

Tres métodos de síntesis de Organo-arcillas y su caracterización

F. Yarza^a, R.M. Torres Sánchez^a

^a CETMIC CIC-CONICET La Plata, Argentina. rosats@cetmic.unlp.edu.ar

Resumen

La optimización en el diseño y desarrollo de nuevos materiales, mediante alternativas que minimicen el impacto ambiental, es uno de los objetivos de la química verde. Dentro de este marco y para reducir el uso de agua y energía, la síntesis de organo-arcillas (O-Mt) para su amplia aplicación tecnológica, se ha evaluado previamente con el uso de microondas, como tratamiento térmico¹. En particular, las O-Mt, generadas a partir surfactantes con características bactericidas, como el Cloruro de Cetilpiridinio (CP), permitirían la transferencia de su capacidad al soporte (Mt) con importantes posibilidades de aplicación en la producción de productos para el área de la sanidad.

En este trabajo se sintetizaron organo-arcillas a través tres métodos, en *batch*: de manera clásica, con reducción del volumen de agua y en un *molino FRITSCH*. Los productos obtenidos con los tres métodos se caracterizaron por DRX y medidas de potencial Zeta

El análisis por DRX indicó un mismo ensanchamiento del espaciado basal de 0,30 nm respecto a la Mt inicial², en las O-Mt50 obtenidas por los tres métodos. Mientras que para las O-Mt110 el d001 indicó valores de 1,88, 1,90 y 1,97 nm para los productos obtenidos por: método clásico, molino FRITSCH y Batch modificado, respectivamente.

Las medidas de potencial Zeta, en el rango de pH evaluado, reflejaron una carga eléctrica superficial negativa similar para las tres O-Mt50, con valores entre -20 a -35 mV. Mientras que en las O-Mt110 se observó una carga superficial positiva, con valores entre 40 y 5 mV, para las muestras obtenidas por el método batch y molino FRITSCH, y en el caso de la O-Mt110 obtenida por el método modificado generó valores de potencial Zeta mayores, en 10 mV en todo el rango de pH estudiado.

Los resultados obtenidos muestran que el método batch modificado, permite una mayor inserción del surfactante en la intercapa y/o en la superficie externa. Además de reducir el volumen de agua y tiempo de agitación utilizados; con el consecuente consumo de menor energía lo que lo hace el método más amigable ambientalmente.

Introducción

La nanotecnología es también conocida como la Segunda Revolución Industrial, debido a las numerosas aplicaciones que tiene en todos los campos de la ciencia y la tecnología. Las industrias alimenticias y medicinales, entre otras, se han focalizado en los desarrollos nanotecnológicos su búsqueda para mejorar e innovar sus productos y así expandir dichos mercados. La obtención de nuevos materiales compuestos (nanocompuestos) con mejoras en algunas propiedades, es un ejemplo de estos desarrollos, por ej. organo-arcillas (OMt) agregadas en plásticos con mejora de propiedades mecánicas, difusivas (barrera de pasaje de gases) y bactericidas³.

La capacidad bactericida de los compuestos de Ag, como nano partículas^{4, 5} o Ag soportada en Montmorillonita (Mt-Ag)⁶ permitió transferir dicha capacidad mediante la inserción de OMt-Ag en polietileno de baja densidad (LDPE)⁷. Donde la presencia

del amonio cuaternario en la OMT, la habilita a integrarse en el LDPE⁸ y la Ag le transfiere su capacidad bactericida.

En particular, el Cloruro de Cetilpiridinio (CP) es un desinfectante muy utilizado en aplicaciones bactericidas y para control de crecimiento microbiano, en medicina. La obtención de OMT-con CP en una Mt de origen Turco (Mt-T) se realizó en trabajos previos, y su capacidad bactericida se comprobó frente a *Staphylococcus aureus*⁹. Posteriormente la comparación del comportamiento de la Mt-T respecto a una Montmorillonita de origen Argentino (Mt-A) frente al CP, evidenció una mayor afinidad a nivel superficial de esta última muestra¹⁰.

La obtención de OMT, mediante molienda en húmedo, ha evidenciado que el uso del molino de bolas aporta mayor energía superficial mejorando el posterior ingreso de compuestos orgánicos¹¹. En particular, el molino planetario FRITSCH, utiliza golpes de alta energía entre los elementos de molienda, permitiendo así reducir tiempos de síntesis y volúmenes de agua.

