



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

***CARACTERIZACIÓN, SELECCIÓN Y MODIFICACIÓN
QUÍMICA DE MONTMORILLONITAS MEXICANAS Y SU
APLICACIÓN EN UN MATERIAL NANOCOMPUESTO
RETARDANTE A LA FLAMA.***

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

Guadalupe Chamorro Cruz



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX.

2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

VOCAL: Dr. José Martín Enrique Carreto Cortés

SECRETARIO: Dr. Alfredo Maciel Cerda

1er. SUPLENTE: Dr. Gustavo Adolfo Zelada Guillén

2° SUPLENTE: Dr. Rene González Albarrán

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Instituto de Investigaciones en Materiales.

Departamento de Reología y Mecánica de Materiales.

Laboratorio C-202, Edificio C.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Alfredo Maciel Cerda

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en C. María Patricia Girón García

SUSTENTANTE:

Guadalupe Chamorro Cruz

Agradecimientos

A la facultad que me brindo todos los recursos suficientes para poder llevar a cabo mi carrera profesional y todas las facilidades que me pudo proporcionar cuando las necesitaba y por seguir esos excelentes profesionistas en docencia que tanto nos enseñaron y entregaron en cada una de sus clases.

A la UNAM que es mi alma mater y que me ha dado la oportunidad de desarrollarme profesionalmente y en varios ámbitos de mi vida, ofreciéndome una educación integral, formándome desde que estaba en la preparatoria. Por esto y más le agradezco a mi querida UNAM que siempre estará en mi corazón.

A la facultad por ser el recinto testigo de muchos de mis fracasos y logros. Dentro de sus aulas me forjé para poder llevar a cabo mi vida profesional.

A mis profesores que pacientemente cumplían su noble labor enseñarnos incluso en los momentos en que veíamos todo perdido y agradezco sus duras lecciones que constituyeron parte de mi formación profesional y tuvieron una gran importancia para elegir mi vocación como lo son el Prof. Alejandro Del Valle, Prof. José Martín Panting Magaña, Prof. Carlos Álvarez Maciel, Dr. Benjamín Ruíz Loyola. A los profesores del laboratorio de ideas emprendedoras por darme otra visión sobre los alcances de mi carrera, capacidades y vida al dar una clase tan trascendental e innovadora para los alumnos de la UNAM, Dr. Rolando Javier Bernal Pérez, I.Q. Roger, Lic. Claudia, Lic. Armando y demás colaboradores, así como a la red de incubadoras del Sistema InnovaUNAM.

A los profesores y colegas que me recibieron con los brazos abiertos para realizar mi servicio social y trabajo de investigación en el laboratorio de química ambiental, al Dr. Alfonso Durán Moreno, a la Biól. Nora Salinas, al Dr. Gonzalo Cuauhtémoc López Ojeda.

Quiero hacer una mención especial al Dr. Alfredo Maciel Cerda quien con su labor y conocimientos ha fungido como mentor, amigo y un ejemplo a seguir en mi vida

profesional, gracias por la paciencia y las enseñanzas que ha logrado transmitirme en todo este tiempo.

A las personas que nos recibieron amablemente en sus instalaciones para hacer esto posible, en las minas de Cuencamé Durango, al Sr. Guido Calderón, al Q. Abraham Hernández de la empresa ASN, al presidente ejidal.

A todos los profesores que hicieron posible este trabajo, les agradezco por todos sus aportes para llevar a cabo este proyecto: A la Dra. Patricia Girón García por su guía y aportación con sus conocimientos en arcillas. Al Dr. Vera por su apoyo en el uso de equipos e instalaciones necesarios para llevar a cabo la experimentación del proyecto. Al Dr. Carlos David Ramos Vilchis por guiarme en el uso y apoyarme en el funcionamiento de equipos. A la Dra. Adriana Tejeda Román por realizar los análisis de difracción de rayos X de polvos. A la M. en C. Francisca García López por efectuar el análisis elemental por medio de fluorescencia de rayos X. A la Ing. Karla Eriseth Reyes Morales por los análisis térmicos realizados. Al M. en C. Eliecer Martínez por los análisis de la prueba de resistencia al impacto.

Por mi raza hablará el espíritu.

Dedicatoria

Este nuevo logro en mi vida va dedicado principalmente a mi madre quien día con día creyó en mí y me animaba a superarme en cada oportunidad que tenía desde que nací, y no solo lo hacía con palabras, sino también con el ejemplo de su sólida perseverancia de trabajar a diario dando lo mejor de sí y cumpliendo sus retos. Este logro no es solo mío, también es tuyo, porque sé bien que sin tu apoyo esto hubiera sido más difícil de lograr, y te lo agradeceré por siempre.

A mi padre porque, aunque no fuera posible que estuviera presente físicamente siempre lo estuvo en mi corazón para darme la fuerza para seguir con mis sueños y dárselos como ofrenda de agradecimiento a su memoria, gracias.

A mi hermana Andrea por ser mi compañía la mayor parte de mi vida y darme siempre otra visión de la vida con pláticas interminables, discusiones, hasta peleas pero siempre sabiendo que más que hermanas somos las mejores amigas, y quiero que sepas que siempre estaré ahí para tí.

A mi hermanita Paola y a mi primita Fany, por ser esos tiernos seres que tanto quiero y que veo crecer día con día desde que nacieron y que sé que siempre seguirán creciendo en todos sus aspectos de la vida. Gracias por aguantarme con mi humor en mis momentos más atareados de la carrera.

A mi tía Isabel por todo el amor y cariño que siempre me ha brindado durante toda mi vida y que nunca terminaré de agradecerle toda la felicidad y luz que ha traído a mi vida.

Al coro y al director Óscar Herrera de la facultad de química y de ingeniería por darme la oportunidad de ser una de sus integrantes y poder compartir grandiosos momentos a sus lados y hacerme mejorar como persona.

Al departamento de asuntos regulatorios de la empresa Medical Center a Q.B.P. Rodrigo, Q.F.I. Alicia, I.B.Q. Sofía y L.B.D. Manuel, por apoyarme y alentarme

constantemente para hacer posible esta tesis y darme la oportunidad de ser parte de su equipo, 1, 2, 3 ¡Asuntos regulatorios!.

A mis amigos Dany, Jorge, Kari y Angelitas con los que tuve la maravillosa oportunidad ser parte de varios de mis proyectos que han cambiado mi vida para siempre. Gracias por esas pláticas interminables mientras hacíamos trabajos que parecían sin fin y de los cuales algunas veces salimos fallando y otras veces victoriosos pero siempre juntos. No me caben las palabras para agradecer su existencia en mi vida, sólo me queda decirles que son unos ángeles en mi vida.

A mis amigas Itzel, Ceci, Moni y Yarita por compartir tantos momentos graciosos, lindos y de consuelo, merodeando ya sea por la facultad o cantando por donde sea que tuvimos oportunidad, gracias por esa paz y felicidad que me transmiten al estar a sus lados.

A Mere Swami, por enseñarme un mundo que creía desconocido hasta el día de hoy, y que lo que parecía irreal, ahora es incluso más real que lo tangible.

Y a mis demás amigos que tuve a lo largo de la carrera con los que pude compartir risas, momentos únicos, haciendo más amena la estancia en la facultad de química y en esta vida, donde fueron mi fuente más importante de apoyo en momentos de incomprensión y que los llevo en mi corazón para toda la vida.

Mi amor puro e incondicional por siempre para mis seres amados.

Índice de contenido

Agradecimientos.....	I
Dedicatoria	III
Índice de contenido	V
Índice de figuras	IX
Índice de tablas	XI
Abreviaturas y símbolos	XIII
Resumen	1
Capítulo 1. Introducción	2
1.1. Introducción	2
1.2. Objetivos	4
1.3. Hipótesis.....	4
1.4. Justificación	4
Capítulo 2. Marco teórico	5
2.1. Retardantes a la flama en la literatura.....	5
2.2. Arcillas	12
2.2.1. Definición	12
2.2.2. Fuentes y usos	14
2.2.3. Características físicas y químicas	15
2.2.4. Clasificación	17
2.3. Montmorillonita	18
2.3.1. Reacciones de intercambio iónico	18
2.4. Resinas poliéster	21
2.4.1. Clasificación	21
2.4.2. Principales reacciones de polimerización.....	22

2.4.3. Reacción de entrecruzamiento de resinas poliéster.....	23
2.5. Materiales compuestos.....	27
2.6. Materiales nanocompuestos.....	29
2.7. Retardantes de flama	31
2.8. Principio de las técnicas de caracterización	33
2.8.1. Espectroscopía atómica de Rayos X.....	33
2.8.1.1. Ley de Bragg.....	33
2.8.1.2. Interferencia y difracción.....	35
2.8.1.3. Componentes del instrumento.....	36
2.8.1.4. Difracción de rayos X.....	39
2.8.1.5. Fluorescencia de rayos X.....	40
2.8.2. Métodos de prueba para los materiales con propiedades retardantes a la flama	43
2.8.3. Prueba de sedimentación.....	45
Capítulo 3. Metodología experimental	46
3.1. Descripción de las materias primas y equipo instrumental.....	47
3.1.1. Materias primas.....	47
3.1.2. Equipo instrumental.....	47
3.2. Propiedades y preparación de las arcillas	48
3.2.1. Propiedades de la arcilla Nanocor® PGN	48
3.3. Modificación química para la obtención de una organo-arcilla (O-MMT)...	49
3.3.1. Preparación de la suspensión de arcilla	49
3.3.2. Preparación de la disolución de amina.....	49
3.3.3. Procedimiento de modificación química para la obtención de una O-MMT	50
3.3.4. Optimización de agua en el proceso de modificación química de la arcilla.....	50
3.4. Caracterización y selección de arcillas mexicanas.....	52
3.4.1. Recolección.....	52
3.4.2. Preparación de las muestras de arcillas mexicanas	52

3.4.3. Caracterización mediante DRX de polvos.....	52
3.4.4. Caracterización mediante DRX con fase orientada.....	53
3.4.5. Caracterización mediante FRX	56
3.4.6. Prueba de sedimentación.....	56
3.4.7. Prueba de resistencia a la flama de acuerdo a la norma ASTM D5048	57
3.5. Preparación de láminas de material retardante a la flama y prueba de resistencia a la flama	58
3.5.1. Preparación de lámina retardante a la flama	58
3.5.2. Optimización de la cantidad de iniciador y acelerador	59
3.5.3. Efecto de la cantidad de CaCO ₃ en la resistencia a la flama y al impacto	59
3.5.4. Evaluación de la resistencia a la flama de las mejores arcillas	60
3.6. Prueba de resistencia al impacto.....	61

Capítulo 4. Resultados y discusión63

4.1. Modificación química de la arcilla Nanocor® PGN para la obtención de una organo-arcilla.....	63
4.1.1. Difractograma de Rayos X para la arcilla Nanocor® PGN natural y modificada.....	63
4.2. Optimización de agua en el proceso de modificación química de la arcilla	64
4.3. Caracterización y selección de arcillas mexicanas.....	65
4.3.1. Recolección	65
4.3.2. Caracterización mediante difracción de rayos X por el método de polvos.....	67
4.3.3. Caracterización mediante difracción de rayos X con fase orientada	75
4.3.4. Prueba de sedimentación.....	79
4.3.5. Caracterización mediante fluorescencia de rayos X	81
4.3.6. Selección de arcillas.....	83

4.3.7. Comparación por medio de DRX de polvos de las arcillas mexicanas seleccionadas, modificadas químicamente, contra la arcilla importada.	85
4.4. Resultados de la prueba de resistencia a la flama, con diferentes cantidades de acelerador, iniciador y CaCO ₃	87
4.4.1. Optimización de la cantidad de iniciador e iniciador.....	87
4.4.2. Efecto de la adición de CaCO ₃ y arcilla en el tiempo de curado	88
4.4.3. Prueba de resistencia a la flama	89
4.5. Prueba de resistencia al impacto.....	91
Capítulo 5. Conclusiones	93
Capítulo 6. Trabajo a futuro	94
Capítulo 7. Referencias.....	95
Capítulo 8. Anexos	98
Anexo A. Difractogramas de rayos X de polvos sin modificación química	98
Anexo B. Difractogramas de rayos X de polvos con modificación química y variación de agua para la disolución de amina.....	112
Anexo C. Difractogramas de rayos X de polvos con modificación química y variación de agua para la suspensión de arcilla	117
Anexo D. Difractogramas de rayos X de polvos de arcilla importada con modificación química de la literatura	124
Anexo E. Difractogramas de rayos X de polvos de arcillas mexicanas con modificación química.....	125
Anexo F. Difractogramas de rayos X de fracción orientada, glicolada y calcinada	130
Anexo G. Composición química para la identificación de la montmorillonita.....	134

Índice de figuras

Figura 2.1. (A,B) Estructuras láminares en suelos minerales formados por la unión de tetraedros en las esquinas (A) u octaedros a lo largo de los bordes (B). (Schulze, 2002)	12
Figura 2.2. Conformación espacial (Gutiérrez, G., 2019)	13
Figura 2.3. Modificación por intercalación (Babu Valapa, R., 2017)	14
Figura 2.4. Mapa Yacimientos de arcilla disponibles en México (DENUE, 2018)..	15
Figura 2.5. Etapas secuenciales en la interacción del agua en la arcilla (Domínguez, J.M., 2003)	16
Figura 2.6. Clasificación de los minerales arcillosos (Lopez-Cuesta, 2017).....	17
Figura 2.7. La medición de la isoterma de intercambio catiónico implica tres pasos: (A) permitir que una serie de soluciones que contienen concentraciones variables de dos sales $A^+ X^-$ y $B^+ X^-$ reaccionen con el intercambiador saturado A^+ , (B) agitación para mezclar completamente las suspensiones, y (C) separación del intercambiador de la solución (Bleam, 2017).	20
Figura 2.8. Polimerización por adición (McKeen, 2019)	22
Figura 2.9. Polimerización por condensación (McKeen, 2019)	23
Figura 2.10. Estructura de los polímeros lineares, ramificados y entrecruzados (O dian, 2004).	25
Figura 2.11. Reacción de anhídrido ftálico y glicerol forman uno de los primeros compuestos entrecruzados comerciales.	26
Figura 2.12. Pre polímero con doble enlace carbono-carbono.....	27
Figura 2.13. Reacción de entrecruzamiento.....	27
Figura 2.14. Varios tipos de materiales compuestos (McKeen, 2019)	28
Figura 2.15. Representación de los tres tipos distintos de nanocompuestos posibles termodinámicamente (Sinha Ray, 2003)	30
Figura 2.16. Representación esquemática de láminas de silicato en silicatos laminados, modificadas orgánicamente y en varios nanocompositos (Sinha Ray, 2003)	31
Figura 2.17. Representación esquemática de un polímero quemándose (Wilkie & Morgan, 2010)	32

Figura 2.18 Un haz de rayos X forma el ángulo Θ con un conjunto de planos con espaciado interplanar d . Para que exista interferencia constructiva $n\lambda=2d\text{sen } \Theta$ (Sans, 1993).....	34
Figura 2.19. El fenómeno de difracción de rayos X. Interacción de los rayos X con la materia cristalina (a), interferencia constructiva (en fase) que origina difracción (b), interferencia destructiva (en desfase), no se produce la difracción (c). (Pozo et. Al., 2003).....	35
Figura 2.20. Detector y monocromador de rayos X. Observe que el ángulo del detector respecto al haz (2Θ) duplica el de la cara del cristal. En el caso de análisis de absorción, la fuente es un tubo de rayos X y la muestra se localiza en el haz, como se ilustra. En el caso de las mediciones de la emisión, la muestra se convierte en una fuente de fluorescencia de rayos X, como se muestra en el inserto	37
Figura 2.21. Esquema de un tubo de rayos X.	38
Figura 2.22. Equipo de fluorescencia de rayos X. a) Espectrómetro MiniPal 4 de fluorescencia de rayos X para mesa, b) Fuente de rayos X, c) Espectro de fluorescencia de rayos X, d) Curva de calibración	42
Figura 2.23. Procedimiento A para muestras en barra.....	44
Figura 2.24. Procedimiento B para muestras en placas.....	44
Figura 3.1. Esquema en bloques de la metodología experimental.....	46
Figura 3.2. Espectro de difracción de la arcilla Nanocor®PGN que se tomará como base de comparación; en rojo se muestran las señales características de la Na-MMT y en azul se muestran las señales características del SiO_2 , el cual se encuentra en bajas proporciones en las arcillas.	53
Figura 3.3. Columnas formadas en la prueba de sedimentación.	56
Figura 3.4. Representación de la prueba de fuego (ASTM D5048, 2003).....	58
Figura 3.5. Ensayo de impacto Charpy, donde (1) es la muestra, (2) es la muesca y (3) es el péndulo. (Θ_1) es el ángulo inicial, (Θ_2) ángulo final y (L) el largo del brazo del péndulo.....	62
Figura 3.6. Dimensiones del espécimen para ensayo de impacto Charpy expresado en mm.	62

Figura 4.1. Difractograma de la arcilla Nanocor® PGN prístina, comparado con la misma arcilla Nanocor® PGN modificada químicamente.	63
Figura 4.2. Patrón de difracción de rayos X de montmorillonita (M: montmorillonita; C: cristobalita; Q: cuarzo) (Rodríguez et al., 2008).	68
Figura 4.3. Difractograma de rayos X comparativo de arcilla Nanocor PGN sin tratamiento (A), glicolada (B) y calcinada (C)	79

Índice de tablas

Tabla 2.1. Investigaciones realizadas	7
Tabla 3.1. Propiedades de montmorillonita (Referencia hoja técnica de Nanocor Inc. Lit. G-105)	48
Tabla 3.2. Optimización de volumen de agua en amina con un volumen fijo de agua en arcilla de 100 mL	50
Tabla 3.3. Optimización de volumen de agua en arcilla con volumen fijo de agua en amina de 130 mL.....	51
Tabla 3.4. Optimización de volumen de agua en amina con volumen fijo de agua en arcilla de 130 mL.	51
Tabla 3.5. Datos como referencia para la identificación de la arcilla analizada por medio de DRX con fase orientada.....	55
Tabla 3.6. Cantidades de iniciador y acelerador para la optimización de iniciador y acelerador.	59
Tabla 3.7. Nomenclatura para las formulaciones usadas para producir el material retardante a la flama, con base en las cantidades de carbonato de calcio, iniciador y acelerador.....	60
Tabla 3.8. Resultados para evaluar la resistencia a la flama	60
Tabla 4.1. Efecto de diferentes volúmenes de agua en arcilla en la distancia interplanar de la arcilla Nanocor® PGN. El volumen de agua usada para disolver la amina se fijó en 130 mL.	64

Tabla 4.2. Efecto de diferentes volúmenes de agua en amina en la distancia interplanar de la arcilla Nanocor® PGN. El volumen de agua usada para suspender la arcilla se fijó en 100 mL.	65
Tabla 4.3. Lugar de procedencia, empresa y nombre de las arcillas recolectadas y la arcilla Nanocor ® PGN.	66
Tabla 4.4. Principales señales y especies presentes en las arcillas colectadas y la importada mediante la técnica de difracción de rayos X. Las señales de las arcillas resaltadas en negritas corresponden a la montmorillonita.	69
Tabla 4.5. Especies y frecuencia de aparición con su respectivo número de muestra de arcilla, caracterizadas mediante la técnica de DRX de polvos.	74
Tabla 4.6. Valores de referencia de distancia interplanar para la identificación de las especies presentes en las arcillas nacionales e importada.	75
Tabla 4.7. Distancia interplanar de referencia	77
Tabla 4.8. Resultados de la prueba de sedimentación.....	79
Tabla 4.9. Resultados de análisis elemental mediante fluorescencia de rayos X, ordenados de mayor a menor abundancia de izquierda a derecha, donde M se refiere a la muestra y E al elemento.	82
Tabla 4.10. Resumen de resultados de la caracterización para la selección de las arcillas candidatas a sustituirla arcilla Nanocor PGN.	84
Tabla 4.11. Valores de 2θ y distancia interplanar antes y después de la modificación química, de la arcilla importada y de las 4 arcillas nacionales.	85
Tabla 4.12. Efecto de la cantidad de acelerador e iniciador en los tiempos de gelado y curado, sin presencia de cargas.	88
Tabla 4.13. Resultados de variación de cantidad de acelerador e iniciador en los tiempos de gelado y curado con presencia de cargas 50% de CaCO_3 y 10% de arcilla sin modificar.	88
Tabla 4.14. Resultados de la prueba de resistencia a la flama.	89
Tabla 4.15. Prueba de resistencia a la flama con distintas proporciones de materias prima.	90
Tabla 4.16. Resistencia al impacto tipo Charpy para las placas retardante a la flama, de acuerdo a la norma ASTM D 256.	92

Abreviaturas y símbolos

T_g Temperatura de transición vítrea

μ Micra que equivale a 1x10⁻⁶ m

CEC Capacidad de intercambio catiónico

AEC Capacidad de intercambio aniónico

DRX Difracción de rayos X

FRX Fluorescencia de rayos X

MMT Montmorillonita

OMMT Organomontmorillonita

PGN Polymer grade nanoclay

σ_{std} Desviación estándar

CPN Clay-based Polymer Nanocomposites

ASTM American Society for Testing and Materials

DENUE Directorio Estadístico Nacional de Unidades Económicas

Resumen

Después de las casas habitación y comercios, los incendios en vehículos de carga y pasajeros son los más frecuentes, por lo que es importante desarrollar nuevos materiales que protejan la vida de los pasajeros y los conductores, así como el patrimonio de los propietarios. En este proyecto se buscó obtener un material nanocompuesto retardante a la flama de resina poliéster, carbonato de calcio, (CaCO_3) y fibra de vidrio, al cual se le adicionó una arcilla importada, Nanocor® PGN, modificada químicamente, para fabricar vehículos de carga y de pasajeros. Se buscó que este material fuera económicamente sustentable, y que abatiera el impacto negativo medio ambiental que provocan los productos retardantes a la flama halogenados. Además, se buscó sustituir la arcilla importada, por una arcilla nacional, y mantener o aumentar el desempeño en las propiedades de resistencia a la flama y mecánicas. Para ello se caracterizaron y seleccionaron, de entre un grupo de 24 arcillas nacionales, las que tuvieran las mayores similitudes a la arcilla importada Nanocor® PGN. También se optimizó la cantidad de agua en la reacción de intercambio catiónico de la arcilla, así como la cantidad de iniciador y de catalizador en el proceso de curado de la resina poliéster, debido a que se busca escalar este proyecto a nivel industrial. Para llevar a cabo la selección de las arcillas que pudiesen sustituir a la arcilla importada, se caracterizaron las 24 arcillas nacionales por medio de difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), estabilidad de la suspensión de arcilla en agua, prueba de resistencia a la flama y resistencia al impacto. De la DRX se obtuvieron 12 arcillas con 6 o más señales características de la montmorillonita, por lo que esta prueba resultó ser selectiva. Mediante FRX se encontraron 19 arcillas con un mayor contenido de sodio que de calcio, por lo que no se logró mucha selectividad con esta prueba. Por su parte, la prueba con la que se logró mayor selectividad fue la de estabilidad en suspensión de la arcilla en agua, ya que, en total, sólo 9 arcillas mostraron estabilidad en suspensión. En cuanto a la optimización del contenido de la cantidad del agua utilizada en la reacción de intercambio catiónico, se logró una reducción del 17%. La mayor resistencia a la flama y las mejores propiedades al impacto

fueron las presentadas por las muestras con un 50% de CaCO_3 , con 10% de arcilla, con 20 gotas de acelerador y 3% de iniciador. En estas condiciones también se logró la menor pérdida de masa en la prueba de resistencia a la flama. A partir de los resultados de las técnicas de caracterización de las arcillas, se encontró que las muestras de arcillas de Cerro prieto, Mina Rebeca, F. sódica A y F. sódica B, colectadas todas en Cuencamé, Durango se consideraron las mejores posibles sustitutas de la arcilla importada. Este material retardante a la flama supera el tiempo antes de la flama que establece la norma ASTM D 5048 y se incrementaron las propiedades de impacto en 19.9%, por lo que el nanocompuesto obtenido con arcillas nacionales es adecuado para la fabricación de vehículos tanto de pasajeros y de carga, y se aumenta la seguridad en las personas y sus bienes.

Capítulo 1. Introducción

1.1 Introducción

El estudio de los nanocompuestos poliméricos se ha incrementado en los últimos 30 años; como resultado, se ha obtenido una mejora en las propiedades mecánicas, térmicas, de flujo, tensión, flexión e impacto, de resistencia a la flama, etc., aunque con frecuencia se encuentran pérdidas de estas últimas propiedades en los nanocompuestos. La resistencia a la flama es una de las propiedades requeridas en los materiales estructurales que son usados en la fabricación de vehículos de transporte de pasajeros y de carga, como son las cabinas de tráileres, yates, motocicletas, autobuses, etc. Debido a que la normatividad (NOM-067-SCT-2/SECOFI-1999) exige que cumplan estas propiedades ya que, en caso de accidente, con frecuencia se produce fuego que atenta contra la vida de los pasajeros y el patrimonio de los propietarios. Actualmente estos vehículos se producen con resina poliéster y fibra de vidrio, a los cuales se les adicionan algunos aditivos o sustancias que retardan la rapidez de propagación del fuego, como lo son los productos químicos con contenido de halógenos, como bromo o cloro, además

de, fósforo, nitrógeno y alúmina. Como soporte del presente trabajo, en el año 2017 se otorgó la patente al desarrollo realizado por Claudia Ivonne Gadsden Shepard. Posteriormente, en el presente trabajo se intentó obtener un nanocompuesto de resina poliéster con fibra de vidrio, a la cual se le adicionaron cuatro arcillas mexicanas, caracterizadas y seleccionadas previamente, para su posterior modificación química, con el objeto de obtener un material resistente a la flama, para su aplicación en la fabricación de vehículos de transporte, tanto de carga como de pasajeros.

En la actualidad, México es un país que depende de muchas materias primas del extranjero. La arcilla con la que se inició este trabajo es importada, a pesar de que México contiene muchos yacimientos de arcillas. El principal problema al intentar sustituir estas arcillas es que las minas y las empresas que las producen no siempre están suficientemente tecnificadas y a veces tienen poco conocimiento de las técnicas de caracterización como lo son: difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), entre otras técnicas de caracterización de arcillas, por lo que es necesario hacer la caracterización de las mismas para poder seleccionar una arcilla con las propiedades adecuadas para poder sustituir a la arcilla importada. La colecta de las 24 arcillas se llevó a cabo en los estados de Durango, Hidalgo, Veracruz, Puebla y Tlaxcala.

Mediante DRX por el método de polvos se conocieron las diferentes estructuras cristalinas presentes en cada arcilla colectada. Con la técnica de FRX se obtuvo la composición elemental de las arcillas. La prueba de sedimentación permitió conocer las muestras con mejores cualidades en suspensión. Al analizar los resultados de estas técnicas se pudieron seleccionar 4 arcillas que cumplieran con los mejores parámetros en estas tres técnicas. A las arcillas seleccionadas se les realizó modificación química, y se adicionaron a la matriz polimérica; posteriormente se llevó a cabo el curado de la resina poliéster, mediante la adición de acelerador e iniciador. La suma de los resultados de las pruebas de caracterización de las arcillas seleccionadas, y su aplicación en el material nanocompuesto, tuvieron como objetivo final el adecuar la tecnología a un proceso industrial, para que este

nanocompuesto polimérico realmente sea usado en la fabricación de vehículos tanto de pasajeros como de carga.

1.2 Objetivos

General

- Seleccionar una arcilla mexicana y optimizar el proceso de su modificación química por medio de una reacción de intercambio iónico, para obtener el mismo o mayor desempeño en las propiedades de resistencia a la flama y mecánicas que presenta el material retardante a la flama fabricado con resina poliéster, fibra de vidrio, CaCO_3 y arcilla importada Nanocor® PGN.

Particulares

- Caracterización y selección de las arcillas mexicanas que presenten la mayor similitud a la arcilla Nanocor PGN, mediante difracción de rayos X, estabilidad en suspensión de la arcilla en agua y fluorescencia de rayos X.
- Optimizar la cantidad de agua utilizada en el proceso de intercalación de la arcilla en la que se obtenga la mayor distancia interplanar.
- Encontrar las condiciones de curado, cantidad de iniciador y acelerador, así como de la concentración de cargas, para aumentar la resistencia a la flama y la reducción del tiempo post flama.

1.3 Hipótesis

Las arcillas que dispongan de un mayor contenido de montmorillonita serán más susceptibles a la modificación química con la amina, en comparación con las que presenten una menor cantidad. Además, se espera que las primeras presenten las mejores propiedades retardante a la flama que la montmorillonita de referencia

1.4 Justificación

Este proyecto busca aportar un material nanocompuesto retardante a la flama, hecho de resina poliéster con fibra de vidrio, CaCO_3 y arcilla, económicamente

sustentable, que además abata el impacto negativo medio ambiental ocasionado por otros materiales retardantes a la flama hechos de resina poliéster con fibra de vidrio y compuestos halogenados. Para ello se van a utilizar materias primas, en su mayoría nacionales, para contribuir a la generación de nuevos materiales nanocompuestos que aumenten las posibilidades de uso de las arcillas mexicanas en mezcla con polímeros.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1 Retardantes a la flama en la literatura

Los nanocompuestos poliméricos con arcilla se informaron por primera vez en la literatura en 1961, cuando Blumstein demostró la polimerización de monómeros de vinilo intercalados en arcilla de montmorillonita (MMT) (Blumstein, 1961). La primera mención de las posibles propiedades ignífugas de los nanocompuestos aparece en una solicitud de patente japonesa sobre nanocompuestos de arcilla de nylon-6 por Fujiwara y Sakamoto en 1976. Pasaron casi dos décadas para que se informara sobre estudios más recientes acerca de nuevos materiales con estabilidad térmica mejorada, como lo fue en un nanocompuesto de polidimetilsiloxano-arcilla (Burnside y Giannelis, 1995). Posteriormente, Lee et al. 1997 comenzaron a evaluar seriamente las propiedades de inflamabilidad de un nanocompuesto de poliimida-arcilla. Dos años más tarde se publicaron otros trabajos sobre nanocompuestos con arcillas modificadas químicamente, creados para su uso como retardantes de flama (Gilman, 1999). En este artículo se realizó una revisión sobre los trabajos publicados, donde se llegó a la conclusión de que los polímeros con silicatos laminados forman compuestos que incrementan la resistencia a la flama y la estabilidad térmica, con un bajo costo de producción y sin generar un impacto ambiental. Al aumentar el contenido de nanoarcilla, las muestras necesitan una mayor cantidad de oxígeno para la ignición. La morfología del nanocompuesto polímero / nanoarcilla definitivamente afecta el rendimiento de no inflamabilidad de

estos materiales (Gilman et al., 2000; Stretz et al., 2005). Los nanocompuestos de montmorillonita modificada químicamente con hule de estireno-butadieno liberaron menos calor cuando se adicionó un 20% de nanoarcilla, además de que disminuyó la pérdida de masa (H. Zhang et al., 2005). Zhang y col. (2006) (S. Zhang et al., 2006) produjeron una nanoarcilla no inflamable reforzada con compuestos de polipropileno, la cual se hizo con bajas concentraciones de los retardantes de flama seleccionados. Estos materiales fuertes y ligeros también se han enfocado en el reemplazo de metales susceptibles a la corrosión en construcción de puentes y grandes estructuras (Okada & Usuki, 2006). La síntesis de nanocompuestos de poli (metacrilato de metilo) (PMMA) / arcilla se realizó a través de dos métodos: in situ y polimerización en emulsión (Meneghetti & Qutubuddin, 2006). Se ha encontrado que el efecto de los silicatos laminares es benéfico, especialmente para retrasar la dispersión de las flamas en fuegos que se están iniciando, pero no son benéficos en fuegos completamente desarrollados (Kiliaris & Papaspyrides, 2010). Para lograr una alta resistencia al fuego, las investigaciones se han centrado en utilizar una baja cantidad de arcilla modificada químicamente en los nanocompuestos (Ramezanzadeh et al., 2011). Se estudió la influencia de la carga de organoarcilla en el incremento de las propiedades térmicas, mecánicas y la inflamabilidad de los nanocompuestos de poli (metacrilato de metilo), PMMA. La incorporación de anhídrido maleico como compatibilizante mejoró aún más todas las propiedades estudiadas (Unnikrishnan et al., 2011). Los nanocompuestos de polietileno de alta densidad (HDPE) injertado con anhídrido maléico (HDMA) y organoarcilla mostraron una reducción en la inflamabilidad (Minkova & Filippi, 2011). Se han encontrado nanocompuestos de polímero / arcilla que, debido a su peso ligero, alta resistencia térmica, mayor estabilidad mecánica y resistencia a la flama son ideales para su uso en la industria automotriz (Mohseni et al., 2012). La estabilidad térmica se mejoró en el nanocompuesto de poli (alcohol vinílico) / almidón de maíz reforzado con organoarcilla, debido a que las nanocapas de MMT actúan como barreras de transporte de calor y de masa, y retrasan la descomposición térmica de los nanocompuestos (Tian et al., 2017). La estructura en capas que forman los nanocompuestos permanece estable bajo pirólisis. La estabilidad de la estructura

depende de la dispersión homogénea de nanoarcillas y la formación de una estructura sándwich multicapa (Dong et al., 2018).

Tabla 2.1. Investigaciones realizadas

Matriz	Nanoarcilla	Propiedades	Referencia
Monómeros de vinilo	Montmorillonita	Primer nanocompuesto polímero-arcilla	Blumstein, 1961
Poli (metacrilato de metilo) (PMMA)	Montmorillonita	Incrementaron las propiedades térmicas	Blumstein 1965
Nylon 6	Arcilla	Mejora de estabilidad térmica	Fujiwara y Sakamoto, 1976
Polidimetilsiloxano	Arcilla	Mejora de estabilidad térmica y resistencia a la flama	Burnside y Giannelis, 1995
Poliimida	Arcilla	Mejora de estabilidad térmica y resistencia a la flama	(Lee et al., 1997)
Polipropileno y poliestireno	Montmorillonita y fluorohectorita	Producto retardante a la flama	(Gilman et al., 2000; Stretz et al., 2005)
Poli (estireno-co-acrilonitrilo)	Montmorillonita	Reducción de la velocidad de liberación de calor	Stretz et al 2005
Hule estireno butadieno	Montmorillonita	Incremento de resistencia a la flama	(H. Zhang et al., 2005)
Polipropileno	Montmorillonita	Reducción de flamabilidad	(S. Zhang et al., 2006)
Poli (metacrilato de metilo) (PMMA)	Montmorillonita	Dos técnicas de síntesis: in situ y polimerización en emulsión	(Meneghetti & Qutubuddin, 2006)
Poli (metacrilato de metilo) (PMMA)	Montmorillonita	Mejora de propiedades retardantes a la flama y menor pérdida de masa	(Kiliaris & Papaspyrides, 2010)

Poli (metacrilato de metilo) (PMMA)	Montmorillonita	Estabilidad térmica aumentó de 16-17°C	(Unnikrishnan et al., 2011)
Polietileno de alta densidad injertado con anhídrido maleico	Montmorillonita	Reducción de la inflamabilidad y la microdureza	(Minkova & Filippi, 2011)
Mezcla de Poli (alcohol vinílico) con almidón de maíz	Montmorillonita	Mejora de estabilidad térmica	(Tian et al., 2017)

Con la adición de una cantidad muy pequeña de (0.25–5% en peso) de MMT en el polímero, los nanocompuestos pueden mostrar una mucho mayor estabilidad térmica (Cheng et al., 2012; Hristodor et al., 2013; Nistor y Vasile, 2013; Osman et al., 2015). Las nanocapas de la MMT en la matriz polimérica pueden actuar como un buen aislante, una buena barrera térmica y de masa para los productos volátiles generados durante la descomposición del polímero por temperatura (Mahesh et al., 2013; Niroumand et al., 2016; Sharma et al., 2017). La barrera de las nanocapas de MMT también puede evitar la penetración de oxígeno en el polímero subyacente (Eren et al., 2014). Además, las nanocapas de MMT pueden ayudar en la formación de carbón durante la descomposición térmica del polímero (Becker et al., 2003; Ray y Bousmina, 2005; Taghizadeh et al., 2013; Behniafar et al., 2016). Por lo tanto, la presencia de nanocapas de MMT exfoliadas en el CPN (Clay-based Polymer Nanocomposites o, en español, nanocompuestos poliméricos con base en arcilla) puede mejorar la estabilidad térmica del CPN. Vale la pena señalar que, cuando se aumenta el contenido de MMT, se puede aumentar o disminuir la estabilidad térmica. Hassan y col. (2015) encontraron que la cantidad de MMT en el CPN tuvo una influencia notable en la estabilidad térmica de la poliamida 12 (PA12). La tasa de degradación térmica del nanocompuesto disminuyó gradualmente a medida que aumentó el contenido de MMT. La temperatura de degradación para los nanocompuestos MMT / PA con 5% de MMT fue mayor que la del PA12 solo (Osman y col., 2015). Por ejemplo, Eissa et al. (2015) mostraron que la temperatura de descomposición del epóxico en el CPN que contenía 2% en peso de OMMT

(Organomontmorillonita) cambió a una temperatura más alta que la del CPN con 5% en peso de OMMT. Cuando se añaden nanocapas de MMT bien exfoliadas en una matriz polimérica, se logra un gran número de nanocapas en contacto con las moléculas de polímero. En consecuencia, tales nanocapas de MMT exfoliadas imponen serias restricciones a las moléculas de polímero. En particular, las nanocapas de MMT exfoliadas pueden dificultar o retrasar el movimiento de las cadenas de los polímeros o los segmentos de las cadenas, como se indica generalmente por la reducción en los coeficientes de expansión térmica de los nanocompuestos con MMT / PA (Lin et al., 2010; Wang et al., 2015). El alcance de tal reducción en el coeficiente de expansión térmica depende del nivel de nanocapas de MMT exfoliadas y dispersas en la matriz polimérica.

Las fuertes interacciones, que incluyen enlaces covalentes y enlaces de hidrógeno, entre las capas de MMT y el polímero limitan el movimiento de la red de polímeros en cierta medida y hacen que la Tg cambie a una temperatura más alta (Shiravand et al., 2014; Kumar y Kannan, 2014; Mohapatra et al., 2014). Las nanopartículas OMMT bien exfoliadas ofrecen mayores áreas interfaciales e interacciones más fuertes en los nanocompuestos, lo que permite un impedimento más efectivo de la movilidad en las cadenas de los polímeros. Se ha encontrado que la combinación de un componente de fósforo y las nanocapas de MMT exfoliadas conducen a una mejor estabilidad térmica de los nanocompuestos de MMT / epoxy (Chiou et al., 2014). Tal mejora se atribuyó al comportamiento sinérgico positivo del compuesto con fósforo y las nanocapas de MMT exfoliadas en la matriz epoxídica. El comportamiento sinérgico se atribuyó principalmente al hecho de que el componente de fósforo se descompuso a bajas temperaturas y, a su vez, produjo óxidos altamente estables en la formación de carbón. Sin embargo, es digno de mención que, aunque las nanocapas OMMT generalmente están mejor dispersadas y exfoliadas en la matriz polimérica que la MMT (Lecouvet et al., 2011), la pobre estabilidad térmica de la OMMT, es decir, las moléculas o iones modificadores orgánicos (Cervantes Uc., et al., 2007) a menudo inducen la degradación de la cadena del polímero al calentarse (Bordes et al., 2009). Las nanocapas de MMT también se pueden usar como retardantes de flama para los nanocompuestos de

MMT / polímero (Mahesh et al., 2013; Chiou et al., 2014; Tai et al., 2014; Wu et al., 2014; Niroumand et al., 2016) Tales nanocompuestos con buena resistencia al fuego son muy demandados en aeronaves, vehículos terrestres, dispositivos electrónicos, construcción y artículos para el hogar (Zhao y Tan, 2013; Kaynak e Ibibikcan, 2014; Liu, 2014; Niroumand et al., 2016). Las nanocapas de MMT exfoliadas actúan como una "barrera" térmica y pueden formar una capa protectora de nanocapas de MMT exfoliadas en la superficie del polímero durante el calentamiento (Suparanon et al., 2017). Las barreras formadas por la MMT exfoliada inhiben la transferencia de masa y calor y evitan la penetración de oxígeno en el polímero subyacente (Mahesh et al., 2013; Niroumand et al., 2016). Además, las nanocapas de MMT exfoliadas en la matriz polimérica forman rutas tortuosas. Por lo tanto, ralentizan la difusión de los volátiles al calor y al fuego. Cuando se agregó MMT en la matriz polimérica para producir CPN, la resistencia al fuego de CPN se puede mejorar ligeramente (Kiliaris y Papaspyrides, 2010; Lao et al., 2011; Tsai et al., 2014). Sin embargo, la resistencia al fuego de muchos nanocompuestos de MMT / polímero reportados en la literatura aún no cumplen con los requisitos de las normas y los estándares de seguridad contra incendios (Lu y Wilkie, 2010; Lao et al., 2011; Wu et al., 2014). A saber, las nanocapas de MMT por sí solas pueden usarse como un simple retardante de llama, pero tienen una baja efectividad. Por lo tanto, sigue siendo necesaria la combinación de retardantes de llama adicionales (FR) con MMT (especialmente nanocapas MMT exfoliadas) (Wu et al., 2011; Wu et al., 2014; Tai et al., 2014; Niroumand et al., 2016). Dichos retardantes de flama incluyen compuestos halogenados (p. Ej., Hexabromociclododecano; HBCD;) (Niroumand et al., 2016), retardantes a la flama no halogenado (p. Ej. Poli (4,40-diaminodifenil éter fenil diclorofosfato); PDEPD) (Tai et al., 2014; Niroumand et al., 2016), retardantes a la flama que contiene fósforo (p. Ej., Fosfato de trifenilo; TPP;) (Kandare et al., 2006; Lu y Wilkie, 2010; Niroumand et al., 2016), retardantes a la flama que contiene nitrógeno (p. Ej. cianurato de melamina; MCA;) (Tai et al., 2011; Tai et al., 2012; Zhao et al., 2017) y retardantes a la flama inorgánico (p. ej., hidróxido de aluminio; hidróxido de magnesio; compuestos de boro) (Liu, 2014; Ibibikcan y Kaynak, 2014). Tras la exposición a la flama, las nanocapas retardantes

a la flama y MMT en el CPN actúan sinérgicamente como una barrera protectora y son más propicias para formar un carbón estable como un escudo térmico en la superficie del polímero (Lao et al., 2011; Niroumand et al., 2016; Yan et al., 2018). Además, para mejorar la eficiencia del retardante a la flama, un buen método es dispersar de antemano la MMT exfoliada en retardantes de flama orgánicos (Tai et al., 2011; Tai et al., 2014). En esas condiciones, la resistencia a la flama de los nanocompuestos de MMT / polímeros resultantes pueden mejorar.

Un ejemplo paradójico opuesto es que en los nanocompuestos OMMT / PS, a pesar de la buena dispersión y exfoliación de las nanocapas OMMT en el PS, incluso se ha encontrado que las propiedades de retardo de flama se deterioran en presencia de nanocapas OMMT exfoliadas (Kiliaris y Papaspyrides, 2010; Niroumand et al., 2016). Una posible razón para esto es que los tensoactivos orgánicos pueden tener una influencia negativa en el retardo de flama. Además, muchos retardantes de flama orgánicos no son amigables con el medio ambiente y son tóxicos. Por ejemplo, cuando los retardantes de flama halogenados se agregan al polímero para resistir a la flama, producen compuestos orgánicos peligrosos o residuos y humos cuando se quema el CPN. Estos químicos no se descomponen fácilmente y causan bioacumulación tóxica (Kiliaris y Papaspyrides, 2010; Liu, 2014). Por lo tanto, es altamente deseable una combinación de capas de MMT con retardantes de flama orgánicos amigables con el ambiente. El cianuro de melamina (MCA) ignífugo que contiene nitrógeno tuvo mayor estabilidad térmica y baja toxicidad. Recientemente se ha revelado que los nanocompuestos de MMT-MCA muestran una excelente dispersión de las nano capas de MMT exfoliadas en el PA6 y los nanocompuestos resultantes de MMT-MCA / PA6 mostraron una mayor resistencia al fuego (Zhao et al., 2017). También hay estudios que sugieren el uso de MMT junto con otros compuestos inorgánicos como retardantes de flama (Waaijers et al., 2013; Wang et al., 2013; Kaynak e Ibibikcan , 2014; Liu, 2014;). Típicamente, la descomposición térmica del hidróxido metálico produce óxidos que pueden retardar la flama y suprimir el humo. Dichos hidróxidos metálicos pueden ser hidróxido de magnesio (Liu, 2014), hidróxido de aluminio e hidróxido de aluminio-sistema de borato de zinc (Kaynak e Ibibikcan, 2014).

2.2 Arcillas

2.2.1. Definición

La palabra arcilla proviene del latín “Argilla” y ésta del griego “argos” o “argilos” (blanco), por el color del material usado en la fabricación de la cerámica. El término arcilla no indica una sustancia única. En su lugar, se denomina como arcilla a un producto natural generado debido a la meteorización de las rocas, con un tamaño de partícula menor a los 2 μm , principalmente conformado por aluminosilicatos (Besoain, 1985).

Las arcillas son aluminosilicatos que tienen una configuración característica de láminas. Estas son generadas mediante el desgaste medioambiental de los suelos de tipo primarios. Las láminas de las arcillas en este tipo de minerales se sitúan en el espacio en forma de láminas, tanto tetraédricas como octaédricas, como se muestra en la siguiente figura:

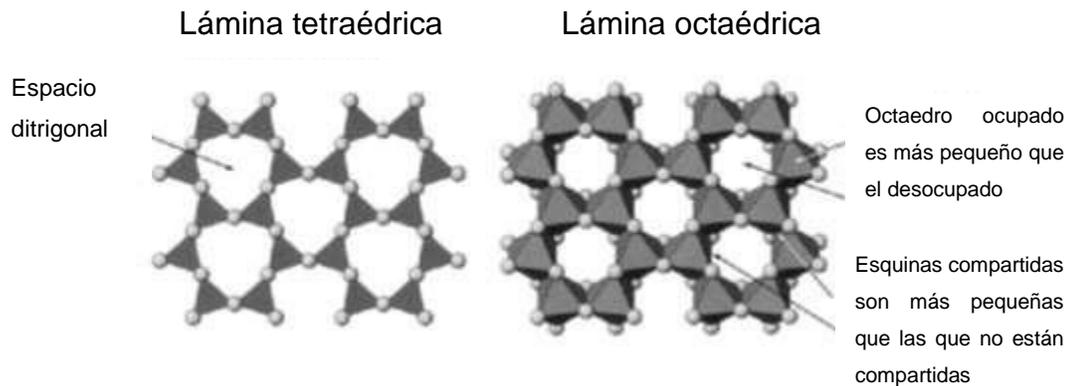


Figura 2.1. (A,B) Estructuras laminares en suelos minerales formados por la unión de tetraedros en las esquinas (A) u octaedros a lo largo de los bordes (B). (Schulze, 2002)

El ion oxígeno apical de la lámina tetraédrica permite que se genere un enlace entre la capa tetraédrica y octaédrica, y genera así una distorsión en el arreglo de los aniones en la capa finalmente formada entre ambos tipos de láminas. (Sposito, 2008)

Las arcillas están definidas como una clase de mineral hidratado filosilicato* el cual es la parte más finamente granulada de las rocas, los sedimentos y los suelos. (Essington, 2005)

Cabe destacar que las arcillas son abundantes en la naturaleza, económicas y, sobre todo, carecen de impacto negativo al medio ambiente. (Ray, S. S., 2013)

La arcilla es un silicato de aluminio hidratado, que proviene de cualquier sedimento o depósito mineral. Se caracteriza por ser muy fino, con partículas que pueden llegar a un tamaño inferior a las 2 μm de tamaño. (Theng, R.K.G., 2012)

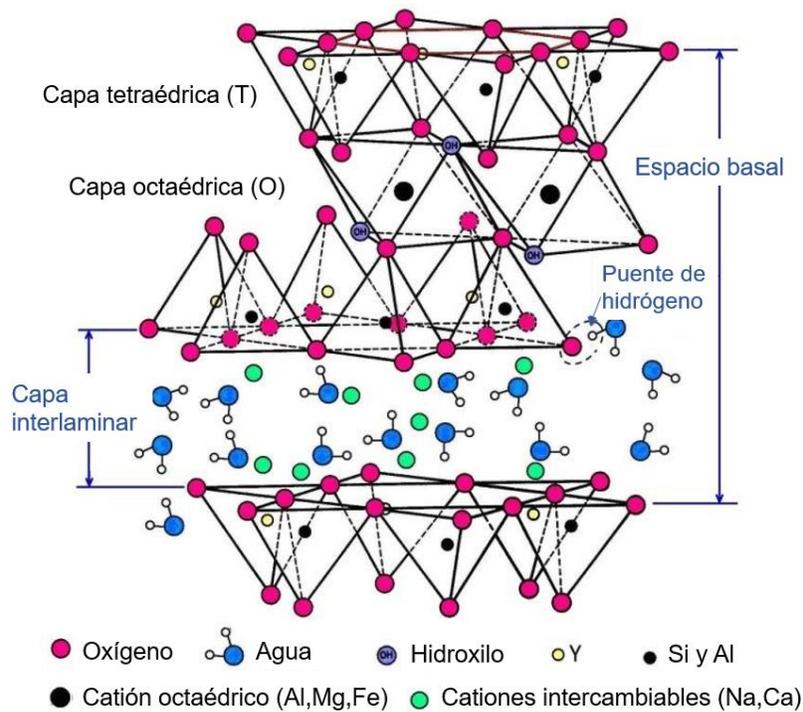


Figura 2.2. Conformación espacial (Gutiérrez, G., 2019)

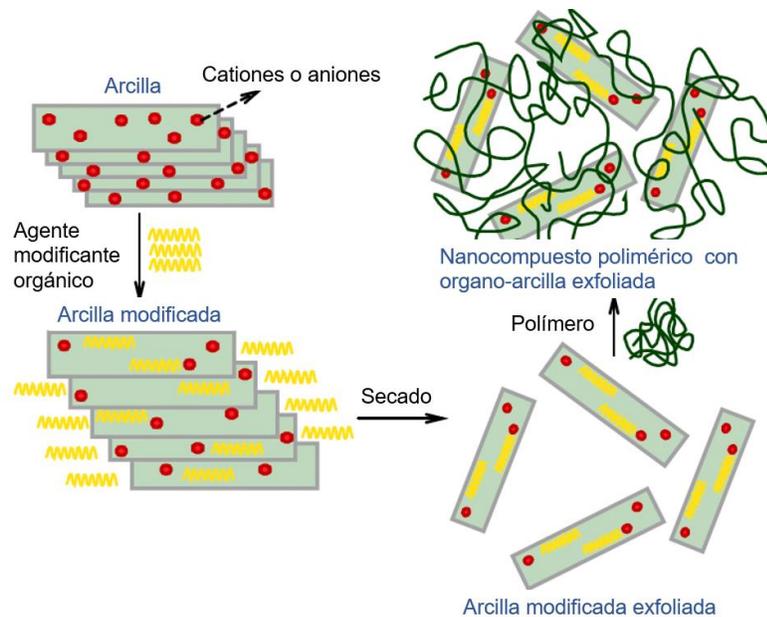


Figura 2.3. Modificación por intercalación (Babu Valapa, R., 2017)

2.2.2. Fuentes y usos

En México, los mayores depósitos naturales de arcilla se encuentran en diferentes estados. En la parte norte del país, en el estado de Durango, las hay en Cuencamé, Velardeña, Rodeo y Nazas. En Puebla, en los límites con Tlaxcala. En Zacatecas en las minas de Chupaderos, en Oaxaca, Guanajuato (Neutla), Veracruz (Huayacocotla) y Agua Blanca, que se encuentra en el Estado de Hidalgo. (Domínguez, J.M., 2003)

En el presente documento se analizan las arcillas de algunos de los depósitos arcillosos disponibles en México y sus características fisicoquímicas.



