



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN QUÍMICA

Preparación y caracterización de partículas de magnetita soportadas sobre láminas de montmorillonita. Uso en la remoción de aniones y cationes de interés ambiental

Pecini Eliana Melisa

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2018

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Instituto de Química del Sur (INQUISUR) dependiente del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y del Departamento de Química de la Universidad Nacional del Sur durante el período comprendido entre el 19 de Junio de 2012 y el 06 de diciembre de 2018, bajo la dirección de Dr. Marcelo Javier Avena, Profesor Titular de la Universidad del Sur e Investigador Principal de CONICET.

Lic. Pecini Eliana Melisa



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/..../..... , mereciendo la calificación de(.....)

RESUMEN

Entre las diferentes tecnologías que existen para eliminar contaminantes del agua, la adsorción se presenta como uno de los métodos más eficientes, económicos y fáciles de desarrollar técnicamente. Sin embargo, después de llevar a cabo la adsorción, los adsorbentes son difíciles de separar de la solución utilizando técnicas de separación tradicionales. En los últimos años, los adsorbentes magnéticos han surgido como una nueva generación de materiales para la descontaminación ambiental. Este método de separación simplemente implica la aplicación de un campo magnético externo que puede ser generado por diferentes fuentes (por ejemplo, imanes permanentes, corrientes alternas, etc.) para extraer el adsorbente.

En este trabajo de tesis se propone un nuevo material adsorbente de fácil recuperación formado por nanopartículas de magnetita y montmorillonita para su posterior uso en la remoción de cationes y aniones de interés ambiental, utilizando al azul de metileno como representante de un contaminante catiónico y orgánico, y al arsénico (arseniato y sus especies protonadas en medio acuoso) como representante de contaminantes aniónicos e inorgánicos.

A continuación se presenta un estudio sistemático de las propiedades de cada uno de los sólidos, comenzando por una caracterización general de las fases cristalinas y sus partículas, siguiendo por las propiedades reactivas de las superficies y culminando con la evaluación de las capacidades de adsorción frente a sustancias contaminantes. En cuanto a la reactividad superficial cabe mencionar que se evalúa con detenimiento la reactividad de los grupos superficiales en cada sólido, sus propiedades de protonación-desprotonación, de complejación superficial y de desarrollo de cargas eléctricas estructurales y superficiales en diferentes planos o caras cristalinas. Además se desarrolla un método sencillo para cuantificar la velocidad de captación de partículas magnéticas por campos magnéticos.

Los resultados muestran que la montmorillonita posee una gran capacidad para captar el azul de metileno y una nula capacidad para adsorber al As(V). Por el contrario, la magnetita y otras nanopartículas magnéticas como las ferritas de níquel resultaron ser muy buenas adsorbentes de As(V) y muy malas adsorbentes de azul de metileno. Las mezclas magnetita-montmorillonita se comportaron como heteroagregados frente a campos eléctricos y campos magnéticos aplicados. Sin embargo, en estudios de adsorción, cada sólido adsorbió de manera independiente

las sustancia por la que tiene alta afinidad. Estas conclusiones están demostradas por un conjunto muy variado de estudios por medio de espectroscopías, difracción, microscopías, adsorción de gases, isothermas de adsorción, moviidades electroforéticas, etc., en diversas condiciones experimentales.

Por último, la comprensión de los procesos básicos de adsorción aportó una base sólida para entender cómo se comportan los sistemas estudiados y porqué lo hacen de esa manera, tanto en sistemas puros como en mezclas magnetita-montmorillonita. Tal entendimiento permite ahora predecir el comportamiento del sistema en muy variadas condiciones de trabajo y sintonizar sus propiedades para que adsorba el contaminante deseado en las cantidades requeridas.

ABSTRACT

Among the different existing technologies to remove pollutants contaminants from water, adsorption has become one of the most efficient, economical and less difficult to carry out technically. In spite of this, after adsorption took place, the adsorbents are usually difficult to separate from the solution using traditional separation techniques. In the past few years, magnetic adsorbents have emerged as a new generation of materials for environmental decontamination. The separation with these materials simply involves the application of an external magnetic field that can be generated by different sources (e.g., permanent magnets, alternating currents, etc.) to extract the adsorbent with the attached pollutant.

In this thesis, a new easy-to-recover adsorbent material is developed and proposed. It is constituted by magnetite and montmorillonite nanoparticles and used in the removal of cations and anions of environmental interest, employing methylene blue as the representative of a cationic and organic contaminant, and arsenic (arsenate and its protonated species in aqueous media) as the representative of anionic and inorganic contaminants.

A systematic study of the properties of each solid, starting with a general characterization of the crystalline phases and their particles, followed by an investigation of the reactive properties of their surfaces, and ending with the evaluation of the adsorption capacities of the mentioned pollutants is presented. Regarding the surface reactivity, the reactive properties of the surface groups in each solid, their protonation-deprotonation behavior, the formation of surface complexes, and the development of structural and surface charges in different crystalline planes are carefully evaluated. In addition, a simple method is developed to quantify the rate of uptake of magnetic nanoparticles particle by external magnetic fields.

The obtained results show that montmorillonite has a great capacity to uptake methylene blue and zero capacity to adsorb As(V). In contrast, magnetite and other magnetic nanoparticles such as nickel ferrites turned out to be very good As(V) adsorbents and very poor methylene blue adsorbents. The magnetite-montmorillonite mixtures behaved as heteroaggregates in the presence of applied electric fields and magnetic fields. However, in adsorption studies, each solid independently adsorbed the substance for which it has affinity. These conclusions are demonstrated by a very diverse set of studies by means of spectroscopy,

diffraction, microscopy, gas adsorption, adsorption isotherms, electrophoretic mobilities, etc., in various experimental conditions.

Finally, the understanding of the basic processes taking place during adsorption provided a solid basis to understand how the studied systems behave and why they do it that way, both in pure systems and in magnetite-montmorillonite mixtures. Such understanding allows to predict the behavior of the system in different working conditions and to tune its properties so that it adsorbs the desired pollutant in the required quantities.

Agradecimientos

La participación directa o indirecta de muchas personas a nivel personal y académico me permitió alcanzar este nuevo logro y, por ello, deseo expresar un profundo agradecimiento.

En primer lugar a Marcelo Avena, quien me aceptó en su grupo de investigación y fue la guía y fuente de consejos, conocimiento e ideas fundamentales para todo este proceso.

En segundo lugar a mis hermanos Alejandro y Pablo, por su incondicionalidad y por ser los guías del otro lado de la moneda.

Por otro lado, agradecer al Departamento de Química de la Universidad del Sur y al Instituto de Química del Sur-CONICET por proveer del marco físico, académico y administrativo donde se desarrolló el trabajo de investigación, y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas por el soporte económico, mediante la beca doctoral, a lo largo de estos años.

A los “chiques”, Cari, Mari, Vir, Maxi por estar siempre, por los momentos compartidos, por las interminables charlas y discusiones constructivas y hacer ameno el día a día en todo este tiempo. A Matias y a Gustavo por su amistad y todos los mates de la semana. A la “pandilla del almuerzo” por los asados, los helados y las salidas compartidas.

A Valeria y a Marcelo, por su generosidad, sus palabras de aliento, sus consejos y por estar siempre.

A mi mamá, por su esfuerzo y demostrar que siempre se puede un poco más.

A mi compañero Javier, por su incondicional apoyo en todo.

Quiero agradecer y también dedicar este trabajo a mi familia y amigos, por estar siempre y brindar un apoyo constante.

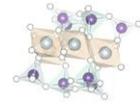
Índice de contenidos

Prefacio.....	I
Resumen.....	II
Abstract.....	IV
Agradecimientos.....	VI
Índice de contenidos.....	VII
Capítulo 1: Introducción general.....	1
1.1 Introducción.....	2
1.2 Objetivos de la Tesis.....	6
Bibliografía.....	8
Capítulo 2: Sólidos en estudio. Propiedades, estructura y clasificación.	11
2.1 Introducción.....	12
2.2 Minerales arcillosos.....	12
2.2.1 Composición y estructura.....	12
2.2.2 Estructura de la montmorillonita.....	14
2.3 Óxidos de hierro.....	18
2.3.1 Ferritas: estructura y composición.....	19
2.3.2 Reactividad y carga superficial en medios acuosos.....	21
2.4 Aspectos generales sobre los equilibrios de protonación.....	22
2.5 Carga superficial, orígenes y clasificación.....	26
2.6 Puntos de carga cero.....	28
2.7 Punto isoelectrico y potencial ζ	29
Bibliografía.....	33
Capítulo 3: Determinación del punto isoelectrico de los bordes de partículas de una montmorillonita.....	37
3.1 Introducción.....	38
3.2 Materiales y métodos.....	43
3.2.1 Caracterización y propiedades fisicoquímicas del mineral arcilloso seleccionado.....	43
3.2.2 Preparación de la montmorillonita.....	45
3.2.3 Estudios de adsorción de MB^+ y $[Cu(tetren)]^{2+}$	45
3.2.4 Movilidades electroforéticas.....	47
3.2.5 Distribución de tamaños.....	48
3.3 Resultados y discusión.....	49
3.3.1 Estudios de adsorción de MB^+ y $[Cu(tetren)]^{2+}$	49

3.3.2 Movilidades electroforéticas.....	53
3.4 La importancia de conocer el $pH_{IEP, \text{borde}} = pH_{PZC, \text{borde}}$	63
3.5 Conclusiones.....	65
Bibliografía.....	67
Capítulo 4: Síntesis y caracterización de partículas magnéticas para la remoción de arsénico.....	71
4.1 Introducción.....	72
4.2 Materiales y métodos.....	73
4.2.1 Síntesis y caracterización de las partículas magnéticas.....	73
4.2.2 Movilidades electroforéticas.....	75
4.2.3 Adsorción de arseniato.....	75
4.2.4 Estudios de desorción.....	76
4.2.5 Remoción de las partículas magnéticas.....	76
4.3 Resultados y discusión.....	77
4.3.1 Caracterización de las partículas magnéticas.....	77
4.3.2 Movilidades electroforéticas.....	84
4.3.3 Estudios de adsorción.....	85
4.3.4 Estudios de desorción.....	87
4.3.5 Remoción de las partículas magnéticas.....	87
4.3.6 Conclusiones.....	91
Bibliografía.....	92
Capítulo 5: Montmorillonita magnética: un nuevo adsorbente para cationes y aniones de interés ambiental.....	96
5.1 Introducción.....	97
5.2 Materiales y métodos.....	100
5.2.1 Preparación de las mezclas magnetita-montmorillonita.....	100
5.2.2 Caracterización de las mezclas magnetita-montmorillonita.....	101
5.2.3 Estudios de adsorción.....	102
5.3 Resultados y discusión.....	103
5.3.1 Caracterización de la mezcla magnetita-montmorillonita.....	103
5.3.2 Estudios de adsorción.....	110
5.4 Conclusiones.....	114
Bibliografía.....	116
Capítulo 6: Conclusiones Finales.....	119

Capítulo 1

Introducción General

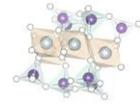


1.1 Introducción

La gran revolución química del siglo XIX estuvo impulsada inicialmente por la búsqueda de nuevos colorantes sintéticos. Hasta el momento solo existían tintes naturales que, para la época, muchas veces eran difíciles de conseguir y además resultaban ser costosos. La síntesis de los primeros colorantes artificiales dio origen a una de las primeras industrias químicas con éxito.¹ Hacia fines del siglo XIX la síntesis de la aspirina abrió la puerta al desarrollo de la industria farmacéutica, el desarrollo agropecuario impulsaba la producción de fertilizantes y pesticidas, y la industria del petróleo generaba nuevas industrias a partir de sus derivados con productos como los plásticos, adhesivos y carburantes. El desarrollo de la química sintética ha traído grandes beneficios a la población mundial pero también un gran problema como es el de la contaminación de los recursos naturales.

Hoy en día la contaminación ambiental es un problema extendido en todo el mundo. Si bien los generadores de esta problemática pueden ser de origen antropogénico, también pueden proceder de fuentes naturales como es el caso del arsénico.² Normalmente las fuentes naturales son muy dispersas y no provocan concentraciones altas de polución, excepto en algunos lugares muy concretos. En cambio, la contaminación de origen antropogénico se concentra en zonas específicas y, para la mayor parte de los contaminantes, es mucho más peligrosa que la natural. Claro está que las actividades humanas ejercen en sí una influencia sobre los ecosistemas que no solo se manifiesta en términos de contaminación como ser la agricultura, la generación y desperdicio de energía, el transporte y los procesos de urbanización. En particular este último presenta una gran complejidad ya que nuclea y entrelaza múltiples factores. La migración ha ido creciendo desde países poco poblados a otros con mayor densidad de población, y desde zonas rurales a urbanas. Estos grandes centros urbanos producen un daño ambiental mucho mayor que el que podrían producir sus habitantes viviendo en comunidades menores. En el último siglo el sector industrial se ha ido nucleando en zonas suburbanas y muchas veces el crecimiento de las ciudades hizo que estas terminen emplazadas dentro del ejido urbano.

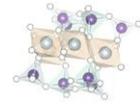
Los ecólogos clasifican los tipos de contaminación en tres tipos: microbiológica que incluye hongos, bacterias (patógenas o no), virus, priones, etc.; física, constituida por la liberación de diferentes tipos de energía como ser



la térmica, radiaciones electromagnéticas, radiaciones ionizantes, vibraciones, ruido; y la contaminación química, que quizás sea la más grave de todas. Esta última se debe exclusivamente a productos químicos orgánicos e inorgánicos, en forma líquida, sólida o gaseosa y abarca prácticamente todas las esferas de la tierra.

De todos los recursos naturales, el agua es indiscutiblemente el más importante ya que es fundamental para la vida. Los recursos hídricos y la gama de servicios que presentan, juegan un papel clave en la reducción de la pobreza, el crecimiento económico y la sustentabilidad ambiental. El agua propicia el bienestar de la población y el crecimiento inclusivo, tiene un impacto positivo en la vida de miles de millones de personas al incidir en cuestiones que afectan a la seguridad alimentaria y energética, la salud humana y el medio ambiente. Según el Informe Mundial de los Recursos Hídricos 2017 publicado por la Organización de las Naciones Unidas el 22 de marzo del mismo año, en los últimos 50 años, el consumo del agua en el mundo se ha triplicado y en los últimos 25, la disponibilidad de agua en el mundo disminuyó un 50%. La proyección indicaría que para el año 2025, alrededor de 3500 millones de personas (casi la mitad de la población) sufrirá problemas con el agua. En los países en vías de desarrollo, el 80% de las enfermedades está vinculado con el acceso limitado al agua potable.

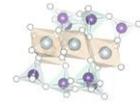
Según la UNESCO,³ 2 millones de toneladas de residuos se eliminan a través de los cursos de agua cada día. En muchas ciudades, sobre todo en el mundo en desarrollo, la falta de un adecuado tratamiento de las aguas residuales lleva a la contaminación de los recursos hídricos subterráneos y superficiales. Por todo esto es que los esfuerzos se concentran en lograr una mejor gestión de los recursos hídricos. Esto no implica solo la reducción de la contaminación en las fuentes, sino también la eliminación de contaminantes de los flujos de agua, la reutilización de las aguas generadas y la recuperación de subproductos útiles. Conjuntamente, estas cuatro acciones generan beneficios sociales, ambientales y económicos para toda la sociedad, contribuyendo así al bienestar y a la salud, a la seguridad del agua, la alimentaria y al desarrollo sostenible. En este sentido es una necesidad estratégica el desarrollo y transferencia de nuevas tecnologías para el tratamiento de aguas.



Existen varios métodos informados para la eliminación de contaminantes.⁴ Las tecnologías se pueden dividir en tres categorías: biológica, química y física⁵. Todos ellos tienen ventajas e inconvenientes. Debido al alto costo y los problemas de eliminación, muchos de estos métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales no resultan rentables para ser aplicados, por ejemplo, en la eliminación de colorantes a gran escala en las industrias textil y papelera.⁴ En este sentido las técnicas de adsorción se han aplicado ampliamente al tratamiento de aguas residuales industriales que contienen colorantes, metales pesados y otras impurezas inorgánicas y orgánicas.⁶ Se ha encontrado que la adsorción es uno de los procesos fisicoquímicos más eficientes, superior a muchas otras técnicas para la reutilización del agua en términos de la simplicidad de la operación. Si el sistema de adsorción está diseñado correctamente, producirá un efluente tratado de alta calidad.^{7,8}

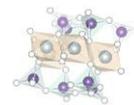
Entre todos los materiales adsorbentes propuestos, el carbón activado es el más popular para la eliminación de contaminantes de las aguas residuales pero presenta varias desventajas.⁹ Es bastante caro, cuanto más alta es la calidad, mayor es el costo y no siempre es efectivo. La regeneración del carbón saturado también es costosa, no directa, y da como resultado la pérdida del adsorbente. Es por esto que el interés en la producción de adsorbentes alternativos para reemplazar el carbón activado se ha intensificado. La atención se ha centrado en varios soportes sólidos naturales, como ser las arcillas y los óxidos de hierro que son capaces de eliminar contaminantes a un bajo costo.^{4,10}

En los últimos años el desarrollo de materiales nanoestructurados ha generado un gran impacto en las tecnologías de adsorción y consecuentemente en el campo de la remediación ambiental. El control y ensamblado de la materia a escala nanométrica ($1\text{nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$) ha permitido obtener materiales con propiedades únicas. En este sentido las nanopartículas de magnetita han acaparado una considerable atención, ya que poseen una importante actividad adsorbente frente a de diversos contaminantes.^{11,12,13} El uso de nanopartículas (diámetros de unas decenas de nm) de magnetita como adsorbente en lugar de micro o macro partículas es principalmente debido a su alta área superficial en comparación con partículas más grandes, lo que hace que tengan mayor superficie disponible para la adsorción y en



consecuencia mayor capacidad adsorbente. Por otra parte, y lo que resulta muy importante a nivel de tecnologías de adsorción, las partículas de magnetita manifiestan superparamagnetismo, por lo que pueden ser fácilmente separadas y captadas mediante la aplicación de un campo magnético externo. Esta extraordinaria ventaja es particularmente útil para el desarrollo y diseño de adsorbentes de fácil captación y recuperación. Además de ser especialmente efectiva en la remoción de fosfato y arseniato,^{14,15,16} y de sus especies con diferentes grados de protonación, la magnetita también puede adsorber otros aniones¹⁷ y cationes metálicos.^{18,19}

Las arcillas del tipo de las montmorillonitas han sido utilizadas como adsorbentes y descontaminantes desde hace mucho tiempo²⁰ debido a que poseen elevada área superficial, de alrededor de $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Estructuralmente la montmorillonita es un aluminosilicato laminar donde un arreglo bidimensional de tetraedros de dióxido de silicio (hoja tetraédrica, T) se une a un arreglo bidimensional de octaedros de óxidos de aluminio (hoja octaédrica, O).²¹ La superposición de dos hojas tetraédricas con una hoja octaédrica en el medio (TOT) lleva a la formación, por ejemplo, de una lámina o partícula de montmorillonita, cuyas dimensiones en ancho y largo son del orden de $1 \mu\text{m}$, mientras que su espesor es unas 1000 veces menor, de alrededor de 1 nm .² Es debido a la dimensión de su espesor que en la actualidad se hace referencia a este tipo de minerales como nanoarcilla. Además, y lo que constituye una característica importante de la montmorillonita y otras arcillas, debido a procesos geoquímicos un cierto porcentaje de los cationes Al^{3+} de la hoja octaédrica se encuentran sustituidos por cationes Mg^{2+} o Fe^{2+} , y un cierto porcentaje de los cationes Si^{4+} de la hoja tetraédrica se encuentran sustituidos por cationes Al^{3+} . Estas sustituciones isomórficas generan un exceso de carga negativa estructural, cuya magnitud se estima a través de la medición de la capacidad de intercambio catiónico (CIC), que es alrededor de 1 meq g^{-1} (un miliequivalente de carga por gramo de arcilla)²² para el caso de la montmorillonita. Las cargas estructurales negativas son balanceadas por cationes (generalmente Na^+ o Ca^{2+} en la naturaleza) que se disponen entre lámina y lámina de arcilla. Cuando el sólido se dispersa en un medio acuoso, estos cationes pueden ser intercambiados por otras especies catiónicas presentes en la solución, haciendo que la montmorillonita posea una importante capacidad para adsorber todo tipo de cationes.²³ La

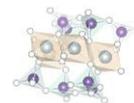


montmorillonita, sin embargo, no presenta propiedades magnéticas, lo que no permite su recuperación mediante la aplicación de un campo magnético externo.

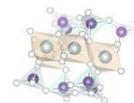
En la literatura hay muchos trabajos en los cuales se muestra la excelente capacidad que tiene la montmorillonita para adsorber cationes tanto orgánicas como inorgánicas. De igual modo se encuentran muchos artículos donde la magnetita es utilizada para adsorber aniones. Sin embargo se encuentran muy pocos trabajos donde se exploren las propiedades del sistema magnetita-montmorillonita orientado a estudios de adsorción simultánea de cationes y aniones de interés ambiental. Los trabajos de Yuan *et al.*,²⁴ y Larraza *et al.*,²⁵ parecen ser los primeros en mostrar específicamente estudios de adsorción de un anión (cromato) en sistemas compuestos magnetita-montmorillonita, demostrándose sus buenas propiedades adsorbentes. También se han reportado sus buenas propiedades para adsorber cationes como ser Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} .²⁶ En los últimos años este sistema ha despertado el interés de los científicos por aplicarlo en el campo de la adsorción de contaminantes ambientales^{27,28,29} así como también en catálisis y procesos de degradación.³⁰ Su estudio es un campo en incipiente crecimiento, con posibles aplicaciones prometedoras en materia de remediación, purificación de aguas y tratamiento de aguas residuales.

1.2 Objetivos de la Tesis

En el presente trabajo se pretende desarrollar materiales adsorbentes de fácil recuperación que puedan ser utilizados en la remediación de sitios contaminados. Para esto se propone a) sintetizar materiales compuestos conteniendo nanopartículas magnéticas y montmorillonita; b) realizar una caracterización general de los materiales sintetizados por medio de técnicas microscópicas, espectroscópicas y difractométricas (TEM, IR, DRX, TG, DTA) y por medio de mediciones de propiedades magnéticas; c) realizar una caracterización de las propiedades de la superficie de los materiales sintetizados por medio de mediciones de área superficial (N_2 -BET), porosidad, DLS (dynamic light scattering) para determinación de tamaño hidrodinámico de partículas, y movilidades electroforéticas para determinación de punto isoeléctrico; d) evaluar la capacidad de los materiales para adsorber arseniato y azul de metileno en diversas condiciones experimentales.

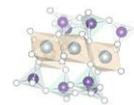


La tesis se ha estructurado de la siguiente manera: en el capítulo 2 se realiza una descripción de la estructura y reactividad de los sólidos utilizados. En el capítulo 3 se presenta una caracterización general de la montmorillonita en estudio, se realizan estudios de adsorción de un colorante catiónico (Azul de metileno) y un complejo de Cobre(II), y estudios de movilidades electroforéticas de las partículas de montmorillonita con diferentes cantidades de catión adsorbido. Todo esto orientado a determinar las propiedades acido-base y el punto isoelectrico de los grupos funcionales de los bordes de las partículas. En el capítulo 4 se describe la síntesis y caracterización de partículas de magnetita y de ferrita de níquel. Las mismas son utilizadas en estudios de adsorción que tienen como fin probar si las partículas pueden ser empleadas para adsorber especies catiónicas como el azul de metileno y especies aniónicas como el arseniato. Se estudian los procesos de adsorción y desorción de arseniato en ambos sólidos como así también la estabilidad de las suspensiones al aplicar un campo magnético externo. Finalmente, en el capítulo 5 se presenta un nuevo material formado por partículas de magnetita y de montmorillonita. Se describe la preparación y caracterización del sistema magnetita-montmorillonita. Se realizan estudios de movilidades electroforéticas para una serie de suspensiones donde se varía el contenido de magnetita y montmorillonita. Se estudia el comportamiento de dichas suspensiones bajo la acción de un campo eléctrico y magnético y se analizan los procesos de adsorción de arseniato y azul de metileno en las mezclas.

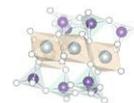


Bibliografía

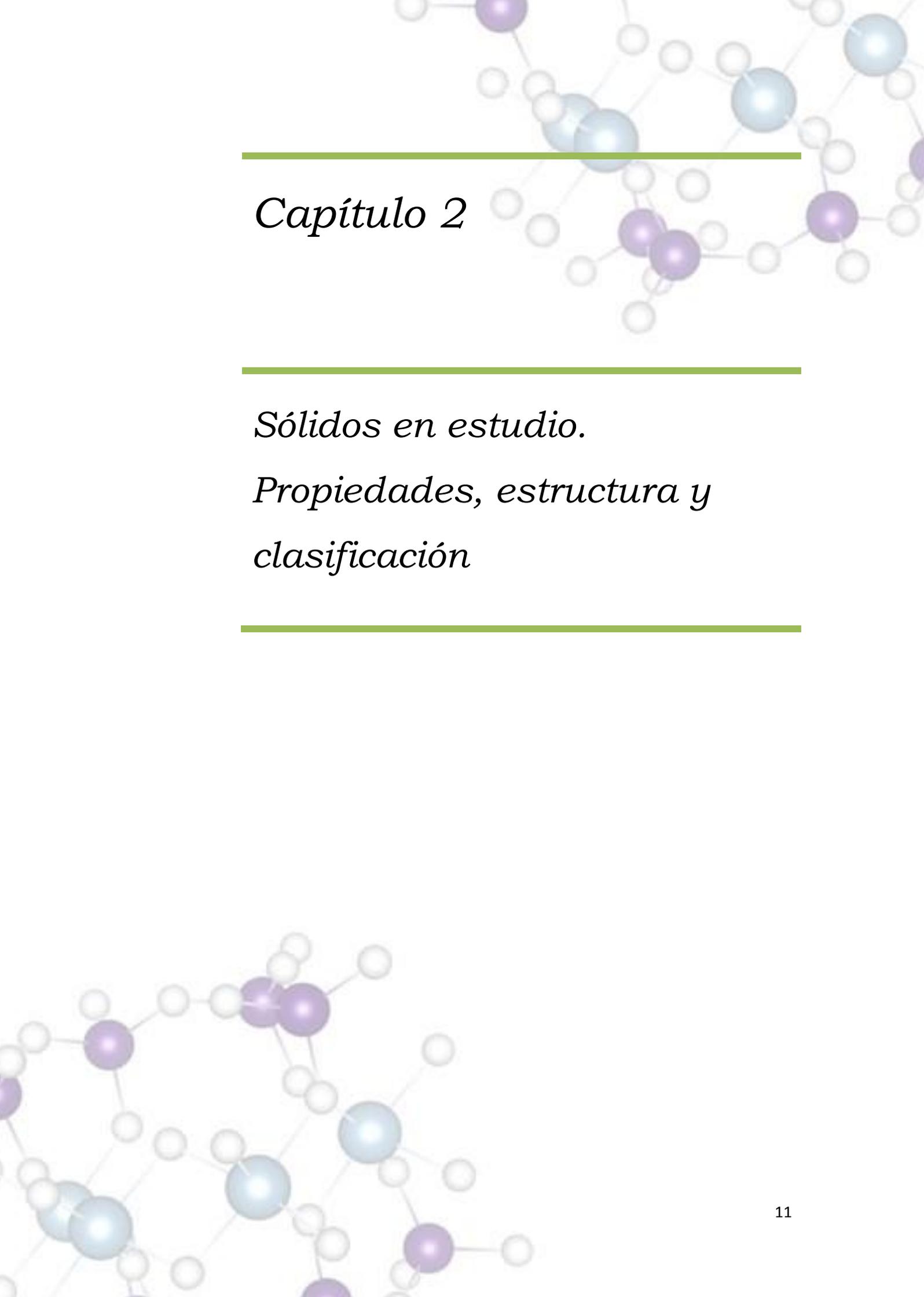
- (1) Cova, T. F. G. G.; Pais, A. A. C. C.; Seixas De Melo, J. S. Reconstructing the Historical Synthesis of Mauveine from Perkin and Caro: Procedure and Details. *Sci. Rep.* **2017**, 7 (1), 1–9.
- (2) Sparks, D. L. Environmental Soil Chemistry. In *Soil Science*; **2002**; Vol. 162.
- (3) Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la C. y la C. *Agua Residual: El Recurso Desaprovechado*; **2017**; Vol. 1.
- (4) Crini, G. Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal: A Review. *Bioresour. Technol.* **2006**, 97 (9), 1061–1085.
- (5) Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative. *Bioresour. Technol.* **2001**, 77 (3), 247–255.
- (6) Fernandes, A. N.; Almeida, C. A. P.; Menezes, C. T. B.; Debacher, N. A.; Sierra, M. M. D. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Peat. *J. Hazard. Mater.* **2007**, 144 (1–2), 412–419.
- (7) Salleh, M. A. M.; Mahmoud, D. K.; Karim, W. A. W. A.; Idris, A. Cationic and Anionic Dye Adsorption by Agricultural Solid Wastes: A Comprehensive Review. *Desalination* **2011**, 280 (1–3), 1–13.
- (8) Akin, I.; Arslan, G.; Tor, A.; Ersoz, M.; Cengeloglu, Y. Arsenic(V) Removal from Underground Water by Magnetic Nanoparticles Synthesized from Waste Red Mud. *J. Hazard. Mater.* **2012**, 235–236, 62–68.
- (9) Babel, S.; Kurniawan, T. A. Low-Cost Adsorbents for Heavy Metals Uptake from Contaminated Water: A Review. *J. Hazard. Mater.* **2003**, 97 (1–3), 219–243.
- (10) Almeida, C. A. P.; Debacher, N. A.; Downs, A. J.; Cottet, L.; Mello, C. A. D. Removal of Methylene Blue from Colored Effluents by Adsorption on Montmorillonite Clay. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 332 (1), 46–53.
- (11) Petrova, T. M.; Fachikov, L.; Hristov, J. The Magnetite as Adsorbent for Some Hazardous Species from Aqueous Solutions: A Review. *Int. Rev. Chem. Eng.* **2011**, 3 (2).
- (12) de Vicente, I.; Merino-Martos, A.; Cruz-Pizarro, L.; de Vicente, J. On the Use of Magnetic Nano and Microparticles for Lake Restoration. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 181 (1–3), 375–381.