En este trabajo se sintetizaron OMT intercambiadas con CP en *batch*: de manera clásica¹⁰, con modificación del volumen de agua y en un *molino FRITSCH*, para evaluar el método de síntesis más conveniente para su utilización tecnológica. Los métodos estudiados se diferencian en tiempos de síntesis, cantidad de energía y de agua utilizada. Los productos obtenidos con todos los métodos se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) y medidas de potencial Zeta, para identificar los cambios en las propiedades superficiales y de carga eléctrica generados por ellos.

Materiales y métodos

La Mt utilizada en este trabajo proviene de Río Negro, Argentina (Mt-A), fue proporcionada por Castiglioni Pes y Cía. Su fórmula estructural es $[(\text{Si}_{3.89}\text{Al}_{0.11})(\text{Al}_{1.43}\text{Fe}^{3+}_{0.28}\text{Mg}_{0.30})\text{O}_{10}(\text{OH})_2](\text{Na}_{2.49}\text{Ca}_{0.77}\text{K}_{0.22})$ ¹², presenta área de superficie específica (SSA)=34,0 m²/g, área total de superficie específica (TSSA)=621 m²/g, capacidad de intercambio catiónico (CIC)=0,825 mmol/g de arcilla, conteniendo Na-montmorillonita (> 99%), con cuarzo y feldespato como fases menores.¹³

El Cloruro de Cetilpiridinio monohidrato (CP) (PM = 358,01 g/ mol) de Sigma Aldrich, con una pureza de 96% y concentración micelar crítica (CMC) 1,03 mM¹⁴.

Los intercambios con CP se realizaron al 50 y 110 % de la CIC, denominándose los productos O-Mt50 y O-Mt110, respectivamente.

Se estudiaron tres métodos, dos en *batch* y el tercero en un *molino FRITSCH*. El método en *batch*, consiste en la suspensión de arcilla en agua con el CP en agitación a temperatura ambiente. **Batch clásico**, es una agitación durante 24 hs, utilizando una relación de 100 mL de agua/gr de arcilla. En el método **batch modificado**, la suspensión se realizó con relación de 15 mL de agua/gr de arcilla y 10 min de agitación. En el método con el **molino FRITSCH** se empleó la misma relación agua/arcilla indicada en el método *batch modificado*, ω : 1000 rpm, 165 bolas de zirconia de 5 mm y un tiempo de 10 min de molienda. En todos los casos los productos se lavaron tres veces con agua (destilada y desionizada), los sólidos se separaron por centrifugación (15.000 rpm), se secaron a 80 °C y se molieron manualmente en un mortero de ágata, para su posterior caracterización.

Los productos obtenidos se caracterizaron por DRX y medidas de potencial Zeta. Los espectros de DRX se obtuvieron a partir de muestras de polvo, utilizando un equipo Bruker, desde 3 a 10°(2 θ), con condiciones de trabajo: 40 kV y 35 mA, Cu radiación K α , filtro de Ni, con un ancho de paso de 0,02°, y 1,0 s/paso. Las medidas de potencial zeta se determinaron utilizando un zetameter Brookhaven 90Plus/Bi-

MAS, en suspensiones de 40 mg/mL, en KCl 10^{-3} M utilizado como electrolito inerte, y tratadas con ultrasonidos (10 min). Para generar las curvas de Potencial Zeta vs pH, el pH de la suspensión se ajustó mediante adición de gotas de HCl o KOH concentradas, seguido de agitación magnética hasta alcanzar el pH de equilibrio (10 min).

Resultados y discusión

El análisis por DRX indicó un mismo ensanchamiento del espaciado basal de 0,30 nm respecto a la Mt inicial 1,12 nm², en las O-Mt50 obtenidas por los tres métodos (figura 1, la superposición de las muestras obtenidas por el método batch clásico y batch modificado, no permite su identificación), este ensanchamiento expone un arreglo en monocapa del surfactante. Mientras que para las O-Mt110 el valor de d001 correspondió a: 1,88; 1,90 y 1,97 nm para los productos obtenidos por: método clásico, molino FRITSCH y Batch modificado, respectivamente. Estos ensanchamientos del espacio basal, en estos productos de 0,76, 0,78 y 0,85 nm indican un posible arreglo de bicapa para el primer caso y pseudo tricapa para los dos últimos, respectivamente¹⁵.

