethylammonium chloride to obtain an organophilic clay with thixotropic properties which have a great variety of applications in industry.

Three different methods were employed to obtain the organophilic clay. The methods and the quality of the obtained clays were compared by means of a statistical study of the viscosity of the sample suspensions in ethyl acetate, N,N-dimethylformamide mixtures.

The prepared clays was compared with that obtained from import products, such as Perchem 44, Perchem 108 and Bentogen N.

The results showed that there is not a significant difference among the methods. It was also found that the suspensions of the obtained samples have higher viscosities than the commercial ones.

INTRODUCCION

La bentonita, descubierta inicialmente en 1888 en Fort-Benton, Wyoming (EEUU), lugar de donde tomó su nombre, es una arcilla jabonosa que absorbe hasta veinte veces su propio volumen de agua adquiriendo un aspecto gelatinoso; se forma en gran parte por la descomposición de cenizas volcánicas y está compuesta principalmente por montmorillonita y en menor proporción por beidelita (1).

En 1978 no se conocían yacimientos importantes de bentonita en Colombia, aunque existían depósitos en la cordillera Central y Occidental, en donde afloran rocas volcánicas terciarias y cuaternarias, principalmente en los departamentos de Caldas, Huila, Nariño, Quindío, Risaralda y Valle del Cauca (2).

Actualmente algunos de estos yacimientos ya se están explotando, especialmente los ubicados en el Valle del Cauca, lugar de donde proviene la muestra.

El estudio de la composición estructura y propiedades coloidales de los minerales arcillosos ha tenido un progreso considerable a partir de los años treinta. En la década de los cuarenta se demostró que la combinación de arcillas con ciertos compuestos orgánicos formaba puentes interesantes entre materiales orgánicos e inorgánicos (3).

Las arcillas del tipo montmorillonítico, originalmente hidrofílicas, cuando se tratan con sales de amonio cuaternario se transforman en organofílicas, lo cual les permite producir fenómenos tixotrópicos de amplia aplicación en diferentes campos de la industria, tales como: En pinturas: para evitar el asentamiento de pigmentos, el goteo durante la aplicación y el escurrimiento de la película recién aplicada en superficies verticales; para proporcionar una capa más gruesa con menos aplicaciones; para ayudar a retardar la penetración en superficies porosas y mejorar la resistencia química de las películas.

Otras industrias que emplean este tipo de productos son las de tintas, grasas, lubricantes, cosméticos y adhesivos.

En este trabajo se estudia la obtención de arcillas organofílicas a partir de una bentonita del Valle del Cauca con el objetivo de que puedan competir en la industria con productos importados, el Perchem y el Bentogen, los cuales se toman como referencia para medir la eficiencia del producto preparado.

MATERIALES Y METODOS

La arcilla empleada, una bentonita procedente del Valle del Cauca, fué caracterizada mediante análisis físico, fisicoquímico, mineralógico y químico (4).

La sal de amonio cuaternario utilizada fué el cloruro alquilbencildimetilamonio, $(RC_6H_5CH_2(CH_3)_2NCl)$, donde R: C_8H_{17} - $C_{18}H_{37}$, producto Merck R.S.

La arcilla organofílica se preparó por tres métodos que tienen como base tres patentes (5-7), los cuales consisten en:

Método 1: Se hace una dispersión de bentonita en agua destilada y se le añade la solución de la sal de amonio cuaternario agitando durante treinta minutos.

Método 2: Se prepara una dispersión de bentonita en agua destilada, se le agrega la solución de la sal de amonio cuaternario y se calienta a reflujo con agitación durante máximo tres horas hasta alcanzar una temperatura de 90 °C.

Método 3: Se hace una dispersión de bentonita en agua destilada y se le añade una solución de carbonato de sodio al 3%, se calienta esta mezcla durante media hora. Luego se adiciona la solución de la sal de amonio cuaternario y se continúa el calentamiento a reflujo con agitación durante máximo tres horas hasta alcanzar una temperatura de 90 °C.

