

# Chemical modification of haloisite nanotubes for the preparation of nanocomposites on PET polymer matrix.

Alan Ramírez Guevara\*<sup>1</sup>, Jaime Bonilla Ríos<sup>2</sup> y Laura Eugenia Romero Robles<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tecnológico de Monterrey, Campus Monterrey, Departamento de Química y Nanotecnología

<sup>2</sup> Tecnológico de Monterrey, Campus Monterrey, Departamento de Química y Nanotecnología

**Abstract**— *In this work we report the results of different functionalisations of haloisite nanotubes where non-silanizing reagents such as terephthalic acid and sodium terephthalate were used to modify the surface of the haloisite and achieve greater affinity with respect to a matrix of PET in the formation of nanocomposites.*

*Chemical modifications were also made with sulfuric acid and sodium hydroxide with the intention of increasing the interfacial area by increasing the porosity, as well as decreasing the aluminum concentration of the haloisites with the intention of making them more suitable for use in the packaging industry. Haloisites modified with sulfuric acid and sodium hydroxide were characterized with XRD, diffuse reflectance and FTIR being the last technique performed for each of our modifications. The morphologically modified haloisites were characterized with X-ray diffraction, as well as with the diffuse reflectance technique to quantify the reflectance where a reduction of 40 and 15% in the percentage of reflectance was achieved for the treatment of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH respectively. Studies of haloisite, haloisite modified with sulfuric acid (HNT-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and sodium hydroxide (HNT-NaOH) were performed calculating the adsorption of terephthalic acid in haloisites by an adsorption kinetics by UV spectroscopy at 240 nm at different pH where calculate the grams of terephthalic acid per gram of haloisite concluding that the treatment with sulfuric acid decreases the adsorption of terephthalic acid in contrast to the sodium hydroxide treatment as well as the haloisite without modification.*

*ICP characterization was performed to quantify the change of aluminum in haloisite to different concentrations of aluminum obtaining up to 50% in the decrease of aluminum present in the haloisites. In order to achieve a better dispersion of the haloisites in the PET, two methodologies for placing haloisites in the PET in solution treatments were carried out through the previous formation of pores in PET pellets with sodium hydroxide treatment, reaching percentages of 1% of haloisite. In PET, with this, the formation of nanocomposites ready to be added as additives in a PET matrix is successfully obtained.*

**Keywords**-

Digital Object Identifier (DOI):<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2018.1.1.406>

ISBN: 978-0-9993443-1-6

ISSN: 2414-6390

# Modificación Química de nanotubos de haloisita para la preparación de nanocompositos en matriz polimérica de PET.

Alan Ramírez Guevara\*1, Jaime Bonilla Ríos2 y Laura Eugenia Romero Robles1

1 Tecnológico de Monterrey, Campus Monterrey, Departamento de Química y Nanotecnología

2 Tecnológico de Monterrey, Campus Monterrey, Departamento de Química y Nanotecnología

**Resumen:** En el presente trabajo se reportan los resultados de distintas funcionalizaciones de nanotubos de haloisita en donde se hizo uso de reactivos no silanizantes como el ácido tereftálico y tereftalato de sodio para modificar la superficie de la haloisita y así conseguir mayor afinidad con respecto a una matriz de PET en la formación de nanocompositos. También se realizaron modificaciones químicas con ácido sulfúrico e hidróxido de sodio con la intención de aumentar el área interfacial aumentando la porosidad, así como disminuir la concentración de aluminio de las haloisitas con la intención de hacerlas más adecuadas para el uso en la industria de empaques. Las haloisitas modificadas con ácido sulfúrico e hidróxido de sodio fueron caracterizadas con XRD, reflectancia difusa y FTIR siendo la última técnica realizada para cada una de nuestras modificaciones. Las haloisitas modificadas morfológicamente fueron caracterizadas con difracción de rayos X, así como con la técnica de reflectancia difusa para cuantificar la reflectancia donde se logró una disminución de 40 y 15 % en el porcentaje de reflectancia para el tratamiento de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y NaOH respectivamente. Se realizaron estudios de haloisita , haloisita modificada con

ácido sulfúrico (HNT-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e hidróxido de sodio (HNT-NaOH) calculando la adsorción de ácido tereftálico en haloisitas mediante una cinética de adsorción mediante espectroscopia UV a 240 nm a diferentes pHs donde se pudieron calcular los gramos de ácido tereftálico por gramo de haloisita concluyendo que el tratamiento con ácido sulfúrico disminuye la adsorción de ácido tereftálico a diferencia del tratamiento con hidróxido de sodio así como la haloisita sin modificación. Se realizó caracterización ICP para cuantificar el cambio de aluminio en haloisita a distintas concentraciones de aluminio obteniendo hasta 50% en la disminución de aluminio presente en las haloisitas. Para lograr una mejor dispersión de las haloisitas en el PET se realizaron y estudiaron dos metodologías para colocar haloisitas en el PET en tratamientos en solución mediante la formación previa de poros en pellets de PET con tratamiento de hidróxido de sodio alcanzando porcentajes del 1% de haloisita en PET con esto se obtiene exitosamente la formación de nanocompositos listos para añadirse como aditivos en una matriz de PET.