- (13) Fan, H. L.; Li, L.; Zhou, S. F.; Liu, Y. Z. Continuous Preparation of Fe₃O₄ Nanoparticles Combined with Surface Modification by L-Cysteine and Their Application in Heavy Metal Adsorption. *Ceram. Int.* **2016**, *42* (3), 4228–4237.
- (14) Karimi, M. A.; Mohadesi, A.; Hatefi-mehrjardi, A.; Mohammadi, S. Z.; Yarahmadi, J.; Khayrkhah, A. Separation / Preconcentration and Speciation Analysis of Trace Amounts of Arsenate and Arsenite in Water Samples Using Modified Magnetite Nanoparticles and Molybdenum Blue Method. **2014**, 2014 (Iii).
- (15) Bringas, E.; Saiz, J.; Ortiz, I. Removal of As(V) from Groundwater Using Functionalized Magnetic Adsorbent Materials: Effects of Competing Ions. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *156*, 699–707.
- (16) Chandra, V.; Park, J.; Chun, Y.; Lee, J. W.; Hwang, I.-C.; Kim, K. S. Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal. *ACS Nano* **2010**, *4* (7), 3979–3986.
- (17) Blesa, M. A.; Maroto, A. J. .; Regazzoni, A. E. Boric Acid Adsorption on Magnetite and Zirconium Dioxide. *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, *99* (1), 32–40.
- (18) Wang, X. S.; Zhu, L.; Lu, H. J. Surface Chemical Properties and Adsorption of Cu (II) on Nanoscale Magnetite in Aqueous Solutions. *DES* **2011**, *276* (1–3), 154–160.
- (19) Yang, W.; Kan, A. T.; Chen, W.; Tomson, M. B. PH-Dependent Effect of Zinc on Arsenic Adsorption to Magnetite Nanoparticles. *Water Res.* **2010**, *44* (19), 5693–5701.
- (20) Sposito, G. *The Chemistry of Soils*; **2008**.
- (21) Avena, M. J. Acid-Base Behavior of Clay Surfaces in Aqueous Media. In *Encyclopaedia of Surface and Colloid Science*; Taylor, Francis, Eds.; Somasundaran: New York, **2006**; pp 17–46.
- (22) Parolo, M. E.; Savini, M. C.; Vallés, J. M.; Baschini, M. T.; Avena, M. J. Tetracycline Adsorption on Montmorillonite: PH and Ionic Strength Effects. *Appl. Clay Sci.* **2008**, *40* (1–4), 179–186.
- (23) Narine, D. R.; Guy, R. D. Interactions of Some Large Organic Cations with Bentonite in Dilute Aqueous Systems. *Clays Clay Miner.* **1981**, *29* (3), 205–212.
- (24) Yuan, P.; Fan, M.; Yang, D.; He, H.; Liu, D.; Yuan, A.; Zhu, J.; Chen, T.



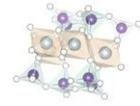
- Montmorillonite-Supported Magnetite Nanoparticles for the Removal of Hexavalent Chromium [Cr (VI)] from Aqueous Solutions. **2009**, *166*, 821–829.
- (25) Larraza, I.; López-gonzález, M.; Corrales, T.; Marcelo, G. *Journal of Colloid and Interface Science Hybrid Materials : Magnetite–Polyethylenimine–Montmorillonite*, as Magnetic Adsorbents for Cr (VI) Water Treatment. **2012**, *385*, 24–33.
- (26) Oliveira, L. C. A.; Rios, R. V. R. A.; Fabris, J. D.; Sapag, K.; Garg, V. K.; Lago, R. M. Clay-Iron Oxide Magnetic Composites for the Adsorption of Contaminants in Water. *Appl. Clay Sci.* **2003**, *22* (4), 169–177.
- (27) Jang, J.; Lee, D. S. Magnetite Nanoparticles Supported on Organically Modified Montmorillonite for Adsorptive Removal of Iodide from Aqueous Solution: Optimization Using Response Surface Methodology. *Sci. Total Environ.* **2018**, *615*, 549–557.
- (28) Hassan, S. A.; Darwish, A. S.; Gobara, H. M.; Abed-elsatar, N. E. A.; Fouda, S. R. Interaction Profiles in Poly (Amidoamine) Dendrimer/Montmorillonite or Rice Straw Ash Hybrids-Immobilized Magnetite Nanoparticles Governing Their Removal Efficiencies of Various Pollutants in Wastewater. *J. Mol. Liq.* **2017**, *230*, 353–369.
- (29) Barraqué, F.; Montes, M. L.; Fernández, Mariela A., Mercader, Roberto C. Candal, R. J.; Torres, R. M. Synthesis and Characterization of Magnetic-Montmorillonite and Magnetic-Organo-Montmorillonite: Surface Sites Involved on Cobalt Sorption. *J. Magn. Magn. Mater.* **2018**, *466*, 376–384.
- (30) Wei, X.; Wu, H.; Sun, F. Magnetite/Fe-Al-Montmorillonite as a Fenton Catalyst with Efficient Degradation of Phenol. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *504*, 611–619.

A decorative background featuring a complex molecular structure with spheres in shades of purple, blue, and white, connected by thin lines. The structure is partially obscured by horizontal green lines.

Capítulo 2

Sólidos en estudio.

*Propiedades, estructura y
clasificación*



2.1 Introducción

Los suelos son estructuras complejas formadas por sólidos, líquidos y gases. Los componentes inorgánicos representan más del 90% de los componentes sólidos y sus propiedades como el tamaño, área superficial y carga eléctrica afectan equilibrios importantes y la cinética de muchas reacciones.¹ Los minerales del suelo se clasifican en primarios y secundarios. Los minerales primarios son aquellos formados como resultado de la actividad volcánica a altas presiones y altas temperaturas. Los minerales secundarios se forman a partir de la meteorización de los minerales primarios como ser, las arcillas, óxidos y otras formas poco cristalinas como alofanos e imogolitas. Las arcillas, son indiscutiblemente los minerales más importantes del suelo, desempeñan un papel clave en la química de suelos incluyendo la interacción con iones y la retención de nutrientes.² Además de las arcillas los óxidos y oxohidróxidos de hierro son muy importantes en la química de los suelos a pesar de que no son tan abundantes como las arcillas. Usualmente presentan elevadas áreas superficiales, pueden adsorber iones, particularmente aniones, a diferencia de las arcillas que adsorben preferentemente cationes e intervienen en numerosos procesos redox.

A continuación se describirán las características estructurales y químicas de los sólidos en estudio junto con aquellos conceptos relevantes para poder entender el desarrollo de los capítulos siguientes.

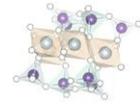
2.2 Minerales arcillosos

2.2.1 Composición y estructura

Los minerales arcillosos, entre los cuales se encuentra la montmorillonita, son llamados también filosilicatos o silicatos laminares debido a que poseen una morfología plana. Se presentan en cristales muy pequeños (<4-8 μm) y principalmente en forma de láminas hexagonales, es decir son silicatos cuya estructura está compuesta por láminas.

Sus principales características incluyen:

- ❖ Estructura laminar con dimensiones nanométricas en un dimensión.



- ❖ La existencia de varios tipos de superficie: basal o externa, de borde e interna o interlaminar.
- ❖ Las superficies externas e internas pueden modificarse por adsorción e intercambio iónico.
- ❖ Plasticidad.
- ❖ Elevada superficie específica.
- ❖ Elevada capacidad de hinchamiento.

Dos unidades estructurales están implicadas en la estructura atómica de estos minerales. Una unidad está constituida por octaedros cuyos vértices son ocupados por oxígenos u oxhidrilos, y cuyo centro (sitio octaédrico) puede encontrarse ocupado por cationes aluminio, hierro o magnesio, de manera que, cada catión se encuentra rodeado y coordinado a seis oxígenos u oxhidrilos siendo su número de coordinación igual a seis ($NC=6$). Estos octaedros se ordenan en una red bidimensional que se denomina hoja o capa octaédrica. Ahora bien, cuando sólo el $Al(III)$ está presente en los sitios octaédricos, la electroneutralidad de la estructura se logra con la ocupación de únicamente dos tercios de las posibles posiciones octaédricas. Esta estructura se denomina dioctaédrica. Cuando está presente el $Mg(II)$, todos los sitios deben estar ocupados para lograr la electroneutralidad. Esta estructura se denomina trioctaédrica.

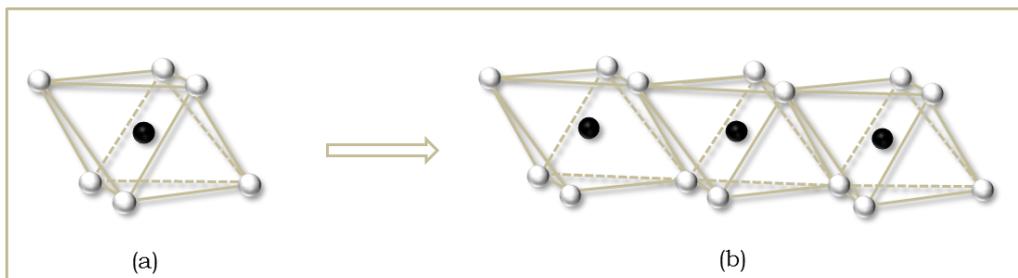
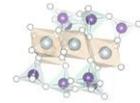


Figura 2.1: Dibujo mostrando (a) esquema de la unidad octaédrica simple y (b) esquema de la hoja octaédrica

La segunda unidad estructural de las arcillas está constituida por tetraedros, cuyos vértices también son ocupados por oxígenos u oxhidrilos, y cuyo centro (sitio tetraédrico) se encuentra ocupado generalmente por $Si(IV)$ en posición equidistante de los cuatro vértices. Estos tetraedros se ordenan en



una red bidimensional hexagonal, la cual se repite indefinidamente para formar lo que se denomina hoja o capa tetraédrica de composición $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$.³ Los tetraedros están ordenados de forma tal que las puntas de todos apuntan en la misma dirección, y las bases de todos están en el mismo plano.⁴

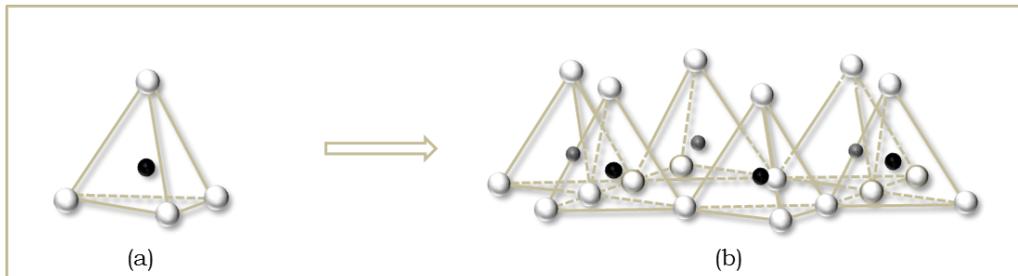


Figura 2.2: Dibujo mostrando (a) esquema de la unidad tetraédrica de silicio (SiO_4) y (b) esquema de la hoja tetraédrica

Los diferentes tipos de apilamiento entre la hoja octaédrica y la hoja tetraédrica, conjuntamente con ciertas variaciones en la composición química de las mismas, generan los diferentes tipos de arcillas. Estas no solo difieren en su estructura atómica, sino también presentan diferentes propiedades físicas y químicas. Cuando una hoja tetraédrica se acopla a una hoja octaédrica tiene lugar la formación de una arcilla del tipo 1:1, un ejemplo de este tipo de arcilla es la caolinita. Cuando dos hojas tetraédricas se acoplan a una hoja octaédrica tiene lugar la formación de una arcilla del tipo 2:1, un ejemplo de este tipo de arcilla es la montmorillonita, que es la arcilla que se estudia en este trabajo y cuya estructura se describe en la siguiente sección.

2.2.2 Estructura de la montmorillonita

La montmorillonita, como se mencionó en la sección anterior, es el resultado del acoplamiento de dos hojas tetraédricas con una octaédrica de manera que esta última quede en el centro (Figura 2.3). Los enlaces químicos que resultan de las interacciones entre las capas u hojas son muy fuertes y resultan en la formación de una lámina arcilla del tipo 2:1 (2 hojas tetraédricas acopladas a una octaédrica). Estas láminas, que presentan una estructura cristalina característica, se extienden en una red bidimensional presentando aproximadamente 1 nm de espesor.

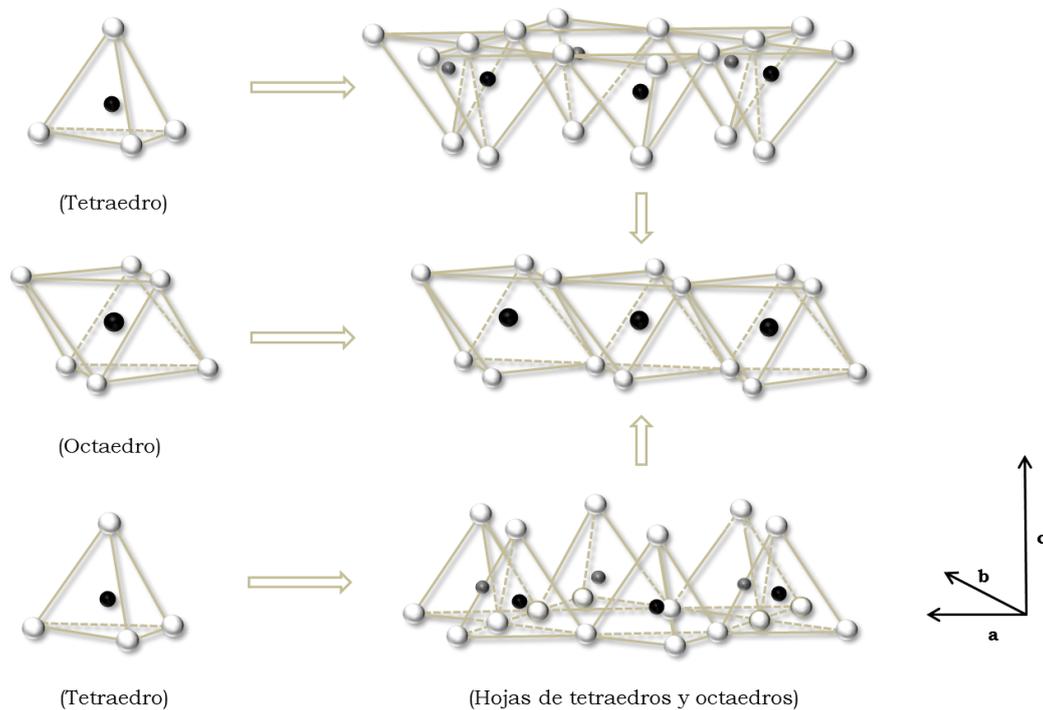
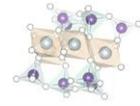


Figura 2.3: Dibujo mostrando la formación de una lámina de montmorillonita a partir del acoplamiento de dos hojas tetraédricas y una hoja octaédrica.

Varias de estas láminas, que son continuas en la dirección a y b, se apilan entre sí en la dirección c para formar una partícula de montmorillonita (Figura 2.4). Además, varias partículas pueden agruparse formando agregados.

El apilamiento entre láminas no ocurre por medio de enlaces covalentes. Entre una lámina y la otra queda un espacio llamado “espacio interlaminar” donde se ubican moléculas de agua o cationes. De modo que, las láminas se apilan unas sobre otras gracias a fuerzas atractivas que se originan por diversos tipos de interacciones como ser:

- ❖ Puente hidrógeno formado entre el OH de una lámina y el O de la otra.
- ❖ Puente hidrógeno originado por moléculas de agua intercaladas entre las láminas.
- ❖ Por intermedio de cationes como Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , que se encuentran entre las láminas neutralizando la carga estructural originada por sustituciones isomórficas (ver más adelante).

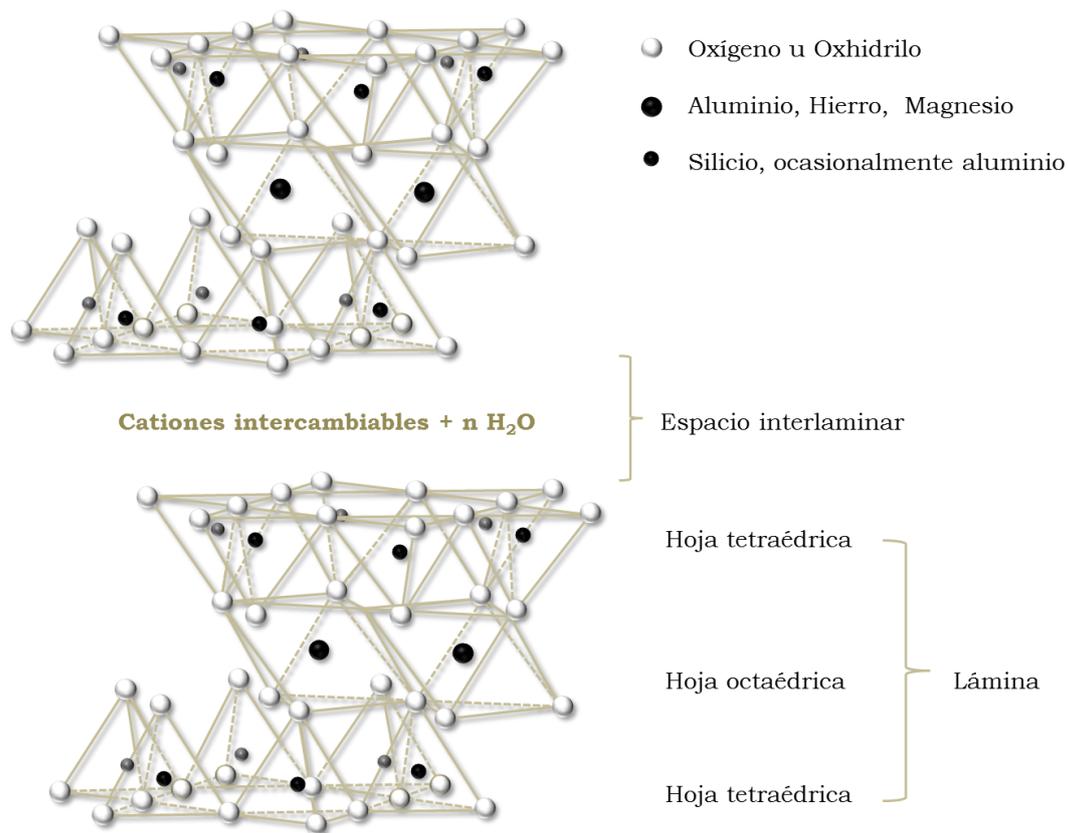
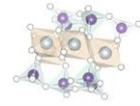
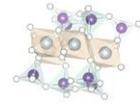


Figura 2.4 Esquema mostrando dos láminas de montmorillonita apiladas.

Una de las características más importante de la estructura de la montmorillonita es que las moléculas de agua u otras moléculas polares, tal como ciertas moléculas orgánicas, pueden ubicarse entre las láminas causando que la red se expanda en la dirección *c* desde un valor de 9,6 Å (espesor en cada lámina 2:1) cuando ninguna molécula polar se encuentra entre las láminas hasta valores dos o tres veces mayores, dependiendo del tamaño de la molécula intercalada.

Tal como fue descrita hasta ahora, la fórmula teórica, ideal, para la estructura de una lámina tipo 2:1 es $[\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$. La fórmula real de la montmorillonita deriva de ésta e implica sustituciones de cationes que tienen lugar dentro de la estructura cristalina de la lámina. Algunos de los cationes Si^{4+} en la hoja tetraédrica son sustituidos por cationes Al^{3+} y/o Fe^{3+} , mientras que algunos cationes Al^{3+} de la hoja octaédrica son reemplazados por cationes Mg^{2+} y/o Fe^{2+} . Estas sustituciones isomórficas, que son el resultado del reemplazo de iones de radio atómico similar pero de diferente carga, deben su



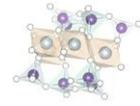
nombre a que no causan distorsiones significativas en la estructura de la arcilla porque el tamaño de los cationes reemplazantes es comparable al de los originales.^{5,1} Sin embargo, el hecho que cationes de carga alta sean reemplazados por cationes de carga más baja en la estructura, hace que las sustituciones isomórficas generen un exceso de carga negativa estructural que también es conocida como carga permanente debido a que es independiente de la composición de la fase en la cual las partículas están inmersas. Este desbalance eléctrico aumenta notablemente la reactividad del mineral desarrollando una gran afinidad por especies catiónicas.^{6,7}

El exceso de carga negativa estructural es balanceado por cationes que se ubican en el espacio interlaminar (principalmente Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+). Los cationes se encuentran hidratados y pueden ser intercambiados por otros cationes que se encuentren en el medio, por lo que se los llama cationes intercambiables.⁸ La cantidad total de cationes en el espacio interlaminar es conocida como la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y es en general expresada en meq/100g de arcilla. Existen varias técnicas, las cuales no explicaremos en este texto, que permiten determinar la CIC de minerales arcillosos. En consecuencia, el valor numérico de la CIC depende de la técnica empleada y de las características de la especie catiónica empleada para ello. Este parámetro nos da una idea de la carga estructural que posee la arcilla.

La cantidad de sustituciones isomórficas es importante porque las propiedades superficiales y coloidales están fuertemente relacionadas a la densidad de carga de las láminas de las arcillas y a su capacidad de intercambio catiónico. Por otra parte, el espesor del espacio interlaminar depende del tamaño de los cationes ubicados en ese espacio y de sus capacidades de hidratación. Las montmorillonitas, principalmente cuando están saturadas con pequeños cationes monovalentes tal como Na^+ o Li^+ son capaces de expandirse para dar altos espaciados entre las láminas.⁹

Aparte de las cargas estructurales o permanentes, los minerales arcillosos presentan; además, cargas eléctricas variables en los bordes de las láminas. Esta carga, dependiente del pH, surge de la disociación de grupos superficiales (por ejemplo SiOH o AlOH) y su comportamiento ácido-base.

Diversos estudios han probado que el sitio superficial SiO posee una carga negativa que puede ser compensada por la adsorción de un protón H^+ . Por lo tanto, la reacción química de los bordes en la que participan estos sitios puede ser expresada como sigue:



Donde $K_{H(Si)}$ es la constante de equilibrio de la reacción.

Los sitios AlO se comportan de manera diferente. Estos poseen una carga eléctrica de $-1/2$, que luego de la adsorción de un protón H^{+} resulta en una carga positiva de $+1/2$, como se muestra en la siguiente reacción (en la sección 2.4 explicaremos el porqué de las cargas fraccionarias en esta descripción de la reactividad de los sitios superficiales).



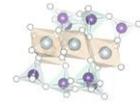
Las dos ecuaciones anteriores indican que la carga eléctrica de los bordes de las láminas de arcilla es dependiente de la composición del medio en que el sólido está disperso. A pH bajos los equilibrios están desplazados hacia la derecha y la carga neta de los bordes es positiva; a pH altos los equilibrios están desplazados hacia la izquierda y la carga neta es negativa. Hay un pH intermedio donde los sitios cargados positivamente neutralizan a los cargados negativamente, y la carga eléctrica neta de los bordes es cero.

Debido a la alta relación superficial cara/borde, las cargas de los bordes son prácticamente despreciables frente a la carga estructural, por ello es esta última la que gobierna los fenómenos de superficie y define las propiedades coloidales.

2.3 Óxidos de hierro

Los óxidos de hierro, así como también los de aluminio y magnesio, juegan un papel importante en la química de suelos. A pesar de que no se los encuentra en grandes cantidades, su elevada superficie específica y reactividad los convierte en actores protagónicos de diversos fenómenos químicos como ser procesos redox y de adsorción.⁴ Se los denomina “óxidos de hierro” pero en realidad con este nombre se hace referencia a un grupo de 16 minerales compuesto por óxidos, hidróxidos y oxohidróxidos.¹⁰

Presentan baja solubilidad (alta estabilidad) y elevada actividad catalítica.^{11,12} Debido a su alta energía de cristalización, forman cristales



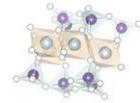
diminutos tanto en ambientes naturales como cuando se sintetizan en el laboratorio. Presentan, por lo tanto, una elevada superficie específica, muchas veces mayor a $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.^{10,13} Esto los convierte en efectivos adsorbentes para una amplia gama de iones disueltos, moléculas y gases.

2.3.1 Ferritas: estructura y composición

El término ferrita deriva del latín “*ferrum*” que significa hierro. Son óxidos de metales mixtos donde el óxido de hierro es el componente principal y se destacan frente a los demás óxidos por presentar propiedades magnéticas. De acuerdo a su estructura cristalina, las ferritas han sido clasificadas en: espinelas, granates y magnetoplumbitas o hexaferritas.¹⁴ Dentro del grupo de las ferritas las espinelas son las más importantes. Se las llama así porque presentan una estructura cristalina isomórfica con el mineral espinela (MgAl_2O_4).