En todos los casos el producto fué lavado hasta fin de cloruros, secado, molido y tamizado a malla 200. La temperatura de secado nunca excedió los 100 °C. Cada método se repitió ocho veces.

El producto preparado se evaluó mediante los siguientes aspectos:

a) Caracterización de la arcilla organofílica:

Gravedad específica: Se calculó siguiendo el método recomendado por Bauer (8).

Espectro IR: Obtenido en un espectrofotómetro Perkin Elmer 521. Las pastillas se elaboraron en un pastillador de la misma marca, bajo una presión de 15.000 psi.

b) Propiedades de Viscosidad:

Se prepararon suspensiones de los compuestos preparados y de los patrones en acetato de etilo con N,N-dimetilformamida como aditivo polar. La viscosidad de estas suspensiones fue medida en un viscosímetro Brookfield RVT. Las lecturas se hicieron al minuto de colocar el vástago en rotación dentro de la muestra.

c) Análisis estadístico (9,10):

Para la comparación de dos métodos entre sí, por ejemplo el 1 con el 2, se siguieron los siguientes pasos:

1) Para establecer si las muestras provienen de poblaciones con la misma desviación estándar, es decir, si las desviaciones estándar son homogéneas, se calculó el estadístico F definido como:

$$F = \text{Varianza Mayor} / \text{Varianza Menor} \quad (1)$$

2) Para ensayar la hipótesis de que los dos métodos son iguales estadísticamente, esto es que $\mu_1 = \mu_2$ (medias de las poblaciones de donde provienen las muestras), se calculó el estadístico t, mediante la fórmula:

$$t = (\bar{X}_1 - \bar{X}_2) / \sqrt{S_1^2/n_1 + S_2^2/n_2} \quad (2)$$

donde $\bar{X}_1, S_1, n_1, \bar{X}_2, S_2, n_2$ corresponden a la media, desviación estándar y tamaño de las muestras respectivas.

El valor de t se encontró con el 95% de confianza tabulado para $2(n-1)$ grados de libertad, donde n es el tamaño de las muestras, dado que $n = n_2 = n_1 = n_3$.

3) Para comparar la viscosidad promedio de cada método con la de los patrones se calculó el estadístico t por medio de la siguiente relación:

$$t = (\bar{X} - \mu) \sqrt{n} / S \quad (3)$$

donde μ es la viscosidad del patrón y \bar{X}, S y n corresponden a la media, desviación estándar y tamaño de la muestra.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 1 aparecen los resultados de los análisis físico y fisicoquímico de la bentonita.

Algunos minerales arcillosos especialmente la montmorillonita adsorben gran cantidad de humedad al ser expuestos a la atmósfera. El valor de humedad encontrado es alto y nos da indicio de un mineral montmorillonítico.

El análisis granulométrico dió un porcentaje de arcilla bastante alto lo que indica que el material trabajado tiene un tamaño de partícula menor de 0,002 mm predominantemente coloidal con buena actividad de superficie o superficie de contacto.

El valor de pH de 9,5 es alto e importante pues la estabilidad en una suspensión se logra a pH entre 9,0 y 10,0. A pHs bajos se incrementa la sedimentación lo mismo que a pHs por encima de 12,0 (1).

El valor de la capacidad de intercambio catiónica es alto 83,64 meq/100g. de suelo seco, lo que indica que es una arcilla de relación 2:1. Según el pH es un material con más cantidad de monovalentes y divalentes y éstos por su carga están menos retenidos que los trivalentes y por lo tanto el intercambio se da más fácilmente.

Una de las propiedades más notables de la bentonita es su facultad de hincharse considerablemente en el agua formando masas gelatinosas. Para que una arcilla pueda ser considerada como una bentonita debe hincharse aumentando por lo menos cinco veces su volumen (1).

