



## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOCOMPOSITOS NTC/CAOLIN

E. M. Lozada-Ascencio, F. Legorreta-García, L. E. Hernández-Cruz

Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5, Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hgo., marle\_loas@yahoo.com, felegorreta@hotmail.com, laetitia106@hotmail.com.

### RESUMEN

Se sintetizaron nanocompositos de matriz cerámica a partir de nanotubos de carbono (NTC) y caolín beige previamente procesado, adicionando 1, 2 y 3% en masa de NTC, los cuales se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de infrarrojo (IR), a fin de estudiar su morfología y estructura en función de la densidad de NTC. El estudio cristalográfico realizado a los nanocompositos mostró la presencia de caolinita como fase mayoritaria, cuya estructura y cristalinidad no se vieron afectadas debido a los NTC. Sin embargo, los análisis realizados por medio de IR mostraron desplazamientos significativos de las bandas asociadas a alteraciones moleculares debido a la presencia de los NTC.

### ABSTRACT

Ceramic nanocomposites were synthesized from carbon nanotubes (CNT) and beige processed kaolin, by using 1, 2 and 3%wt of CNT, which were then characterized by X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (IR) in order to study their morphology and structure as a function of CNT density. Crystallographic studies of nanocomposites showed the presence of kaolinite as primary phase, whose structure and crystallinity were not affected by the CNT. Nevertheless, IR analysis showed significant displacements of the bands associated to molecular alterations by the CNT presence.

### 1. INTRODUCCION

Debido a sus excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y ópticas, el uso de NTC como elementos de refuerzo se ha implementado en una gran diversidad de nanocompositos, ya sea de matriz polimérica, metálica o cerámica. En el caso de los nanocompositos de matriz cerámica, la presencia de NTC generalmente propicia el mejoramiento de las propiedades mecánicas tales como la dureza y la tenacidad a la fractura [1,2]. Asimismo, pueden aportar una segunda función al nanocomposito como la de impartir conductividad eléctrica y térmica o mejorar la resistencia al desgaste por rozamiento, a la abrasión y al impacto [3]. Sin embargo, en algunas ocasiones se ha observado también una contribución negativa, cuya explicación suele relacionarse con una mala densificación de los nanomateriales compuestos en relación a los materiales puros, la posible aglomeración de NTC que conduce a defectos en la microestructura y la falta de una interfase con la resistencia adecuada para inducir mecanismos que absorban energía durante la fractura, por ejemplo deflexión de grieta, separación de NTC en la interfase, etc.

Por otro lado, en los últimos años, se ha incrementado el número de aplicaciones de nanocompositos NTC/cerámicos, debido a su gran capacidad para formar materiales nanoparticulados porosos [2], así como su capacidad para reemplazar otras fibras, por ejemplo las fibras de carbono o carburo de silicio, como refuerzo en matrices poliméricas y cerámicas [1, 4]. No obstante, existe una importante escasez de información sobre las interacciones moleculares



presentes en la interfase del nanocomposito y su atribución en la microestructura del mismo, lo cual permita tener un mejor entendimiento de la influencia que tienen los NTC en las propiedades resultantes de los nanocompositos NTC/cerámicos.

Por lo anterior, en este trabajo de investigación se llevó a cabo la síntesis y caracterización de nanocompositos de matriz cerámica NTC/caolín, con la finalidad de estudiar su estructura, composición y comportamiento químico a nivel molecular por medio de DRX, MEB e IR. El caolín beige empleado como materia prima, se extrajo del municipio de Agua Blanca, Hgo. Esta arcilla se caracteriza por su alto contenido de caolinita y sílice, en menor proporción, así como la presencia de una cantidad significativa de impurezas representadas por óxidos de hierro y titanio, que son los causantes de la coloración beige y la baja calidad de la misma [5].

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental se dividió en dos etapas: a) Preparación de la materia prima y b) Formación del nanocomposito. En la primera etapa, el caolín se procesó mecánicamente a fin de obtener partículas finas y homogéneas, con un tamaño inferior a los  $37\mu\text{m}$ . Posteriormente, este mineral se dispersó con hexametastofafo de sodio ( $(\text{NaPO}_3)_n$ ) con el objetivo de reducir la mayor cantidad de sílice libre. Para ello, en una celda de flotación (marca Denver), se agregó agua desionizada y la cantidad adecuada de caolín a fin de obtener una pulpa con 45% en masa de sólidos. Una vez generada la pulpa, se añadió  $1 \text{ KgTon}^{-1}$  ( $(\text{NaPO}_3)_n$ ) (96%, Aldrich), el cual se utilizó como dispersante. La pulpa se agitó a 300 rpm durante 30 min, para lo cual se utilizó el aditamento del atricionador para mezclar la pulpa. A continuación, se adicionó otro tanto de agua desionizada a fin de diluir la pulpa a una concentración de 20 % en masa de sólidos, se agitó un poco y se vació en una probeta de 1 L. Después de asentarse durante 30 min, se obtuvieron dos productos: la pulpa que queda en la parte superior de la probeta, a la cual se le llamará *caolín disperso* y la pulpa que se asienta, denominada *asentado*.

