

Caracterización de bentonitas y zeolitas sin tratamiento como refuerzo en materiales compuestos de matriz polimérica

Characterization of untreated zeolites and bentonites as reinforcement in polymer matrix composites

Francisco-Jesús Mondelo-García^I, Liaqat-Alí-Shah^{II}, Francisco Jesús-Almeida^{III}, José-Luis Valín-Rivera^{IV}, María-Grasa da Silva-Valenzuela^{IV}, Francisco-Rolando Valenzuela-Díaz^{IV}, Yosvani Guerra-Silva^V, Frank Pérez-Rodríguez^{VI}

I. Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría. Facultad de Ingeniería Mecánica. La Habana. Cuba
Correo electrónico: mondelo@mecanica.cujae.edu.cu fmondelogarcia@gmail.com

II. Universidad de Peshawar, Pakistán

III. Universidad Presbiteriana Mackenzie de Sao Paulo. Sao Paulo. Brasil

IV. Universidad de Sao Paulo. Sao Paulo. Brasil

V. Empresa Cubana de Aviación Civil. La Habana. Cuba

VI. Centro de Ingeniería y Proyectos de Alta Tecnología para la Industria Biofarmacéutica. La Habana. Cuba

Recibido: 4 de octubre de 2013

1 de diciembre de 2013

Resumen

Las bentonitas con microestructuras compuestas de placas silicio aluminosas. Se logró el objetivo de caracterizar las bentonitas sódicas de Wyoming, USA, Patagonia de Argentina, nordeste de Brasil, así como las bentonitas policatiónicas de Brasil, la cálcica activada con sodio y zeolita de Cuba no organofilizadas para emplearlas como refuerzo en materiales compuestos de matriz polimérica. Estos materiales se evaluaron usando técnicas físico-químicas como fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, humedad, capacidad de intercambio catiónico, absorción e hinchabilidad en diluyente acuoso. Los resultados confirmaron rangos variables de intercambio catiónico, hinchamiento y absorción en agua entre las bentonitas analizadas, debido a su naturaleza química estructural en hidratación, logrando mayores valores las sódicas, luego la cálcica activada y con menor valor las policatiónicas, pero permiten usarlas como carga en polímeros.

Palabras claves: bentonita, zeolita, matriz polimérica, organofilizada, materiales compuestos.

Abstract

Bentonites with aluminous silicon microstructure composed of plates. The work accomplished to characterize the sodium bentonites in Wyoming USA, Patagonia Argentina, Northeast Brazil and the Brazilian polycationic bentonites, calcium-activated sodium zeolite from Cuba without organic modification not organophilized to employ as reinforcing in composite materials of polymer matrix. These materials were evaluated for physical and chemical assay techniques such as X-ray fluorescence, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, moisture, cation exchange capacity, absorption and swelling aqueous diluent. The results confirmed variables ranges of cationic exchange, swelling and water absorption from the bentonites tested, due to its chemical-structural hydration, achieving higher values nature the sodium, and then activated with calcium polycationic lower value, but permitting use as charge in polymers.

Key words: bentonite, zeolite, polymer matrix, organophilized, composite materials.

Introducción

Los minerales arcillosos como las bentonitas y hasta las zeolitas, se emplean como materiales industriales desde tiempos inmemorables en forma particulada, hoy siguen usándose en diversas actividades socioeconómicas, como materiales constructivos, cementos, procesos metalúrgicos, refractarios-cerámicos, fármacos, fitosanitarios, hasta en la nanotecnología y como carga de refuerzo en materiales compuestos de matriz polimérica [1, 2]. Para que estos materiales puedan utilizarse, precisan de una caracterización antes de tratarlos por cualquier proceso. Entre las evaluaciones desarrolladas sobre bentonitas y zeolitas modificadas o no, tomando en cuenta las experiencias y la bibliografía existente sobre el tema, para conocer la naturaleza, propiedades y comportamiento de trabajo de las bentonitas y las zeolitas, se usaron técnicas de ensayo como la fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), capacidad de intercambio catiónico (CIC), así como la humedad, absorción e hinchabilidad en agua de las muestras [3-5]. Estos ensayos han sido referenciados por diversos autores, que han utilizado estas técnicas por las posibles ventajas y posibilidades de información, que reportan sus resultados, para realizar el análisis a las bentonitas [6-8].

La capacidad de las bentonitas y zeolitas al ser introducidas a gran escala en diversas aplicaciones, cambia en dependencia de los resultados variables en cada tipo de bentonita ensayada, determinando su eficacia o su limitante al ser utilizada, como son la estructura, naturaleza del material, condiciones de preparación y el propio proceso desarrollado. Por tanto la naturaleza de las bentonitas o cualquier mineral arcilloso entonces define, su uso sin tratar o modificadas, incluso como carga de refuerzo en materiales poliméricos, para obtener materiales compuestos con esta matriz [9-11].

Se concluye que es esencial y beneficiosa, la caracterización previa de las bentonitas y/o zeolitas, para obtener un criterio de su efectivo potencial de explotación definitiva en servicio. El objetivo centra su trabajo en caracterizar las muestras de diversos materiales arcillosos (bentonitas) y zeolitas nacionales y extranjeros, cuyas muestras serán ensayadas y analizadas por las técnicas de ensayo físico químico, estructural y/o práctico sin tratamiento, antes nombradas y será referencia para posibilitar el posterior proceso uso sin modificación de las mismas. La hipótesis es definir si los resultados de los ensayos analizados sobre las bentonitas y zeolitas, permiten caracterizarlas positivamente, entonces podrán ser introducidas como refuerzos sin tratar a la matriz del polímero, para fabricar materiales compuestos.

