

Ag y Cu-MONTMORILLONITA PARA SU APLICACIÓN EN TRATAMIENTO DE AGUAS

J. Lamarra^a, M. Fernandez^a, J. Pascual Cosp^b y R.M. Torres Sánchez^a

^a Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, CIC-CONICET La Plata, Argentina; ^b Dep. Ing. Civil de Materiales y Fabricación. Escuelas de las Ing., Málaga, España.

rosats@cetmic.unlp.edu.ar

Introducción

La purificación de agua, debido a su bajo porcentaje disponible en el mundo (2,5%) (1), es un problema de capital importancia para la mejora de la calidad de vida. Al mismo tiempo, el crecimiento de la población mundial (1,2%/año) (2) origina para los próximos 20 años, una previsión de consumo del 200% de la actual. Es por todo ello, que en los últimos años, se han desarrollado diversos métodos con aplicación de materiales bactericidas orgánicos e inorgánicos para la purificación del agua.

Los materiales bactericidas inorgánicos tienen ventajas sobre los orgánicos utilizados tradicionalmente, como su estabilidad química, resistencia térmica, seguridad de uso, largo período de acción, etc. (3). En general, los materiales inorgánicos, se basan en el uso de iones metálicos que poseen dicha propiedad, como Ag^+ o Cu^{2+} , unidos a una matriz arcillosa a través de intercambio iónico (4).

Las arcillas, zeolitas (5) y aluminosilicatos sintéticos han sido utilizados como soporte de dichos iones, con buenos resultados (6). En particular, las arcillas montmorilloníticas (MMT) se destacan debido a su alta capacidad de intercambio catiónico, superficie y capacidad de absorción; además de su carga superficial negativa en un amplio rango de pH (7), inercia química (8), toxicidad nula y alta capacidad de intercambio catiónico (9).

La importancia del intercambio de los cationes (Ag y Cu) radica en sus propiedades bactericidas y fungicidas (3-6), las cuales son transmitidas al sistema Ag/MMT y/o Cu/MMT.

En el caso de la Ag, la propiedad bactericida se genera a través de catalisis de la reacción de oxidación de microorganismos, lo que conduce a la disrupción de la transferencia electrónica de los mismos (10). Esto es producto de la gran afinidad que tiene la Ag por los grupos tioles (S-H) de la superficie celular bacteriana, lo que provoca que estos cationes inhiban la transferencia de H^+ y de electrones, provocando la inhibición de la respiración celular (11). La Ag presenta una gran actividad bactericida, frente a *E. Coli* (3,13).

Por otro lado, la capacidad bactericida del Cu es mediante atracción electrostática con la superficie celular bacteriana, la cual se carga negativamente como consecuencia de la disociación de los grupos carboxílicos de las lipoproteínas (14). En particular, las nanopartículas de Cu muestran mayor efecto bactericida sobre *E. Coli* y *B. Subtilis* que las de Ag (15).

El objetivo de este trabajo es caracterizar sistemas formados por MMT de origen nacional modificadas con Ag(I) o Cu(II), determinando el grado de lixiviación de los metales en agua (límites legales en Argentina de Cu(II) o Ag(I) en solución deben ser menores a 1,0 y 0,05 mg/L respectivamente) para evaluar su posible utilización en tratamientos de remediación.

Materiales y métodos:

Se utilizó una montmorillonita de la Prov. De Río Negro (MMT). Las muestras intercambiadas (Ag-MMT) y (Cu-MMT) se obtuvieron suspendiendo fracciones de bentonita, con 0,1M de AgNO_3 y CuSO_4 , respectivamente. El exceso de sales fue removido con sucesivos lavados con agua destilada y centrifugado, hasta eliminación completa (determinada por test de Mohr). Las muestras intercambiadas mixtas (de Ag y Cu), se obtuvieron a partir de Ag-MMT la cual se suspendió en soluciones de CuSO_4 10^{-3}M (Ag/Cu 10^{-3} -MMT) y 10^{-2}M (Ag/Cu 10^{-2} -MMT).