La estructura de la espinela consiste en un empaquetamiento cúbico compacto centrado en las caras (ccc) de 32 aniones oxígeno (O^{2-}) donde los espacios intersticiales están parcialmente ocupados por iones metálicos. Presenta una composición general del tipo AB_2O_4 (siendo A un catión divalente y B un catión trivalente). La celda unidad cristalográfica contiene ocho unidades fórmula AB_2O_4 , lo que da como resultado 64 sitios tetraédricos de los cuales solo 8 están ocupados y 32 sitios octaédricos de los cuales solo 16 están ocupados. En una espinela normal el catión A^{2+} ocupa un octavo de los sitios tetraédricos, el catión B^{3+} ocupa la mitad de los sitios octaédricos y el sitio octaédrico domina al sitio tetraédrico en una relación de 2:1.¹⁵

Siendo más precisos podemos entonces representar la estructura de las ferritas espinela con la fórmula general $\text{MO.Fe}_2\text{O}_3$ (donde M es un metal divalente). En algunos casos, pequeñas cantidades de aniones (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) pueden formar parte de la estructura.¹⁰ Los iones Fe^{3+} , ubicados en los sitios octaédricos, pueden ser parcialmente reemplazados por Al^{3+} , Mn^{3+} y Cr^{3+} vía sustituciones isomórficas mientras que cationes como Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} son ejemplos de cationes divalentes que pueden ser encontrados en su estructura.⁴ Dependiendo de la disposición del catión metálico M^{2+} es que podemos diferenciar entre espinelas normales y espinelas inversas. Como se mencionó anteriormente, en una espinela normal M^{2+} solo ocupa los sitios tetraédricos. En una espinela inversa M^{2+} se encuentra ocupando la mitad de



los sitios octaédricos permitidos mientras que el Fe^{3+} ocupa la otra mitad y el resto de los cationes Fe^{3+} se sitúan en los intersticios tetraédricos.¹⁶

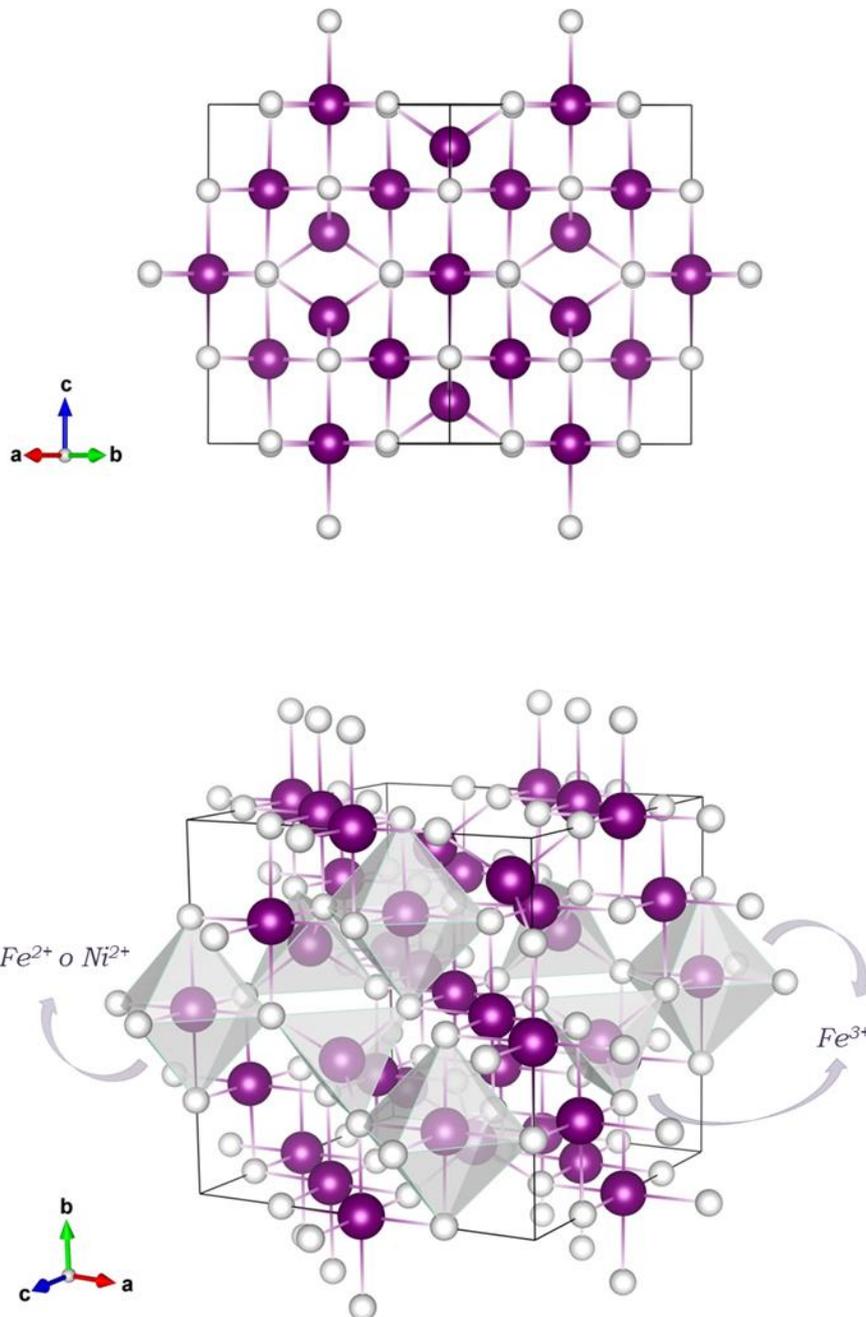
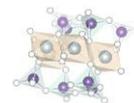


Figura 2.5: Visualización tridimensional de la celda unidad de una espinela inversa¹⁷, para los dos casos estudiados en este trabajo.

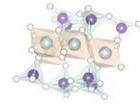


Ejemplos de espinelas inversas son la magnetita y la ferrita de níquel. En la magnetita el óxido ferroso se combina con el óxido férrico, siendo la fórmula de la magnetita, Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}, \text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3$). De forma análoga la ferrita de níquel (también llamada Trevorita) resulta de la combinación de óxido de níquel y óxido férrico, NiFe_2O_4 ($\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}, \text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_3$). Estos minerales serán objeto de estudio en los siguientes capítulos. Las mismas serán sintetizadas y caracterizadas para posteriores estudios de adsorción.

2.3.2 Reactividad y carga superficial en medios acuosos.

La reactividad de la superficie de los sólidos en un medio acuoso está determinada por el tipo de planos cristalográficos que el sólido expone a la fase acuosa y por el tipo y número de grupos superficiales que presenta.¹⁸ Por un lado, es sabido que tanto para la Fe_3O_4 como para la NiFe_2O_4 el plano cristalográfico preferencial es el que presenta la orientación (111).¹⁹ Por otro lado, para definir el tipo de grupos superficiales es necesario entender que la interacción del agua (H_2O) con la superficie de las ferritas es un proceso dinámico y complejo que ha sido ampliamente estudiado, aunque sigue siendo poco conocido.

En los últimos años, la combinación de diferentes técnicas y estudios, como ser estudios en ultra alto vacío (UHV), modelados computacionales y dispersión de rayos x han permitido estudiar y conocer con precisión la estructura molecular de los sólidos de metales de transición en la interfase sólido líquido.²⁰ Esto es muy importante a la hora de dilucidar los elementos estructurales que están involucrados en los procesos físicos y químicos que tienen lugar en la interfase sólido líquido. Diversos estudios de UHV sobre superficies de magnetita^{21,22} han mostrado que a bajo grado de cubrimiento de H_2O existe una gran quimisorción disociativa heterolítica de H_2O , principalmente en sitios con defectos de vacancia de oxígeno. En estos sitios el catión Fe insaturado actúa como un ácido de Lewis y atrae el par de electrones solitarios de la molécula de agua, resultando en la mezcla de los estados Fe 3d y O 2p, esta interacción debilita los enlaces O-H dentro de la molécula de agua reduciendo así la energía de disociación del enlace. El oxígeno superficial vecino puede actuar como una base de Brønsted que atrae el protón del agua, promoviendo así la disociación heterolítica del enlace.²³ De este modo el grupo OH^- resultante permanece adsorbido al metal de transición y el H^+ se adsorbe

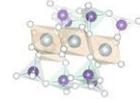


a un oxígeno vecino. A altos grados de cubrimiento, la sorción ocurre en sitios de terraza, y la cantidad de hidroxilación superficial es proporcional a la cantidad de sitios disponibles en la superficie.^{20,23} En un estudio comparativo entre dos superficies bien caracterizadas de FeO(111), que solo expone átomos de O, y Fe₃O₄(111) que expone ambos átomos, O y Fe, Joseph *et al.*²⁴ demostraron que solo en la magnetita se produce la adsorción disociativa del agua. Esto ocurre incluso en áreas superficiales regulares, sugiriendo así que este proceso está directamente relacionado con los átomos de Fe expuestos en la superficie y no así con la cantidad de defectos que esta tenga. Kendelewicz *et al.*²¹ también estudiaron la adsorción de agua sobre la superficie de Fe₃O₄(111) proponiendo también que los grupos OH superficiales son resultado de la adsorción disociativa del agua.²⁴ De igual modo el mismo comportamiento fue definido para la NiFe₂O₄ por Kumar *et al.*²⁵ quienes estudiaron mediante cálculos por DFT (Teoría del Funcional de la Densidad) la reactividad de la NiFe₂O₄ frente al agua pero en este estudio, para compararlo con la Fe₃O₄ solo modelan los sitios de Fe.

Es así que, a diferencia de la montmorillonita que presenta un desarrollo heterogéneo de carga, la Fe₃O₄ y NiFe₂O₄ presentan solo cargas dependientes del pH. Los iones metálicos presentes en la superficie de estos óxidos reaccionan con las moléculas de agua, como se detalló en los párrafos anteriores, formando grupos superficiales –OH en un intento de completar su esfera de coordinación.²⁶ Tanto la superficie de la Fe₃O₄ como la superficie de la NiFe₂O₄ quedan completamente cubierta por grupos hidroxilo coordinados a los átomos de Fe o Ni subyacentes los cuales podrán protonarse o desprotonarse según el pH del medio. El tratamiento térmico solo puede eliminar los grupos hidroxilo de la superficie a temperaturas suficientemente altas, dejando atrás enlaces oxo en la superficie. Sin embargo, cualquier proceso de hidratación posterior conduce a la regeneración de los mismos.²⁷

2.4 Aspectos generales sobre los equilibrios de protonación

Los grupos superficiales formados en la superficie de las ferritas y en la superficie de los bordes de las láminas de montmorillonita no son todos equivalentes sino que presentan diferencias estructurales y químicas²⁸. En lo que refiere a su reactividad ácido base, cada uno reaccionará de acuerdo a su propia constante (*K*) de afinidad por protones. Definir la estructura y las



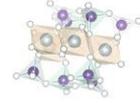
características químicas de los sitios superficiales es tarea compleja, muchos estudios de la literatura han sido abordados con la simplificación de considerar la superficie químicamente homogénea cuando en realidad es heterogénea. El desarrollo de programas de modelado de complejación superficial en multisitios, como ser el MUSIC (multi sites complejación model) han permitido estimar, por ejemplo, la afinidad protónica de cada tipo de grupo superficial.^{18,29}

El modelo MUSIC permite estimar el valor del log de K de varios tipos de grupos superficiales sobre la base de la teoría de enlace valencia de Pauling^{30,31} en la que la carga del ion central se distribuye equitativamente sobre sus ligandos circundantes. Se introduce así el concepto de valencia de enlace formal (v) como la carga (Z) del catión dividido por su número de coordinación (NC).³² Este modelo deduce que la constante de afinidad intrínseca (K) depende de varios factores, por ejemplo, la valencia del catión central (M), su configuración electrónica, la distancia M-H del grupo de superficie que reacciona, el número de ligandos circundantes y el tipo de ligandos reaccionantes (O^{2-} o OH).³² Sumado a todo esto, una de las principales diferencias en la afinidad protónica intrínseca de los grupos superficiales se debe a la cantidad de iones metálicos que se coordinan a los oxígenos de la superficie.³³

Los grupos superficiales de las ferritas están constituidos por oxígenos unidos a uno, dos o tres átomos de Fe^{3+} (Fe^{2+} o Ni^{2+}) formando respectivamente los grupos superficiales simple, doble y triplemente coordinados (lo mismo ocurre en los bordes de las arcillas). A su vez, como ya mencionamos, dependiendo del pH del medio, los oxígenos de los grupos superficiales pueden estar protonados o desprotonados. La protonación de los grupos superficiales puede representarse en forma general mediante las siguientes dos reacciones:



donde n es el número de cationes coordinados al grupo superficial y v la valencia de enlace formal. De este modo, algunos de los grupos simple, doble y



triplemente coordinados se representan, para Fe^{3+} en posición octaédrica, como $FeOH^{1/2-}$, Fe_2OH^0 , $Fe_3O^{1/2-}$ respectivamente, donde la carga eléctrica de cada grupo se determina siguiendo la regla de Pauling.³³ Tanto los grupos $FeOH^{1/2-}$ como los $Fe_3O^{1/2-}$ pueden protonarse y modificar su carga eléctrica. Teniendo en cuenta las reacciones 3 y 4 los equilibrios respectivos de protonación de estos grupos serían las siguientes:



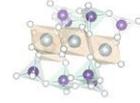
Estos equilibrios demuestran que estos minerales poseen una carga dependiente del pH, siendo positiva a pH bajos y negativa a pH altos. Los grupos Fe_2OH^0 presentan un $\log K$ de $-0,1$,³² no se protonan o desprotonan apreciablemente en un intervalo normal de pH. Este grupo en particular, no contribuye al desarrollo de cargas eléctricas en la superficie de las ferritas. Es así que a un dado pH, un número de grupos superficiales pueden estar cargados positivamente, otros negativamente y otro tanto presentar carga neutra debido a que, un mismo tipo de grupo superficial no presenta necesariamente la misma constante de equilibrio para, por ejemplo, las reacciones 7 y 8.



La ley de acción de masas para una reacción genérica de protonación puede ser representada como:



donde Γ_{AH} y Γ_A representan las cantidades adsorbidas (mol/m^2) de las especies protonada y no protonada respectivamente; K_H^{int} es la constante de



protonación intrínseca y $a_{H,0}$ es la actividad de protones en la solución en las proximidades del sitio de adsorción. El término $a_{H,0}$ puede definirse como:

$$a_{H,0} = a_H e^{-F\psi_0/RT} \quad (10)$$

En esta expresión ψ_0 representa la diferencia de potencial eléctrico entre la superficie y el seno de la solución y a_H representa la actividad de protones en la solución. Combinando las ecuaciones (9) y (10):

$$K_H^{int} e^{-F\psi_0/RT} = \frac{\Gamma_{AH}}{\Gamma_A a_H} \quad (11)$$

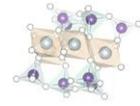
K_H^{int} está relacionada con la energía libre estándar de protonación (ΔG^0) y para soluciones diluidas es independiente del potencial eléctrico y carga superficial porque está definido para el estado estándar. El término de la izquierda se lo define como la constante efectiva aparente K_H^{ef} y depende de la magnitud del potencial superficial:

$$K_H^{ef} = K_H^{int} e^{-F\psi_0/RT} \quad (12)$$

Si aplicamos logaritmo a la ecuación (12):

$$\log K_H^{ef} = \log K_H^{int} - \frac{F \psi_0}{2,303 RT} \quad (13)$$

La ecuación (12) y (13) indican que la protonación superficial puede ser interpretada como resultado de dos contribuciones diferentes. Por un lado, una contribución química o intrínseca dada por el término $\log K_H^{int}$. Se asume que surge de la capacidad de los orbitales y electrones del sitio de adsorción de unirse (solaparse) al orbital del protón y de las interacciones electrostáticas de corto alcance (una distancia de 1 a 2 radios atómicos) entre el protón y el grupo superficial. Por otro lado, la otra contribución está dada por el término que contiene ψ_0 e implica interacciones electrostáticas de largo alcance.³⁴



2.5 Carga superficial, orígenes y clasificación

Los óxidos y los filossilicatos suspendidos en medios polares como el agua muestran su desarrollo de carga que como bien ya explicamos, puede tener origen en el seno de sus estructura cristalina, como también en su superficie debido a la interacción entre los sitios superficiales y el medio.⁴

La carga superficial se define como σ y sus unidades: $C\ m^{-2}$ o $C\ g^{-1}$. Debido a que, en general, una muestra de suelo o sedimento presenta partículas de diferentes tamaños es inapropiado hablar en términos de carga absoluta. Nótese que en realidad σ es una expresión de la densidad de carga y que por simplificación, en muchos textos incluido este trabajo, se habla solo en términos de “carga superficial”

La carga neta total de las partículas, se denota σ_p , y es el resultado de la sumatoria de una serie de componentes de diferente origen y que según las condiciones del medio cada componente de carga puede ser positiva, nula o negativa. La carga superficial entonces puede clasificarse en tres categorías:

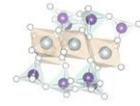
- ❖ σ_0 : carga estructural, que surge de las sustituciones isomórficas en minerales arcillosos o bien puede ser resultado de defectos de red cristalina en óxidos metálicos.
- ❖ σ_H : carga de adsorción de protones, debida a la adsorción-desorción de protones en los grupos funcionales superficiales.
- ❖ σ_{ion} : carga de adsorción de iones.

De este modo la carga neta de una partícula resulta ser:

$$\sigma_p = \sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{ion} \quad (14)$$

Algunos autores definen también la densidad de carga intrínseca (σ_{int}) como la suma de la carga estructural más la carga neta de protones adsorbidos.^{35,36} Se representa así a aquellas componentes de la carga superficial que tienen origen en la estructura del sólido.³⁵

$$\sigma_{int} = \sigma_0 + \sigma_H \quad (15)$$

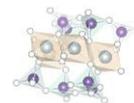


Para alcanzar la electroneutralidad de un mineral se debe cumplir que, la carga estructural de la partícula más la carga generada por la adsorción/desorción de protones esté compensada por la adsorción de iones (moléculas con carga) de la solución de interfase:

$$\sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{ion} = 0 \quad (16)$$

La adsorción de iones puede tener lugar en algunos casos mediante interacciones débiles y en otros casos involucrar la formación de enlaces químicos fuertes. Estos extremos suelen definirse como, adsorción no específica y adsorción específica respectivamente y son términos casi equivalentes a los de fisisorción y quimisorción.

Ahora bien, la interacción entre un grupo funcional superficial con el adsorbato presente en la solución genera una entidad estable conocida como complejo superficial.³⁷ Existen dos tipos de complejos superficiales, de esfera externa y de esfera interna. En los complejos superficiales de esfera externa el adsorbato conserva su esfera de hidratación interponiendo moléculas de agua con la superficie impidiendo así la formación de enlaces químicos. Las interacciones son de tipo electrostáticas, la adsorción ocurre solamente en superficies que presentan carga opuesta a la del adsorbato y suele ser generalmente un proceso rápido y reversible.¹ Esto claramente es un proceso de adsorción no específico. Un ejemplo de este tipo de complejos son los iones intercambiables que se encuentran situados en la interlámina de la montmorillonita compensando la carga estructural. Por otro lado, en los complejos de esfera interna el adsorbato se acerca a la superficie perdiendo parcial o totalmente su esfera de hidratación de forma tal que no hay moléculas de agua interpuestas entre el adsorbato y la superficie. La formación de complejos de esfera interna puede ser el resultado, pero no necesariamente, de interacciones de tipo específicas. Cuando la interacción es de tipo específica, la adsorción puede tener lugar independientemente del signo de la carga superficial y puede aumentar, disminuir, neutralizar o invertir el signo de la carga superficial. Por ejemplo, en el capítulo 4 discutiremos como los iones arseniato se adsorben de manera específica formando complejos de esfera interna a la superficie de las ferritas mediante un mecanismo de intercambio de ligandos.



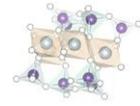
2.6 Puntos de carga cero

El concepto de punto de carga cero tiene su origen en el estudio de la estabilidad de suspensiones coloidales.³⁵ Una suspensión es estable si durante el periodo de observación no sufre cambios apreciables en su estado de dispersión. Esta estabilidad puede ser afectada por electrolitos o por adsorbatos que modifiquen la carga superficial de las partículas como así también por polímeros que afecten las interacciones entre partículas estabilizando el sistema por factores estéricos.²⁸ Las suspensiones son estables cuando sus partículas presentan carga eléctrica. Estas cargas producen fuerzas de repulsión electrostática entre las partículas vecinas. Si la carga es suficientemente elevada las partículas permanecen discretas, dispersas y en suspensión. Reduciendo o eliminando estas cargas se obtiene el efecto opuesto y los coloides se aglomeran y sedimentan fuera de la suspensión.

Nomenclatura IUPAC	Nombre	Definición
PZNPC	Punto de carga zero neta de protones (point of zero net proton charge)	$\sigma_H = 0$
PZNC	Punto de carga neta cero (point of zero net charge)	$\sigma_{int} = 0$
PZC	Punto de carga cero (point of zero charge)	$\sigma_p = 0$
IEP	Punto isoeléctrico (Isoelectric Point)	$\mu = 0$ $(\zeta = 0)$

Tabla 2.1: Algunas definiciones para los PZC.

En general, las cargas superficiales se encuentran neutralizadas bajo una cierta condición de pH, denominada en forma general como punto de carga cero (point of zero charge, PZC). Diferentes tipos de PZC pueden definirse según cual sea el método empleado para medir el desarrollo de carga y los iones que las neutralizan. Dicho de otra forma, los puntos de carga cero son valores de pH asociados a condiciones específicas impuestas sobre una o



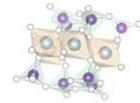
más de las densidades de carga descritas anteriormente.³⁸ En la tabla 2.1 se resumen algunas definiciones estándar de este parámetro.

Si bien existen varios métodos experimentales para determinar la carga superficial, estos pueden clasificarse en dos categorías. Por un lado los basados en medidas electroforéticas que permiten determinar la carga neta aunque para este fin se debe recurrir a cálculos y análisis teóricos. Por otro lado las titulaciones ácido-base que determinan la carga de protón adsorbida, pero esta técnica no la discutiremos en este trabajo porque no será utilizada.²

2.7 Punto isoeléctrico y potencial zeta (ζ)

El desarrollo de carga en la superficie de las partículas afecta la distribución de los iones en la región interfacial. El modelo de doble capa difusa de Gouy-Chapman-Stern permite visualizar la atmósfera iónica en las proximidades de la partícula dividiendo la región cercana a la superficie en dos partes: la primera consiste en una capa de contraiones adsorbidos en un plano a una determinada distancia de la superficie formando la llamada capa de Stern² y la segunda consiste en una capa difusa donde la concentración de contraiones disminuye de forma gradual con la distancia hasta el seno de la solución. De forma similar la concentración de los co-iones, que tienen la misma carga que la superficie, se incrementa gradualmente al alejarse de la partícula. De esta forma es que se genera una diferencia de potencial entre la superficie y el seno de la solución que llamamos potencial superficial (Ψ_0). El Ψ_0 decae de forma gradual a lo largo de la capa difusa conforme nos alejamos de la superficie hasta hacerse igual a cero en el seno de la solución. El espesor de esta doble capa (k^{-1}) depende del tipo y concentración de los iones de la solución.

Cuando una partícula con carga se mueve en un líquido, o viceversa, hay siempre una capa de líquido adherida a la superficie que se mueve con ella. Es así que dentro de la capa difusa hay un límite dentro del cual los iones y las partículas forman una entidad estable. Cuando la partícula se mueve los iones que se encuentran dentro de ese límite se mueven con ella pero los iones que están más allá del límite no. Este límite es llamado plano de deslizamiento (shear plane o slipping plane) y es el que separa la fase en movimiento con la fase estacionaria. Este plano se encuentra en la zona de la capa difusa de la doble capa eléctrica, en general a una distancia pequeña del plano de Stern. El potencial eléctrico en este plano se lo llama potencial zeta (ζ), el cual es



importante porque puede ser medido de una manera muy simple, mientras que la carga en la superficie y Ψ_0 no pueden medirse fácilmente.

El potencial zeta puede determinarse mediante estudios de movilidades electroforéticas donde las partículas se mueven bajo la acción de un campo eléctrico. Es importante remarcar que experimentalmente el parámetro que se obtiene es el de la movilidad electroforética.

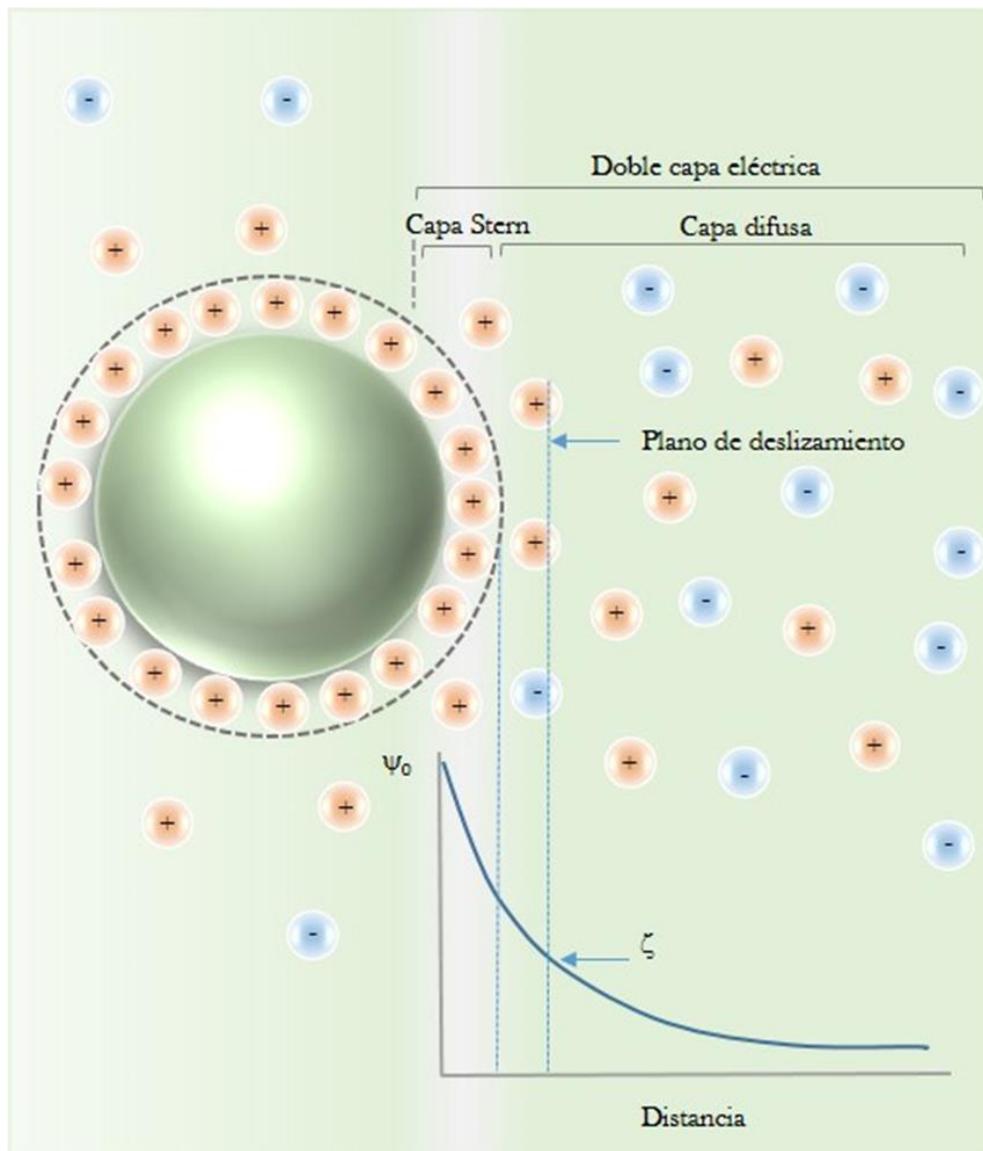
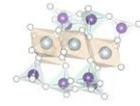


Figura 2.6: Visualización de la doble capa eléctrica (para mayor claridad se omiten las moléculas de agua).

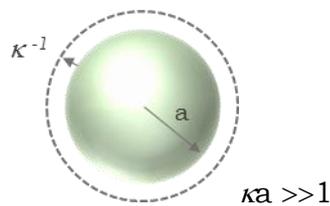
Una vez determinada la movilidad se puede obtener el potencial ζ mediante la aplicación de la ecuación de Henry:



$$U_E = \frac{2 \varepsilon \zeta}{3 \eta} f(ka) \quad (17)$$

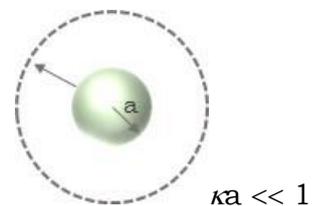
donde ζ es el potencial zeta, U_E es la movilidad electroforética, ε es la constante dieléctrica del medio, η es la viscosidad del medio y $f(ka)$ es la función de Henry donde k es el espesor de la doble capa y a el radio de la partícula.

La teoría de Henry desprecia los efectos de retardación y relajación que distorsionan la doble capa y que consecuentemente retardan el movimiento de la partícula (esto se debe a los contraiones que tienden a moverse en sentido contrario a la partícula, retardando el movimiento) pero en principio sería válida para un amplio rango de valores de ka .² En la práctica se suelen emplear dos aproximaciones. Para partículas grandes en medios acuosos y espesores de doble capa pequeños (k grande) $ka \gg 1$, $f(ka)$ es igual a 1,5 y se conoce como aproximación de Smoluchowski. En el caso opuesto, partículas pequeñas y espesor de la doble capa más grande que el radio de la partícula, $ka \ll 1$, $f(ka)$ es igual a 1 y se conoce como la aproximación de Hückel.



$$U_E = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta}$$

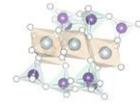
Ecuación de Smoluchowski



$$U_E = \frac{2 \varepsilon \zeta}{3 \eta}$$

Ecuación de Hückel

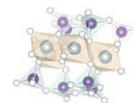
El ζ tendrá el mismo signo pero menor magnitud que Ψ_0 siempre y cuando no exista adsorción específica por parte de los iones presentes en el medio. El potencial ζ cuyas unidades se expresan generalmente en milivoltios (mV), es un parámetro que nos da una idea del tipo de carga que desarrollan las partículas en suspensión, tiene el mismo signo que la carga superficial pero no varía linealmente con esta por lo que sería un error interpretar las variaciones de ζ como proporcionales a la variación de la carga, por ejemplo, si



no hay adsorción específica de iones el ζ disminuye a medida que aumenta la fuerza iónica.

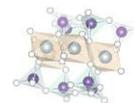
La magnitud de ζ puede definir la estabilidad de una suspensión (o emulsión). Si todas las partículas en suspensión presentan un gran potencial positivo (+30 mV) o negativo (-30 mV), prevalecerán las fuerzas de repulsión electrostáticas entre las partículas manteniendo al sistema disperso y discreto. Sin embargo, si el ζ presenta valores bajos cercanos a cero, prevalecerán las fuerzas de atracción de Van der Waals agregando y floculando el sistema. El factor más importante que afecta ζ es el pH. Un valor de potencial por sí mismo sin un pH asociado es un número prácticamente sin sentido. Es así que el valor de pH para el cual $\zeta=0$ ($\mu=0$) tiene nombre propio y se lo conoce con el nombre de punto isoeléctrico (isoelectric point, IEP). En ausencia de adsorción específica el IEP coincide con el PZC. En el caso que ocurra adsorción específica, los puntos isoeléctricos y PZC dejan de ser coincidentes.

Cuando se adsorben cationes, el IEP se desplaza a valores de pH más altos. Por el contrario, cuando se adsorben aniones, el IEP se desplaza a valores de pH más ácidos.