Métodos y Materiales

Los minerales de bentonitas y la zeolita utilizados para desarrollar los ensayos y/o experimentos, que permiten caracterizarlos sin tratamiento, se describen a continuación con su procedencia:

- Bentonita cálcica (Ca) activada con sales cloruradas de sodio de agua de mar, procedente del yacimiento "Managua", Región Occidental de Cuba. Bentonita bicatiónica procesada industrialmente por el grupo empresarial Geominsal del MINBAS. Secado a polvo fino micrométrico y embolsado, se denomina como la muestra - BeCaNaCuST1 o BeCaCuST1.
- Bentonita policatiónica natural, procedente del yacimiento "Verde-Lodo, Lages", en la Región Boa Vista en el Estado Paraíba (PB) de Brasil. Bentonita sin procesado industrial, de polvo fino micronizado, se denomina como la muestra - BePoVLBrST1.
- Bentonita sódica (Na) natural, procedente del yacimiento en la Región Boa Vista, Nordeste del país, Estado Paraíba (PB) de Brasil. Bentonita monocatiónica con procesado industrial por Empresa Bentonisa, Unión Nordeste de PB, secada a polvo micrométrico y envasado en sacos multicapas, se denomina como la muestra - BeNaBrST3.
- Bentonita sódica (Na) natural sin activado Norteamericana, yacimiento de Wyoming. Bentonita monocatiónica de sodio, procesado industrial, sin activación con sodio, como polvo fino micronizado envasado en bolsa plástica, se denomina como la muestra - BeNaEuST1.
- Bentonita sódica natural, procedente de la Región volcánica sureña en la Patagonia de Argentina. Bentonita monocatiónica sin procesado industrial y sin activación. Polvo fino micronizado y envasada en bolsas plásticas, se denomina como la muestra - BeNaArST1.
- Bentonita policatiónica natural, procedente del yacimiento "Verde-Claro", en la Región Boa Vista, Nordeste del país, Estado Paraíba (PB) de Brasil. Bentonita sin procesado industrial, de polvo fino micronizado, se denomina como la muestra - BePoVCBrST2.

- Zeolita natural Clinoptilolítica-morderítica, procedente del yacimiento “Santa Teresa”, en la Región Occidental de Cuba, procesado industrialmente por empresas de Geominsal a polvo seco fino micrométrico y embolsado en sacos multicapas, se denomina como la muestra - ZeCMCuST1.
- Zeolita, proviene de lugar desconocido, es importada por Brasil, a través de la empresa Celta SA, es procesada industrialmente a polvo micronizado, embolsada en sacos multicapas, se denomina como la muestra - ZN#200P120.

El total de los materiales antes descritos fueron usados sin tratar, previo o posterior a cada ensayo, así como el 100 % de la población de sus muestras se prepararon, siendo secadas en estufa eléctrica de cámara con escala entre 0-100°C. Además fueron pesadas en una balanza electrónica calibrada de pesaje con rango entre 0,5-2kg y un error por muestra pesada entre 0,050-0,005g. En los ensayos de hinchamiento y absorción se emplearon cronómetros digitales, para medir con precisión el tiempo de exposición de las muestras ensayadas en el medio acuoso.

Ensayos realizados

Las muestras de cada material empleadas en la realización de los ensayos mencionados, cumplieron con las condiciones necesarias en su preparación, para confirmar la naturaleza química, estructural y física de las bentonitas y/o zeolitas analizadas, tomando en cuenta el tipo de catión, residuales e impurezas y la microestructura básica del mineral como la distancia basal (d001) fundamental, que define a las bentonitas esmécticas de tipo sódica, cálcica activada, las policatiónicas y el componente base en las zeolitas.

Los ensayos realizados a todos los materiales antes descritos incluyeron: Fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB), capacidad de intercambio catiónico (CIC), humedad, capacidad de hinchamiento y absorción.

Ensayo de fluorescencia de rayos X (FRX)

El equipo utilizado en la evaluación por FRX fue el espectrómetro de acción avanzada TBL versión 2010 con modelo-marca PANalytical. El dispositivo de evaluación por FRX, para las pérdidas por fusión y/o al fuego (PF) se efectuó a 1050 °C por 1h.

Ensayo de difracción de rayos X (DRX)

El equipo usado para los ensayos por DRX es un difractómetro sistema Multipropósito D8 Advance, Bruke automatizado (Alemania) y acoplado a computadora con programa de análisis comparable de resultados con atlas de datos. El material de ánodo es Cu, relación Ratio K-Alpha2/K-Alpha1=0,5. Polichromator used, Generator voltage 40 v, Goniometer=PW3050/60 (Theta/Theta) y medición entre 1-90 grados. Las muestras apisonadas en los porta-objetivos para el ensayo, pesan entre 0,5-2 g.

Ensayo de microscopia electrónica de barrido (MEB)

En el ensayo de microscopia electrónica de barrido (MEB) se empleó el dispositivo tipo JEOL con modelo JSM 6510 SEM versión 2011. Las bentonitas y zeolitas sin tratar, secas y pesadas entre 2-5 g se analizaron a grandes aumentos.

Ensayo de Capacidad de intercambio catiónico (CIC)

El ensayo de CIC usó las muestras preparadas, previamente tratadas con el reactivo acetato de amonio 3 M y pH 7, usando un Erlenmeyer de vidrio de 250 ml y barra cerámica magnética, agitándolo con un electro-agitador magnético y un dispositivo de sujeción por 12-24 h. La suspensión reposada por 24 h sedimenta la muestra, que se decanta de disolución residual, se lava, enjuaga y limpia, usando el alcohol etílico al 99-95 % de pureza y se separa con una centrifuga modelo Quimis con velocidad de 3500 rpm por 15 min. La muestra se seca en cristal de Petri o de reloj.

El material secado se pesó con 2-3 muestras cada una de 1,5 g, se introduce en un tubo de Kendall con agua destilada y reactivo de fenolftaleína diluida en alcohol al 1 %, luego le adicionan hidróxido de sodio en dilución al 50 % en agua destilada, fijándolo al equipo MARCONI, modelo S/N y versión del 2010. Otros materiales y medios usados fueron el ácido bórico concentrado al 4 % y el HCL 0,1 N de concentración, adicionados a un Erlenmeyer de 250ml y pipeta graduada y fija a un brazo metálico.

Ensayo de humedad

El ensayo de humedad usó utensilios como cucharas de metal inoxidable, cristales de Petri, pincel y las muestras pesadas a 5-10 g sin secar, evaluando la humedad por diferencia de masa de la muestra sin secar y secada entre 60-80 °C, con rangos de tiempo de secado variables. Un secado a mayor temperatura entre 80-110 °C, requiere menor tiempo.