Figura 2.4. Mapa Yacimientos de arcilla disponibles en México (DENUE, 2018)

Las arcillas tienen numerosas aplicaciones, entre algunas de las aplicaciones se encuentran: los detergentes, en la alfarería, en la manufactura de utensilios y en los nuevos materiales poliméricos. Se utilizan en los convertidores catalíticos que se usan en el control de emisiones contaminantes que puede producir un automóvil. Hay aplicaciones donde el uso de la arcilla se da de una forma masiva, este es el caso de su uso en los lodos de perforación de los pozos petroleros o en los catalizadores manejados en la refinación del petróleo. Cabe mencionar que, en el área farmacéutica, las arcillas tienen diversos usos: para la fabricación de pastas de dientes, de talcos, de desodorantes, de jabones, de cremas, etc.

2.2.3 Características físicas y químicas

Una de las mayores cualidades de este material es el hecho de que tiene un tamaño de partícula considerablemente diminuto, además de que su conformación en el espacio es de láminas, como se muestra en la figura 2.5, que le confieren propiedades físico-químicas únicas entre los materiales minerales.

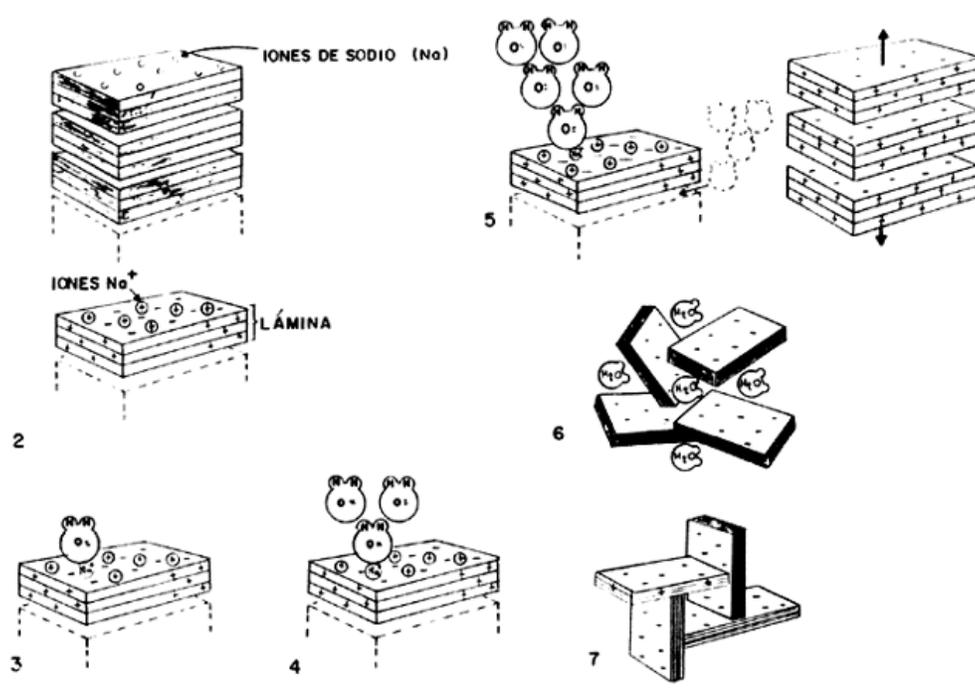


Figura 2.5. Etapas secuenciales en la interacción del agua en la arcilla (Domínguez, J.M., 2003)

2.2.4. Clasificación

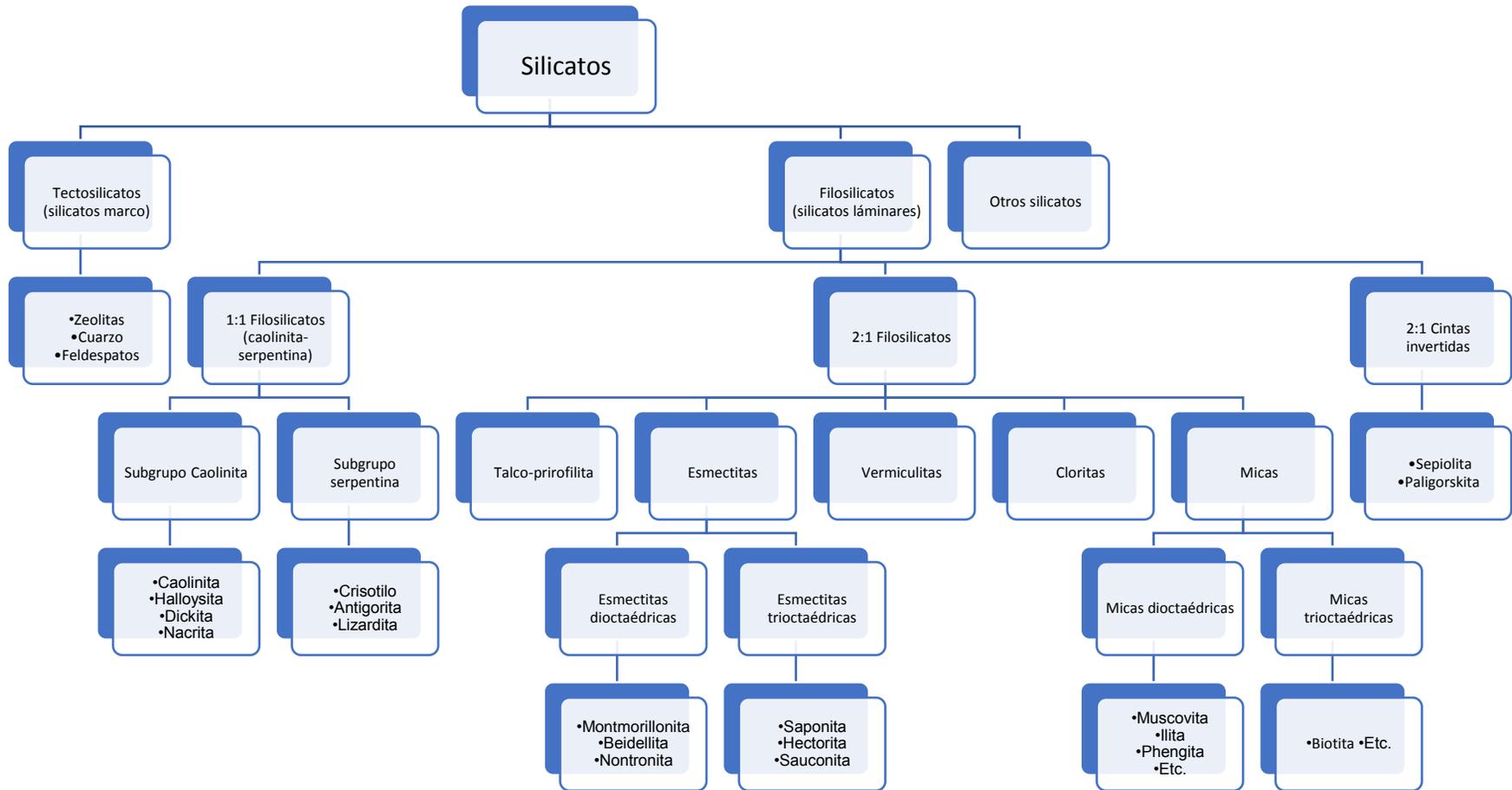


Figura 2.6. Clasificación de los minerales arcillosos (Lopez-Cuesta, 2017).

2.3 Montmorillonita

Los términos bentonita y montmorillonita se usan en la práctica industrial como sinónimos. Sin embargo, es importante que en este documento se diferencien para una mejor comprensión del presente trabajo. Las bentonitas son rocas sedimentarias no consolidadas y pertenecen a los minerales de arcilla de sílice que son importantes para la industria. El componente principal es la montmorillonita. Como los componentes menores más comunes, en los depósitos europeos, se deben mencionar a la calcita, el cuarzo, la cristobalita (C-Opal), el feldespato, el yeso, la pirita, la mica, la clorita y la illita. El término bentonita no describe ninguna fase mineral como tal, sino un conglomerado mineral de diferentes composiciones en las que la montmorillonita en fase mineral ocurre en diferentes proporciones; esto tiene importancia industrial. Aunque no está claramente determinado en qué contenido de montmorillonita se permite que un conglomerado se denomine bentonita. En el marco de este trabajo, el término bentonita solo se utilizará cuando se discuta el procesamiento de la materia prima extraída. El término montmorillonita se usará para la descripción y discusión de las investigaciones sobre la tecnología de procesamiento, porque los pasos del proceso "activación alcalina", "delaminación (exfoliación)" y "modificación organofílica" solo pueden relacionarse con estas fases minerales. (Libro: Polymer Nanoclay composites, capítulo 1, 2015)

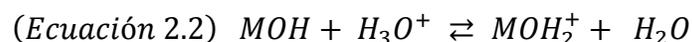
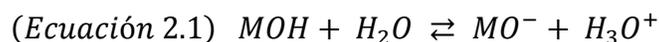
2.3.1. Reacciones de intercambio iónico

Los pioneros en el estudio del intercambio catiónico que ocurre en los suelos fue gracias a la contribución de Thomson (1850), Way (1852), Johnson (1859) y van Bemmelen (1888). En cualquiera de las ramas del estudio de las arcillas, como lo es el estudio de suelos, el intercambio iónico es uno de los estudios fundamentales y prácticos para comprender el estudio de los mismos. El hecho de tener en la naturaleza un material poroso capaz de retener e intercambiar iones cargados positivamente es quizás una de las propiedades químicas más importantes en la naturaleza (Verbug y Baveye, 1994). Esta propiedad tiene una gran importancia en la movilidad de especies químicas cargadas positivamente en el suelo, como lo es

el potasio (presente en los fertilizantes), iones de metales pesados, así como en el ciclo geoquímico de los cationes en general (Bergaya et al., 2013).

El CEC (cation exchange capacity o, en español, capacidad de intercambio catiónico) de los minerales arcillosos generalmente está relacionado con la carga de la capa. La CEC medida es equivalente a la carga de capa solo cuando todos los cationes compensadores de carga son intercambiables. La CEC corresponde a la suma de dos tipos de cargas derivados de los siguientes eventos:

- I. La sustitución de la capa (isomorfa) ocurre si los cationes compensadores no están fijados en el mineral de arcilla y son intercambiables por otros cationes. Esta carga estructural es generada por sustituciones de iones o vacantes de sitio en las hojas octaédricas y / o tetraédricas (Gast, 1977). Esta carga de capa también se denomina constante o "CCA permanente" y generalmente se expresa en unidades equivalentes / de fórmula (Christidis, 2008). En la mayoría de los casos, los cationes compensadores son intercambiables. Las interacciones específicas con las capas de silicato pueden impedir el intercambio cuantitativo de los cationes compensadores. Un ejemplo son los iones de potasio en illitas y micas, que se "fijan" en las cavidades ditrigonales (Verburg y Baveye, 1994). Algunos cationes sufren reacciones químicas, lo que altera el comportamiento de intercambio clásico esperado.
- II. La coordinación de los cationes en los bordes de las capas de silicato, según el pH, se completa con H_3O^+ , H_2O u OH^- . Esta carga dependiente del pH varía con la naturaleza de la solución (fuerza iónica, pH) debido a las reacciones:



La contribución de la carga variable a la carga total depende de la morfología de las partículas y de la proporción del área superficial borde / basal. En el caso de las esmectitas, la carga dependiente del pH varía entre el 10% y el 20% de la carga total (Anderson y Sposito, 1991). En las caolinitas, las capas se agregan a partículas más grandes, y los bordes representan una fracción mayor del área de superficie

total. Como las caolinitas tienen poca sustitución de capa, su carga estructural es relativamente baja, y la CEC se atribuye principalmente a las cargas de borde (Gast, 1977). La contribución de los sitios de borde a diferentes minerales arcillosos se tomó en consideración para describir la absorción de iones metálicos (Bradbury y Baeyens, 2009a, b). La capacidad de intercambio aniónico (AEC) generalmente está más relacionada con los hidróxidos dobles en capas. Se producen dos tipos de cargas:

- i. de sustituciones isomorfas dentro de las capas con los aniones compensadores intercambiables por otros aniones;
- ii. cargas variables originadas por protonación o desprotonación de grupos hidroxilo (Meyn et al., 1990; Rojas et al., 2011).

Sin embargo, AEC también está presente en minerales de arcilla catiónica porque pueden adsorber aniones por diferentes mecanismos.

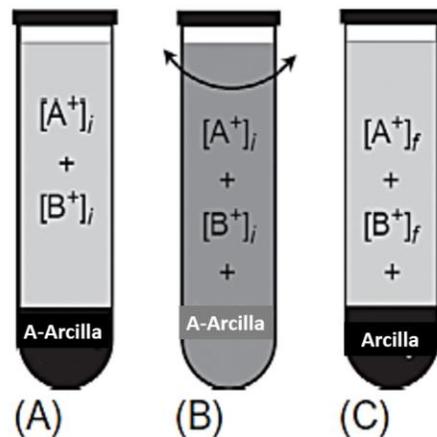


Figura 2.7. La medición de la isoterma de intercambio catiónico implica tres pasos: (A) permitir que una serie de soluciones que contienen concentraciones variables de dos sales $A + X^-$ y $B + X^-$ reaccionen con el intercambiador saturado A^+ , (B) agitación para mezclar completamente las suspensiones, y (C) separación del intercambiador de la solución (Bleam, 2017).

2.4 Resina poliéster

2.4.1. Clasificación

La variación de temperatura está relacionada con las propiedades de los compuestos macromoleculares (Bîrca et al., 2019). La temperatura de transición vítrea (T_g) es aquella en la que hay un cambio crítico en cuanto a las propiedades físicas del polímero. Por un lado, a temperaturas por debajo de esta temperatura crítica de T_g , el polímero se comporta como un sólido vítreo y elástico, por lo que su flexibilidad se ve limitada. Mientras que, si la temperatura está por encima del valor de T_g , el polímero se transforma en un material fluido; esto se debe a que las cadenas del polímero tienen una mayor capacidad de movimiento. La temperatura de transición vítrea de un polímero depende de la estructura química, el grado de reticulación química o física y del peso molecular (Ward, 2012). El valor de T_g es de vital importancia para poder clasificar a un plástico como un polímero termofijo o termoplástico.

En el caso de un polímero termoplástico, cuando se llega a una temperatura mayor a la de T_g o temperatura de fusión, el polímero obtiene una consistencia similar a un líquido viscoso. Una vez que empieza el proceso de enfriamiento, el polímero termoplástico se transforma en un sólido duro vítreo o semicristalino (Massy, 2017). Los termoplásticos tienen como propiedad relevante el poder realizar un número limitado de ciclos de calentamiento y enfriamiento, sin perder sus propiedades estructurales o funcionales, por lo cual se considera un proceso reversible (Oliveira et al., 2017; Radlmaier et al., 2017).

No obstante, en un polímero termofijo, al llegar a su T_g o temperatura de fusión, el proceso de solidificación es irreversible, al contrario que en los polímeros termoplásticos. Después de pasar el proceso de curado, se obtiene un producto duro y rígido, debido a que las moléculas se enlazan químicamente y crean una compleja estructura interconectada. Las propiedades mecánicas no se ven afectadas significativamente al aumentar la temperatura, a diferencia de los

termoplásticos que se reblandecen. Por lo anterior, los polímeros termofijos no son candidatos a ser reprocesados. (Massy, 2017).

2.4.2. Principales reacciones de polimerización

Uno de los químicos más famosos de la empresa Dupont, Wallace Carothers, propuso clasificar los polímeros con base en la estequiometría de la reacción de polimerización. De manera que, si los monómeros que reaccionan quedan dentro de la cadena del polímero por completo, hablaremos de una *adición polimérica*. En el caso en el que haya un subproducto, que generalmente es agua, se le llama una *condensación polimérica*.

Por lo tanto, consideraba que los polímeros de vinilo eran polímeros de adición y los poliésteres como polímeros de condensación. Sin embargo, más tarde se descubrió que era posible hacer algunos "*polímeros de adición*" por reacciones en las que hay un subproducto y hacer algunos "*polímeros de condensación*" por reacciones en las que no hay subproducto.

Paul Flory, quien comenzó su carrera como teórico en el grupo de investigación de DuPont con Carothers, más tarde propuso que el mecanismo de reacción se utilizara como base para clasificar los polímeros. En este esquema, en una etapa de polimerización, se pueden combinar dos moléculas reactivas, por lo que la polimerización se produce de manera uniforme en toda la mezcla de reacción.

En la polimerización por crecimiento de la cadena, por otro lado, las unidades de monómero se agregan solo a las especies que contienen un centro activo o iniciador, que puede ser un radical libre, un ion o un sitio de catalizador activo como se muestra a continuación en la figura 2.8.

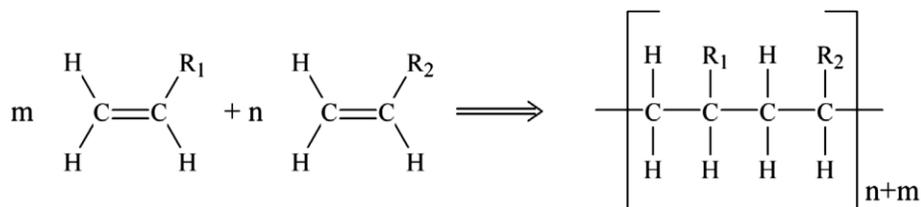


Figura 2.8. Polimerización por adición (McKeen, 2019)

Los polímeros de condensación generalmente se producen mediante reacciones escalonadas, y los polímeros de adición generalmente se obtienen mediante el crecimiento de la cadena como se muestra en la figura 2.9 (Dealy, 2018).

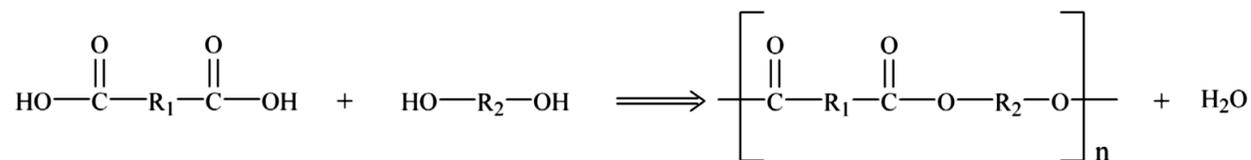


Figura 2.9. Polimerización por condensación (McKeen, 2019)

2.4.3. Reacción de entrecruzamiento de resinas poliéster

Los polímeros se pueden clasificar como polímeros lineales, ramificados o entrecruzados (reticulados) de acuerdo a su estructura. En la discusión previa sobre los diferentes tipos de polímeros y polimerizaciones hemos considerado sólo aquellos polímeros en los que las moléculas de monómero se han unido en una longitud continua, para formar la molécula de polímero. Dichos polímeros se denominan polímeros lineales. Bajo ciertas condiciones de reacción o con ciertos tipos de monómeros, los polímeros pueden ser bastante diferentes. Los polímeros ramificados, polímeros con más de dos extremos de cadena por molécula, pueden formarse tanto en polimerizaciones en cadena como en etapas. Las moléculas de polímero ramificadas son aquellas en las que hay ramas laterales de moléculas de monómero unidas, que sobresalen de varios puntos de la ramificación central a lo largo de la cadena principal de polímero. La diferencia entre las formas de las moléculas de polímero lineales y ramificadas se puede ver en las representaciones estructurales de la figura 2.10.

Los puntos de ramificación están indicados por puntos gruesos. Las ilustraciones muestran que hay varios tipos diferentes de polímeros ramificados. El polímero ramificado puede tener una estructura de peine con ramas largas (A) o cortas (B). Cuando hay una gran ramificación, el polímero puede tener una estructura dendrítica en la que hay ramas que sobresalen de otras ramas, es decir, ramas

ramificadas (C). La presencia de ramificación en un polímero generalmente tiene un gran efecto en muchas propiedades importantes del polímero. El cambio de propiedad más significativo por ramificación es la disminución de la cristalinidad. Los polímeros ramificados no se empaquetan tan fácilmente en una red cristalina como los polímeros lineales.

Es importante señalar que el término polímero ramificado no se refiere a polímeros lineales que contienen grupos laterales que forman parte de la estructura del monómero. Solo los polímeros que contienen ramificaciones laterales compuestas de unidades monoméricas completas se denominan polímeros ramificados.

Cuando se producen polímeros en los que las moléculas están unidas entre sí en puntos distintos de sus extremos, se dice que los polímeros están entrecruzados, como se muestra en la figura 2.10. La reticulación puede hacerse durante el proceso de polimerización mediante el uso de monómeros apropiados. También puede producirse después de la polimerización por diversas reacciones químicas. Los enlaces cruzados entre cadenas de polímeros pueden ser de diferentes longitudes, lo que depende del método de reticulación y las condiciones específicas empleadas. También se puede variar el número de reticulaciones, para obtener polímeros ligeramente o altamente reticulados. Cuando el número de enlaces cruzados es suficientemente alto, se produce un polímero tridimensional o de red espacial en el que todas las cadenas de polímero en una muestra se han unido para formar una molécula gigante. El entrecruzamiento ligero se usa para impartir buenas propiedades de recuperación (elásticas) a los polímeros para ser usados como cauchos.

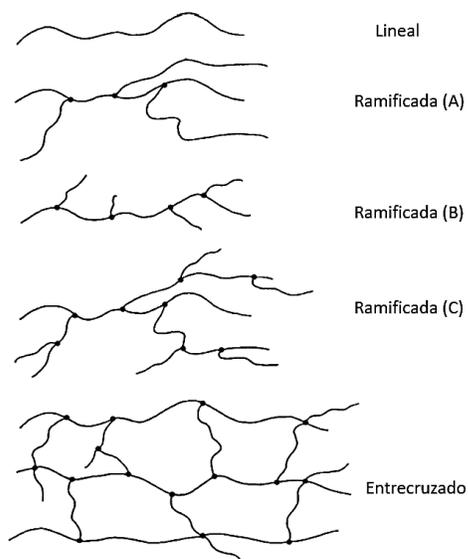


Figura 2.10. Estructura de los polímeros lineales, ramificados y entrecruzados (Odian, 2004).

Los poliésteres que se forman a partir de anhídrido ftálico y glicerol se encuentran entre los primeros poliésteres reticulados comerciales, como se muestra en la figura 2.11. Los poliésteres lineales rara vez se sintetizan por las reacciones directas de ácidos o anhídridos de ácido con alcoholes, porque las temperaturas más altas requeridas para altas conversiones conducen a reacciones secundarias, que interfieren con la obtención de altos pesos moleculares. Esta consideración no es abrumadoramente importante para los sistemas de reticulación o entrecruzamiento, ya que el entrecruzamiento se logra a niveles de reacción mucho más bajos que los necesarios para obtener un alto polímero en una polimerización lineal. Los poliésteres entrecruzados se sintetizan típicamente por esterificación directa de ácido o anhídrido de ácido con alcohol.

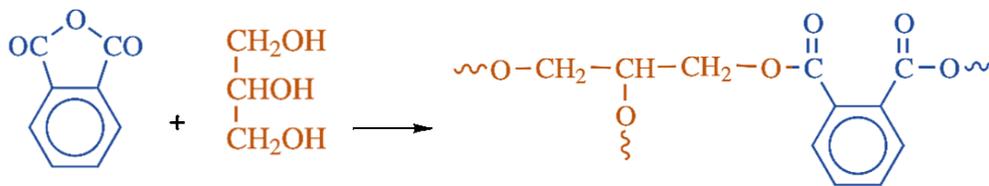


Figura 2.11. Reacción de anhídrido ftálico y glicerol forman uno de los primeros compuestos entrecruzados comerciales.

Los poliésteres simples del tipo descrito por la figura 2.11 son demasiado limitados para ser de interés comercial. Casi todos los poliésteres reticulados son poliésteres insaturados o poliésteres alquídicos. Estos ofrecen una mayor capacidad para variar las propiedades del producto final, para adaptarse a un mercado objetivo. Además, ofrecen un mayor control del proceso, ya que diferentes reacciones químicas están involucradas en las reacciones de polimerización y entrecruzamiento. Un poliéster insaturado típico es el obtenido por la polimerización de anhídrido maleico y etilenglicol. El anhídrido maleico es solo un reactivo bifuncional en la reacción de poliesterificación, pero tiene el potencial de una mayor funcionalidad en las condiciones de reacción apropiadas. El doble enlace alqueno es reactivo en condiciones de polimerización de cadena radical. La reticulación o entrecruzamiento se realiza en una etapa separada mediante copolimerización por radicales libres con monómeros de alquenos, tales como estireno, vinil tolueno, metacrilato de metilo, cianurato de trialilo y ftalato de dialilo. Los ácidos fumárico e itacónico también se usan como componente diácido. La mayoría de las formulaciones de reacción implican una mezcla de un diácido saturado (iso y tereftálico, adípico) con el diácido o anhídrido insaturado en proporciones apropiadas para controlar la densidad del entrecruzamiento (que depende del contenido de doble enlace carbono-carbono del prepolímero) para aplicaciones específicas [Parker y Peffer, 1977; Selley, 1988]. El propilenglicol, el 1,4-butanodiol, el neopentilglicol, el dietilenglicol y el bisfenol A también se usan en lugar del etilenglicol como componente diol. Los reactivos aromáticos se usan en la formulación para mejorar

la dureza, la rigidez y la resistencia al calor del producto reticulado. Los reactivos halogenados se usan para impartir resistencia a la flama.



Figura 2.12. Pre polímero con doble enlace carbono-carbono

El proceso de reticulación o entrecruzamiento también se denomina de secado y depende directamente del contenido de ácido graso insaturado. La reacción de reticulación implica una reacción química diferente de la involucrada en la síntesis de prepolímeros. (Odian, 2004)

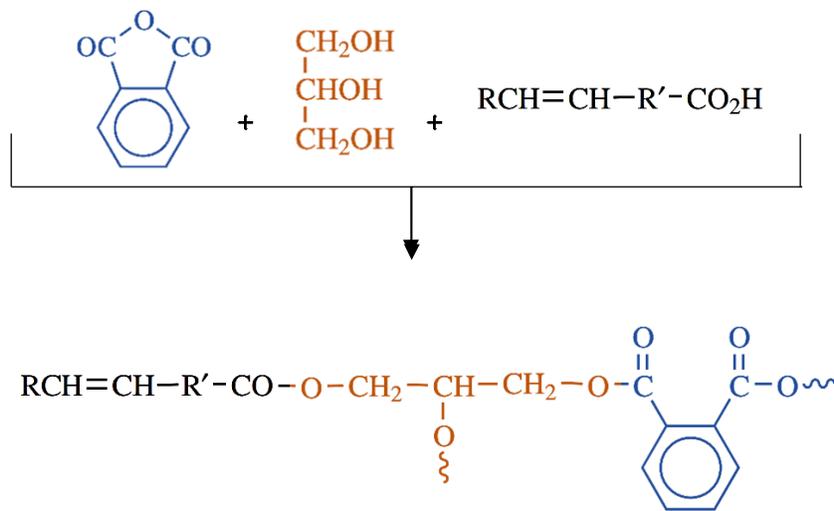


Figura 2.13. Reacción de entrecruzamiento.

2.5. Materiales compuestos

Los rellenos de refuerzo se pueden agregar en grandes cantidades. Algunos plásticos pueden contener hasta 60% de cargas de refuerzo. A menudo, los materiales fibrosos, como el vidrio o las fibras de carbono, se agregan a las resinas para crear calidades reforzadas con mejores propiedades. Por ejemplo, agregar 30% de fibras de vidrio cortas en peso al nylon 6 mejora la resistencia a la fluencia

y aumenta la rigidez en un 300%. Estos plásticos reforzados con vidrio generalmente sufren una pérdida de resistencia al impacto y el alargamiento final. Los plásticos con cargas no fibrosas como el vidrio, las esferas o los polvos minerales generalmente exhiben características de mayor rigidez que las resinas sin relleno, pero no tan altas como las calidades reforzadas con fibra. Los rellenos de partículas típicamente reducen la contracción en un porcentaje aproximadamente igual al porcentaje en volumen de relleno en el polímero, una ventaja en el moldeo cuando se tiene poca tolerancia en las dimensiones. A menudo, los plásticos reforzados se denominan compuestos.

El material plástico que contiene al refuerzo se denomina matriz. Uno puede imaginar varias formas en que diferentes materiales de refuerzo podrían organizarse en un compuesto. Muchos de estos arreglos se muestran en la figura 2.14. (McKeen, 2019)

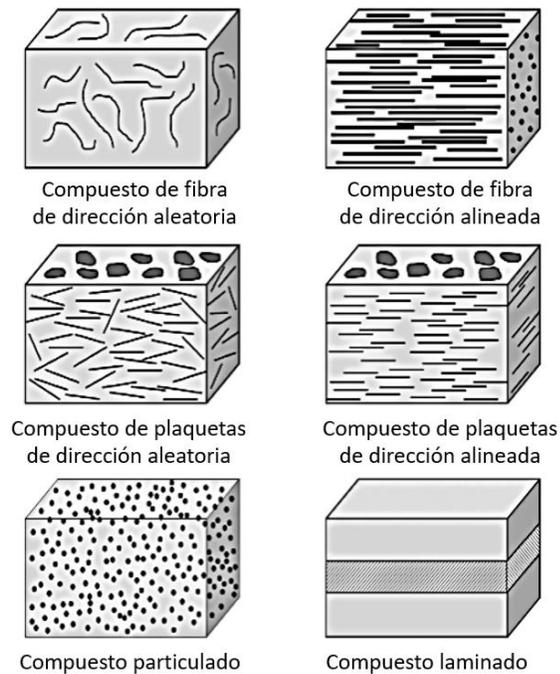


Figura 2.14. Varios tipos de materiales compuestos (McKeen, 2019)

2.6. Materiales nanocompuestos

En general, los silicatos tienen un espesor de capa del orden de 1 nm y una relación de aspecto muy alta (por ejemplo, 10-1000). Un pequeño porcentaje en peso de silicatos en capas que se dispersan adecuadamente a través de la matriz polimérica crean así un área superficial mucho más alta para la interacción polímero / carga, en comparación con los compuestos convencionales. De acuerdo a la intensidad de las interacciones interfaciales entre la matriz polimérica y el silicato estratificado (modificado o no), se pueden lograr termodinámicamente tres tipos diferentes de nanocompuestos PLS (ver Figura 2.15):

- a. Nanocompuestos intercalados: en los nanocompuestos intercalados, la inserción de una matriz polimérica en la estructura de silicato en capas se produce de una manera cristalográficamente regular, independientemente de la relación arcilla / polímero. En los nanocompuestos intercalados, unas pocas capas moleculares de polímero se introducen entre las láminas de los silicatos. Las propiedades de los compuestos suelen parecerse a las de los materiales cerámicos.
- b. Nanocompuestos floculados: conceptualmente es lo mismo que los nanocompuestos intercalados. Sin embargo, las capas de silicato algunas veces se floculan debido a la interacción hidroxilada de borde a borde de las capas de silicato.
- c. C. Nanocompuestos exfoliados: en un nanocompuesto exfoliado, las capas individuales de arcilla están separadas en una matriz continua de polímero por una distancia promedio, que depende de la carga de arcilla. Por lo general, el contenido de arcilla de un nanocompuesto exfoliado es mucho más bajo que el de un nanocompuesto intercalado.

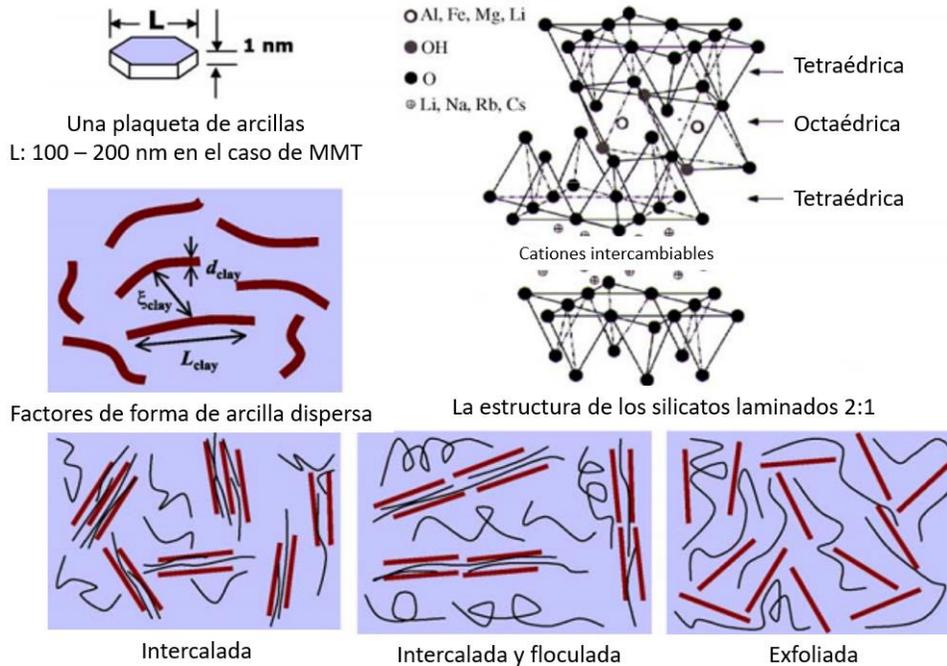


Figura 2.15. Representación de los tres tipos distintos de nanocompuestos posibles termodinámicamente (Sinha Ray, 2003)

Los nanocompuestos que consisten en un polímero y un silicato estratificado (modificado o no) exhiben con frecuencia propiedades mecánicas y materiales notablemente mejoradas, en comparación con los de los polímeros prístinos que contienen una pequeña cantidad ($\leq 5\%$ en peso) de silicato estratificado. Las mejoras incluyen un módulo más alto, mayor resistencia mecánica y al calor, menor permeabilidad a los gases y mayor biodegradabilidad, en los polímeros biodegradables. La razón principal de estas propiedades mejoradas en los nanocompuestos es la interacción interfacial más fuerte entre la matriz y el silicato estratificado, en comparación con los sistemas convencionales reforzados con relleno. (Sinha Ray, 2003)

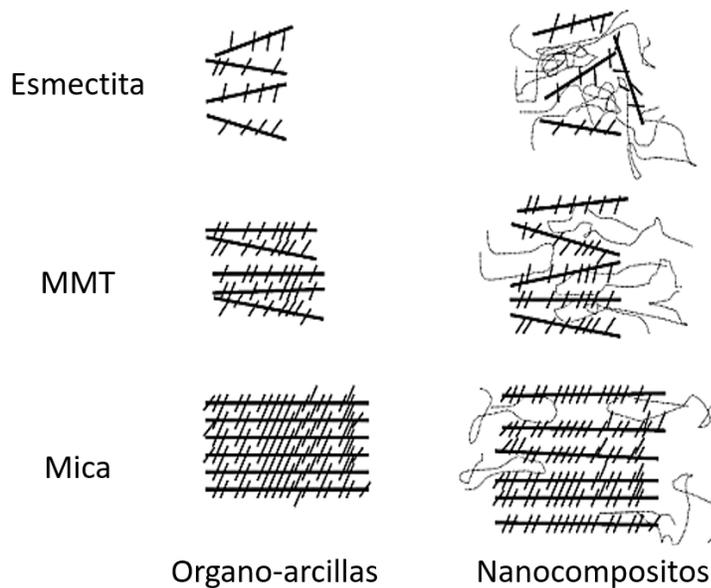


Figura 2.16. Representación esquemática de láminas de silicato en silicatos laminados, modificadas orgánicamente y en varios nanocompositos (Sinha Ray, 2003)

2.7. Retardantes de flama

Se añaden modificadores de combustión a los polímeros para ayudar a retrasar el quemado de los objetos fabricados con estos. Generalmente los modificadores de combustión son requeridos para aplicaciones eléctricas, médicas, de vivienda y en vehículos de transporte. Los modificadores de combustión y sus cantidades varían con la inflamabilidad inherente del polímero base. Los polímeros diseñados para estas aplicaciones a menudo se clasifican mediante un sistema de clasificación propuesto por Underwriters Laboratories. Estas clasificaciones sólo se utilizan para fines de comparación, ya que pueden no representar con precisión el peligro presente en condiciones reales de incendio. Existen varios mecanismos para retardar la flama mediante la adición de aditivos en los polímeros.

1. Inhibición de la fase de vapor: el aditivo retardante de flama reacciona con el polímero en llamas en la fase de vapor para interrumpir, a nivel molecular, la producción de radicales libres generados durante la combustión. Esto apaga

o inhibe el proceso de combustión. Este mecanismo se usa comúnmente con los sistemas ignífugos halogenados.

2. Formación de carbón en fase sólida: los aditivos ignífugos que forman carbón reaccionan para formar una capa carbonosa en la superficie del material quemado. Esta capa aísla el polímero, ralentiza la descomposición del polímero / plástico y crea una barrera que dificulta la liberación de gases adicionales para la combustión del combustible. Los modificadores de combustión no halógenos que utilizan químicos de fósforo y nitrógeno a menudo funcionan de esta manera.
3. Apague y enfríe: los minerales hidratados, aquellos con mucha agua en sus estructuras cristalinas, forman una clase de sistemas ignífugos libres de halógenos. El fuego libera moléculas de agua que enfrían el polímero y diluyen el proceso de combustión.

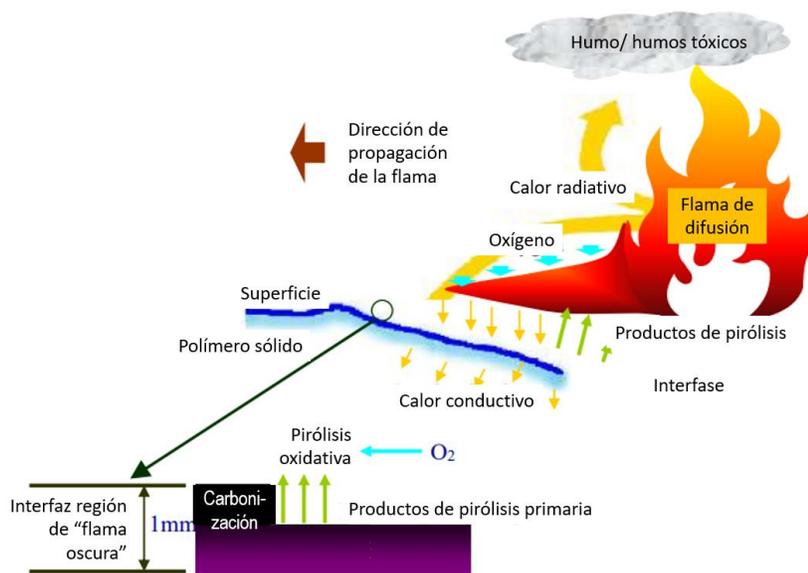


Figura 2.17. Representación esquemática de un polímero quemándose (Wilkie & Morgan, 2010)

Además de los materiales que funcionan bajo el sistema de clasificación propuesto por Underwriters laboratories, existen los materiales intumescentes, los cuales se hinchan para la protección de los materiales contra el fuego (Schmidt, 2017).

2.8. Principios de las técnicas de caracterización

2.8.1. Espectroscopía atómica de rayos X

La espectroscopía de rayos X, al igual que la espectroscopía óptica, se basa en la medida de la emisión, absorción, difusión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética. Los métodos de fluorescencia de rayos X y absorción de rayos X son muy utilizados para la determinación cualitativa y cuantitativa de todos los elementos de la tabla periódica con números atómicos superiores al del sodio. Con la ayuda de un equipo especial, también se pueden determinar los elementos con números atómicos comprendidos entre 5 y 10. (Skoog et al., 2008)

2.8.1.1. Ley de Bragg

Después de poco tiempo del descubrimiento de la difracción de rayos X, W.H. Bragg y su hijo W. L. Bragg descubrieron que la geometría del proceso es análoga a la reflexión de la luz por un espejo plano. Una consecuencia de la periodicidad tridimensional de una estructura cristalina es que de forma perpendicular a ciertas direcciones es posible construir conjuntos de muchos planos que son paralelos entre sí, igualmente espaciados, y conteniendo idénticas disposiciones atómicas. Si un rayo incidente forma un ángulo θ con tal conjunto de planos, el rayo reflejado también forma un ángulo θ con los planos, como en el caso de reflexión óptica. Por lo que se deduce que el ángulo entre los rayos incidente y reflejado es 2θ (Sands, 1993)

El proceso de forma física consiste en la dispersión de los rayos X por las nubes electrónicas que rodean a los átomos del cristal. El patrón observado es el resultado de la interferencia constructiva y destructiva de la radiación dispersada por todos los átomos, y la analogía con la reflexión ordinaria es el resultado de la regularidad de la ordenación atómica en un cristal.

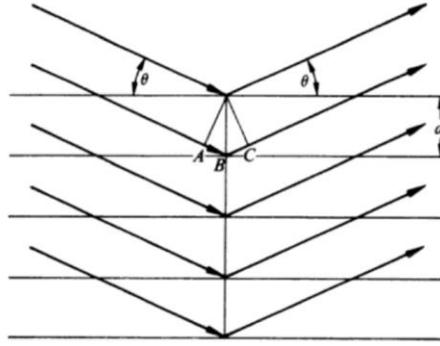


Figura 2.18 Un haz de rayos X forma el ángulo θ con un conjunto de planos con espaciado interplanar d . Para que exista interferencia constructiva $n\lambda=2d\text{sen } \theta$ (Sans, 1993)

Puesto que hay muchos planos paralelos implicados en la dispersión de los rayos X, las reflexiones procedentes de los planos sucesivos es igual a un número entero de longitudes de onda. Esto se muestra en la Figura 2.18, en donde los rayos X de longitud de onda λ inciden, formando un ángulo θ , sobre un conjunto de planos con espaciado d . El rayo incidente sobre el segundo plano recorre una distancia $AB + BC$ más allá que el rayo incidente sobre el primer plano. Estos dos rayos estarán en fase solamente si

$$(Ecuación 2.3) \quad AB + BC = n\lambda$$

Si la distancia donde n es un número entero, el cristal parecerá reflejar la radiación X y se deduce por geometría elemental que

$$(Ecuación 2.4) \quad AB = BC = d \text{ sen } \theta$$

Pero donde d es la distancia interplanar del cristal. Por consiguiente, las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz a un ángulo θ son:

$$(Ecuación 2.5) \quad 2d \text{ sen } \theta = n\lambda$$

La ecuación 2.5 es la ecuación de Bragg, y es fundamental. Hay que señalar que los rayos X parecen ser reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia cumple con la condición

$$(Ecuación 2.6) \quad \text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

En todos los demás ángulos se producen interferencias destructivas.

2.8.1.2. Interferencia y difracción

Cuando un haz de rayos X incide sobre un cristal, la estructura cristalina hace que los rayos se reflejen en cada uno de los planos de la red cristalina, lo que produce fenómenos de difusión o dispersión. Los rayos difundidos generan procesos de interferencia, en su mayor parte destructivos. Sin embargo, en algunas direcciones, estas interferencias son constructivas (esto es, iguales a un número entero de longitud de onda), por lo que tiene-entonces lugar el fenómeno de la difracción.

Cuando el desfase entre dos rayos corresponde a media longitud de onda, se produce una interferencia destructiva. Si los rayos están desfasados una longitud de onda, en la interferencia se refuerzan y tienen lugar el fenómeno de la difracción, como se muestra en la figura 2.19. (Perez, et. Al., 2012).

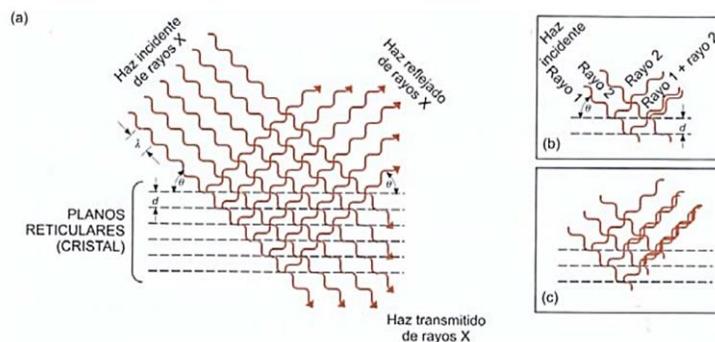


Figura 2.19. El fenómeno de difracción de rayos X. Interacción de los rayos X con la materia cristalina (a), interferencia constructiva (en fase) que origina difracción (b), interferencia destructiva (en desfase), no se produce la difracción (c). (Pozo et. Al., 2003).

La difracción es un fenómeno de dispersión de rayos X, en el cual participan todos los átomos que constituyen el material irradiado. Debido al ordenamiento periódico de los átomos en una estructura cristalina, los rayos dispersados por distintos átomos llevan entre sí un cierto desfase, lo que ocasiona una interferencia posterior en su trayectoria; aunque solo alguna parte de ella será interferencia constructiva.

2.8.1.3. Componentes del instrumento.

La absorción, emisión, fluorescencia y difracción de los rayos X tienen aplicación en química analítica. Los instrumentos que se usan en estas aplicaciones están constituidos por componentes cuyas funciones son análogas a las de los que se emplean en las mediciones en espectroscopía óptica. Entre los componentes están una fuente, un dispositivo encargado de limitar los valores de longitud de onda de la radiación incidente, un portamuestras, un detector de radiación o transductor, un procesador de la señal y un sistema de lectura. Los detalles de estos componentes son muy distintos de sus homólogos ópticos. Sin embargo, sus funciones son las mismas y las maneras en que se pueden combinar para formar instrumentos son muy parecidas a las que se muestran en la figura 2.20. Como sucede con los instrumentos ópticos, tanto los fotómetros de rayos X como los espectrofotómetros, los primeros con filtros y los segundos con monocromadores, tienen la capacidad de transmitir radiación de la longitud de onda deseada a partir de la fuente. Además, se dispone de un tercer método para obtener información de ciertas partes de un espectro de rayos X. En este caso, la separación se logra en forma electrónica, con dispositivos que discriminan entre varias partes de un espectro con base en la energía y no en la longitud de onda de la radiación. Por consiguiente, los instrumentos de rayos X se describen a menudo como instrumentos que dispersan la longitud de onda o instrumentos que dispersan la energía, lo cual depende del método mediante el cual descompongan el espectro.

Se utilizan tres tipos de fuentes en los instrumentos de rayos X: tubos, radioisótopos y fuentes secundarias de fluorescencia.

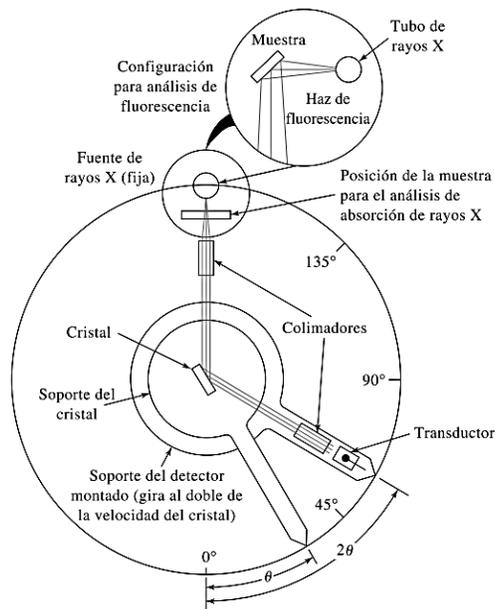


Figura 2.20. Detector y monocromador de rayos X. Observe que el ángulo del detector respecto al haz (2Θ) duplica el de la cara del cristal. En el caso de análisis de absorción, la fuente es un tubo de rayos X y la muestra se localiza en el haz, como se ilustra. En el caso de las mediciones de la emisión, la muestra se convierte en una fuente de fluorescencia de rayos X, como se muestra en el inserto

Tubo de rayos X

La fuente más común de rayos X para el trabajo analítico es el tubo de rayos X, al que a veces se le llama tubo de Coolidge, el cual puede ser de varias formas. En la figura 2.21 se ilustra el esquema de un diseño de tubo de rayos X. Una fuente de rayos X es un tubo al alto vacío en el cual está instalado un cátodo de filamento de tungsteno y un ánodo. Por lo general, este último es un bloque grande de cobre con un blanco metálico depositado o incrustado sobre la superficie del bloque. Entre los materiales que se usan como blanco están metales como tungsteno o wolframio, cromo, cobre, molibdeno, rodio, escandio, plata, hierro y cobalto. Hay circuitos separados que se utilizan para calentar el filamento y para acelerar los electrones hacia el blanco. El circuito de calentamiento proporciona los medios para controlar

la intensidad de los rayos emitidos, en tanto que el voltaje de aceleración determina su energía o longitud de onda. En el caso del trabajo cuantitativo, ambos circuitos tienen que funcionar con alimentaciones estables que controlen la corriente o el voltaje a una variación máxima de 0.1% relativo. La producción de rayos X mediante bombardeo de electrones es un proceso con muy poca eficiencia. Menos de 1% de la energía eléctrica se transforma en energía radiante y el resto se disipa como calor. El resultado es que, hasta hace relativamente poco tiempo, se requería agua para enfriar los ánodos de los tubos de rayos X. Con el equipo moderno, el enfriamiento ya es innecesario, porque los tubos funcionan con una energía muy inferior a la que se requería entonces. Esta reducción en la energía necesaria se facilitó gracias a la mayor sensibilidad de los transductores modernos de rayos X.