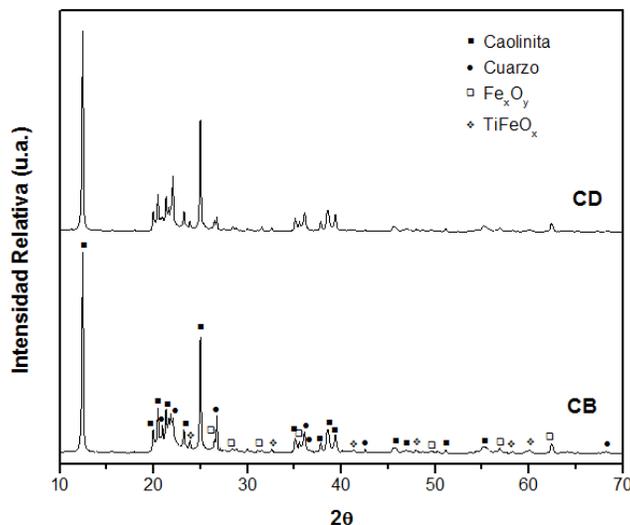
Por otra parte, en este trabajo de investigación se utilizaron NTC comerciales de pared múltiple marca Nanocyl, cuyos diámetros abarcan un rango de 5 a 50 nm, los cuales al ser producidos mediante el método de deposición de vapor química y catalítica (CCVD), pueden contener trazas de los catalizadores metálicos como Co, Fe y Ni. Por lo tanto, a fin de eliminar estas impurezas, los NTC se purificaron previamente a la preparación de los nanocompositos, mediante una digestión ácida exhaustiva con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrado.

Finalmente, en la segunda etapa, los NTC purificados se dispersaron en agua desionizada con ayuda de un surfactante, preparando una solución al 2% en peso de Tritón GR 5M (marca Dow Corning), a la cual se le añadió el material cerámico y se sonicó hasta formar el nanocomposito.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Estructura química del caolín

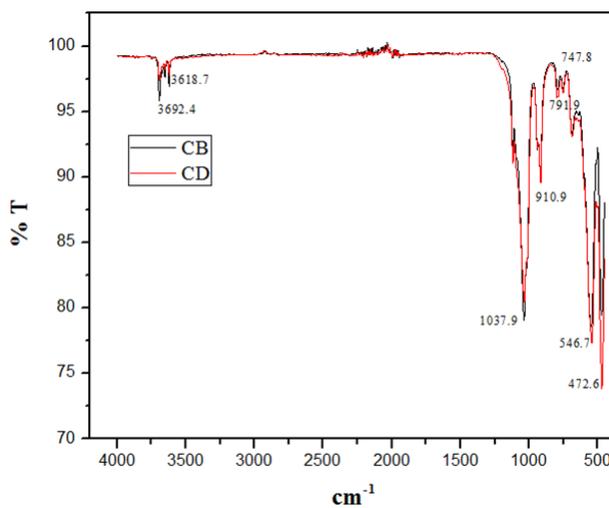
Con la finalidad de estudiar la estructura química del caolín beige (CB), se obtuvo su difractograma de rayos X, el cual se muestra en la figura 1. De acuerdo con los picos que sobresalen en  $2\theta = 12.45, 20.50, 21.32$  y  $24.97^\circ$  se determinó la existencia de un alto contenido de caolinita (PDF 29-1488), seguido de una importante cantidad de sílice en forma de cuarzo (PDF 33-1161), denotado por los picos en  $2\theta = 20.90, 21.78$  y  $26.72^\circ$ . Además, se observa la presencia de óxidos de hierro y titanio, los cuales forman parte de las impurezas del mineral y son los causantes de su tonalidad beige.