Las medidas de potencial Zeta, en el rango de pH entre 2,5 a 12, reflejaron una carga eléctrica superficial negativa similar para las tres O-Mt50 obtenidas por los distintos métodos, con valores comprendidos entre -20 y -35 mV (figura 2). Debido a que la Mt inicial tiene un potencial Zeta independiente a la variación de pH y negativo, de alrededor de -30 a -40 mV en todo el intervalo de pH evaluado¹³, los valores obtenidos para las distintas O-Mt50 indican una disminución de la carga superficial externa originada por la interacción del CP con la Mt. Mientras que en las muestras O-Mt110 se observó la reversión de carga eléctrica superficial a valores positivos, en el mismo rango de pH (valores entre 5 y 50 mV), siendo la muestra O-Mt110 obtenida por el método modificado la que evidenció los mayores valores de potencial Zeta entre los productos obtenidos por en el

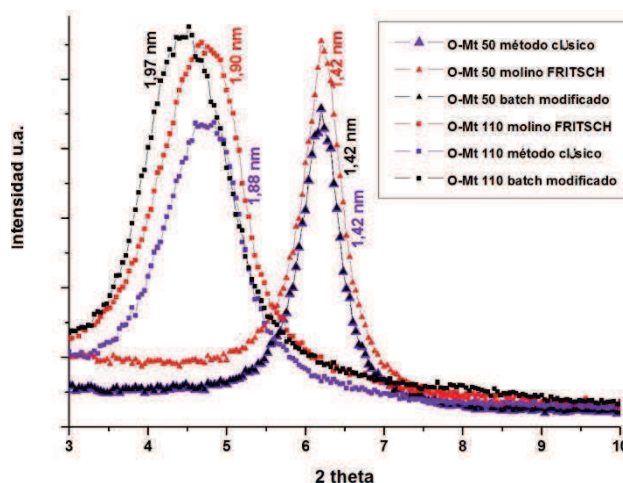


Figura 1. Difractogramas de DRX de las O-Mt 50 y las O-Mt 110 indicadas.

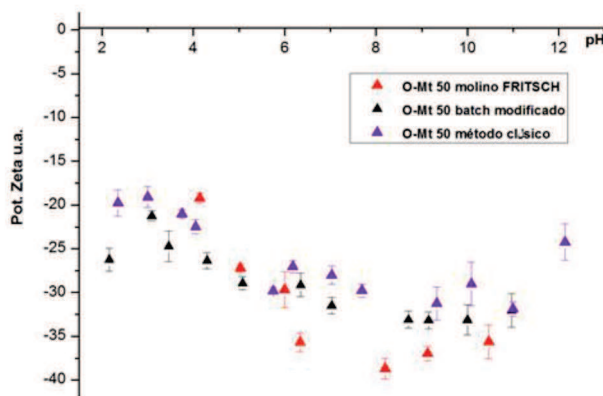


Figura 2. Valores de Potencial Zeta de las O-Mt 50 indicadas.

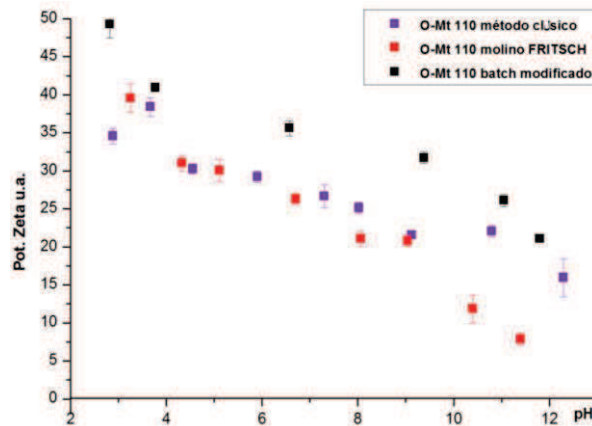


Figura 3. Valores de Potencial Zeta de las O-Mt 110 indicadas.

rango de pH estudiado (figura 3).

Conclusiones

Los resultados muestran que los productos obtenidos por los tres métodos evaluados con intercambios de 50 % de la CIC tienen características similares superficiales y de carga eléctrica, originadas por la inserción del CP en la intercapa de la Mt con similares valores de espaciado interlaminaar y cargas eléctricas de la superficie externa.