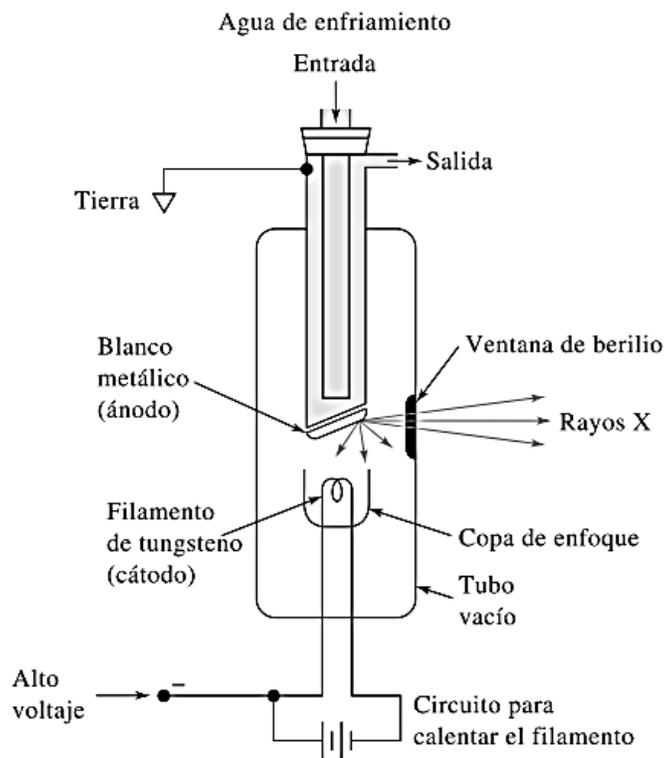


Figura 2.21. Esquema de un tubo de rayos X.

2.8.1.4. Difracción de rayos X

Desde su descubrimiento en 1912 por Von Laue, la difracción de rayos X ha proporcionado una abundancia de información importante a la ciencia y la industria. Por ejemplo, la mayor parte de los conocimientos sobre la distribución y la separación de los átomos en los materiales cristalinos se han determinado directamente mediante estudios de difracción. Además, tales estudios han ayudado a entender con más claridad las propiedades físicas de los metales, de los materiales poliméricos y de otros sólidos. La difracción de rayos X es uno de los métodos más importantes para identificar las estructuras de productos naturales complejos, como esteroides, vitaminas y antibióticos. La difracción de rayos X también proporciona un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. El método analítico de difracción de rayos X de polvo cristalino es el único con la capacidad de proporcionar información cualitativa y cuantitativa acerca de los compuestos presentes en una muestra sólida. Por ejemplo, el método de polvo cristalino permite determinar el porcentaje de KBr y NaCl en una mezcla sólida de estos dos compuestos. Otros métodos analíticos proporcionan sólo los porcentajes de K, Na, Br y Cl en la muestra. Puesto que cada sustancia cristalina presenta un patrón de difracción único, los métodos de rayos X de polvo cristalino son los adecuados para la identificación cualitativa. Por tanto, si se encuentra una perfecta correspondencia entre el patrón de una muestra incógnita y el de una muestra confiable, se puede asegurar la identidad de la sustancia.

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, cuando la radiación X atraviesa una muestra de materia, el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos para producir difusión. Cuando los rayos X son difundidos por el entorno ordenado de un cristal, hay interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados, porque las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. La difracción es el resultado.

2.8.1.5. Fluorescencia de rayos X

Aunque es posible obtener un espectro de emisión de rayos X, si se incorpora la muestra en la zona del blanco de un tubo de rayos X, esta técnica no es nada conveniente para muchos tipos de materiales. En su lugar, la excitación se consigue irradiando la muestra con un haz de rayos X procedente de un tubo de rayos X o de una fuente radiactiva. Con esta técnica, los elementos de la muestra se excitan como consecuencia de la absorción del haz primario y emiten sus propios rayos X fluorescentes característicos. Por esta razón, este procedimiento se denomina correctamente método de fluorescencia de rayos X o método de emisión de rayos X. Se trata de una herramienta eficaz para las determinaciones cuantitativas rápidas de todos los elementos, excepto los más ligeros. Además, se le usa para la identificación cualitativa de elementos cuyos números atómicos son mayores que el del oxígeno y a menudo se usa para los análisis elementales semicuantitativos o cuantitativos. Una ventaja particular de dicho método es que no se tiene que destruir la muestra, en comparación con la mayoría de las otras técnicas de análisis elemental.

La absorción de rayos X produce iones excitados electrónicamente que vuelven a su estado fundamental mediante transiciones en las que intervienen electrones de los niveles de mayor energía. Entonces se produce un ion excitado con una capa K vacante cuando el plomo absorbe radiación de longitudes de onda más corta que 0.14 \AA ; después de un breve periodo, el ion vuelve a su estado fundamental mediante una serie de transiciones electrónicas que se caracterizan por la emisión de radiación X (fluorescencia) de longitudes de onda idénticas a las que resultaron de la excitación producida por el bombardeo de electrones. Sin embargo, las longitudes de onda de las líneas de fluorescencia son siempre algo mayores que las correspondientes a un borde de absorción, porque la absorción requiere que se expulse por completo al electrón (es decir, la ionización), y en la emisión hay transiciones de un electrón desde un nivel de energía superior dentro del ion. Por ejemplo, el borde de absorción K para la plata tiene lugar a 0.485 \AA , pero las líneas de emisión K para el elemento tienen longitudes de onda de 0.497 y 0.559 \AA .

Cuando se va a excitar la fluorescencia por medio de la radiación procedente de un tubo de rayos X, el potencial de trabajo (V) debe ser suficientemente grande para que la longitud de onda de corte (ecuación 2.7) sea más corta que el borde de absorción del elemento cuyo espectro será excitado. Por tanto, para generar las líneas K de la plata, el potencial del tubo necesitaría ser (ecuación 2.7).

$$(Ecuación 2.7) V \geq \frac{12398 V \cdot \text{\AA}}{0.485 \text{\AA}} = 25560 V$$

Los instrumentos modernos de fluorescencia de rayos X son capaces de efectuar análisis cuantitativos de materiales complejos con una precisión igual o mayor que la de los métodos químicos clásicos por vía húmeda o la de otros métodos instrumentales.

Sin embargo, para que la exactitud de los análisis alcance este nivel es necesario disponer de patrones de calibración que se parezcan lo más posible a las muestras, tanto en su composición química como física, o bien, de métodos adecuados para enfrentar los efectos de la matriz.

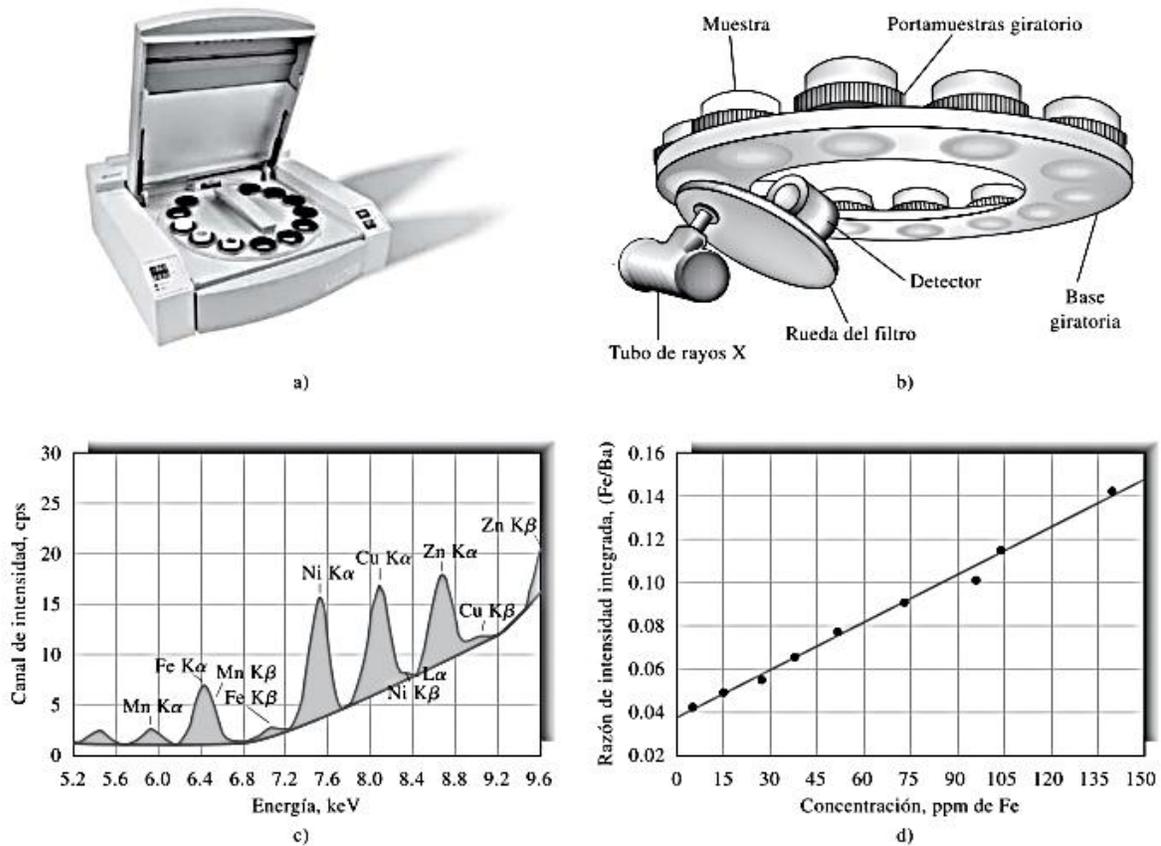


Figura 2.22. Equipo de fluorescencia de rayos X. a) Espectrómetro MiniPal 4 de fluorescencia de rayos X para mesa, b) Fuente de rayos X, c) Espectro de fluorescencia de rayos X, d) Curva de calibración

El equipo de fluorescencia de rayos X se muestra en la figura 2.22 y consta de: a) Espectrómetro MiniPal 4 de fluorescencia de rayos X para mesa, que está formado por una base giratoria desmontable hasta para 12 muestras. b) Diagrama en el que se ilustra la fuente de rayos X, la rueda del filtro, el detector y la base giratoria para las muestras, visto todo desde abajo. c) Espectro de fluorescencia de rayos X de una muestra de arroz. Las zonas sombreadas bajo las curvas son proporcionales a la cantidad de cada elemento en la muestra. d) Curva de calibración que se obtuvo con nueve muestras de arroz. Las zonas integradas de espectros similares al de c) se grafican contra las concentraciones certificadas de hierro en las muestras. (V. Sethi, M. Mizuhira y Y. Xiao, G.I.T. Laboratory Journal, 2005, 6, p. 22.)

2.8.2. Métodos de prueba para los materiales con propiedades retardantes de flama

Alrededor del mundo se han publicado numerosas pruebas estándares para el fuego, sin embargo, los requisitos de prueba de fuego más conocidos son los relacionados con la industria del transporte y los relacionados con los textiles inflamables. Entre las más famosas se encuentran las pruebas del *túnel de Steiner*, una de las primeras pruebas de fuego realizadas, que se usa principalmente para la construcción, esta prueba ayuda a clasificar el potencial de propagación del fuego en paredes y techos. Otra de las pruebas más comunes es la *UL 94*, que a su vez tiene 3 clases: 94V-0, 94V-1 y 94V-2. Donde la 94V-0 es la prueba más estricta, ya que el tiempo post flama no debe de exceder los 10 segundos, y se hace de forma vertical. (A. Grand & C. Wilkie, 2000)

En el presente trabajo se medirá la resistencia a la flama de un polímero de resina poliéster con un nanocompuesto, por lo que se optó por realizar la prueba ASTM D 5048: *Estándar test method for measuring the comparative burning characteristics and resistance to burn-through of solid plastics using a 125 mm flame*, ya que es específico para este tipo de material. A continuación, se describe la prueba ASTM D 5048 y los tipos de prueba, horizontal y vertical.

Se preparan muestras de láminas de 150 por 150 mm; se someten a una llama de 125 mm con un cono azul interno de 40 mm. La flama se aplica por 5 segundos y se retira por cinco segundos. Se hacen cinco aplicaciones de llama de 5 s. El tiempo de post flama más post-incandescencia para el espécimen de barra se registra después de retirar la quinta aplicación de llama. Se registra información sobre si el material de las muestras en llamas gotea o no, y si las muestras de la lámina exhiben quemaduras o no. En el procedimiento A de la norma ASTM 5048 se sostiene el espécimen desde los 6 mm superiores del espécimen, con el eje longitudinal en forma vertical, de modo que el extremo inferior del espécimen esté 300 ± 10 mm por encima de la horizontal, con una capa de algodón debajo de la muestra,

previamente pesada, con peso máximo de 0.08 g, como se muestra en la figura 2.23.

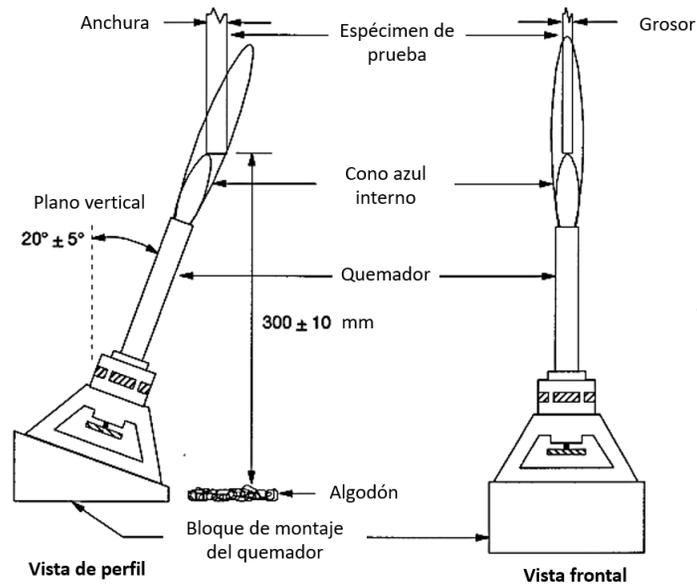


Figura 2.23. Procedimiento A para muestras en barra

En el caso del procedimiento B se sostiene el espécimen en sus bordes, para que quede horizontal, mediante una abrazadera y soporte de anillo u otro medio equivalente, como se muestra en la figura 2.24.

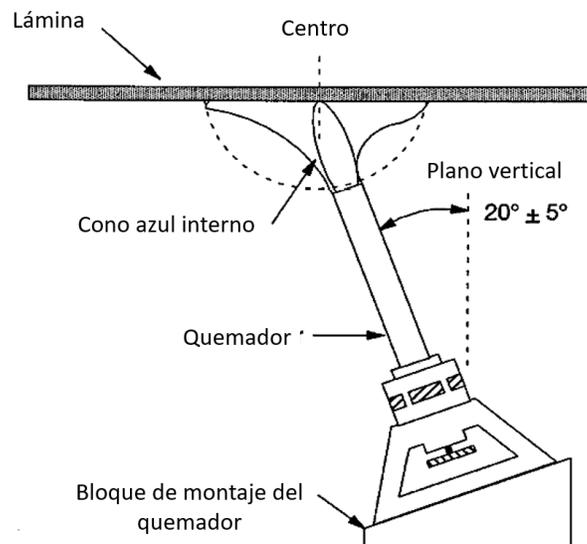


Figura 2.24. Procedimiento B para muestras en placas

2.8.3. Prueba de sedimentación

La expansión de la distancia interlaminar de la MMT ocurre cuando penetran moléculas polares entre las láminas de la MMT, por lo que se incrementa la dimensión del eje C, de acuerdo al tamaño y cantidad de las moléculas que se introducen entre las capas. Esta expansión depende de la magnitud de la carga y del tipo de cationes que se intercalan. Al contacto con la montmorillonita, las moléculas de agua vencen las fuerzas de Van der Waals e hidratan a la montmorillonita, por lo que la distancia interlaminar en el eje C se incrementa desde una distancia basal de 2.8 Å hasta 5.6 Å con una molécula de agua. Con dos moléculas de agua se incrementa a 8.6. Con tres moléculas de agua el incremento es de 11.6 Å, mientras que con 4 moléculas de agua se incrementa hasta 14.6 Å. (Besoain, 1985). Con base en esta propiedad, la prueba de sedimentación consiste en formar una suspensión de la arcilla montmorillonita con agua. La estabilidad de la suspensión depende del tipo de catión que esté presente en la interlámina: cuando el contenido de sodio es suficientemente alto, la suspensión de la arcilla en agua se mantiene estable por varios días, mientras que, con la montmorillonita cálcica, la arcilla se sedimenta en minutos.

Capítulo 3. Metodología experimental

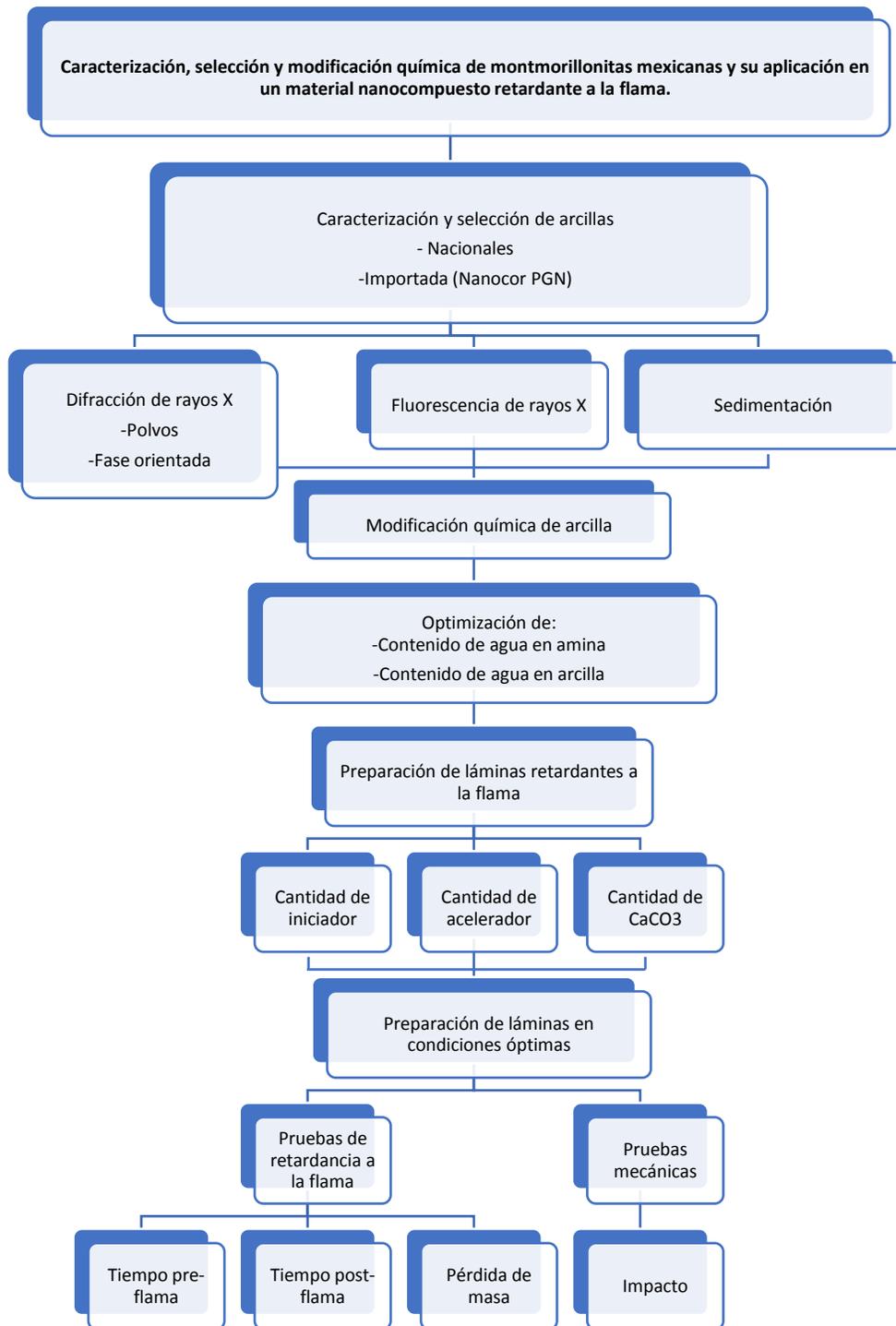


Figura 3.1. Esquema en bloques de la metodología experimental

3.1. Descripción de las materias primas y equipo instrumental

3.1.1. Materias primas

- Octadecilamina 90%, Sigma-aldrich (IR)
- Arcilla Nanocor PGN® /Arcillas mexicanas
- Carbonato de Calcio, Poliformas Plásticas®
- Resina poliéster, Poliformas Plásticas®
- Catalizador K-2000, peróxido de metil etil cetona
- Ácido clorhídrico concentrado, 36%
- Colchoneta de fibra de vidrio 1 ½, Poliformas Plásticas®

3.1.2. Equipo instrumental

- Motor de mezcladora acoplado a un aspa circular multidentada, Dumore® 20-011, serie n°8261, operado a 115 V, 2.5 A, y de 25-60 ciclos AC.
- Agitador magnético con calefacción acoplado a un sensor de temperatura, IKA® C-MAG HS 7, operado a 120 V, 50/60 Hz, 1020 W, 100-1500 rpm, rango de temperatura de calefacción 50-500°C.
- Termopar (sensor de temperatura), IKA® ETS-D5, operado a 8-16 V, 15 mA, rango de medición de temperatura de -50°C a 450°C.
- Balanza analítica OHAUS® Pioneer™ PA313, serie n°8330260612, operado a 8-14 V, 50/60 Hz, 4W, resolución 0.001 g, capacidad máxima de 310 g.
- Balanza OHAUS® PAJ812, operado a 8-14.5 V, 50/60 Hz, 4W, resolución 0.01 g, capacidad máxima de 810 g.
- Bomba de vacío, Vacuubrand® RZ 2.5, serie n°34525401, operado a 120 V, 60 Hz, 3.0 A, 4×10^{-4} mbar.
- Horno de secado, Ríos Rocha® H-41, serie n°010910, operado a 127 V, 1143 W, 9 A, temperatura máxima 250°C.
- Difracción de Rayos X por el método de polvos, Siemens D5000 con software Diffrac –AT Siemens, versión 1, con filamento de Cu, operado a 40 kV, 44 mA, longitud de onda 1.5405 Å (0.15405 nm).

- Difracción de Rayos X de fracción orientada, Siemens D5000, filamento de Cu, operado a 40 kV, 44 mA, longitud de onda 1.541874 Å (0.1541874 nm).
- Fluorescencia de Rayos X por el método de polvos, RIGAKU® NEXQc+, Ánodo de Ag de 4W, detector semiconductor SDD, purga de He.

3.2. Propiedades y preparación de las arcillas

3.2.1. Propiedades de la arcilla Nanocor® PGN

La arcilla de referencia es de la marca Nanocor® PGN, montmorillonita de grado polimérico. El grado de purificación de la arcilla es de 98% de montmorillonita. Se encuentran otras impurezas con gravedad específica similar a la montmorillonita, como lo son la albita, la calcita, la dolomita, la ortoclasa y el cuarzo (hoja técnica Nanocor, Inc. Lit. G-105 Tabla 3.1)

El color de la montmorillonita puede variar dependiendo del ion que lo sustituye como pueden ser el hierro, el titanio, y el manganeso además de la red de la estructura, el nivel de sustitución y el estado de valencia de los cationes. Al ser cationes que ocupan la posición central de coordinación dentro de la estructura, no es posible removerlos.

Tabla 3.1. Propiedades de montmorillonita (Referencia hoja técnica de Nanocor Inc. Lit. G-105)

Propiedades	PGN
Color	Blanquecino
CEC (meq/100g) ±10%	120
Relación de aspecto (aspecto ratio)	300-500
Gravedad específica	2.6
Humedad máxima (%)	12
pH (5% dispersión)	9-10
Tamaño de partícula seca promedio (micrones)	16-22

El distribuidor Nanocor® indica que en el análisis químico elemental se obtuvieron los siguientes porcentajes. 48.7% de O, 3.21% de Na, 1.65% de Mg, 12.35% de Al, 29.65% de Si, 0.03% de P, 0.06% de S, 0.04% de K, 0.20% de Ca, 0.10% de Ti, 0.02% de Mn y 3.99% de Fe.

3.3. Modificación química para la obtención de O-MMT

3.3.1. Preparación de la suspensión de arcilla

Para la preparación de 10 g de arcilla modificada, se pesan 10 g de arcilla (Nanocor) para dispersar en 125 mL* de agua destilada, a una temperatura de (70 ± 5) °C. Se dispersa por medio de agitación vigorosa, hasta crear un vórtice en el agua con un impulsor de hélice de 45° y, posteriormente, se adiciona la arcilla lentamente. Se mezcla hasta la homogeneidad durante 20 minutos.

NOTA: si la modificación química es de una arcilla proveniente directamente de la mina. Se hace una pre-preparación con las etapas de secado y tamizado, como se muestra en la sección de preparación de muestra.

*: La cantidad de agua para dispersar la arcilla será una variable en la sección de “Optimización de agua en el proceso de modificación química de la arcilla”

3.3.2. Preparación de la disolución de amina

Para la obtención de 10 g de arcilla modificada, se pesan 4.718 g de octadecilamina 90% (Sigma-Aldrich) para disolver en 200 mL* de agua destilada, a una temperatura de (70 ± 5) °C. Al llegar a la temperatura de (70 ± 5) °C se adiciona 1.2 mL** (7×10^{-2} M) de HCl concentrado al 36% (Sigma-Aldrich) hasta lograr un pH de 1. Se disuelve creando un vórtice en el agua con un impulsor de hélice de 45° y, posteriormente, se adiciona lentamente la amina. Se mezcla hasta la homogeneidad durante 20 minutos.

*: La cantidad de agua para disolver la amina será una variable en la sección de “Optimización de agua en el proceso de modificación química de la arcilla”

** : Volumen de HCl específico para disolver la octadecilamina en 200 mL de agua.

3.3.3. Procedimiento de modificación química para la obtención de una O-MMT

Para llevar a cabo la reacción de modificación química de la arcilla, se mezclan la disolución de amina y la suspensión de arcilla a una temperatura de $(70 \pm 5) ^\circ\text{C}$, la mezcla se mantiene homogénea mediante una agitación constante durante 40 minutos, para llevar a cabo la reacción de intercambio catiónico.

Al terminar el tiempo de reacción, la mezcla se enfría durante 10 min. Se filtra a vacío con un papel filtro (tamaño de poro 3) y se colecta en una charola de aluminio.

3.3.4. Optimización de agua en el proceso de modificación química de la arcilla

Optimización de agua en amina.

La cantidad de arcilla a modificar se mantuvo fija en 10 gramos en todos los experimentos. Con el objetivo de optimizar el volumen de agua con la finalidad de disolver la amina, para la modificación química de la arcilla, se mantuvo un volumen fijo de agua para la suspensión de arcilla de 100mL, mientras que el agua para la solución de amina se varió en los volúmenes que se indican en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Optimización de volumen de agua en amina con un volumen fijo de agua en arcilla de 100 mL

Prueba	Cantidad de agua para solución de amina [mL]
1	100
2	110
3	120
4	130
5	140
6	150

Optimización de agua en arcilla.

Con el objetivo de optimizar la cantidad de agua requerida para llevar a cabo la dispersión de arcilla, la cantidad de agua que se usó para disolver la amina se

mantuvo fija en 130 mL, mientras que la cantidad de agua para la suspensión de la arcilla varió como se indica en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Optimización de volumen de agua en arcilla con volumen fijo de agua en amina de 130 mL

Prueba	Cantidad de agua para suspensión de arcilla [mL]
1	100
2	110
3	120
4	130
5	140
6	150

La segunda optimización de agua para la disolución de la amina se realizó fijando la cantidad de agua de la arcilla a 130 mL ya que esta fue la mínima cantidad de agua en la que se obtuvo la modificación de la arcilla, sin sacrificar la consistencia que permita el manejo adecuado de la arcilla, por lo que se realizó una nueva optimización de agua para la disolución de la amina. Por su parte, la cantidad de agua para la disolución de la amina se varió de acuerdo a los volúmenes señalados en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Optimización de volumen de agua en amina con volumen fijo de agua en arcilla de 130 mL.

Prueba	Cantidad de agua para solución de amina [mL]
1	100
2	110
3	120
4	130
5	140
6	150

Las arcillas modificadas químicamente se analizaron por DRX de polvos. Las arcillas que presentaron la mayor distancia interplanar y una señal bien definida,

angosta, fueron consideradas las mejores candidatas a sustituir a la arcilla importada Nanocor PGN. Las arcillas mexicanas que hayan sido modificadas con la menor cantidad de agua serán las óptimas para usar en un proceso a mayor escala.

3.4. Caracterización y selección de arcillas mexicanas

3.4.1. Recolección

Las arcillas se colectaron en los estados que producen arcillas en altas cantidades. Dentro de los estados en los que se hizo la búsqueda de muestras se encuentran Durango, Hidalgo, Veracruz, Puebla y Tlaxcala. En su caso, se espera seleccionar las minas que puedan proveer una bentonita sódica lo más pura posible.

3.4.2. Preparación de las muestras de arcillas mexicanas

Una vez recolectadas las muestras, para evitar que se encuentren húmedas y asegurar la homogeneidad de las muestras, se realizó el procedimiento que se muestra a continuación.

1. Etapa de secado

Se registra la hora de ingreso de la charola con la arcilla modificada en el horno de secado. Las arcillas se secaron durante 12 horas a una temperatura constante de 95°C.

2. Etapa de molienda y tamizado

Las arcillas se enfriaron hasta temperatura ambiente. Posteriormente se muelen con el mortero y se tamizan con una malla de 200 hilos por pulgada.

3.4.3. Caracterización mediante DRX de polvos

Las 24 arcillas colectadas previamente, secadas y tamizadas, se analizaron por medio de DRX de polvos. En los difractogramas obtenidos se buscaron las señales características de la montmorillonita en valores de 2θ de 5.9, 17.3, 19.9, 29.2, 34.3, 37.1, 38.4, 40.1, 47.5, 53.9 y 62.2. Se compararán con las señales características de la arcilla Nanocor®PGN, que se muestran en rojo en la figura 3.2.

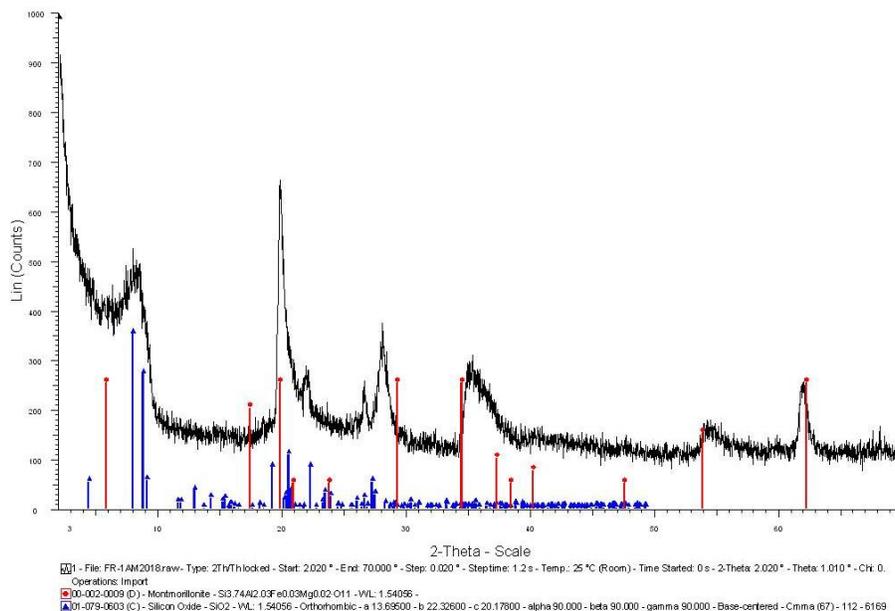


Figura 3.2. Espectro de difracción de la arcilla Nanocor®PGN que se tomará como base de comparación; en rojo se muestran las señales características de la Na-MMT y en azul se muestran las señales características del SiO₂, el cual se encuentra en bajas proporciones en las arcillas.

3.4.4. Caracterización mediante difracción de rayos X con fase orientada

El análisis de DRX con fase orientada se realizó para determinar qué tipo de esmectita se tiene y para conocer la mezcla de minerales presente en la arcilla. Esta caracterización tiene por objetivo sustituir la arcilla Nanocor®PGN. Para ello se eligieron las de mayor similitud entre las 24 arcillas colectadas, en la tabla X, con base en el análisis de DRX de polvos. Otro criterio de selección fue el análisis de FRX, donde se tomaron en cuenta los parámetros de menor cantidad de Ca y mayor cantidad de Na. Para esto, las arcillas se sometieron a un proceso de glicolado y calcinado, los cuales se explican a continuación. Los datos de referencia para la

identificación de las especies presentes en las arcillas analizadas por medio de DRX con fase orientada se encuentran en la tabla 3.5.

Preparación de muestras por fase orientada sin tratamiento

1. Preparación de suspensión de arcilla con 1.15 g de arcilla en 15 mL de agua
2. Dejar en suspensión 48 horas
3. Retirar la columna de agua de la parte superior
4. Trasvasar la columna de la arcilla suspendida a un tubo Falcon
5. Dejar sedimentar durante 1 hora
6. Separar la arcilla fina de la parte superior del tubo de la gruesa
7. Diluir la arcilla fina con suficiente agua desionizada, hasta que sea ligeramente traslúcida
8. Colocar una fina capa sobre un portamuestras, por triplicado, con ayuda de un gotero
9. Dejar secar durante 24 horas
10. Colocar el porta muestras de vidrio en el equipo de DRX

Preparación de muestras por fase orientada por proceso de glicolado

1. Preparación de la suspensión de arcilla con 1.15 g de arcilla en 15 mL de agua
2. Dejar en suspensión 48 horas
3. Retirar la columna de agua de la parte superior
4. Trasvasar la columna de la arcilla suspendida a un tubo Falcon
5. Dejar sedimentar durante 1 hora
6. Separar la arcilla fina de la parte superior del tubo de la gruesa
7. Diluir la arcilla fina con suficiente agua desionizada, hasta que sea ligeramente traslúcida
8. Colocar una fina capa sobre un portamuestras, por triplicado, con ayuda de un gotero
9. Dejar secar durante 24 horas
10. Adicionar etilenglicol con un gotero hasta cubrir el porta muestras uniformemente

11. Dejar secar durante 15 minutos
12. Colocar el porta muestras de vidrio en el equipo de DRX

Preparación de muestras por fase orientada por proceso de calcinado

1. Preparación de la suspensión de arcilla con 1.15 g de arcilla en 15 mL de agua
2. Dejar en suspensión por 48 horas
3. Retirar la columna de agua de la parte superior
4. Trasvasar la columna de la arcilla suspendida a un tubo Falcon
5. Dejar sedimentar durante 1 hora
6. Separar la arcilla fina de la parte superior del tubo de la gruesa
7. Diluir la arcilla fina con suficiente agua desionizada, hasta que sea ligeramente traslúcida
8. Colocar una fina capa sobre un porta muestras, por triplicado, con ayuda de un gotero
9. Dejar secar 24 horas
10. Calcinar la muestra a 400°C durante 30 minutos
11. Dejar enfriar
12. Colocar el porta muestras de vidrio en el equipo de DRX

Tabla 3.5. Datos como referencia para la identificación de la arcilla analizada por medio de DRX con fase orientada.

Especie	Distancia interplanar [Å]		
	Sin tratar [Å]	Glicolado [Å]	Calcinado [Å]
Montmorillonita	12.26	17.5	9.40
Nontronita	12	17	10
Saponita	12	17	-
Caolinita	7.18	7.18	7.18
	3.58	3.58	
Dickita	7.15	7.15	7.15
	3.58	3.58	3.58

Halosita	7.4	7.4	7.4
	3.63	3.63	

3.4.5. Caracterización mediante fluorescencia de rayos X

Se determinó el contenido elemental de las arcillas mediante FRX. Los elementos que sujetos a cuantificación fueron: Na, Ca, Si, Al, Fe, K, Ti, Mn. Con esta información fue posible determinar la cantidad de sodio y tener un aproximado de la cantidad de Na-MMT contenida en la arcilla.

3.4.6. Prueba de sedimentación

Para evaluar la estabilidad de las suspensiones de las arcillas colectadas, se pesaron 1.15 g de arcilla y se suspendieron en 15 mL de agua destilada. La suspensión se mantuvo en reposo durante 48 horas y se midió la altura de cada columna formada (sedimentado, suspensión y agua) como se muestra en la figura 3.3.

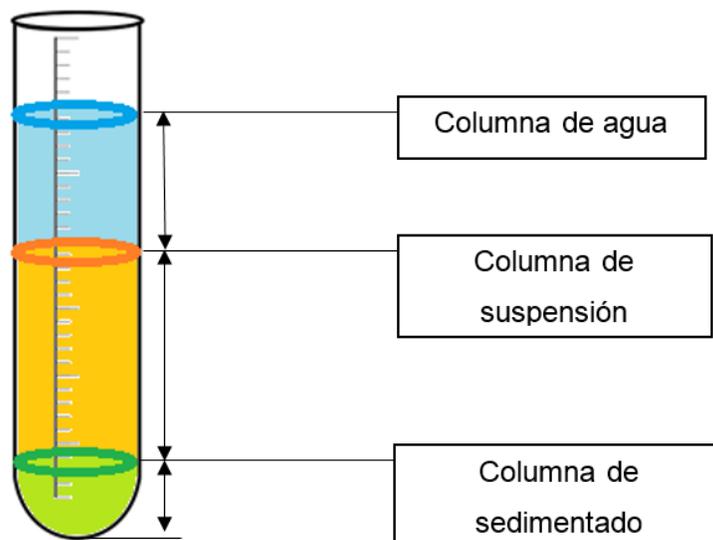


Figura 3.3. Columnas formadas en la prueba de sedimentación.

3.4.7. Prueba de resistencia a la flama de acuerdo a la norma ASTM D 5048.

El ensayo de resistencia a la flama de acuerdo a la norma ASTM D 5048 especifica que la muestra debe tener una dimensión de 17 cm X 17 cm. La lámina, con las dimensiones especificadas, se pesa antes de iniciar la prueba. La prueba se realiza con un mechero Bunsen con gas butano o propano, donde el cono azul de la flama tiene que estar en contacto con el material a probar, como se muestra en la figura 3.4. El mechero Bunsen se coloca sobre una base con 20° de inclinación con respecto al plano horizontal. La flama se aplica durante 45 segundos de manera intermitente, como se explica: la flama se aplica 5 segundos y se retira durante 5 segundos hasta completar el tiempo especificado por la norma ASTM D 5048. Se registra como tiempo 1 (T_1) al tiempo transcurrido desde el inicio de la prueba hasta que comienza la flama en el material. Como tiempo 2 (T_2) se registra el tiempo desde que inicia la flama hasta que se extingue, conocido también como tiempo post flama. El tiempo total (T_{total}) es el tiempo desde que inicia la prueba hasta que se extingue la flama. Finalmente, la muestra se pesa para conocer la pérdida de masa.

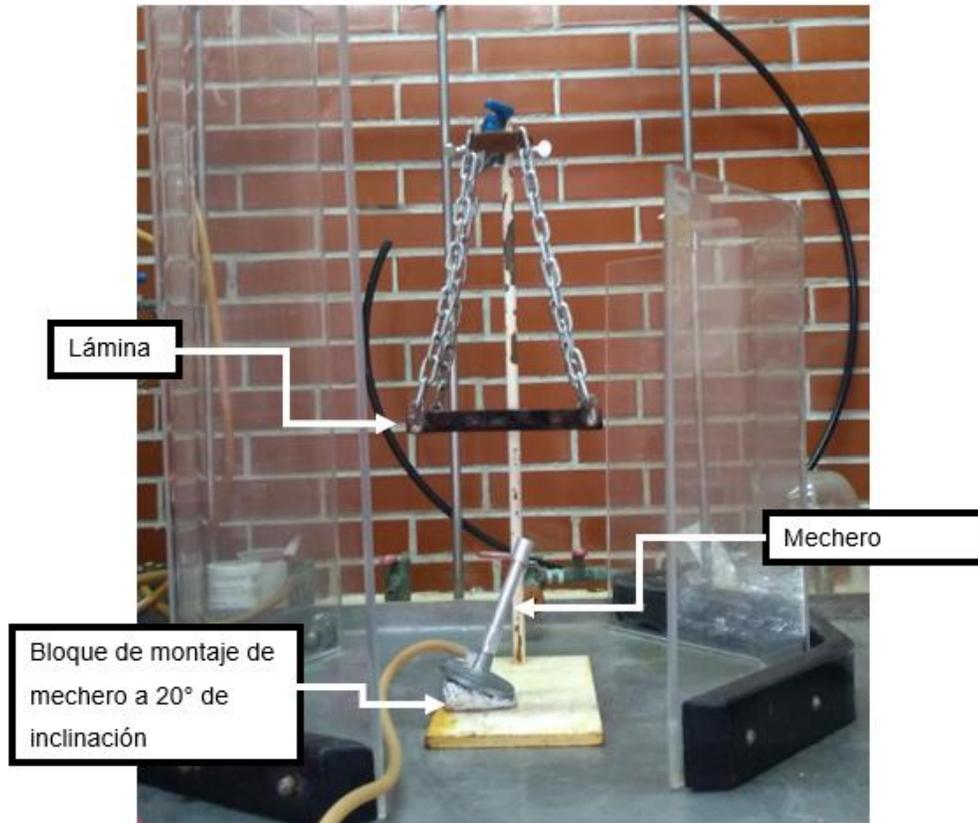


Figura 3.4. Representación de la prueba de fuego (ASTM D5048, 2003)

3.5. Preparación de láminas de material retardante a la flama y prueba de resistencia a la flama

3.5.1. Preparación de lámina retardante a la flama

1. Cortar una colchoneta de fibra de vidrio de 17 cm X 17 cm
2. Registrar la masa de la colchoneta de fibra de vidrio
3. Pesar 75% de resina y 25% de fibra de vidrio
4. Respecto a la mezcla anterior, pesar 20% o 50% m/m de CaCO_3
5. Respecto a la mezcla anterior, pesar 10% de arcilla modificada
6. Mezclar la resina, la arcilla modificada y el CaCO_3
7. Adicionar el acelerador y agitar durante 3 minutos

8. Adicionar el iniciador y agitar durante un minuto
9. Sobre un vidrio colocar la mezcla y esparcir uniformemente
10. Colocar la colchoneta de fibra de vidrio sobre la mezcla
11. Agregar el restante de la mezcla sobre la colchoneta de fibra de vidrio y esparcir uniformemente
12. Dejar curar durante 7 días y realizar la prueba de resistencia a la flama, de acuerdo a la norma ASTM D5048

3.5.2. Optimización de la cantidad de iniciador y acelerador

La optimización de la cantidad de iniciador y acelerador tiene como objetivo lograr un curado completo en la resina poliéster, para una mayor resistencia a la flama. Las cantidades de iniciador y acelerador que se probaron se encuentran en la tabla 3.7.

Tabla 3.6. Cantidades de iniciador y acelerador para la optimización de iniciador y acelerador.

Muestra	Iniciador [%]	Acelerador [gotas]
1	2.0	20
2	2.0	40
3	2.5	20
4	2.5	40
5	3.0	20
6	3.0	40

3.5.3. Efecto de la cantidad de CaCO₃ en la resistencia a la flama y al impacto.

En la prueba de resistencia a la flama se registra el tiempo hasta antes del inicio de la flama, el tiempo post flama, y el tiempo total en que se efectúa el ensayo y, finalmente, la pérdida de masa. Se realizó de acuerdo a la norma ASTM D 5048, con un contenido de CaCO₃ de 20% y 50% como se muestra en la tabla 3.7.

Tabla 3.7. Nomenclatura para las formulaciones usadas para producir el material retardante a la flama, con base en las cantidades de carbonato de calcio, iniciador y acelerador.

Nomenclatura	CaCO₃ [% m/m]	Iniciador [% m/m]	Acelerador [gotas]
a	20	2.5	10
b	20	2.5	20
c	20	3.0	20
d	50	2.5	10
e	50	2.5	20
f	50	3.0	20

3.5.4. Evaluación de resistencia a la flama de las mejores arcillas

Las arcillas nacionales, una vez evaluadas mediante difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X y la prueba de estabilidad en suspensión en agua se seleccionaron 4 arcillas y se buscó obtener las mismas, o mejores, propiedades de resistencia a la flama que presenta la arcilla importada Nanocor PGN. Los resultados de la prueba de resistencia a la flama, de acuerdo a la norma ASTM 5048, permitirán conocer si el material retardante a la flama elaborado con las arcillas nacionales supera los 45 segundos de flama de un mechero. Además, se midió el tiempo en que inicie la combustión del material y el tiempo en que tardó en extinguirse la flama, una vez que se retira la flama del mechero. Otro parámetro que se medirá será la pérdida de masa debido a la combustión del material retardante a la flama. Los resultados se reportaron como en la tabla 3.8.

Tabla 3.8. Resultados para evaluar la resistencia a la flama

Muestra	Pérdida de masa	T ₁	T ₂	T _{total}
Nombre	[%]	[min]	[min]	[min]

T₁: Tiempo en el que comienza la prueba de resistencia a la flama y comienza a quemarse

T₂: Tiempo en la que se enciende la placa y se extingue la flama (tiempo post flama)

T_{TOTAL}: T₁ + T₂ Tiempo en que se efectuó toda la prueba

3.6. Prueba de resistencia al impacto

La prueba de resistencia al impacto fue tipo Charpy, se llevó a cabo con el tamaño y forma de muestra que especifica la norma ASTM D256, como se muestra en la figura 3.5. El impactómetro Charpy, figura 3.5, tiene un porta muestras con dos puntos de apoyo. El péndulo tiene un largo de 0.75 m y 26 kg. Para esta prueba, el péndulo se colocó a 30° sobre la horizontal, para un total de 120 ° hasta el punto de impacto con la muestra. Al momento del impacto del péndulo con la muestra, hay una pérdida de energía cinética del péndulo, que corresponde a la energía de impacto ganada por la muestra, la que se calcula con la siguiente ecuación:

$$(Ecuación 3.1) \quad \Delta_E = mlg \cdot \cos(\theta_1) - mlg \cdot \cos(\theta_2)$$

Donde: m = masa, [kg]

l = longitud del brazo del péndulo, [m]

g = constante de gravedad 9.81, [m/s²]

θ_1 = ángulo inicial

θ_2 = ángulo final

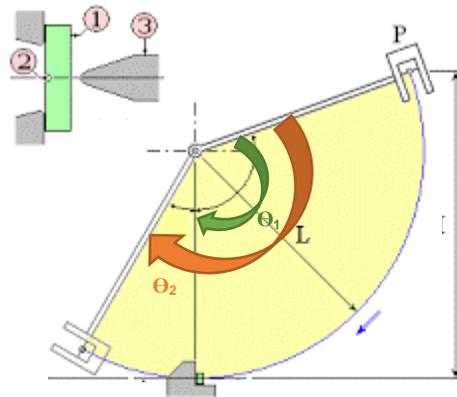


Figura 3.5. Ensayo de impacto Charpy, donde (1) es la muestra, (2) es la muesca y (3) es el péndulo. (θ_1) es el ángulo inicial, (θ_2) ángulo final y (L) el largo del brazo del péndulo.

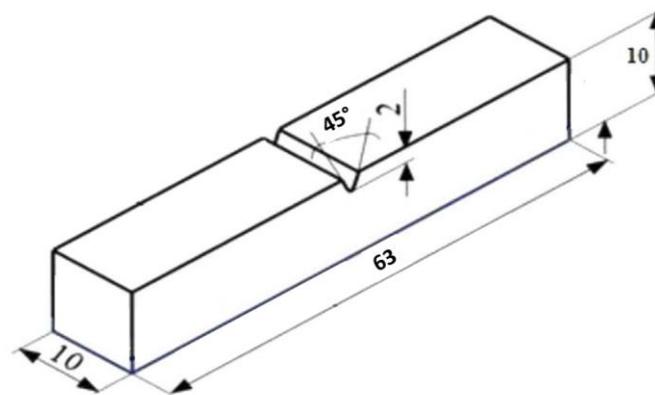


Figura 3.6. Dimensiones del espécimen para ensayo de impacto Charpy expresado en mm.