Los valores de superficie total (S_w) se determinaron por adsorción de vapor de agua (17). Todas las muestras se caracterizaron por DRX en un equipo Philips PW 3710 con radiación $\text{CuK}\alpha$ y filtro de Ni, a 40Kv y 30 mA. Los espectros de infrarrojo (IR) se realizaron sobre las muestras, en pastillas de KBr, en un equipo Perkin Elmer Inc. Las curvas de potencial zeta se realizaron en suspensiones (1%) de KCl 10^{-3}M en un equipo Brookhaven 90 Plus. Los espectros de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) se recopilaron mediante un equipo Physical Electronics PHI 5700 con radiación no monocromática $\text{MgK}\alpha$ (300W, 15 kV, 1253,6 eV), en muestras preparadas en forma de pastillas y un vacío 10^{-7} Pa. Durante el procesamiento de los datos los valores de energía de enlace se refirieron al pico de C 1s (284,8 eV) de la capa de contaminación, corrigiendo el efecto de carga (18). Se utilizó para la adquisición y análisis de datos el software PHI ACCESS ESCA-V6.0 F. Se utilizó un tiempo de adquisición de 10 min para examinar C1s, Ag3d y Cu2p con el fin de minimizar la foto-reducción (18). Los factores de sensibilidad de los elementos estudiados fueron provisto en la base de datos del equipo.

Para realizar el análisis de desorción se mantuvieron en agitación durante 48 hs las suspensiones de las muestras, en agua de río "artificial" (19) o agua desionizada. Luego se separó el sobrenadante por centrifugación (20000 rpm durante 20 min) y se analizó el contenido de metales por absorción atómica. El agua de río se simuló agregando a agua destilada: Ca^{+2} , 15,0 mg/l, Mg^{+2} , 4,1 mg/l, Na^+ , 6,3 mg/l y K^+ , 2,3 mg/l (19).

Resultados y Discusión

Los valores de S_w para las muestras Cu-MMT y Ag-MMT (236 y 677 m^2/g , respectivamente) mostraron una disminución en la primera y un aumento, en la segunda respecto a la muestra MMT (573 m^2/g). Para las muestras Ag/Cu 10^{-3} -MMT y Ag/Cu 10^{-2} -MMT (260 y 253 m^2/g , respectivamente) los valores de S_w fueron cercanos al obtenido para Cu-MMT. Estos resultados evidenciaron la formación de complejos diferentes entre ambos cationes y la superficie de la montmorillonita, indicado previamente por otras metodologías (20-22). Siendo la disposición del catión Cu en la superficie externa e interna (intercapa) de la MMT de complejo de esfera interna (20-21) y para la Ag de esfera externa (22).

La inserción de los cationes de Ag y Cu en la intercapa de la MMT se evidencia por un aumento en las distancias interplanares de la familia de planos (001), determinada por DRX. Las distancias interplanares resultaron ser 14,74 Å y 14,33 Å para Cu-MMT y Ag-MMT respectivamente, mientras que para MMT fue de 13,42 Å. Esta variación de tamaño de intercapa refleja la retención de moléculas de agua en diferente proporción para cada catión en la intercapa (22), asignándose el valor cercano 15 Å a la formación de bicapas de agua (23). Las muestras Ag/Cu 10^{-3} -MMT y Ag/Cu 10^{-2} -MMT generaron valores de $d(001)$ de 14,68 y 14,40 Å, respectivamente, intermedios a los hallados para las muestras Ag-MMT y Cu-MMT.

Los análisis químicos de las muestras evidenciaron una retención de metales coherente con las concentraciones utilizadas en los intercambios catiónicos, en particular la concentración de Cu retenido en Cu-MMT fue similar a la obtenida por Hu et al.(20).