Se tomó el espectro infrarrojo a la bentonita. Los principales picos obtenidos se presentan en la tabla 2 donde se comparan con las principales bandas de absorción de la bentonita de Wyoming que se toma como referencia (11). Se encuentran los mismos picos ligeramente desplazados.

Tabla 1. Análisis físico y fisicoquímico.

Humedad:	14,43 g.agua/100g.muestra
Análisis granulométrico:	Arcillas 99%
	Arenas 1%
pH:	9,5
CIC:	83,64 meq/100g. suelo seco
Hinchamiento:	14 veces.

Tabla 2. Espectro Infrarrojo. Comparación de las bandas (cm⁻¹).

Bentonita Wyoming	Bentonita Valle del Cauca
3636	3620
3390	3465
1642	1631
---	1412
1036	1035
917	915
797	798
697	695

El análisis térmico gravimétrico aplicado a los minerales arcillosos es la medida de pérdida de peso debida a la salida de agua adsorbida y a la pérdida de hidroxilos estructurales, que experimenta una muestra al ser sometida a calentamiento. El ATG hecho para la bentonita en una atmósfera de CO_2 muestra una disminución en el peso a 105°C que indica la pérdida de agua adsorbida; muestra otra pérdida de peso entre 400 y 550°C debida al agua hidroxílica del aluminio y magnesio presentes en materiales montmorilloníticos (4).

Según el análisis térmico diferencial realizado por el Instituto Geográfico "Agustín Cidazzi", los termogramas en atmósfera de aire y nitrógeno muestran un pico endotérmico a 150°C que indica pérdida de agua absorbida y un pico endotérmico alrededor de 530°C indicando deshidroxilación. Estos picos son característicos de minerales esmectíticos tipo montmorillonita.

El análisis químico realizado por el Instituto Nacional de Investigaciones Geológico-mineras, Ingeominas, dio el resultado que se presenta en la tabla 3.

Es importante comparar el porcentaje de los constituyentes más importantes con datos de otras bentonitas tomados de la literatura en los que se observan valores muy parecidos a los de la muestra estudiada. (Tabla 4).

Tabla 3. Análisis químico

Determinación	%	ppm
Hierro	3	
Magnesio	1	
Calcio	0,5	
Titanio	0,3	
Manganeso		0,5
Boro		200
Bario		1
Cadmio		20
Cobalto		300
Cromo		70
Cobre		50
Niquel		20
Platino		100
Estroncio		200
Sodio (Na_2O)	2,7	
Aluminio (Al_2O_3)	17,75	
Silicio (SiO_2)	47,07	

El resultado de la caracterización de la bentonita del Valle del Cauca indica que este mineral es de tipo montmorillonítico.

Se midió la gravedad específica a una muestra de cada método y los resultados encontrados fueron:

Método 1: 1,67

Método 2: 1,93

Método 3: 1,48

Según los fabricantes de este tipo de productos, el rango para la gravedad específica es de 1,2 a 1,6. Es de esperarse que este parámetro debe depender en gran medida de la clase de arcilla y de la sal de amonio cuaternario empleadas para la obtención de la arcilla organofílica.

Fueron tomados espectros IR a una muestra de cada método y a cada uno de los patrones importados. Tanto los espectros de las muestras como los de los patrones muestran picos característicos de la bentonita, sobresalen los siguientes: entre 3750 y 3500 cm⁻¹ cuya absorción es debida a los grupos hidroxílicos estructurales que generalmente presentan bandas de absorción fuertes y bien definidas, y una banda fuerte hacia 1040 cm⁻¹ correspondiente al silicio tipo 2:1 (12); y picos debidos a estiramiento C-H y a las bandas de vibración del grupo -CH₂ (2920, 2850, 1470, 720 cm⁻¹) de las cadenas hidrocarbonadas del cloruro de alquilbencildimetilamonio. En las figuras 1 y 2 se muestran los espectros IR de la arcilla organofílica obtenida por el método 1 el del patrón Perchem 108 respectivamente. Estos espectros indican la formación del compuesto arcilla-sal de amonio cuaternario.