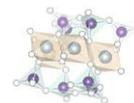


Bibliografia

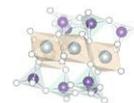
- (1) Sparks, D. L. *Environmental Soil Chemistry: Second Edition*; **2003**.
- (2) Molina, F. V. *Soil Colloids: Properties and Ion Binding*; Taylor and Francis Group: Boca Raton, **2014**.
- (3) Murray, H. H. *Applied Clay Mineralogy - Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*; **2006**; Vol. 2.
- (4) Sparks, D. L. Environmental Soil Chemistry. In *Soil Science*; **2002**; Vol. 162.
- (5) Blean, W. F.; Hoffmann, R. Isomorphous Substitution in Phyllosilicates as an Electronegativity Perturbation: Its Effect on Bonding and Charge Distribution. *Inorg. Chem.* **1988**, 27 (18), 3180–3186.
- (6) Neumann, M. G.; Gessner, F.; Schmitt, C. C.; Sartori, R. Influence of the Layer Charge and Clay Particle Size on the Interactions between the Cationic Dye Methylene Blue and Clays in an Aqueous Suspension. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 255 (2), 254–259.
- (7) Zarzycki, P.; Thomas, F. Theoretical Study of the Acid-Base Properties of the Montmorillonite/Electrolyte Interface: Influence of the Surface Heterogeneity and Ionic Strength on the Potentiometric Titration Curves. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 302 (2), 547–559.
- (8) Czímerová, A.; Bujdák, J.; Gáplovský, A. The Aggregation of Thionine and Methylene Blue Dye in Smectite Dispersion. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2004**, 243 (1–3), 89–96.
- (9) Madejová, J.; Bujdák, J.; Janek, M.; Komadel, P. Comparative FT-IR Study of Structural Modifications during Acid Treatment of Dioctahedral Smectites and Hectorite. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **1998**, 54 (10), 1397–1406.
- (10) Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The Iron Oxides*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, FRG, 2003.
- (11) Rahim Pouran, S.; Abdul Raman, A. A.; Wan Daud, W. M. A. Review on the Application of Modified Iron Oxides as Heterogeneous Catalysts in Fenton Reactions. *J. Clean. Prod.* **2014**, 64, 24–35.
- (12) Mohapatra, M.; Anand, S. Synthesis and Applications of Nano-Structured Iron Oxides / Hydroxides – a Review. *Int. J. Eng. Sci. Technol.* **2010**, 2 (8), 127–146.
- (13) Navrotsky, A.; Mazeina, L.; Majzlan, J. Size-Driven Structural and



- Thermodynamic Complexity in Iron Oxides. *Science*. **2008**, 319 (5870), 1635–1638.
- (14) Valenzuela, R. Novel Applications of Ferrites. *Phys. Res. Int.* **2012**, 2012, 1–9.
- (15) Garg, V. K.; Sharma, V. K.; Kuzmann, E. Purification of Water by Ferrites - Mini Review. In *Ferrites and ferrates: Chemistry and Applications in sustainable energy and environmental remediation*; American Chemical Society: Washington, DC., 2016; pp 137–143.
- (16) Kaur, M.; Kaur, N. Ferrites: Synthesis and Applications for Environmental Remediation. In *Ferrites and ferrates: Chemistry and Applications in sustainable energy and environmental remediation*; American Chemical Society: Washington, DC., 2016; pp 113–136.
- (17) Momma, K.; Izumi, F.; IUCr. VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, 44 (6), 1272–1276.
- (18) Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W. H. A Surface Structural Approach to Ion Adsorption: The Charge Distribution (CD) Model. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 179 (2), 488–508.
- (19) Son, S.; Taheri, M.; Carpenter, E.; Harris, V. G.; Mchenry, M. E. Synthesis of Ferrite and Nickel Ferrite Nanoparticles Using Radio-Frequency Thermal Plasma Torch. *J. Appl. Phys.* **2002**, 91, 7589–7591.
- (20) Petitto, S. C.; Tanwar, K. S.; Ghose, S. K.; Eng, P. J.; Trainor, T. P. Surface Structure of Magnetite (111) under Hydrated Conditions by Crystal Truncation Rod Diffraction. *Surf. Sci.* **2010**, 604 (13–14), 1082–1093.
- (21) Kendelewicz, T.; Liu, P.; Doyle, C. S.; Brown, G. E.; Nelson, E. J.; Chambers, S. A. Reaction of Water with the (100) and (111) Surfaces of Fe_3O_4 . *Surf. Sci.* **2000**, 453 (1–3), 32–46.
- (22) Leist, U.; Ranke, W.; Al-Shamery, K. Water Adsorption and Growth of Ice on Epitaxial $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$, $\text{FeO}(111)$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Biphase})$. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5 (11), 2435–2441.
- (23) Joseph, Y.; Ranke, W.; Weiss, W. Water on $\text{FeO}(111)$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$: Adsorption Behavior on Different Surface Terminations. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104 (14), 3224–3236.
- (24) Joseph, Y.; Kuhrs, C.; Ranke, W.; Ritter, M.; Weiss, W. Adsorption of Water on $\text{FeO}(111)$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$: Identification of Active Sites for

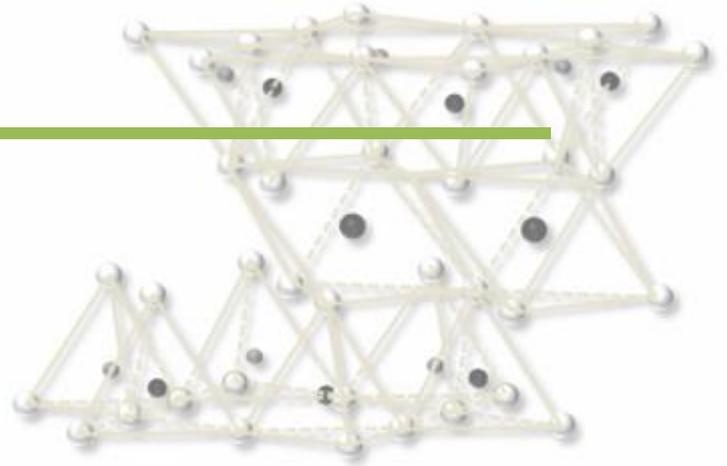


- Dissociation. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 314 (3–4), 195–202.
- (25) Kumar, P. V.; Short, M. P.; Yip, S.; Yildiz, B.; Grossman, J. C. High Surface Reactivity and Water Adsorption on NiFe₂O₄(111) Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117 (11), 5678–5683.
- (26) Tombácz, E. PH-Dependent Surface Charging of Metal Oxides. *Ř Period. Polytech. Chem. Eng.* **2009**, 532, 77–86.
- (27) Tombácz, E.; Hajdú, A.; Illés, E.; László, K.; Garberoglio, G.; Jedlovszky, P. Water in Contact with Magnetite Nanoparticles, as Seen from Experiments and Computer Simulations. *Langmuir* **2009**, 25 (22), 13007–13014.
- (28) Stumm, W. *Chemistry of the Solid-Water Interface*; Jhon Wiley and Sons: New York, 1992.
- (29) Hiemstra, T.; De Wit, J. C. M.; Van Riemsdijk, W. H. Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid/Solution Interface of (Hydr)Oxides: A New Approach. II. Application to Various Important (Hydr)Oxides. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 133 (1), 105–117.
- (30) Pauling, L. The principles determining the structure of complex ionic crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51 (4), 1010–1026.
- (31) Venema, P.; Hiemstra, T.; Weidler, P. G. Intrinsic Proton Affinity of Reactive Surface Groups of Metal (Hydr) Oxides: Application to Iron (Hydr) Oxides. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 198 (2), 282–295.
- (32) Description, I. M.; Nutrition, P. Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid / Solution Interface of (Hydr) Oxides : A New Approach. *Interface* **1989**, 133 (1).
- (33) Hiemstra, T.; Wolthers, M. A Surface Structural Approach to Ion Adsorption: The Charge Distribution (CD) Model. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 179 (179), 488–508.
- (34) Avena, M. J. Acid-Base Behavior of Clay Surfaces in Aqueous Media. In *Encyclopaedia of Surface and Colloid Science*; Taylor, Francis, Eds.; Somasundaran: New York, **2006**; pp 17–46.
- (35) Sposito, G. On Points of Zero Charge. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32 (19), 2815–2819.
- (36) Zachara, J. M.; Westall, J. C. Chemical Modeling of Ion Adsorption in Soils. In *Soil Physical Chemistry*; Sparks, D. L., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1998; pp 47–96.
- (37) Sposito, G. Adsorption as a Problem in Coordination Chemistry-The

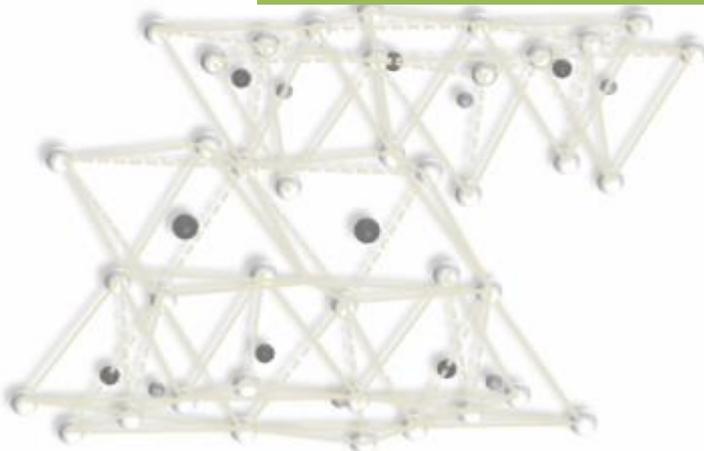


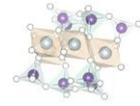
- Concept of the Surface Complex. *Aquat. Chem.* **1995**, 244, 33–57.
- (38) Sposito, G. *The Chemistry of Soils*, second edi.; Oxford University Press, Inc.: New York, 2008.

Capítulo 3



*Determinación del punto
isoelectrico de los bordes de
partículas de una
montmorillonita.*



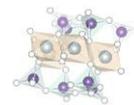


3.1 Introducción

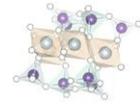
La adsorción y la desorción de iones en la superficie de las arcillas son procesos importantes que controlan la química y especiación de nutrientes y contaminantes en suelos, sedimentos, aguas superficiales y aguas subterráneas. La química de superficie de las arcillas juega un papel fundamental no solo en la agricultura y el medioambiente, sino también en numerosos procesos tecnológicos. En el caso de la montmorillonita, que es el mineral de arcilla en estudio en este capítulo, la interacción con los iones se da por medio de cargas estructurales negativas, que se encuentran localizadas en los planos basales de sus partículas, y por medio de grupos funcionales con propiedades ácido-base, que se encuentran en los bordes de las mismas.¹ Las cargas estructurales negativas, como ya se ha mencionado en el capítulo anterior, controlan la adsorción de cationes. Esta carga estructural es independiente del pH (por lo que ha sido generalmente llamada carga permanente) y genera un importante campo eléctrico y un potencial eléctrico negativo en las superficies basales de las partículas.^{2,3,4} Además, los grupos funcionales de los bordes (dan origen a la carga variable, dependiente del pH), que son minoritarios, pueden interactuar con cationes o aniones, dependiendo del punto isoelectrico (IEP) de los bordes y del pH del medio.^{5,6,7} Este desarrollo heterogéneo de cargas, la carga negativa permanente estructural y la carga variable de los bordes, afecta el modo en que pueden asociarse las láminas de montmorillonita, es decir, si las mismas se van a asociar interactuando cara con cara, cara con borde o borde con borde, controlando así las propiedades superficiales y coloidales de las suspensiones de montmorillonita.^{7,8} Estos modos de asociación son esquematizados en la figura 3.1.



Figura 3.1 Diferentes modos en los que pueden asociarse las partículas de montmorillonita.

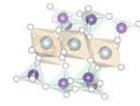


La importancia de identificar los valores de pH en los cuales la superficie de los bordes se encuentra con carga positiva, neutra o negativa ha sido reconocida durante mucho tiempo y es tema de discusión en numerosas publicaciones. La mayoría de los estudios han sido realizados mediante titulaciones potenciométricas, mediante las cuales se mide la cantidad relativa de protones adsorbidos en los bordes.^{9,10,11,12} Un parámetro importante que caracteriza el desarrollo de cargas en la superficie de los bordes, es el punto de carga cero de los bordes ($\text{pH}_{\text{PZC,borde}}$), que es el pH en el cual la carga neta de los mismos es cero. Esta notación fue propuesta por Tombacz y Szekers,⁷ si bien otras notaciones han sido usadas en otros artículos para referirse a este parámetro^{12,13}. Como consecuencia de las reacciones de protonación y deprotonación, en condiciones de pH por debajo del $\text{pH}_{\text{PZC,borde}}$ la superficie de los bordes adquiere carga neta positiva debido a que los grupos superficiales cargados positivamente exceden a los cargados negativamente. De modo similar, por encima del $\text{pH}_{\text{PZC,borde}}$ la superficie de los bordes adquiere carga neta negativa porque los grupos superficiales cargados negativamente exceden a los cargados positivamente. El principal problema de determinar la carga de los bordes a diferentes pH por titulaciones potenciométricas es que con esta técnica sólo pueden obtenerse valores de carga relativos^{10,11,12} y es por ello que sólo se puede obtener un valor de $\text{pH}_{\text{PZC,borde}}$ aparente. La densidad de carga real sólo puede cuantificarse si se conoce la carga neta de los bordes al comienzo de la titulación.¹⁰ Desafortunadamente, esta carga neta inicial no ha sido medida hasta el momento y no puede determinarse en forma inequívoca e independiente a partir de simulaciones computacionales o del modelado de datos experimentales de titulaciones potenciométricas.¹¹ A pesar de este inconveniente, hoy en día se acepta que para este tipo de medidas el $\text{pH}_{\text{PZC,borde}}$ depende de la concentración de electrolito soporte cuando el sólido presenta cargas negativas estructurales, disminuyendo a medida que aumenta la concentración de electrolito.^{6,7,9,10,11,14} La explicación fisicoquímica de este comportamiento es que las cargas estructurales no sólo afectan al potencial eléctrico en las superficies basales, sino también en las superficies de los bordes.^{6,11,13} Con esto se quiere decir que, a pesar de que la carga de los bordes sea cero en el $\text{pH}_{\text{PZC,borde}}$, el potencial eléctrico en esa superficie continúa siendo negativo debido a la presencia de las cargas estructurales y los cambios en la fuerza iónica del medio afectan el apantallamiento de este



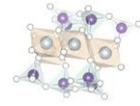
campo eléctrico desplazando el $\text{pH}_{\text{PZC,borde}}$. Estas conclusiones pueden ser deducidas utilizando diferentes modelos de doble capa eléctrica para la interfase sólido líquido^{5,6,10} y también fueron confirmadas con cálculos por Monte Carlo.¹¹ Además, en este último trabajo se mostró que el $\text{pH}_{\text{PZC,borde}}$ de los minerales arcillosos se vuelve independiente de la concentración de electrolito bajo dos diferentes condiciones: cuando la carga estructural está ausente o cuando la misma es bloqueada o neutralizada con cationes interlaminares. La primera condición es el caso de la pirofilita, un mineral de la familia de las arcillas estructuralmente análogo a la montmorillonita pero sin cargas estructurales permanentes. El valor del $\text{pH}_{\text{PZC,borde}}$ determinado experimentalmente para la pirofilita es de 4,2 y es independiente de la fuerza iónica.¹⁵ La segunda condición se da en aquellos minerales de arcilla donde los cationes situados entre las láminas neutralizan la carga estructural.¹¹ De este modo el efecto de la carga estructural sobre la reactividad de los bordes es también neutralizado. En esta situación, la superficie de los bordes se comporta como la de un sólido que solo lleva cargas dependientes del pH, y por lo tanto, estos minerales de arcilla presentan un $\text{pH}_{\text{PZC,borde}}$ independiente de la concentración de electrolito.¹¹

Otra forma de estudiar el desarrollo de cargas, como bien ya explicamos en el capítulo anterior, es mediante estudios electrocinéticos, donde a partir de los valores de movilidades electroforéticas se puede calcular el ζ . En el caso de los minerales de arcilla su comportamiento electrocinético está gobernado por la carga estructural. De hecho, las partículas de montmorillonita presentan ζ negativo en un amplio rango de pH y no presentan ningún IEP.^{16,17,18,19} Incluso a valores de pH donde la carga de los bordes debería ser cero o positiva, el efecto dominante de la carga estructural hace que el ζ sea negativo. Algunos autores han estimado teóricamente el IEP de la superficie de los bordes, $\text{pH}_{\text{IEP,borde}}$, con cálculos aritméticos simples. Durán *et al.*,¹⁶ asumieron que el ζ en los bordes de las partículas de montmorillonita debería relacionarse con el ζ desarrollado por la sílice y la alúmina dada la similitud de los grupos de superficie y para esto utilizaron la ecuación: $\zeta_{\text{borde}} = 1/3 (\zeta_{\text{sílice}} + 2 \zeta_{\text{alúmina}})$, obteniendo un $\text{pH}_{\text{IEP,borde}}$ teórico cercano a 7. Thomas *et al.*,²⁰ por otra parte, asumieron que la superficie de los bordes de la montmorillonita contiene dos partes de sílices (con un IEP cercano a 2) y una parte de alúmina (con un IEP cercano a 7), cuya suma ponderada da como resultado un $\text{pH}_{\text{IEP,borde}}$ cercano a



3,6. Estas simples estimaciones teóricas no han sido verificadas con experimentos, principalmente porque medir el $\text{pH}_{\text{IEP,borde}}$ de la montmorillonita no es una tarea simple debido a la presencia de la carga estructural.

Una manera de medir el $\text{pH}_{\text{IEP,borde}}$ de la montmorillonita podría ser realizando medidas electroforéticas de un mineral estructuralmente análogo a la montmorillonita, pero sin carga estructural, como es el caso de la pirofilita. A pesar de que hay escasez de datos en la literatura, el trabajo de Xia *et al.*²¹ indica que el IEP de la pirofilita está alrededor de 3, y este valor debe corresponder al $\text{pH}_{\text{IEP,borde}}$. La desventaja de este tipo de medidas es evidente: los experimentos tienen que realizarse con un sustituto de la montmorillonita en lugar de una muestra real de la arcilla. Entonces, teniendo en cuenta los cálculos de Delhorme *et al.*,¹¹ con varias láminas de montmorillonita intercaladas con cationes, otra forma posible y prometedora de determinar el $\text{pH}_{\text{IEP,borde}}$ de la montmorillonita consistiría en bloquear o neutralizar la carga estructural mediante la adsorción de un catión, de manera que cualquier comportamiento asociado al desarrollo de cargas sea pura y exclusivamente debido a la carga desarrollada en la superficie de los bordes. La estrategia a seguir se esquematiza en la figura 3.2. Un catión con gran afinidad por los sitios localizados en las superficies basales es adsorbido formando así lo que llamamos un apilamiento de láminas de montmorillonita (pilas de láminas) con los cationes situados en los espacios interlaminares y sobre las superficies basales externas. En estas condiciones, los cationes permanecerán inmobilizados compensando la carga estructural posibilitando así observar el comportamiento de los grupos superficiales de los bordes. Ahora, estos pilares de láminas de montmorillonita se comportarían entonces como partículas que sólo presentan cargas dependientes del pH y su comportamiento electrocinético podría ser investigado en función del pH y la concentración de electrólito soporte. El IEP de estas partículas corresponderá al $\text{pH}_{\text{IEP,borde}}$ de la montmorillonita. Hasta donde sabemos, al momento de realizar este trabajo, sólo existía un artículo en la literatura donde se aplica esta estrategia para evaluar la movilidad electroforética de los minerales de arcilla.²⁰ El objetivo de ese artículo era examinar sistemáticamente el efecto de la carga sobre la movilidad electroforética de diferentes esmectitas, y una de las muestras estudiadas fue una montmorillonita tratada a 300 °C con Cu(II) para bloquear las cargas estructurales. Esta muestra, con una reducción de carga casi completa por



migración de Cu inducida térmicamente, presentó un IEP de alrededor de 2,5. Aunque este valor es muy similar al encontrado para la pirofilita y también bastante similar al valor teórico de 3.6 calculado por Thomas *et al.*,²⁰ suponiendo que los grupos de superficie en los bordes son mezcla de grupos

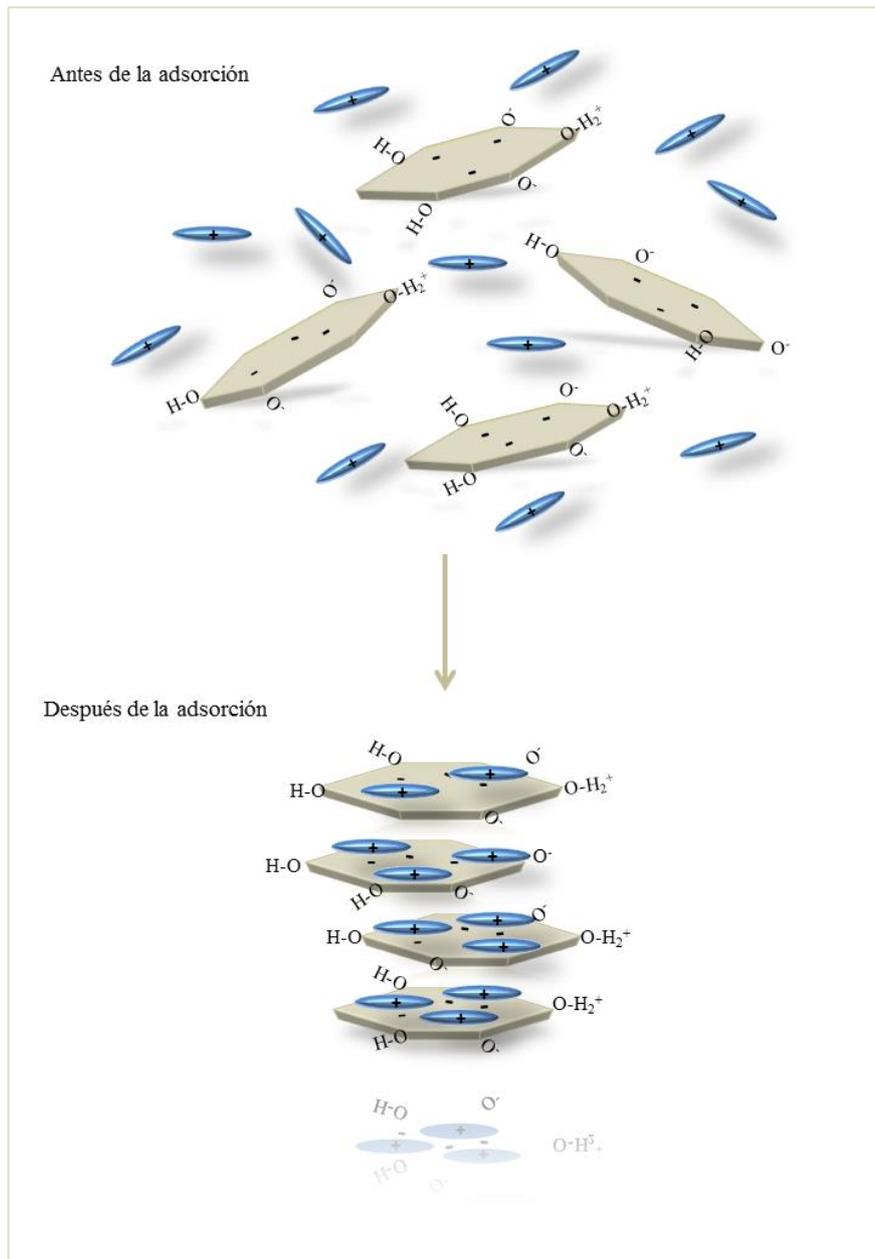
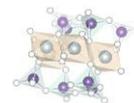


Figura 3.2 Esquema cualitativo de la neutralización de la carga estructural. Las láminas de montmorillonita se representan con figuras hexagonales. La carga estructural se representa como: (-) en las bases de los hexágonos. Los grupos funcionales de los bordes se designan como: OH, O⁻, OH₂⁺



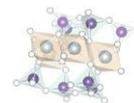
de sílice y alúmina, la notable escasez de datos sobre el IEP de los bordes de los minerales de arcilla indica que se necesita mucha más investigación al respecto.

Dicho todo esto, el objetivo en este capítulo es evaluar el punto isoelectrónico de los bordes de las partículas de montmorillonita mediante el bloqueo de las cargas estructurales con dos cationes diferentes: azul de metileno (MB^+) y el complejo tetraetilenpentaminacobre(II) ($[Cu(tetren)]^{2+}$), midiendo la movilidad electroforética de las partículas formadas a diferentes concentraciones de electrolito soporte y diferente pH. Ambos cationes son conocidos por tener una alta afinidad por la superficie de montmorillonita y pueden entrar en el espacio interlaminares bloqueando las cargas estructurales.^{22,23,24,25,26} A continuación se presenta un estudio sistemático realizado mediante isotermas de adsorción y estudios de movilidades electroforéticas en partículas de montmorillonita con diferentes cantidades de catión adsorbido que permite entender el efecto específico del pH en el desarrollo de la carga superficial de la montmorillonita bajo condiciones controladas de fuerza iónica y pH.

3.2 Materiales y métodos

3.2.1 Caracterización y propiedades fisicoquímicas del mineral arcilloso seleccionado.

El mineral arcilloso seleccionado fue gentilmente cedido por la Dra. Miria Baschini, investigadora y docente de la Universidad Nacional del Comahue. La muestra consiste en una montmorillonita que proviene del norte de la Patagonia Argentina, de los yacimientos a orillas del río Colorado, cercanos a la localidad de Catriel provincia de Río Negro. Esta zona se localiza en la margen derecha del río Colorado, Km 111 de la Ruta Nacional N°151. Hacia el este se accede al campo petrolífero de la empresa Pampa Petrol y desde allí deben recorrerse 23 Km hasta las cercanías del Puesto Avedaño y el IGM Aguara para localizar las canteras a cielo abierto de Bentonita, mineral que contiene la montmorillonita. Su composición química y algunas de sus propiedades fisicoquímicas fueron previamente reportadas por Lombardi *et al.*²⁷, quienes la identificaron como muestra 4. Este mineral compuesto en un 98% por montmorillonita con cantidades menores de cuarzo y yeso (<2%) presenta una capacidad de intercambio catiónico (CIC) de 0.96 meq g⁻¹ medida



por el método estándar del acetato de amonio¹. La superficie específica determinada por adsorción de agua es de 738 m²g⁻¹. Los análisis químicos fueron realizados por espectroscopia de emisión de plasma (ICP) expresándose los elementos presentes en la muestra como % de óxidos (Tabla 3.1).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃
58,40	18,80	0,59	3,83	1,73	0,15	4,60	0,01	0,68	0,05	<0,01

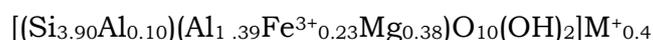
Tabla 3.1 Composición porcentual de los elementos presentes en la montmorillonita expresada como % de óxidos. (Lombardi *et al.*, 2003)

A partir de estos resultados se calculó el tipo y grado de sustitución isomórfica tetraédrica y octaédrica de la muestra. En la tabla 3.2 se muestran los valores de sustitución y la formula estructural calculada a partir de estos valores.

Tetraédricas		Octaédricas	
σ %	φ% (Fe ³⁺)	μ% (Mg ²⁺)	α%= φ+μ
0,10	0,23	0,38	0,61

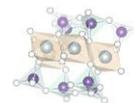
Tabla 3.2. Tipo y grado de sustitución isomórfica. Sustituciones tetraédricas (σ), sustituciones octaédricas por Fe (φ), sustituciones octaédricas por Mg (μ), sustituciones octaédricas totales (α).

La fórmula estructural determinada por Lombardi *et al.* fue:



donde M⁺ representa a los cationes intercambiables ubicados en el espacio interlaminar.

La fórmula estructural indica que cada 4 cationes Si⁴⁺ en posiciones tetraédricas, 0,1 de ellos fueron sustituidos por Al³⁺; y de cada 2 Al³⁺ en posiciones octaédricas, 0.23 de ellos fueron sustituidos por Fe³⁺ y 0.38 por Mg²⁺. En base a estos valores podemos decir que los grados de sustitución



isomórfica expresados en porcentajes son los valores que se muestran en la tabla 3.3.