Ensayos de hinchamiento y absorción

Los ensayos de hinchamiento y absorción se hicieron paralelos, tomando muestras secadas previamente sin tratar. Se usaron muestras secadas y pesadas de 2 g y 1 g respectivamente en los ensayos.

Capacidad de hinchamiento

Las muestras secadas, molidas como polvo fino y pesadas, se colocan en probetas de cristal graduadas, vertiéndoles 100 ml de agua destilada y echando 2 g de muestra, ensayándose en hinchamiento por el método Foster, (En disolvente orgánico usan 1 g de muestra por 30 ml de diluyente). Otros utensilios usados fueron: Pincel y paletas finas de acero inoxidable y de vidrio para agitar. Los pasos del ensayo por hinchamiento a bentonitas y zeolitas en agua son los siguientes:

- 1- Muestras identificadas, seleccionadas y preparadas para el pesaje.
- 2- Pesaje de muestras de 2g en balanza digital y colocada en cristal de reloj.
- 3- Diluyente acuoso colocado dentro de la probeta con embudo.
- 4- Herramientas o utensilios utilizados para introducir la muestra en probeta con diluyente y agitarla.
- 5- Sedimentado, reposo y mediciones periódicas de hinchamiento de la muestra en el tiempo (ml/2g).

Capacidad de absorción

En el ensayo de absorción se usaron los siguientes utensilios: un reservorio de vidrio de 10-8X10-8X4,5 cm, probetas de cristal graduadas a 100 ml de volumen, malla metálica N° 200 con abertura de orificio de 0,075 mm por norma ASTM. La muestra con 1 g se coloca dentro de la malla y se sumerge en baño de agua por 15 min, luego se extrae y se pesa, obteniendo los valores de absorción (g dil/g arcilla).

Resultados y Discusión

Los datos resultantes de los ensayos realizados, permitieron tabularlos y graficarlos, para analizarlos de forma comparativa. Entre los resultados obtenidos están los referidos al ensayo de composición química por FRX, realizados a bentonitas y zeolitas, que se observa en la tabla 1.

Tabla 1. Composiciones químicas de las muestras de ensayo no tratadas.

Muestra ensayada	Análisis químico (%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF
BeNaArST	61,2	18,4	4,86	< 0,1	2,58	1,84	3,08	0,48	0,53	0,14	6,21
BePoVLBrST	52,5	20,4	10,60	< 0,1	2,88	0,78	0,36	1,80	1,31	< 0,1	8,82
BePoVBrST	57,1	18,6	5,78	< 0,1	2,18	3,18	< 0,1	0,90	0,66	< 0,1	10,60
BeNaBrST	60,2	14,6	8,73	< 0,1	2,68	1,08	3,36	0,38	0,82	< 0,1	7,06
BeCaNaCuST	50,2	17,9	10,30	< 0,1	2,65	4,6	0,65	0,20	0,88	< 0,1	11,30
BeNaEuST	63,6	20,1	3,59	< 0,1	2,58	1,14	1,98	0,23	0,14	< 0,1	6,73
ZeCMCuST	62,6	10,1	2,62	< 0,1	1,32	6,65	2,58	1,28	0,40	< 0,1	11,50
ZN#200P102	63,9	12,2	2,34	0,02	1,05	3,52	1,37	2,07	0,31	0,05	10,60

Al analizar la tabla 1 por componentes la bentonita cálcica cubana activada-BeCaNaCuST, esta contiene apreciable porcentaje de CaO y MgO con pérdidas por fusión (PF) bastante altas, lo que denota el carácter de carbonato cálcico -magnésico de la misma, que se descomponen con el calor, dando considerables valores de PF. A la vez la bentonita cubana posee bajo porcentaje de K₂O y de Na₂O, por ser poco efectiva la activación, realizada sobre ella con sales cloruradas de sodio.

Las bentonitas policatiónicas brasileñas BePoVLBrST y BePoVBrST contienen proporciones bajas de óxidos alcalinos de Na, respecto a la cubana, pero algo mayores de K₂O, respecto a esta. No obstante los valores de Na₂O y K₂O son muy bajos respecto a las bentonitas sódicas. Las porciones de óxidos alcalinotérreos de CaO y MgO en ambas bentonitas policatiónicas son bastante cercanos a los valores de la cubana, al igual que sus PF de material.

Las bentonitas sódicas brasileña BeNaBrST como el resto de las bentonitas sódicas norteamericana-BeNaEuST y la argentina- BeNaArST poseen poca cantidad de CaO y apreciable de MgO, pero su PF es bastante menor que la cubana y las policatiónicas. En cambio las bentonitas sódicas todas poseen un elevado porcentaje de Na₂O, respecto a la cubana y las restantes, lo que confirma su carácter sódico.

El valor de óxidos ferrosos del tipo Fe₂O₃ crece en las bentonitas policatiónica VL, sódica brasileña y la cubana cálcica, definiendo su color más oscuro, respecto a las restantes bentonitas y las zeolitas con colores claros. En la zeolita importada el valor de los óxidos de CaO y Na₂O es la mitad de la cubana.

Las bentonitas brasileñas (todas), argentina, cubana y la zeolita cubana, tienen considerables valores de dióxido de titanio (TiO₂), mientras la bentonita natural Norteamericana es lo contrario. Todas las bentonitas poseen bajo nivel de K₂O, excepto las policatiónicas y las zeolitas.

Los resultados de los difractogramas obtenidos en los ensayos por DRX, se observan en la figura 1 para el grupo de bentonitas y en la figura 2 para las zeolitas no tratadas (no modificadas).

La figura 1 muestra en los difractogramas obtenidos un pico considerable y ancho con distancia o espaciado basal (d₀₀₁) de 12-15 Å, propios de las esmectitas-montmorillonita (bentonita), comprobable por ensayos de bentonitas etilen-glicoladas, teniendo fluctuaciones de sus picos, que confirman su naturaleza esmectítica. Además existen en todas las bentonitas residuales apreciables de cuarzo-cristobalita y arcilla. Los valores de d₀₀₁ entre 12-13 Å es característico a las bentonitas sódicas brasileira (f2), norteamericana (f1) y argentina (f6), mientras entre 15-15,5 Å, este valor se asocia con las bentonitas cálcica cubana (f5) y la policatiónicas VL brasileñas (f3) y la VC (f4).