**Figura 1.** Difractograma del caolín beige (CB) y caolín disperso (CD).

El difractograma de la muestra de caolín disperso mostró una disminución importante de en la intensidad de los picos alrededor de 20.95, 21.82, 26.72 y 68.21°, correspondientes a la sílice en forma de cuarzo (PDF 36-1161) respecto a la muestra CB, lo que sugiere una disminución significativa de esta fase, como lo describe Legorreta y col. [6].

No obstante, en el análisis mediante IR (ver figura 2), la muestra CD presenta bandas más intensas alrededor de 472, 747 y 792  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a las vibraciones simétricas y asimétricas del enlace Si-O, lo que se atribuye a un aumento de la cristalinidad [7]. Sin embargo, la similitud en los desplazamientos de las bandas en general, sugiere que la estructura de la caolinita no se afecta por el proceso de dispersión, lo cual es de esperarse debido a que no ocurre ningún fenómeno químico. En la Tabla 1 se describen los desplazamientos y sus respectivos modos de vibración de una muestra de caolín reportada por Davarcioglu y col. [8].



**Figura 2.** Espectros de IR de caolín beige (CB) y disperso (CD).

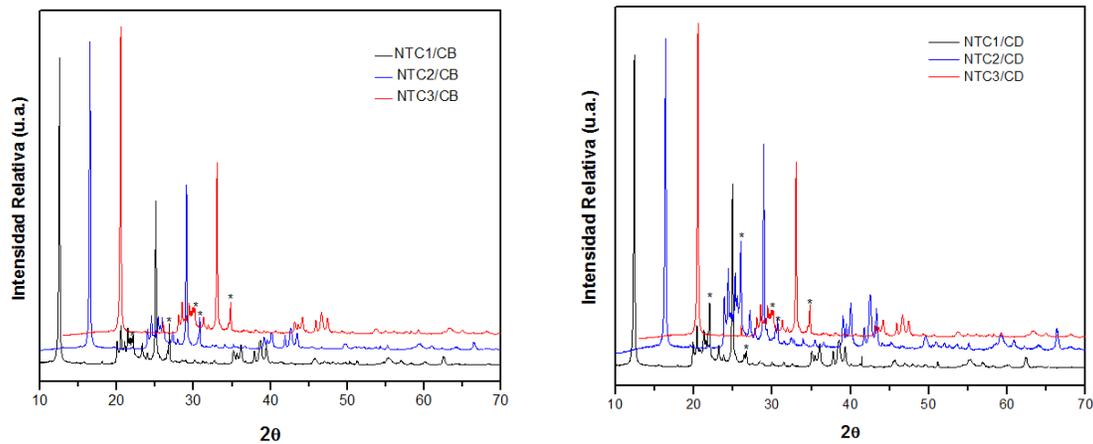


**Tabla 1.** Modos de vibración del caolín [8].

$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Enlace	Modo
3692-1920	Al-O-H	v(fuera) y v(dentro), enlazado a la superficie de SiO <sub>2</sub> .
1100	Si-O <sub>ap</sub>	v (Si-O) oxígeno apical
1037, 1006	Si-O-Si	v <sub>as</sub> , v <sub>s</sub> capa tetraédrica
935, 911	Al-O-H	δ(fuera), δ(dentro)
792, 748	Al-O-H	Modo de traslación
695	Si-O	Modo Perpendicular
546	Al-O	v (AlO <sub>6</sub> ) capa octaédrica
472, 430	Si-O	Modos de deformación

### 3.2 Estructura química de los nanocompositos

El estudio cristalográfico de los nanocompositos NTC/CB y NTC/CD indica que la presencia de los NTC no afecta significativamente la estructura de la arcilla (ver figura 3). Los picos indicados con asterisco (\*), correspondientes a la fase de cuarzo, presentan pequeños cambios en sus intensidades, los cuales pueden deberse a la interacción de esta fase con los NTC.



**Figura 3.** Difractogramas de nanocompositos NTC/CB y NTC/CD.

El estudio de los nanocompositos NTC/CB y NTC/CD mediante IR se muestra en la figura 4. En general, se observa un desplazamiento de las bandas asociadas con las vibraciones moleculares de los enlaces Si-O a números de onda menor, es decir, a menor energía, lo cual indica que el enlace Si-O ha perdido fuerza debido a la presencia de NTC. No obstante, las bandas asociadas con las vibraciones moleculares de las especies Al-O, no presentan alteraciones significativas. Lo anterior sugiere que los NTC están interactuando con la matriz cerámica a través de la capa tetraédrica formada por los enlaces Si-O, debido a su afinidad con esta especie.