Por otro lado en las muestras O-Mt110, se observan diferencias más significativas entre las muestras obtenidas por los tres métodos. Por DRX se observó el mayor aumento del espaciado interlaminaar para la muestra obtenida por el método batch modificado, la cual también evidenció una mayor reversión de carga eléctrica respecto a la Mt natural respecto a los productos obtenidos por los otros dos métodos. Este método permite una mayor inserción del surfactante en la intercapa y/o en la superficie externa con un menor consumo de agua (85 % menos) y de energía que el método clásico. Todo ello genera un mejor aprovechamiento y economía de los recursos para la producción de este tipo de materiales.

Agradecimientos

Las autoras reconocen el apoyo financiero del PICT2014/585. F. Yarza agradece la beca doctoral de CONICET.

Referencias

- ¹ Türker S., Yarza F., Torres Sanchez R.M., Yapar S. Surface and Interface properties of Benzethonium Chloride-Montmorillonite, *Coll. and Surf. A*. 520 (2017) 817–825.
- ² Yarza F., Torres Sánchez R.M. Organo-montmorillonita con cloruro de cetilpiridinio: sitios superficiales involucrados. En: XIII JATRAMI. Mendoza, 2016. ISBN: 978987-575-147-7.
- ³ Silvestre C., Duraccio D., Cimmino S. Food packaging based on polymer nanomaterials. *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 1776-1782.
- ⁴ Shameli K., Ahmad M., Zargar M., et al. Synthesis of silver nanoparticles in montmorillonite and their antibacterial behavior. *Int J Nanomedicine*. 6 (2011) 581-590.
- ⁵ Costa C., Conte A., Buonocore G., Del Nobile M. Antimicrobial silver-montmorillonite nanoparticles to prolong the shelf life of fresh fruit salad. *Int J Food Microbiol.* 148(3) (2011)164-167.
- ⁶ Magaña P., Quintana P., Aguilar D., et al. Antibacterial activity of montmorillonites modified with silver. *J. Mol. Catal.* 281 (2008) 192-199.
- ⁷ España-Sánchez L., Avila C., Padilla F., et al. Enhanced Antibacterial Activity of Melt Processed Poly (propylene) Ag and Cu Nanocomposites by Argon Plasma Treatment. *Plasma Process. Polym.* 11 (2014) 353-365.
- ⁸ Paul A., Kaverina E., Vasiliev E. Synthesis of silver/polymer nanocomposites by surface coating using carbodiimide method. *Coll. and Surf. A*: 482 (2015) 44-49.
- ⁹ Özdemir G., Yapar S., Limoncu M. Preparation of CP-Mt for antibacterial applications. *Appl. Clay Sci.* 72 (2013) 201-205.
- ¹⁰ Yarza F., Fernández Solarte A. M., Yapar S., Özdemir G. y Torres Sánchez R.M.. Caracterización y comparación de la adsorción de cloruro de cetilpiridinio en dos Montmorillonitas. En: Enfoques interdisciplinarios para la sustentabilidad del ambiente. Buenos Aires, 2015. ISBN: 978-987-46096-1-8, 431-436.
- ¹¹ Wang L., Chen Z., Wang X., Yan S., Wang J., Fan Y. Preparations of organo-vermiculite with large interlayer space by hot solution and ball milling methods: A comparative study, *Appl. Clay Sci.* 51 (2011) 151–157.

¹² Magnoli A., Tallone L., et al. Commercial bentonites as detoxifier of broiler feed contaminated with aflatoxin, *Appl. Clay Sci.* 40 (2008) 63-71.

¹³ Gamba M., Flores F.M., Madejová 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.* 54 (2015) 1529-1538.

¹⁴ Sheikh M., Khanam A.J., Matto H., Din K. Comparative Study of the Micellar and Antimicrob. Act. of Gemini-Conv. Surfactants in Pure and Mixed Micelles *J Surfact. Deterg.* 16 (2013) 503-508.

¹⁵ Bianchi A., Fernández M., Pantanetti M., Viña R., Torriani I., Torres Sánchez R.M., Punte G. ODTMA+ and HDTMA+ organo-montmorillonites characterization: New insight by WAXS, SAXS and surface charge. *Appl. Clay Sci.* 2013, 83, 280–285.