

**Aplicaciones Tecnológicas de Montmorillonita y nano-
Montmorillonita: cargas eléctricas**

**Technological applications of Montmorillonite and nano-
Montmorillonite: electrical charges**

C. Fernández Morantes, F.M. Flores, J. Maggi, **R.M. Torres Sánchez**
*Centro de Tecnología en Minerales y Cerámica (CETMIC) - Camino Centenario y 506 CC
(49) (B1897ZCA) M. B. Gonnet, Argentina. rosats@cetmic.unlp.edu.ar*

Resumen

Las características físico-químicas de las montmorillonitas (Mt) (carga superficial negativa, hidrofiliadad, alta superficie específica, etc.) permiten su aplicación tecnológica en áreas variadas. Sus productos de intercambio catiónico, con aminos cuaternarios (AC), las nano-Montmorillonitas (N-Mt), han expandido el campo de aplicación, donde las reacciones involucradas están gobernadas por la hidrofobidad y carga eléctrica superficial. Esta última gobierna las interacciones electrostáticas implicadas, y actualiza la necesidad de la determinación precisa del punto isoeléctrico (isoelectric point=IEP) de las Mt.

En particular, el origen dual de las cargas eléctricas superficiales de las Mt: sustituciones isomórficas estructurales con carga negativa permanente, independiente del pH y las de borde dependientes del pH, ha generado discusiones en la precisa determinación del IEP y/o IEP_{borde}

En este trabajo se plantea como objetivo la determinación y comparación del IEP de Mt y N-Mt, por Potencial de Difusión y medidas de movilidad electroforética (PZ) utilizando dos Mt (Cast y Cloi) y dos nano-Mt (Cast-MB y Cloi-30B). Las diferencias obtenidas entre el IEP, determinado por PZ, de las muestras Cast-MB y Cloi-30B y el obtenido por PD de las muestras Cast y Cloi, y Mt homioónicas analizadas en trabajos previos evidencian los distintos sitios generadores de cargas eléctricas que tiene en cuenta cada método. La diferencia de valores de IEP determinados por PD, para las muestras Mt y N-Mt, evidencia la consistencia de estos valores como IEP.

Palabras clave: Punto isoeléctrico, montmorillonita, Nano-montmorillonita.

Introducción

La amplia aplicación de las arcillas montmorillonitas, entre otros: procesos agronómicos, ingeniería civil y cimentaciones, retención de metales pesados, perforación de pozos, cerámica, camas sanitarias para mascotas, clarificación de vinos y jugos, aditivos de pinturas, etc., se debe en particular a su alta superficie específica y sus características de carga eléctrica negativa¹⁻³. La primera es generada por su bajo tamaño de partícula (<2µm), originando valores de superficies específicas totales (S_w, determinada por adsorción de vapor de agua) cercanas a 800m²/g. La superficie total⁴ está compuesta por: la superficie interna (o de intercapa), la cual debido a la presencia de cationes hidratados, solo puede determinarse como diferencia entre la superficie total, y la superficie externa obtenida por la clásica adsorción con N₂ (método BET) y que corresponde a un 3-10% de la S_w. La carga eléctrica negativa característica de las montmorillonitas, proviene del desarrollo de dos tipos diferentes de carga superficial: las permanentes

(negativas, independientes del pH) originadas por las sustituciones isomórficas estructurales y las variables con el pH resultantes de los grupos reactivos de borde (Al y Si) los cuales pueden tener carga positiva o negativa y que por estar asociados a la superficie externa, corresponden a un 3-10 % de la carga total.

La obtención de nano-Montmorillonitas (N-Mt) a partir de Mt, donde los cationes inorgánicos iniciales son intercambiados por aminas cuaternarias (AC), ha permitido la extensión del campo de aplicación a: nanocompuestos poliméricos reforzados⁵, pinturas con propiedades bactericidas⁶, aplicaciones médicas⁷, donde las reacciones involucradas están regidas por las características de hidrofobidad y de carga eléctrica superficial de las N-Mt.

La amplia aplicación de N-Mt y Mt donde las interacciones electrostáticas son parte importante de las reacciones participantes, actualiza la necesidad de la determinación precisa de sus puntos isoeléctricos (isoelectric point=IEP), como propiedad que permite inferir a priori su utilización.

En las Mt, la dualidad de cargas superficiales eléctricas, obstaculiza la precisa determinación de su IEP por determinaciones de movilidad electroforética⁸, siendo solo posible su determinación a través de medidas por potencial de difusión⁹ (PD). El PD tiene en cuenta todas las cargas superficiales existentes en la superficie y no solo las mayoritarias generadas por las cargas permanentes, que se evalúan por movilidad electroforética. En las N-Mt, en función de la cantidad de AC se neutralizan las cargas permanentes y/o se generan cargas positivas en la superficie externa y/o de borde, las cuales son medibles por movilidad electroforética (PZ) y además son variables con el pH.