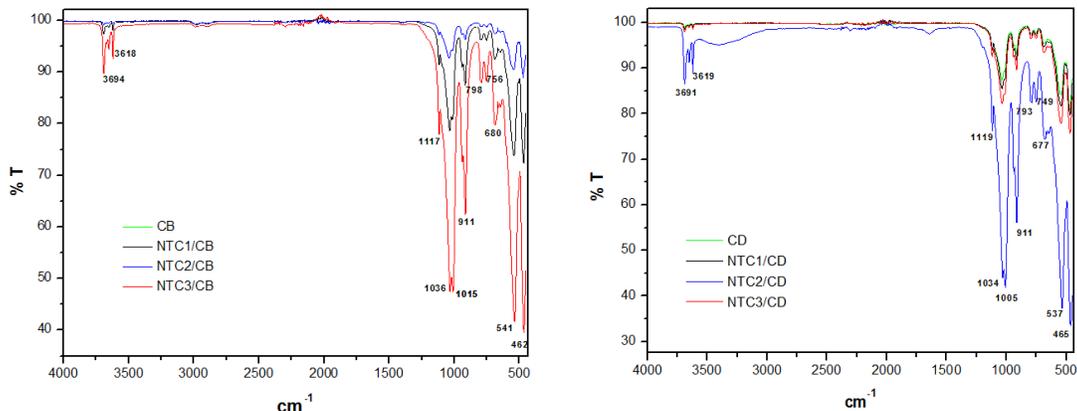


Figura 4. Espectros de IR de nanocompositos NTC/CB y NTC/CD.

#### 4. CONCLUSIONES

El caolín empleado como materia prima de este trabajo de investigación contiene una cantidad importante de sílice libre, la cual se redujo por medio de la dispersión con hexametáfosfato de sodio. Este proceso favoreció, además, un mejoramiento de la cristalinidad de la arcilla, lo cual se dedujo a partir del aumento de la intensidad de las bandas asociadas con los enlaces Si-O.

Por otra parte, la adición de NTC en la matriz del caolín no mostró una influencia importante en su estructura química. No obstante, el estudio mediante IR sugiere que estos nanomateriales muestran una afinidad química importante con las especies Si-O de la matriz cerámica, por lo que se sugiere que la formación de los nanocompositos puede atribuirse a la interacción de los nanotubos con la capa tetraédrica de la arcilla.

#### 5. REFERENCIAS

1. A. R. Boccaccini, "Nanotubos de carbono en materiales cerámicos: ¿curiosidad académica o materiales útiles?", *Cerámica y cristal*, Vol. 140, 2008, pp. 54-62.
2. P. H. Cury-Camargo, K. G. Satyanarayana y F. Wypych, "Nanocomposites: Synthesis, Structure, Applications and New Opportunities", *Mater. Res.*, Vol. 12, 1, 2009, pp. 1-39.
3. V. N. Popov, "Carbon nanotubes: properties and application", *Mater. Sci. Eng.*, Vol. 43, 2004, pp. 61-102.
4. A. R. Boccaccini, D. R. Acevedo, G. Brusatin, P. Colombo, "Borosilicate glass matrix composites containing multi-wall carbon nanotubes", *J. Europ. Ceram. Soc.*, Vol. 25, 2005, pp. 1515-1523.
5. J. C. Flores-Segura, V. E., Reyes-Cruz, F. Legorreta-García, E. M. Lozada Ascencio, M. A. Veloz-Rodríguez, L. E. Hernández-Cruz, "Estudio comparativo y caracterización de caolines comerciales disponibles en la zona de Pachuca, Hidalgo (México)", en *Memorias del XX Congreso Internacional en Metalurgia Extractiva*, Hermosillo, Sonora, Méx., 2011.
6. F. Legorreta-García, L. E. Hernández-Cruz, P. F. Mata-Muñoz, "Estudio de la remoción de impurezas de arcillas caoliníticas del Estado de Hidalgo, México", *Rev. Latinoam. Metal. Mat.*, Vol. 33, 2, 2013, pp. 308-315.
7. B. J. Saikia, G. Parthasarathy, N. C. Sarmah, "Fourier transform infrared spectroscopic estimation of crystallinity in SiO<sub>2</sub> based rocks", *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 31, 5, 2008, pp. 775-779.
8. B. Davarcioglu, "Kolsuz-Ulukisla-Nigde Clays, Central Anatolian Region – Turkey and Petroleum Exploration" in *Clay Minerals in Nature – Their Characterization, Modification and Application*, (Intech), 2012 pp. 39-54.