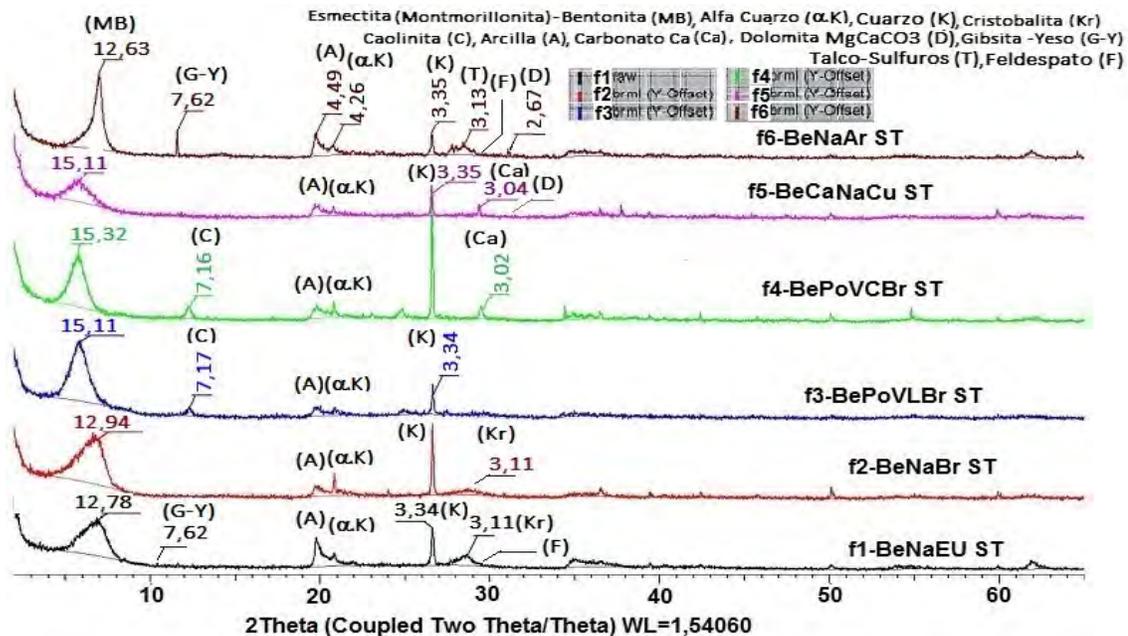


Fig. 1. Difractogramas con muestras F1-F6 de bentonitas no tratadas

Los difractogramas de las bentonitas cubana cálcica (f5) y la policatiónica VC (f4) presentan picos de apreciable intensidad de calcita (carbonato de calcio) y dolomita (carbonato combinado de Ca+Mg) respectivamente, mientras estos picos solo se observan poco intenso de dolomita y sin calcita para las bentonitas sódicas brasileña y la argentina (f6), que además confirma como en la norteamericana (f1) la presencia de picos de gipsita-yeso, talco y feldespato, teniendo pérdidas de fusión (PF) por FRX bajos. Solo las bentonitas policatiónicas presentan residuales de caolín del total de muestras.

En la figura 2 el difractograma de la zeolita cubana (f7), tiene el pico característico intenso de clinoptilolita-sódica (Na), con otro pico menos intenso y repetitivo de morderita e impurezas residuales de cuarzo. Mientras la muestra de la zeolita importada (f8) tiene un pico intenso y característico de morderita, con otro pico menos intenso y repetitivo de clinoptilolita - Na, sin impurezas de cuarzo. Ambas zeolitas tienen considerable porcentaje de Na-Ca en su composición y estructura, que confirman sus ensayos de DRX. Por tanto la Zeolita cubana es de carácter clinoptilolítico-Na con morderita y la importada es de carácter Morderítico con clinoptilolita-Na.

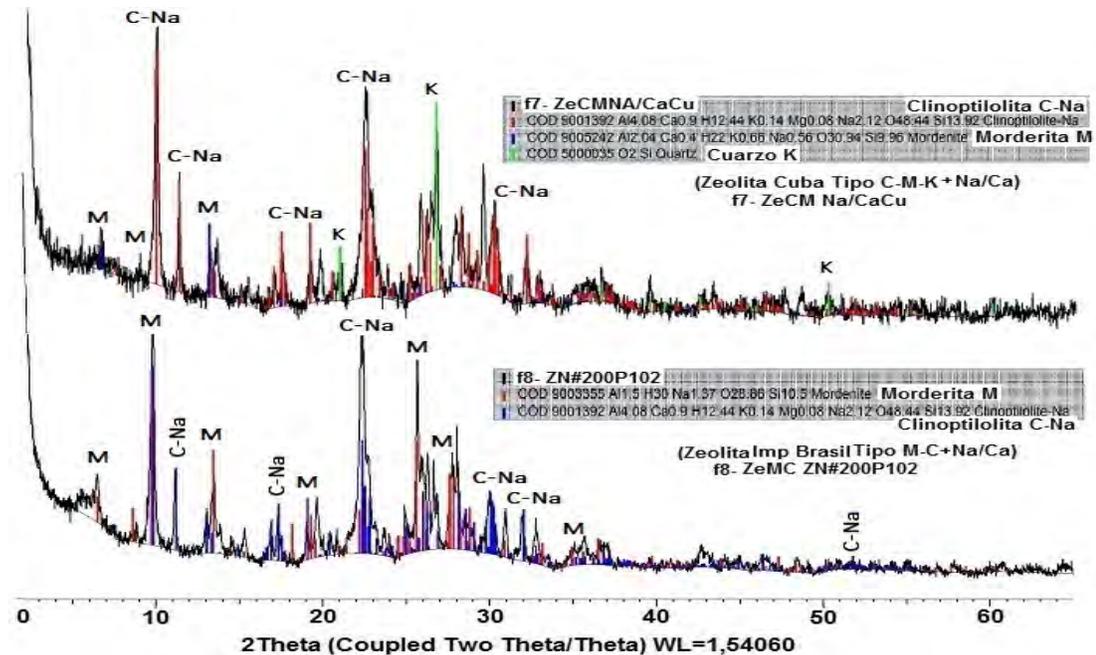


Fig. 2. Difractogramas con muestras F7-F8 de zeolitas no tratadas

Los resultados obtenidos por MEB de las diversas muestras de bentonitas y zeolitas no tratadas son mostrados en las figuras 3 a la 7.