Capítulo 4. Resultados y análisis

4.1. Modificación química de la arcilla Nanocor® PGN para la obtención de una órgano-arcilla

4.1.1. Difractograma de rayos X para la arcilla Nanocor® PGN natural y modificada

Los análisis por difracción de rayos X (DRX) se realizaron a las arcillas prístinas y las arcillas modificadas químicamente por el método de polvos, con el objetivo de ver el cambio en la estructura cristalina debido a las reacciones de intercambio iónico. En particular, para medir el incremento en la distancia interplanar entre las láminas de la arcilla. El difractograma de la arcilla Nanocor PGN prístina en comparación con el difractograma de la misma arcilla modificada químicamente con la amina se encuentra en la figura 4.1.

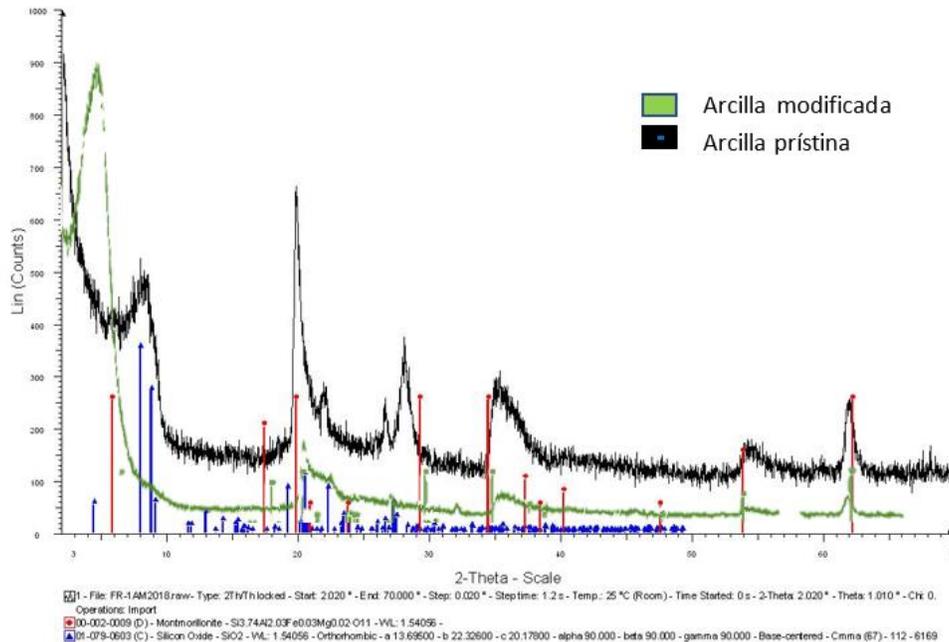


Figura 4.1. Difractograma de la arcilla Nanocor® PGN prístina, comparado con la misma arcilla Nanocor® PGN modificada químicamente.

La arcilla Nanocor® PGN, en un estado inicial, muestra una señal a un valor de $2\theta=7.9$. Después de realizar la reacción de modificación química de la arcilla, esta señal se desplaza hacia la izquierda, a ángulos inferiores lo que indica un cambio en la distancia interplanar por la presencia de la amina. En este caso, la arcilla Nanocor® PGN modificada presentó una señal de $2\theta=3.820$, que corresponde a 23.11 \AA de distancia interplanar. El patrón de difracción de montmorillonita en ambas arcillas corresponde, y la única diferencia notable es el desplazamiento de la señal en 7.9 hacia $2\theta=3.820$ lo que confirma que hay una modificación química en la arcilla debido a la presencia de la amina.

4.2 Optimización de agua en el proceso de modificación química de la arcilla

En el proceso de modificación química de la arcilla se usaron distintas cantidades para la optimización del volumen de agua. Para evaluar el efecto de esos volúmenes de agua se determinó la distancia interplanar por DRX de polvos. Se observó que hay una tendencia a aumentar la distancia interplanar al usar una cantidad mayor de agua para suspender la arcilla Nanocor® PGN, como se muestra en la tabla 4.1. La distancia interplanar en la arcilla modificada químicamente presentó un máximo, 26.5267 \AA , cuando se usaron 140 mL de agua para dispersar la arcilla, como se muestra en la tabla 4.1, aunque de $100\text{-}120 \text{ mL}$ se observó que hay un aumento gradual de la distancia interplanar. Mientras que con 150 mL de agua en la arcilla hay un decremento en la distancia interplanar para llegar a 22.4074 \AA , aproximadamente.

Tabla 4.1. Efecto de diferentes volúmenes de agua en arcilla en la distancia interplanar de la arcilla Nanocor® PGN. El volumen de agua usada para disolver la amina se fijó en 130 mL .

Cantidad de agua para arcilla [mL]	Ángulo [2θ]	Distancia interplanar [\AA]
100	3.620	24.3873
110	3.420	25.5170
120	3.385	26.0831

130	3.820	23.1110
140	3.328	26.5267
150	3.920	22.4074

Por otra parte, al variar el volumen de agua para la disolución de amina, con un volumen fijo de agua para suspender la arcilla en 100 mL, la distancia interplanar en la arcilla modificada químicamente presentó un máximo, 31.3723 Å, cuando se usaron 130 mL de agua para disolver la amina, como se muestra en la tabla 4.2. Mientras que con 150 mL de agua en la arcilla hay un decremento en la distancia interplanar que llega hasta 22.0450 Å.

Tabla 4.2. Efecto de diferentes volúmenes de agua en amina en la distancia interplanar de la arcilla Nanocor® PGN. El volumen de agua usada para suspender la arcilla se fijó en 100 mL.

Cantidad de agua para amina [mL]	Ángulo [2 θ]	Distancia interplanar [Å]
100	2.955	29.8769
120	3.023	29.1978
130	2.614	31.3723
140	3.620	24.3874
150	4.005	22.0450

4.3. Caracterización y selección de arcillas mexicanas

4.3.1. Recolección

Estuvimos en la zona de recolección de las arcillas en el estado de Durango, Cuencamé y Gómez Palacio, donde el equipo de incubación del nanocompuesto retardante a la flama visitó las minas y recolectó las muestras. Las arcillas colectadas se enlistan en la tabla 4.3. En cada una de las minas se observó el proceso de secado, empacado, extracción y de molienda, por el cual pasaron las arcillas recolectadas. A continuación, se muestran el lugar de procedencia, la empresa y el nombre de las arcillas nacionales colectadas, así como la arcilla importada Nanocor® PGN, que suman un total de 25 arcillas, dado que la 1 y la 7 se refieren a la misma arcilla.

Tabla 4.3. Lugar de procedencia, empresa y nombre de las arcillas recolectadas y la arcilla Nanocor® PGN.

N°	Procedencia	Empresa	Nombre
1	Massachussets, E.U.A.	Nanocor	Nanocor PGN
2	Durango, México	Barmex	Muestra general
3	Durango, México	Barmex	Muestra general, alto rendimiento
4	Durango, México	Barmex	Güerita
5	Durango, México	ASN	Cerro prieto
6	Durango, México	ASN	Mina Rebeca
7	Massachussets, E.U.A.	Nanocor	Nanocor PGN
8	Mina el zapote, Hidalgo, México	UNICAOLIN	Palo bendito
9	Hidalgo, México	UNICAOLIN	KL100
10	Hidalgo, México	UNICAOLIN	KL101
11	Hidalgo, México	Mina el zapote	Bentonita café
12	Hidalgo, México	Mina el zapote	Bentonita amarilla
13	Huayacocotla, Veracruz, México	La arrinconada	Bentonita sódica
14	Jacales, Veracruz, México	Mina carbonara	Bentonita sódica
15	Hidalgo, México	Mina el zapote	Cafecillo
16	Huayacocotla, Veracruz, México	La arrinconada	Bentonita sódica
17	Hidalgo, México	Ejido palizar	Muestra externa
18	Hidalgo, México	Ejido palizar	Muestra interna
19	Potrero de Monroy, Veracruz, México	Mina las golondrinas	Bentonita sódica
20	Potrero de Monroy, Veracruz, México	Mina las vigas	Bentonita sódica
21	Potrero de Monroy, Veracruz, México	Mina las vigas	Bentonita sódica
22	Durango, México	AIDSA	F. sódica A
23	Durango, México	AIDSA	F. sódica B
24	Tlaxcala, México	Mina tizatlán	Bentonita
25	Puebla, México	Minerales y moliendas industriales	Bentonita para perforación
26	Hidalgo, México	Mina el zapote	Morada

Se obtuvieron 9 muestras del Estado de Hidalgo, 7 de Durango, 6 de Veracruz, 1 de Puebla y 1 de Tlaxcala. A estas muestras se les caracterizó mediante DRX, FRX y estabilidad en suspensión en agua, para ver cuál es la arcilla que presenta mayor similitud a la arcilla Nanocor® PGN.

4.3.2. Caracterización mediante difracción de rayos X por el método de polvos

La identificación de las arcillas tanto mexicanas como la importada se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X de polvos (DRX), y las señales obtenidas, así como las especies que las generaron, se presentan en la tabla 4.4 y están resaltadas en negritas. Las señales en los difractogramas de DRX se clasificaron en señales de mayor, intermedia y baja intensidad, y se presentan en columnas en la tabla 4.4. En la tercera columna se presentan las señales de difracción de mayor intensidad. Generalmente, las señales de mayor intensidad más representativas de la montmorillonita sódica son las que se encuentran a un valor de 2θ de 5.9-6.9, 19.8, 20.8, 29. En la segunda columna se encuentran las señales de intensidad media, entre las cuales la señal de montmorillonita más representativa fue la que se encontró a un valor de 2θ de 35. En la tercera columna se encuentran las señales más pequeñas pero que destacan sobre el difractograma. En este caso, serían las señales situadas en un valor de 2θ de 54 y 62 las más representativas de montmorillonita. En la cuarta columna se colocó la fase de la arcilla identificada de acuerdo a su patrón de difracción, generado por el software Diffrac –AT Siemens, versión 1. De las arcillas nacionales que se caracterizaron por medio de DRX se escogieron aquellas que presentaron 6 o más señales de difracción a los mismos valores de 2θ que la arcilla importada. Las que presentaron las características anteriormente mencionadas fueron: 2, 4, 5, 6, 8, 11, 12, 15, 18, 22, 23 y 26, por lo que se espera que tengan una mayor capacidad de intercambio catiónico. Las demás arcillas que presentaron entre 3, 4 y 5 señales de montmorillonita en el difractograma de rayos X fueron: 3, 14, 16, 17, 19 y 25. Estas arcillas tienen una similitud significativamente inferior que las arcillas con más de 6 señales, y, por lo tanto, se consideraron como arcillas con poco contenido de montmorillonita. La arcilla 9, 10 y 21 son caolinitas y no son candidatas a sustituir la arcilla importada. La arcilla 20 es una mezcla de caolinita, cristobalita y cuarzo, por lo que no se les considera como candidata. Por su parte, la arcilla 24 es una mezcla de gismondita

y anortita, por lo que tampoco es considerada para la sustitución de la arcilla Nanocor PGN, ya que no presenta ninguna de las señales características de la montmorillonita importada.

En un trabajo realizado en una arcilla obtenida de la misma región, Cuencamé, Durango, que las estudiadas en este trabajo encontraron que la primera señal es la más importante, con intensidad del 100%, se asigna para d_{001} con un valor de 12.30 Å, típico de montmorillonitas que presentan una capa molecular de agua adsorbida entre sus láminas (Rodríguez et al., 2008). Además, se muestran, en la figura 4.2, las mismas señales que encontramos en el presente trabajo, a valores de $2\theta=19.880^\circ, 21.960^\circ, 35.317^\circ, 54.195^\circ$ y 61.960° , propias del patrón de difracción de la montmorillonita.

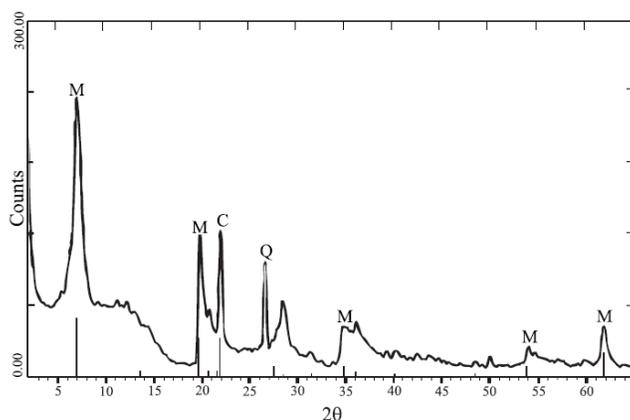


Figura 4.2. Patrón de difracción de rayos X de montmorillonita (M: montmorillonita; C: cristobalita; Q: cuarzo) (Rodríguez et al., 2008).

Tabla 4.4. Principales señales y especies presentes en las arcillas colectadas y la importada mediante la técnica de difracción de rayos X. Las señales de las arcillas resaltadas en negritas corresponden a la montmorillonita.

N°	Nombre	Señales mayor intensidad [2 θ]	Señales intensidad media [2 θ]	Señales intensidad baja [2 θ]	Especies presentes
1	Nanocor PGN	2.791 5.923 (M) 7.968 (S) 19.880 (M, S)	28.340 (S) 35.317 (M)	21.960 (M) 26.599 (Q) 40.234 (Q) 54.195 (M) 61.960 (M, S)	Silicato de sodio, calcio, magnesio aluminio hidratado (S)* Montmorillonita (M) Cuarzo, SiO ₂ (Q)
2	Muestra general, Barmex	Mínimo 50 5.931 (M) 6.931 (R) 8.760 (O) 19.815 (M, R) 20.814 (M) 21.925(A) 26.625 (R) 27.758 (A)	Mínimo 35 22.900 (A) 23.574 (R) 28.215 (A) 29.414 (M)	Mínimo 23 24.578 (A) 25.688 (A) 30.420 (A) 30.915 (A) 31.415 (R) 34.630 (M) 50.093 (A) 51.026 (A) 54.082 (M) 62.077 (M)	Montmorillonita (M) SiO ₂ , ortorrómbico (O) Revdita (R) Andesina (A)
3	Muestra alto rendimiento, Barmex	Mínimo 53 6.982 (M) 8.828 (O) 19.836 (M) 21.925 (A) 26.663 (A) 27.732 (A) 28.012 (A) 28.531 (A)	Mínimo 30 23.627 (A) 29.600 (A) 34.858 (M) 35.671 (A) 36.442 (A)	Mínimo 20 50.123 (A) 61.994 (M)	Montmorillonita (M) SiO ₂ , ortorrómbico (O) Andesina (A)
4	Güerita, Barmex	Mínimo 49.9 5.786 (M) 7.660 (O) 19.823 (M) 20.940 (M) 21.878 (Ar) 26.647 (Ar) 27.665 (Ar)	Mínimo 40 23.627 (Ar) 29.437 (M) 35.874 (M) 61.924 (M)	Mínimo 24 59.554 (Ar)	Montmorillonita (M) SiO ₂ , ortorrómbico (O) Anortita (Ar)

		28.483 (Ar)			
5	Cerro prieto	Mínimo 38 5.727 (M) 7.021 (O) 19.850 (M) 21.771 (A) 21.918 (O)	28.816 (M) 31.477 (A) 35.987 (M)	8.900 (O) 11.696 (O) 54.107 (M) 62.071 (M)	Montmorillonita (M) SiO ₂ , ortorrómbico (O) Andesina (A)
6	Mina Rebeca	Mínimo 31 3.624 (O) 6.930 (M) 19.870 (M) 20.830 (M) 26.665 (Ar) 27.937 (Ar) 28.664 (M)	Mínimo 20 8.863 (O) 20.845 (M) 22.028 (Ar) 23.605 (Ar) 34.874 (M) 36.556 (As) 61.923 (M) 67.013 (As)	11.642 (O) 14.177 (O) 23.605 (Ar) 42.440 (As) 51.461 (Ar) 54.208 (M)	Montmorillonita (M) SiO ₂ , ortorrómbico (O) Anortita (Ar) Alúmino silicato (As)
7	Nanocor PGN	2.791 5.923 (M) 7.968 (S) 19.880 (M, S)	28.340 (S) 35.317 (M)	21.960 (M) 26.599 (Q) 40.234 (Q) 54.195 (M) 61.960 (M, S)	Silicato de sodio, calcio, magnesio aluminio hidratado (S)* Montmorillonita (M) Cuarzo, SiO ₂ (Q)
8	Palo bendito	Mínimo 50 6.339 (M) 19.830 (M, MFe) 26.633 (G) 29.426 (MFe) 35.170 (M, MFe)	Mínimo 37 12.403 (G) 61.804 (M) 62.120 (MFe)	Mínimo 30 47.407 (MFe) 48.620 (M) 54.133 (M, MFe) 55.070 (G)	Montmorillonita (MFe) Montmorillonita (M) Gismondina (G)
9	KL100	Mínimo 46 12.328 (K) 21.946 (C) 24.894 (K) 26.633 (Q)	Mínimo 18 20.020 (K) 20.450 (K) 20.856 (Q) 29.889 (K) 36.045 (C) 38.511 (K) 39.321 (K)	Mínimo 10 17.889 (K) 28.359 (C) 31.412 (C) 35.032 (K) 55.049 (K) 62.349 (K)	Caolinita (K) Cuarzo (Q) Cristobalita (C)
10	KL101	Mínimo 43 12.308 (K) 26.629 (Q)	Mínimo 20 20.825 (Q) 24.867 (K) 36.029 (C)	Mínimo 11 19.924 (K) 22.979 (C) 31.448 (C)	Caolinita (K) Cuarzo, SiO ₂ (Q) Cristobalita (C)

				38.459 (K, C) 39.316 (K, Q)	
11	Bentonita café, Mina el zapote	Mínimo 65 5.897 (M) 19.859 (M) 20.858 (G) 26.628 (G) 29.344 (M)	Mínimo 48 34.937 (M) 36.260 (G)	Mínimo 37 18.130 (G) 21.822 (G) 23.641 (M) 39.511 (G) 50.122 (G) 61.774 (M)	Montmorillonita (M) Gismondina (G)
12	Bentonita amarilla, Mina el zapote	Mínimo 60 5.180 (M) 19.822 (M) 21.438 (A) 27.816 (M)	Mínimo 50 21.769 (A) 35.038 (M)	Mínimo 34 23.642 (A) 26.674 (Q) 42.987 (A) 47.087 (A) 53.734 (M) 61.921 (M)	Montmorillonita (M) Andesina (A) Cuarzo, SiO ₂ (Q)
13	Bentonita sódica, La arrinconada	26.631 (Q)	Mínimo 11 20.829 (Q) 50.158 (Q)	Mínimo 6 36.524 (Q) 39.501 (Q) 60.003 (Q)	Caolinita (K) Cuarzo, SiO ₂ (Q) Cristobalita (C)
14	Bentonita sódica, Mina carbonara	5.939 (M)	Mínimo 71 19.910 (M) 21.785 (C) 26.641 (Q)	Mínimo 31 61.702 (M)	Montmorillonita (M) Cuarzo, SiO ₂ (Q) Cristobalita (C)
15	Cafecillo, Mina el zapote	Mínimo 54 5.948 (M) 19.832 (M) 20.867 (G) 26.654 (G) 29.444 (M)	Mínimo 35 27.616 (A) 34.858 (M) 36.092 (A) 39.543 (G)	Mínimo 27 12.294 (G) 13.507 (A) 18.137 (G) 39.543 (G) 47.600 (M) 61.859 (M)	Montmorillonita (M) Andesina (A) Gismondina (G)
16	Bentonita sódica, La arrinconada	21.878 (C)	Mínimo 22 6.336 (M) 19.881 (M) 20.808 (Q) 23.431 (Md) 27.640 (Md) 36.040 (C)	Mínimo 12 9.960 (Md) 18.188 (Md) 24.575 (Md) 25.748 (Md) 26.655 (Q) 29.772 (Md) 31.342 (C)	Montmorillonita (M) Cuarzo, SiO ₂ (Q) Cristobalita (C) Mordenita (Md)

				34.760 (M) 61.932 (M)	
17	Muestra externa, Ejido palizar	Mínimo 65 6.337 (M) 19.902 (M) 21.864 (C)	Mínimo 29 27.720 (A) 35.214 (M)	28.386 (C) 42.641 (C) 54.446 (M) 62.106 (M)	Montmorillonita (M) Andesina (A) Cristobalita (C)
18	Muestra interna, Ejido palizar	Mínimo 49.7 6.768 (M) 19.893 (M) 20.867 (M) 21.744 (Ar) 23.472 (Ar) 26.762 (G) 27.667 (M)	Mínimo 33 25.750 (Ar) 29.831 (G) 34.780 (M)	Mínimo 22 13.561 (Ar) 15.117 (Ar) 24.577 (Ar) 30.749 (Ar) 32.378 (Ar) 41.621 (M) 42.432 (Ar) 61.946 (M)	Montmorillonita (M) Anortita (Ar)
19	Bentonita sódica, Minas las golondrinas	Mínimo 42 12.336 (K) 21.927 (C) 29.927 (G, K) 24.882 (K)	Mínimo 25 19.910 (K) 20.355 (K) 20.819 (G) 21.262 (K) 26.609 (G) 29.889 (G, K) 36.035 (C) 38.447 (K) 39.298 (K)	Mínimo 12 5.841 (M) 15.528 (G) 17.860 (G) 23.787 (K) 25.441 (C) 31.427 (C) 34.992 (M) 50.146 (G) 55.098 (K) 62.283 (K, M)	Montmorillonita (M) Gismondina (G) Cristobalita (C) Caolinita (K)
20	Bentonita sódica, Minas las vigas	Mínimo 42 17.916 (OH) 20.873 (Q) 26.651 (Q) 29.974 (OH)	Mínimo 22 12.089 (K) 20.044 (K) 21.925 (K) 25.492 (OH) 39.415 (OH) 47.830 (OH) 50.095 (Q) 52.404 (OH)	Mínimo 12 24.696 (K) 36.217 (C) 36.603 (Q) 40.788 (OH) 59.944 (Q) 62.237 (OH)	Cuarzo, SiO ₂ (Q) Cristobalita (C) Sulfato e Hidróxido de potasio y aluminio (OH) Caolinita (K)
21	Bentonita sódica, Minas las vigas	12.403 (K) 25.499 (K)	20.677 (K) 21.623 (K) 23.634 (K)	37.01 (K) 38.162 (K)	Gismondina (G) Caolinita (K)

			27.419 (G) 41.216 (K)		
22	F. sódica A, AIDSA	6.104 (M) 6.993 (T) 19.849 (M) 21.973 (T) 26.681 (G) 27.817 (G) 29.488 (M) 28.560 (G)	23.525 (T) 35.098 (M) 36.140 (G)	13.688 (T) 31.479 (T) 50.199 (G) 54.232 (M) 59.958 (G) 62.054 (M)	Montmorillonita (M) Gismondina (G) SiO ₂ , tetragonal (T)
23	F. sódica B, AIDSA	3.580 6.975 (S) 19.855 (S) 20.841 (Q) 21.960 (C)	23.624 (Go) 26.653 (Q) 27.900 (Go) 28.558 (S) 35.536 (S) 36.071 (C)	31.024 (C) 34.923 (S) 54.181 (S) 61.953 (S)	Cuarzo (Q) Cristobalita (C) Gotardita (Go) Silicato de sodio calcio magnesio aluminio hidratado (S)*
24	Bentonita, Mina tizatlán	22.167 (Ar)	Mínimo 69 20.917 (G) 26.680 (G) 27.163 (Ar)	Mínimo 33 35.709 (Ar) 59.980 (G)	Anortita (Ar) Gismondina (G)
25	Bentonita para perforación	Mínimo 79 7.312 (S) 19.835 (S) 21.961 (A) 26.635 (G) 27.725 (A) 27.940 (A) 29.435 (A)	Mínimo 54 20.897 (G) 34.802 (S) 36.137 (G)	Mínimo 40 23.598 (A) 24.420 (A) 25.815 (A) 42.565 (G) 54.034 (S) 61.808 (S)	Andesina (A) Gismondina (G) Silicato de sodio calcio magnesio aluminio hidratado (S)*
26	Morada, el zapote	Mínimo 66 6.206 (M) 26.663 (Q)	Mínimo 16 8.861 (O) 12.358 (K) 19.871 (M) 20.866 (M, Q) 24.923 (K) 35.499 (O) 36.050 (K) 36.587 (Q) 50.228 (Q)	Mínimo 12 17.986 (M) 29.477 (M) 38.486 (K) 39.492 (K) 54.962 (M) 59.991 (Q) 62.062 (M)	Montmorillonita (M) Cuarzo (Q) Caolinita (K) SiO ₂ , ortorrómbico (O)

*las señales características con la tarjeta de identificación de silicato de sodio calcio magnesio aluminio hidratado (S) se consideran como las señales características de la montmorillonita (M) (JCPDS, 2020).

Las arcillas que no presentaron el difractograma de RX el patrón de montmorillonita fueron las arcillas 9, 10, 13, 21, 24, mientras que las arcillas 9, 10 y 21 se constituían en su mayoría de caolinita, mientras que la arcilla 13 era mayormente cuarzo (SiO_2).

Las arcillas que presentaron señales que corresponden a la montmorillonita fueron 19, entre las cuales se encuentran las seleccionadas para sustituir a la arcilla importada, es decir, las 5, 6, 22 y 23. La siguiente especie con mayor aparición entre las arcillas nacionales fue el cuarzo, SiO_2 , presente en 10 arcillas. Mientras que la gismondina y la cristobalita aparecen en 9 arcillas, de las cuales sólo coinciden en la muestra 13, porque esa arcilla se compone de las especies gismondina y cristobalita. La andesina y el SiO_2 ortorrómbico se presenta en 7 arcillas, como se indica: la andesina está presente en las arcillas 2, 3, 5, 12, 15, 17, 25, mientras que el SiO_2 ortorrómbico está presente en las arcillas 2-6, 23, 26, por lo tanto, coinciden en las arcillas 2, 3 y 5. El patrón de difracción de la caolinita se presenta en 6 arcillas; ninguna de ellas fue seleccionada como posible candidata a ser sustituta de la arcilla Nanocor PGN importada, debido a su alto contenido en caolinita. Por otra parte, la arcilla con la especie de silicato de sodio, calcio, magnesio y aluminio hidratado aparece en la arcilla importada y en la 23 y 25. La anortita aparece en 3 arcillas, de las cuales ninguna es de las que se seleccionaron para sustituir la arcilla importada. Las 8 especies finales que están contenidas en la tabla 4.5 sólo están presentes en una muestra de arcilla por cada especie. El aluminio silicato, la gotardita y el SiO_2 tetragonal, fueron las especies encontradas en las arcillas seleccionadas para sustituir a la arcilla importada.

Tabla 4.5. Especies y frecuencia de aparición con su respectivo número de muestra de arcilla, caracterizadas mediante la técnica de DRX de polvos.

Especie de arcilla	Frecuencia de aparición	N° de muestra de arcilla
Montmorillonita (M)	19	1-8, 11, 12, 14-19, 22, 23, 26
Cuarzo, SiO_2 , (Q)	10	1, 7, 9, 10, 12-14, 16, 20, 26

Gismondina (G)	9	8, 11, 13, 15, 19, 21, 22, 24, 25
Cristobalita (C)	9	9, 10, 13, 14, 16, 17, 19, 20, 23
Andesina (A)	7	2, 3, 5, 12, 15, 17, 25
SiO ₂ ortorrómbico (O)	7	2-6, 23, 26
Caolinita (K)	6	9, 10, 19-21, 26
Silicato de sodio, calcio, magnesio y aluminio hidratado (S)	4	1, 7, 23, 25
Anortita (Ar)	3	6, 18, 24
Alumino silicato (As)	1	6
Gotardita (Go)	1	23
Montmorillonita Fe (MFe)	1	8
Mordenita (Md)	1	16
Revdita (R)	1	2
SiO ₂ , tetragonal (T)	1	22
Sulfato e hidróxido de potasio aluminio (OH)	1	20

4.3.3. Caracterización mediante DRX con fase orientada

En la tabla 4.6 se muestran los valores de referencia para la identificación de las especies dependiendo de la distancia interplanar que se haya obtenido al momento de caracterizar mediante DRX con fase orientada de la muestra sin tratar, con la muestra glicolada y la muestra calcinada. Tanto la montmorillonita, nontronita, así como la Saponita se encuentran dentro del grupo de las esmectitas (E) como se dio a conocer en el capítulo 2 Figura 2.6 . Clasificación de los minerales arcillosos (López-Cuesta, 2017).

Tabla 4.6. Valores de referencia de distancia interplanar para la identificación de las especies presentes en las arcillas nacionales e importada.

Grupo	Especie	Distancia interplanar [Å]		
		Sin tratar [Å]	Glicolada [Å]	Calcinada [Å]
Esmectitas (E)	Montmorillonita (M)	12.26	17.50	9.40
	Nontronita (N)	12.00	17.00	10.00

	Saponita (S)	12.00	17.00	-
Caolinitas	Caolinita (K)	7.18	7.18	7.18
		3.58	3.58	
	Dickita (D)	7.15	7.15	7.15
		3.58	3.58	3.58
Haloisita (H)	7.40	7.40	7.40	
	3.63	3.63		
Tectosilicatos	Cuarzo (Q)	3.10	3.40	3.10
Vermiculitas (V)	Vermiculita (V)	15.00	9.00	12.00

A continuación, se muestran los resultados (tabla 4.7) de la distancia interplanar que se obtuvo al caracterizar las arcillas que obtuvieron mejores resultados en la prueba de sedimentación. Las arcillas que se analizaron fueron la 1 que corresponde a nuestra arcilla de referencia que es la proveniente de E.U.A. Nanocor PGN®, las arcillas 5, 8, 12, 15, 23 y 26 corresponden a las arcillas mexicanas. Cada una de las muestras con su resultado de distancia interplanar sin tratamiento, saturado con etilenglicol y calcinada para poder así observar el desplazamiento de sus reflexiones basales (001). En cada uno de los resultados de las distancias interplanares se marca con una M (Montmorillonita), N (Nontronita), S (Saponita), K (Caolinita), D (Dickita), Q (Cuarzo), E (Esmectita) y V (Vermiculita).

En la figura 4.3 se muestra el espectro de DRX para la muestra de la Arcilla nanocor PGN tratada por el método de fracción orientada, el comportamiento observado en este difractograma permite identificar que la muestra de la arcilla Nanocor PGN® presenta un cambio significativo de su señal 001 (12.5 Å) una vez que se realizan los tratamientos de glicolado y el de calcinado. La montmorillonita al ser tratada con moléculas orgánicas polares, como lo es el glicol y el glicerol, se expande a 17.6-17.1 Å (Ticona, Wilma, & Blanco, Mario, & Cabrera, Saúl (2006) en el caso de a muestra 1 se expandió a 17.16Å lo que corresponde al comportamiento de una

montmorillonita. En la Figura 4.3 se muestra que el difractograma sin tratamiento (A) tiene una distancia interplanar de 12.50 Å y al momento de que la muestra ya está glicolada (B) tiene una alta adsorción de etilenglicol hasta tener un expansión de 17.16 Å. Además, cuando se calcinaron las muestras las señales son consistentes con la eliminación de aguas de hidratación de una arcilla tipo esmectita (Moore & Reynolds, 1989) lo que confirma que se trata de una esmectita tipo montmorillonita.

Tabla 4.7. Distancia interplanar de referencia

Muestra	Tratamiento	Distancia interplanar [Å]		
		Filosilicato (001)	2° grupo de señales	3° grupo de señales
1	Sin tratamiento	12.50 E	3.13 Q	
	Glicolada	17.16 E	3.40 Q	
	Calcinada	10.06 E	3.16 Q	
5	Sin tratamiento	14.73 E	7.15, 3.57 K	
	Glicolada	16.52 E	7.05, 3.55 K	
	Calcinada	9.71 E		
8	Sin tratamiento	14.84 E	7.17, 3.13 K	
	Glicolada	17.17 E	7.17, 3.40 K	
	Calcinada	9.78 E		
12	Sin tratamiento	15.42 V	3.22 Q	
	Glicolada	7.18 V	3.57 Q	
	Calcinada	9.74 V		
15	Sin tratamiento	17.17 V	3.21 Q	
	Glicolada	9.76 V	3.21 Q	
	Calcinada	15.30 V		
23	Sin tratamiento	12.56 E	6.43 D	3.34 D
	Glicolada	16.95 E	6.52 D	3.34 D
	Calcinada	9.69 E	6.42 D	3.34 D
26	Sin tratamiento	15.13 E	7.10 D	3.56D
	Glicolada	17.00 E	7.15 D	3.57 D
	Calcinada	9.67 E	7.15D	3.58 D

En cuanto a las muestras 1, 5, 8, 23 y 26, mostraron tener una expansión característica del grupo de las esmectitas, teniendo como resultados de distancia interplanar desde 12.50 Å hasta 15.13 Å y una expansión con el tratamiento de etilenglicol desde 16.52 Å hasta una expansión máxima de 17.17 Å. En las muestras 12 y 15 en lugar de que se expandiera la muestra puede notarse una significativa reducción cuando se realizó el tratamiento con etilenglicol desde 15.42 y 17.17

respectivamente, hasta una reducción de 7.18 Å y 9.76 Å. En el grupo de las muestras que se expandieron se muestra a continuación en paréntesis la distancia interplanar que se expandieron (+) cuando se realizó el tratamiento glicolado y la distancia interplanar obtenida cuando se realizó el tratamiento de calcinado (-): Muestra 1 (+4.66 Å, -7.1 Å); muestra 5 (+1.79 Å, -6.81 Å); muestra 8 (+2.33 Å, -7.39 Å); muestra 23 (+4.39 Å, -7.26 Å); y muestra 26 (+1.87 Å, -7.33 Å). En el grupo de las muestras que se contraen (-) cuando se les realiza el tratamiento de glicolado y después se expanden (+) con el tratamiento de calcinado son los siguientes: Muestra 12 (-8.24 Å, +2.56 Å); y muestra 15 (-7.94 Å, +5.54 Å). Por lo que las muestras 12 y 15 no corresponden a las características de una esmectita tipo montmorillonita, en la literatura se menciona que otra arcilla que tiene características de alta expansibilidad pero que al ser tratada con moléculas orgánicas polares, como lo es el caso del glicerol o etilenglicol, no se expande más allá de 15 Å son las vermiculitas (Garay & Mena, 2007). Por su parte, las arcillas 1, 5, 8, 23 y 26 presentan un comportamiento característico de una arcilla esmectita tipo montmorillonita. Las arcillas que mostraron un mayor desempeño en cuanto a la capacidad de expansión en su distancia interlaminar fueron la muestra 1 y la muestra 23, donde la muestra 1 es la de referencia y la muestra 23 es la arcilla F. sódica B de la empresa AIDS A del estado de Durango con una expansión mayor a 4 Å.

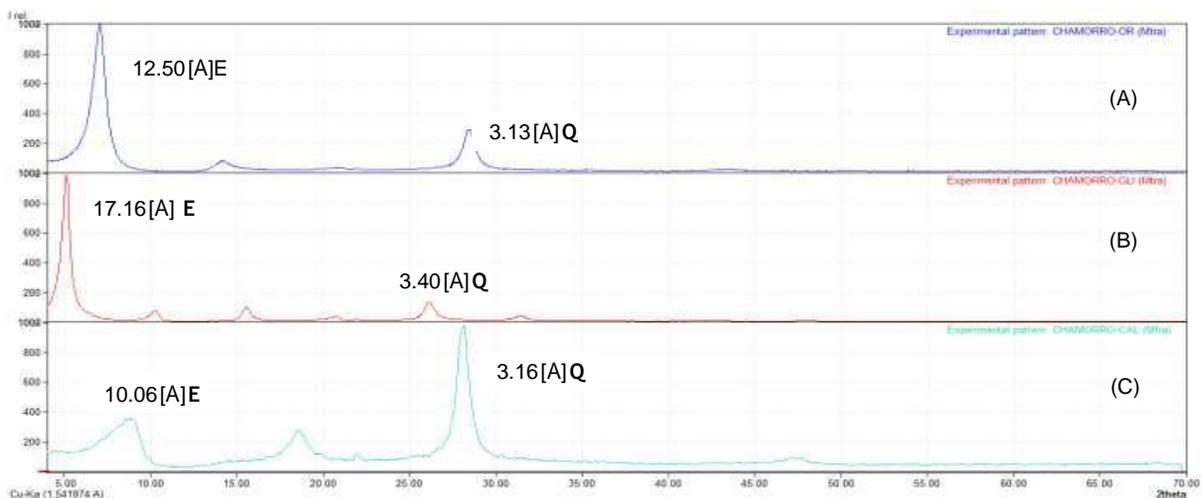


Figura 4.3. Difractograma de rayos X comparativo de arcilla Nanocor PGN sin tratamiento (A), glicolada (B) y calcinada (C)

4.3.4. Prueba de sedimentación

La altura de la columna de arcilla suspendida en agua en el tubo de ensayo es de 8.7 cm. La suspensión se preparó con 1.15 g de arcilla y 15 mL de agua. Los resultados se muestran en la tabla 4.8. Se distinguen 5 grupos dentro de la prueba de sedimentación, si se consideran las mediciones de las columnas de agua, suspensión y sedimento como se muestra en la figura 3.3 del capítulo 3. El primer grupo corresponde a las muestras de arcilla con mejores cualidades en suspensión, las cuales no presentaron columna de agua ni de sedimento. Esto implica que toda la arcilla se encuentra en suspensión.

Tabla 4.8. Resultados de la prueba de sedimentación

N° de arcilla	Altura de la columna [cm]			Observación
	Agua [cm]	Suspensión [cm]	Sedimento [cm]	
1	0.0	8.7	0.0	Referencia
2	0.0	8.7	0.0	Candidata
3	0.0	8.7	0.0	Candidata
4	0.0	8.7	0.0	Candidata
5	1.0	7.7	0.0	Candidata
6	3.0	7.4	0.0	Candidata
7	0.0	8.7	0.0	Referencia
8	2.6	6.1	1.8	No candidata

9	7.0	0.0	1.7	No candidata
10	7.0	0.0	1.7	No candidata
11	4.6	0.0	4.1	No candidata
12	7.2	0.0	1.5	No candidata
13	7.9	0.0	0.8	No candidata
14	7.7	0.0	1.0	No candidata
15	7.1	0.0	1.6	No candidata
16	7.5	0.0	1.2	No candidata
17	7.5	0.0	1.2	No candidata
18	7.5	0.0	1.2	No candidata
19	7.8	0.0	0.9	No candidata
20	7.8	0.0	0.9	No candidata
21	7.8	0.0	0.9	No candidata
22	0.0	8.4	0.3	Candidata
23	0.0	8.4	0.3	Candidata
24	0.0	7.8	0.9	No candidata
25	1.6	6.9	0.2	No candidata
26	0.0	7.6	1.1	No candidata

Las arcillas que formaron el primer grupo fueron la 1, 2, 3, 4 y 7, por lo cual son buenas candidatas para sustituir a la arcilla importada, de acuerdo a esta prueba. Las muestras 5 y 6, por su parte, forman el segundo grupo. Estas arcillas no presentaron sedimento, pero sí presentaron una pequeña columna de agua, y se consideran con buenas características para sustituir la arcilla importada. Las arcillas que no presentaron columna de agua, pero sí presentaron sedimento fueron la 22, 23, 24 y 26; estas arcillas forman el tercer grupo, y podrían ser candidatas a sustituir la arcilla importada. Las arcillas 8 y 25 conforman el cuarto grupo, las cuales presentan columnas pequeñas de agua y de sedimento con el resto de la columna en suspensión. Por presentar estas pequeñas columnas de agua y de sedimento se considera que tienen menos posibilidades para sustituir la arcilla importada. Las arcillas de la 9-21 no contienen arcilla en suspensión, por lo que no se les considera como candidatas a ser sustituto de la arcilla importada Nanocor PGN: estas arcillas forman el quinto grupo.

4.3.5. Caracterización mediante fluorescencia de rayos X

El contenido elemental de las arcillas, obtenido mediante fluorescencia de rayos X, se encuentra en la tabla 4.9. Los elementos se encuentran ordenados por su contenido promedio de izquierda a derecha de mayor abundancia a menor como sigue: silicio 41.063, aluminio 18.935, sodio 3.289, hierro 3.049, calcio 2.074, potasio 1.060, titanio 0.461 y manganeso 0.038, las cantidades se encuentran expresadas en porcentaje. La desviación-estándar para los elementos de mayor contenido, como lo son el silicio y el aluminio, fue moderada, mientras que los elementos con menor contenido en las arcillas, como lo son sodio, hierro, calcio, potasio, titanio y manganeso presentan una desviación estándar elevada. También se muestran los valores que se proporcionó por el proveedor de la arcilla Nanocor PGN® en la primera fila en la tabla 4.9., sin embargo, para fines de comparación debido al uso de las mismas condiciones se utilizará como referencia de comparación la arcilla 1 que representa la arcilla Nanocor PGN® analizada el equipo de difracción de rayos X por el método de polvos, con el Siemens D5000 con software Diffrac –AT Siemens, versión 1, con filamento de Cu, operado a 40 kV, 44 mA, longitud de onda 1.5405 Å (0.15405 nm) al igual que las muestras 2 a 26.

Dado que en la arcilla de referencia se identifica que el contenido de sodio es mayor que la de calcio, se formaron dos grupos con las arcillas nacionales en los cuales el primer grupo consiste de todas las arcillas con mayor contenido de sodio que de calcio y en el segundo grupo se encuentran las muestras con menor cantidad de sodio con respecto al calcio. Las arcillas con mayor contenido de sodio respecto al calcio son: 1, 5-10, 12-14, 16-24 y 26. El segundo grupo está conformado por las muestras: 2-4, 11, 15 y 25. En cuanto al contenido de hierro presente en las muestras se observa un valor de 4.335% en la arcilla de referencia, el cual es sustancialmente mayor al porcentaje de hierro presente en las arcillas nacionales analizadas. Las arcillas que tuvieron un contenido de hierro mayor que el promedio fueron las: 1, 2, 6-8, 11, 12, 15, 17 y 25. Las arcillas con menor contenido de hierro que el promedio fueron: 3-5, 9, 10, 13, 14, 16, 18-24 y 26. Las columnas de sodio y

calcio de la arcilla importada y las arcillas nacionales seleccionadas como posibles sustitutas de la arcilla importada están resaltadas en negritas.

Tabla 4.9. Resultados de análisis elemental mediante fluorescencia de rayos X, ordenados de mayor a menor abundancia de izquierda a derecha, donde M se refiere a la muestra y E al elemento.

M/E [%]	Silicio	Aluminio	Sodio	Hierro	Calcio	Potasio	Titanio	Manganeso
Prov	29.65	12.35	3.21	3.99	0.20	0.04	0.10	0.02
1	37.226	18.689	3.261*	4.335	0.427*	ND	0.168	0.016
2	39.660	19.777	2.871	3.138	3.036	0.801	0.344	0.052
3	40.429	19.501	2.559	2.972	2.632	0.712	0.336	0.052
4	41.035	19.960	3.344	2.375	4.092	0.202	0.267	0.054
5	42.509	19.002	3.189	2.595	1.028	ND	0.143	0.033
6	37.989	19.435	2.379	3.625	1.620	0.360	0.368	0.050
7	37.226	18.689	3.261	4.335	0.427	ND	0.168	0.016
8	39.020	18.695	3.440	6.143	3.078	0.142	0.761	0.057
9	40.985	17.965	3.387	ND	0.222	ND	0.210	0.002
10	44.037	17.712	4.089	ND	0.239	0.120	0.219	0.005
11	38.562	19.117	3.498	6.297	8.837	0.805	0.959	0.120
12	38.367	19.131	2.894	5.625	2.655	0.254	0.861	0.031
13	63.638	21.201	3.652	0.081	0.238	ND	0.296	0.006
14	42.965	19.113	2.963	2.983	1.091	4.321	0.244	0.035
15	40.193	18.740	3.488	6.221	8.311	1.649	0.953	0.114
16	44.059	19.449	2.910	1.538	0.324	0.456	0.106	0.027
17	41.855	18.180	3.147	3.745	0.383	0.017	0.415	0.027
18	43.143	18.439	3.519	2.462	0.840	1.443	0.180	0.034
19	38.614	18.861	3.565	0.323	0.292	0.663	1.078	0.008
20	39.165	17.176	3.762	0.424	0.365	1.414	1.333	0.014
21	32.166	16.665	4.426	0.891	0.347	2.102	1.221	0.012
22	43.208	19.338	3.018	2.736	2.426	0.517	0.250	0.046
23	41.088	19.735	3.617	2.171	1.878	0.217	0.158	0.042
24	43.362	19.559	2.936	0.966	1.124	3.058	0.175	0.059
25	36.213	19.794	2.616	4.293	5.713	2.312	0.480	0.056
26	40.915	18.385	3.729	2.908	2.291	0.692	0.285	0.024
Media	41.063	18.935	3.289	3.049	2.074	1.060	0.461	0.038
σ_{std}	5.367	0.934	0.467	1.851	2.367	1.107	0.372	0.029

* Valores de referencia de la arcilla Nanocor PGN

La abundancia de los elementos coincide con los análisis de fluorescencia de rayos X reportados para la montmorillonita en la literatura (Borralleras et al., 2019), en la

que el silicio es el de mayor contenido, seguido por el aluminio, el hierro, el calcio, en ocasiones, potasio y el titanio, con trazas de manganeso, en cantidades aproximadas a las reportadas.

4.3.6. Selección de arcillas

Los resultados de la caracterización de las arcillas nacionales y de la importada se muestran en la tabla 4.10. La caracterización completa de las arcillas se realizó mediante las técnicas de difracción de rayos X de polvos, difracción de rayos X por fase orientada, análisis elemental por fluorescencia de rayos X y la prueba de sedimentación.

En la primera columna se enlistan las muestras con el número que la identifica en cada uno de los análisis. En las siguientes columnas se clasificaron con una palomita aquellas muestras que presentaron características favorables para sustituir la arcilla importada en la técnica correspondiente. Con un tache se clasificaron aquellas arcillas que no cumplen con las características para ser sustituto de la arcilla importada. En la quinta y última columna se especifica si la arcilla en cuestión puede o no ser candidata a sustituir la arcilla importada Nanocor PGN.

De acuerdo a la difracción de rayos X por el método de polvos, las arcillas 2, 4, 5, 6, 8, 11, 12, 15, 18, 22, 23 y 26 son candidatas a sustituir la arcilla importada al contener 6 o más señales características presentes en el patrón de difracción de rayos X de la montmorillonita.

Respecto a la prueba de FRX, se le puso una palomita a aquellas arcillas que tenían una mayor proporción de sodio que de calcio y una tache a aquellas que contienen menor cantidad de sodio con respecto al calcio. Las arcillas con mayor contenido de sodio respecto al calcio son: 1, 5-10, 12-14, 16-24 y 26.

En la prueba de sedimentación, las arcillas de la 2 a la 6, la 22 y la 23 fueron las que mostraron mayor estabilidad para estar en suspensión, después de 48 horas; estas arcillas fueron marcadas con una palomita.

Para seleccionar las arcillas mexicanas que podrían sustituir la arcilla importada, se consideraron las que poseían las mejores características en cada una de las pruebas, esto se marcó previamente con una palomita. Las arcillas que presentaron las 3 palomitas se estima que son las que tienen mayor probabilidad para sustituir la arcilla importada.

Tabla 4.10. Resumen de resultados de la caracterización para la selección de las arcillas candidatas a sustituirla arcilla Nanocor PGN.

Muestra	Difracción de rayos X de polvos	FRX Análisis elemental (polvo)	Prueba de sedimentación	Candidatos
1	✓	✓	✓	Referencia
2	✓	X	✓	No
3	X	X	✓	No
4	✓	X	✓	No
5	✓	✓	✓	Sí
6	✓	✓	✓	Sí
7	✓	✓	✓	Referencia
8	✓	✓	X	No
9	X	✓	X	No
10	X	✓	X	No
11	✓	X	X	No
12	✓	✓	X	Probable
13	X	✓	X	No
14	X	✓	X	No
15	✓	X	X	No
16	X	✓	X	No
17	X	✓	X	No
18	✓	✓	X	No
19	X	✓	X	No
20	X	✓	X	No
21	X	✓	X	No
22	✓	✓	✓	Sí
23	✓	✓	✓	Sí
24	X	✓	X	No
25	X	X	X	No
26	✓	✓	X	No

Las arcillas que se seleccionaron como posibles candidatas para sustituir a la arcilla importada fueron: 5,6, 22, 23, por medio de las técnicas de DRX en polvos, DRX por FO, glicolada y calcinada, además de la prueba de sedimentación.

4.3.7. Comparación, por medio de DRX de polvos, de las arcillas mexicanas seleccionadas, modificadas químicamente, contra la arcilla importada.

Los valores de la prueba de DRX por el método de polvos se presentan en la tabla 4.11. La arcilla Nanocor PGN, antes de la modificación química, presenta 2 señales de difracción a bajo ángulo, que son a valores de 2θ de 2.791 y 7.968, los cuales corresponden a una distancia interplanar de 31.62 y 11.06 Å, respectivamente. Después de la modificación química, esta misma arcilla presenta una sola señal a un valor de 2θ de 3.820, que corresponde a una distancia interplanar de 23.11 Å. Las arcillas nacionales seleccionadas sin modificar químicamente presentan diferencias en el valor de 2θ , pero, una vez modificadas presentan las mismas señales de difracción, como se describe a continuación.

En el caso de la arcilla de la mina de Cerro Prieto la señal de 2θ se observó a 7.021, lo que corresponde a una distancia interplanar de 12.58 Å. Mientras que en la arcilla de la mina Rebeca y la arcilla 23 F sódica B de la empresa AIDSA presentaron 2 señales de difracción a bajo ángulo en aproximadamente el mismo valor de 2θ . La primera a un valor de 2θ de 3.624, que corresponde a una distancia interplanar de 24.36 Å. La segunda señal la presentaron a un valor de 2θ de 6.930, que corresponden a un valor de distancia interplanar de 12.74 Å. Por su parte, la arcilla 22 F sódica A de la empresa AIDSA presentó dos señales de difracción a bajo ángulo: la primera de ellas a un valor de 2θ de 6.104, que corresponde a un valor de distancia interplanar de 14.46 Å, mientras que la segunda señal se presentó a un valor de 2θ de 6.993, con una correlación de distancia interplanar de 12.63 Å.