Estabilidad de suspensiones en xileno: Los ensayos realizados de acuerdo con recomendaciones de Mora P. (13) no dieron suspensiones estables con ninguna de las muestras ni de los patrones. Esto indica la especificidad de las arcillas.

Tabla 4. Características especiales de algunas bentonitas (*)

Propiedad	Bentonita C	Bentonita F	Bentonita K	Bentonita Wyoming	Bentonita Estudiada
CCCme/100g	85,3	74,0	100	95,0	83,64
Constit (%)					
SiO ₂	43,68	45,27	49,64	57,49	47,07
Al ₂ O ₃	17,11	15,92	16,90	20,27	17,75
Na ₂ O	2,34	1,70	0,18	1,32	2,70

(*) Datos tomados de la referencia (11)

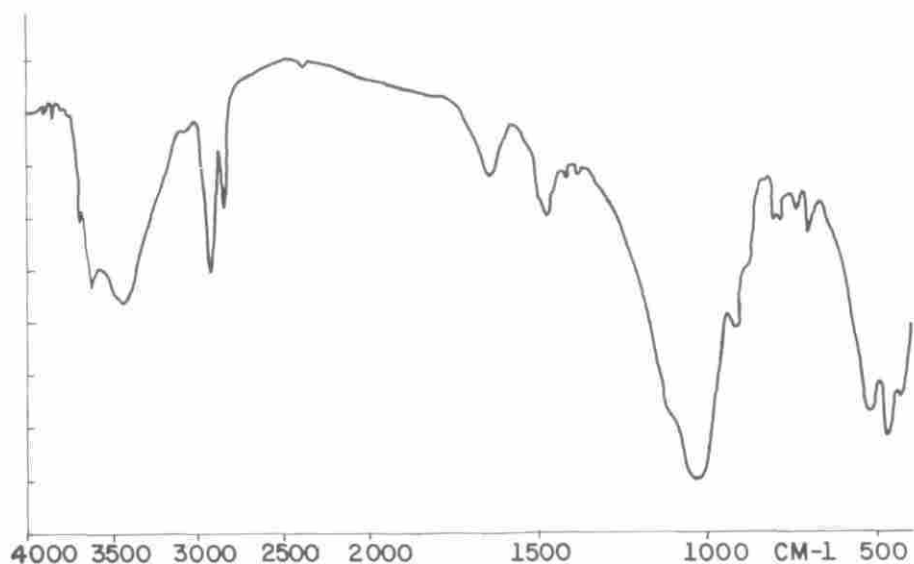


FIGURA 1.
ESPECTRO IR DE ARCILLA ORGANOFILICA
METODO 1

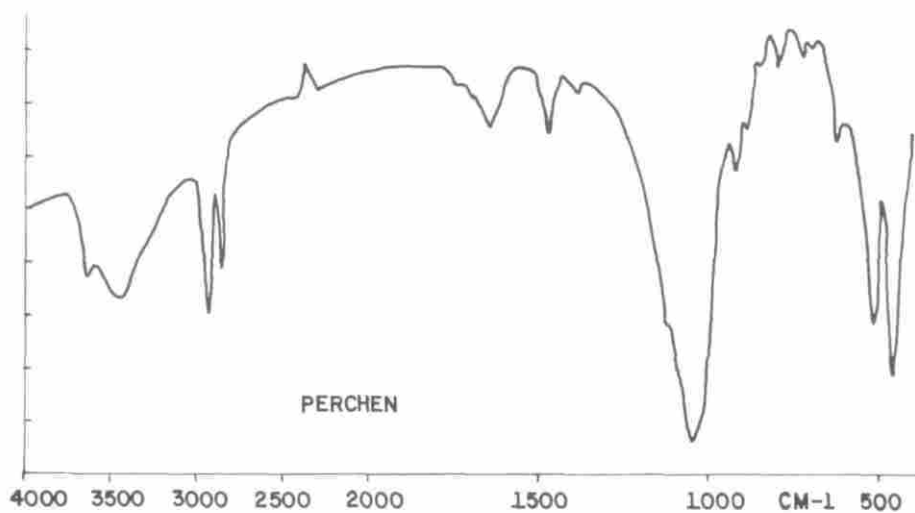


FIGURA 2.
ESPECTRO IR DEL PERCHEM 108

organofílicas con solventes alifáticos o aromáticos y de la importancia del aditivo polar para obtener una dispersión estable.