Los resultados por MEB en las muestras de bentonitas policatiónicas VL, VC brasileñas respectivamente (ver Fig. 3a, 3b), la cálcica cubana (ver Fig. 5a), las sódicas argentina, brasileña y norteamericana (ver Fig. 4a, 4b y 5b), la zeolita del occidente de Cuba, figura 6, identifican claramente las características de mineral esmectítico en capas o lamelas, con cavidades (galerías) entre capas discontinuas para sus unidades básicas estructurales, cuya separación visible es propia del grupo esmectítico 2:1, incluyendo las montmorillonitas (bentonitas). Las fotos de las muestras de bentonitas sódicas poseen aumentos más apreciables de separación entre lamelas (placas) de las capas, que las fotos de la bentonita cálcica cubana y las policatiónicas, donde estas separaciones disminuyen entre placas o láminas.

El ensayo de MEB con análisis por EDS comprueba que la esmectita de la bentonita cubana contiene un 56,24 % máximo de SiO₂ y 22,58 % Al₂O₃, siendo arcilla montmorillonítica (Bentonita), siendo un mineral esmectítico (bentonita). Además posee 7% de cuarzo confirmado por DRX y FRX.

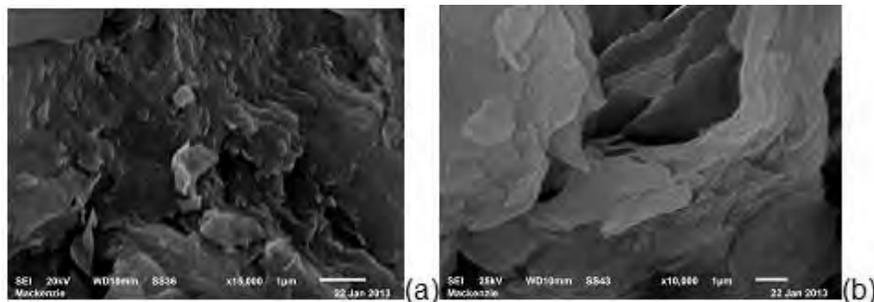


Fig. 3. Muestra de bentonita policatiónica VL (a) 15000x y VC Brasil (b) 10000x con resultado de MEB

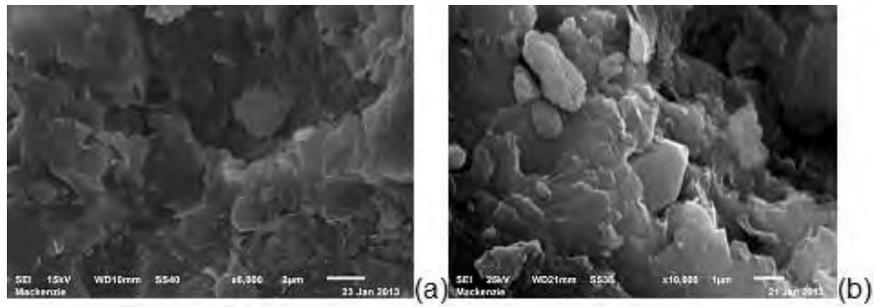


Fig. 4. Muestra de bentonita sódica Argentina (a) 6000x y Nordeste Brasil (b) 10000x con MEB

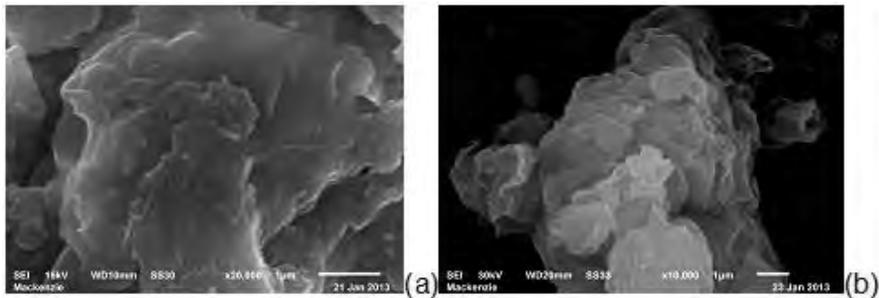


Fig. 5. Muestra de bentonita cálcica activada Cuba (a) 20000x y sódica EUA (b) 10000x con MEB

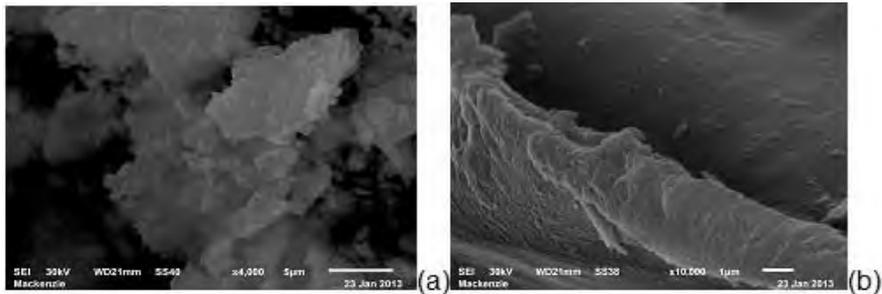


Fig. 6. Muestra de Zeolita del occidente de Cuba (a) 4000x y (b)10000x con resultado de MEB

En las zeolitas, la estructura es de canales muy finos y en mayor aumento se pueden observar estos canales casi tubulares continuos o discontinuos, mucho más visible en la figura 6 de muestra de zeolita cubana, que la otra zeolita importada vista en la figura 7.