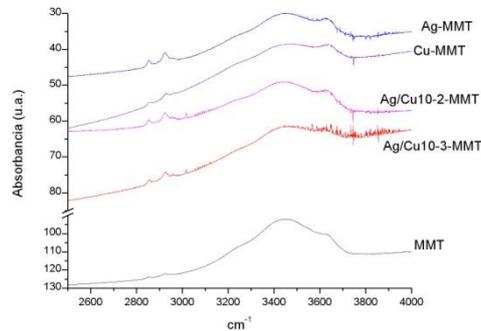


Figura 1: espectros parciales de IR de las muestras indicadas.

La sección del espectro de IR (2500-4000 cm^{-1}) (fig. 1) mostró cambios en las bandas de absorción de estiramiento de los OH (3100-3700 cm^{-1}) de todas las muestras con metales respecto a las obtenidas en la muestra MMT. En particular, la disminución observada en la región de estiramiento en las muestras intercambiadas con Cu se debe a que dicho catión coordina menos moléculas de agua que el catión Na existente en la MMT (24), lo cual podría también indicarse para la muestra intercambiada con Ag.

La modificación de la carga de la superficie externa de la arcilla por el distinto contenido en cationes metálicos, se evidenció mediante mediciones de potencial zeta en función del pH (25). Las curvas de potencial zeta, en todo el rango de pH estudiado (pH= 3-7), mostraron valores más negativos, para las muestras intercambiadas con los metales (Ag y Cu, potencial Zeta =-45 mV) que los obtenidos para MMT (-30 mV), mientras que las muestras con ambos metales (Ag/Cu10⁻³-MMT y Ag/Cu10⁻²-MMT) generaron valores intermedios entre las primeras y la muestra MMT. La formación de óxidos de ambos cationes en la superficie de la MMT y/o participando como mezcla mecánica con la MMT, conduciría a una disminución en la carga negativa, ya que la determinación del punto isoeléctrico (IEP) de AgO indicó un valor de pH 8,5 y el CuO presenta un IEP a pH 9,5 (26). En consecuencia en el rango de pH estudiado ambos óxidos presentan carga superficial positiva, lo cual generaría una disminución de la carga negativa total (MMT o MMT+ óxidos). Estos resultados sugieren, que los cationes Ag y Cu además de intercambiarse con los cationes iniciales en la intercapa, lo que no genera cambios en la carga eléctrica superficial de la MMT (21), se reducen en la superficie y/o intercapa dejando expuestas cargas negativas superficiales que están originalmente compensadas por los cationes (Na y Ca) naturales.

En la tabla 1 se expresan los resultados del análisis de XPS para las distintas muestras, indicados como concentraciones atómicas corregidas por los factores de sensibilidad de cada elemento.

En las muestras Ag-MMT y Cu-MMT se pone en evidencia la incorporación de Ag y Cu, respectivamente en la arcilla con porcentajes atómicos de 0,79 y 0,67 respectivamente. Los intercambios de Ag y Cu, afectaron de distinta manera la presencia de Na y Ca en la muestra MMT siguiendo la regla de Schulze- Hardy (28).

La presencia de Ag desplaza en mayor proporción al Na inicial de la intercapa, mientras que el Cu desplaza completamente al catión divalente Ca y en menor medida al Na. En las muestras mixtas (Ag/Cu(10^{-3})-MMT y Ag/Cu(10^{-2})-MMT) el desplazamiento inicial del Na por la Ag, es aumentado por la presencia posterior del Cu que a su vez también desplaza a la Ag inicialmente insertada en la intercapa (0,79), sin lograr desplazar completamente al Ca inicial de la MMT. Este mayor desplazamiento de los cationes Na y Ca, por la inserción de Ag y Cu, al generar un aumento de las cargas negativas en las muestras Ag/Cu-MMT sustituidas explica en parte el mayor potencial zeta negativo encontrado precedentemente.