Tetraédrica		Octaédrica		Total
σ	$\phi\%$ Fe ³⁺	$\mu\%$ Mg ²⁺	$\alpha\%=\phi+\mu$	$\gamma\%=\alpha+\sigma$
2,5	11,50	19,00	30,50	33,00

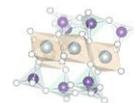
Tabla 3.3 Grados de sustitución isomórfica: tetraédrica, octaédrica y total. (Lombardi *et al.*, 2003)

3.2.2 Preparación de la montmorillonita

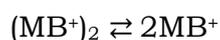
Con el fin de homoionizar la muestra y separar la fracción menor a 2 μm , la arcilla se puso en contacto durante 24 hs con un volumen adecuado de NaCl 1 M de manera que el contenido de Na⁺ sea cinco veces superior a la CIC de la misma. A fin de favorecer el intercambio de los iones Na⁺, el sistema se mantuvo con agitación constante. Una vez transcurridas las 24 hs, se dejó que el sistema reposara por otras 24 hs más para así, por sedimentación, separar la fracción menor a 2 μm . Luego se recuperó el sobrenadante, donde se encuentra la fracción de montmorillonita de interés, y se descartó todo el material sedimentado. Se lavó la muestra por centrifugación con NaCl 0,01M hasta que la conductividad del sobrenadante fue igual al de la solución de lavado. De esta forma se obtuvo una suspensión stock de montmorillonita cuya concentración determinada por peso seco resultó ser de 12,8 g L⁻¹.

3.2.3 Estudios de adsorción de MB⁺ y [Cu(tetren)]²⁺

Los estudios de adsorción de MB⁺ se realizaron por medio de isotermas de adsorción a tres fuerzas iónicas (0,0001 M, 0,001 M, 0,01 M en NaCl) a pH 6,5 utilizando tubos de centrifuga de polietileno de 15 mL. En cada tubo se colocaron 0,1 mL de suspensión de montmorillonita (12,8 g L⁻¹), 10 mL de la correspondiente solución de NaCl de forma de lograr la fuerza iónica deseada y cantidades crecientes (desde 0 a 1 mL) de una solución de MB⁺ 2,28 x 10⁻³ M. Luego de agitar y dejar equilibrar durante 24 horas, los tubos fueron centrifugados y el sobrenadante fue filtrado con membranas de acetato de 0,22 μm para asegurar la completa separación de las partículas. La

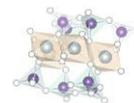


concentración de MB^+ remanente en el sobrenadante se midió espectrofotométricamente con un equipo Agilent 8453 UV/Visible Spectrophotometer, registrando los espectros de absorción en un rango de 200-800 nm, y leyendo la absorbancia a 664 nm con una celda de 10 mm. Siguiendo el trabajo publicado por Bergmann y O'Konski,²² los espectros de absorción del MB^+ en solución acuosa se interpretaron cuantitativamente como un equilibrio monómero-dímero, donde los coeficientes de extinción molar para el monómero y para el dímero son respectivamente de $9,50 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ y $2,52 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ y la constante de disociación del dímero es $K = 1,7 \times 10^{-4}$, para el equilibrio:



La cantidad de MB^+ adsorbida se determinó como la diferencia entre la concentración total de MB^+ y su concentración final en el sobrenadante. A su vez, se realizó una isoterma adicional a pH 4,0 para la cual se adsorbió MB^+ a pH 6,5 como se explicó anteriormente, disminuyendo luego el pH a 4,0 con HCl y una vez equilibrado el sistema se centrifugó para cuantificar la cantidad de MB^+ adsorbida.

Un procedimiento similar se siguió para realizar las isotermas de adsorción de $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ a pH 6,5 en NaCl 0,0001 M, 0,001 M y 0,01 M. Para realizar este estudio, se preparó una solución de $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ 0,01M mezclando volúmenes iguales de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0,02 M y tetraetilenpentamina 0,02 M.²⁴ A continuación, se preparó una serie de tubos de centrífuga en los cuales se colocó en cada uno 10 mL de la solución de NaCl adecuada, 0,1 mL de suspensión de montmorillonita y cantidades crecientes de $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ (desde 0 a 0,8 mL). Luego de 3 horas de agitación, tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio, los tubos fueron centrifugados y los sobrenadantes cuidadosamente separados para ser analizados por espectroscopia UV/vis, a fin de determinar la concentración de $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ midiendo la absorbancia del complejo a 600 nm, siendo el coeficiente de extinción molar de $170 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.²⁸ Al igual que para el MB^+ , se realizó una isoterma adicional en la cual se adsorbió $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ a pH 6,5 como se explicó anteriormente, disminuyendo luego el pH a 4,0 con HCl y una vez equilibrado



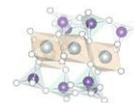
el sistema se centrifugó para cuantificar la cantidad de $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ adsorbida.

3.2.4 Movilidades electroforéticas

Para el estudio de movilidades electroforéticas se utilizó un equipo Malvern Nano ZS90. A partir de la medición de las movilidades electroforéticas de las partículas en medio acuoso y concentración de electrolito moderada, el ζ es automáticamente calculado por la ecuación de Smoluchowski (ver capítulo 2).

Para este estudio se desarrollaron dos tipos de experimentos: a) medidas del ζ de las partículas de montmorillonita con diferentes cantidades de MB^+ o $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ a un pH constante de 6,5, y b) medidas del ζ de las partículas de montmorillonita con una cantidad constante de MB^+ o $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ a diferentes pHs. Para el primer caso, se preparó una serie de tubos con cantidades variables del catión, siguiendo los pasos descriptos anteriormente para confeccionar las isotermas de adsorción. Una vez equilibrados los tubos y controlado el pH ($6,5 \pm 0,2$), los mismos se sonicaron durante 30 segundos para asegurar una buena dispersión de las partículas antes de medir el ζ . Todos estos experimentos fueron realizados en soluciones de NaCl 0,01M. Este tipo de estudio permite graficar ζ en función de la cantidad de MB^+ o $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ agregada y, en combinación con las isotermas de adsorción, permite graficar ζ en función de la cantidad adsorbida de MB^+ o $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$.

Para el segundo caso, en el cual se estudió la variación de ζ con el pH, se prepararon 200 mL de suspensión de montmorillonita $0,128 \text{ g L}^{-1}$ con una cantidad constante de MB^+ o $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ dejando equilibrar el sistema por 24 horas. De esta suspensión se tomó una alícuota de 50 mL la cual, una vez estabilizada a la fuerza iónica deseada, bajo continua agitación y burbujeo de N_2 en una celda de reacción de 100 mL, se ajustó a un pH entre 3,5 y 5, que será llamado pH inicial. Luego de equilibrar por 10 minutos, se procedió a realizar la medida de ζ a ese pH inicial, y a continuación se realizó un barrido de pH hasta un valor de aproximadamente 9,5, midiendo ζ a cada pH. Los ajustes de pH se realizaron con pequeños agregados de NaOH o HCl 0,01 M de acuerdo a la necesidad. En algunos casos, con el fin de verificar la

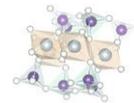


reversibilidad de las medidas, la misma suspensión, una vez alcanzado el pH de 9,5, fue nuevamente titulada en sentido inverso con HCl, midiendo nuevamente ζ a cada pH. Este tipo de estudio permite graficar ζ en función del pH para una dada cantidad de MB^+ o $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ adsorbido. Con el objeto de minimizar cambios en la fuerza iónica como consecuencia de los agregados de HCl y NaOH, los pH iniciales fueron alrededor de 5, 4 y 3,5 para mediciones realizadas en 0,0001, 0,001 y 0,01 M de NaCl. El error estándar en todas las medidas de ζ fue de ± 4 mV.

3.2.5 Distribución de Tamaños

En otro orden de cosas, el equipo Malvern Nano ZS90 también se utilizó para medir la distribución de tamaños de las partículas en suspensiones con y sin MB^+ adsorbido. Para esto se preparó, en base a los datos de la isoterma de adsorción, una serie de tubos de 10 mL. En cada tubo se colocaron 0,1 mL de suspensión de montmorillonita ($12,8 \text{ g L}^{-1}$), 10 mL de NaCl 0,01 M, y cantidades crecientes (desde 0 a 1,4 mL) de una solución de MB^+ $0,974 \times 10^{-3}$ M preparada en NaCl 0,01 M. Luego de agitar y dejar equilibrar durante 24 horas se midió el tamaño de las partículas en suspensión. Finalizadas dichas medidas se cuantificó la cantidad de MB^+ adsorbido para cada tubo según el procedimiento descrito para las isotermas de adsorción.

Las medidas de tamaño se realizaron por la técnica de Dispersión Dinámica de Luz (DLS, del inglés Dynamic Light Scattering) con una celda de poliestireno de 10 mm a 25 °C. DLS es una técnica no invasiva que permite determinar la distribución de tamaños de partículas en suspensión o macromoléculas en solución tales como proteínas o polímeros. El movimiento Browniano de las partículas en suspensión hace que la intensidad de la luz dispersada varíe en el tiempo. Una característica importante de este fenómeno es que las partículas pequeñas se mueven rápidamente mientras que partículas grandes lo hacen lentamente y esta velocidad de movimiento está definida por su respectivo coeficiente de difusión (D). A partir del análisis de las fluctuaciones temporales en la intensidad de la luz dispersada se obtiene el coeficiente de difusión (D) de las partículas. La relación entre el tamaño de una partícula y su coeficiente de difusión debido al movimiento browniano se define en la ecuación de Stokes-Einstein donde:



$$d(h) = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

$d(h)$ es el diámetro hidrodinámico, D es el coeficiente de difusión, k la constante de Boltzmann's, T es la temperatura absoluta y η la viscosidad del medio.

El equipo Malvern Nano ZS90 permite determinar el radio hidrodinámico de las partículas en suspensión en un rango que abarca desde 0,3 nm a 6,0 micras tanto en solventes inorgánicos como orgánicos. Para realizar estas determinaciones es fundamental conocer con precisión (hasta la cuarta cifra decimal) la viscosidad del medio y la temperatura debe permanecer estable durante el proceso de medida (porque la viscosidad de un líquido está relacionada con su temperatura).

3.3 Resultados y Discusión

3.3.1 Estudios de adsorción de MB^+ y $[Cu(tetren)]^{2+}$

En la figura 3.3 se muestran las isotermas de adsorción de MB^+ en montmorillonita a pH 6,5 a diferentes fuerzas iónicas y a pH 4 en NaCl 0,01 M.

Los resultados obtenidos muestran que la adsorción del MB^+ no se ve afectada por la variación en la fuerza iónica y el pH. Todas las curvas coinciden presentando una pendiente máxima al comienzo de cada isoterma hasta un valor cercano a $1,0 \text{ meq g}^{-1}$. Luego, esta pendiente decrece alcanzándose la saturación superficial a valores cercanos a $1,4 \text{ meq g}^{-1}$ de MB^+ adsorbido. Este comportamiento en la adsorción de MB^+ sobre montmorillonita ya ha sido estudiado y reportado en varios artículos.^{22,26} Es sabido que, en el primer tramo de la isoterma, el MB^+ se adsorbe en su totalidad y con gran afinidad a la arcilla. Experimentalmente, esto da como resultado la completa decoloración de los sobrenadantes en los puntos que corresponden a dicho tramo de la isoterma. Este comportamiento ha sido interpretado por Bergmann y O'Konski²² como un proceso en el cual el MB^+ se adsorbe de forma irreversible a la superficie de la arcilla a través de un proceso de intercambio catiónico en una cantidad equivalente al de la CIC. Una vez neutralizada la CIC, el MB^+ continúa adsorbiéndose hasta alcanzar el

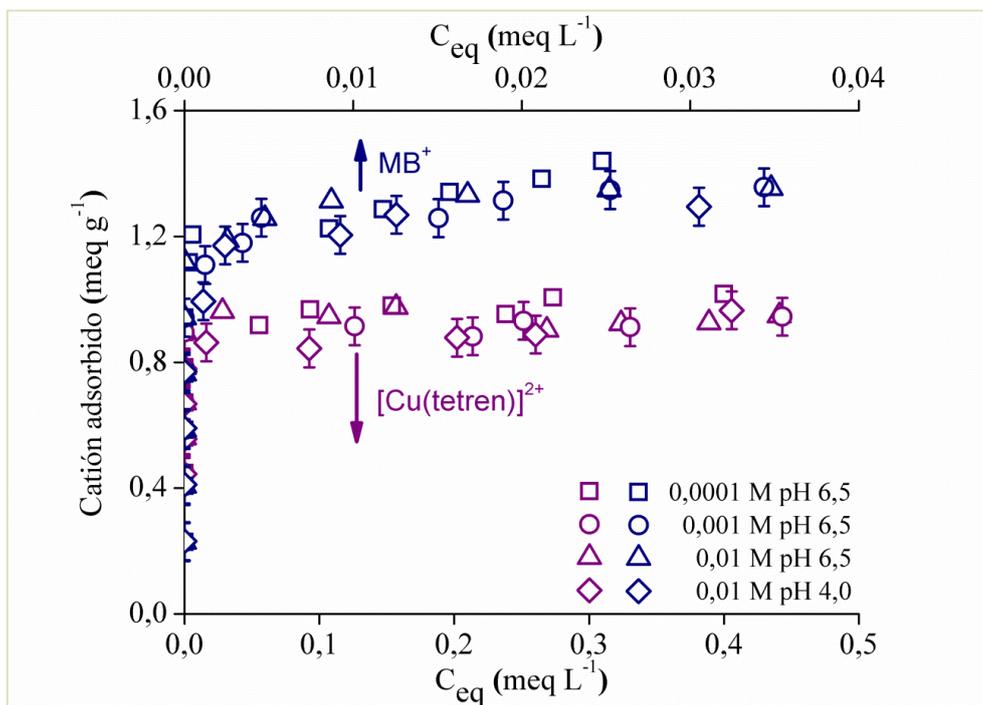
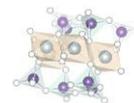
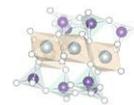


Figura 3.3 Isothermas de adsorción de MB⁺ y [Cu(tetren)]²⁺ en montmorillonita. Las barras de error corresponden a $\pm 0,05$ meq g⁻¹ en todos los casos, pero sólo se muestran para algunas isothermas seleccionadas, para mayor claridad.

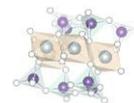
“plateau”, pero esta parte de la isoterma es interpretada como un proceso físico, diferente al de intercambio catiónico, a través del cual las moléculas de MB⁺ interactúan entre ellas formando agregados moleculares en la superficie. Conclusiones similares fueron elaboradas por Rytwo *et al.*,²⁹ quienes además constataron que cuando el MB⁺ se adsorbe hasta la CIC de la arcilla, cantidades equivalentes de cationes (Na⁺ y Ca²⁺) son desplazadas de la superficie de la misma dando lugar al intercambio catiónico. A mayores concentraciones de MB⁺, como ya se mencionó antes, la adsorción del colorante continúa teniendo lugar, por encima de la CIC, pero este proceso no se correlaciona con un aumento en las cantidades de cationes desplazados de la superficie.²⁹ De esta forma, los resultados presentados en la figura 3.3, sumados a aquellos presentados por Bergmann y O’Konski,²² y por Rytwo *et al.*,²⁹ coinciden en que el MB⁺ se adsorbe con gran afinidad hasta compensar la CIC de la arcilla mientras que, una adsorción más débil tiene lugar en la segunda parte de la isoterma. El hecho de que sobre la superficie de la montmorillonita y otros minerales de arcilla ocurra agregación de moléculas



de MB^+ es bien conocido en la literatura científica^{30,31,32,33,34,35} y es esta agregación la que probablemente conduzca a una adsorción superequivalente (adsorción superior a la CIC) de MB^+ . La adsorción superequivalente también ocurre con cationes inorgánicos tales como iones $\text{Ca}(\text{II})$ cuando se adsorben sobre superficies sólidas, este fenómeno es llamado en la literatura como un proceso de sobrecarga (overcharging),³⁶ aunque el mecanismo puede ser diferente.

Es necesario mencionar, también, que las dispersiones de montmorillonita fueron estables en ausencia y en presencia de pequeñas cantidades de MB^+ , muy inestables frente a cantidades de MB^+ cercanas a la CIC, donde a simple vista podían apreciarse grandes agregados, y nuevamente estables cuando las cantidades de MB^+ excedieron significativamente la CIC. Este mismo tipo de observaciones fueron reportadas por Bergmann y O'Konski.²² Esto se ilustra mediante las curvas de distribución de tamaño mostradas en la figura 3.4. En ausencia de MB^+ , la montmorillonita mostró una distribución unimodal con un pico a $0,40 \mu\text{m}$. Para la montmorillonita con $0,20 \text{ meq g}^{-1}$ de MB^+ adsorbido, se observó una distribución bimodal, con un pico principal a $0,53 \mu\text{m}$ y otro pico pequeño a $5,56 \mu\text{m}$. Así mismo, se encontró una distribución de tamaño bastante similar para la montmorillonita con $0,38 \text{ meq g}^{-1}$ de MB^+ adsorbido. A mayores concentraciones de MB^+ fue imposible realizar mediciones de distribución de tamaño debido a la formación de grandes flóculos cuyo tamaño superaba el límite superior que puede ser detectado por el equipo ($6 \mu\text{m}$). De hecho, grandes agregados podían observarse a simple vista bajo estas condiciones, indicando alta floculación. Las medidas fueron nuevamente posibles cuando la cantidad de MB^+ adsorbida sobrepasó significativamente la CIC, obteniéndose nuevamente una suspensión estable con una distribución bimodal con pico principal a $0,71 \mu\text{m}$ y otro pico pequeño a $5,56 \mu\text{m}$ para la suspensión con $1,13 \text{ meq g}^{-1}$ de MB^+ adsorbido. Los resultados de las curvas de distribución de tamaños están muy en acuerdo con el fenómeno de adsorción superequivalente de MB^+ a altas concentraciones.

En la figura 3.3 también se muestran las isotermas de adsorción de $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ a pH 6,5 a las tres fuerzas iónicas estudiadas y la isoterma de adsorción a pH 4 en $\text{NaCl } 0,01\text{M}$. Del mismo modo que para el MB^+ , la adsorción de $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ no se ve afectada por las variaciones en la



concentración de electrolito y el pH. Todas las isotermas presentan la misma forma, con una primera parte vertical donde los puntos coinciden con el eje de ordenadas (alta afinidad), y una segunda parte plana, paralela al eje de las abscisas, donde los datos se sitúan alrededor de un valor de $0,95 \pm 0,06 \text{ meq g}^{-1}$. Es en estos puntos de la isoterma donde las suspensiones se volvieron muy inestables y a simple vista pudieron observarse grandes flóculos de partículas. Hasta donde sabemos, no hay en la literatura estudios donde se muestren isotermas de adsorción de la especie catiónica $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ en montmorillonita u otro mineral de la familia de las arcillas que permita comparar resultados. Sin embargo, el hecho que la isoterma tenga la forma típica de las isotermas de alta afinidad, sumado a que el máximo de adsorción es muy

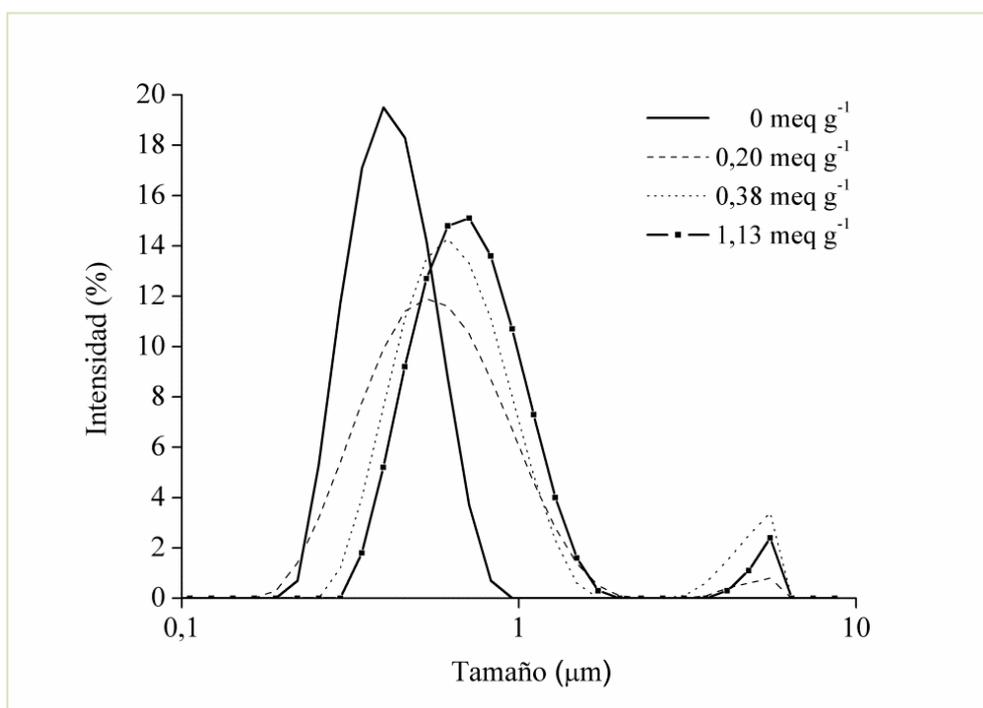
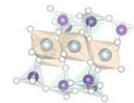


Figura 3.4 Curvas de distribución de tamaño en NaCl 0,01 M a pH $6,5 \pm 0,2$ de suspensiones de montmorillonita $0,0128 \text{ g L}^{-1}$ con diferentes cantidades de MB^+ adsorbido (indicadas en la figura). Mediciones a suspensiones con cantidades adsorbidas cercanas a la CIC fueron imposibles de realizar, debido a la formación de grandes flóculos.

similar a la CIC de la arcilla, indica que la adsorción de $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ en la montmorillonita ocurre con gran afinidad, hasta que se alcanzan valores muy cercanos o iguales a la CIC. En efecto, la adsorción de $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ y otros



cationes similares como $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$ ha sido propuesta²⁴ y usada^{37,38} como un método rápido y fiable para determinar la CIC de los minerales de arcilla.

3.3.2 Movilidades electroforéticas

La figura 3.5 muestra cómo varía el ζ de las partículas de montmorillonita a un pH constante de 6,5 en presencia de cantidades variables de MB^+ o $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$. En la figura 3.5a se muestra la variación del ζ en función de la cantidad agregada, ya sea de MB^+ o $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$. Para el caso del MB^+ los puntos experimentales obtenidos describen una “S”, comenzando en ausencia de MB^+ con un valor de ζ negativo (-42 mV), el cual es un valor esperado para partículas de montmorillonita en NaCl,^{18,17,39,40} y terminando con un valor de ζ positivo (30 mV) luego de agregar grandes cantidades de MB^+ (2,0 meq g^{-1}). Esta inversión de la carga ocurre de forma abrupta observándose un salto en ζ desde -26 mV hasta 9 mV, cruzando el eje de las x ($\zeta=0$) en 1,0 meq g^{-1} de MB^+ agregado. En el caso del $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$, el comportamiento es diferente. Si bien existe una disminución significativa en el ζ de las partículas, es decir, ζ se hace cada vez menos negativo a medida que se agrega el complejo de cobre, no se observa una inversión en el signo de ζ de valores negativos a valores positivos ni aún con grandes agregados del mismo.

Los resultados de la figura 3.5a pueden comprenderse mejor si en lugar de graficar ζ en función de la cantidad de catión agregada se lo grafica en función de la cantidad de MB^+ y $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ adsorbida, respectivamente (figura 3.5b), datos que pueden ser obtenidos con la ayuda de las isothermas de adsorción. La figura 3.5b muestra que el ζ de las partículas es cada vez menos negativo a medida que el MB^+ se adsorbe, se hace cero ($\zeta=0$) cuando la adsorción es de 1,0 meq g^{-1} , y se vuelve positivo cuando la adsorción de MB^+ es mayor a este valor, invirtiéndose la carga de las partículas. Este comportamiento concuerda con los resultados obtenidos en los estudios de adsorción y de distribución de tamaños de partículas, mostrando claramente que el MB^+ se adsorbe por encima de la CIC de la montmorillonita. En el caso del complejo de cobre, a medida que $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ se adsorbe, el ζ de las partículas se hace menos negativo, siguiendo la misma tendencia que se observó para el MB^+ , alcanzándose un valor próximo a cero (-2mV) cuando la adsorción llega al valor máximo de 0,95 meq g^{-1} . En este caso, como la

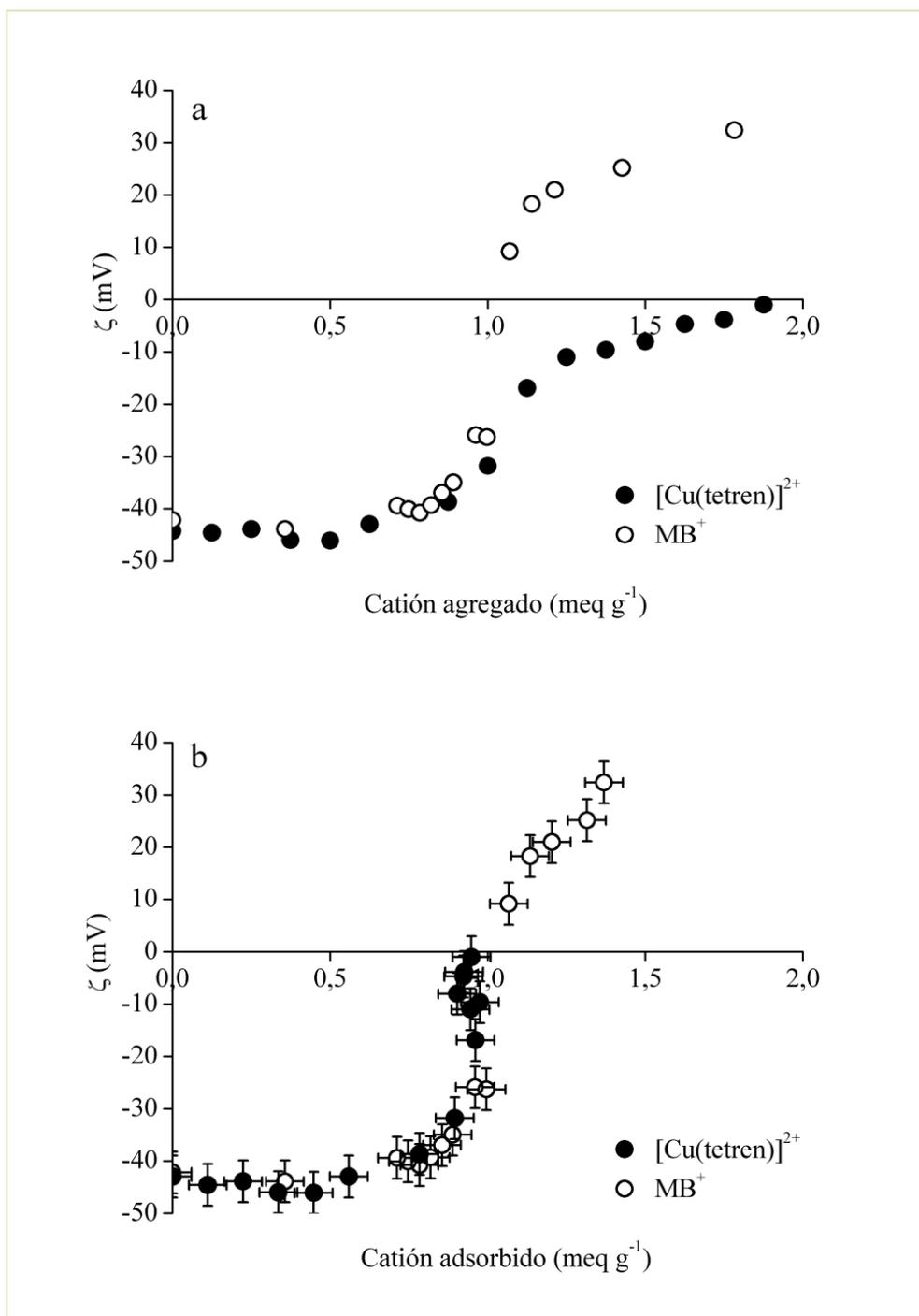
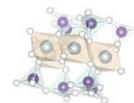
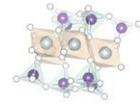
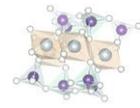


Figura 3.5 ζ de las partículas de montmorillonita en función de: (a) meq de MB⁺ o [Cu(tetren)]²⁺ agregados por gramo de montmorillonita y (b) meq adsorbidos de MB⁺ o [Cu(tetren)]²⁺ por gramo de montmorillonita. Todas las suspensiones fueron preparadas en NaCl 0,01 M, pH 6,5±0,2. Las barras de error se muestran solo en algunas curvas, pero las mismas corresponden a todos los valores de ζ representados en las figuras.



adsorción no supera la CIC de la arcilla por más complejo que se adicione al sistema, las partículas no invierten su carga de negativa a positiva, demostrando que no hay adsorción superequivalente de $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$. En la figura 3.5b se observa cómo pequeños cambios en la cantidad de $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ adsorbida generan una gran variación en los valores de ζ , observándose un salto en los mismo que va de -30 mV a -2 mV. Esto demuestra lo sensible que es el ζ frente a pequeñas variaciones de la cantidad adsorbida en los puntos cercanos a la neutralización de la carga. Ahora bien, para lograr estas pequeñas variaciones de cantidad adsorbida fue necesario agregar cantidades significativas de complejo, desde 1,0 meq g^{-1} hasta 2,0 meq g^{-1} (figura 3.5a). Esto implica que hay una pequeña fracción de los sitios de intercambio que solo pueden ser neutralizados agregando grandes cantidades de complejo.