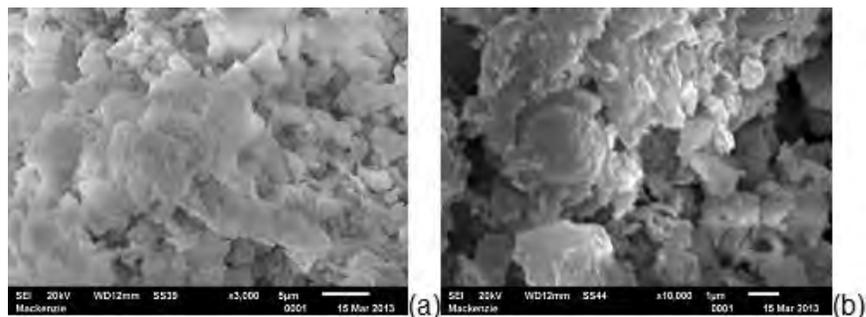


Fig. 7. Muestra de Zeolita (ZN#200P102) (a, b) 3000x y 10000x con resultado de MEB

Los resultados de MEB y análisis por EDS para la zeolita cubana brindó una composición química promedio mínimo de los siguientes componentes: Clinoptilolite-Na – 82,6 % [(Na, K, Ca)₅ Al₆ Si₃₀ O₇₂, 18 H₂ O], Mordenite – 9,5 % [(Na₂, Ca, K₂) Al₂ Si₁₀ O₂₄, 7 H₂ O] y Quartz – 8,1 % [Si O₂].

Los ensayos por MEB y análisis de EDS reafirman los resultados revelados de FRX-DRX, que corresponden a cada tipo de bentonita y zeolita analizado, cuyos tamaños de partículas están a escala micrométrica sin tratamiento, confirmados por los grandes aumentos usados.

Los resultados obtenidos de CIC son mostrados en la tabla 2 y se grafican en la figura 8.

Al comparar los valores obtenidos de CIC de la tabla 2, entre las diversas bentonitas sódicas ensayadas de Argentina, Brasil y EUA, se observa que estas poseen los rangos mayores de actividad catiónica entre 82-88 meq/100 g, mientras le sigue con un rango algo menor la cálcica activada con Na entre 80-81 meq/100 g y las de menor rango de CIC lo poseen las bentonitas policatiónicas VL-VC entre 71-74 meq/100 g (ver Fig. 8). Por tanto las bentonitas sódicas y las cálcicas activadas con sodio están más alejadas del límite mínimo de referencia internacional entre 60-150 meq/100 g, mientras las policatiónicas se muestran más cercanas al límite inferior establecido para minerales arcillosos [2-4].

Tabla 2. Valores de intercambio catiónico CIC de minerales arcillosos y zeolita

Bentonita Na EUA	87-88
Bentonita Na Argentina	82-84
Bentonita Policatiónica VL Brasil	73-74
Bentonita Na Brasil	84-86
Bentonita Policatiónica VC Brasil	71-72
Zeolita C-M Cubana	191-194
Zeolita M-C ZN#200P102	185-191

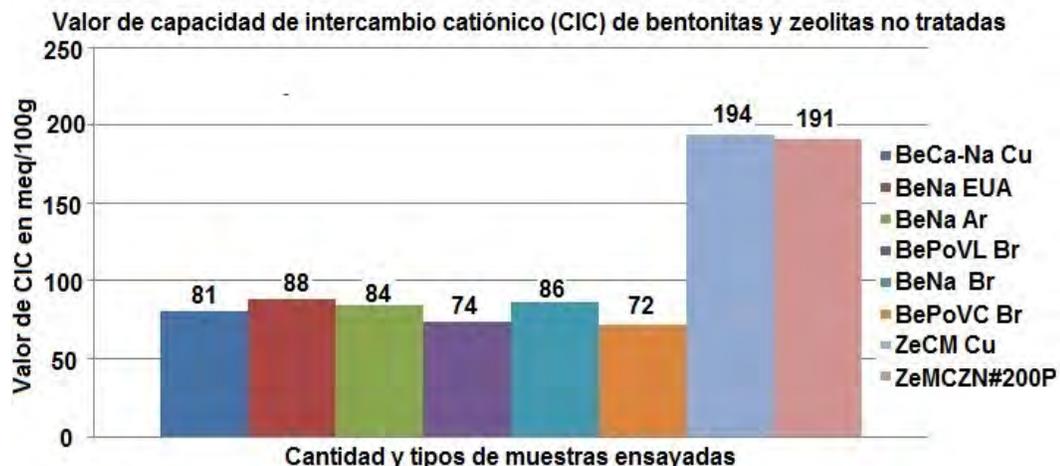


Fig. 8. Valores comparados de CTC por material en limpieza por centrifugado

Las zeolitas ensayadas tanto cubana como importada muestran valores mayores y duplicados de CIC, respecto a los de bentonitas, con diversa naturaleza catiónica, estando entre 185-194 meq/100 g. El valor menor lo tiene la zeolita importada entre 185-191 meq/100 g, mientras la cubana presenta el mayor valor entre 191-194 meq/100 g, (ver Fig. 8). Los rangos de las zeolitas analizadas se mueven dentro del límite de referencia internacional entre 160-230 meq/100 g [2-4].

Los resultados obtenidos de humedad residual se observan en la tabla 3 y al graficarlos en la figura 9, muestran en sus análisis rangos de humedad residual para las bentonitas y zeolitas entre 3-4 h, 7-8 h y 24-48 h, donde los valores van en aumento, estables y sin fluctuación. El rango entre 4-8 h puede tomarse para datos finales rápidos de referencia, para analizar la humedad residual (ver Fig. 9).

Entre 24-48 h el comportamiento de la humedad es algo más creciente pero estable como el rango entre 4-8 h, permitiendo tomarlo también como datos de referencia a largo plazo, para su análisis. Encima del rango entre 24-48 h no debe analizarse la humedad, debido a sus valores fluctuantes (ver Fig. 9).

Los mayores valores de humedad lo tienen las bentonitas sódicas (Na) argentina BeNaArST, la brasileña del Nordeste BeNaBrST y le sigue por último con el menor porcentaje la bentonita norteamericana BeNaEuST, rivalizando con la policatiónica VC BePoVcBrST, la cálcica cubana activada BeCaNaCuScT y la policatiónica VL BePoVLBrST.