Tabla 1: Porcentajes atómicos corregidas por el factor RSF
*Valores obtenidos por análisis químico en bulk (27)

muestra	Na 1s	Ca 2p	Ag 3d	Cu 2p
*MMT	3,35	1,08		
Ag-MMT	0,62	0,37	0,79	
Cu-MMT	1,04			0,67
Ag/Cu(10^{-3})-MMT	0,43	0,31	0,14	0,27
Ag/Cu(10^{-2})-MMT	0,09	0,17	0,07	0,46

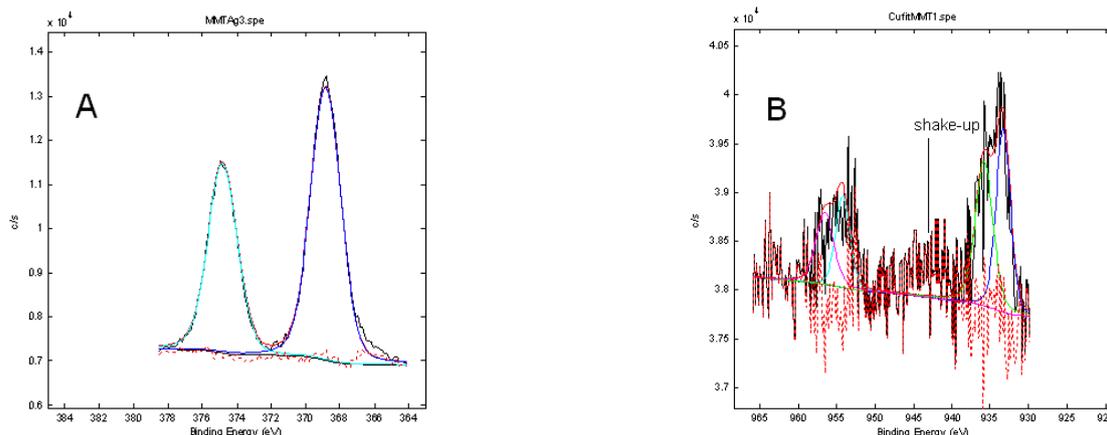


Figura 2: Espectro de XPS de la muestra: (A) Ag-MMT para el pico Ag 3d y (B) Cu-MMT para el pico Cu 2p.

El pico de Ag 3d es un doblete (Fig 2 A) a valores de energía de unión en 368,75 y 374,75 eV (28). Los picos que constituyen el doblete de la Ag 3d, pueden ser descompuestos en dos (6) permitiendo así la evaluación del contenido en catión Ag^+ , proveniente de Ag_2O ó Ag_2O (368,0 y 374 eV) y en Ag^0 (368,4 y 374,9 eV)(28-30). En la muestra Ag-MMT la relación Ag^+/Ag^0 fue de aproximadamente 0,50. La muestra de Cu-MMT, evidenció un pico Cu 2p a 933,30 eV asignado a CuO (31), además de un shake-up característico de Cu^+ entre 940 y 945 eV, el cual pudo ser generado por reducción durante el análisis.

Para las muestras mixtas (figuras no mostradas), en el caso de la muestra Ag/Cu ($10^{-2}M$)-MMT, se evidenció la banda del Cu con shake-up característico del Cu^+ , mientras que en la muestra Ag/Cu ($10^{-3}M$)-MMT se observaron los dobletes de la Ag 3d que en la muestra Ag-MMT.

Los cambios de estado de oxidación del Cu y Ag en la superficie de la MMT, encontrados por XPS apoyan la variación de carga eléctrica superficial determinada

por las curvas de potencial zeta, junto con la determinación de nanopartículas de Ag^0 superficiales determinada en trabajos previos (10, 32).

El análisis de desorción para las todas las muestras suspendidas en agua de río (19) o en agua desionizada (tabla 2) no mostró diferencias significativas en la concentración de cationes para cada muestra en ambas suspensiones. La menor desorción de Cu respecto de Ag, se asigna a la formación de complejo de esfera interna por el primero con la superficie de la MMT, lo cual genera una unión más fuerte y consecuentemente más difícil de romper por lixiviado en agua.