## Palabras clave:

### 1. INTRODUCCIÓN

La industria del envase y embalaje de bebidas carbonatadas ha enfocado su atención en algunas nanopartículas como las haloisitas (HNTs) para usarlas como aditivos en la formación de nanocompositos, esto debido a su alta disponibilidad, bajo costo además , fácil procesamiento e incremento en la distancia de difusión de algunas moléculas, proporcionando excelentes propiedades de barrera [1]. Lo anterior es de gran importancia ya que permite disminuir la permeabilidad de CO<sub>2</sub> en matrices poliméricas.

Las HNTs (haloisitas) se han utilizado ampliamente durante los últimos años para el refuerzo de las matrices poliméricas [4]. Un ejemplo de su desempeño fue realizado por Hashemifard et al. quien que con una carga de 0.5% de haloisitas obtuvo como resultados un 27% de mejora en la

permeabilidad de CO<sub>2</sub> y aumento del 8% en selectividad CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> en una matriz compatible de polieterimida [2]. El costo de las HNTs es de \$6 dólares/kg a diferencia de los \$18 de la sílica coloidal y \$50 dólares para nano partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub> respectivamente (NanoSEereport, Yole Developpement). Por lo anterior los HNTs son considerados como competidores prometedores y alternativas más baratas que los nanotubos de carbono y silicatos órgano-modificados superficialmente [3].

Las HNTs forman nanocompuestos poliméricos de numerosas ventajas. Sin embargo, se deben optimizar la dispersión y la compatibilidad de aditivos polares como las HNTs con respecto a matrices de poca entidad polar como la de PET [44]. Razón por la cual se requiere funcionalizar químicamente las haloisitas para la adquisición de mayor compatibilidad. Una manera de cambiar la compatibilidad es mediante la modificación

Ramírez

Digital Object Identifier (DOI): <http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2018.1.1.406>

ISBN: 978-0-9993443-1-6

ISSN: 2414-6390

química de las superficies de haloisitas para conferirles mayor afinidad con matrices poliméricas poco polares. La selección de métodos de modificación se ha centrado principalmente en mejorar la dispersión de nanotubos y la mejora de interacciones superficiales [8]. En el presente proyecto se

funcionalizaron químicamente las haloisitas para mejorar su compatibilidad con la matriz polimérica de PET,

evitando el uso de agentes de silanización y haciendo uso de reactivos de bajo costo, como el monómero del PET (ácido tereftálico) y sus derivado tereftalato de sodio. Esto se estudió mediante la variación de las distintas condiciones de reacción sean como el pH del medio, así como la variación de solventes y tratamientos térmicos, esto para encontrar las condiciones bajo las cuales se cuenta con una mayor afinidad del sistema haloisita-ácido tereftálico.

El primer estudio de este nanocomposito se usó la técnica de molino de bolas de alta energía (HEBM) para alcanzar una adsorción física en el sistema HNTs-PET. Posteriormente solo se ha hecho un estudio para compatibilizar este sistema para usarlo como un aditivo de reforzamiento en una matriz de caucho [6].

El primer estudio presenta muchas áreas de oportunidad debido a que solo se recurrió a un cambio de método de homogeneización y no en el cambio del tipo de interacciones químicas o el método de dispersión, entre estas áreas de oportunidad tenemos que el módulo de Young disminuye a concentraciones mayores al 3% pp de haloisita en PET, punto de fluencia disminuye la concentración mayor al 5% y endurecimiento al solo 1% de carga [7]. Este gran número de problemas es debido a la falta de buena dispersión y aglomeración de los nanotubos de haloisitas. Razón por la cual se requiere una modificación química de la haloisita para colocarse con composites de PET así como implementar nuevas rutas de dopaje para la mejora en la dispersión de las haloisitas en PET.

La adición de haloisitas a una matriz de PET para usos en envases y empaques también trae consigo problemas físicos como la reducción en la transparencia del nanocomposito. Fujii et al. realizó un tratamiento de haloisita con ácido sulfúrico y se realizaron estudios de la transmitancia óptica de la matriz polimérica de alcohol polivinilo con el uso de haloisitas sin tratar así como las tratadas con ácido sulfúrico [9]. El presente tratamiento trajo consigo una reducción de la transmitancia del 76 al 74%. Esto es de vital importancia debido a que en la industria del envase la transparencia es un factor de alta importancia. El estudio realizado por Fujii et al. cuenta con muchas áreas de oportunidad puesto que no explica la modificación en los cambios estructurales y químicos de las haloisitas por lo que consideramos importante entrar en profundidad con estos detalles en nuestro trabajo.

El introducir haloisitas en PET y planearlo usar en la industria del empaque de alimentos también trae consigo problemas químicos. Se conoce que el ácido cítrico, aditivo

empleado por las empresas refresqueras, es uno de los principales quelantes del aluminio, un pH ácido y dicho quelante son factores importantes que favorecen la lixiviación del aluminio presente en el envase de refresco. Por otra parte hay muchas evidencias sobre los efectos negativos que el aluminio presenta en los seres humanos. La ingesta de aluminio está relacionada con desórdenes neurológicos, tales como la enfermedad de Alzheimer, ya que induce los efectos oxidativos y también afecta los huesos porque interfiere en el metabolismo de fósforo y calcio, generando osteomalacia [10]. Además de lo antes mencionado también se ha relacionado con la anemia y la disminución de la resistencia osmótica de las células de la sangre [11]. Por lo anterior es recomendable buscar alternativas de eliminación de aluminio como se estudió en el trabajo de R. D. White et al. donde expusieron la haloisita a pHs muy básicos obteniendo como resultado la formación de hidróxido de aluminio que permite disminuir el % de aluminio en las haloisitas y esto traiga consigo una menor exposición del refresco con el aluminio evitando reacciones secundarias.