Tabla 3. Humedad de bentonitas y zeolita no tratados, con secado en estufas a 60 °C

Muestras de bentonitas	Valores de humedades residual en el tiempo en (h) y calculada en (%)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	24	48	72	
BeNaArST	1,49	2,07	2,26	2,37	2,41	2,44	2,51	2,99	2,72	2,98	2,76	
BePoVLBrST	1,39	1,71	1,73	1,76	1,73	1,69	1,63	1,57	1,68	1,73	1,78	
BePoVcBrST	1,87	1,93	2,01	2,11	2,01	1,94	1,90	1,89	2,13	2,09	2,07	
BeNaBrST	1,33	1,79	1,92	1,97	2,01	1,99	2,04	2,01	2,11	2,22	2,03	
BeCaNaCuST	1,45	1,76	1,77	1,78	1,72	1,65	1,57	1,50	1,63	1,76	1,85	
BeNaEuST	1,12	1,49	1,61	1,65	1,68	1,66	1,69	1,67	1,81	1,85	1,74	
ZeCMCuST	0,38	0,51	0,56	0,57	0,58	0,48	0,43	0,59	0,72	0,66	0,55	
ZN#200P102	0,36	0,50	0,53	0,55	0,56	0,46	0,40	0,57	0,69	0,64	0,53	

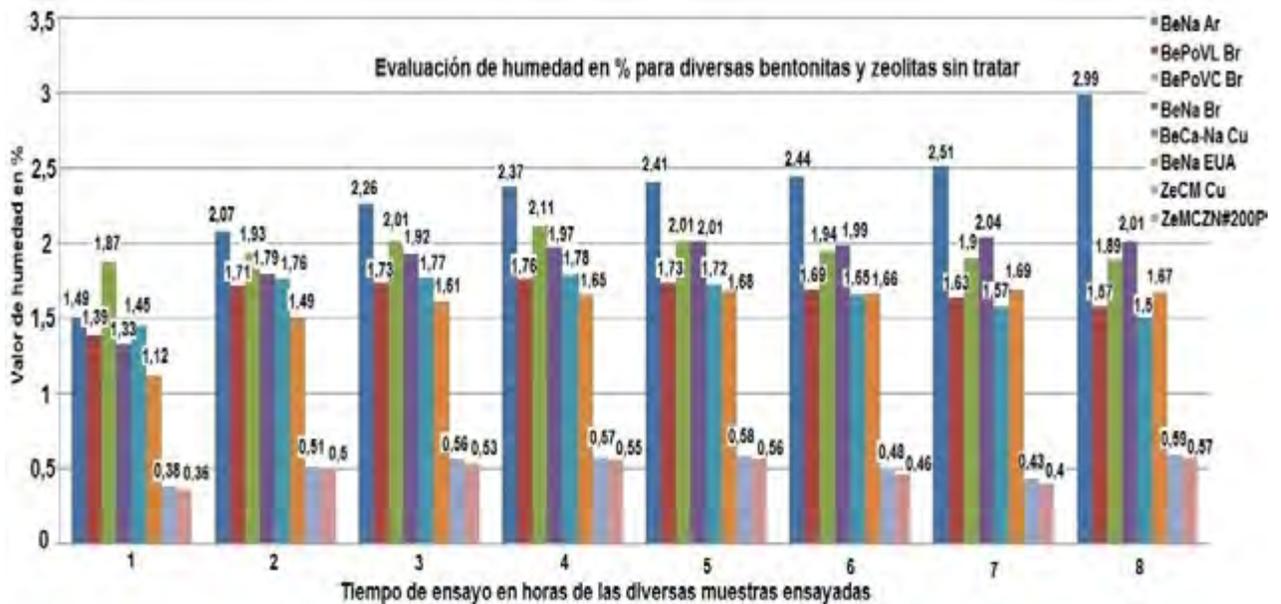


Fig. 9. Valores comparativos de humedades ensayadas en diversas bentonitas no tratadas

Tabla 4. Valores de Hinchamiento y absorción con diluyente acuoso de materiales no tratados

Materiales ensayados	Hinchamiento (ml / 2g)	Absorción (g / g)
Bentonita- BeCaNaCuST	8	3,52
Bentonita- BePoVLBrST	5	2,48
Bentonita- BePoVcBrST	4	1,91
Bentonita- BeNaEUST	28	12,20
Bentonita- BeNaArST	16	6,84
Bentonita- BeNaBrST	26	6,29
Zeolita- ZeCMCuST	3	1,24
Zeolita- ZN#200P102	~3	1,19



Fig. 10. Valores de hinchamiento en agua destilada en bentonitas y zeolitas no tratadas

La absorción en agua (ver Fig. 11), muestra los mayores valores en la bentonita sódica de EUA, le siguen la sódica Argentina y de Brasil, luego sigue en orden decreciente la bentonita cubana cálcica activada, las policatiónicas VL y VC brasileñas y con la menor absorción las zeolitas. Los valores de absorción son directamente proporcionales a los valores de hinchamiento con estos materiales.

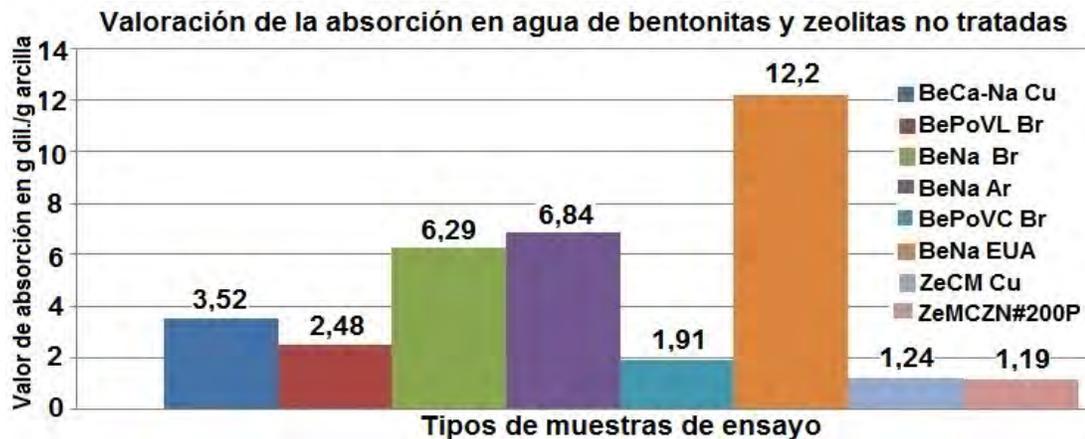


Fig.11. Valores de absorción con agua destilada de bentonitas y zeolitas no tratadas

El efecto variable de hinchamiento y absorción entre las bentonitas se asocia a las variaciones en su estructura molecular y catiónica por el ión de intercambio predominante, como es el Na en las bentonitas sódicas (Brasil, Argentina y EUA), tiene mayor capacidad catiónica que el Ca.