Tabla 4.11. Valores de 2θ y distancia interplanar antes y después de la modificación química, de la arcilla importada y de las 4 arcillas nacionales.

N°	Nombre	Arcilla Natural		Arcilla modificada	
		Señales [2 θ]	Distancia interplanar [Å]	Señales [2 θ]	Distancia interplanar [Å]
1	Nanocor PGN	2.791 7.968	31.62 11.06	3.820	23.11
5	Cerro prieto			2.799	31.54

		7.021	12.58	5.648 8.510	15.63 10.38
6	Mina Rebeca	3.624 6.930	24.36 12.74	2.788 5.587 8.356	31.66 15.80 10.57
22	F. sódica A, AIDSA	6.104 6.993	14.46 12.63	2.756 5.676 8.438	32.03 15.55 10.46
23	F. sódica B, AIDSA	3.580 6.975	24.65 12.66	2.767 5.632 8.495	31.90 15.67 10.40

Después de la modificación química de las arcillas 5, 6, 22 y 23, estas 4 arcillas presentaron una sorprendente similitud en las señales de difracción. Las arcillas mencionadas presentaron 3 señales de difracción de rayos X como se describe a continuación: la primera señal se presentó a un valor promedio de 2θ de 2.777, que corresponde a un valor de distancia interplanar promedio de 31.78 Å. La segunda señal presentó un valor promedio de 2θ de 5.636, correspondiente a un valor de distancia interplanar promedio de 15.66 Å. En cuanto a la tercera señal, hay un valor promedio de 2θ de 8.449, que corresponde a una distancia interplanar promedio de 10.45 Å.

La distancia interplanar alcanzada por las arcillas mexicanas modificadas químicamente superó en un 37.5% (8.67 Å) a la distancia interplanar de la arcilla importada. Respecto a las nuevas señales presentadas por las arcillas nacionales después de la modificación química, se sugiere aumentar la cantidad de amina en el proceso de modificación química, para observar si se logra desplazar estas señales hacia valores menores de 2θ , con el objetivo de lograr una mayor distancia interplanar en estas arcillas.

4.4. Resultados de la prueba de resistencia a la flama, con diferentes cantidades de acelerador, iniciador y CaCO_3

4.4.1. Optimización de la cantidad de acelerador e iniciador

En los lotes de la resina poliéster comprados durante el desarrollo de este trabajo, el tiempo de curado y gelado eran demasiado altos en la resina poliéster PP-250, a pesar de ser una resina pre acelerada, por lo que se decidió incrementar las cantidades de acelerador e iniciador, como se muestra en la tabla 4.12. Se hicieron seis diferentes combinaciones de las cantidades de acelerador e iniciador agregados. En la muestra 1 se incrementó la cantidad de iniciador de 2.0% a 2.5%, sin aumentar la cantidad de acelerador, por lo que el tiempo de gelado se redujo a una cuarta parte: 30 minutos, mientras que el tiempo de curado se redujo de 1440 a 120 minutos. En la condición 2 se adicionó un 3% de iniciador sin agregar acelerador y los resultados fueron que el tiempo de gelado disminuyó de 30 a 20 minutos, mientras que el tiempo de curado se redujo a la mitad de la muestra anterior, ya que el tiempo de curado fue de 60 minutos. En la condición 3 se adicionaron 10 gotas de acelerador más 2.5% de iniciador. Como resultado se obtuvo una reducción del tiempo de gelado de 5 minutos, ya que se tomó 15 minutos para lograr el gelado, mientras que el tiempo de curado se mantuvo en 60 minutos. En la condición 4 se mantuvo una cantidad de 10 gotas de acelerador, mientras que la cantidad de iniciador aumentó al 3 %; se obtuvieron los mismos resultados que en la condición 3, porque no hubo un cambio en el tiempo de gelado ni en el de curado respecto a la condición 3. En la condición 5 se aumentó la cantidad de acelerador a 20 gotas y se usó un 2.5% de iniciador; el tiempo de gelado se mantuvo en 15 minutos y el tiempo de curado disminuyó de 60 a 40 minutos respecto a la condición anterior. En cuanto a la condición 6, se mantuvo la misma cantidad de acelerador de 20 gotas y la cantidad de iniciador se aumentó a un 3%. El tiempo de gelado y el de curado se mantuvieron en 15 y 40 minutos, respectivamente.

Con base en los resultados obtenidos, se decidió hacer láminas del material retardante a la flama con las condiciones 3, 5 y 6, para conocer su comportamiento en la prueba de resistencia a la flama.

Tabla 4.12. Efecto de la cantidad de acelerador e iniciador en los tiempos de gelado y curado, sin presencia de cargas.

Muestra	Acelerador [gotas]	Iniciador [%]	Tiempo de gelado [min]	Tiempo de curado [min]
Referencia	0	2.0	120	1440
1	0	2.5	30	120
2	0	3.0	20	60
3	10	2.5	15	60
4	10	3.0	15	60
5	20	2.5	15	40
6	20	3.0	15	40

4.4.2. Efecto de la adición de CaCO_3 y arcilla en el tiempo de curado

Para determinar el efecto de la adición de carbonato de calcio en los tiempos de gelado y curado en las condiciones 3, 5 y 6, se hicieron láminas de la resina poliéster con las cargas de 50% de carbonato de calcio y 10% de la arcilla Nanocor PGN®, sin modificar químicamente, con sus respectivas condiciones de iniciador y acelerador, como se muestra en la tabla 4.13. Se enlistan cada uno de los tiempos obtenidos de curado y de gelado, donde se observa que en el caso de la muestra 6, se obtuvo un tiempo de gelado menor en 5 minutos a las muestras anteriores, y con un tiempo de curado 10 minutos menor que las muestras 3 y 5, con un valor correspondiente a 30 minutos.

Tabla 4.13. Resultados de variación de cantidad de acelerador e iniciador en los tiempos de gelado y curado con presencia de cargas 50% de CaCO_3 y 10% de arcilla sin modificar.

Muestra	Acelerador [gotas]	Iniciador [%]	Tiempo de gelado [min]	Tiempo de curado [min]
3	10	2.5	15	40
5	20	2.5	15	40
6	20	3.0	10	30

4.4.3. Prueba de resistencia a la flama

En la prueba de resistencia a la flama, las variables a analizar son las cantidades de carbonato de calcio, acelerador e iniciador en la resistencia a la flama. En cada una de las muestras, que se presentan en la tabla 4.14, hay una condición distinta: las muestras con resina poliéster y arcillas a, b y c contienen 20% de carbonato de calcio, mientras que las muestras con resina poliéster y arcillas d, e y f contienen 50% de carbonato de calcio. Las muestras a y d contienen 10 gotas de acelerador y 2.5% de iniciador. Las muestras b y e contienen 20 gotas de acelerador y 2.5% de iniciador. Finalmente, las muestras c y f contienen 20 gotas de acelerador y 3.0 % de iniciador.

Todas las muestras, de la a- f, presentan un tiempo de inicio de flama mayor al que se requiere en la norma ASTM D5048, Tabla 4.14. Estas muestras se agitaron manualmente durante 21 minutos. Las muestras que presentaron un mayor tiempo antes de la flama, un menor tiempo post flama y menor pérdida de masa fueron las muestras de láminas retardante a la flama que contenían un 50% de carbonato de calcio. La lámina con mayores propiedades retardantes de flama fue aquella que tuvo 50% de carbonato de calcio, 20 gotas de acelerador y 3.0% de iniciador.

Tabla 4.14. Resultados de la prueba de resistencia a la flama. Agitación manual 21 minutos. Las muestras a, b y c contienen 20% de CaCO_3 mientras que las d, e y f contienen 50% de CaCO_3 . Las muestras a y d contienen 2.5% de iniciador y 10 gotas de acelerador, las muestras b y e contienen 2.5% de iniciador y 20 gotas de acelerador, mientras que las muestras c y f contienen 3.0% de iniciador y 20 gotas de acelerador.

Muestra	T₁ [min]	T₂ [min]	T_{total} [min]	Pérdida de masa [%]
1a	1:26	1:01	2:27	1.65
1b	1:36	1:10	2:46	1.92
1c	1:02	0:51	1:53	1.63
1d	1:37	0:49	2:26	1.43
1e	1:29	1:36	3:05	1.39
1f	1:56	0:12	2:08	0.93

T₁: Tiempo en el que comienza la prueba de resistencia a la flama y comienza a quemarse

T₂: Tiempo en la que se enciende la placa y se extingue la flama (tiempo post-flama)

T_{TOTAL}: T₁ + T₂ Tiempo en que se efectuó toda la prueba

A los 20 minutos de agitación mecánica se agregó el acelerador y se agitó durante 5 minutos ahí mismo, al término del tiempo se adicionó el iniciador y se agitó manualmente con una varilla de vidrio durante un minuto.

El tiempo de antes de la flama y el tiempo post flama de las láminas preparadas con agitación mecánica vigorosa durante 25 minutos, más 1 minuto de agitación manual, se encuentra en la tabla 4.15. La agitación mecánica redujo el tiempo antes de la flama de aproximadamente 90 segundos a 55 segundos, en comparación con la agitación manual que se muestra en la tabla 4.11. Un aspecto muy importante es que el tiempo post flama se redujo hasta 6 segundos. La pérdida de masa se redujo aproximadamente a la mitad con respecto de la agitación manual.

Tabla 4.15. Prueba de resistencia a la flama con distintas proporciones de materias prima. Agitación mecánica de 25 minutos y 1 minuto de agitación manual. Las muestras d y f contienen 50% de CaCO₃. La muestra d contiene 2.5% de iniciador y 10 gotas de acelerador, las muestras c y f contienen 3.0% de iniciador y 20 gotas de acelerador.

Muestra	T ₁ [min]	T ₂ [min]	T _{total} [min]	Pérdida de masa [%]
1c ¹	0:49	0:06	0:55	0.78
1d ¹	01:05	00:08	1:14	0.66
1f ¹	0:49	0:06	0:55	0.45

T₁: Tiempo en el que comienza la prueba de resistencia a la flama y comienza a quemarse

T₂: Tiempo en la que se enciende la placa y se extingue la flama (tiempo post flama)

T_{TOTAL}: T₁ + T₂ Tiempo en que se efectuó toda la prueba

La velocidad de propagación de la flama se redujo de 55 a 35 mm/min en un nanocompuesto de poli (metacrilato de metilo) con una arcilla modificada

químicamente, en una prueba de resistencia a la flama horizontal, lo cual atribuyen a la presencia de grupos hidroxilo en la nanoarcilla (Unnikrishnan et al., 2011). Al comparar el efecto de la agitación manual respecto a la agitación mecánica en las propiedades de resistencia a la flama, encontramos que la agitación manual se logró un tiempo de 1:56 (un minuto con cincuenta y seis segundos) antes de la flama, mientras que con la agitación mecánica se logró un tiempo máximo antes de la flama de 1:05 (un minuto con 5 segundos). El tiempo postflama máximo con agitación mecánica fue de 1:10 (un minuto con diez segundos) y el tiempo postflama máximo para la agitación mecánica fue de 8 segundos. La muestra que se puede considerar que posee las mejores propiedades a la flama es la 1f, en la Tabla 4.14, ya que tiene un tiempo antes de la flama de 1:56 (un minuto cincuenta y seis segundos) y un tiempo postflama de 12 (doce segundos). Esta muestra fue preparada con agitación manual, con 20 gotas de acelerador y 3% de catalizador.

4.5. Prueba de resistencia al impacto

Para las pruebas de resistencia al impacto se elaboraron placas de un espesor de 10.16 mm para cumplir con la norma ASTM D 256. El ensayo de resistencia al impacto fue de tipo Charpy, con un ángulo inicial, Θ_1 , de prueba de 120° y se midió el ángulo final, Θ_2 . Los valores de ángulo final, se muestran en la tabla 4.16-. Los cálculos de la energía de impacto se realizaron con la ecuación 3.1. Las muestras se prepararon con 50% de CaCO_3 y 7% o 10% de arcilla modificada químicamente. Para el curado del material compuesto retardante a la flama no se adicionó acelerador, pero se añadió un 2.0% de iniciador para llevar a cabo la reacción de entrecruzamiento. Para todas las muestras, las pruebas de resistencia al impacto tipo Charpy se hicieron con muesca y sin muesca. Al agregar la arcilla se notó un aumento en la resistencia al impacto. El aumento más notable se observó en la muestra con 7% de arcilla sin muesca, ya que aumentó de 4999.463 J/m a 6846.449 J/m, lo que equivale a un incremento del 37% en la resistencia al impacto. La resistencia al impacto también aumentó cuanto la muestra carecía de muesca,

respecto a la muestra con muesca. Por ejemplo, las muestras con 7 % de arcilla modificada químicamente, sin muesca, presentaron una resistencia al impacto de 8712.376 J/m, mientras que las muestras con muesca presentaron una resistencia al impacto de 7268.596 J/m, que representa un aumento del 19.9 %. La desviación estándar máxima fue de 1541.318 J/m.

Las pruebas de resistencia al impacto se realizaron en colaboración con la QFB. Daniela Areli Arriaga Martínez, por lo que los resultados que se presentan en la tabla 4.16 de esta tesis también se encuentran en su tesis de licenciatura titulada “Optimización de un nanocompuesto retardante a la flama y su plan de negocios”.

Tabla 4.16. Resistencia al impacto tipo Charpy para las placas retardante a la flama, de acuerdo a la norma ASTM D 256.

Resistencia al impacto Charpy¹					
Composición de las muestras retardantes a la flama	Ángulo Θ_1	Ángulo Θ_2	Resistencia al impacto [J/m]	σ_{std}	% Error
Con 50% CaCO ₃ con muesca	120	94.116	8088.025	1124.408	13.90
Con 50% CaCO ₃ sin muesca	120	91.166	8859.760	1354.456	15.28
Con 50% CaCO ₃ y 7% de arcilla, con muesca	120	95.833	7268.596	915.381	12.593
Con 50% CaCO ₃ y 7% de arcilla, sin muesca	120	91.566	8712.376	1024.256	11.756
Con 50% CaCO ₃ y 10% de arcilla, con muesca	120	96.333	7360.093	1541.318	20.941
Con 50% CaCO ₃ y 10% de arcilla, sin muesca	120	92.333	8909.911	1509.901	16.946

Dada la alta rigidez de las arcillas y la buena adhesión con la resina poliéster, debido a la alta dispersión que se logra de la arcilla modificada químicamente, se obtuvo un material con menor resistencia al impacto, como ocurrió en la investigación realizada con metacrilato de metilo injertado con anhídrido maléico (Unnikrishnan et al., 2011). En este trabajo, seis de las siete muestras elaboradas presentaron una

disminución considerable en la resistencia al impacto y sólo una exhibió una mejora marginal en la resistencia al impacto, en comparación con las muestras no injertadas.

Capítulo 5. Conclusiones

- Las arcillas que presentaron, por difracción de rayos X, al menos 6 señales de la montmorillonita importada, la mayor estabilidad en suspensión y el mayor contenido de sodio respecto al calcio por fluorescencia de rayos X fueron las muestras de arcilla de Cerro prieto, Mina Rebeca, F. sódica A y F. sódica B, colectadas todas en Cuencamé, Durango y se consideraron las mejores posibles sustitutas de la arcilla importada.
- Mediante la optimización de la cantidad de agua en el proceso de intercalación de la arcilla, se logró disminuir la cantidad de agua utilizada para la modificación química de 10 g de arcilla de 325 mL a 270 mL (17%), con respecto al total utilizado anteriormente, con lo que, además, se incrementaron significativamente los valores de distancia interplanar 23.11Å hasta 31.37Å.
- La mayor resistencia a la flama, con un menor tiempo post flama, se lograron con un 3% de iniciador y 20 gotas de acelerador, mientras que un 50% de carbonato de calcio fue la carga con la que se logró mejorar el tiempo post flama y disminuyó la pérdida de masa.

Capítulo 6. Trabajo a futuro

- Realizar las pruebas de flexión, para determinar sus propiedades mecánicas con respecto a las deformaciones, ya que son importantes para los materiales previstos para su uso en estructuras.
- Optimización del tiempo y mecanismo de agitación, para ver el efecto que tiene la velocidad utilizada al momento de mezclar la resina con el carbonato de calcio, arcilla, iniciador, acelerador sin afectar las cadenas poliméricas de la resina y de esta manera aumentar las características retardantes a la flama.
- Aumentar la cantidad de amina en el proceso de modificación química, para observar si se logra desplazar estas señales hacia valores menores de 2Θ , con el objetivo de lograr una mayor distancia interplanar en estas arcillas

Capítulo 7. Referencias

- Bergaya, F., Lagaly, G., & Vayer, M. (2013). Cation and Anion Exchange. In *Developments in Clay Science* (2nd ed., Vol. 5, Issue C). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00013-5>
- Bîrca, A., Gherasim, O., Grumezescu, V., & Grumezescu, A. M. (2019). Introduction in thermoplastic and thermosetting polymers. *Materials for Biomedical Engineering: Thermoset and Thermoplastic Polymers*, 1–28. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816874-5.00001-3>
- Bleam, W. (2017). Chapter 4 – Ion Exchange. In *Soil and Environmental Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804178-9.00004-5>
- Borralleras, P., Segura, I., Aranda, M. A. G., & Aguado, A. (2019). Influence of experimental procedure on d-spacing measurement by XRD of montmorillonite clay pastes containing PCE-based superplasticizer. *Cement and Concrete Research*, 116(November 2018), 266–272. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.11.015>
- Dong, R., Zhang, T., & Feng, X. (2018). Interface-Assisted Synthesis of 2D Materials: Trend and Challenges [Review-article]. *Chemical Reviews*, 118(13), 6189–6325. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00056>
- Garay Díaz, R. A., & Mena Gómez, M. E. (2007). Clasificación de Arcillas presentes en los bancos de Guatajiagua, departamento de Morazán y Facultad Multidisciplinaria Oriental. Universidad de el Salvador.
- Gilman, J. W. (1999). Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science*, 15(1–2), 31–49. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00019-8](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00019-8)
- Gilman, J. W., Jackson, C. L., Morgan, A. B., Harris, R., Manias, E., Giannelis, E. P., Wuthenow, M., Hilton, D., & Phillips, S. H. (2000). Flammability properties of polymer - Layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 12(7), 1866–1873. <https://doi.org/10.1021/cm0001760>
- Kiliaris, P., & Papaspyrides, C. D. (2010). Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. In *Progress in Polymer Science (Oxford)*. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.03.001>
- Lopez-Cuesta, J. M. (2017). Flame Retardancy Properties of Clay-Polymer Nanocomposites. In *Clay-Polymer Nanocomposites*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323->

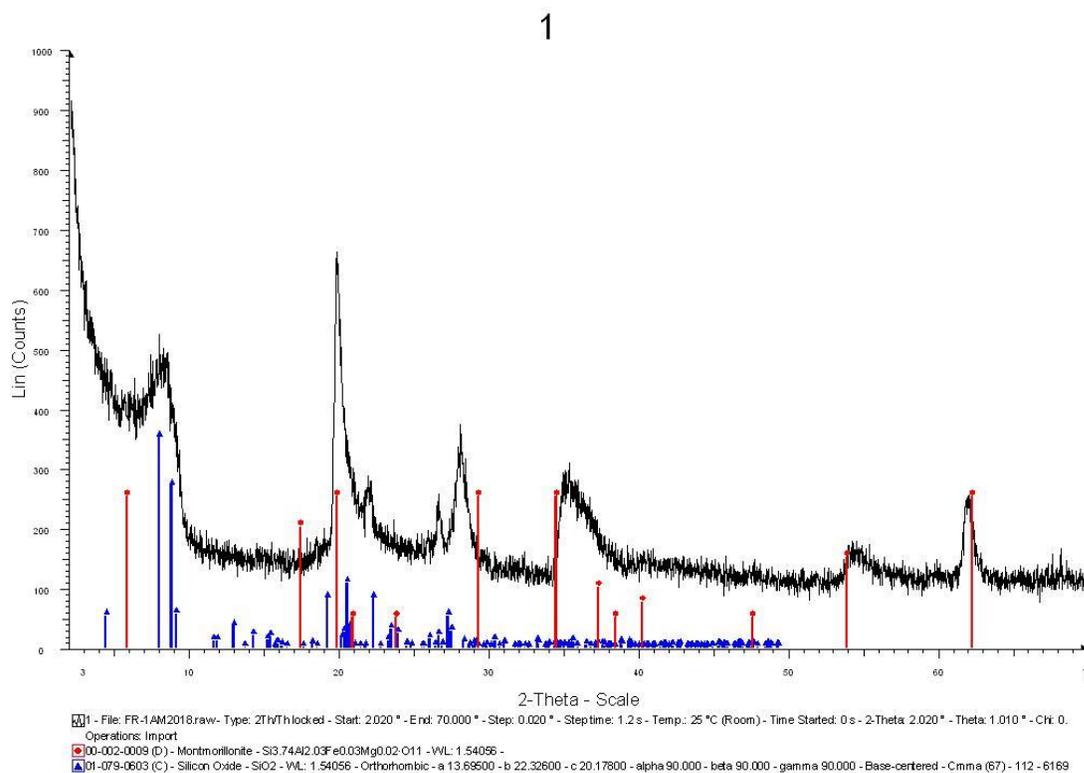
- McKeen, L. W. (2019). Introduction to Plastics and Polymers. *The Effect of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers*, 1–20. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816457-0.00001-0>
- Meneghetti, P., & Qutubuddin, S. (2006). Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 442(1–2), 74–77. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.01.017>
- Minkova, L., & Filippi, S. (2011). Characterization of HDPE-g-MA/clay nanocomposites prepared by different preparation procedures: Effect of the filler dimension on crystallization, microhardness and flammability. *Polymer Testing*, 30(1), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2010.10.007>
- Mohseni, M., Ramezanzadeh, B., Yari, H., & Moazzami, M. (2012). The Role of Nanotechnology in Automotive Industries. *New Advances in Vehicular Technology and Automotive Engineering*, 3–54. <https://doi.org/10.5772/49939>
- Okada, A., & Usuki, A. (2006). Twenty years of polymer-clay nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291(12), 1449–1476. <https://doi.org/10.1002/mame.200600260>
- Oliveira, T. A., Oliveira, R. R., Barbosa, R., Azevedo, J. B., & Alves, T. S. (2017). Effect of reprocessing cycles on the degradation of PP/PBAT-thermoplastic starch blends. *Carbohydrate Polymers*, 168, 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.054>
- Radlmaier, V., Heckel, C., Winnacker, M., Erber, A., & Koerber, H. (2017). Effects of thermal cycling on polyamides during processing. *Thermochimica Acta*, 648, 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.12.011>
- Ramezanzadeh, B., Moradian, S., Khosravi, A., & Tahmasebi, N. (2011). A new approach to investigate scratch morphology and appearance of an automotive coating containing nano-SiO₂ and polysiloxane additives. *Progress in Organic Coatings*, 72(3), 541–552. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.06.014>
- Rodríguez, Y. M. V., Vidales, V. G., Labastida, E. V., Bórquez, A. G., Sahagún, G. A., Sánchez, H. M., & Salmón, M. (2008). Caracterización espectroscópica, química y morfológica y propiedades superficiales de una montmorillonita mexicana. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 25(1), 135–144. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57225108>
- Sands, Donald E. (1993). Introduction to crystallography. *Editorial Reverté*, New York, 90–91.
- Schmidt, Max R., (2017). Protección pasiva contra incendios y como entenderla. *Instituto Nacional de protección contra el fuego A.C.* (Vol. II).

- Skoog, D. A., Holler, J. F., & Crouch, S. R. (2008). Principios de análisis instrumental. In *CENGAGE Learning* (Vol. 53, Issue 9). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Stretz, H. A., Wootan, M. W., Cassidy, P. E., & Koo, J. H. (2005). Effect of exfoliation on poly(styrene-co-acrylonitrile)/montmorillonite nanocomposite flammability. *Polymers for Advanced Technologies*, 16(2–3), 239–248. <https://doi.org/10.1002/pat.564>
- Theng, B. K. G. (2012). Chapter 1 - The Clay Minerals. *Developments in Clay Science*, 4, 3–45. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53354-8.00001-3>
- Tian, H., Wang, K., Liu, D., Yan, J., Xiang, A., & Rajulu, A. V. (2017). Enhanced mechanical and thermal properties of poly (vinyl alcohol)/corn starch blends by nanoclay intercalation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 101, 314–320. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.111>
- Ticona, Wilma, & Blanco, Mario, & Cabrera, Saúl (2006). CARACTERIZACIÓN QUÍMICA MINERALÓGICA ESTRUCTURAL DE DOS ARCILLAS BOLIVIANAS. *Revista Boliviana de Química*, 23(1),71-76.[fecha de Consulta 12 de Julio de 2021]. ISSN: 0250-5460. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=426339668013>
- Unnikrishnan, L., Mohanty, S., Nayak, S. K., & Ali, A. (2011). Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate)-clay nanocomposites via melt intercalation: Effect of organoclay on thermal, mechanical and flammability properties. *Materials Science and Engineering A*, 528(12), 3943–3951. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.01.071>
- Zhang, H., Wang, Y., Wu, Y., Zhang, L., & Yang, J. (2005). Study on flammability of montmorillonite/Styrene-Butadiene Rubber (SBR) nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 97(3), 844–849. <https://doi.org/10.1002/app.21797>
- Zhang, S., Horrocks, A. R., Hull, R., & Kandola, B. K. (2006). Flammability, degradation and structural characterization of fibre-forming polypropylene containing nanoclay-flame retardant combinations. *Polymer Degradation and Stability*, 91(4), 719–725. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.05.023>

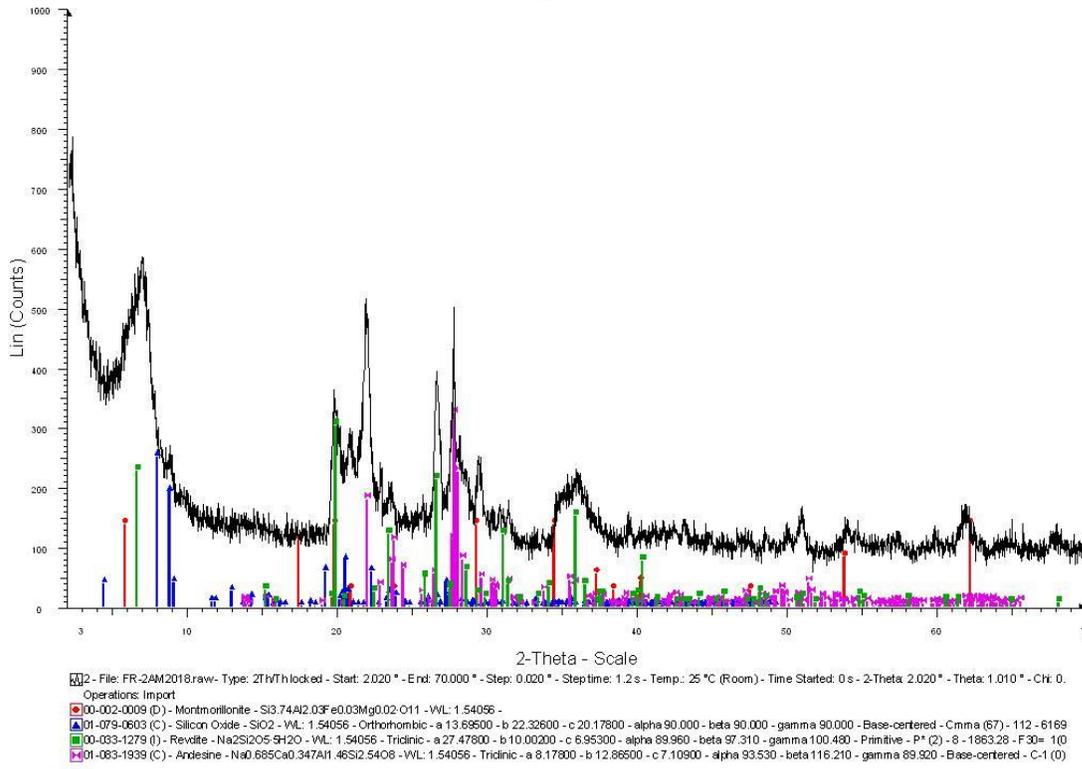
Capítulo 8. Anexos

ANEXO A. Difractogramas de rayos X de polvos sin modificación química

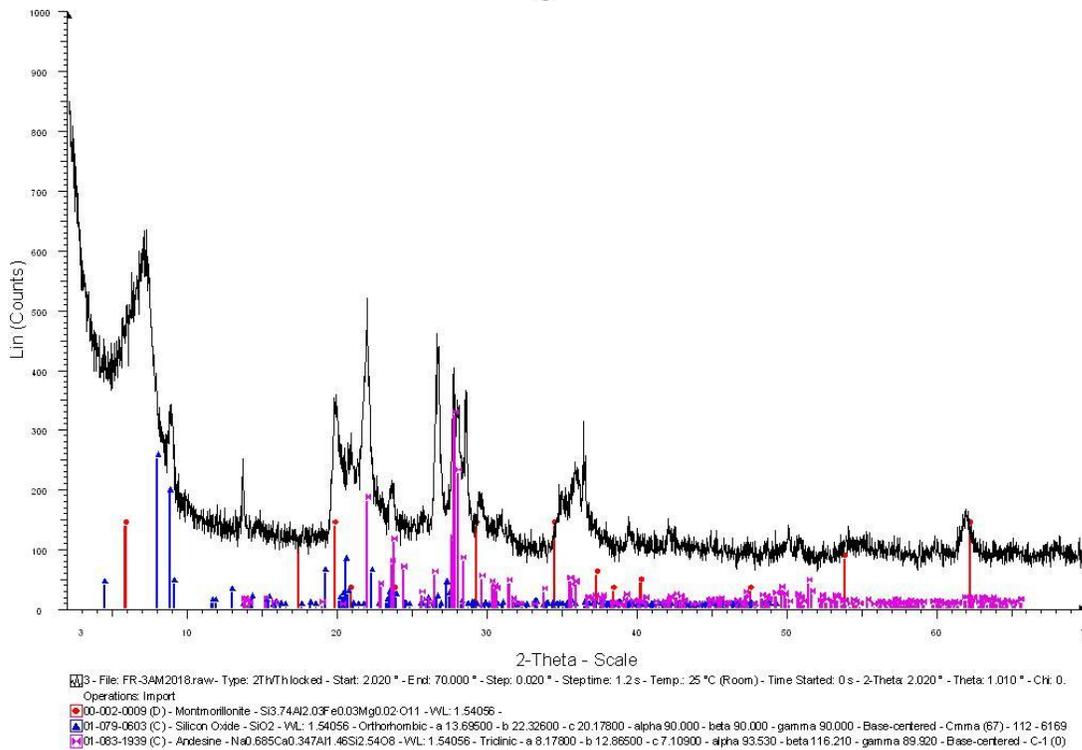
Nota: Los números en los difractogramas corresponden a la nomenclatura de la tabla 4.3 del capítulo 4.