El motivo del presente trabajo fue estudiar las interacciones de haloisita con ácido tereftálico encontrando una funcionalización económica sin el uso de agentes de silanización así como la modificación morfológica de las haloisitas para hacerlas menos opacas y disminuir la composición de aluminio mediante el uso de reactivos empleados comúnmente en la industria química como ácido sulfúrico e hidróxido de sodio. Por último, nuestro propósito fue estudiar dos rutas de dopaje de la haloisita en el PET para lograr mayor dispersión a más altas concentraciones.

## 2. EXPERIMENTACIÓN

### 2.1 Metodología experimental

#### 2.1.1 Funcionalización con ácido sulfúrico

Para lograr la modificación morfológica de las haloisitas en ácido sulfúrico se colocaron 4 gramos de haloisitas en 40mL de agua y la suspensión fue llevada a ultrasonido durante 30 minutos. Posteriormente se le añadieron cuidadosamente 10 mL de ácido sulfúrico concentrado y se mantuvieron en agitación magnética durante 30 minutos. Las presentes haloisitas tratadas se filtraron a vacío con la precaución requerida al trabajar ácido sulfúrico y fueron secadas en mufla por 1 hora a 100°C. Una vez secadas se

llevaron a caracterizar vía FTIR para identificar la presencia del producto obtenido y fueron lavadas con 500 mL de agua y fueron secadas de nuevo a 100°C por una hora más. Las haloisitas resultantes se pulverizaron con mortero para

llevarse a caracterización por FTIR, difracción de rayos X y reflectancia difusa donde se hicieron caracterizaciones para las haloisitas lavadas y sin lavar esto con el objetivo de analizar por FTIR el producto formado de la reacción.

### 2.12 Funcionalización con hidróxido de sodio

Se realizó un tratamiento para las haloisitas en medio básico. Para realizarlo se procedió de igual manera que el proceso anterior donde 4 gramos de haloisita disueltas en 40 mL de agua se colocaron bajo agitación por ultrasonido durante media hora. Una vez suspendidas las haloisitas se le añadieron 9 g de NaOH y se agitaron en parrilla magnética durante media hora. Las haloisitas fueron filtradas a vacío y se colocaron en mufla de calentamiento durante media hora. El producto de la reacción fue caracterizado vía FTIR y una vez lavado se procedió a realizar la caracterización por reflectancia difusa, difracción de rayos X y FTIR. En la siguiente imagen se puede observar las respectivas caracterizaciones FTIR de las haloisitas, así como de las haloisitas tratadas con ácido sulfúrico y haloisitas tratadas con hidróxido de sodio.

### 2.13 Caracterización de aluminio por ICP (inductively coupled plasma)

Durante la caracterización FTIR se pudo detectar la formación de sulfato de aluminio durante la reacción de nanotubos de haloisita con ácido sulfúrico que luego de lavarse trae consigo una disminución de aluminio dentro de nuestra estructura para corroborar lo anterior se calculó la diferencia en la composición de aluminio mediante técnica de caracterización ICP (inductively coupled plasma) de las haloisitas con las haloisitas tratadas con ácido sulfúrico. Se realizó una curva de calibración en un rango de concentración de 2 a 200 ppm de aluminio obteniendo un coeficiente de correlación de 0.999. Para la preparación de la muestra se tuvieron que digerir la haloisita en ácido nítrico por medio del método de microondas para poder quedarnos con el aluminio elemental liberado de interferencias. Durante nuestro análisis corroboramos que el tratamiento con ácido sulfúrico concentrado disminuye en un 50% la composición de aluminio en los tubos de haloisita.

### 2.14 Pruebas de adsorción de ácido tereftálico en haloisita

Posterior a la elaboración de la curva se realizó una cinética de adsorción de ácido tereftálico donde se cuantificó la adsorción de ácido tereftálico de las haloisitas, así como las haloisitas modificadas con ácido sulfúrico e hidróxido de sodio a pHs de 3, 6 y 9.

Para realizar nuestras mediciones se partió de una solución de ácido tereftálico a 100 ppm en etanol y a cada 10 mL se le añadió 15 mL de una suspensión de haloisita de haloisita y se dejó agitar por 30 minutos a 700 rpm. La solución se filtró y

una vez lista se diluía en una razón de 1 a 10 esto con el objetivo de caer dentro del rango de nuestra curva que es de 1 a 5 ppm. Una vez preparadas las soluciones se leían y con la ecuación obtenida de nuestra curva de calibración se pudo

calcular la concentración de ácido tereftálico aún presente en la solución. Conociendo la concentración inicial y la final fue

posible obtener el cambio de la concentración debida a la presencia de la haloisita. Las mediciones se realizaron por triplicado para obtener resultados de la adsorción de la haloisita convencional, haloisita modificada con ácido sulfúrico y la haloisita modificada con hidróxido de sodio. Se realizaron mediciones a 3 diferentes pHs esto con el objetivo de encontrar las mejores condiciones de adsorción.