Los estudios de adsorción en combinación con los estudios de moviidades electroforéticas muestran que el MB^+ no solo se adsorbe neutralizando la carga estructural de la arcilla, sino que se adsorbe de manera superequivalente, muy por encima de la CIC de la arcilla y por encima de cualquier desarrollo de carga que pueda generarse en los bordes de las partículas de arcilla por protonación o deprotonación de los grupos funcionales situados en los mismos. De hecho, si el valor de 0,96 meq g^{-1} es tomado como un valor de CIC razonable, resulta que la cantidad adsorbida de 1,4 meq g^{-1} de MB^+ excede a esta en un 46%. Este exceso, además, es mucho mayor a lo que se acepta¹¹ o se ha medido⁴¹ como carga variable de los bordes en esmectitas. Por lo tanto, como la estrategia para determinar el IEP de los bordes es bloquear la carga estructural adsorbiendo una cantidad equivalente de MB^+ y luego medir la variación del ζ en función del pH, es fundamental elegir con cuidado la cantidad de MB^+ que se desea agregar a la suspensión de montmorillonita. Para esto se evaluaron dos procedimientos: a) se buscó agregar una cantidad de MB^+ de forma tal de lograr una adsorción equivalente a la CIC, b) se adsorbió una gran cantidad de MB^+ para luego desorber el MB^+ en exceso a la CIC mediante sucesivos lavados con una solución de electrolito. Este segundo procedimiento se basa en lo sugerido por Bergmann y O'Konski²² en cuanto a que la adsorción de MB^+ hasta la CIC de la arcilla tiene lugar en forma irreversible. Sin embargo, se puede anticipar que ninguno de estos procedimientos garantizará el éxito en la determinación del IEP de los bordes dado que ya sabemos lo sensible que resulta ser el ζ frente a pequeñas



variaciones en la cantidad adsorbida en aquellos puntos cercanos a la neutralización de la carga. Una diferencia de $\pm 0,06$ meq g^{-1} en la cantidad adsorbida de MB^+ , que es la incertidumbre asociada a la determinación de la CIC, hará que el ζ cambie de valores negativos a positivos, por consiguiente la incertidumbre en la determinación del $pH_{IEP, \text{borde}}$ a partir de medidas de ζ en función del pH será muy grande. Problemas similares surgen para el procedimiento de lavado donde el objetivo buscado es desorber todo el MB^+ que exceda la CIC de la arcilla. Cualquier proceso de lavado que no sea eficiente, es decir, que no logre remover exactamente el exceso de MB^+ dejando algunas moléculas extra adsorbidas a la superficie, o que en cambio remueva en exceso dejando sin neutralizar una ínfima fracción de la carga estructural, afectará significativamente la determinación del $pH_{IEP, \text{borde}}$.

La figura 3.6 ilustra las dificultades mencionadas anteriormente. En esta figura se muestra la variación del ζ en función del pH a tres fuerzas iónicas, para las partículas de montmorillonita con diferentes cantidades de MB^+ adsorbido. En ausencia de MB^+ adsorbido (0 meq g^{-1}), es decir montmorillonita pura, las partículas presentan ζ negativos en todo el rango de pH estudiado, con solo muy pequeños efectos del pH y la fuerza iónica en el ζ . Este comportamiento es el esperado y conocido para partículas de montmorillonita suspendidas en soluciones de NaCl.^{18,39,40,5,20} Se ve claramente que la carga negativa estructural de la arcilla es la que gobierna el comportamiento electrocinético de las partículas en suspensión. Al disminuir el pH se observa una pequeña disminución en el ζ , probablemente debida a la protonación de los grupos funcionales de los bordes, los cuales en comparación con la carga estructural son minoritarios. Además, la disminución del ζ (en valor absoluto) a medida que aumenta la concentración de electrolito es un comportamiento conocido de la doble capa eléctrica de la interfase sólido líquido. Para una cantidad adsorbida de MB^+ de $0,89$ meq g^{-1} , un valor cercano al de la CIC de la arcilla, el ζ continúa siendo negativo en todo el rango de pH estudiado pero menos negativo que para las partículas de montmorillonita pura. Si bien la carga estructural continúa gobernando el comportamiento de las partículas en suspensión, los efectos del pH son más evidentes indicando una mayor participación de las cargas variables de los bordes. Para cantidades adsorbidas de $0,99$; $1,00$; $1,03$ y $1,06$ meq g^{-1} isoelectrónicas de $4,0$; $4,5$; $5,0$ y $9,5$ respectivamente. Cuando la cantidad

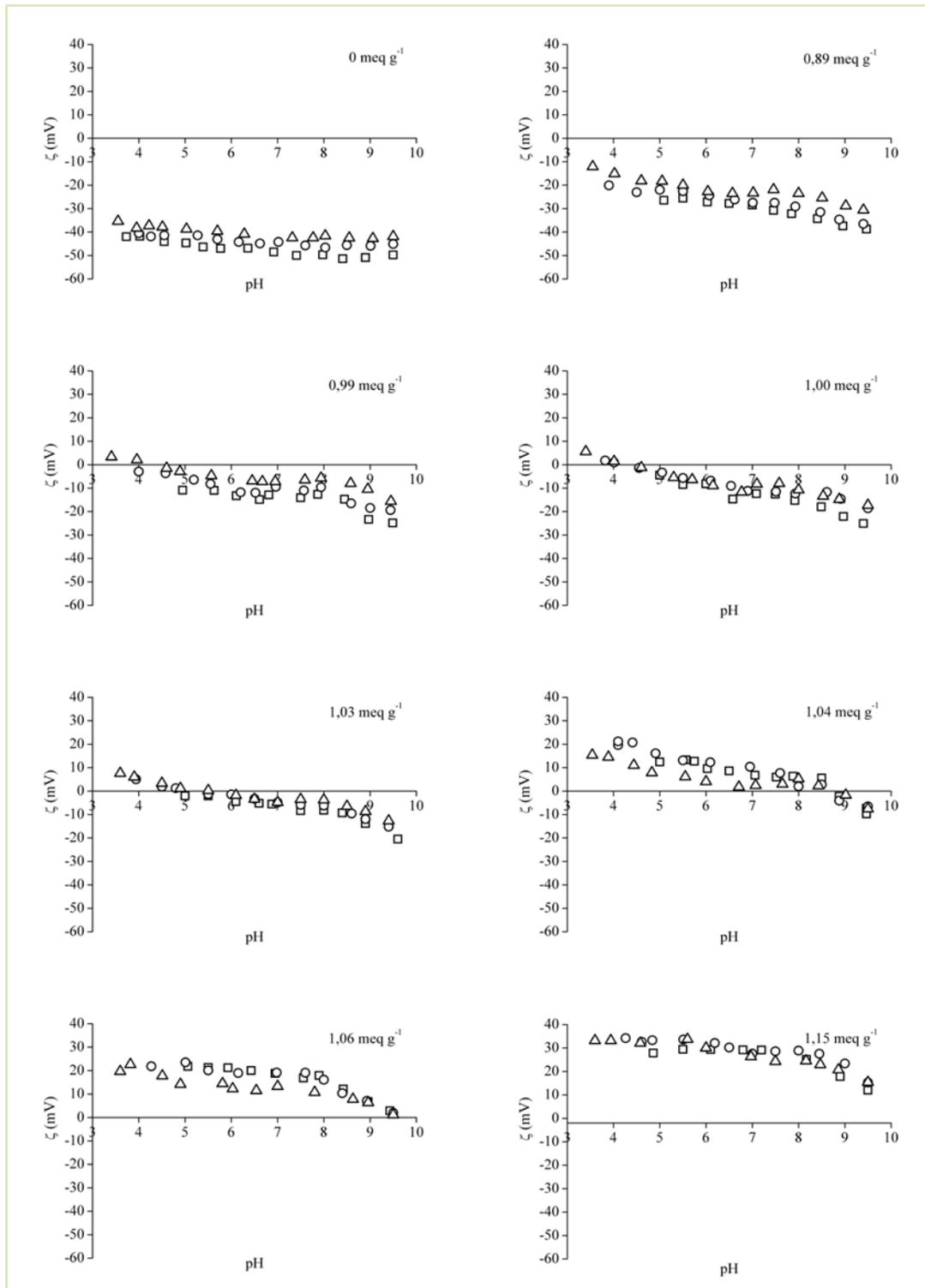
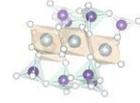
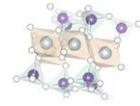


Figura 3.6 ζ en función del pH de las partículas de montmorillonita con diferentes cantidades de MB^+ adsorbido a diferentes fuerzas iónicas: cuadrados, 0.0001 M; círculos, 0,001M; triángulos, 0,01 M de NaCl.



cantidad adsorbida de MB^+ es aún mayor ($1,15 \text{ meq g}^{-1}$) el ζ presenta siempre valores positivos. Ahora es la carga positiva generada por el exceso de MB^+ la que controla el comportamiento electrocinético. Es importante notar que pequeños cambios en la cantidad adsorbida, de $0,99$ a $1,06 \text{ meq g}^{-1}$, generan que el IEP varíe de $4,0$ a $9,5$, lo que demuestra lo difícil que es establecer el verdadero $\text{pH}_{\text{IEP, borde}}$.

Debido a que realizar estudios de ζ en función del pH implica trabajar con la montmorillonita a valores de pH relativamente bajos, algunos datos podrían verse afectados por la disolución del sólido. Con el fin de descartar esto, se midió la concentración de Mg(II) por espectrometría de absorción atómica (AA) en el sobrenadante de una suspensión de montmorillonita preparada a pH 4. La misma resultó ser de $1,1 \times 10^{-5} \text{ M}$, la cual no puede afectar la fuerza iónica de las soluciones. Además, las mediciones de movilidades electroforéticas de una suspensión de montmorillonita con MB^+ adsorbido a pH $4,0$ mostró que la adición de MgCl_2 hasta una concentración de $3,8 \times 10^{-5} \text{ M}$ no generaba cambios en el ζ ($-5 \pm 4 \text{ mV}$), lo que demuestra que el Mg(II) que podría ser liberado por disolución del sólido no afecta los resultados obtenidos (figura 3.7).

Con el propósito de estudiar la viabilidad del procedimiento b), $6,4 \times 10^{-3} \text{ g}$ de montmorillonita con $1,24 \text{ meq g}^{-1}$ de MB^+ adsorbidos fueron lavados con una solución de $\text{NaCl } 0,01\text{M}$. Se realizaron 20 lavados a razón de un lavado por día. En cada lavado la suspensión se dejaba estabilizar con agitación y sonicado para luego centrifugar, renovar la solución de lavado (50 mL) y medir en los sobrenadantes de descarte la concentración de MB^+ liberado. Una vez finalizados los 20 lavados la cantidad estimada de MB^+ que continuaba adsorbida a las partículas de montmorillonita fue de $1,18 \text{ meq g}^{-1}$ y el ζ resultó ser positivo en todo el intervalo de pH estudiado, no encontrándose ningún IEP. Es por esto que el proceso de lavado fue retomado. Se realizaron 5 lavados más pero esta vez empleando 500 mL de solución de electrolito en cada uno. Desafortunadamente, dado que la desorción de MB^+ resultó ser muy pequeña, la cantidad de MB^+ en los sobrenadantes no pudo ser cuantificada con precisión, sobre todo luego de los lavados con 500 mL , estimándose que la cantidad final de MB^+ que permanecía adsorbida luego de todos los lavados estaba entre $1,0$ y $1,1 \text{ meq g}^{-1}$, no lográndose, aparentemente, remover todo el MB^+ en exceso a la CIC. En la figura 3.8 se muestran las curvas de ζ en función

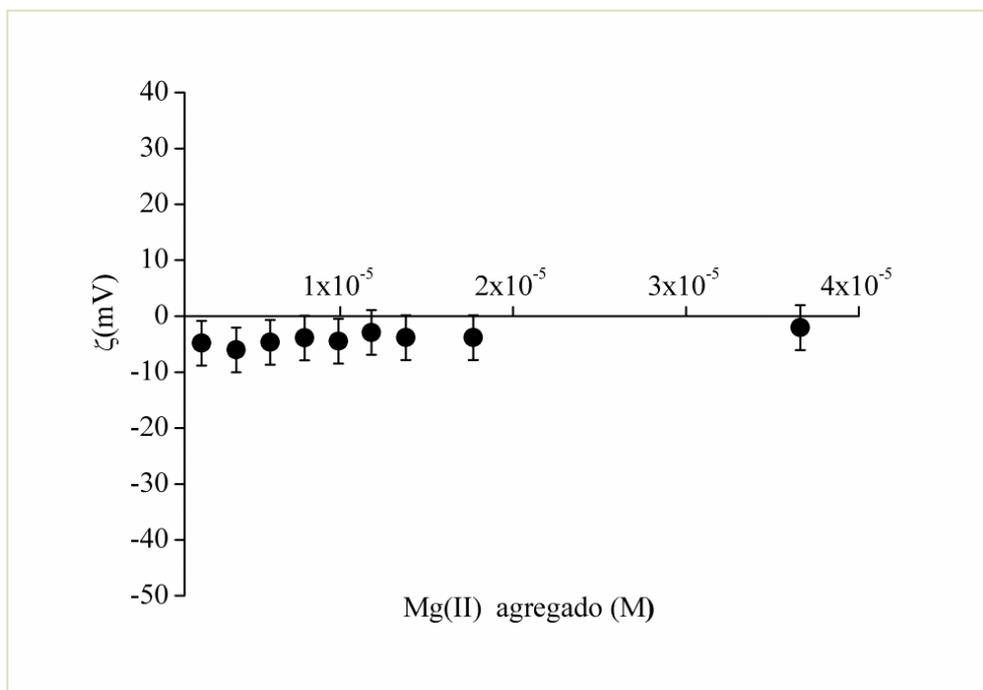
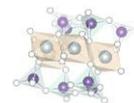


Figura 3.7 ζ de las partículas de montmorillonita con MB^+ adsorbido en presencia de diferentes cantidades agregadas de MgCl_2 . pH4, 0,01M de NaCl.

del pH a tres fuerzas iónicas para las partículas de montmorillonita sometidas al proceso de lavado. Las mismas mostraron un comportamiento típico de materiales que solo desarrollan cargas dependientes del pH observándose un IEP de $5,3 \pm 0,2$. Teniendo en cuenta que es factible que todavía haya quedado un mínimo exceso de MB^+ adsorbido, este valor de IEP es tomado como el límite superior para el $\text{pH}_{\text{IEP, borde}}$ de la montmorillonita en estudio.

Se evaluó también un lavado alternativo con etanol. Para esto, 0,026 g de montmorillonita con $1,05 \text{ meq g}^{-1}$ de MB^+ adsorbido fueron lavados con 50 mL de etanol. Incluso luego de 20 lavados, los sobrenadantes continuaban quedando coloreados debido a que el MB^+ continuaba siendo liberado del sólido. Una vez finalizados los 20 lavados, la cantidad estimada de MB^+ que continuaba adsorbida a las partículas de montmorillonita fue $<0,90 \text{ meq g}^{-1}$, indicando que los lavados con etanol remueven más MB^+ que lo deseado. De hecho, el ζ de esta muestra lavada con etanol presentó siempre valores negativos. Las curvas medidas a tres fuerzas iónicas en un rango de pH de 4 a 9 variaron su ζ de -15 a -40 mV (figura 3.9). Si bien no queda claro por qué el etanol es capaz de extraer una

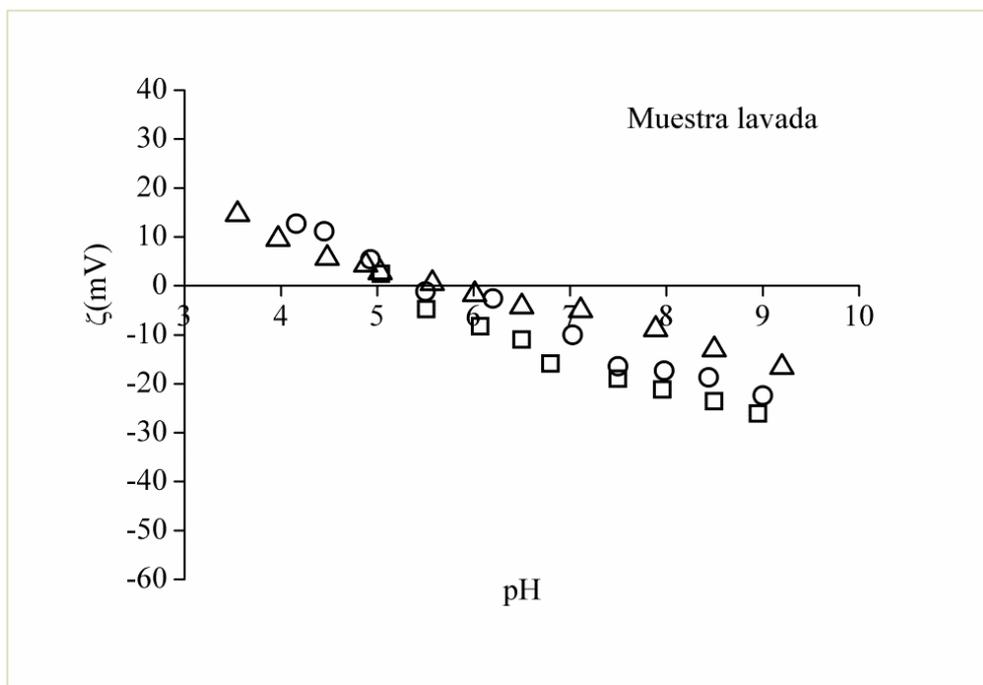
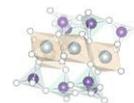


Figura 3.8 Montmorillonita lavada luego de saturarla con un exceso de MB^+ . ζ en función del pH a diferentes fuerzas iónicas: cuadrados, 0,0001 M; círculos, 0,001M; triángulos, 0,01 M de NaCl.

cantidad significativa de MB^+ , está claro que este método de lavado no se puede utilizar para bloquear exactamente la carga estructural.

A continuación, la figura 3.10 muestra las curvas de ζ en función del pH para las partículas de montmorillonita en presencia de $[Cu(tetren)]^{2+}$. En la figura 3.10a se muestran las curvas obtenidas en NaCl 0,01M con diferentes cantidades agregadas de $[Cu(tetren)]^{2+}$. Para agregados de 0,5 meq g^{-1} (0,45 meq g^{-1} adsorbido) el ζ es siempre negativo, observándose un pequeño efecto del pH a pHs bajos. A medida que la concentración del complejo de cobre aumenta, los efectos del pH se hacen más notorios. Esto da la pauta de que la carga estructural está siendo bloqueada, por lo tanto, las cargas dependientes del pH son las que controlan cada vez más el comportamiento electrocinético de las partículas. Para agregados mayores a 1,18 meq g^{-1} , que corresponden a cantidades adsorbidas cercanas al máximo de adsorción de 0,95 meq g^{-1} , todas las curvas presentan un IEP de $4,0 \pm 0,2$. El mismo IEP se obtiene cuando a una suspensión de montmorillonita se le agrega una cantidad mucho mayor de complejo de 1,8 meq g^{-1} y se realizan los barridos de pH a tres

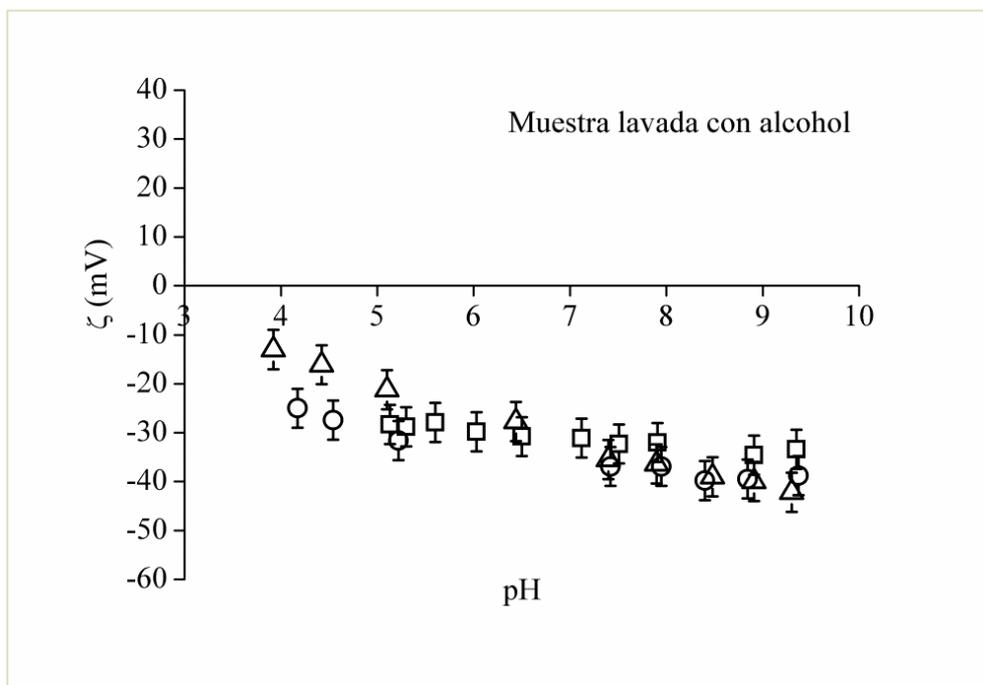
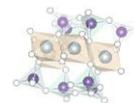


Figura 3.9 ζ en función del pH de las partículas de montmorillonita con MB^+ adsorbido en exceso para su posterior lavado con etanol: cuadrados, 0,0001 M; círculos, 0,001 M; triángulos, 0,01 M de NaCl.

fuerzas iónicas (figura 2.8b). Puesto que toda o “casi” toda la carga estructural puede ser bloqueada bajo estas condiciones, el valor de $4,0 \pm 0,2$ parece ser el límite inferior para el $\text{pH}_{\text{IEP, borde}}$.

Los datos presentados muestran que el $\text{pH}_{\text{IEP, borde}}$ de la montmorillonita con sus cargas estructurales bloqueadas, ya sea por MB^+ o $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$, se encuentra entre $4,0 \pm 0,2$ y $5,3 \pm 0,2$. Dado que bajo estas condiciones las partículas de la arcilla se comportan como sólidos que solo tienen cargas dependientes del pH, y como ocurre con este tipo de sólidos en presencia de un electrolito inerte como NaCl, el punto isoeléctrico medido debe ser igual al $\text{pH}_{\text{PZC, borde}}$. Este valor de $\text{pH}_{\text{IEP, borde}} = \text{pH}_{\text{PZC, borde}}$ es muy cercano al punto isoeléctrico o punto de carga cero que anteriormente fue encontrado por otros autores para la pirofilita, y también es muy cercano al valor de 3,6 que resulta de cálculos teóricos realizados por Thomas *et al.*²⁰. Estas coincidencias sugieren firmemente que la metodología utilizada en este trabajo de tesis es la adecuada para medir el $\text{pH}_{\text{IEP, borde}}$.

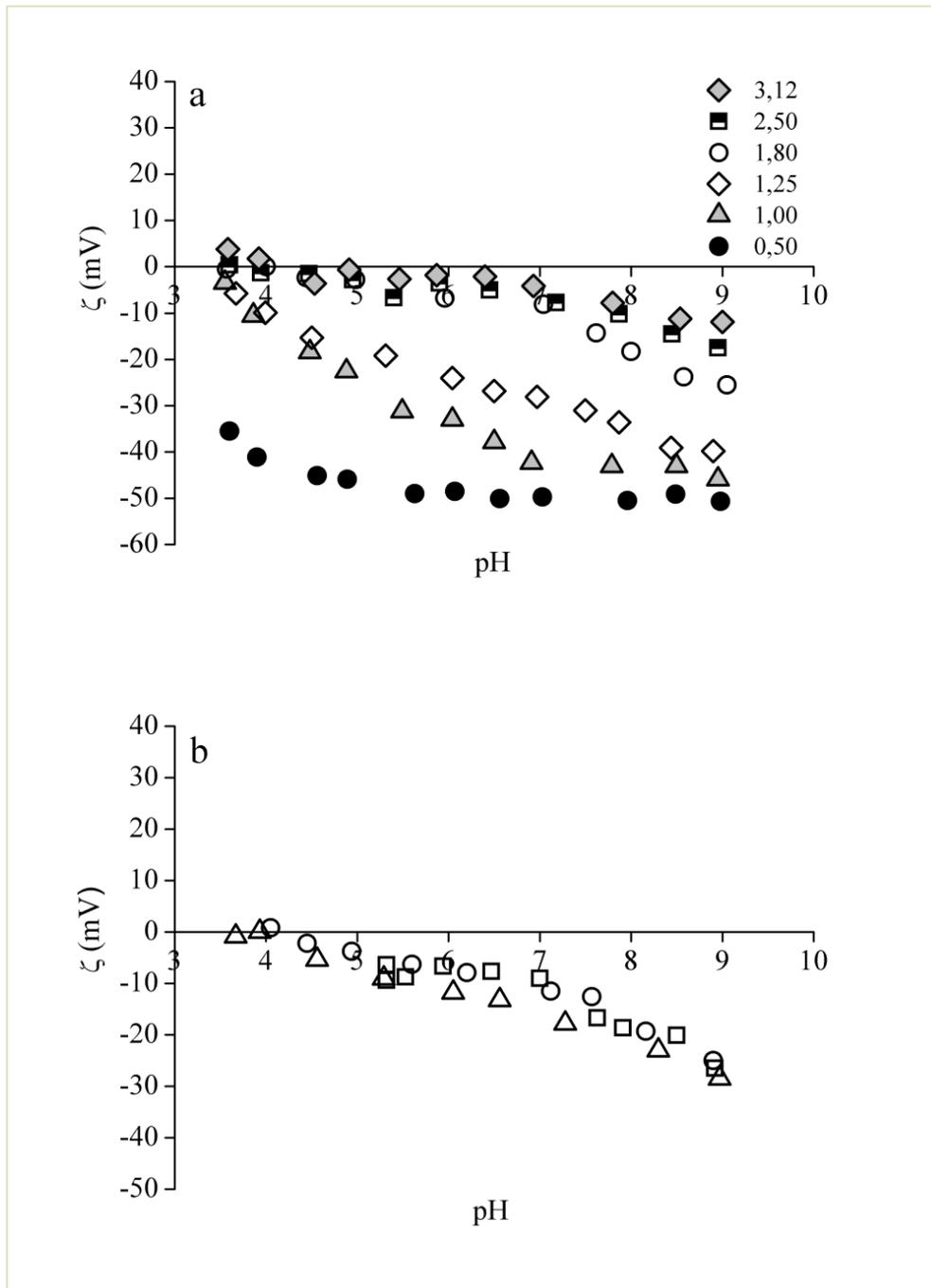
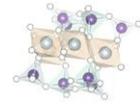
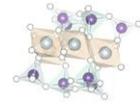


Figura 3.10 (a) ζ vs pH de las partículas de montmorillonita con diferentes cantidades agregadas de $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ en NaCl 0,01M. Las cantidades agregadas (en meq g^{-1}) se indican en la leyenda de la figura. (b) ζ vs pH de las partículas de montmorillonita con 1,80 meq g^{-1} de $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ agregado en: cuadrados, 0,0001 M; círculos 0,001 M; 0,01 M de NaCl.



3.4 La importancia de conocer el $pH_{IEP, borde} = pH_{PZC, borde}$

El valor del $pH_{IEP, borde} = pH_{PZC, borde}$ es un parámetro fundamental de la superficie de los minerales de arcilla porque permite caracterizar la reactividad intrínseca de los bordes, es decir, la capacidad de protonarse o desprotonarse en ausencia de cualquier campo eléctrico que pudiera ser generado por la presencia de la carga estructural. De aquí en adelante, a este valor de pH lo llamaremos punto intrínseco de carga cero de los bordes ($pH_{PZC, borde}^{int}$). Si se supone que la superficie de los bordes se compone de un único tipo de grupo funcional y se considera un paso de protonación simple, como se propone en el modelo de complejación superficial 1-pK,^{42,43} la reacción de protonación puede escribirse como:



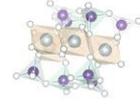
donde $A^{-1/2}$ y $AH^{+1/2}$ denotan a los grupos superficiales desprotonados y protonados respectivamente. La ley de acción de masas para esta reacción puede escribirse como:

$$K_H^{int} e^{-F\psi_{borde}/RT} = \frac{\{AH^{+1/2}\}}{\{A^{-1/2}\} (H^+)} \quad (2)$$

O en forma logarítmica y reordenando términos:

$$pH = \text{Log} K_H^{int} - \text{Log} \frac{\{AH^{+1/2}\}}{\{A^{-1/2}\}} - F\psi_{borde}/2,3RT \quad (3)$$

Donde K_H^{int} es la constante intrínseca de protonación de la reacción (1), $\{A^{-1/2}\}$ y $\{AH^{+1/2}\}$ son las concentraciones superficiales de los grupos en cuestión, ψ_{borde} es el potencial superficial de los bordes y (H^+) la actividad del protón en la solución. En el caso de minerales de arcilla que no tengan carga estructural o, como en este caso, partículas de montmorillonita con su carga estructural bloqueada por adsorción de un catión, en el punto de carga cero de los bordes (que corresponde a $pH_{PZC, borde}^{int}$ en ambos casos considerados) son válidas las



siguientes igualdades: $\{AH^{+1/2}\} = \{A^{-1/2}\}$ y $\psi_{\text{borde}} = 0$, por lo tanto de la ec. 3 se reduce a:

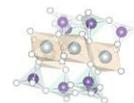
$$pH_{PZC, \text{borde}}^{\text{int}} = \text{Log}K_H^{\text{int}} \quad (4)$$

Aunque por simplicidad la ec. 4 se deduce para una superficie de borde cuyos sitios son del tipo $A^{-1/2}$ que se protonan en un paso simple dando lugar a la formación del grupo superficial $AH^{+1/2}$, se podría también realizar la deducción para superficies que contengan grupos anfóteros como en el modelo 2-pK.^{42,43} La ec. 4 muestra la importancia de conocer el $pH_{PZC, \text{borde}}^{\text{int}}$ de la montmorillonita, dado que proporciona directamente la constante de protonación intrínseca de los grupos funcionales de los bordes.