Esto promueve una hidratación mayor en la bentonita sódica, facilita la separación del catión de Na (por menor radio y masa atómica que el Ca), propicia mayor aumento entre los espacios o distancias basales (d_{001}), es decir crece la separación entre las placas y cavidades de las capas del mineral, respecto al ion de Ca, limitando su efecto en la bentonita cálcica y reafirma el efecto químico y catiónico del Na [1, 2]

Esto se confirma por tenerse mayores valores de hinchamiento y absorción de la bentonita sódica con cationes Na, respecto a la cálcica (Ca) cubana con activado insuficiente. Si la bentonita cubana se activa bien con Na, es decir aumenta el valor de Na_2O , el efecto de hidratación puede aumentar más.

Los valores superiores de hinchamiento y absorción de la bentonita sódica (Na) e incluso la Ca activada, respecto a las policatiónicas, se debe a tener estas últimas más cationes predominantes alcalinotérreos e impurezas como el caolín.

Las montmorillonitas (bentonitas) y las zeolitas caracterizadas y evaluadas poseen condiciones químico-físicas favorables, para emplearse sin modificación, no obstante las bentonitas brindan variables pero apreciables valores de hinchamiento y absorción en agua, siendo semejantes a los resultados de otros autores y deben aumentar al ser modificadas por organofilizado [3-5].

Conclusiones

Los análisis químico-físicos, estructural y de naturaleza catiónica a bentonitas y zeolitas determinan su comportamiento efectivo de interrelación con la humedad, el hinchamiento y la absorción.

El ensayo de CIC entre las bentonitas y zeolitas sin tratar, muestran un efecto inversamente proporcional de valores, respecto a los ensayos de humedad, hinchamiento y absorción entre ellas.

Las bentonitas sódicas y las cálcicas presentan mayores valores de hinchamiento e absorción en agua respecto a las policatiónicas y esta diferencia crece con respecto a las zeolitas.

Tanto las bentonitas como las zeolitas caracterizadas como polvos micrométricos tienen las condiciones adecuadas, para usarse sin modificar como refuerzo en materiales compuestos de matriz polimérica

Agradecimientos

Se agradece a la Coordinación de Perfeccionamiento de Estudios Superiores (CAPES), al personal técnico de la Escuela Politécnica de la Universidad de Sao Paulo (EP-USP), al laboratorio de Materiales particulados Solidos no Metálicos (LMPSol) de la Universidad de Sao Paulo y al Dpto. de Ensayos de la Universidad Mackenzie SP por la colaboración prestada en la preparación y realización de los ensayos.

Referencias

1. Mondelo García, F., Valín Rivera, J.L., *et al.* Caracterización de bentonita cálcica cubana activada con carbonato de sodio y procesada para fundamentar su transformación en material organofílico. En: *X Congresso Ibero-Americano em Engenharia Mecânica (CIBEM-10)*. Porto, Portugal, 2011. Actas do Congresso. Dep. Legal: 332096/11. ISBN: 978-989-96276-2-8.
2. Paival, L.B., Morales, A.R., *et al.* ``Argilas organofílicas: Características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização``. *Cerâmica. Print version*. 2008; vol. 54, p. 213-226. ISSN 0366-6913.
3. Paival, L. B., Morales, A. R. ``Organophilic bentonites based on argentinean and Brazilian bentonites. Part 1: influence of intrinsic properties of sodium bentonites on the final properties of organophilic bentonites prepared by solid-liquid and semisolid reactions``. *Brazilian Journal of Chemical Engineering. Braz. J. Chem. Eng. Print version*. 2012, vol. 29, n°3. P. 525-536, July-Sept. ISSN 0104-6632.
4. Wittee, L. C., Penha, F.G. ``Síntese e caracterização de argilas organofílicas contendo diferentes teores do surfactante catiónico brometo de hexadeciltrimetilamônio``. *Quim. Nova. Print version*. 2011, vol. 34, n°7, p. 1152-1156. ISSN 0100-4042.
5. Barbosa, R., Araújo, E.M., *et al.* ``Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional``. *Cerâmica. Print version*. 2006; vol. 52, n° 324, p. 264-268. ISSN 0366-6913.
6. Pereira, K.O., Hanna, R.A., *et al.* ``Brazilian Organoclays as Nanostructured Sorbents of Petroleum-Derived Hydrocarbons``. *Materials Research*. 2005, vol. 8, n°1, p. 77-80. ISSN 1516-1439.
7. Gomes, V.D., Visconte, L.Y., *et al.* ``Organophilization process of Brazilian vermiculite with cetyltrimethyl ammonium chloride``. *Cerâmica 2010, vol. 56, p. 44-48*. ISSN 0366-6913.
8. Zhu, J., Zhu, L., *et al.* ``Microstructure of Organobentonites in water and the effect on the Uptake of Organic Compounds``. *Clays and Clay Minerals*. 2008, vol. 56, n° 2, p. 144-154. ISSN 0098-604.
9. Leite, A.D., Araujo, E.M., *et al.* ``Structure and mechanical properties of polyamide 6/Brazilian clay nanocomposite``. *Materials Research*. 2009, vol. 12, n°2, p.165-168. ISSN 1516-1439.
10. Šljivić, M., Smičiklas, I., *et al.* ``Comparative study of Cu₂₊ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia``. *Applied Clay Science*. 2009, vol. 43, p. 33-40. ISSN 1691-317
11. Ayari, F., Srasra, E., *et al.* ``Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent``. *Desalination*. 2005, vol. 185, p. 391-397. ISSN 0119-164.