### 2.15 Funcionalización a partir de haloisita con tratamientos térmicos

En búsqueda de lograr la funcionalización de la haloisita se realizaron tratamientos térmicos para lograr deshidroxilar la haloisita en una configuración meta estable, para ello se colocaron muestras de haloisita a 550°C durante 15 minutos, posterior a ello fueron sacadas de la mufla caracterizada vía FTIR y se llevaron a las siguientes reacciones en masa.

### 2.16 Funcionalización térmica de nanotubos de haloisita HNTs

Para la respectiva funcionalización con ácido tereftálico se tomaron 2 g de haloisita tratada térmicamente y se le añadió 1.5g de ácido tereftálico luego de añadirse fue homogenizado con mortero durante 10 minutos. El polvo obtenido fue caracterizado vía FTIR en donde se puede apreciar la desaparición de la banda de estiramiento del grupo OH perteneciente al ácido tereftálico lo que nos indica que efectivamente hubo una reacción entre el ácido tereftálico con los nanotubos de haloisita.

## 3. FORMULACIÓN DE MASTERBATCH CON PET Y HALOISITAS.

### 3.1 Estudios preliminares

En búsqueda de otra alternativa de compatibilización se expondrá el PET bajo condiciones alcalinas para lograr una porosidad de los pellets de PET esto con el objetivo de depositar haloisitas en el PET poroso y con esto conseguir la formación de un masterbatch que sea a la vez un aditivo que ayude a tener mejor dispersión en la matriz de PET.

Como estudios preliminares se parte del hecho que el PET en contacto con una solución de hidróxido de sodio tiende a degradarse formando poros en los pellets de PET, lo que nos hace pensar que probablemente en una suspensión de haloisita es probable que pueda retener nanopartículas de estas mismas para que sean un mejor medio de transporte en la elaboración del nano compósito mediante vía de extrusión.

### 3.2 Formación de nano compósito PET con haloisita

En la referencia # a obtienen como conclusión que durante periodos cortos de tiempo el PET tiende a ganar peso debido a la absorción de componentes en la solución con lo anterior se procedió al dopamiento del PET poroso mediante dos rutas. La primera es hacer el PET poroso para luego colocarse en una

emulsión de haloisita y la segunda es en solución en donde se coloca el PET junto al hidróxido de sodio en una suspensión de haloisita.

### 3.3 Primera ruta de dopaje

Para correlacionar el efecto de la concentración de hidróxido de sodio con respecto a la absorción de la haloisita en PET, se realizaron varios experimentos para los cuales se exponía el PET con el objetivo de hacerlo poroso y así incrementar la cantidad de absorción de la haloisita. Se colocaron en una solución de 50 mL 3 M de NaOH 20 gramos de PET durante 1 día en agitación a 300 RPM. Se tomaron alícuotas durante periodos de tiempo específicos. Cada alícuota obtenida posteriormente se neutralizó con HCl 0.5 M hasta llegar a un pH = 7 medido con un sensor vernier y se enjuagaron con 500 mL de agua. El PET resultante se secó en mufla a 120°C y se llevó a posteriores pruebas de absorción de haloisita.

Se realizó el mismo experimento a distintas concentraciones de hidróxido de sodio y cantidad de tiempo. Estos experimentos se realizaron con la intención de observar la influencia de la cantidad de tiempo de duración del proceso de degradación del PET, así como la concentración en la absorción de la haloisita. Se realizaron las pruebas de absorción en donde se colocaron 3 g de las alícuotas tomadas de PET degradado con NaOH junto a 0.3 gramos de haloisita durante una cantidad de 1 día bajo agitación para asegurarnos de la absorción máxima de haloisita. Una vez ocurrido el tiempo se separaba el PET de la solución y era lavado con 500 mL de agua y secado en mufla a 120°C. Una vez secado se pesó y se comparaba el nuevo peso con el inicial y se podía calcular el cambio de gramos que se puede asumir como los gramos pertenecientes a la haloisita.

### 3.4 Segunda ruta de dopaje

En un medio de reacción básico 3 M de sosa y 3 M de KOH en butanol se colocó el PET junto a una suspensión de haloisita. Los estudios posteriores de FTIR muestran un acoplamiento de la haloisita hacia el PET por lo que en el siguiente paso se procederá a cuantificar la absorción de la haloisita en PET degradado, así como el tiempo de absorción.

### 3.5 Comparación de métodos de adición con técnica ICP

Para seleccionar el método de dopaje más efectivo se caracterizó por análisis ICP en donde de igual manera se

calculó la concentración de aluminio del PET con haloisita por cada uno de los métodos de dopaje. Para la conclusión de resultados la operación se realizó por triplicado. Para la preparación de nuestras muestras se digirieron en microondas en ácido nítrico concentrado para tener el aluminio en solución y ser cuantificado por ICP. Los resultados se muestran a continuación.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Tratamiento con ácido sulfúrico.