Propiedades de viscosidad: La mezcla de acetato de etilo- N,N-dimetilformamida, se estaleció luego de ensayar varias mezclas en diferentes proporciones. Sin embargo no fué posible obtener suspensiones estables permanentemente, pues se presentó separación en todos los casos de una masa gelatinosa, siendo más estables en su orden las suspensiones de Perchem 108, Perchem 44, las muestra preparadas y el Bentogen N. Las medidas de viscosidad se efectuaron dentro del tiempo en que aun no se presentaba la separación. Analizando la clasificación de los geles dada por Martín A. (14), es probable que este hecho se deba a la clase y longitud de las cadenas hidrocarbonadas presentes en las sales de amonio cuaternario. El viscosímetro fué calibrado mediante soluciones de agua-glicerina dadas por Segur J.B. (15). Teniendo en cuenta que las viscosidades se midieron a 18 °C fué necesario encontrar el valor de la viscosidad a esta temperatura mediante la interpolación por diferencias finitas.

Las viscosidades para las muestras y patrones, el promedio de tres lecturas en el viscosímetro, fueron corregidas empleando los datos de calibración mediante interpolación gráfica usando escala logarítmica. En la tabla 5 se presentan los valores de viscosidad corregidos de las suspensiones obtenidas para los diferentes métodos y patrones.

Tabla 5. Viscosidad de las suspensiones.

Muestra	Método 1 Pa s x10 ³	Método 2 Pa s x10 ³	Método 3 Pa s x10 ³
A01	14,2	14,2	23,3
A02	10,4	14,2	14,2
A03	14,2	14,2	14,2
A04	18,7	18,7	16,0
A05	14,2	14,2	14,2
A06	18,7	14,2	14,2
A07	18,7	14,2	18,7
A08	14,2	18,7	14,2
\bar{X}	15,4	15,3	16,1
S	3,01	2,08	3,31
P44	2,10		
P108	1,54		
BN	< 1,0		

Tabla 6. Valores de F calculado

Método a comparar	F calculado
1 con 2	2,09
3 con 1	1,21
2 con 3	2,53

El valor de F tabulado, del 95% de confianza con 7 grados de libertad para cada muestra es 3,79.

En la tabla 6 se dan los valores de F calculados para establecer la homogeneidad de las desviaciones estándar. Dado que el F calculado es menor en todos los casos al F tabulado, se concluye que las muestras de los tres métodos provienen de poblaciones con la misma desviación estándar.

En la tabla 7 se presentan los valores de t calculados, mediante la ecuación (2), para comparar los métodos entre sí.

Tabla 7. Valores de "t" calculado de los métodos comparados

Método a comparar	"t" calculado
1 con 2	0,08
3 con 2	0,6
3 con 1	0,4

El valor de t tabulado, con el 95% de confianza y para 14 grados de libertad, es 2,15.

Considerando que t calculado se encuentra entre $\pm t$ tabulado, para un ensayo de dos colas, se acepta la hipótesis de que los tres métodos entre sí son iguales estadísticamente, o lo que es lo mismo, no existe diferencia significativa entre ellos.

En la tabla 8 se describen los valores de t calculado, por medio de la ecuación (3), para comparar la viscosidad de cada uno de los métodos con la de los patrones.

El valor de t tabulado, con el 95% de confianza y para 7 grados de libertad, es de 1,9.