La ec. 3 también puede ser aplicable a partículas de minerales de arcilla que no tengan sus cargas estructurales bloqueadas. En ese caso, en el punto de carga cero de los bordes ($pH_{PZC, \text{borde}}$) la igualdad $\{AH^{+1/2}\} = \{A^{-1/2}\}$ sigue valiendo pero el campo electrostático generado por las cargas estructurales origina un potencial eléctrico negativo en las proximidades de los bordes, por lo tanto $\psi_{\text{borde}} \neq 0$. Por esto, la ec. 3, en combinación con la ec. 4, se convierte en:

$$pH_{PZC, \text{borde}} = pH_{PZC, \text{borde}}^{\text{int}} - F\psi_{\text{borde}}/2,3RT \quad (5)$$

La ec. 5 indica que el $pH_{PZC, \text{borde}}$ debe aumentar en la medida en que el potencial negativo en los bordes aumente, y explica de forma sencilla dos propiedades importantes del comportamiento ácido-base de los sitios de borde de los minerales de arcilla. Por un lado, muestra que el aumento de la carga estructural de las láminas de arcilla resulta en un aumento del $pH_{PZC, \text{borde}}$ como consecuencia del aumento en el campo eléctrico negativo que sienten los bordes. Esto está en concordancia con los cálculos de Delhorme *et al.*,¹¹ realizados con el modelo de Monte Carlo, donde se simula el comportamiento de la pirofilita (sin carga estructural), la montmorillonita (densidad de carga estructural intermedia) y la illita (alta densidad de carga estructural). Por otro lado, la ec. 5 también muestra que para un determinado mineral de arcilla con una cierta carga estructural, el $pH_{PZC, \text{borde}}$ cambiará en la medida en que

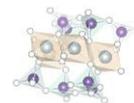


cambie la concentración de electrolito, debido a cambios de potencial producidos por cambios en el apantallamiento de carga en la doble capa eléctrica. En este sentido Bourg *et al.*¹⁰ resolvieron la ecuación de Poisson-Boltzmann para una partícula de arcilla (muestra comercial de montmorillonita MX-80) con una carga estructural de 0,88 meq g⁻¹ y un área superficial de 780 m²g⁻¹ y calcularon el potencial eléctrico en la superficie de los bordes a través de la magnitud $F\psi_{\text{borde}}/RT$ a diferentes concentraciones de electrolito. Cuando la carga de borde es cero, $F\psi_{\text{borde}}/RT$ toma valores de alrededor de -0,22, -0,83 y -1,7 a concentraciones de electrolito de 0,1, 0,01 y 0,001 M, respectivamente. De acuerdo con la ec. 5, estos valores implican que el $\text{pH}_{\text{PZC, borde}}$ se desplaza hacia valores superiores de pH en 0,22, 0,83 y 1,7 unidades de pH a partir del $\text{pH}_{\text{PZC, borde}}^{\text{int}}$ y está de acuerdo con la variación relativa de los valores aparentes del $\text{pH}_{\text{PZC, borde}}$ publicados en numerosos artículos.^{7-9,11,12,16,20}

Como corolario de la discusión anterior, conocer el $\text{pH}_{\text{PZC, borde}}^{\text{int}}$ de la montmorillonita permite localizar el $\text{pH}_{\text{PZC, borde}}$ en las curvas de carga vs. pH obtenidas por titulaciones potenciométricas, evitando los problemas de trabajar con valores aparentes o relativos. Por ejemplo el $\text{pH}_{\text{PZC, borde}}$ en un electrolito de concentración 0,1 M debe encontrarse alrededor de 0,22 unidades de pH por encima del $\text{pH}_{\text{PZC, borde}}^{\text{int}}$, y la posición del resto de las curvas de titulación deviene automáticamente.

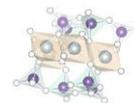
3.5 Conclusiones

El bloqueo de las cargas estructurales con MB^+ y $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ hizo posible medir el $\text{pH}_{\text{IEP, borde}}$ de las partículas de montmorillonita, parámetro que no se había podido medir hasta el momento. Por un lado, aunque la adsorción de MB^+ excede la CIC del sólido en estudio, la combinación de estudios de adsorción, tratamientos de lavado y medidas de ζ en función del pH a diferentes concentraciones de electrolito soporte permitió determinar el máximo valor que podría presentar el $\text{pH}_{\text{IEP, borde}}$. Por otro lado, el complejo de cobre no se adsorbe por encima de la CIC. En este caso, los estudios de adsorción junto a las medidas de ζ en función del pH a diferentes concentraciones de electrolito soporte a altas concentraciones de $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ permitieron determinar el mínimo valor que podría presentar el $\text{pH}_{\text{IEP, borde}}$. Este



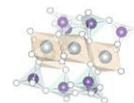
parámetro, $\text{pH}_{\text{IEP, borde}}$, corresponde directamente al valor de la constante de protonación intrínseca de los grupos funcionales de los bordes y es igual al pH_{PZC} de la montmorillonita en ausencia de cualquier efecto debido a la presencia de la carga estructural. Además, dado que se trata de una propiedad intrínseca de la superficie de los bordes, no se esperan cambios en su valor al cambiar el tamaño de las partículas, siempre y cuando la composición química de las mismas y la población de los grupos reactivos en los bordes permanezcan iguales.

Es necesario recalcar que el bloqueo de las cargas estructurales con MB^+ o $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ fue posible debido a la alta afinidad que tienen ambos cationes por la superficie del sólido en estudio, y porque la montmorillonita es un mineral donde cada partícula se compone de varias láminas las cuales pueden expandirse para intercalar a los cationes en cuestión neutralizando así la carga estructural. Esto no hubiera sido posible con minerales no expandibles como ser el caso de la Illita.

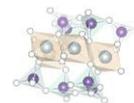


Bibliografía

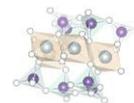
- (1) Schulze, D. G. An Introduction to Soil Mineralogy. *Minerlas in Soil Environment*; Dixon, J. B., Weed, S. B., Eds.; Soil Science Society of America: Madison, WI, **1989**; p 18.
- (2) Blean, W. F. The Nature of Cation-Substitution Sites in Phyllosilicates. *Clays Clay Miner.* **1990**, 38 (5), 527–536.
- (3) Secor, R. ; Radke, C. Spillover of the Diffuse Double Layer on Montmorillonite Particles. *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, 103 (1), 237–244.
- (4) Chang, F. R. C.; Sposito, G. The Electrical Double Layer of a Disk-Shaped Clay Mineral Particle: Effects of Electrolyte Properties and Surface Charge Density. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 178 (2), 555–564.
- (5) Avena, M. J. Acid-Base Behavior of Clay Surfaces in Aqueous Media. In *Encyclopaedia of Surface and Colloid Science*; Taylor, Francis, Eds.; Somasundaran: New York, **2006**; pp 17–46.
- (6) Kraepiel, A. M. L.; Keller, K.; Morel, F. M. M. On the Acid-Base Chemistry of Permanently Charged Minerals. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32 (19), 2829–2838.
- (7) Tombácz, E.; Szekeres, M. Colloidal Behavior of Aqueous Montmorillonite Suspensions: The Specific Role of PH in the Presence of Indifferent Electrolytes. *Appl. Clay Sci.* **2004**, 27 (1–2), 75–94.
- (8) Lagaly, G.; Ziesmer, S. Colloid Chemistry of Clay Minerals: The Coagulation of Montmorillonite Dispersions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, 100–102 (SUPPL.), 105–128.
- (9) Duc, M.; Gaboriaud, F.; Thomas, F. Sensitivity of the Acid-Base Properties of Clays to the Methods of Preparation and Measurement: 1. Literature Review. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 289 (1), 139–147.
- (10) Bourg, I. C.; Sposito, G.; Bourg, A. C. M. Modeling the Acid-Base Surface Chemistry of Montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 312 (2), 297–310.
- (11) Delhomme, M.; Labbez, C.; Caillet, C.; Thomas, F. Acid-Base Properties of 2:1 Clays. I. Modeling the Role of Electrostatics. *Langmuir* **2010**, 26 (12), 9240–9249.
- (12) Lützenkirchen, J.; Preočanin, T.; Bauer, A.; Metz, V.; Sjöberg, S. Net



- Surface Proton Excess of Smectites Obtained from a Combination of Potentiometric Acid-Base, Mass and Electrolyte Titrations. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2012**, 412, 11–19.
- (13) Avena, M. J.; Mariscal, M. M.; De Pauli, C. P. Proton Binding at Clay Surfaces in Water. *Appl. Clay Sci.* **2003**, 24 (1–2), 3–9.
- (14) Avena, M. J.; De Pauli, C. P. Proton Adsorption and Electrokinetics of an Argentinean Montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 202 (202), 195–204.
- (15) Keren, R.; Sparks, D. L. The Role of Edge Surfaces in Flocculation of 2:1 Clay Minerals. *Soil Sci Soc Am J* **1995**, 59 (2), 430–435.
- (16) Durán, J.; Ramos-Tejada, M.; Arroyo, F.; González-Caballero, F. Rheological and Electrokinetic Properties of Sodium Montmorillonite Suspensions. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 229 (1), 107–117.
- (17) Avena, M. J.; Cabrol, R.; de Pauli, C. P. Study of Some Physicochemical Properties of Pillared Montmorillonites: Acid-Base Potentiometric Titrations and Electrophoretic Measurements. *Clays Clay Miner.* **1990**, 38 (4), 356–362.
- (18) Zadaka, D.; Radian, A.; Mishael, Y. G. Applying Zeta Potential Measurements to Characterize the Adsorption on Montmorillonite of Organic Cations as Monomers, Micelles, or Polymers. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 352 (1), 171–177.
- (19) Sondi, I.; Biscan, J.; Pravdic, V. Electrokinetics of Pure Clay Minerals Revisited. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 178, 514–522.
- (20) Thomas, F.; Michot, L. J.; Vantelon, D.; Montargès, E.; Prélot, B.; Cruchaudet, M.; Delon, J. F. Layer Charge and Electrophoretic Mobility of Smectites. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1999**, 159 (2–3), 351–358.
- (21) Xia, L.; Zhong, H.; Liu, G.; Huang, Z.; Chang, Q.; Li, X. Comparative Studies on Flotation of Illite, Pyrophyllite and Kaolinite with Gemini and Conventional Cationic Surfactants. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2009**, 19 (2), 446–453.
- (22) Bergmann, K.; O’Konski, C. T. A Spectroscopic Study of Methylene Blue Monomer, Dimer, and Complexes With Montmorillonite. *J. Phys. Chem.* **1963**, 67 (10), 2169–2177.
- (23) Kahr, G.; Madsen, F. T. Determination of the Cation Exchange Capacity



- and the Surface Area of Bentonite, Illite and Kaolinite by Methylene Blue Adsorption. *Appl. Clay Sci.* **1995**, 9 (5), 327–336.
- (24) Meier, L. P.; Kahr, G. Determination of the Cation Exchange Capacity (CEC) of Clay Minerals Using the Complex of Copper (II) Ion with Triethyleneamine and Tetraethyleneamine. *Clays Clay Miner.* **1999**, 47, 386–388.
- (25) Yu, C. H.; Newton, S. Q.; Norman, M. A.; Miller, D. M.; Schafer, L.; Teppen, B. J. Molecular Dynamics Simulations of the Adsorption of Methylene Blue at Clay Mineral Surfaces. *Clays Clay Miner.* **2000**, 48 (6), 665–681.
- (26) Li, Z.; Chang, P. H.; Jiang, W. T.; Jean, J. S.; Hong, H. Mechanism of Methylene Blue Removal from Water by Swelling Clays. *Chem. Eng. J.* **2011**, 168 (3), 1193–1200.
- (27) Lombardi, B.; Baschini, M.; Torres Sánchez, R. M. Bentonite Deposits of Northern Patagonia. *Appl. Clay Sci.* **2003**, 22 (6), 309–312.
- (28) Carr, J. D.; John, V. Polyamine Substitution Reactions of Tris(2-Aminoethyl)Aminecopper(II). *Inorg. Chem.* **1972**, 11 (9), 2104–2108.
- (29) Rytwo, G.; Serban, C.; Nir, S.; Margulies, L. Use of Methylene Blue and Crystal Violet for Determination of Exchangeable Cations in Montmorillonite. *Clays Clay Miner.* **1991**, 39 (5), 551–555.
- (30) Bujdák, J. Effect of the Layer Charge of Clay Minerals on Optical Properties of Organic Dyes. A Review. *Appl. Clay Sci.* **2006**, 34 (1–4), 58–73.
- (31) Czimerová, A.; Bujdák, J.; Gáplovský, A. The Aggregation of Thionine and Methylene Blue Dye in Smectite Dispersion. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2004**, 243 (1–3), 89–96.
- (32) Cenens, J.; Schoonheydt, R. A. Visible Spectroscopy of Methylene Blue on Hectorite, Laponite B, and Barasym in Aqueous Suspension. *Clays Clay Miner.* **1988**, 36 (3), 214–224.
- (33) Narine, D. R.; Guy, R. D. Interactions of Some Large Organic Cations with Bentonite in Dilute Aqueous Systems. *Clays Clay Miner.* **1981**, 29 (3), 205–212.
- (34) Schoonheydt, R. a. Clay Adsorbed Dyes: Methylene Blue on Laponite. *Clay Miner.* **1992**, 27 (1), 91–100.
- (35) Yariv, S.; Ghosh, D. K.; Hepler, L. G. Metachromasy in Clay-Mineral

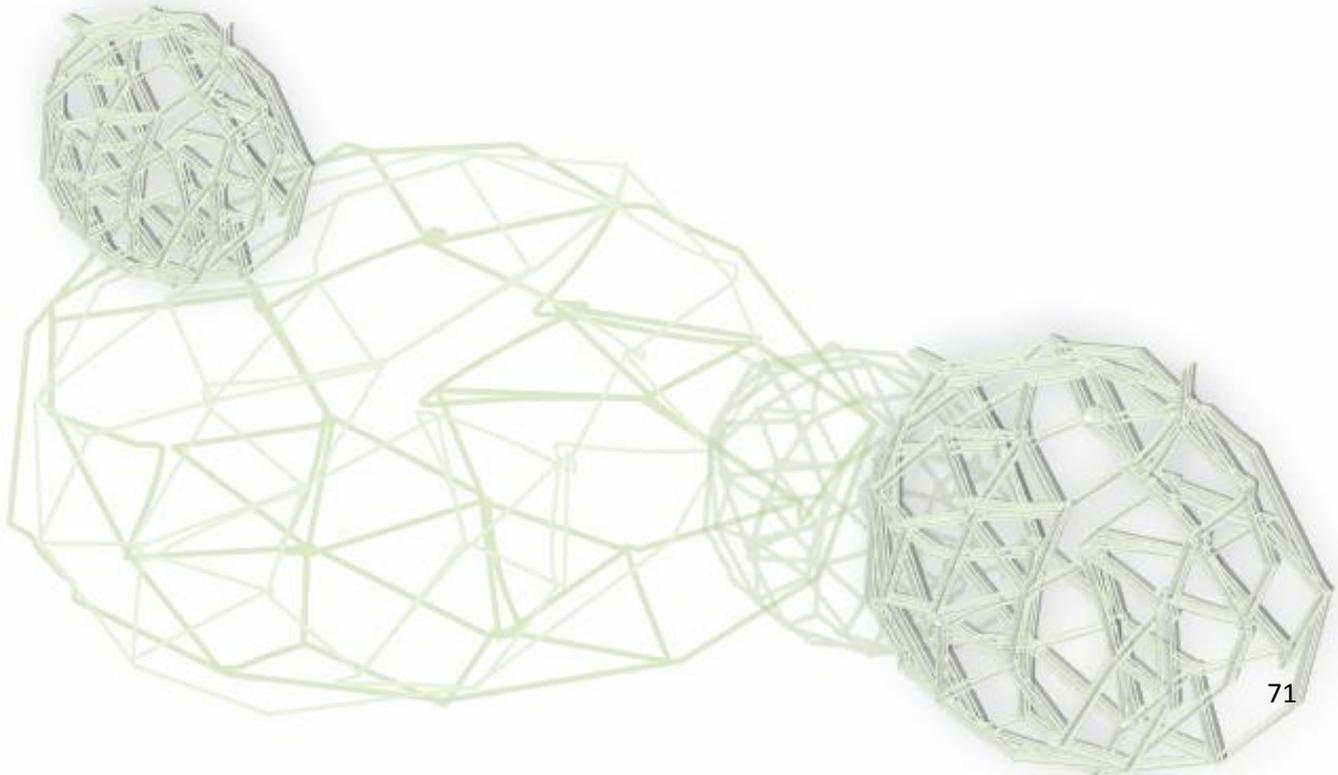


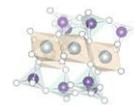
- Systems: Adsorption of Cationic Dyes Crystal Violet and Ethyl Violet by Kaolinite from Aqueous and Organic Solutions. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87 (8), 1201–1207.
- (36) Labbez, C.; Nonat, A.; Pochard, I.; Jönsson, B. Experimental and Theoretical Evidence of Overcharging of Calcium Silicate Hydrate. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 309 (2), 303–307.
- (37) Czimerová, A.; Bujdák, J.; Dohrmann, R. Traditional and Novel Methods for Estimating the Layer Charge of Smectites. *Appl. Clay Sci.* **2006**, 34 (1–4), 2–13.
- (38) Ammann, L.; Bergaya, F.; Lagaly, G. Determination of the Cation Exchange Capacity of Clays with Copper Complexes Revisited. *Clay Miner.* **2005**, 40, 441–453.
- (39) Miller, S.; Low, P. Characterization of the Electrical Double Layer of Montmorillonite. *Langmuir* **1990**, No. 11, 572–578.
- (40) Sondi, I.; Milat, O.; Pravdic, V. Electrokinetic Potentials of Clay Surfaces Modified by Polymers. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, 189 (189), 66–73.
- (41) Kaufhold, S.; Dohrmann, R. The Variable Charge of Dioctahedral Smectites. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, 390 (1), 225–233.
- (42) Lützenkirchen, J. Comparison of 1-PK and 2-PK Versions of Surface Complexation Theory by the Goodness of Fit in Describing Surface Charge Data of (Hydr)Oxides. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32 (20), 3149–3154.
- (43) Borkovec, M. Origin of 1-PK and 2-PK Models for Ionizable Water-Solid Interfaces. *Langmuir* **1997**, 13 (3), 2608–2613.

Capítulo 4



Síntesis y caracterización de partículas magnéticas para la remoción de arsénico.





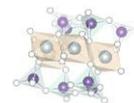
4.1 Introducción

Destacar la enorme preocupación ambiental que causa la presencia de arsénico (As) en el agua potable puede parecer redundante. Sin embargo, mientras no se diseñen materiales y metodologías que permitan una remoción eficiente y una cuantificación precisa de las especies de arsénico, su presencia en el agua continuará siendo un tema candente en química, ingeniería, medicina y ciencias ambientales. El consumo de agua conteniendo arsénico es la causa más común de envenenamiento crónico por arsénico en personas,¹ y es un problema serio en lugares donde la población depende del agua subterránea para el consumo diario. Esta problemática tiene un marcado efecto en el sector socio-sanitario y económico de las regiones afectadas.

El arsénico inorgánico está naturalmente presente a niveles elevados en las aguas subterráneas de varios países, entre ellos Argentina, Bangladesh, Chile, China, Hungría, India, Japón, México, Nueva Zelanda, Polonia, Estados Unidos y Vietnam.² La Organización Mundial de la Salud (OMS) establece un valor guía de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ para el agua potable. El consumo de agua con concentraciones mayores a estos valores produce la enfermedad llamada Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE) que se caracteriza por presentar lesiones en la piel que evolucionan hasta afectar el funcionamiento hepático, renal y respiratorio, siendo además neurotóxico y cancerígeno.^{3,4}

En la Argentina, todo el centro del país desde el Río Paraná hasta la Cordillera tiene este problema. En el 2001, según datos del INDEC, la población argentina expuesta se estimaba en aproximadamente un millón de personas (3% de la población el país). Hoy en día se estima que este número ronda los 2.500.000 habitantes, casi el 7% de la población donde más del 30 % de la población afectada tiene necesidades básicas insatisfechas.

Es por esto que existe la necesidad de desarrollar materiales y métodos altamente eficientes y fáciles de manejar para eliminar el arsénico o para cuantificarlo en concentraciones del orden de las encontradas en aguas subterráneas. Recientemente, los materiales magnéticos nanoestructurados han generado un impacto considerable en las tecnologías analíticas y de adsorción debido a su estabilidad, alta relación área / volumen y la ventaja particular de poder ser separados de la solución acuosa en virtud de su magnetismo.⁵ Las nanopartículas magnéticas podrían adsorber especies de arsénico y dejar los medios acuosos con concentraciones que cumplan con el



valor guía de la OMS. Alternativamente, si el nanomaterial adsorbe y libera reversiblemente especies de arsénico, podría ser utilizado para la preconcentración en sistemas analíticos.

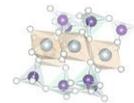
Las ferritas (representadas por la fórmula general $MO.Fe_2O_3$, en la que M es usualmente un ión metálico divalente) son generalmente buenos adsorbentes y tienen interesantes propiedades magnéticas.^{6,7} Ejemplos de materiales con estructura de ferrita son la ferrita de níquel ($NiFe_2O_4$) y la magnetita (Fe_3O_4). Además, estos materiales se pueden preparar fácilmente mediante el método de coprecipitación, haciéndolos buenos candidatos para desarrollar sistemas adsorbentes que puedan ser utilizados tanto en procesos de descontaminación como en métodos de cuantificación.

En este capítulo se presenta y explica la síntesis por coprecipitación en medio acuoso a temperatura ambiente de partículas magnéticas de Fe_3O_4 y $NiFe_2O_4$. Luego de una caracterización general de los sólidos sintetizados se investiga su interacción con especies de arseniato en medios acuosos mediante estudios de movilidades electroforéticas, isothermas de adsorción a diferentes pHs y cinéticas de desorción a pH elevado con el fin de establecer y comprender las condiciones en las cuales es posible lograr una alta adsorción y una rápida liberación de las especies en cuestión. También se presentan estudios cinéticos con el objeto de evaluar la capacidad de un campo magnético externo para remover las partículas magnéticas del medio.

4.2 Materiales y métodos

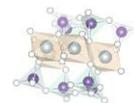
4.2.1 Síntesis y caracterización de las partículas magnéticas.

Las partículas magnéticas fueron sintetizadas empleando el método de coprecipitación en medio acuoso a temperatura ambiente.⁸ Para la síntesis de las partículas de Fe_3O_4 se prepararon 100 mL de $FeCl_3$ 0,5 M y 100 mL de $FeCl_2$ 0,275 M disolviendo la cantidad necesaria de sal en agua bidestilada. Antes de comenzar la síntesis, ambas soluciones fueron filtradas empleando filtros de acetato de celulosa de 0,22 μm de diámetro de poro con el fin de eliminar partículas no disueltas que puedan actuar de núcleo y dar lugar al crecimiento de partículas demasiado grandes. Ambas soluciones se colocaron en la celda de reacción dejando burbujear N_2 durante 30 minutos a fin de remover el CO_2 disuelto. Para obtener las partículas de Fe_3O_4 , se agregó a las soluciones de hierro 107 mL de NaOH 2,05M en dos etapas, los primeros 50



mL fueron agregados lentamente gota a gota ($0,5 \text{ mL min}^{-1}$) mientras que, la segunda mitad de hidróxido se agregó de forma rápida (2 mL min^{-1}) bajo agitación constante. El pH se controló durante toda la síntesis, comenzando a un pH de 1,5 y una vez agregada toda la base el pH final fue de 11. La suspensión formada se agitó unos 2 minutos y rápidamente fue transferida a un recipiente de mayor volumen donde se agregó 1L de agua bidestilada para dar comienzo a los lavados de la misma. Luego de 6 lavados, en los cuales las partículas de magnetita fueron sucesivamente decantadas con ayuda de un imán de Nd para poder así reemplazar el agua de lavado, la suspensión fue llevada con HCl a pH 4 para completar la peptización de la misma. Esta suspensión, cuya concentración resultó ser de $7,52 \text{ gL}^{-1}$, se guardó en oscuridad a temperatura ambiente. Este mismo procedimiento se siguió para la síntesis de las partículas de NiFe_2O_4 . En particular, para esta síntesis se utilizó una solución de NiCl_2 $0,275\text{M}$ en lugar de una solución de FeCl_2 . Una vez finalizada la síntesis, la suspensión obtenida fue lavada por decantación por gravedad, diferentes muestras de la misma se secaron a 25, 40, 70, 105 y también se calcinó a 600°C para una posterior caracterización.

La estructura y la cristalinidad de las partículas de Fe_3O_4 y NiFe_2O_4 se examinaron mediante difracción de Rayos X. Los análisis se efectuaron sobre polvos secos con un difractor Rigaku D-Max III-C usando radiación monocromática $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda=1,54059\text{\AA}$) y monocromador de grafito, voltaje de 35kV y corriente de 15mA. Los patrones de difracción fueron obtenidos en un rango de 3 a 80° de 2θ , con pasos de $0,04^\circ \text{ s}^{-1}$ a temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$). Los espectros de FT-IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Nicolet FT-IR NEXUS 470 entre 400 y 4000 cm^{-1} en pastillas de KBr empleando una concentración aproximada del 1%. Las propiedades magnéticas se midieron en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) Lake Shore 7404 a temperatura ambiente bajo un campo aplicado de 19000 Oe . Para determinar las propiedades texturales de las partículas sintetizadas se realizaron estudios de adsorción de N_2 a 77 K usando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) con un analizador de tamaño de poro y superficie en un instrumento Quantachrome Nova 1200e en donde las muestras se desgasificaron al vacío durante 1 hora a 30°C . La aplicación del denominado método BET, a presiones relativas comprendidas entre $0,0003$ y $0,30$ permitió obtener al área superficial, mientras que a partir del ciclo de histéresis obtenido a altas presiones relativas, permitió cuantificar el tamaño de poro (PSD), volumen de



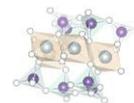
poro, y el área de poro por el método BJH.⁹ Las mismas muestras se estudiaron también con un microscopio de transmisión JEOL 100CX II, operado a 10kV con una ampliación de hasta 450000 x.

4.2.2 Movilidades electroforéticas

Se realizaron estudios de movilidades electroforéticas en función del pH de las partículas de Fe_3O_4 y NiFe_2O_4 solas y en presencia de aniones arseniato. Como ya se mencionó en el capítulo anterior, dichas medidas se realizaron con un equipo Malvern Zetasizer Nano ZS90 el cual a partir de las medidas de movilidad electroforética calcula automáticamente el ζ de las partículas. Para el primer estudio, los experimentos se realizaron a partir de una suspensión de Fe_3O_4 o NiFe_2O_4 de concentración $0,1 \text{ gL}^{-1}$ en $\text{KCl } 0,01\text{M}$. Con el fin de determinar el IEP de estas partículas, 50 mL de suspensión se colocaron en una celda de reacción, se llevó el pH hasta un valor de 4 y se burbujeo N_2 durante 30 minutos con el objetivo de desplazar el CO_2 del sistema. Luego, mediante pequeños agregados de $\text{KOH } 0,01\text{M}$ se barrió un intervalo de pH de 4 a 9,5 registrándose el ζ de las partículas luego de cada agregado de base. Un procedimiento similar se llevó adelante para evaluar el efecto del arseniato en el ζ de los sólidos en estudio. Para este estudio se prepararon las suspensiones de Fe_3O_4 o NiFe_2O_4 en soluciones de arseniato de potasio 1×10^{-6} , 1×10^{-5} , 1×10^{-4} M a pH 9, todas conteniendo $\text{KCl } 0,01\text{M}$ como electrolito soporte, bajo continua agitación y burbujeo de N_2 . Una vez alcanzado el equilibrio se midió el ζ en función del pH en un intervalo comprendido entre 9 y 3.