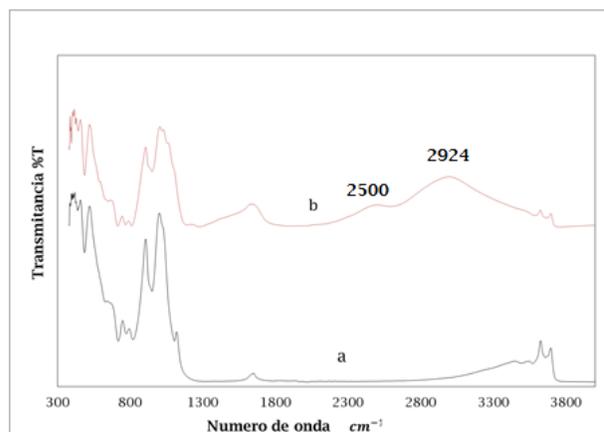


Figura # 1. En la presente imagen se puede ilustrar el producto de la reacción de la haloisita con el ácido sulfúrico (b) siendo los picos 2924 y 2500  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al compuesto de sulfato de aluminio. Estos nuevos picos difieren de la haloisita enjuagada con agua que no presenta alguna diferencia con respecto a la haloisita original.

### 4.4 Tratamiento con hidróxido de sodio

imagen se puede observar las respectivas caracterizaciones FTIR de las haloisitas, así como de las haloisitas tratadas con ácido sulfúrico y haloisitas tratadas con hidróxido de sodio.

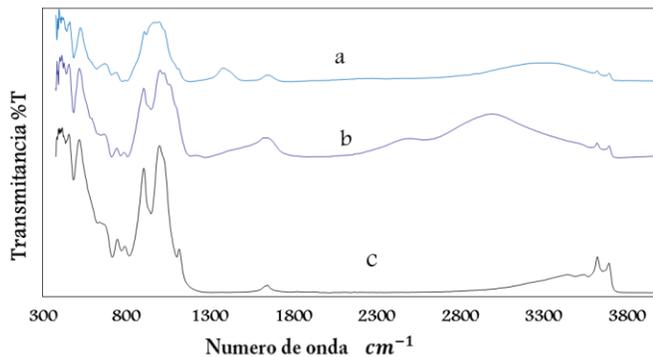


Figura # 2. Espectro FTIR para la haloisita (c) así como para la haloisita tratada con hidróxido de sodio (a).

#### 4.5 Difracción de rayos X XRD

Para la haloisita funcionalizada con hidróxido de sodio y ácido sulfúrico también se les realizó caracterización XRD. A continuación, podemos observar los espectros XRD de la haloisita, haloisita tratada con ácido sulfúrico, así como la haloisita tratada con hidróxido de sodio.

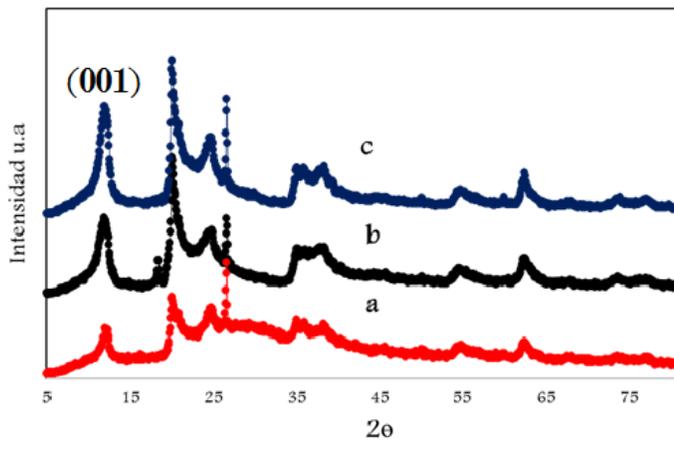


Figura # 3. Se ilustran los espectros XRD de la haloisita (c), haloisita tratada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, así como la haloisita tratada con NaOH (a) y haloisita libre de tratamiento (b).

#### 4.6 Reflectancia difusa

Para poder cuantificar el cambio de las propiedades ópticas de nuestras funcionalizaciones también realizamos la técnica de caracterización de reflectancia difusa para ver el aumento de la reflectividad de las

haloisita tratadas HNTs-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HNT- NaOH que en principio debería disminuir al aumentar la porosidad de la mismas haloisita.

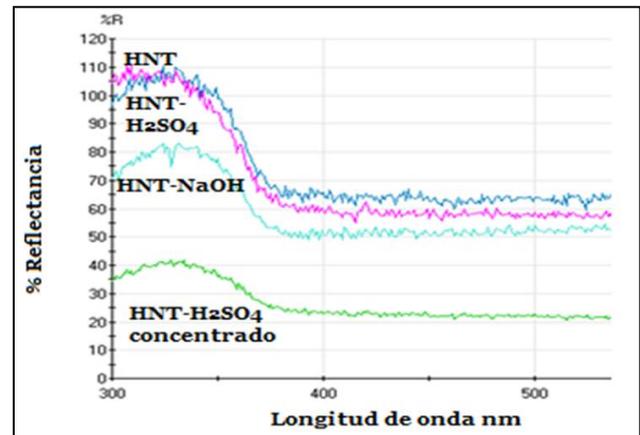


Figura # 4 En el diagrama de reflectancia difusa se puede observar la reflectancia correspondiente a la haloisita sin tratamiento (gráfica azul) y como está disminuye radicalmente al hacer uso de tratamiento de ácido sulfúrico concentrado durante 1 hora (gráfica verde) , tratamiento con ácido sulfúrico 1 molar por 1 hora (gráfica rosa) y haloisita tratada con hidróxido de sodio (gráfica celeste).