Tabla 2: análisis de Ag y Cu en los sobrenadantes de lixiviado de las muestras con agua de río o agua desionizada (incertidumbre $\pm 0,01\text{ppm}$).

Muestra	agua de río		Agua desionizada	
	Ag(ppm)	Cu(ppm)	Ag(ppm)	Cu(ppm)
Blanco	0	0,05	0	0,06
Ag-MMT	104	-	101	-
Cu-MMT	-	1	-	5
Ag/Cu(10^{-3} M)-MMT	49	6	50	6
Ag/Cu(10^{-2} M)-MMT	14	5	19	9

Conclusiones:

Los variación de los valores de superficie externa de las muestras con Ag y o Cu respecto a la muestra original, fueron coherentes con los cambios del espaciado $d(001)$ de DRX, indicando que en gran parte la adsorción de agua se realiza en la superficie de la intercapa. Los espectros de IR evidenciaron una variación en la zona de flexión de O-H y de estiramiento producto del desplazamiento del ión Na por el Cu y/o Ag. Los cambios en la carga eléctrica superficial de las muestras, indicaron adsorción de Ag^0 , Cu^0 o Cu(I) en la superficie externa de MMT. Los análisis de XPS indicaron la incorporación de Ag^0 con la presencia simultánea de AgO o CuO y un mayor desplazamiento de la Ag con el aumento de Cu en las muestras mixtas.

El análisis de desorción de Ag y Cu, indico una mayor liberación de Ag respecto al Cu, en todas las muestras y donde la presencia de otros electrolitos en el agua de río utilizada, parecería no generar cambios en la liberación de Ag o Cu.

Palabras clave: Montmorillonita, plata cobre, agua

Referencias:

- 1-UNESCO *water for people, water for life*, Executive Summary of the UN World, Water Development Report, Paris, France, 2003.
- 2-Erviti Diaz B., Segura Cisneros T. *Estudios de población*, Centro de estudios demográficos, Universidad de La Habana, 2000.
- 3-Ohashi F., Oya A., Duclaux L., Beguin F. *Structural model calculation of antimicrobial and antifungal agents derived from clay minerals*. Appl. Clay Sci. 12 (1998) 435–445.
- 4-Guerra R., Lima E., Viniegra M., Guzmán A., Lara V., *Growth of Escherichia coli and Salmonella typhi inhibited by fractal Ag nanoparticles supported on zeolites*, Micropor. and Mesopor. Mater. 147 (2012) 267–273.
- 5-Top A., Semra U. *Silver, zinc, and copper exchange in a Na-clinoptilolite and resulting effect on antibacterial activity*. Appl. Clay Sci. 27 (2004) 13–19.
- 6-Magaña S., Quintana P., Aguilar D., Toledo J., Angeles-Chavez C., Cortes M., Leon L., Freile-Pelegrin Y., Lopez T., Torres Sánchez R.M. *Antibacterial activity of montmorillonites modified with silver*. J. Molec. Catal. A: 281 (2008) 192–199.