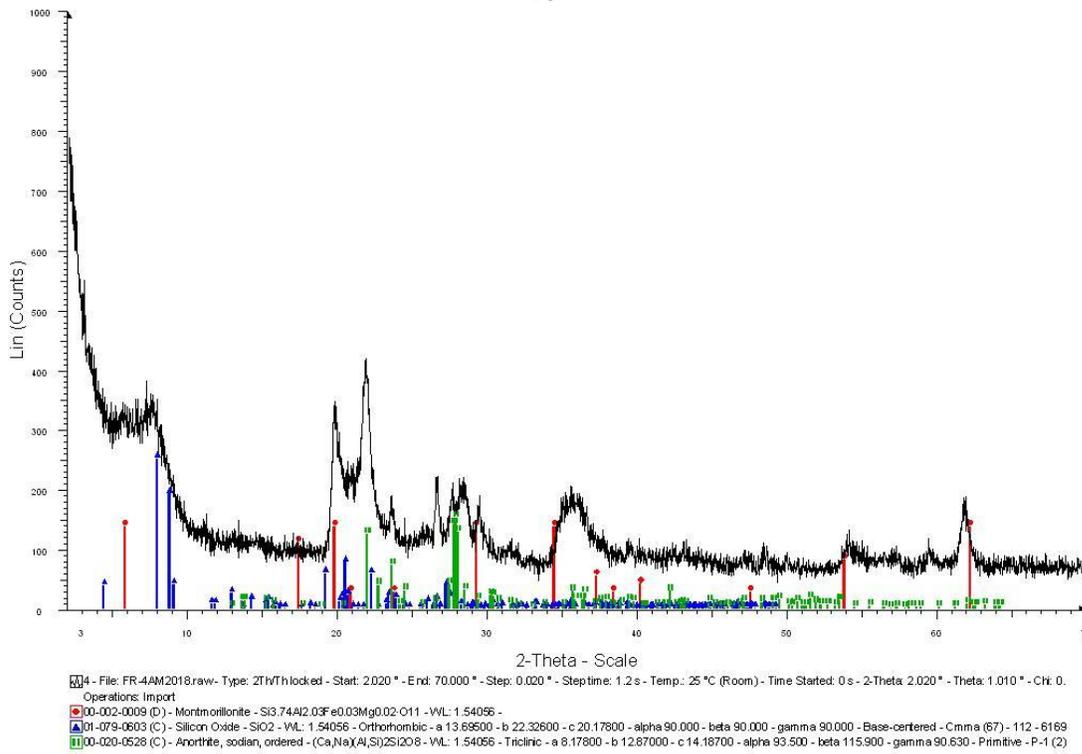
2



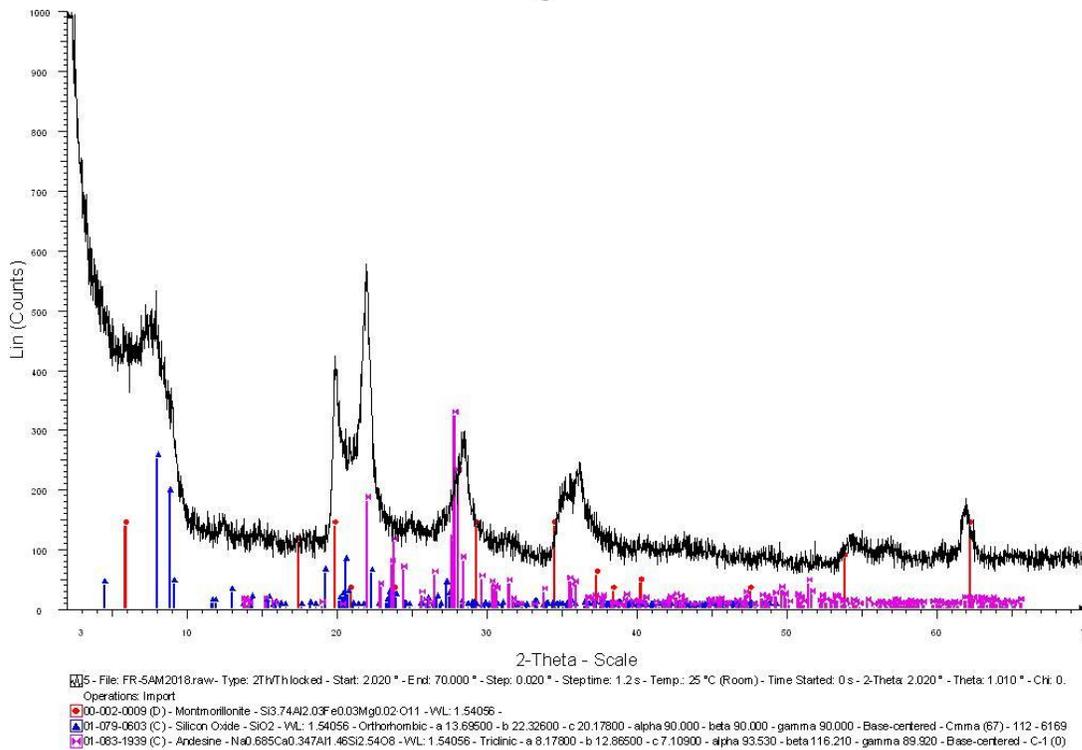
3



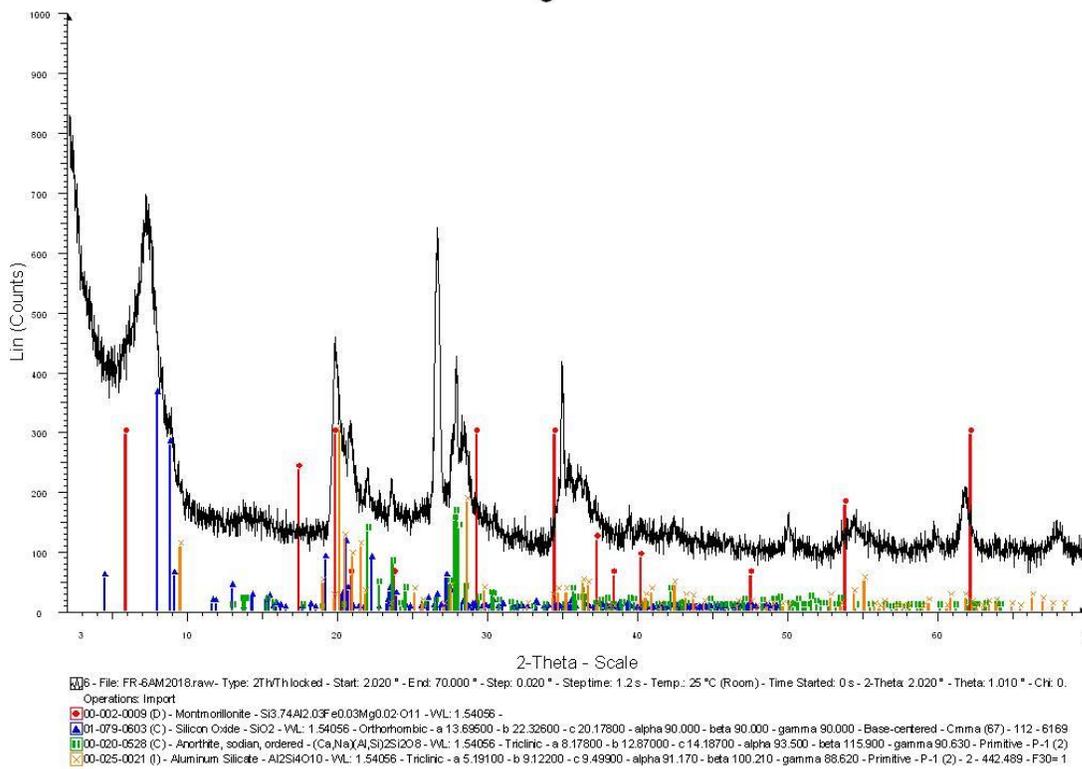
4



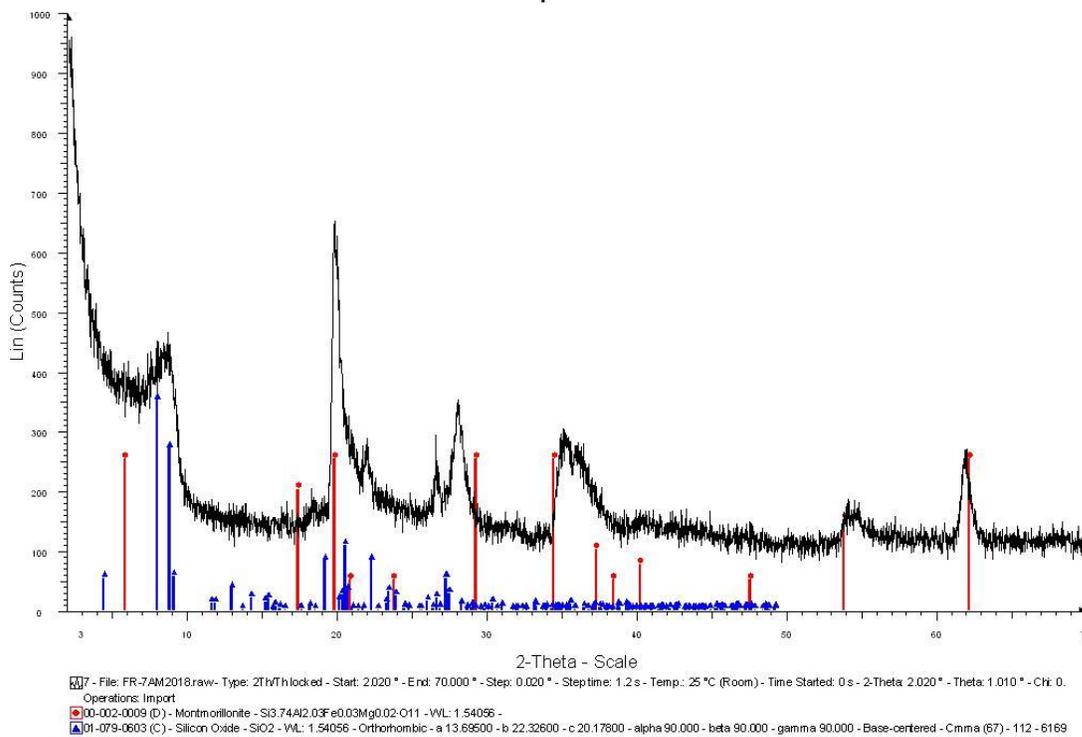
5



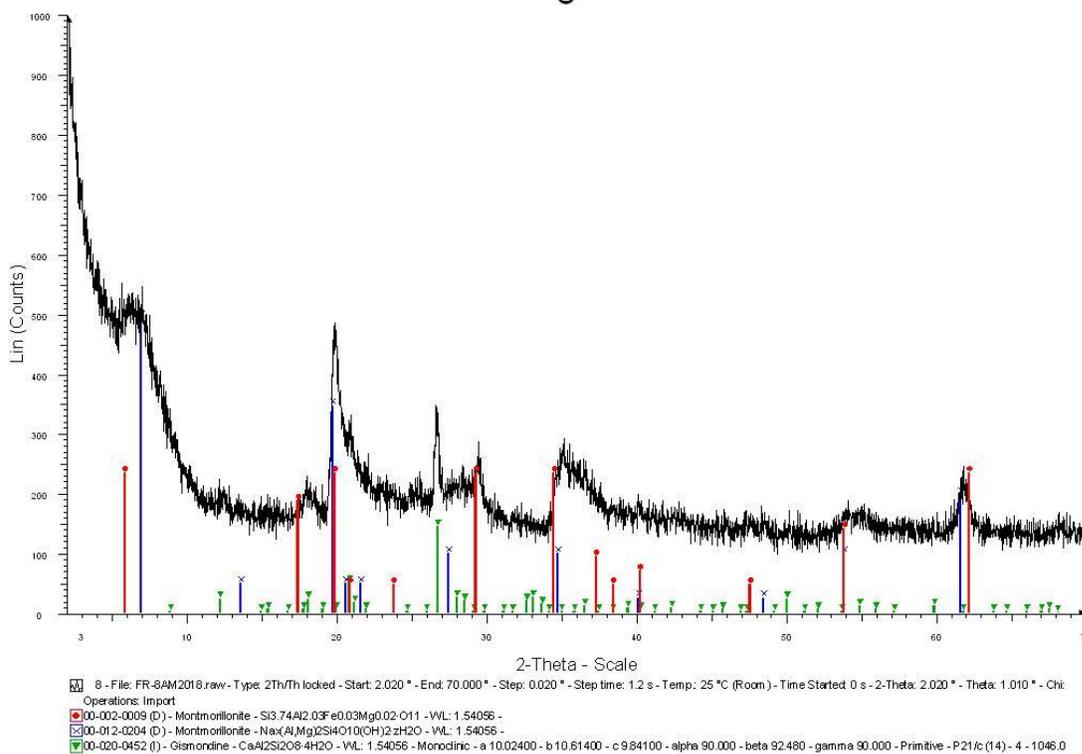
6



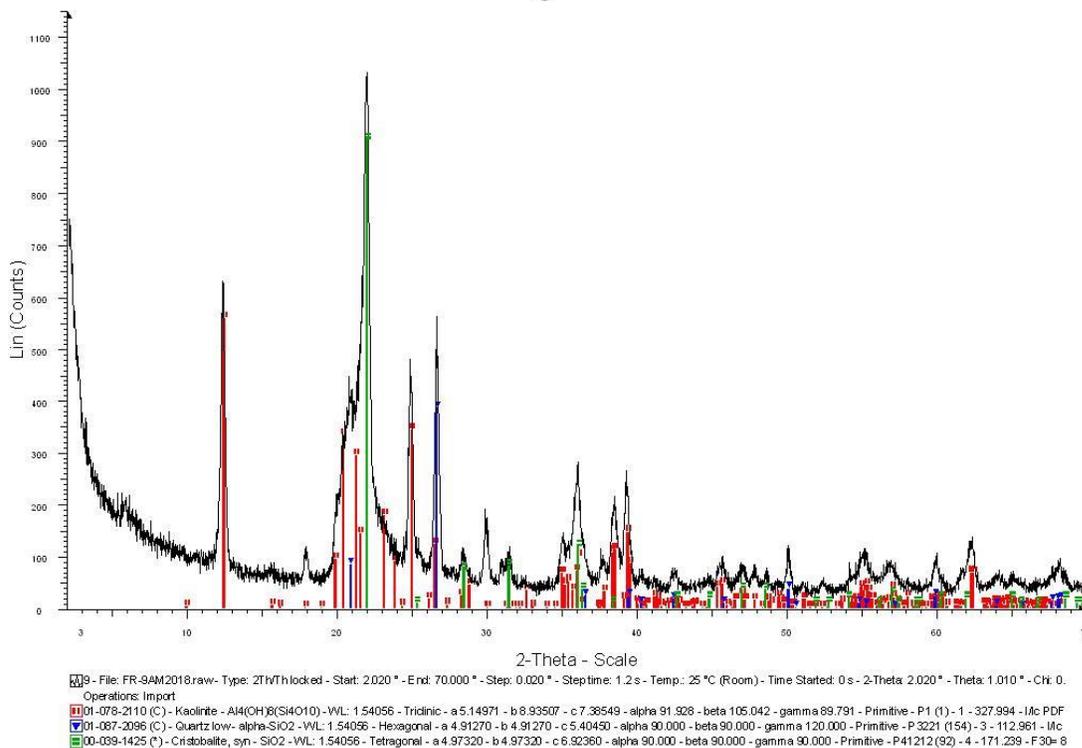
7



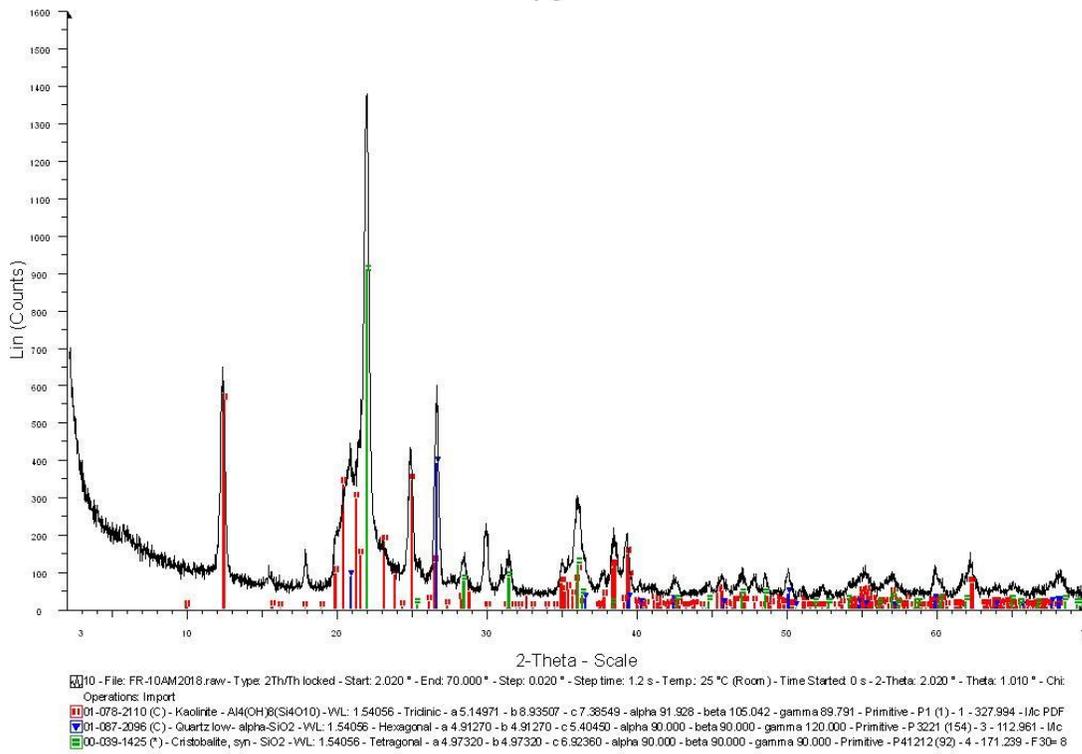
8



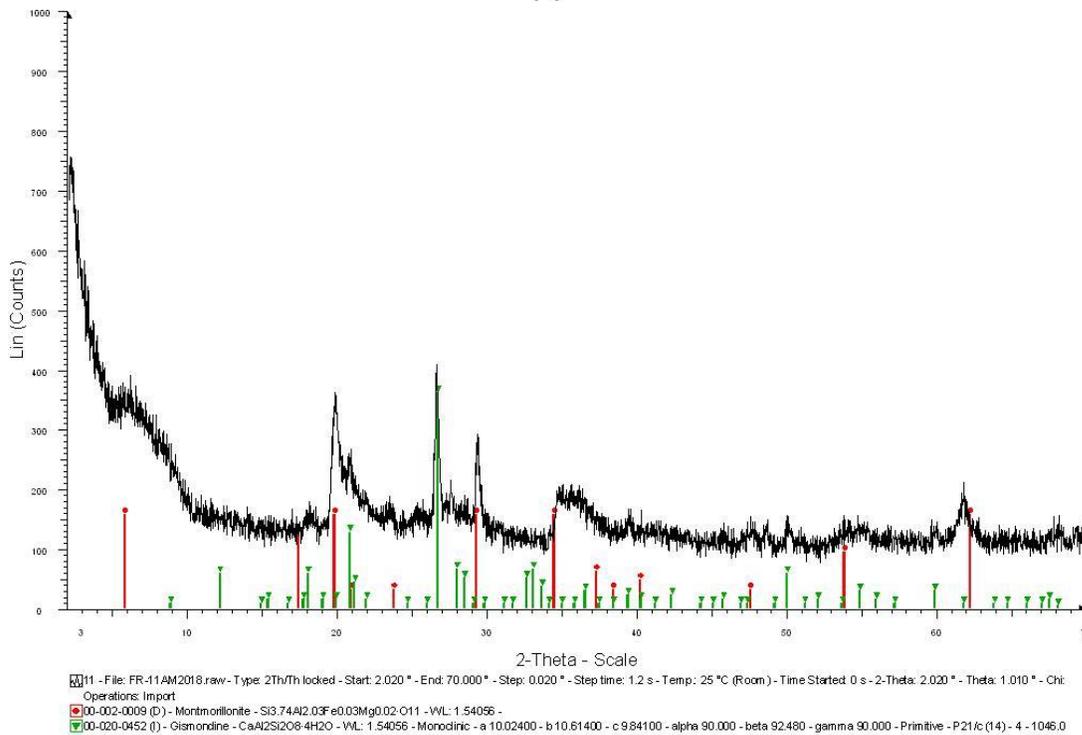
9



10

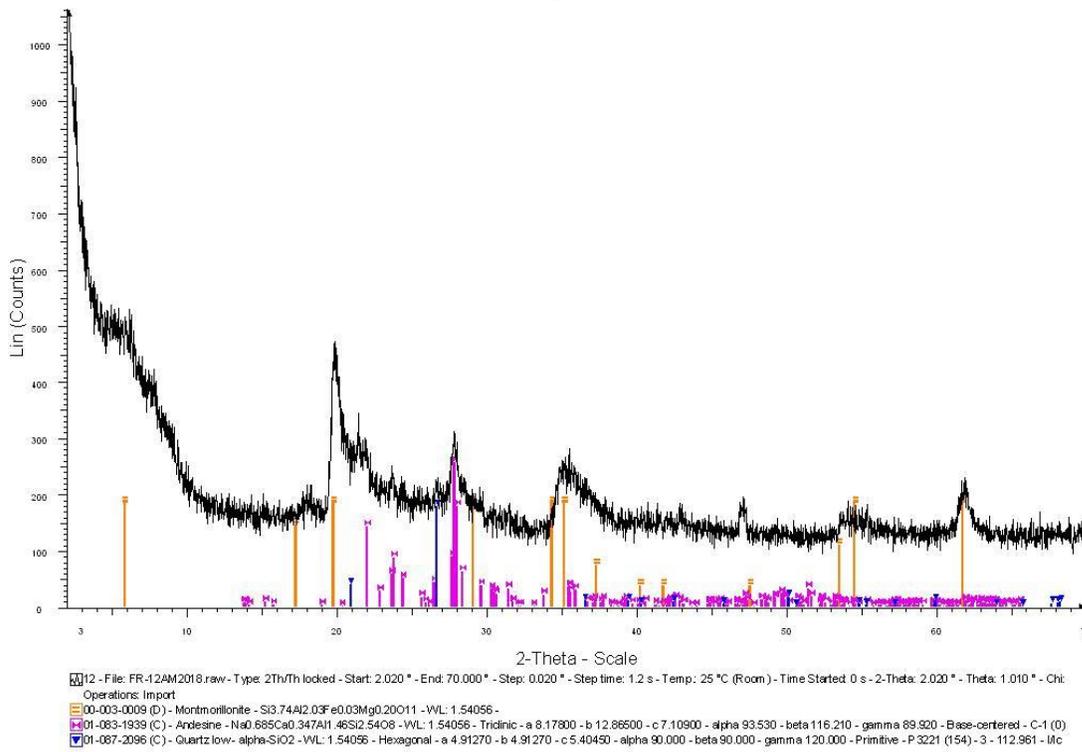


11

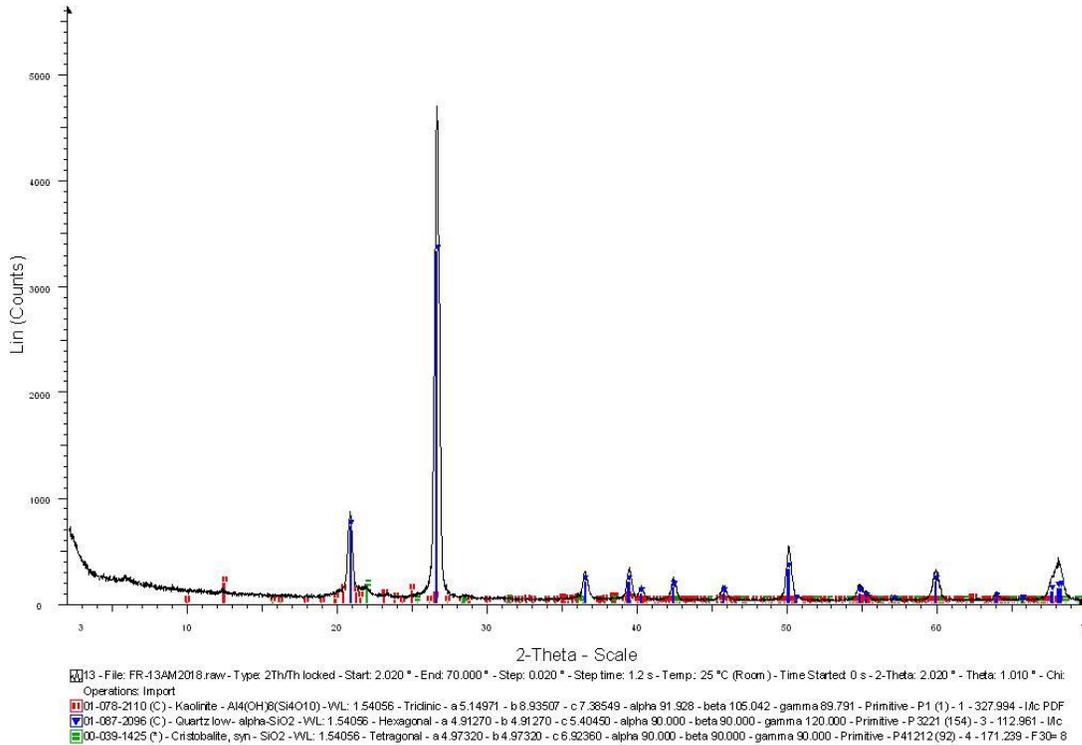


103

12

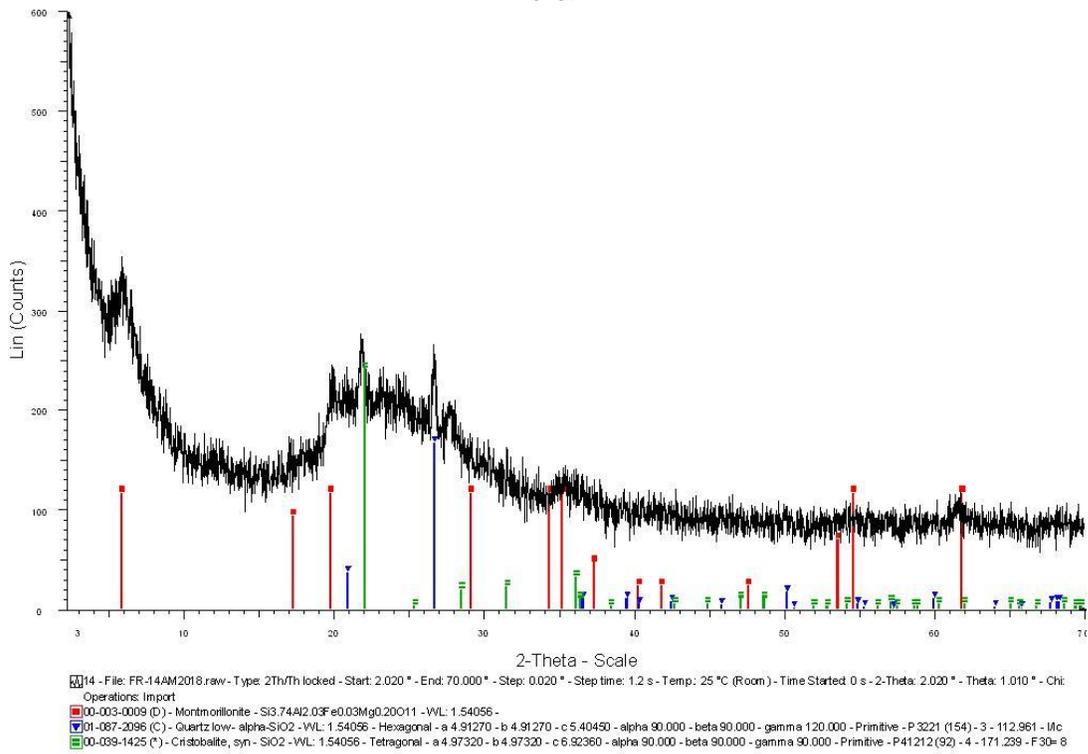


13

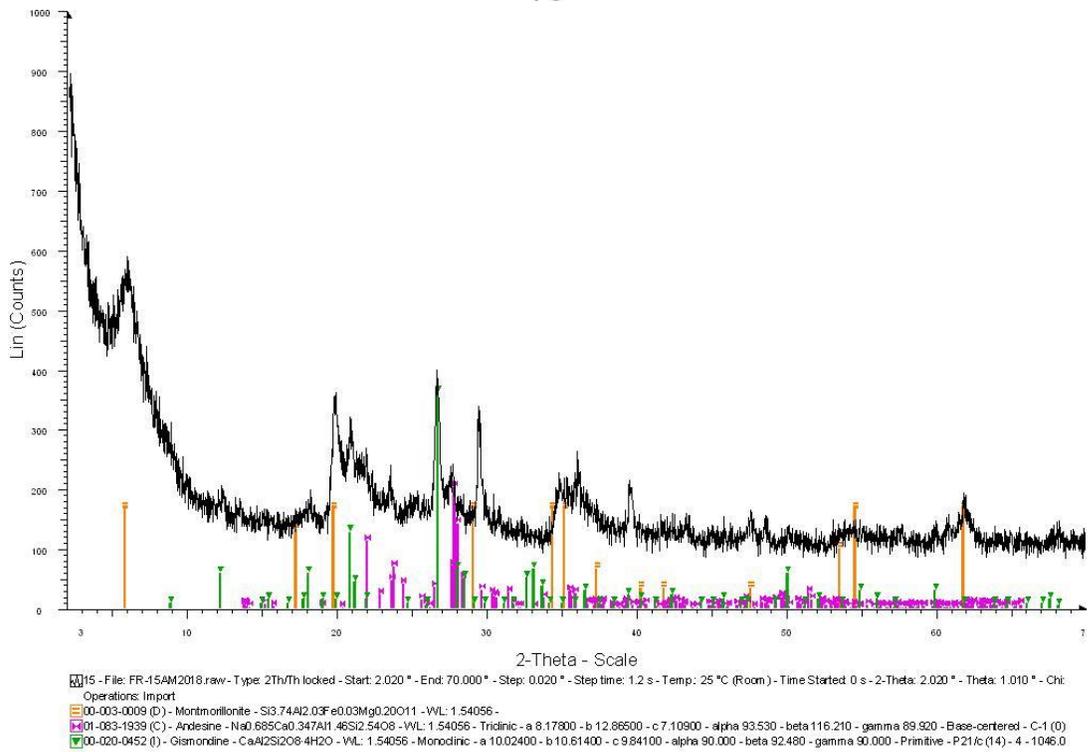


104

14

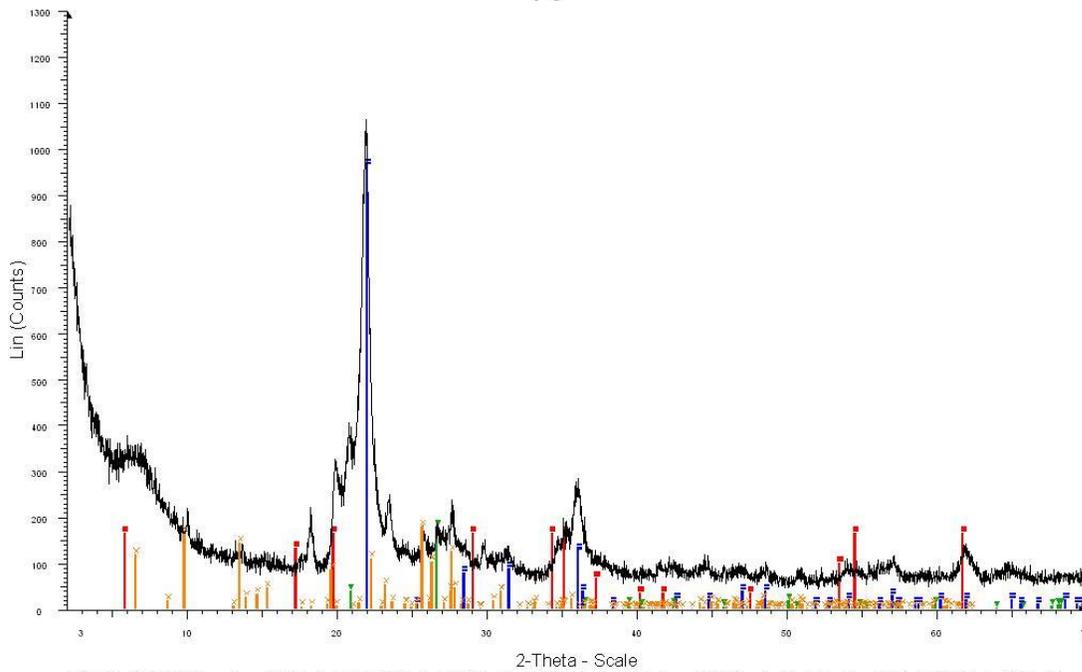


15



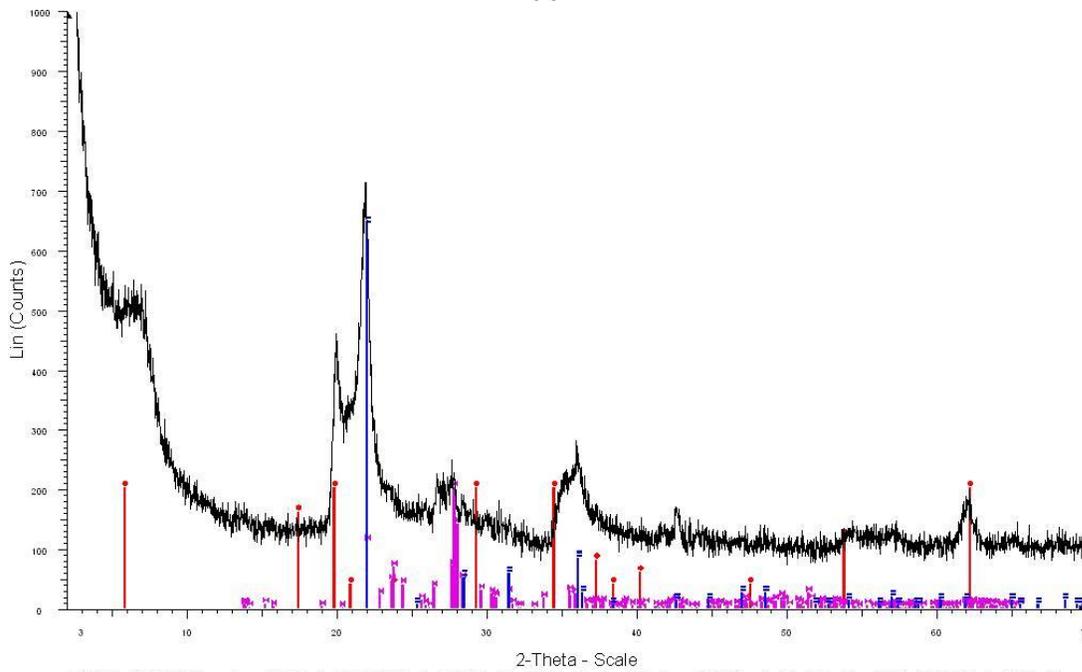
105

16



16 - File: FR-16AM2018.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.020 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1.2 s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started 0 s - 2-Theta: 2.020 ° - Theta: 1.010 ° - Chi: Operations: Import
00-003-0009 (D) - Montmorillonite - Si_{3.74}Al_{2.03}F_{e0.03}Mg_{0.20}O₁₁ - WL: 1.54056 -
01-087-2096 (C) - Quartz low- alpha-SiO₂ - WL: 1.54056 - Hexagonal - a 4.91270 - b 4.91270 - c 5.40450 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P-3221 (f54) - 3 - 112.961 - Mc
00-039-1425 (*) - Cristobalite, syn - SiO₂ - WL: 1.54056 - Tetragonal - a 4.97320 - b 4.97320 - c 6.92360 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - P41212 (92) - 4 - 171.239 - F30= 8
01-071-1033 (C) - Mordenite (Ca-exchanged, rehydrated) - Ca_{3.4}Al_{7.4}Si_{40.6}O₉₆(H₂O)₃₁ - WL: 1.54056 - Orthorhombic - a 18.12200 - b 20.45700 - c 7.51500 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma

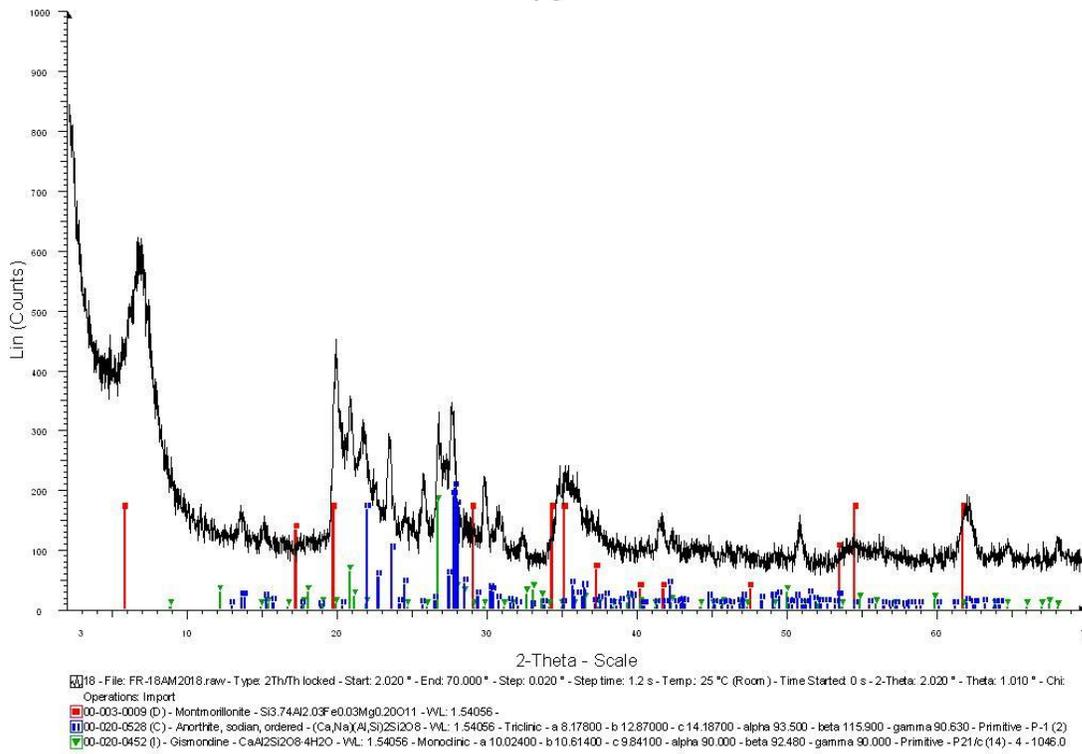
17



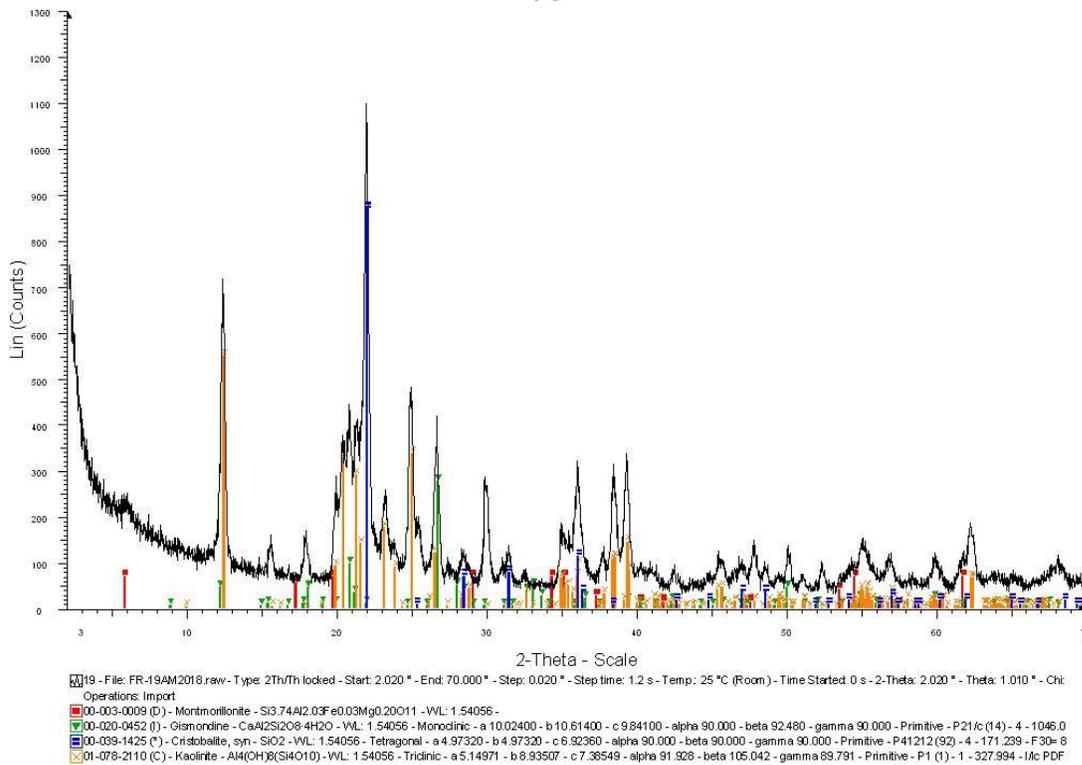
17 - File: FR-17AM2018.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.020 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1.2 s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started 0 s - 2-Theta: 2.020 ° - Theta: 1.010 ° - Chi: Operations: Import
00-002-0009 (D) - Montmorillonite - Si_{3.74}Al_{2.03}F_{e0.03}Mg_{0.02}O₁₁ - WL: 1.54056 -
01-083-1939 (C) - Andesine - Na_{0.68}Ca_{0.34}Al_{1.46}Si_{2.54}O₈ - WL: 1.54056 - Triclinic - a 8.17800 - b 12.86500 - c 7.10900 - alpha 93.530 - beta 116.210 - gamma 89.920 - Base-centered - C-1 (0)
00-039-1425 (*) - Cristobalite, syn - SiO₂ - WL: 1.54056 - Tetragonal - a 4.97320 - b 4.97320 - c 6.92360 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - P41212 (92) - 4 - 171.239 - F30= 8

106

18

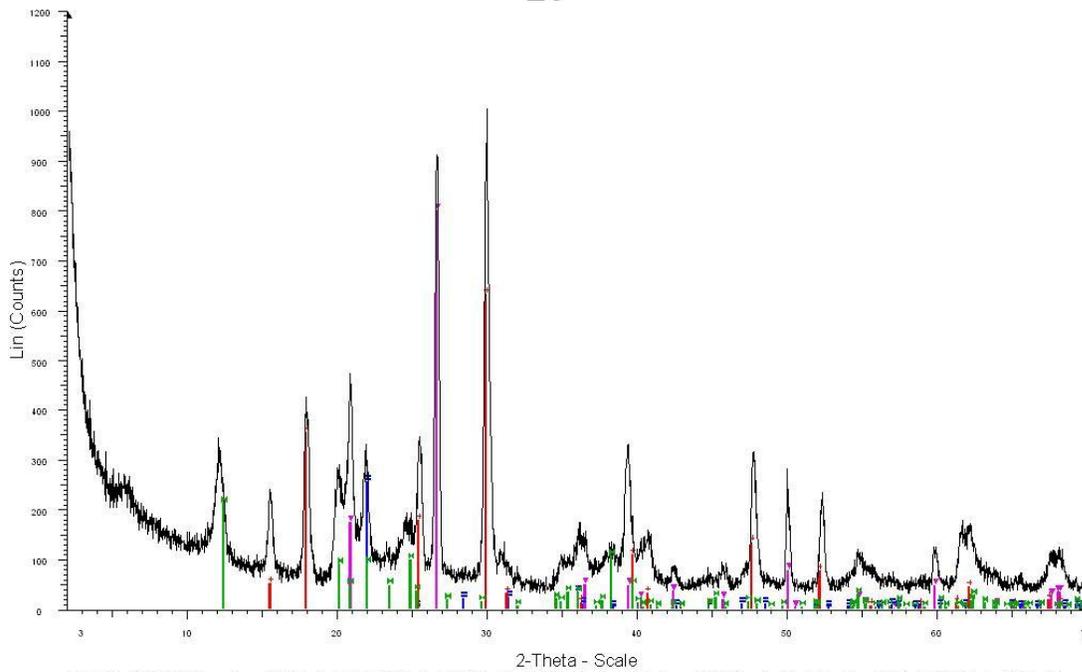


19



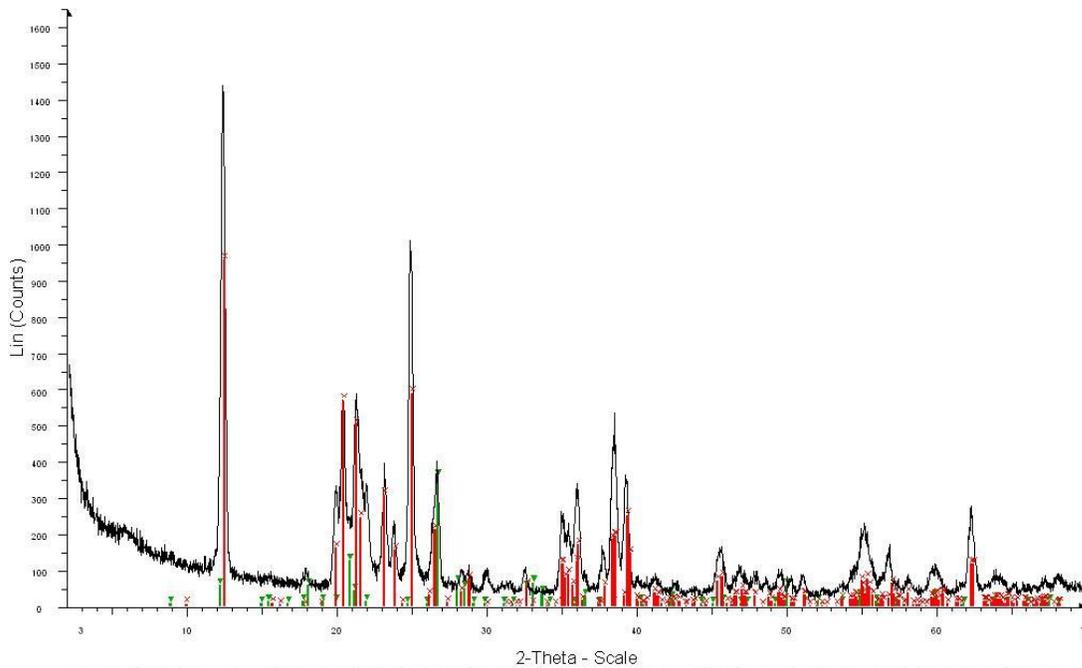
107

20



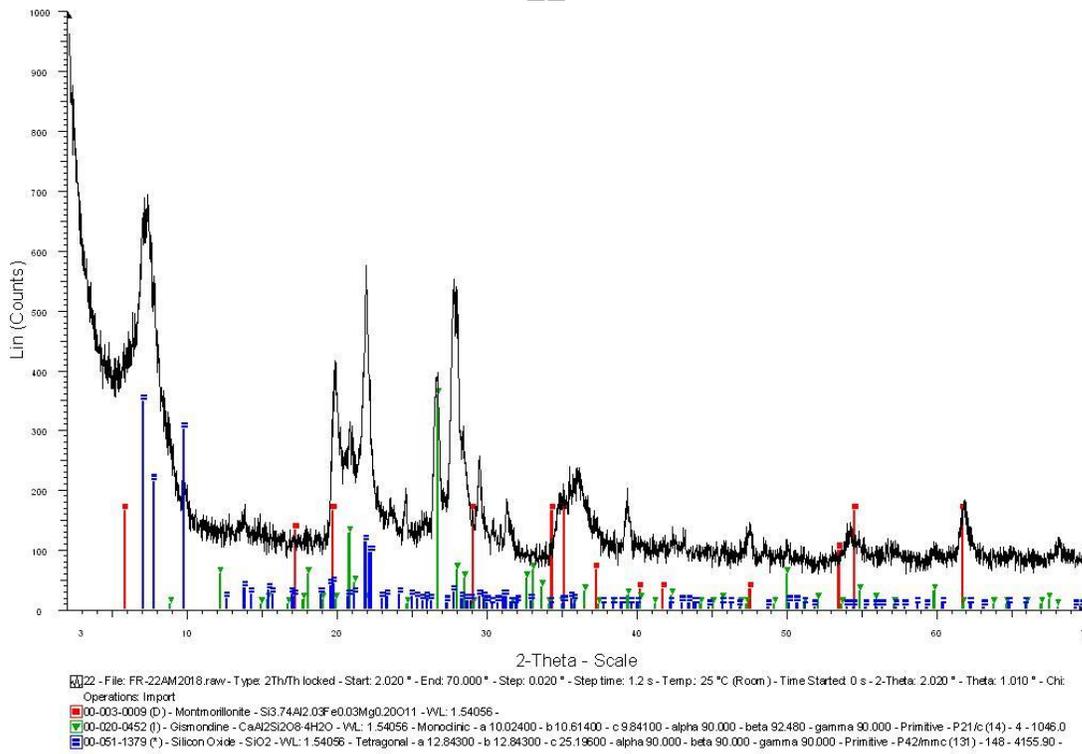
20 - File: FR-20AM2018.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.020 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1.2 s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started 0 s - 2-Theta: 2.020 ° - Theta: 1.010 ° - Chi: Operations: Import
01-087-2096 (C) - Quartz low- alpha-SiO2 - VL: 1.54056 - Hexagonal - a 4.91270 - b 4.91270 - c 5.40490 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P 3221 (154) - 3 - 112.961 - Mc
00-039-1425 (*) - Cristobalite, syn - SiO2 - VL: 1.54056 - Tetragonal - a 4.97320 - b 4.97320 - c 6.92360 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - P41212 (92) - 4 - 171.239 - F30= 8
00-047-1885 (I) - Potassium Aluminum Sulfate Hydroxide - KAl3(SO4)2(OH)6 - VL: 1.54056 - Rhombo H.axes - a 6.99790 - b 6.99790 - c 17.11500 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P 321 (154) - 3 - 112.961 - Mc
01-075-0938 (C) - Kaolinite 2M - Al2Si2O5(OH)4 - VL: 1.54056 - Monoclinic - a 5.14800 - b 8.92000 - c 14.53500 - alpha 90.000 - beta 100.200 - gamma 90.000 - Base-centered - Cc (9) - 4 - 656.90

21

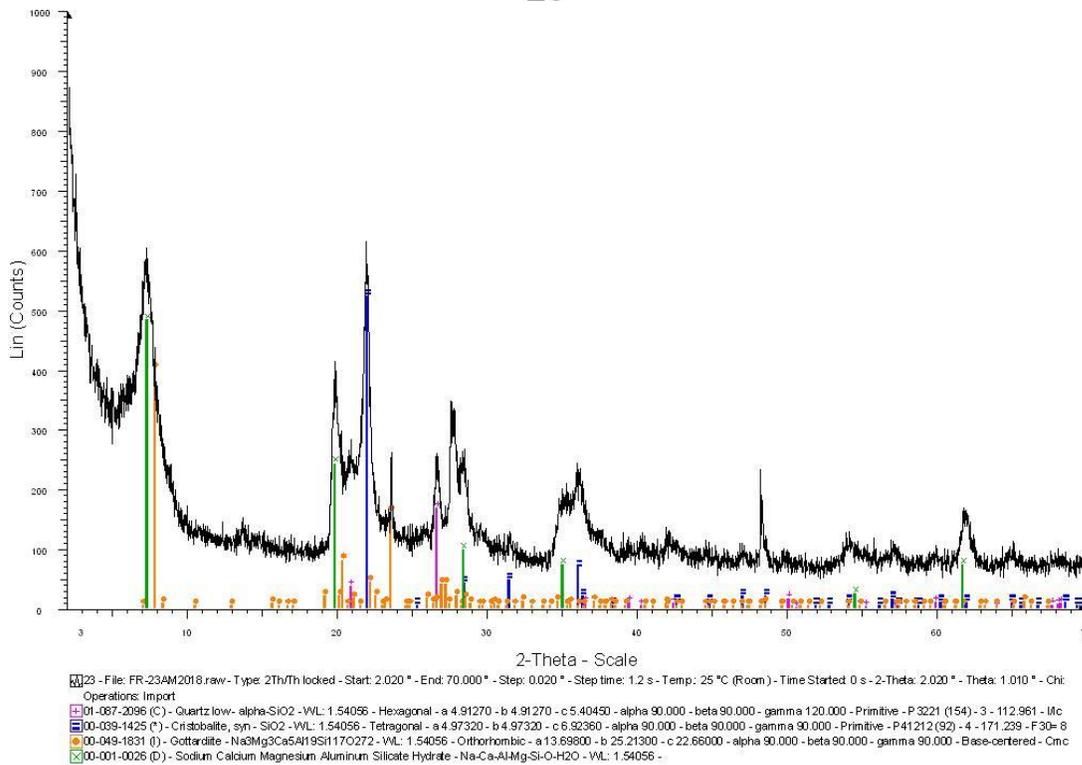


21 - File: FR-21AM2018.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.020 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1.2 s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started 0 s - 2-Theta: 2.020 ° - Theta: 1.010 ° - Chi: Operations: Import
00-020-0452 (I) - Gismondine - CaAl2Si2O8·4H2O - VL: 1.54056 - Monoclinic - a 10.02400 - b 10.61400 - c 9.84100 - alpha 90.000 - beta 92.480 - gamma 90.000 - Primitive - P21c (14) - 4 - 1046.0
01-078-2110 (C) - Kaolinite - Al4(OH)6(Si4O10) - VL: 1.54056 - Tridinic - a 5.14971 - b 8.93507 - c 7.38549 - alpha 91.928 - beta 105.042 - gamma 89.791 - Primitive - P1 (1) - 1 - 327.994 - I/Mc PDF

22

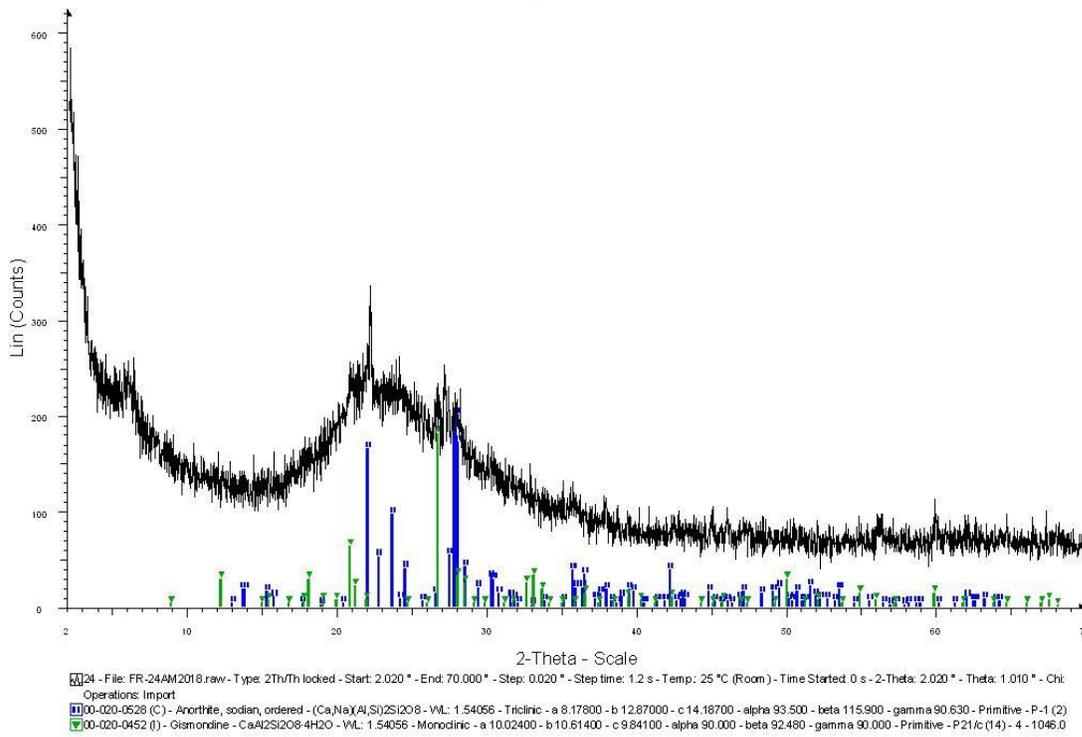


23

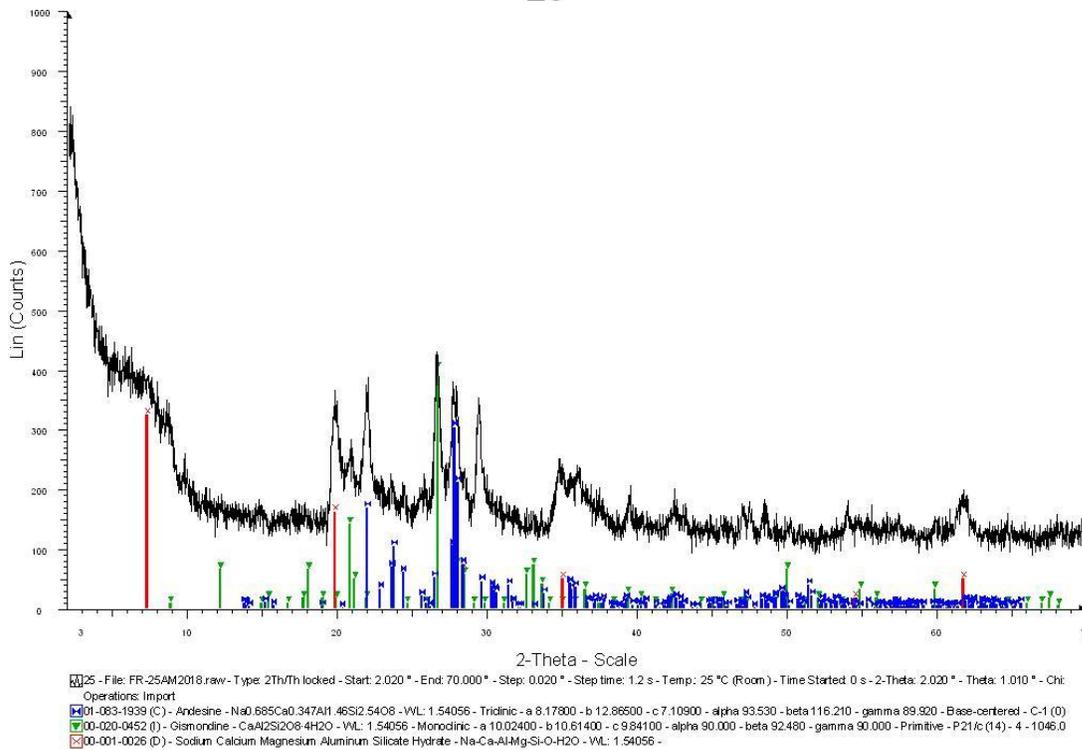


109

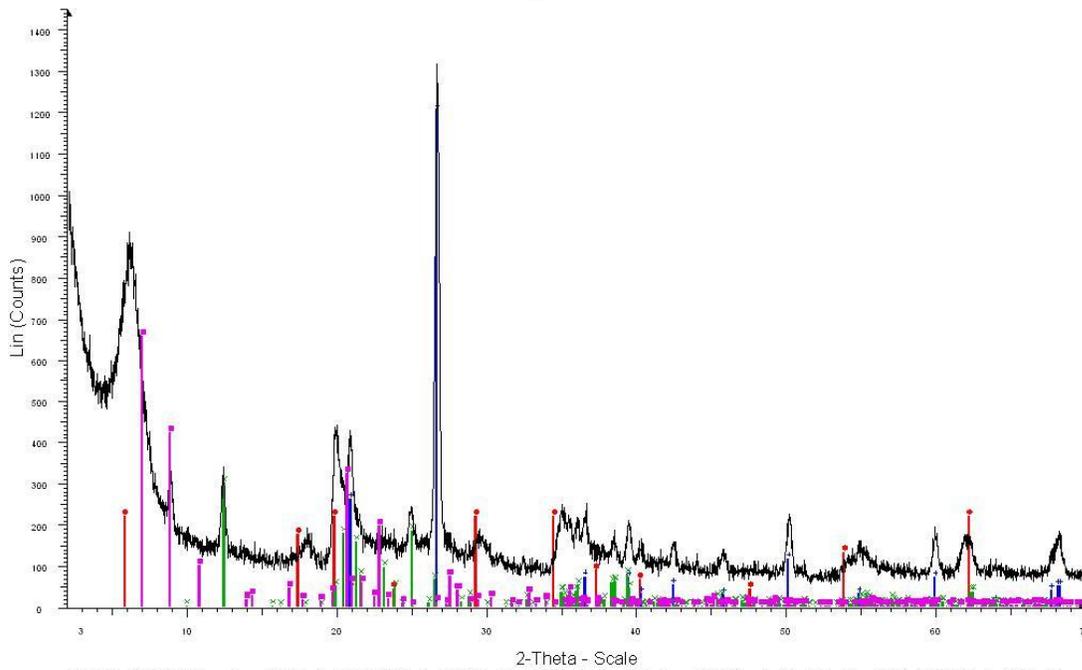
24



25



110



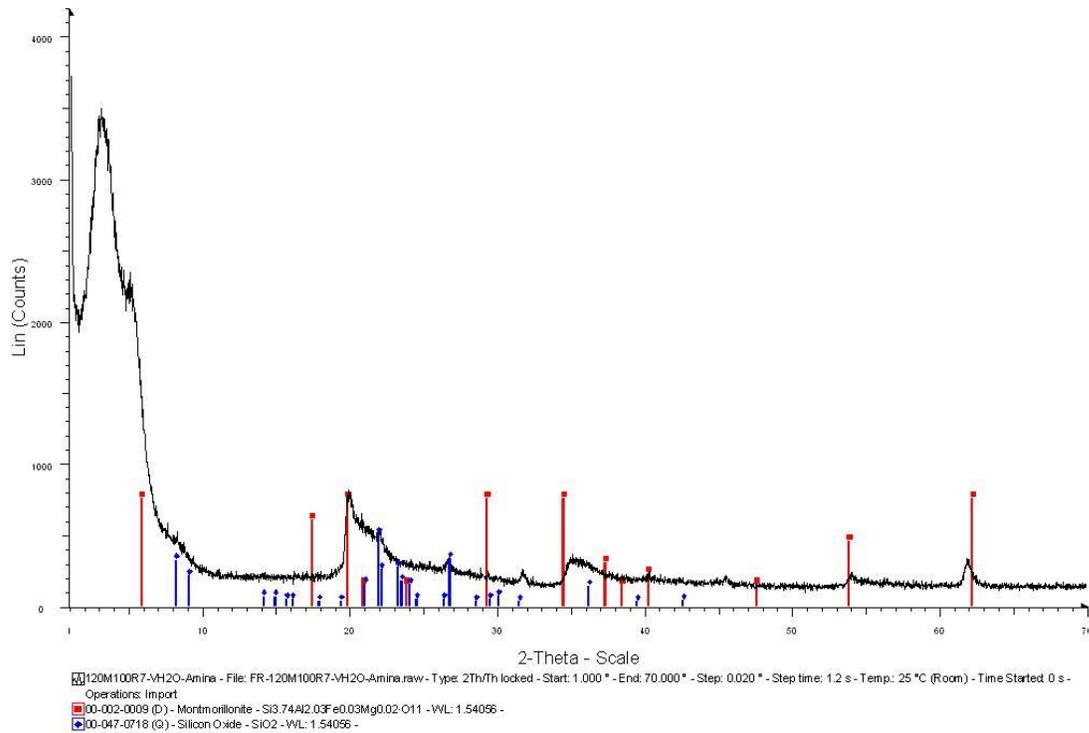
26 - File: FR-26AM2018.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.020 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1.2 s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 2.020 ° - Theta: 1.010 ° - Chi: Operations: X Offset 0.042 | Import

- 00-002-0009 (D) - Montmorillonite - Si_{3.74}Al_{2.03}F_{e0.03}Mg_{0.02}O₁₁ - WL: 1.54056 -
- 01-087-2096 (C) - Quartz low- alpha-SiO₂ - WL: 1.54056 - Hexagonal - a 4.91270 - b 4.91270 - c 5.40450 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P-3221 (f54) - 3 - 112.961 - I/c
- 01-078-2110 (C) - Kaolinite - Al₄(OH)₆(Si₄O₁₀) - WL: 1.54056 - Tridinic - a 5.14971 - b 8.93507 - c 7.38549 - alpha 91.928 - beta 105.042 - gamma 89.791 - Primitive - P1 (1) - 1 - 327.994 - I/c PDF
- 01-070-4997 (C) - Silicon Oxide - SiO₂ - WL: 1.54056 - Orthorhombic - a 16.42100 - b 20.05400 - c 5.04600 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Base-centered - C222 (21) - 1 - 1661.

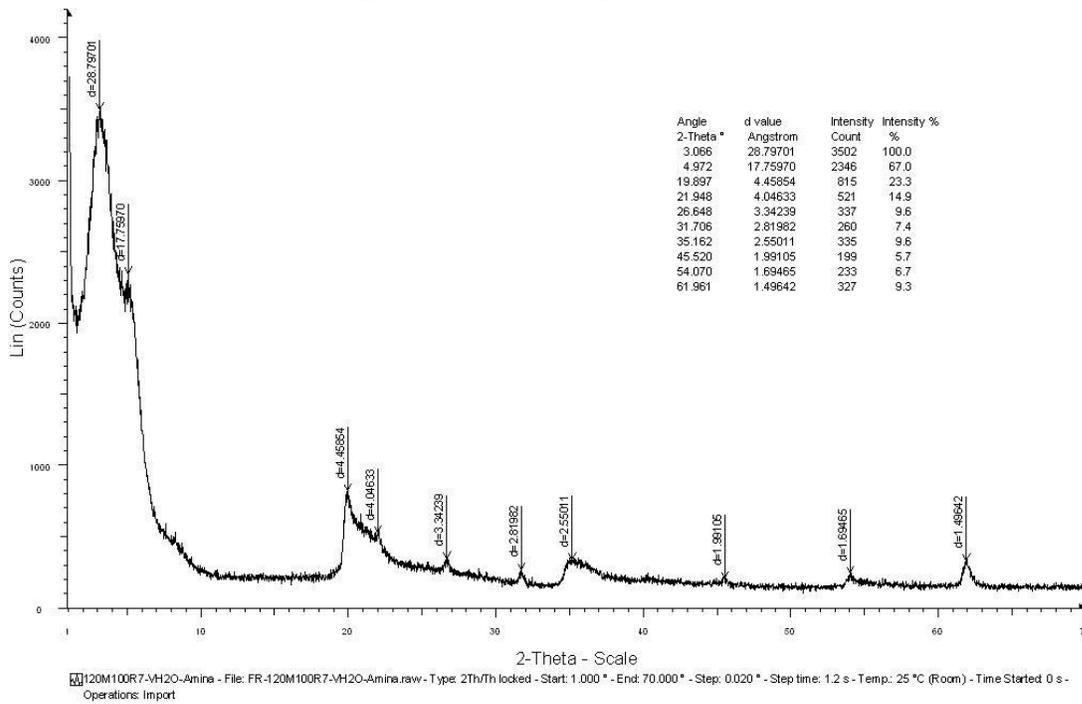
ANEXO B. Difractogramas de rayos X de polvos de arcilla importada con modificación química y variación de agua para la disolución de amina.

Nota: El primer número del nombre de la muestra corresponde al volumen de agua utilizado para la disolución de la amina, mientras que la segunda cifra corresponde al volumen de agua para la suspensión de arcilla.