#### 4.7 Caracterización de aluminio por ICP (inductively coupled plasma)

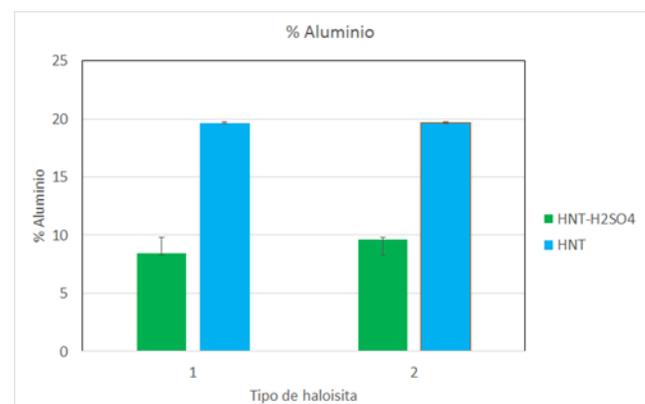


Figura # 5 En las siguientes gráficas se muestra el % de composición de aluminio en haloisita. En la gráfica color verde se muestra como efectivamente con el tratamiento de ácido sulfúrico concentrado se disminuye alrededor de un 50% en la composición de aluminio en la haloisita con respecto a la haloisita original correspondiente a 19% en masa.

#### 4.8 Pruebas de adsorción de ácido tereftálico en haloisita

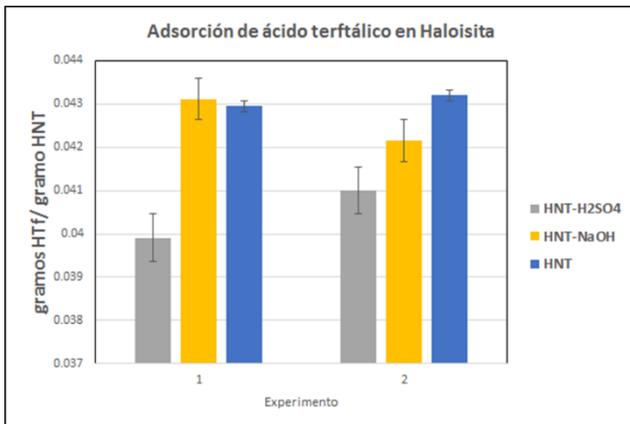
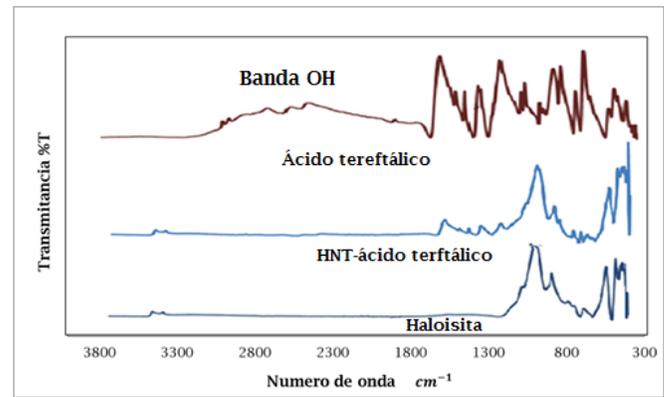
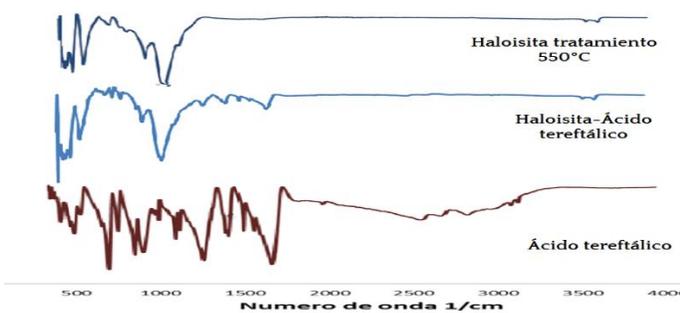


Figura # 6. En esta gráfica se muestra los gramos de ácido tereftálicos absorbidos por un gramo de haloisita en solución, siendo la haloisita con ácido tereftálico el que requiere mayor cantidad en masa, con lo que se puede inferir que el aluminio en el interior de la haloisita interacciona con el ácido tereftálico. Para el tratamiento con hidróxido de sodio no muestra diferencia con respecto a la haloisita original esto se concluyó luego de un análisis de varianza y de Turkevish.



En la figura #7 podemos observar primeramente los espectros IR para el ácido tereftálico, haloisita con tratamiento térmico, así como nuestro producto Haloisita-ácido tereftálico. Nótese los picos característicos del ácido tereftálico: 1700  $\text{cm}^{-1}$  para el grupo carbonilo, banda 2200-3400  $\text{cm}^{-1}$  para la interacción OH. Nótese que la interacción OH del ácido carboxílico (2000 a 3400  $\text{cm}^{-1}$ ) [1] en el ácido tereftálico desaparece como podemos observar en el espectro de Haloisita- Ácido tereftálico. Con lo anterior concluimos que el en nuestro producto el enlace OH del carbonilo desaparece para formar un nuevo enlace con silicio de la metahaloisita.