- 7-Avena M., De Pauli C. *Proton Adsorption and Electrokinetics of an Argentinean Montmorillonite*. J. Coll. Interf. Sci. 202 (1998) 195–204.
- 8-Carretero M. Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review, Appl. Clay Sci., 21 (2002) 155–163,
- 9-Viseras C., Aguzzi C., Cerezo P., Lopez-Galindo P Use of clays as drug delivery systems: Possibilities and limitations., Appl. Clay Sci. 36 (2007) 37–50,
- 10-Davies R., Etris S. *The development and functions of silver in water purification and disease control*. Catal. Today 36 (1997) 107–114.
- 11-Valaskova M., Mamulova K., Seidlerova J., Capkova P., Pazdziora E., Matejova K., Hermanek M., Klemm V., Rafaja D. *Preparation and charac. of antibacterial Ag/vermiculites and Ag/MMT*. Geochim. et Cosmochim. Acta 74 (2010) 6287–6300.
- 13 Miyoshi H., Ohno H., Sakai K., Okamura N., Kourai H. Characterization and photochemical and antibacterial properties of highly stable silver nanoparticles prepared on montmorillonite clay in n-hexanol. J. Coll. Interf. Sci. 345 (2010) 433–441.
- 14-Poortinga A., Bos R., Norde W., Busscher H. Electric double layer interactions in bacterial adhesion to surfaces, Surf. Sci. Reports 47 (2002) 1-32.
- 15-Jayesh P. In: Strain specificity in antimicrobial activity of Ag and Cu nanoparticles. Centre for Environ. Sci. and Eng., Indian Inst. Technology Bombay, 2008, India.
- 16-Ley 19587. *Ley de Higiene y seguridad en el trabajo*, Bs. Aires 21/04/1972.
- 17-Torres Sánchez R.M., Falasca S. *Specific surface and surface charges of some Argentinian soils*. Z. Pflanz. Boden. 160 (1997) 223-226.
- 18-Moulder J., Stickle W., Sobol P., Bomben K., Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS data, Perkin Elmer, Eden Prairie, MN, 1992,
- 19-Webber H., Thurman H, *Marine biology*, 2nd edition, (1991),
- 20-Hu C., Xia M., *Adsorption and antibacterial effect of copper-exchanged montmorillonite on Escherichia coli*. Appl. Clay Sci. 311 (2006) 180-184.
- 21-Fang, P, Cai, P, Li, H, Wu, W, Liang, X, Rong, W, Chen, Q, Huang, *Microcalorimetric and potentiometric titration studies on the adsorption of copper by P putida and B.thuringiensis and their composites with minerals*. J. Hazard. Mater. 181 (2010) 1031-1038.
- 22-Torres Sánchez R.M., Cosp J., Fernández M.A., Lamarra J. *Caracterización de metales soportados sobre montmorillonita* VI congreso de la SIFyQA, 25-29 de Abril del 2011.
- 23-Bérend I., Cases J., François M., Uriot J., Michot L., Maison A., Thomas F., *Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite: part 2*, Clays and Clay Min. 43 (1995) 324-336.
- 24-Klopprogge J., Mahmutagic E., Frost L. *Mid-IR and infrared emission spectroscopy of Cu-exchanged montmorillonite*. J. Coll. Interf. Sci. 296 (2006) 640–646.
- 25-Thomas F., Michot L., Vantelon D., Montarges E., Prelot B., Cruchaudet M., Delon F., *Layer charge and electrophoretic mobility of smectites*. Coll. and Surf., 159 (1999) 351–358.
- 26- Parks. G.A. Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals. IEP and ZPC. Adv. Chem. Ser. 67 (1967) 121-160.
- 27-Magnoli P., Tallone P., Rosa C., Dalcero A., Chiacchiera S., Torres Sanchez R.M. *Commercial bentonites as detoxifier of broiler feed contaminated with aflatoxin*, Appl. Clay Sci. 40 (2008) 63–71.
- 28- *XPS and Auger Handbook*, Thermo VG-Scientific, Doc. 600001 issue 2, 2003,
- 29- Swartzen-Allen L., Matijevic E. *Colloid and surface properties of clays suspensión part III*. J. Coll. Interf. Sci. 56 (1997) 159-167.
- 30-Wertheim G., Wernick J., Hufner S. *XPS core line asymetries in metals*, 17, N°4, (1975) 417-422.
- 31-Wagner C., Moulder J., Davis L., Riggs W, *Perking-Elmer Corporation, Physical Electronics Division*.
- 32- Xu G., Qiao G., Qiu X., Chen X. Preparation and Characterization of Nano-silver Loaded Montmorillonite with Strong Antibacterial Activity and Slow Release Property. J. Mater. Sci. Technol. 27 (2011) 685-690.