Recientemente, mediante la estrategia de bloquear por cationes orgánicos (azul de metileno, MB) las cargas permanentes o de intercapa, se determinó por PZ el IEP_{borde}¹⁰ (con valores de pH entre 4 y 5,3) el cual coincide con el valor calculado previamente¹¹ a partir de la composición en óxidos del borde (IEP_{borde}= 3,6).

En este trabajo se plantea la determinación del IEP de dos Mt (Cast y Cloi) y dos N-Mt (Cast-MB y Cloi-30B) intercambiadas con azul de metileno (MB) y metilalquil (C₁₄₋₁₈)-bis 2 hidroxietil amonio (30B), por Potencial de Difusión y la comparación de los obtenidos por medidas de movilidad electroforética (PZ). Esta evaluación permitirá evidenciar los distintos sitios generadores de cargas eléctricas que tiene en cuenta cada método. El análisis por Difracción de Rayos X de las muestras, permitirá evidenciar la ubicación de los cationes orgánicos en las N-Mt.

Materiales y métodos

Las muestras de montmorillonitas (Mt), provienen de: Lago Pellegrini (Rio Negro,) y una comercial (Wyoming, USA) identificadas como Cast. y Cloi-Na, respectivamente,

Estas muestras fueron previamente caracterizadas^{5,12-13}, y las principales características se resumen en la tabla 1.

Tabla 1. Contenido mineralógico y características fisicoquímicas (capacidad de intercambio catiónico: CIC; Superficie total: S_w y Diámetro aparente: D_{app}) de las montmorillonitas iniciales. Mt= Montmorillonita; C= Cuarzo y F= Feldespato.

	Mt %	C %	F %	CIC (meq/g)	S _w (m ² /g)	D _{app} . (nm)
Cast	84	4	12	0,82	621	674
Cloi-Na	98	<2	-	1,28	483	260

Fracciones de las Mt fueron modificadas por intercambio con azul de metileno de acuerdo a método indicado en Pecini y Avena¹⁰. La muestra comercial Cloi-30B, contiene metil-alquil (C₁₄₋₁₈)-bis 2 hidroxietil amonio, intercambiado 100% respecto a la capacidad de intercambio catiónico (indicado por el proveedor) y fue usada sin ningún tratamiento.

Las medidas de difracción de rayos X (DRX) del pico de reflexión d001 fueron realizadas en muestras en polvo en el rango $2^\circ < 2\theta < 15^\circ$ con un tiempo de conteo de 10 s/paso y 0.02° (2θ) por paso, usando un difractómetro Philips PW 1710, operado a 40 kV y 30 mA con radiación Cu K α .

Los valores de punto isoeléctrico (IEP) fueron determinados por el método del potencial de difusión¹⁴ (PD), en presencia de dos concentraciones de KCl ($5 \cdot 10^{-3}$ y 10^{-3} M).

Las medidas de movilidad electroforética (convertido a valores de potencial Zeta, (PZ), a través de la ecuación de Smoluchowski) y de diámetro aparente (Dapp) se realizaron en un equipo 90Plus/Bi-MAS (Brookhaven Instruments Co.), operado a $\lambda=635$ nm, con láser de estado sólido 15 mW, electrodos de Pd y ángulo de dispersión 90° . Las suspensiones de las muestras (1% w/w) fueron preparadas con 10^{-3} M KCl como electrolito soporte y sus pH equilibrados con agregado de gotas de soluciones de HCl ó KOH concentrados.

Resultados y discusión

Los análisis de DRX, de las muestras estudiadas (Fig. 1) indican un corrimiento del pico de reflexión de 0,74 y 0,42 nm para las muestras Cloi-30B y Cast-MB, respecto de las muestras correspondientes iniciales. Lo cual evidencia la inserción de los compuestos orgánicos (MB y 30B) en las intercapas de la correspondientes N-Mt.

Los valores de pH del IEP obtenidos por PD se indican en la tabla 2. Los valores obtenidos para las Mt iniciales coinciden con los obtenidos para otras Mt^{12,9, 15-18}. Los valores básicos del pH del IEP obtenidos para la organo-montmorillonita (Cloi-30B) y la Cast-MB, están generados por la presencia de

los grupos amino de las moléculas orgánicas intercambiadas no solo en la intercapa (fig. 1) sino también unidas electrostáticamente en la superficie externa. Corroborando este planteo, en trabajos previos¹⁹ se determinó por PZ el IEP del fungicida tiabendazol el cual dio un pH de 6.