#### 4.9 Funcionalización térmica de nanotubos de haloisita HNTs



En la figura #7 podemos observar primeramente los espectros IR para el ácido tereftálico, haloisita con tratamiento térmico, así como nuestro producto Haloisita-ácido tereftálico. Nótese los picos característicos del ácido tereftálico: 1700  $\text{cm}^{-1}$  para el grupo carbonilo, banda 2200-3400  $\text{cm}^{-1}$  para la interacción OH. Nótese que la interacción OH del ácido carboxílico (2000 a 3400  $\text{cm}^{-1}$ ) [1] en el ácido tereftálico desaparece como podemos observar en el espectro de Haloisita- Ácido tereftálico. Con lo anterior concluimos que el en nuestro producto el enlace OH del carbonilo desaparece para formar un nuevo enlace con silicio de la metahaloisita.

#### 4.10 Formación de nano compuesto PET con haloisita

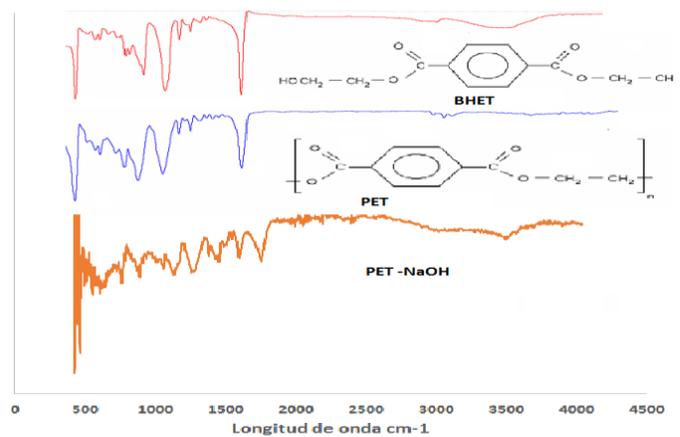


Figura # 8 En la presente figura se puede apreciar la banda del estiramiento OH perteneciente al respectivo oligómero del PET BHET, luego de que el PET se colocó bajo un tratamiento de NaOH, lo que nos indica una evidente degradación superficial del PET luego de un tratamiento de 3 horas en una solución 3M de NaOH.

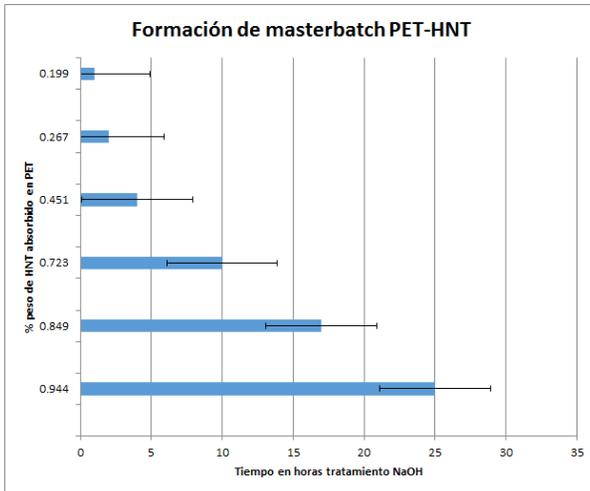


Figura # 9 Se muestra que conforme aumenta el tiempo de degradación de PET en NaOH es mayor la capacidad de absorción del PET para la haloisita una vez que el PET se colocaba en suspensión durante 3 horas.

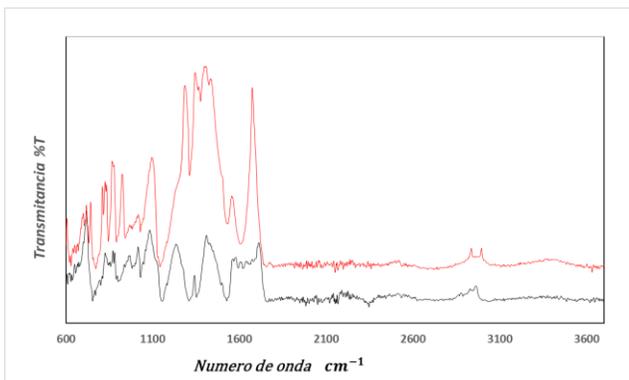


Figura # 10 Se puede observar en la figura como el PET en contacto de una suspensión de haloisita alcalina 3M durante 3 horas se puede

observar la absorción de haloisita en PET con la señal de haloisita en 3000  $\text{cm}^{-1}$  en distintos solventes agua y butanol.