Teniendo en cuenta que el t calculado es mayor que el valor de t tabulado, para un ensayo de una sola cola, se acepta la hipótesis de que en todos los casos la viscosidad

Tabla 8. Valores de "t" calculados para comparar un método con un patrón

Método y Patrón	t calc
1 con P44	12,5
1 CON P108	13,0
2 CON P44	18,0
2 CON P108	18,7
3 CON P44	12,0
3 CON P108	12,4

de las suspensiones de las arcillas organofílicas preparadas provienen de una población con media superior a la de los patrones.

Es importante plantear el hecho de que aplicando el criterio de descarte de datos dudosos recomendado por Bauer (10), lo cual implica eliminar dos observaciones en el método 2 y una en el método 3, se llega exactamente a las mismas conclusiones obtenidas sin descartar ningún dato (4).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la química Inés Bernal de Ramirez y demás integrantes del proyecto de investigación de arcillas dentro del cual se desarrolló el presente trabajo.

Igualmente agradecen a las siguientes personas y entidades.

- Qca. Amanda de Yunda, Laboratorio Agrícola, Universidad Nacional.
- Qco. Germán Moreno, Laboratorio de Carbones, Universidad Nacional.
- Sr. Plinio Forero, Area de Química Analítica, Universidad Nacional.
- Qco. Fabio García, Laboratorio Químico Nacional, Ingeominas.
- Sr. Jairo Marulanda, Sección de Análisis Especiales, Instituto Geográfico Agustín Codazzi.
- Ing. Próspero Mora, Fábrica de pinturas Pincom Ltda.
- Qco. Carlos Cabiativa, Fábrica de pinturas Abanicolor.

BIBLIOGRAFIA

1. Deriberé M.; Esme A.; *La Bentonita. Las Arcillas Coloidales y sus usos.*; Aguilar S.A. Ediciones; Madrid, **1952**.
2. Nuñez, A. *Recursos Minerales de Colombia*; Publicaciones geológicas especiales de Ingeominas; Ed. Raul Angulo Carmona; Bogotá, Colombia, **1978**.
3. Hauser, Ernst A.; *Colloid Chemistry. Theoretical and Applied*; J. Alexander Ed.; Vol VII, Reinhold Publishing Corporation; New York, **1950**, pp 431-441.
4. Corredor, Y. *Obtención de una Arcilla Organofílica a partir de una Bentonita del Valle del Cauca*; Tesis de grado. Departamento de Química, Facultad de Ciencias, U. Nal., Bogotá, **1991**.
5. Thompson, Thomas. DE Pat 3, 309, 144; 3 de nov. 1983; C.A. 100 (1984) 9472w.
6. Tatum, John. WO Pat 8501, 946; 9 de mayo 1985; C.A. 103 (1985) 197455b.
7. Iliuta, Ion. RO Pat 77,592; 30 de Oct. 1981; C.A. 100 (1984) 9471v.
8. Bauer, N. *Physical Methods of Organic Chemistry*; A. Weissberger Ed. Interscience Publishers; New York, **1959**, p. 179.
9. Calzada, J. *Metodos Estadísticos para la Investigación*; Ed. Sesator, 2a ed. Lima **1964**, pp 106-109, 124-128.
10. Bauer, E. L. *Manual de Estadística para Químicos*, Ed Alhambra, Madrid, **1974**.
11. Misra, G. C. *Indian J. Technol.* **1985**, 23, 190.
12. Arciniegas, H.; Urrego G. *Caracterización Química y Mineralógica de un Yacimiento Arcilloso de Moniquira*; Tesis de grado, Dpto de química, Facultad de Ciencias, U. Nal., Bogotá, **1983**.
13. Mora, P. Comunicación personal, Fábrica de Pinturas Pincom Ltda.
14. Alfred, N. Martin; *Principios de Fisicoquímica para Farmacia y Biología*; Ed. Alhambra, Madrid, **1967**; pp 670-671.
15. Segur, J. B. and Oberstar H. E. *Industrial and Engineering Chemistry*; **1951**, 43, 2117.