El mayor porcentaje de superficie basal (90%) respecto al de los bordes (10%) en las montmorillonitas⁴, rige su carga eléctrica superficial determinada por movilidad electroforética (en valores de potencial Zeta), generando en todo el rango de pH

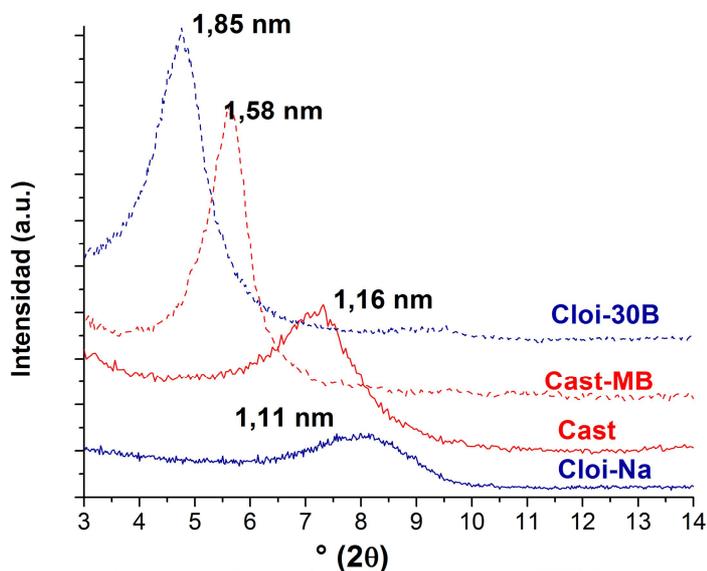


Figura 1. Espectros parciales de DRX de las muestras indicadas.

(Fig. 2) curvas planas y negativas con valores de movilidad electroforética cercanos a $-30 \text{ mV}^{9,11}$.

La determinación del IEP de las Mt, a través de medidas por PD (tabla 2) al igual que lo obtenido previamente para Mt homoiónicas^{9,18} evidencia la participación de todas las cargas eléctricas componentes de dichas partículas. En particular para las Mt homoiónicas^{9, 18} con Li, Na, K, Ca ó Al, se obtuvo, por medidas de PD, un rango de IEP con valores de pH entre 1,5 y 4,2, mientras que las curvas de movilidad electroforética no mostraron variaciones dentro del error de dicho método.

En las N-Mt, el aumento de la cantidad de AC presente, genera primero una neutralización de las cargas eléctricas negativas de las Mt iniciales y luego origina cargas positivas en la superficie externa, medibles por PZ y variables con el pH²⁰. Este comportamiento (de bloqueo o neutralización por azul de metileno de las cargas permanentes) permitió a Pecini y Avena¹⁰ determinar por PZ el IEP_{borde} obteniendo valores de pH entre 4 y 5,3.

En las N-Mt estudiadas las curvas PZ cruzan el valor cero de potencial zeta (IEP), en pH 3,4 y 7,9, para las muestras Cast-MB y Cloi-30B, respectivamente.

Mientras que los valores de IEP determinados por PD fueron de pH 6 y 11 (tabla 2) para estas mismas muestras (Cast-MB y Cloi-30B, respectivamente).

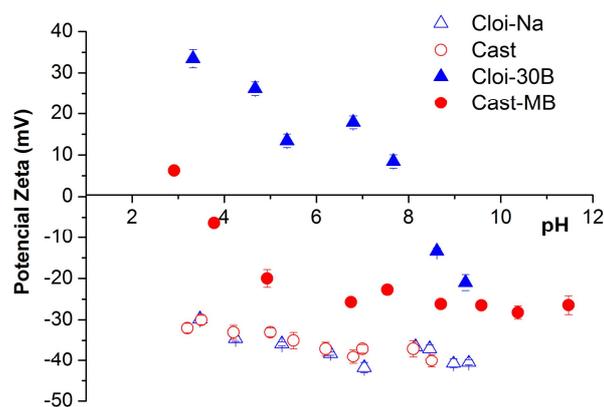


Figura 2. Curvas de potencial Zeta de las muestras indicadas

Tabla 2. Valores de pH de los IEP obtenidos por PD para las muestras indicadas.

muestra	PD-IEP (pH)
Cast	4,0
Cloi-Na	5,0
Cast-MB	6,0
Cloi-30MB	11,0

Las diferencias obtenidas entre los valores de IEP, determinados por PZ y por PD, de las muestras Cast-MB y Cloi-30B evidencian los distintos sitios generadores de cargas eléctricas determinados por cada método. Por el método de PZ se determinan solo las cargas eléctricas que provienen de la superficie externa, debido al bloqueo por los cationes orgánicos de los sitios de carga permanente, mientras que por el método de PD se determinan todos los sitios generadores de carga, confirmado por los distintos IEP obtenidos para las Mt homoiónicas^{9, 18}.