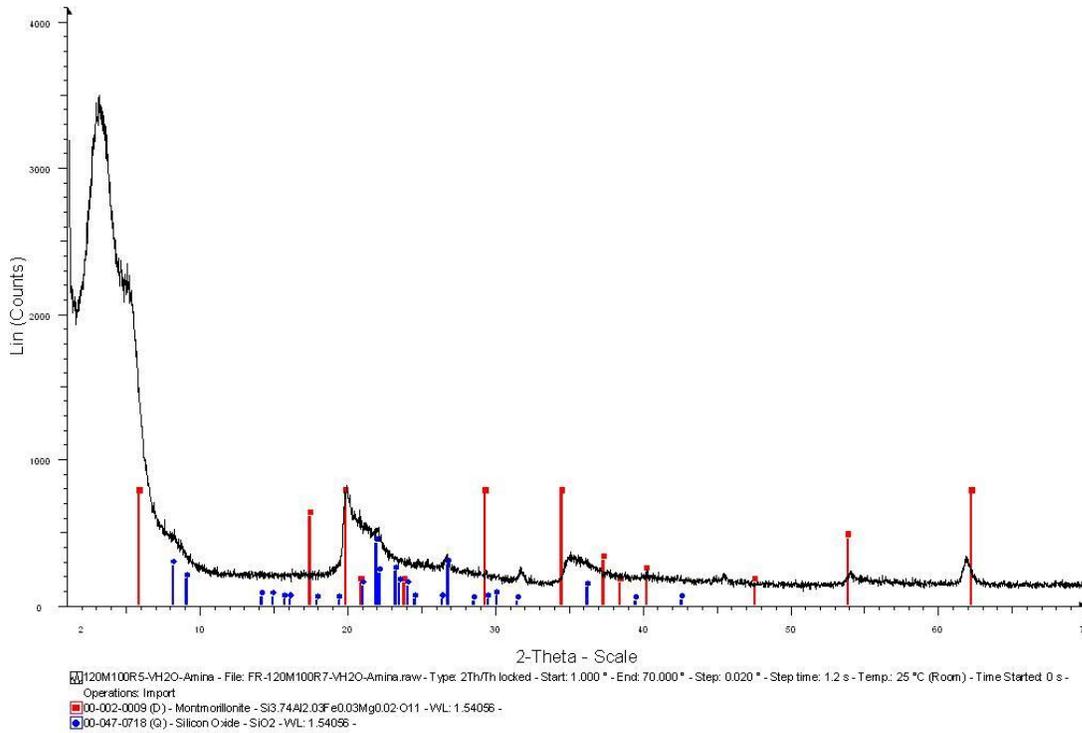
120M100R7-VH2O-Amina



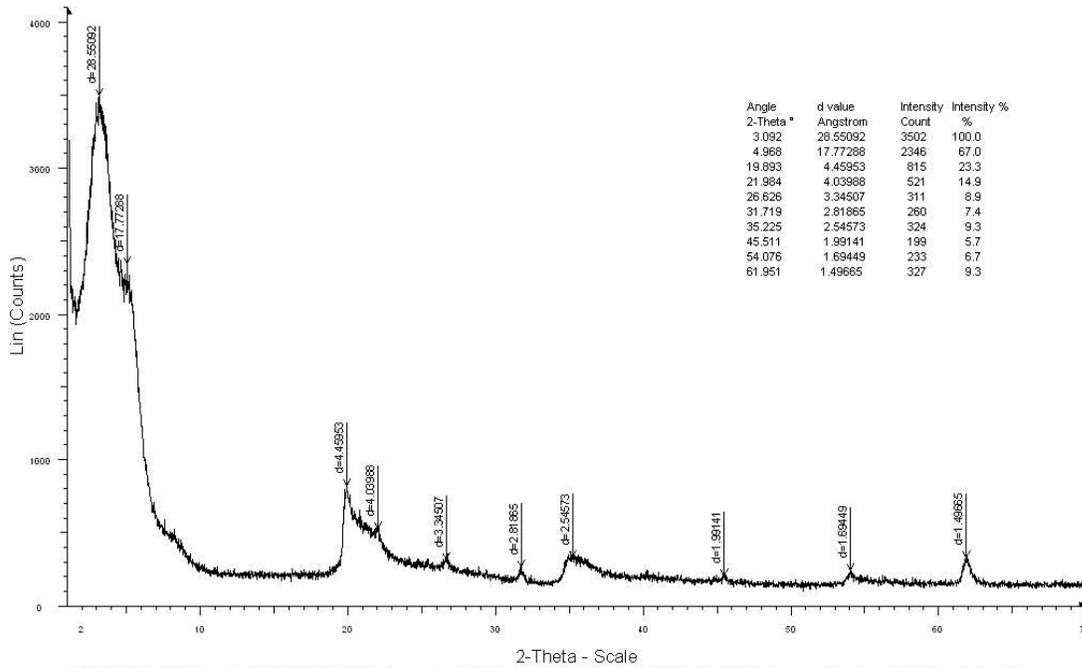
120M100R7-VH2O-Amina



120M100R5-VH2O-Amina

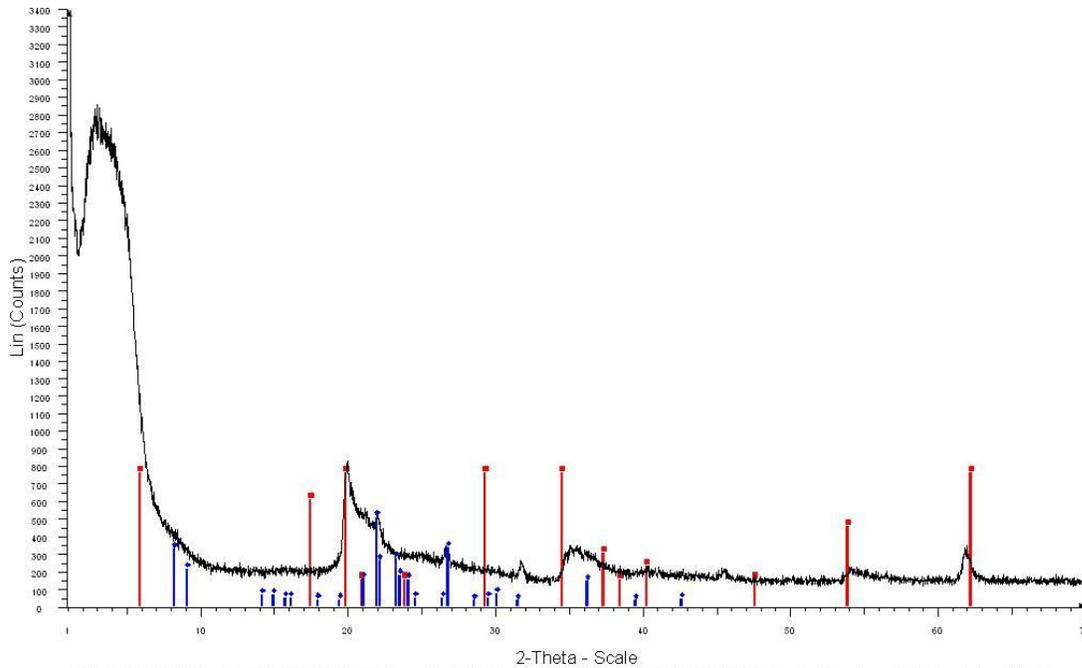


120M100R5-VH2O-Amina



120M100R5-VH2O-Amina - File: FR-120M100R7-VH2O-Amina.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 1.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1.2 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started 0 s - Operations: Import

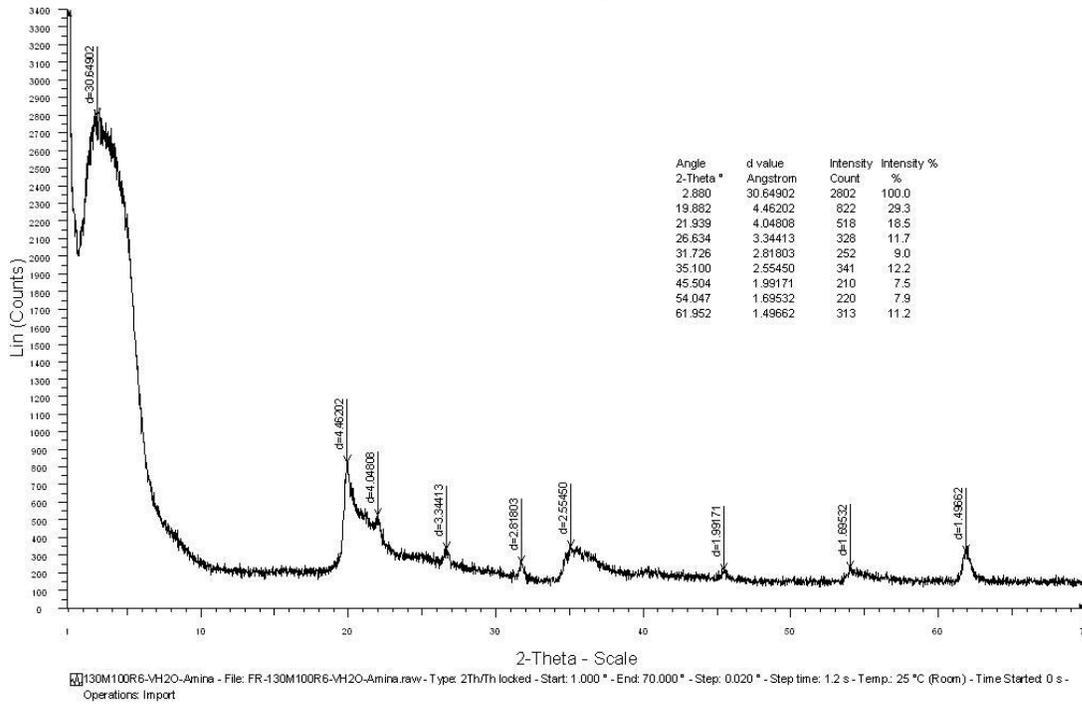
130M100R6-VH2O-Amina



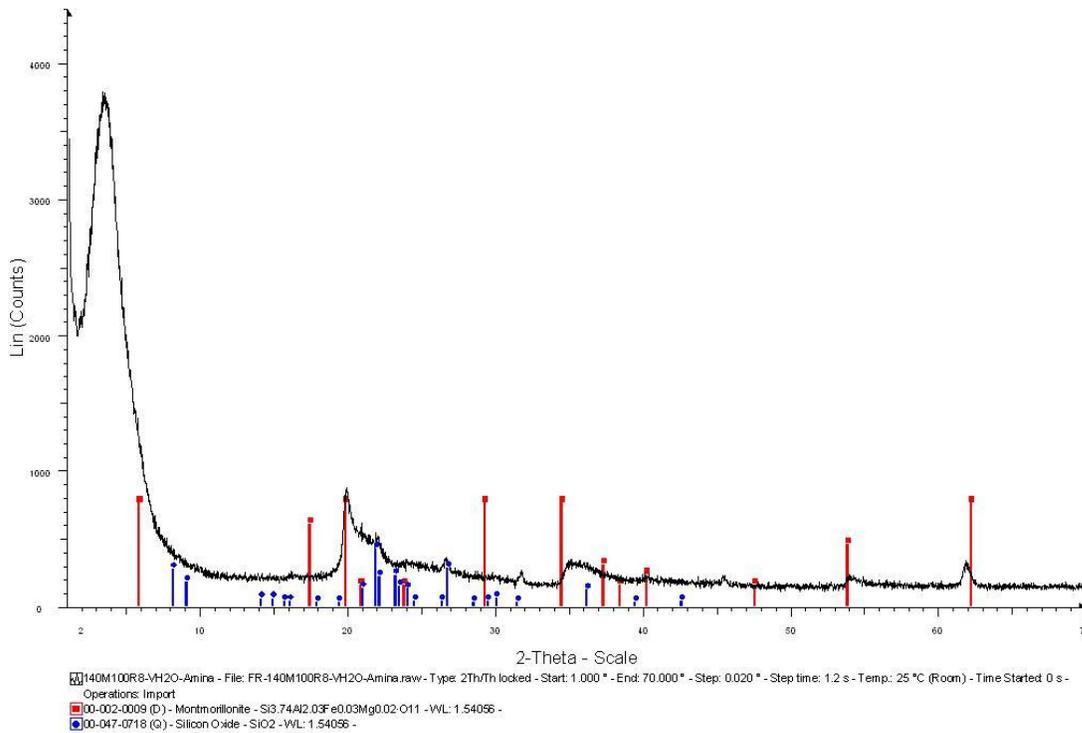
130M100R6-VH2O-Amina - File: FR-130M100R6-VH2O-Amina.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 1.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1.2 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started 0 s - Operations: Import

00-002-0009 (D) - Montmorillonite - Si3.74Al2.03Fe0.03Mg0.02O11 - WL: 1.54056 -
 00-047-0718 (Q) - Silicon Oxide - SiO2 - WL: 1.54056 -

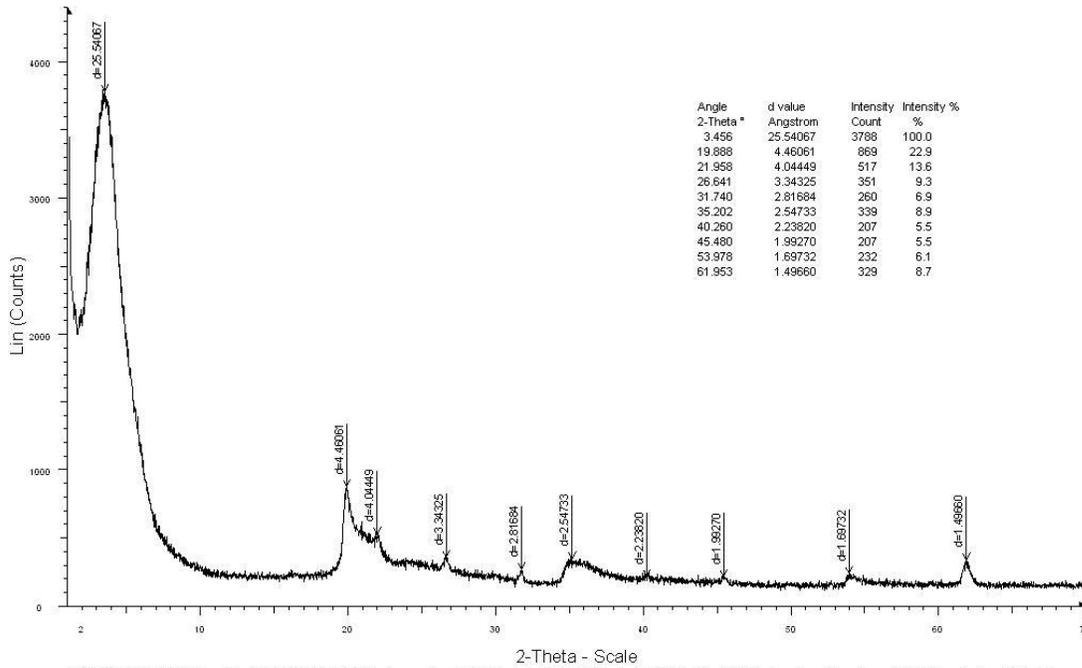
130M100R6-VH2O-Amina



140M100R8-VH2O-Amina

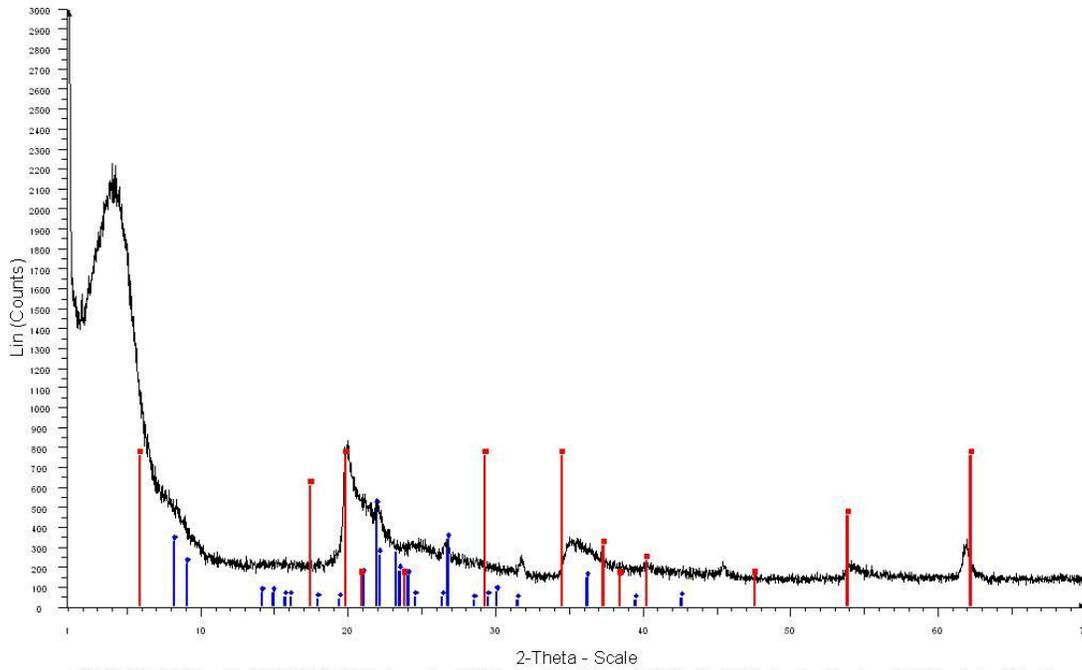


140M100R8-VH2O-Amina



140M100R8-VH2O-Amina - File: FR-140M100R8-VH2O-Amina.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 1.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1.2 s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started 0 s - Operations: Import

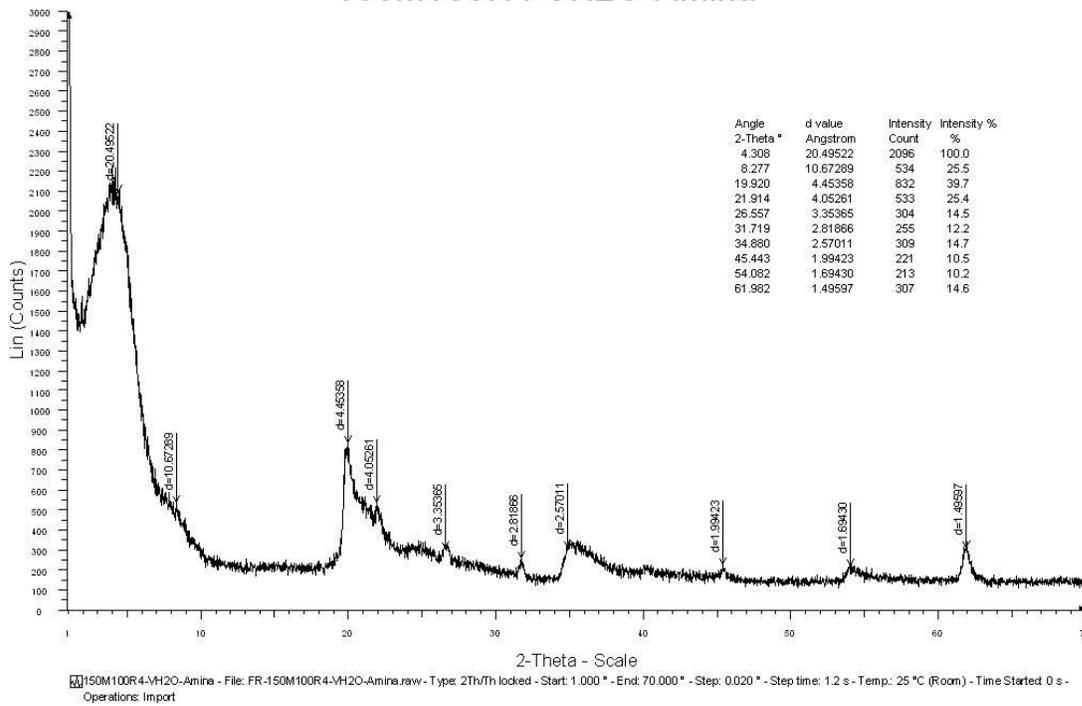
150M100R4-VH2O-Amina



150M100R4-VH2O-Amina - File: FR-150M100R4-VH2O-Amina.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 1.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1.2 s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started 0 s - Operations: Import

00-002-0009 (D) - Montmorillonite - Si3.74Al2.03Fe0.03Mg0.02O11 - WL: 1.54056 -
 00-047-0718 (Q) - Silicon Dioxide - SiO2 - WL: 1.54056 -

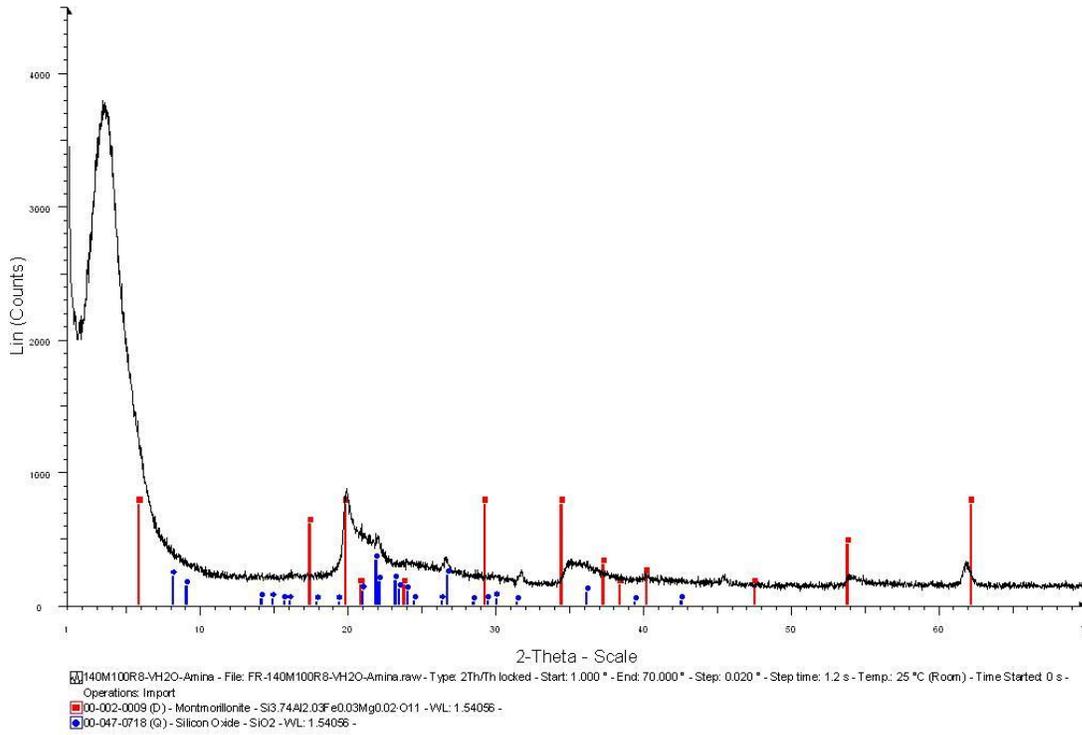
150M100R4-VH2O-Amina



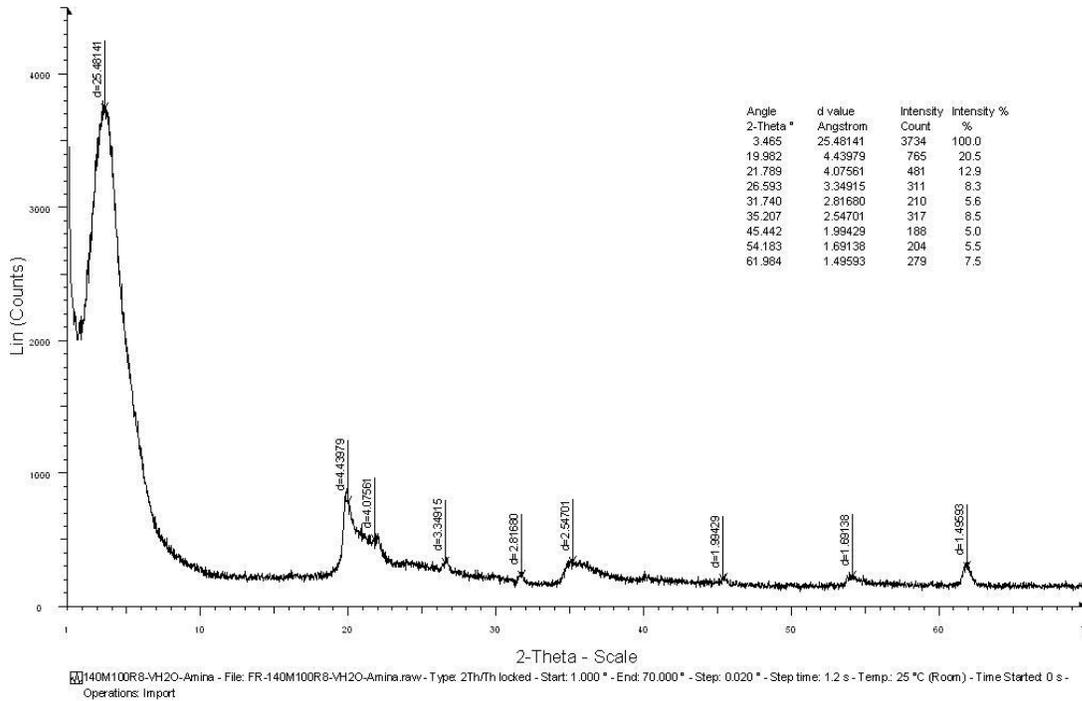
ANEXO C. Difractogramas de rayos X de polvos de arcilla importada con modificación química y variación de agua para la suspensión de arcilla.

Nota: Al igual que en el anexo B, el primer número del nombre de la muestra corresponde al volumen de agua utilizado para la disolución de la amina, mientras que la segunda cifra corresponde al volumen de agua para la suspensión de arcilla.

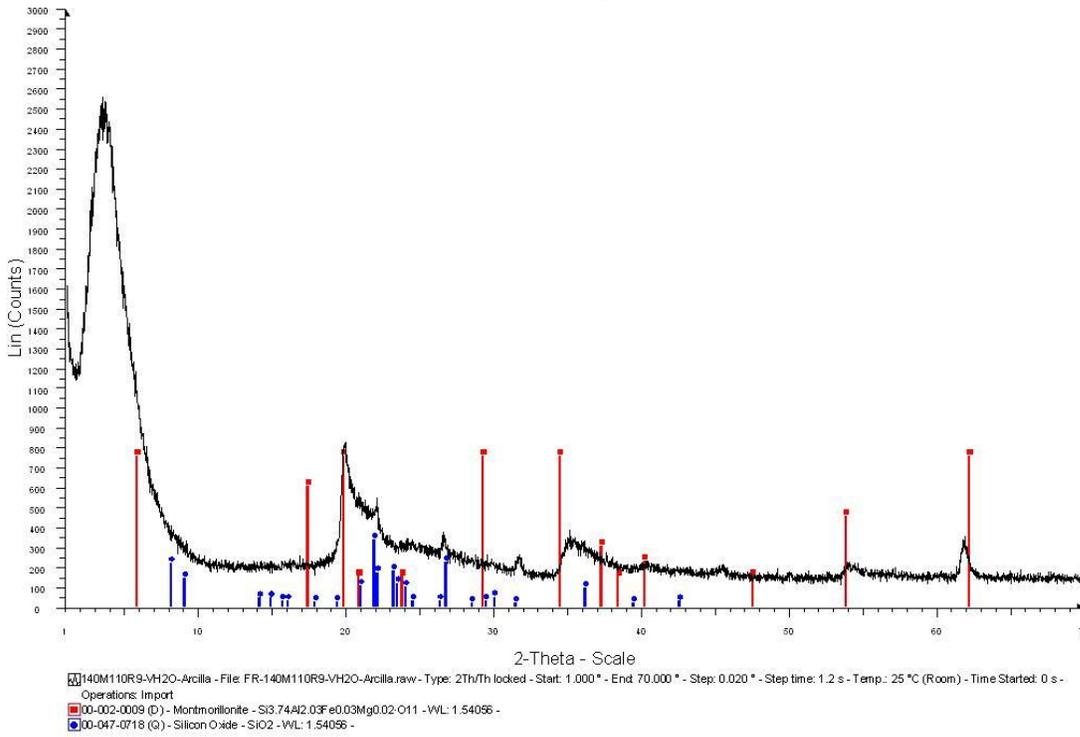
140M100R8-VH2O-Amina



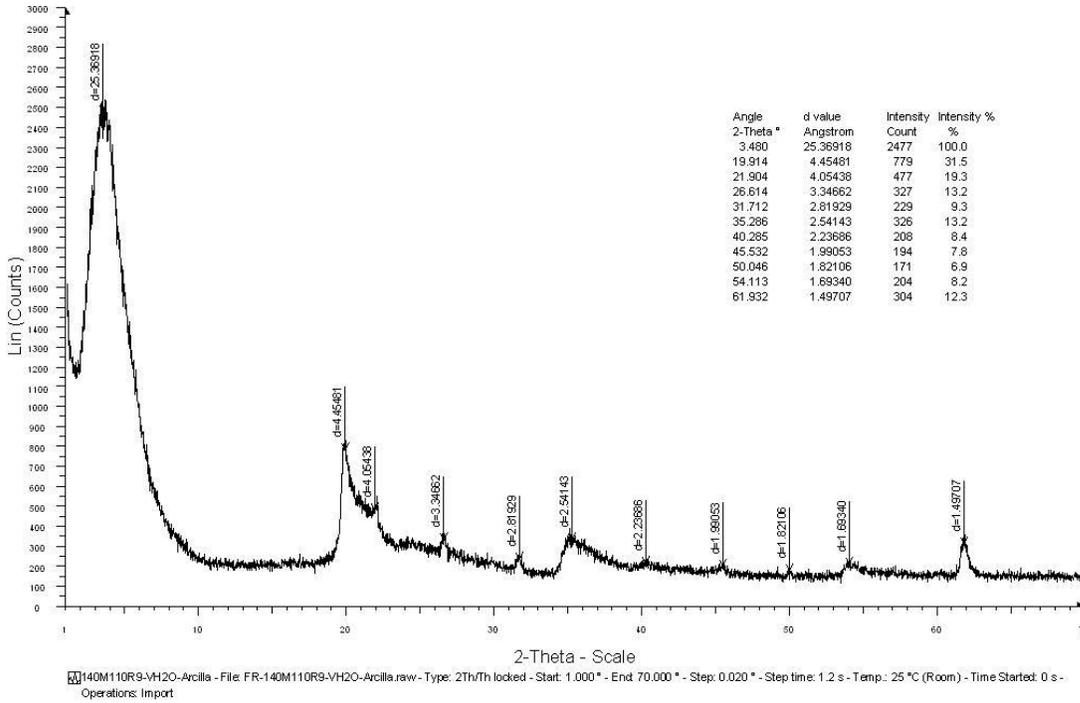
140M100R8-VH2O-Amina



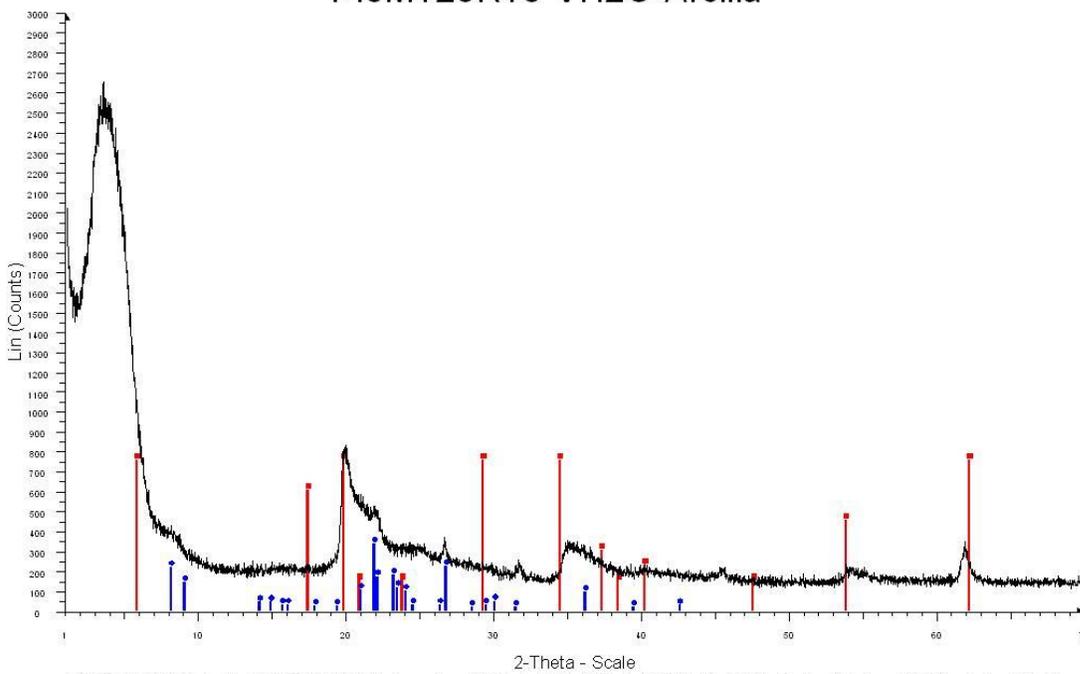
140M110R9-VH2O-Arcilla



140M110R9-VH2O-Arcilla

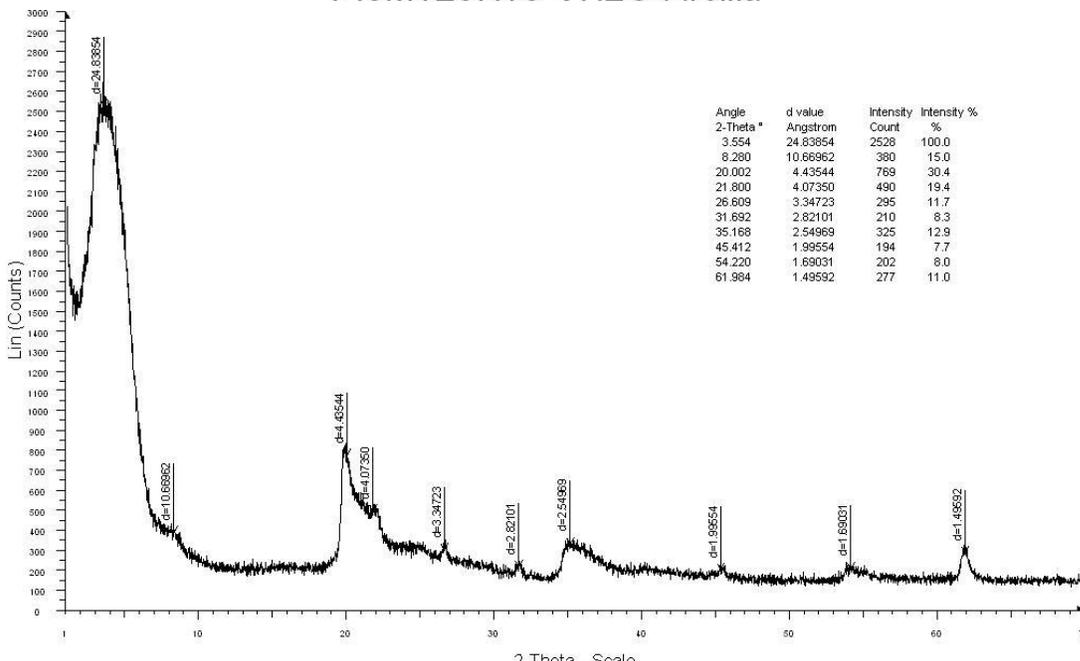


140M120R10-VH2O-Arcilla



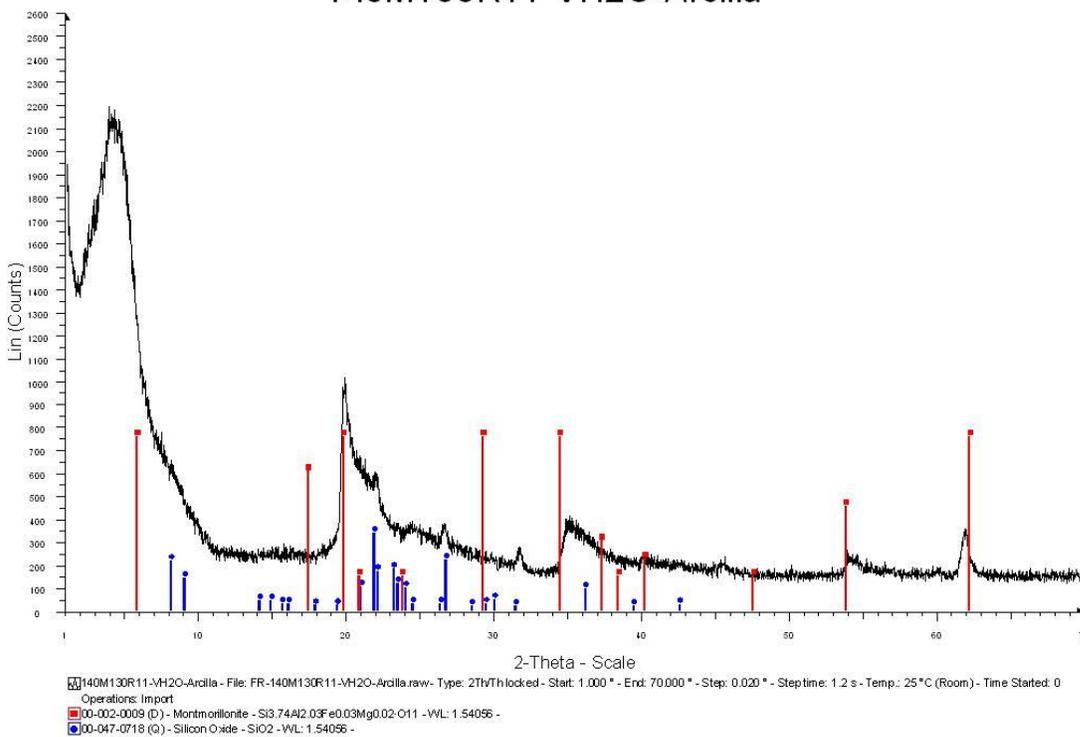
140M120R10-VH2O-Arcilla - File: FR-140M120R10-VH2O-Arcilla.raw - Type: 2ThVTh locked - Start: 1.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1.2 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0
 Operations: Import
 ■ 00-002-0009 (D) - Montmorillonite - Si3.74Al2.03Fe0.03Mg0.02O11 - WL: 1.54056 -
 ● 00-047-0718 (Q) - Silicon Dioxide - SiO2 - WL: 1.54056 -

140M120R10-VH2O-Arcilla

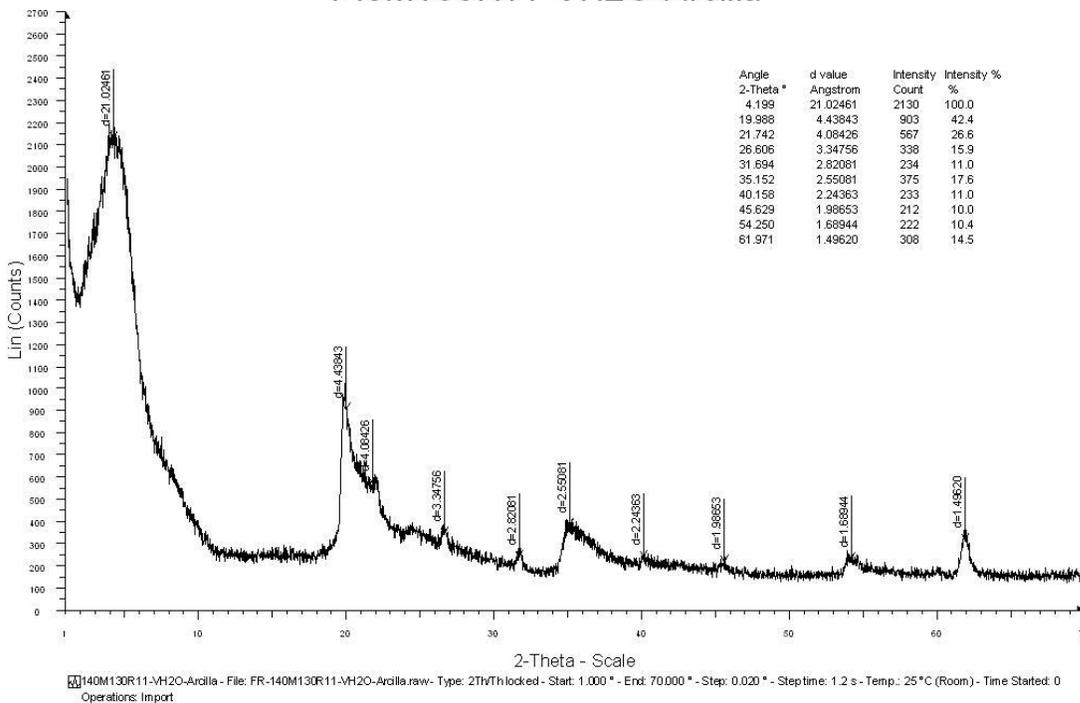


140M120R10-VH2O-Arcilla - File: FR-140M120R10-VH2O-Arcilla.raw - Type: 2ThVTh locked - Start: 1.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1.2 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0
 Operations: Import

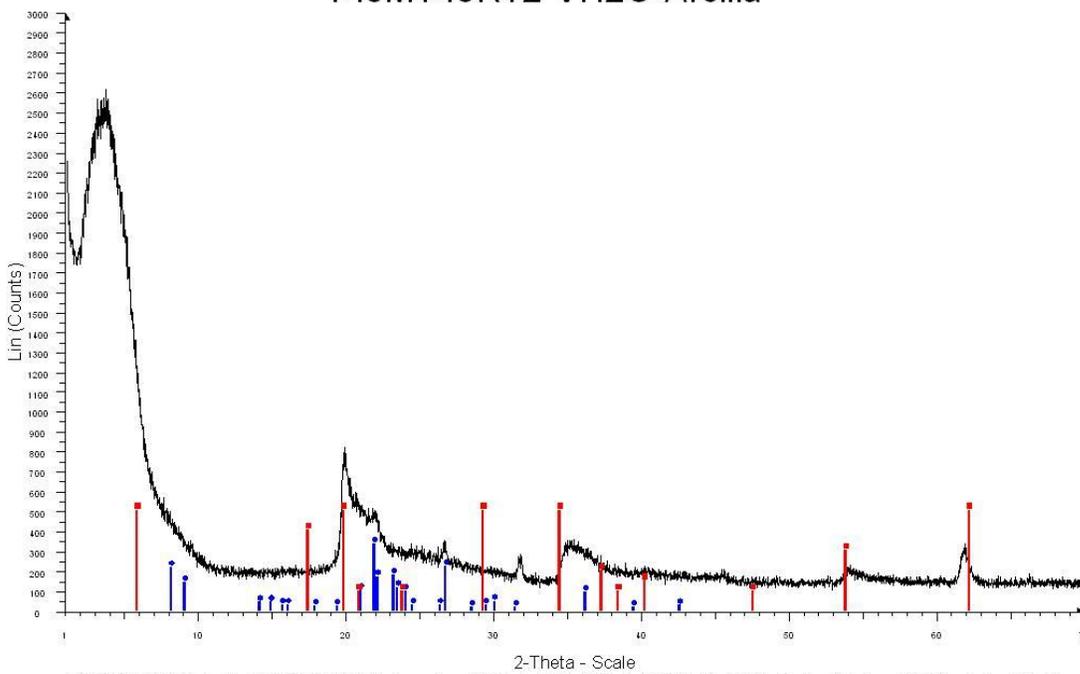
140M130R11-VH2O-Arcilla



140M130R11-VH2O-Arcilla

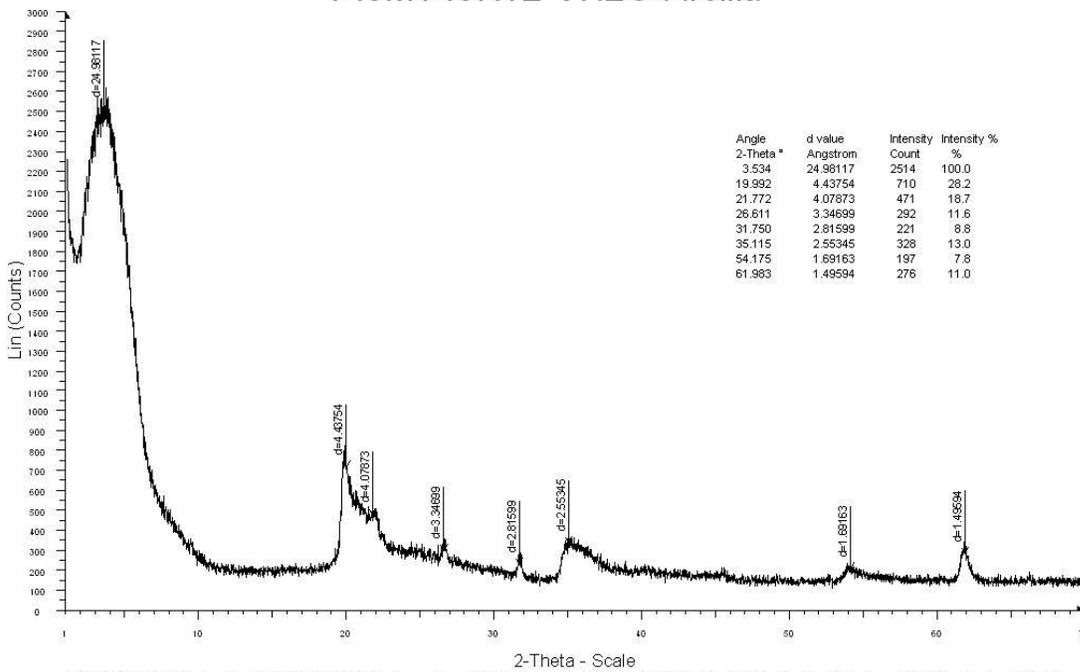


140M140R12-VH2O-Arcilla



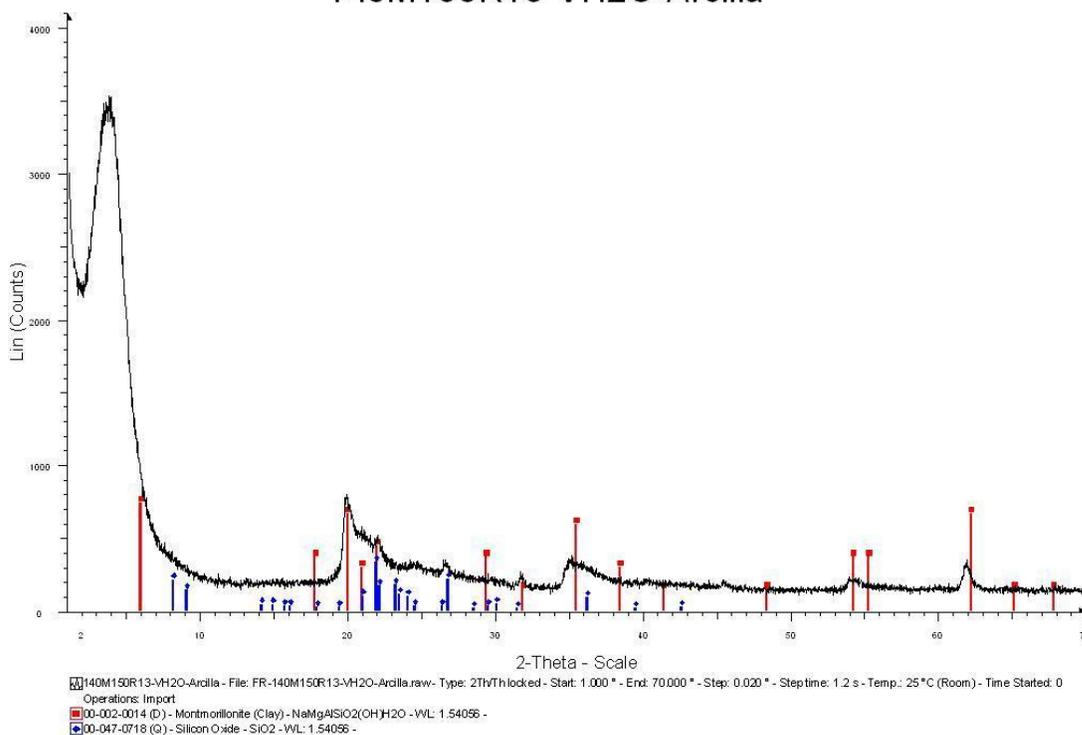
140M140R12-VH2O-Arcilla - File: FR-140M140R12-VH2O-Arcilla.raw - Type: 2ThVTh locked - Start: 1.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1.2 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0
 Operations: Import
 ■ 00-002-0009 (D) - Montmorillonite - Si3.74Al2.03Fe0.03Mg0.02O11 - WL: 1.54056 -
 ■ 00-047-0718 (Q) - Silicon Dioxide - SiO2 - WL: 1.54056 -

140M140R12-VH2O-Arcilla

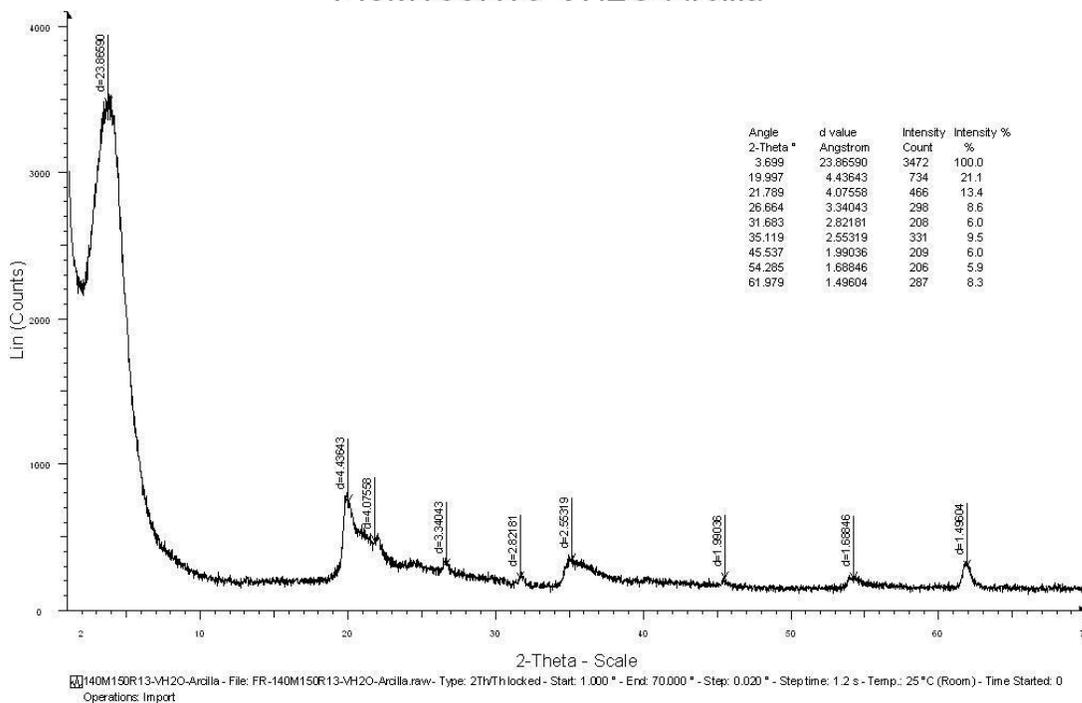


140M140R12-VH2O-Arcilla - File: FR-140M140R12-VH2O-Arcilla.raw - Type: 2ThVTh locked - Start: 1.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1.2 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0
 Operations: Import

140M150R13-VH2O-Arcilla

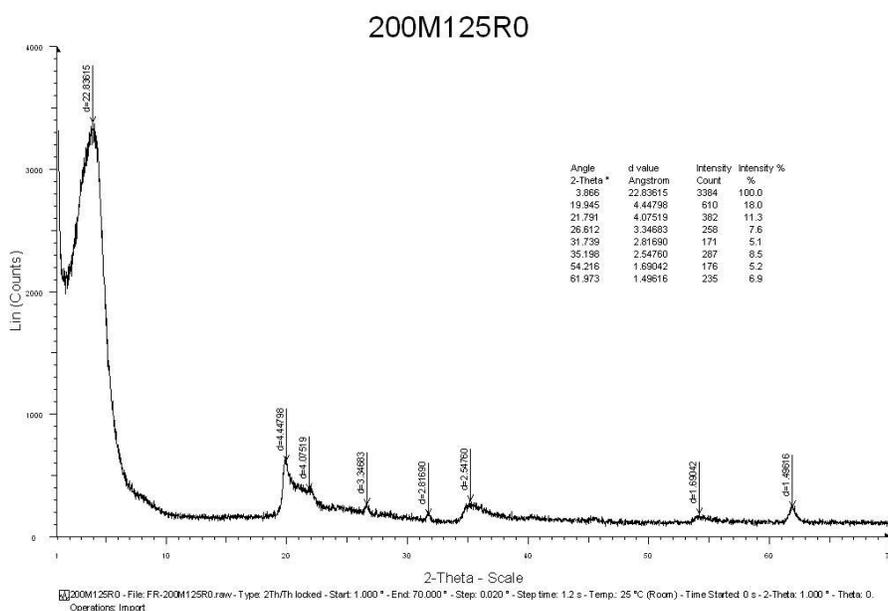
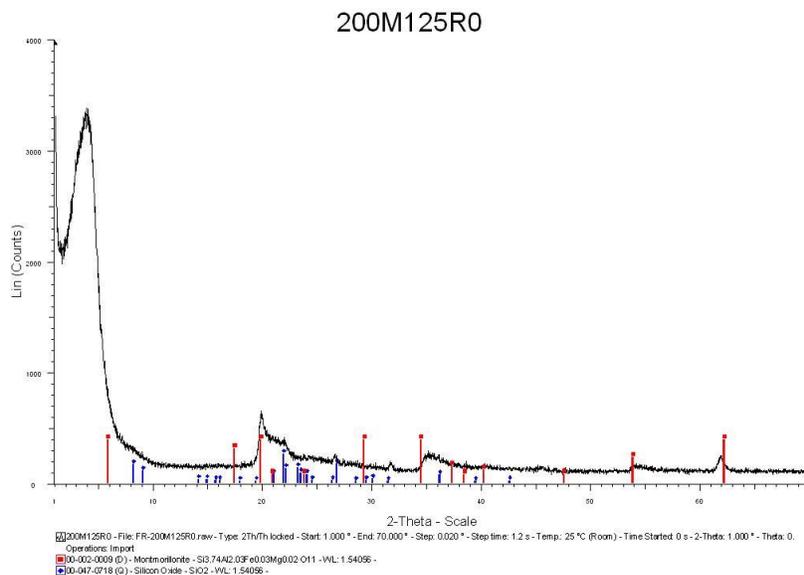


140M150R13-VH2O-Arcilla



ANEXO D. Difractogramas de rayos X de polvos de arcilla importada con modificación química de literatura.