#### 4.11 Comparación de métodos de adición con técnica ICP

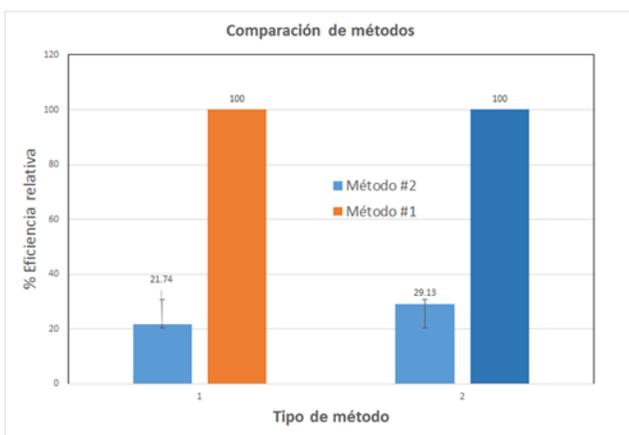


Figura # 11 En la presente figura se muestra la comparación de % de funcionalización relativa de un método con el otro en donde se puede

observar que el método 2 correspondiente a la formación de poros independientemente del contacto de la haloisita.

## 5. CONCLUSIONES Y TRABAJOS A FUTURO

Como conclusión del presente trabajo se comprueba la disminución del aluminio hasta en un 50% en las haloisitas con tratamiento de ácido sulfúrico con lo cual abre muchas áreas de oportunidades para un mayor número de aplicaciones en nanocompositos en la industria del empaque de alimentos, así como un posible acarreador de fármacos y en el campo de la biología además de su uso como microreactor.

El tratamiento con hidróxido de sodio resultó, así como el tratamiento de ácido sulfúrico resultaron ser eficaces para disminuir la reflectancia difusa de las haloisitas sin modificar su estructura cristalina. Lo cual hace menos opaco el nanocomposito de PET-Haloisita lo cual es crucial para empaques de alimentos y bebidas donde se busca contar con mayor transparencia.

La funcionalización en masa de la haloisita a temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$  reacciona con el ácido tereftálico con lo que se espera que su interacción con el PET dentro de un proceso de extrusión pudiera ser mejor, así como una mejor dispersión.

La degradación controlada del PET con NaOH es una alternativa que permite una mejor absorción de haloisita lo que nos permite efectivamente tener un masterbatch para la formación de nanocompósitos. Esto requiere optimizar las las propiedades reológicas de dicho masterbatch con respecto al tiempo de tratamiento para evitar una caída drástica del peso molecular del nanocompósito.

Como trabajo posterior es de suma importancia realizar pruebas DSC para entender mejor la naturaleza de interacción entre la haloisita y el ácido tereftálico luego de un tratamiento térmico.

Asimismo quedaría pendiente realizar las respectivas mediciones reológicas del nanocomposito PET-HNT y compararlas con el respectivo PET.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del Dr. Eduardo Sánchez Maximiano del Dpto. de materiales de la UANL, del Dr. Antonio Sánchez Fernández del ITESM.

## REFERENCIAS

- [1] Elizondo, M. C., Baudrit, J. V., & Gallo, A. C. (2011). Nanotecnología USO DE NANOMATERIALES EN POLÍMEROS PARA LA OBTENCIÓN DE BIOEMPAQUES EN APLICACIONES ALIMENTARIAS (Artículo de divulgación) USE OF NANOMATERIALS IN BIOPOLYMERS FOR FOOD PACKAGING APPLICATIONS. *Rev Soc Quím Perú*, 77(4).
- [2] Hashemifard, S. A., Ismail, A. F., & Matsuura, T. (2011). Mixed matrix membrane incorporated with large pore size halloysite nanotubes (HNT) as filler for gas separation: Experimental. *Journal of Colloid and Interface Science*, 359(2), 359–370.
- [3] Raquez, J. M., Habibi, Y., Murariu, M., & Dubois, P. (2013). Polylactide (PLA)-based nanocomposites. *Progress in Polymer Science*.
- [4] Pasbakhsh, P., Ismail, H., Fauzi, M. N. A., & Bakar, A. A. (2010). EPDM/modified halloysite nanocomposites. *Applied Clay Science*.
- [6] Nabil, H., & Ismail, H. (2013). Preparation and properties of recycled poly (ethylene terephthalate) powder/halloysite nanotubes hybrid-filled natural rubber composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 0892705713486124.
- [7] Gorrasi, G., Senatore, V., Vigliotta, G., Belviso, S., & Pucciariello, R. (2014). PET–halloysite nanotubes composites for packaging application: Preparation, characterization and analysis of physical properties. *European Polymer Journal*, 61, 145–156. <http://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.10.004>
- [8] Liu, M., Jia, Z., Jia, D., & Zhou, C. (2014a). Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite. *Progress in Polymer Science*, 39(8), 1498–1525.
- [9] Fujii, K., Nakagaito, A. N., Takagi, H., & Yonekura, D. (2014). Sulfuric acid treatment of halloysite nanoclay to improve the mechanical properties of PVA/halloysite transparent composite films. *Composite Interfaces*, 21(4), 319-327.
- [10] Becaria, A., Lahiri, D. K., Bondy, S. C., Chen, D., Hamadeh, A., Li, H., ... & Campbell, A. (2006). Aluminum and copper in drinking water enhance inflammatory or oxidative events specifically in the brain. *Journal of neuroimmunology*, 176(1), 16-23.
- [11] Osińska, E., Kanoniuk, D., & Kusiak, A. (2003, December). Aluminum hemotoxicity mechanisms. In *Annales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska. Sectio D: Medicina* (Vol. 59, No. 1, pp. 411-416).