Conclusiones

La determinación y comparación del IEP de dos N-Mt (Cast-MB y Cloi-30B), por Potencial de Difusión (PD) y medidas de movilidad electroforética (PZ), permitió diferenciar los distintos tipos de sitios superficiales de carga que son determinadas por dichos métodos. Los sitios de carga provenientes de la superficie externa son mayoritarios y generan la movilidad electroforética de las partículas medidas por el PZ, mientras que en el caso del PD todos los sitios generadores de carga son

evaluados permitiendo determinar el valor correspondiente de IEP para las Mt, Mt homoiónicas (trabajos previos) y N-Mt.

Agradecimientos

Se agradece la financiación de FONARSEC FS Nano-008/2010 y del PICT/2014-0585. CFM y FMF son becarios del CONICET.

Referencias

1. Fowden L., Barrer R.M., Tinker P.B., Their Structure, Behaviour and Use, in: Clay Minerals, The Royal Society, London, 1984, pp. 212-240
2. Jasmund K., Lagaly G., Tonminerale und Tone, Steinkopf Verlag, Darmstadt. 1993.
3. Abend S., Bonnke N., Gutschner U., Lagaly G., Stabilization of emulsions by heterocoagulation of clay minerals and layered double hydroxides, Coll. Polym. Sci. 1998, 276.
4. Michot L., Villieras F., Developments in Clay Sci. Surface area and porosity, in: F. Bergaya, B. Theng, G. Lagaly (Eds.), Handbook of Clay Sci., Elsevier, Amsterdam, 2006, pp. 965-978
5. Botana A., Mollo M., Eisenberg P., Torres Sanchez R.M. Effect of modified montmorillonite on biodegradable PHB nanocomposites. Appl. Clay Sci. 2010, 47, 263-270.
6. Mukherjee K., Rivera J.J., Klibanov A.M. Practical Aspects of Hydrophobic Polycationic Bactericidal "Paints" Appl Biochem Biotechnol. 2008,151, 61–70.
7. Savas L., Hancer M. Montmorillonite reinforced polymer nanocomposite antibacterial film. Appl. Clay Sci. 2015, 108, 40-44.
8. Delgado A., Gonzalez-Caballero F., Bruque J.M. On the zeta potential and surface charge density of montmorillonite in aqueous electrolyte solutions, J. Colloids Interface Sci. 1986, 113, 203–211.
9. Fernández M., Alba M., Torres Sánchez R.M. Effects of thermal and mechanical treatments on montmorillonite homoionized with mono- and polyvalent cations: Insight into the surface and structural changes. Colloids and Surf. A, 2013, 423, 1-10.
10. Pecini E., Avena M.J. Measuring the isoelectric point of the edges of clay mineral particles: The case of montmorillonite. Langmuir. 2013, 29, 14926–14934.
11. Thomas F., Michot L. J., Vantelon D., Montargès E., Prélot B., Cruchaudet M., Delon J. F. Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. Colloids and Surf. A, 1999, 159, 351–358.
12. Lombardi B., Baschini M., Torres Sánchez R.M. Bentonite deposits of Northern Patagonia. Appl. Clay Sci. 2003, 22, 309–312.
13. Gamba M., Flores F.M., Madejova J., Torres Sánchez R.M. Comparison of Imazalil Removal onto Montmorillonite and Nanomontmorillonite and Adsorption Surface Sites Involved: An Approach for Agricultural Wastewater Treatment. Ind. Eng. Chem. Res. 2015, 54, 1529-1538.
14. Tschapek M., Torres Sánchez R.M., Wasowski, C. Handy methods for determining the isoelectric point of soils, Z. Pfla. Boden. 1989, 152, 73–76.
15. Tschapek M, Wasowski C, Falasca S. K-Montmorillonite: its electric double layer extension and point of zero charge by diffusion potential. Colloid Polym. Sci. 1991, 269, 1190-1195.
16. Torres Sánchez R.M., Volzone C., Curt E.M. Zero point of charge determination of homoionic montmorillonite by transport number method. Zeitschrift für Pfla. und Bodenk. 1992, 155, 77-80.
17. Volzone C., Torres Sánchez R.M. Thermal and mechanical effects on natural and activated smectite structure. Colloids and Surf. A 1993, 181, 211-216.
18. Torres Sánchez R.M. Mechanochemical effects on physicochemical parameters of homoionic smectite. Colloids and Surf. A, 1999, 127, 135-140.

19. Lombardi B., Torres Sanchez R.M., Eloy P., Genet M. Interaction of thiabendazole and benzimidazole with montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 2006,33, 59–65
20. Bianchi A., Fernández M., Pantanetti M., Viña R., Torriani I., Torres Sánchez R.M., Punte G. ODTMA + and HDTMA + organomontmorillonites characterization: New insight by WAXS, SAXS and surface charge. *Appl. Clay Sci.* 2013, 83–84, 280–285.