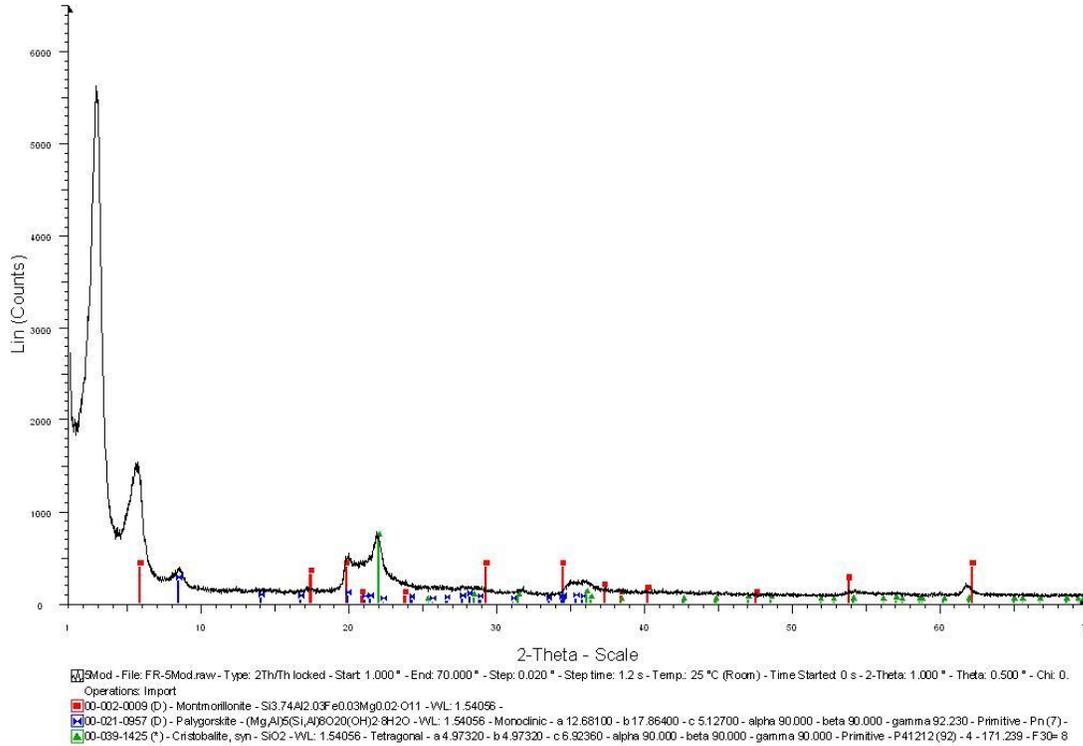
Nota: El primer número del nombre de la muestra corresponde al volumen de agua utilizado para la disolución de la amina, mientras que la segunda cifra corresponde al volumen de agua para la suspensión de arcilla.



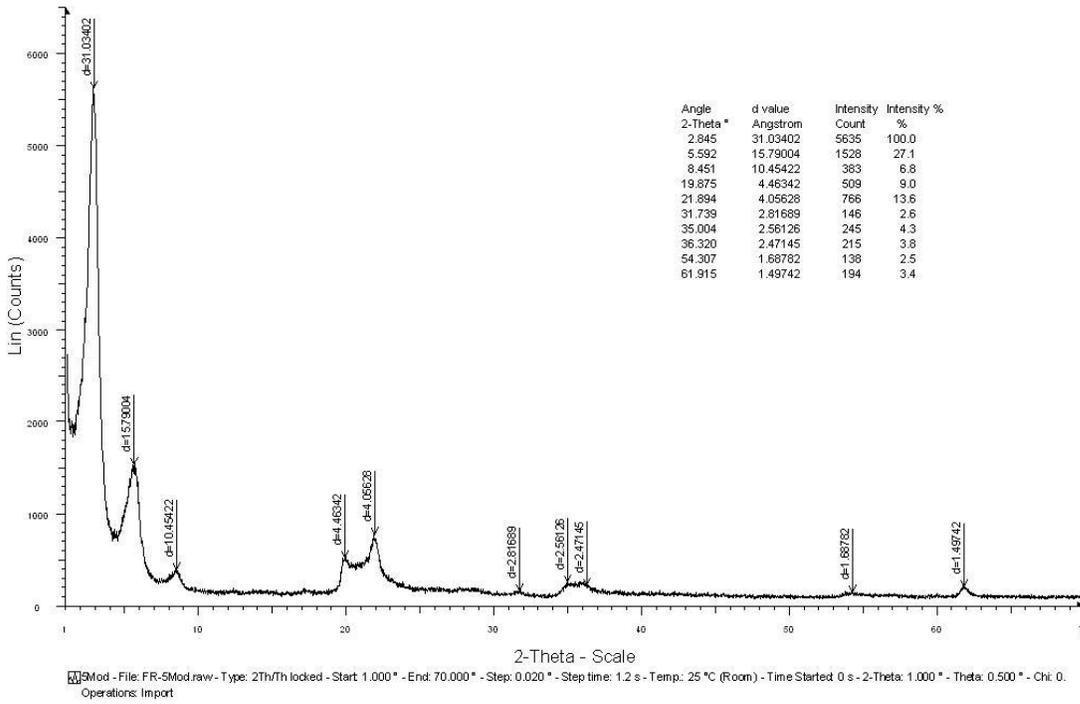
ANEXO E. Difractogramas de rayos X de polvos de arcillas mexicanas con modificación química

Nota: El primer número del nombre de la muestra corresponde a la arcilla utilizada como se indica en la tabla 4.3 del capítulo 4.

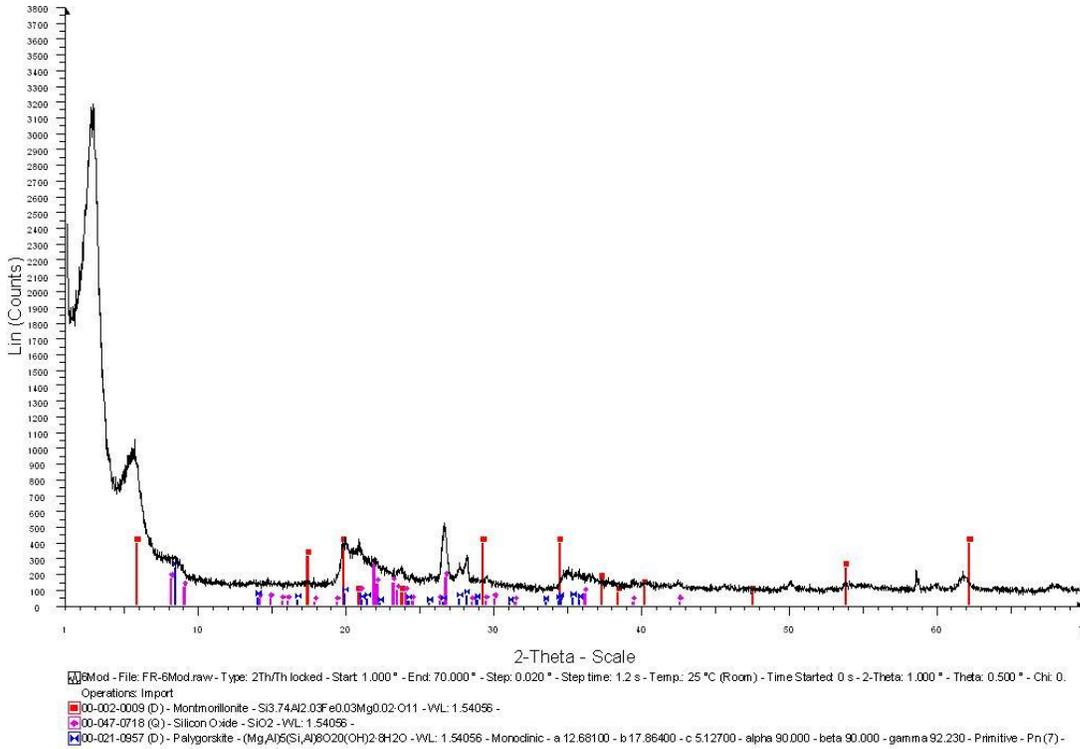
5Mod



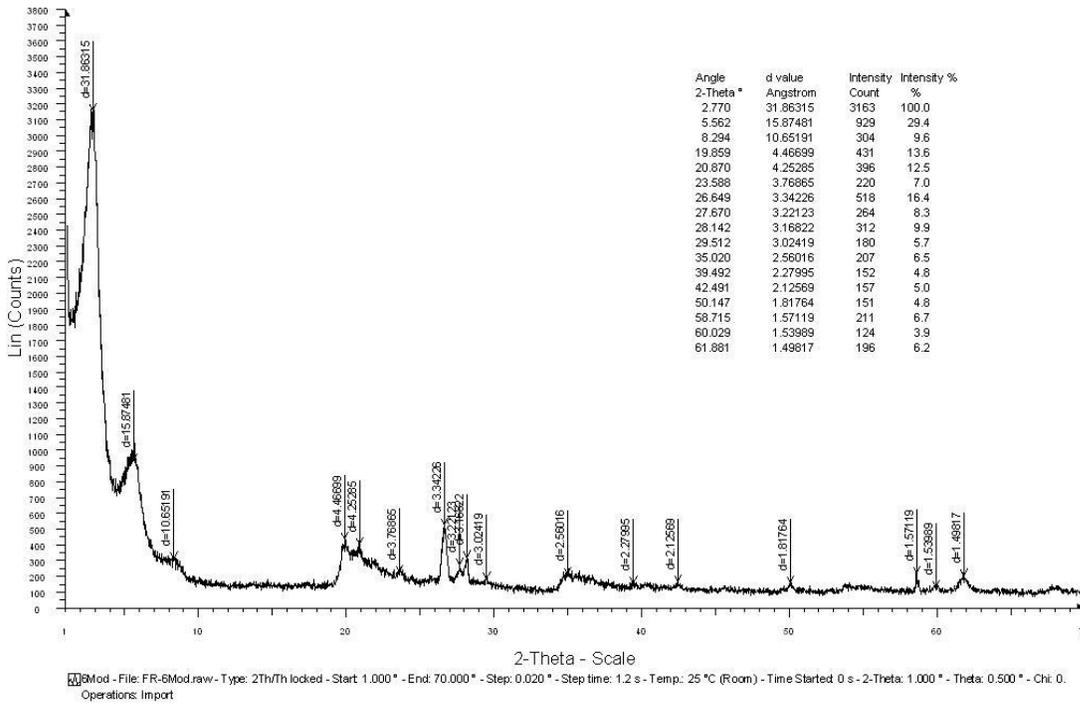
5Mod



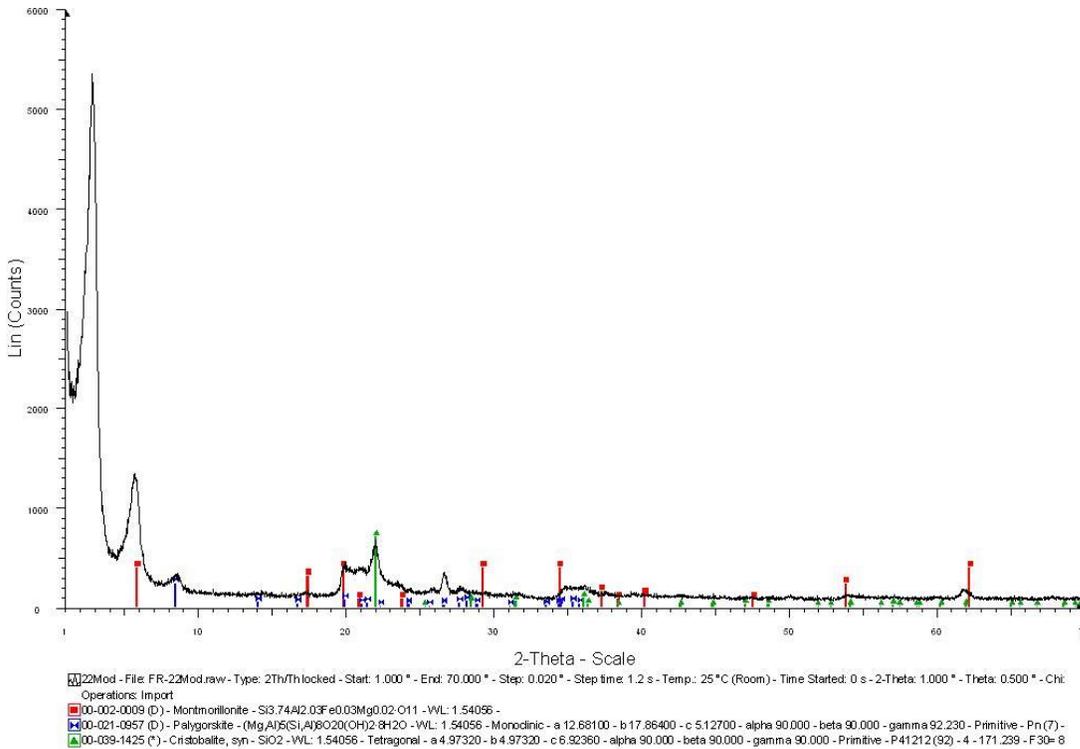
6Mod



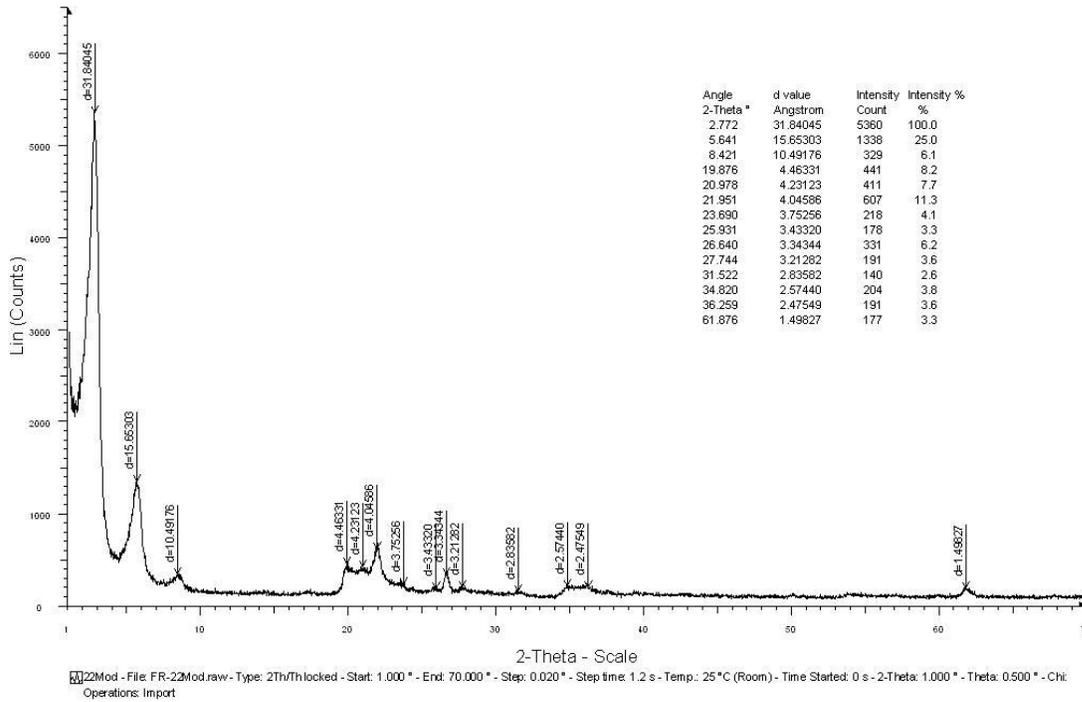
6Mod



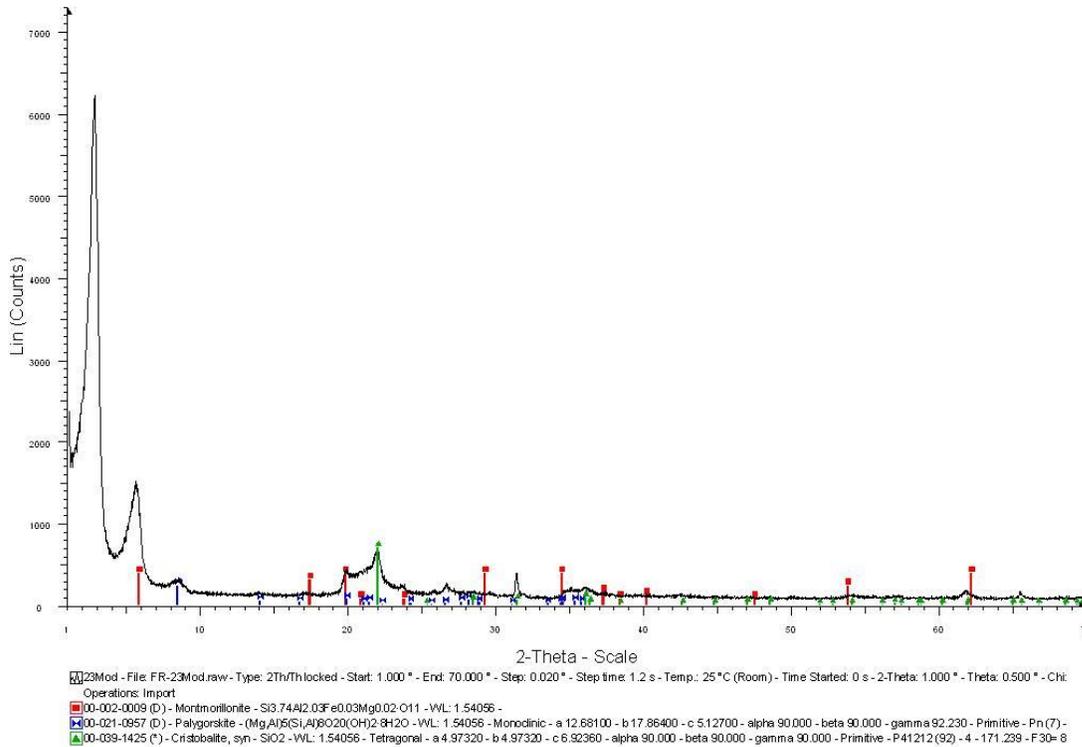
22Mod



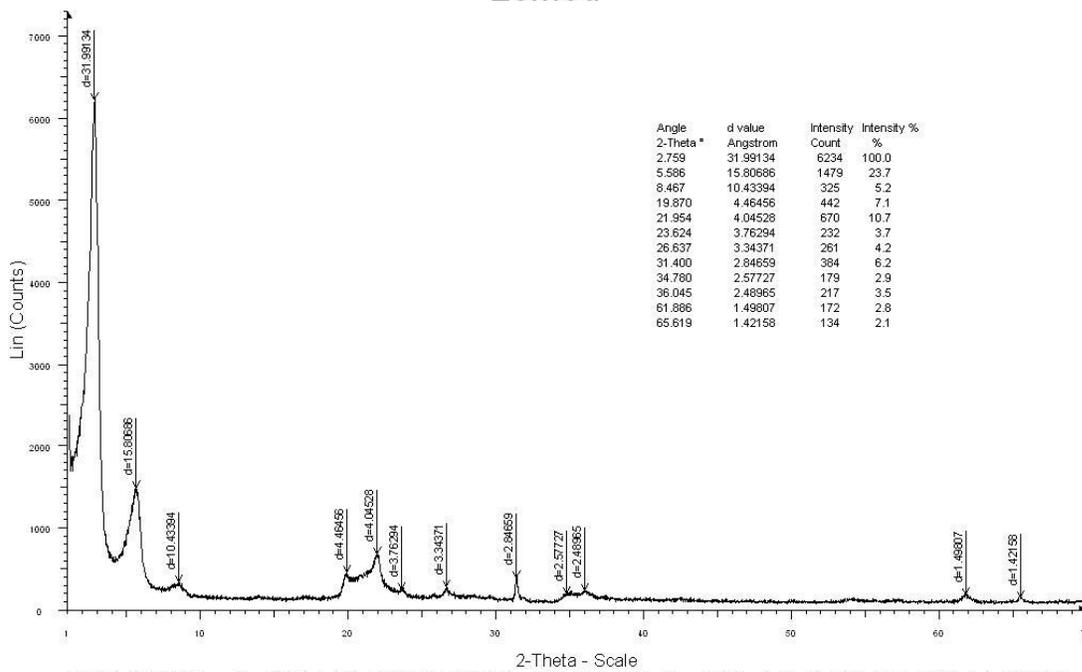
22Mod



23Mod



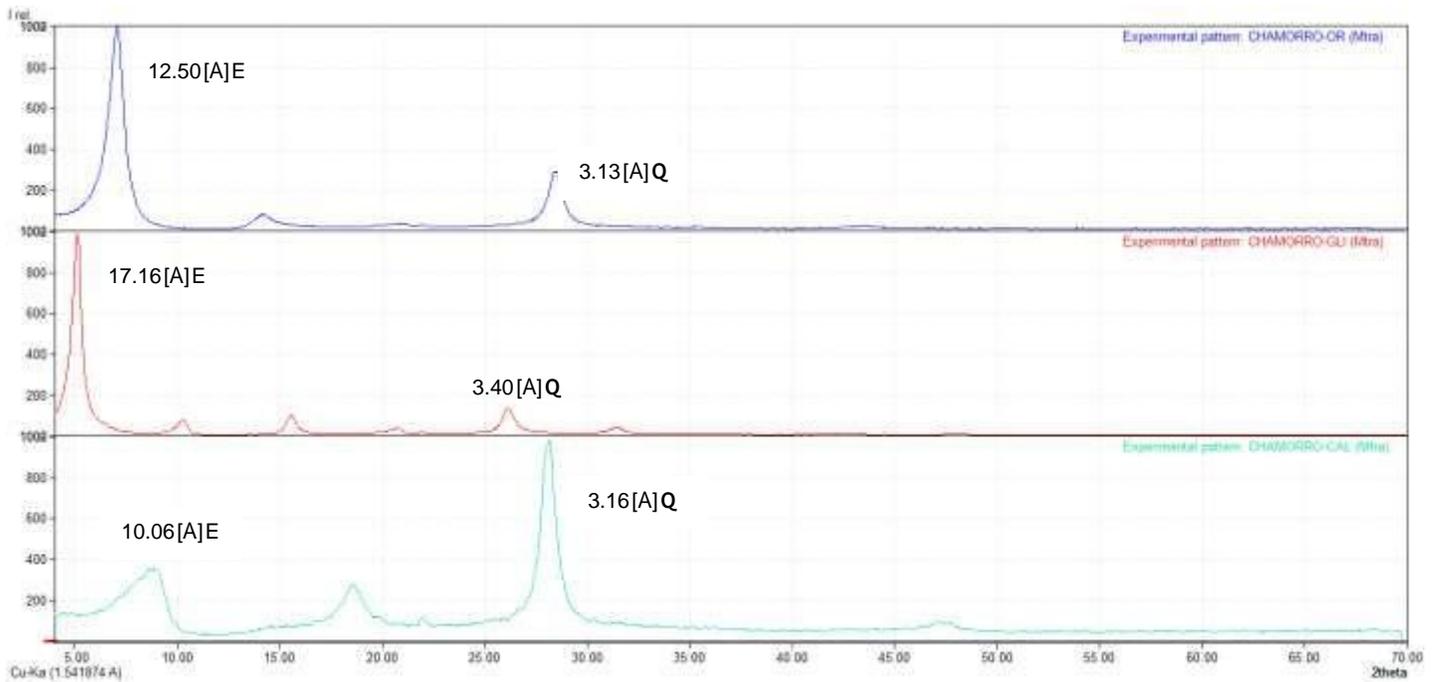
23Mod

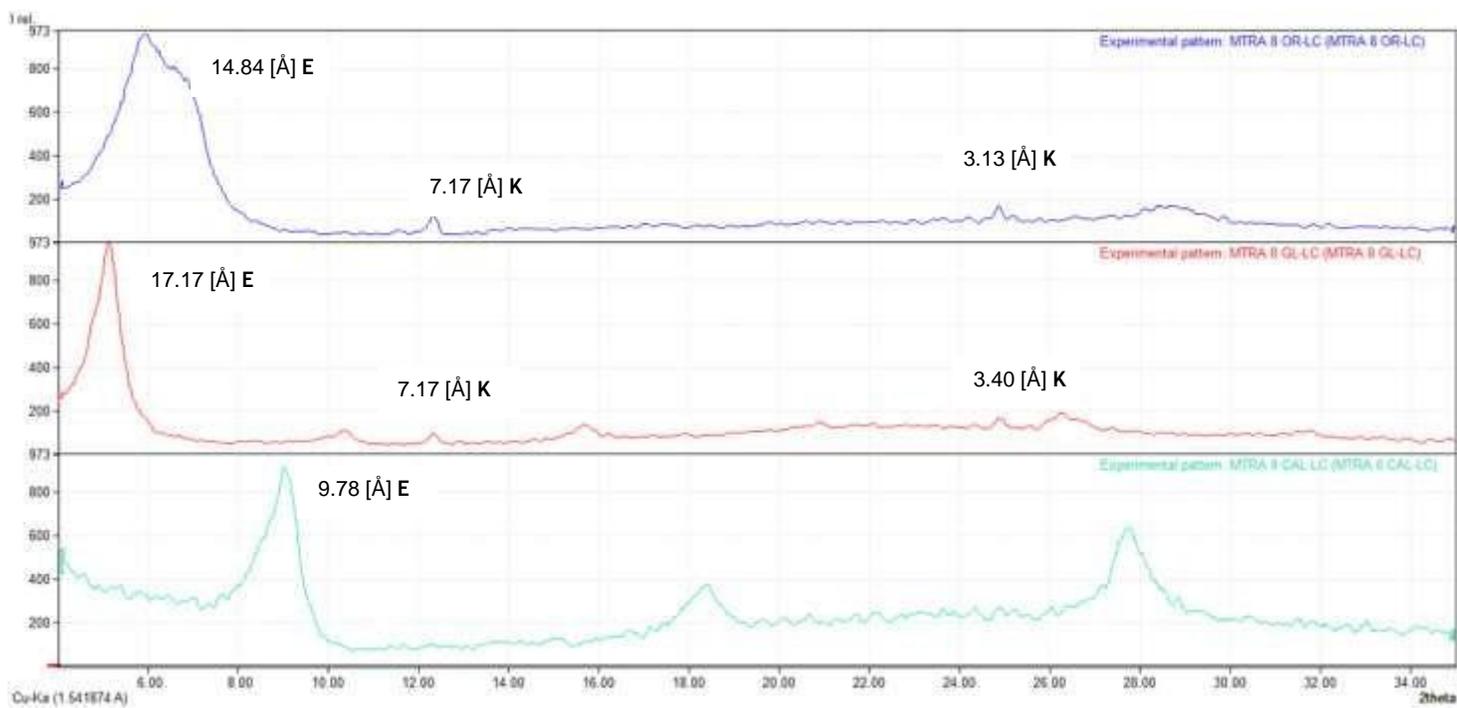
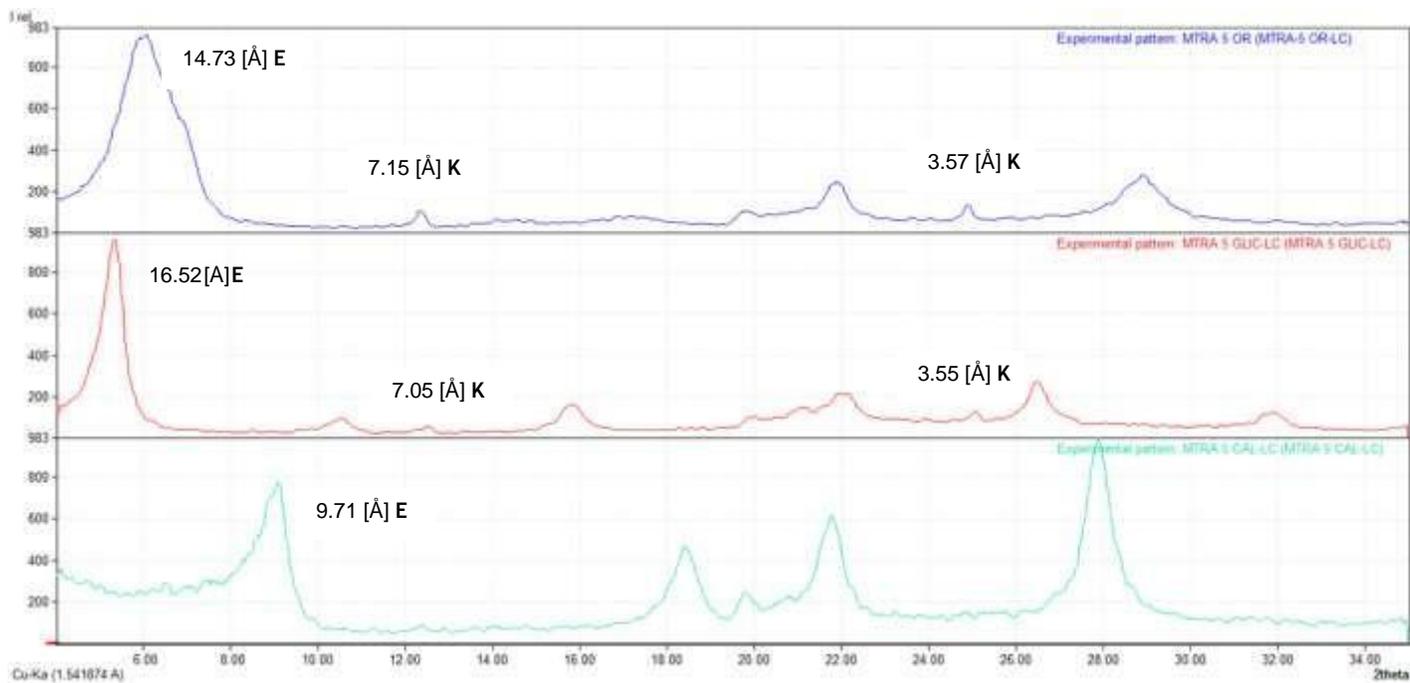


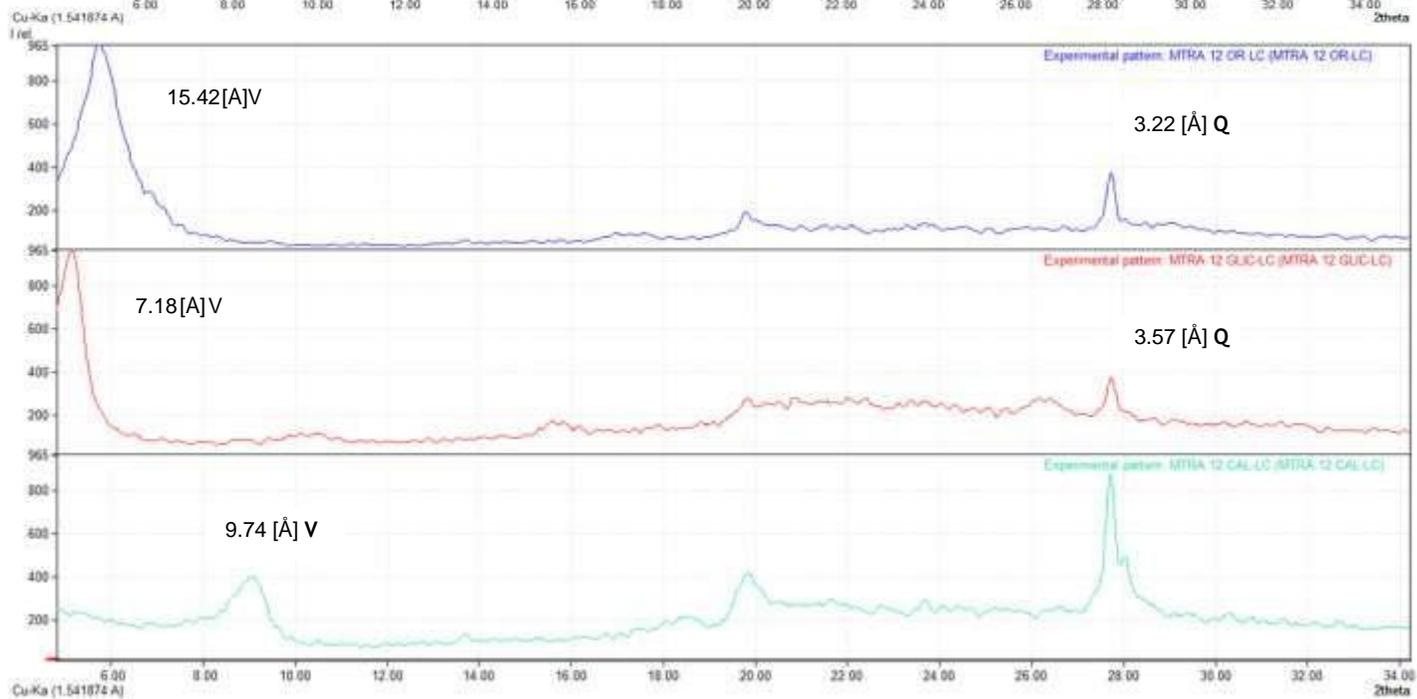
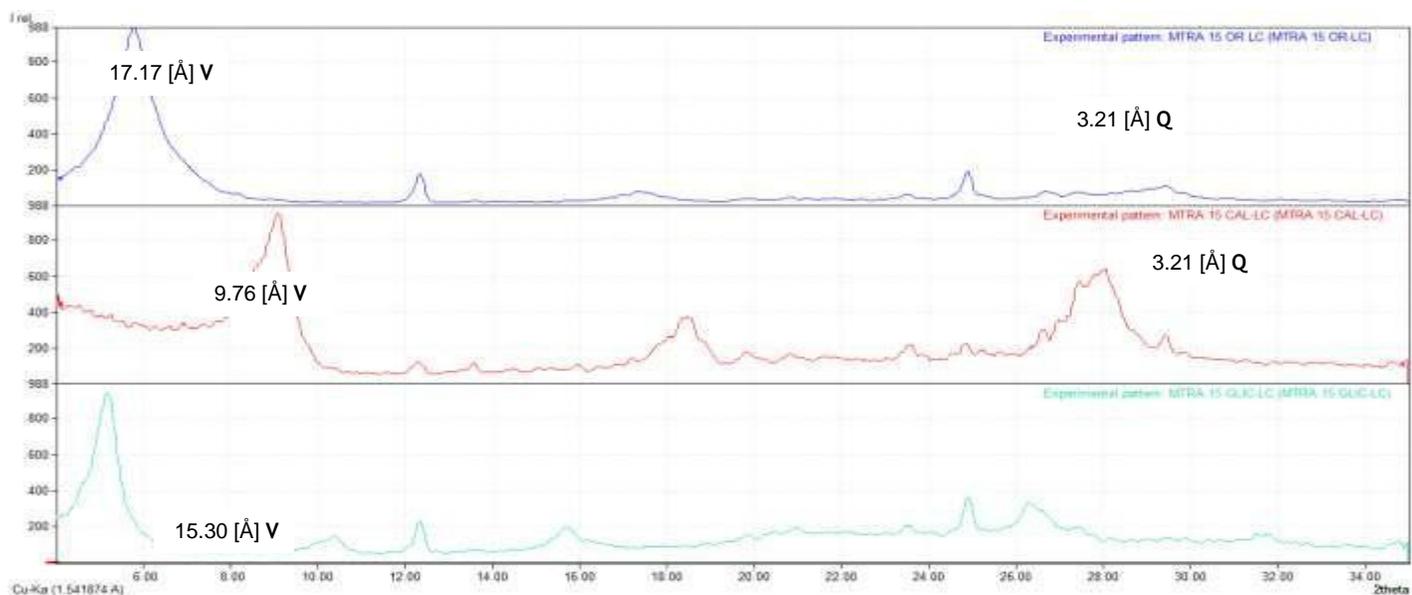
23Mod - File: FR-23Mod.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 1.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1.2 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 1.000 ° - Theta: 0.500 ° - Chi: Operations: Import

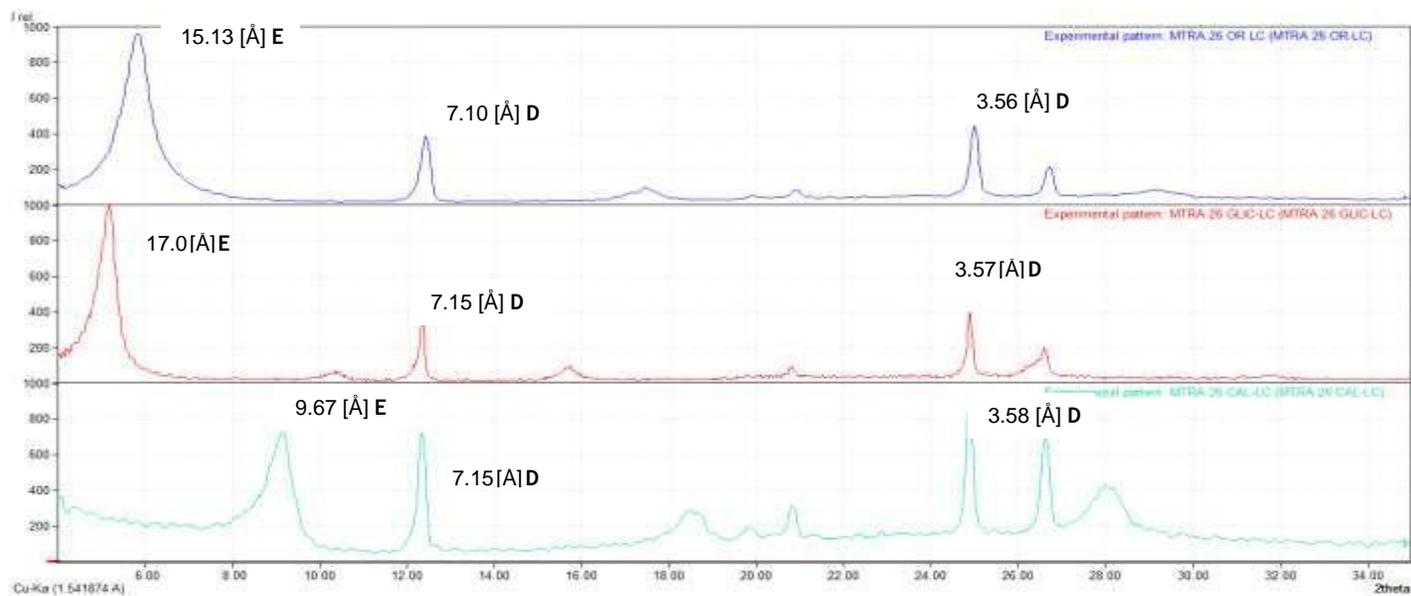
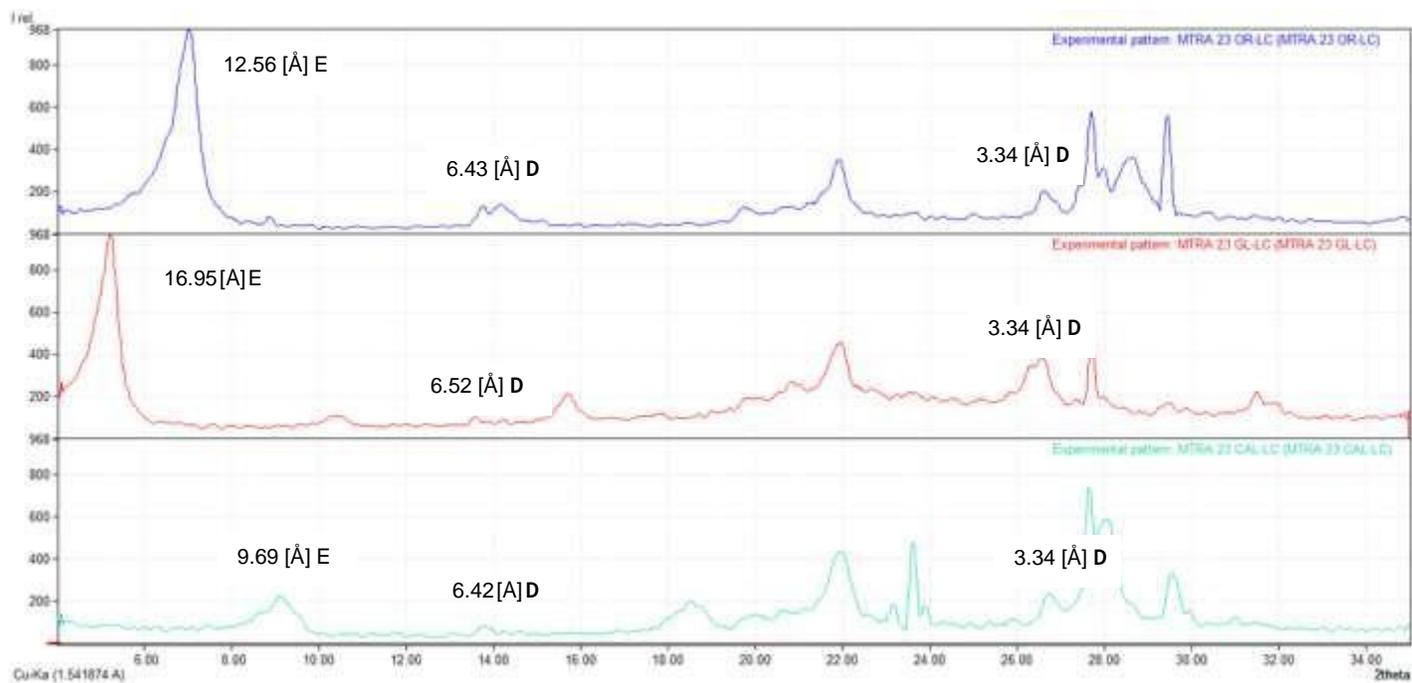
ANEXO F. Difractogramas de rayos X de fracción orientada, glicolada y calcinada.

Nota: En cada uno de los resultados de las distancias interplanares se marca con una M (Montmorillonita), N (Nontronita), S (Saponita), K (Caolinita), D (Dickita), Q (Cuarzo), E (Esmectita) y V (Vermiculita).









ANEXO G. Composición química para la identificación de la montmorillonita.

BASE DE DATOS DEL PRODUCTO	NOMBRE DEL COMPUESTO	FÓRMULA QUÍMICA	FÓRMULA EMPÍRICA	NOMBRE DEL MINERAL
4+ , Web , Axi , Min , Org , 2	Sodium Calcium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate	$(Ca, Na)_{0.3} Al_2 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_2 \cdot x H_2 O$	$Al_2 Ca_{0.3} H_4 O_{13} Si_4$	Montmorillonita
4+ , Web , Axi , Min , Org , 2	Sodium Aluminum Magnesium Silicate Hydroxide Hydrate	$Na_{0.3} (Al, Mg)_2 Si_4 O_{10} (OH)_2 \cdot x H_2 O$	$Al_2 H_4 Na_{0.3} O_{13} Si_4$	Montmorillonita
4+ , Web , Axi , Min , 2	Sodium Calcium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate	$(Na, Ca)_{0.3} Al_2 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_2 \cdot x H_2 O$	$Al_2 H_4 Na_{0.3} O_{13} Si_4$	Montmorillonita
4+ , Web , Min , 2	Sodium Calcium Aluminum Magnesium Silicon Hydroxide Hydrate	$(Na, Ca)_{0.3} (Al, Mg)_2 Si_2 O_{10} (OH)_2 \cdot n H_2 O$	$Al_2 H_4 Na_{0.3} O_{13} Si_2$	Montmorillonita
4+ , Web , Min , 2	Iron Magnesium Aluminum Silicate	$Si_{3.74} Al_{2.03} Fe_{0.03} Mg_{0.20} O_{11}$	$Al_{2.03} Fe_{0.03} Mg_{0.2} O_{11} Si_{3.74}$	Montmorillonita
4+ , Web , Min , 2	Aluminum Iron Magnesium Silicate	$Si_{3.74} Al_{2.03} Fe_{0.03} Mg_{0.02} O_{11}$	$Al_{2.03} Fe_{0.03} Mg_{0.02} O_{11} Si_{3.74}$	Montmorillonita
4+ , Web , Min , 2	Aluminum Magnesium Silicate Hydrate	$Mg O \cdot Al_2 O_3 \cdot 5 Si O_2 \cdot x H_2 O$	$Al_2 H_2 Mg O_{15} Si_5$	Montmorillonita
4+ , Web , Min , 2	Aluminum Hydroxide Silicate	$(Al(OH)_2)_{0.33} Al_2 (Si_{3.67} Al_{0.33} O_{10}) (OH)_2$	$Al_{2.66} H_{2.66} O_{12.66} Si_{3.67}$	Montmorillonita
4+ , Web , Min , 2	Sodium Calcium Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate	$(Na, Ca)_{0.3} (Al, Mg)_2 Si_4 O_{10} (OH)_2 \cdot x H_2 O$	$Al_2 H_4 Na_{0.3} O_{13} Si_4$	Montmorillonita
4+ , Web , Min , 2	Aluminum Silicate Hydroxide	$Al Si_2 O_6 (OH)_2$	$Al H_2 O_8 Si_2$	Montmorillonita
4+ , Web , Min , 2	Sodium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate	$(Na, Ca)_{0.3} (Al, Mg)_2 Si_4 O_{16} (OH)_2 \cdot x H_2 O$	$Al_2 H_4 Na_{0.3} O_{19} Si_4$	Montmorillonita
4+ , Web , Min , 2	Sodium Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate	$Nax (Al, Mg)_2 Si_4 O_{10} (OH)_2 \cdot z H_2 O$	$Al_2 H_4 Na O_{13} Si_4$	Montmorillonita

Joint Committee for Powder Diffraction Standards (JCPDS)