4.2.3 Adsorción de arseniato

La adsorción de arseniato se estudió mediante isotermas a pH 4, 7, 9 y 12 en $\text{KCl } 0,01\text{M}$ empleando tubos de polietileno de 15 mL. Estos estudios se realizaron a partir de las suspensiones stock de Fe_3O_4 $7,5 \text{ gL}^{-1}$ y de NiFe_2O_4 12 gL^{-1} . Para cada pH, se preparó una serie de tubos en los cuales se colocó 1,0 mL de la suspensión stock de Fe_3O_4 (0,7 mL de NiFe_2O_4), cantidades crecientes de una solución de arseniato $1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$ (desde 0,1 a 2 mL) y la cantidad necesaria de electrolito para lograr un volumen final de 10 mL. Luego de agitar durante 24 horas, los tubos fueron centrifugados y la cantidad de arseniato remanente en los sobrenadantes se cuantificó espectrofotométricamente por el método propuesto por Lenoble *et al.*¹⁰ Este método colorimétrico, inicialmente



propuesto para cuantificar iones fosfato, puede aplicarse en la determinación de arsénico en ausencia de fosfatos midiendo la absorbancia a los 40 minutos de realizada la reacción de color¹¹.

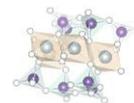
4.2.4 Estudios de desorción

Con el fin de evaluar la posibilidad de reutilizar las partículas magnéticas, se llevaron adelante estudios de desorción a pH 9 y 12 en una celda de reacción con circulación externa de agua a 25°C. En todos los experimentos la suspensión se mantuvo bajo agitación constante a 520 rpm y se burbujeó N₂ con el objetivo de evitar la contaminación del sistema con dióxido de carbono.

En primer lugar se realizó la adsorción de arseniato, para lo cual se prepararon 60 mL de suspensión de sólido en presencia de una cierta cantidad de arseniato a pH 4. Estos 60 mL de suspensión se prepararon con una concentración 0,75 g L⁻¹ de Fe₃O₄ (0,83 g L⁻¹ de NiFe₂O₄) en KCl 0,01 M y una concentración inicial de arseniato de 160 μM para la Fe₃O₄ y 80 μM para la NiFe₂O₄. Una vez alcanzado el equilibrio de adsorción, el pH se elevó hasta el valor deseado. Este tiempo fue fijado como el tiempo inicial de la reacción de desorción. Desde ese momento, se retiró una alícuota de 3 mL a diferentes tiempos para monitorear el proceso de desorción bajo las condiciones establecidas, la misma fue centrifugada a 3000 rpm durante 5 minutos y se separó el sobrenadante para la posterior determinación de arsénico. La reacción de desorción se siguió durante 360 minutos y el pH se controló manteniéndolo constante durante todo el estudio.

4.2.5 Remoción de las partículas magnéticas

Por último, se desarrolló un método que permitió analizar la capacidad para retener las partículas magnéticas por medio de la aplicación de un imán. Para esto se colocaron 50 mL de suspensión 0,1 g L⁻¹ de Fe₃O₄ o NiFe₂O₄ en KCl 0,01M a pH 7 bajo burbujeo de N₂ en un recipiente de reacción cilíndrico de vidrio. Se usó una bomba peristáltica Gilson Minipuls 8 para hacer fluir la suspensión desde el recipiente de reacción a la celda de flujo del espectrofotómetro, donde se registró continuamente la turbidez (*t*) o la absorbancia (*A*). En estos experimentos se utilizó un sistema de flujo cerrado, lo que significa que la suspensión circuló a través de la celda de flujo y de



nuevo al recipiente de reacción luego de la lectura de τ o A . El experimento se inició con flujo de la suspensión en ausencia del imán, presentando turbidez máxima y constante. Un imán Nd fue entonces unido a la cara externa de la pared del vaso de manera que las partículas quedaran retenidas por el campo magnético. Durante 15 minutos se monitoreó la variación de la turbidez o absorbancia midiendo la misma cada 2 segundos a una longitud de onda de 480 nm. A medida que el tiempo pasaba, las partículas se retenían cerca de la pared del recipiente donde se había colocado el imán, y por lo tanto la turbidez de la dispersión disminuía. Este experimento permitió construir gráficos de turbidez vs tiempo y evaluar la cinética de remoción. Un esquema del sistema de flujo empleado es mostrado en la figura 4.1.

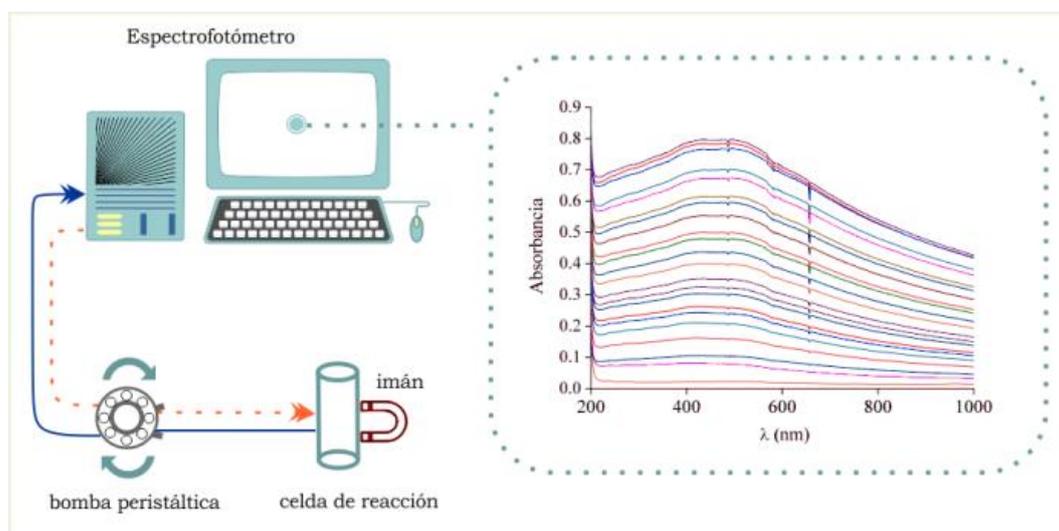
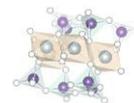


Figura 4.1 Esquema del sistema de flujo empleado para realizar los estudios de remoción de nanopartículas.

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Caracterización de las partículas magnéticas

La estructura cristalina de los sólidos en estudio se confirmó mediante difracción de rayos x (DRX). En la figura 4.2 se muestra el difractograma de las partículas de Fe_3O_4 sintetizadas, el mismo se compara con el patrón encontrado en la biblioteca internacional de patrones de difracción (International Center of Diffraction Data- ICDD). Como se observa, el patrón de difracción obtenido puede ser indexado a la red cristalina correspondiente a la



magnetita pura (ICCD: 00-019-0629), exhibiendo los picos característicos a 30.2° , 35.5° , 37.11° , 43.2° , 53.7° , 57.1° , 62.6° , 70.9° , and 74.4° que corresponden a los planos de difracción (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620) y (533), respectivamente.

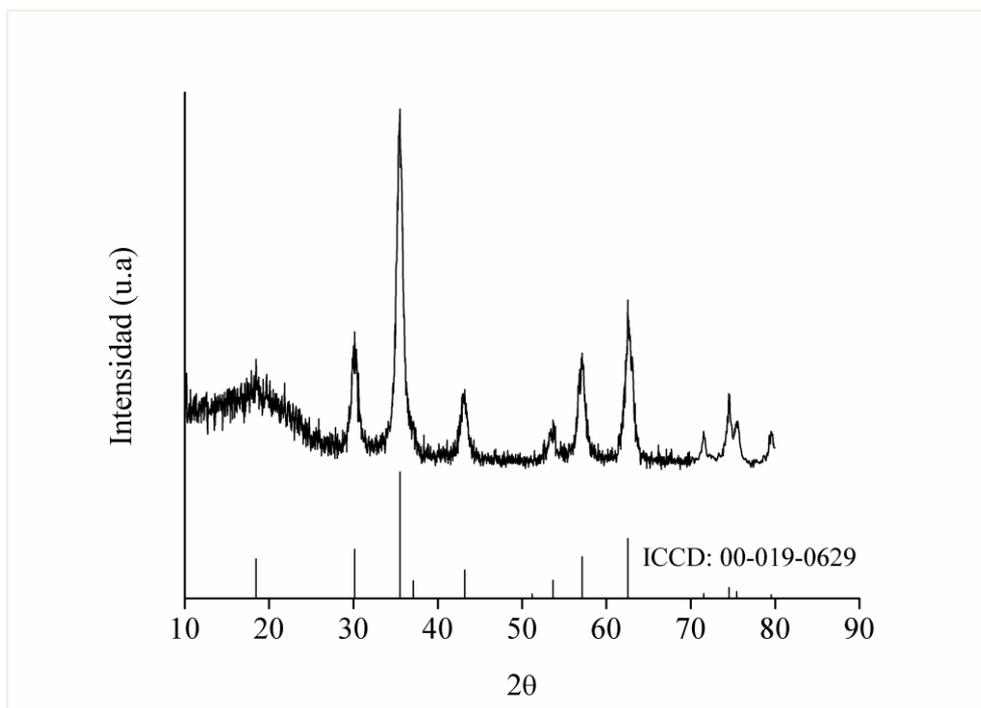


Figura 4.2 Patrón de difracción de rayos x de las partículas de Fe_3O_4

En la figura 4.3 se muestran los difractogramas de las partículas de NiFe_2O_4 , que una vez finalizada la síntesis se secaron a diferentes temperaturas. Se observa que las muestras secadas a 25°C , 40°C , 70°C y 105°C muestran el mismo patrón de difracción, los cuales pueden ser indexados en la red correspondiente a la especie Akaganeita, $(\text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+})_8(\text{OH}, \text{O})_{16}\text{Cl}_{1.25} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ICCD: 00-042-1315).

Luego de calcinar la muestra a 600°C , a razón de 5 grados por minuto, se registró el patrón de difracción característico de la NiFe_2O_4 conocida como Trevorita (00-054-0964) y no se registró la presencia de otras fases cristalinas.

En la figura 4.4 puede observarse el difractograma correspondiente donde los picos a $30,3^\circ$; $35,6^\circ$; $37,3^\circ$; $43,3^\circ$; $53,8^\circ$; $57,3^\circ$; $63,0^\circ$; $71,5^\circ$; $74,5^\circ$; 79.5° corresponden a los planos cristalinos (200), (311), (222), (400), (422),

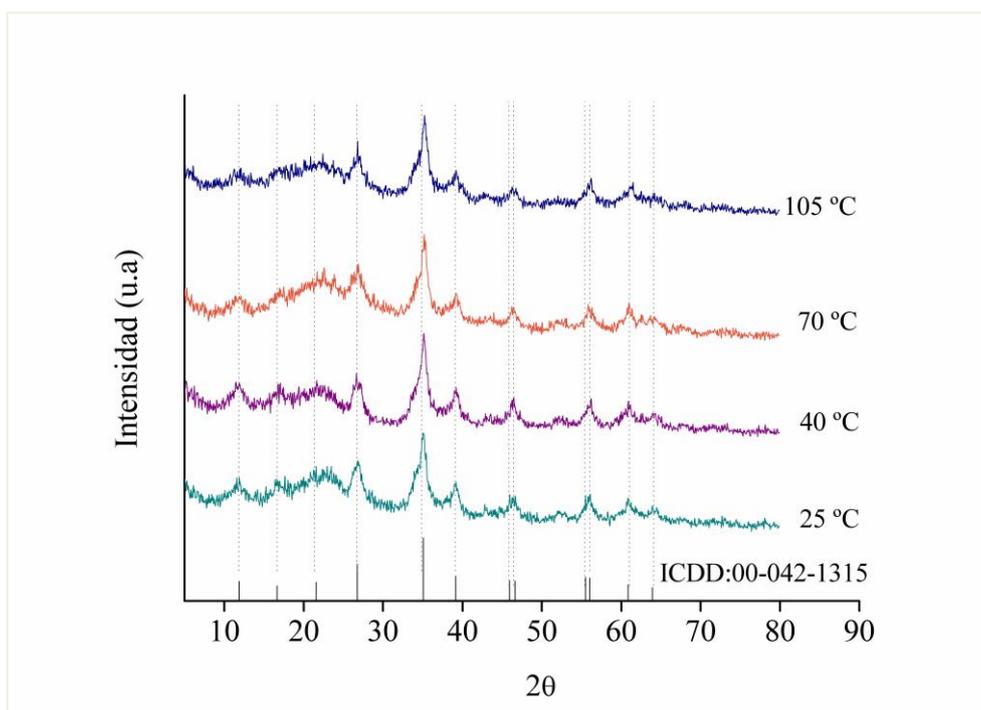
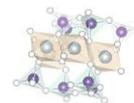


Figura 4.3 Patrones de difracción de rayos x de las partículas obtenidas en la síntesis de NiFe_2O_4 . Cambios en los patrones de difracción durante el proceso de secado.

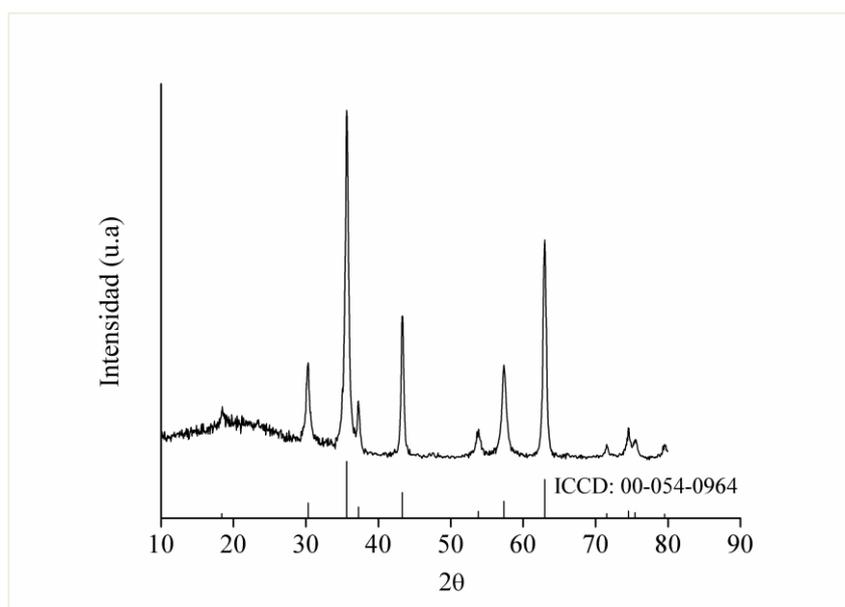
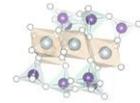


Figura 4.4 Patrón de difracción de las partículas de NiFe_2O_4 luego de ser calcinadas a 600°C.



(511), (400), (620), (533), (622) y (444), respectivamente. El pico ancho localizado en $18,4^\circ$ tanto en el difractograma de la Fe_3O_4 como en el de la NiFe_2O_4 puede atribuirse a la formación de goethita pobremente cristalina, de acuerdo con los resultados reportados por Iwasaki *et al.*¹², sobre la síntesis de nanopartículas de magnetita por coprecipitación en medio alcalino de sales de Fe(II) y Fe(III) a temperatura ambiente.

Con el fin de determinar el tamaño medio de cristalita (D), se realizó un análisis del perfil de líneas sobre los difractogramas de las partículas de Fe_3O_4 y de NiFe_2O_4 usando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

donde D representa el tamaño medio de cristalita en Å, K es el denominado factor de forma (constante de Scherrer), λ es la longitud de onda de la fuente de radiación de rayos x utilizada, β es el ancho medio integrado de los picos de difracción medido en radianes (rad) y θ es el valor del ángulo de difracción (ángulo de Bragg) en unidades de grados ($^\circ$).

El tamaño medio de cristalita se calculó a partir del pico de difracción más intenso, este es el que corresponde al plano (311). De este modo D_{311} , luego de ser calculado, resultó ser 12 nm para las partículas de Fe_3O_4 y 16,6 nm para las partículas de NiFe_2O_4 . Estos tamaños son comparables con los datos reportados en la literatura tanto para la Fe_3O_4 ¹³ como para la NiFe_2O_4 ¹⁴

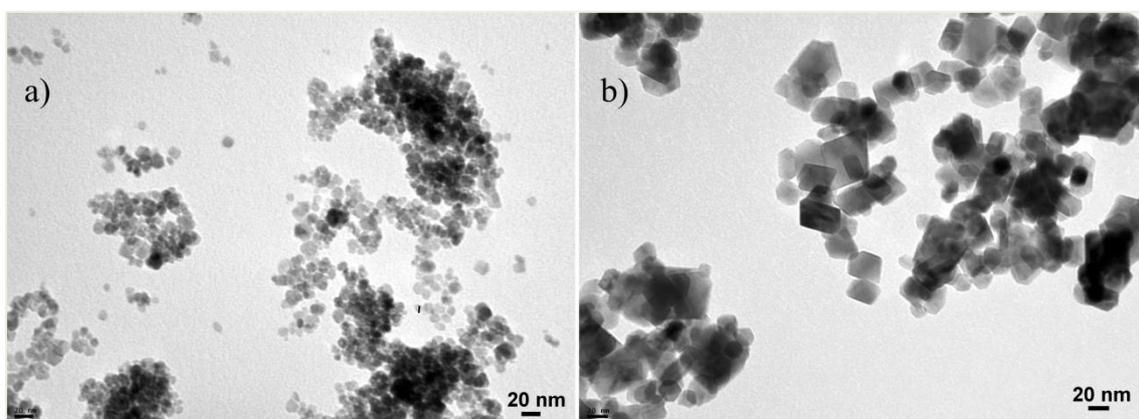
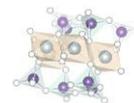


Figura 4.5 Microfotografías TEM. (a) Fe_3O_4 , (b) NiFe_2O_4



y están en buena concordancia con el análisis por microscopía electrónica donde las microfotografías TEM (figura 4.5) muestran una distribución de tamaño aproximada de 10 nm y 20 nm para las partículas de Fe_3O_4 y NiFe_2O_4 respectivamente.

La figura 4.6 muestra los espectros FTIR de los sólidos sintetizados. La banda amplia de absorción a 3400 cm^{-1} asignada a las vibraciones de estiramiento O-H y la banda a 1644 cm^{-1} asignada a la vibración de flexión O-H, tienden a desaparecer durante los procesos de secado y calcinación. El espectro de las partículas de NiFe_2O_4 muestra dos amplias bandas de estiramiento metal-oxígeno (M-O). Una situada a 604 cm^{-1} , que corresponde al metal situado en un sitio tetraédrico, y la otra banda a 425 cm^{-1} que se atribuye al metal en posición octaédrica^{15,16}. De igual modo, el espectro FTIR de las partículas de Fe_3O_4 presenta dos bandas de absorción a 581 cm^{-1} y 440 cm^{-1} las cuales se asignan a vibraciones de estiramiento Fe-O en posiciones tetraédricas y octaédricas respectivamente.

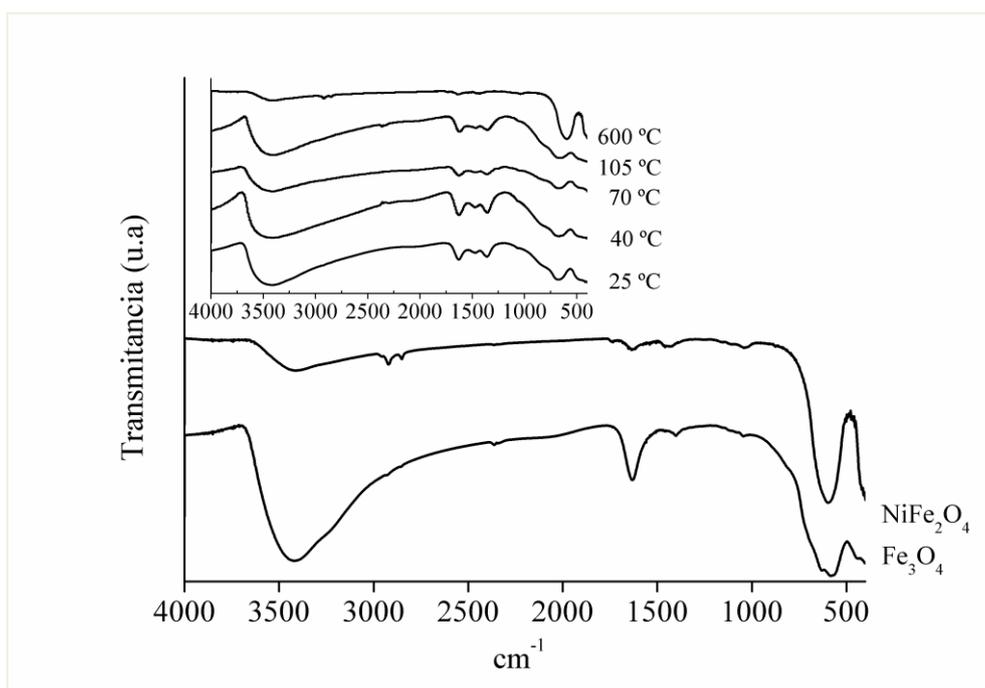


Figura 4.6 Espectros FTIR de las partículas de Fe_3O_4 y NiFe_2O_4 . Inset: cambios en los espectros infrarrojos durante el proceso de secado y calcinación de las partículas de NiFe_2O_4 .

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y las distribuciones de tamaño de poro BJH de los materiales sintetizados se presentan en la

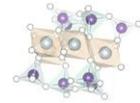


figura 4.7. Las superficies medidas por el método BET fueron 108,15 y 36,91 m^2g^{-1} para Fe_3O_4 y NiFe_2O_4 , respectivamente. El volumen medio de poros y el radio medio de poro fueron de 0,17 cm^3g^{-1} y 3,41 nm para Fe_3O_4 , y de 0,33 cm^3g^{-1} y 15 nm para NiFe_2O_4 . En ambos casos, los sólidos muestran isothermas de tipo II de acuerdo con la clasificación IUPAC, característica de materiales no porosos o macroporosos. A altas presiones relativas ($P/P_0 > 0,9$) se puede observar una histéresis estrecha debida a la porosidad entre partículas¹⁷. Estos poros, formados como consecuencia del agregado de las partículas, pueden apreciarse en las micrografías TEM (figura 4.5).

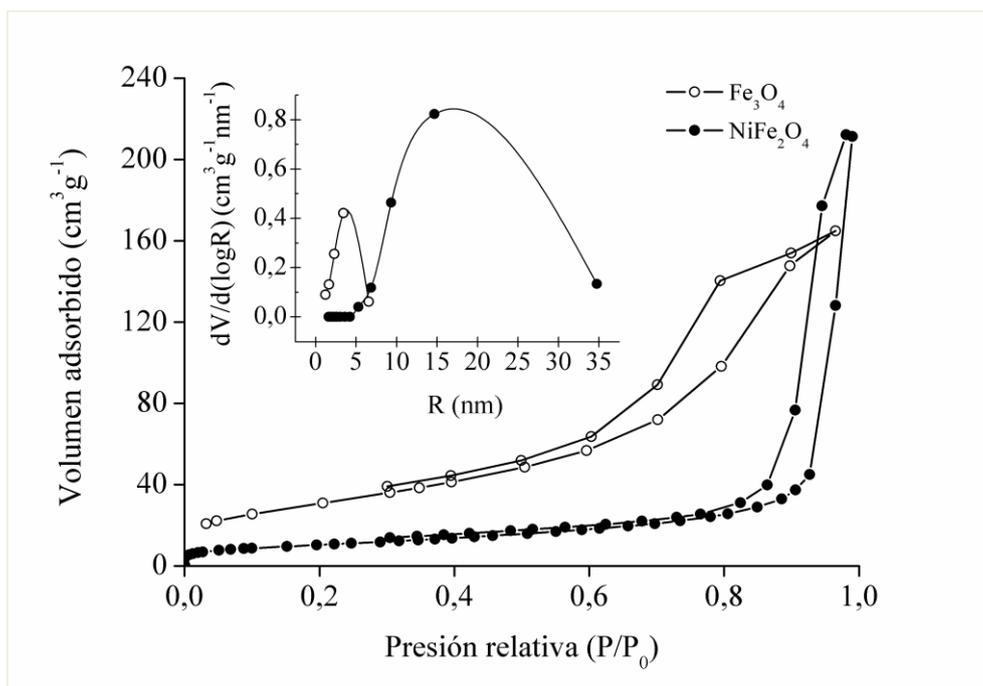
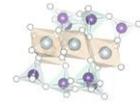


Figura 4.7 Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno en las muestras sintetizadas. La figura insertada muestra la distribución del tamaño del poro.

Las curvas de magnetización a temperatura ambiente de las partículas de Fe_3O_4 y NiFe_2O_4 se muestran en la figura 4.8. La magnetización de saturación (M_s) para Fe_3O_4 fue de 67,08 emu g^{-1} . Este valor es inferior al del Fe_3O_4 en “bulk” (85-100 emu g^{-1})¹⁸, pero es comparable con aquellos datos reportados en la bibliografía para partículas de tamaño nanométrico^{19,20}. Las partículas de magnetita muestran un típico comportamiento superparamagnético, el cual se ve reflejado en un valor despreciable tanto de la magnetización remanente ($M_r = 0,176 \text{ emu g}^{-1}$) como del campo coercitivo



($H_c = 0,839 \text{ Oe}$)²¹. Esto significa que, al retirar el campo externo, la temperatura ambiente es suficiente para desorganizar los espines magnéticos instantáneamente, fenómeno que generalmente sucede cuando la dimensión de las partículas es nanométrica. En caso contrario, los espines permanecerían paralelos y su magnetización desaparecería a una intensidad de campo determinada. En el caso de las partículas de NiFe_2O_4 , estas mostraron una curva de magnetización típica de materiales ferromagnéticos¹⁵. La muestra no alcanzó la saturación y el valor alcanzado de M_s (26 emu g^{-1}) corresponde al máximo campo aplicado. Nuevamente, este valor es significativamente menor que el de las partículas en “bulk” (55 emu g^{-1})²², pero es comparable con los valores informados para partículas nanométricas²³. Este tipo de efecto del tamaño de las cristalitas en las propiedades magnéticas del sólido es ya conocido en la literatura científica.^{24,25}

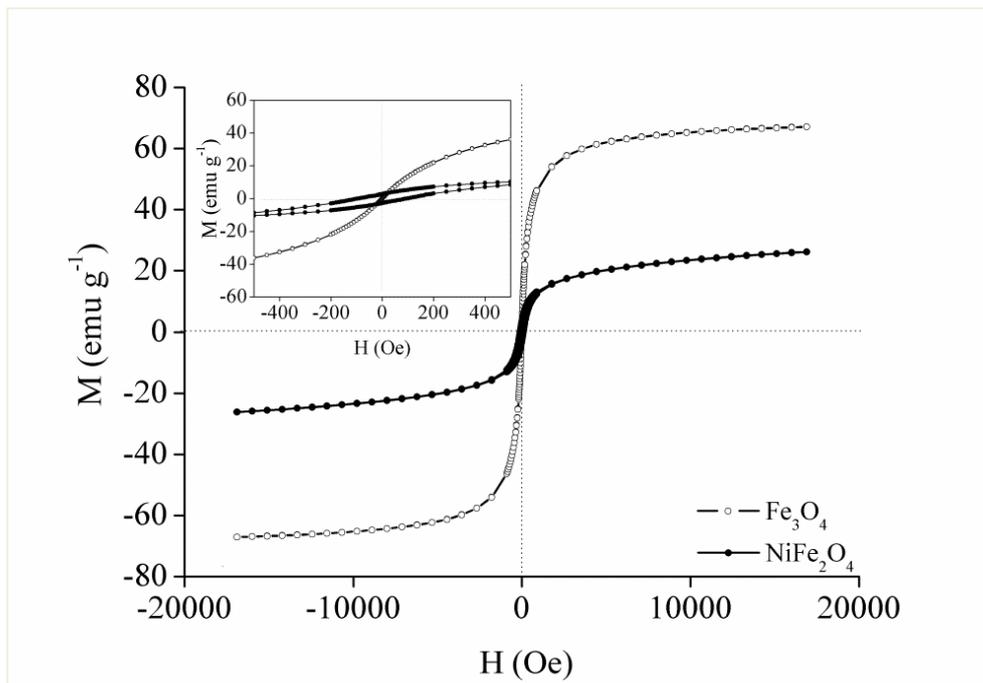
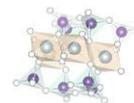


Figura 4.8 Curvas de magnetización de las muestras en función del campo magnético aplicado a temperatura ambiente. El recuadro muestra la región de campo bajo de $\pm 450 \text{ Oe}$.

A diferencia de lo encontrado con la Fe_3O_4 , las nanopartículas de NiFe_2O_4 , presentaron una H_c igual a 95 Oe y un M_r igual a $2,7 \text{ emu g}^{-1}$. A pesar de las diferencias, ambos materiales podían ser retenidos exitosamente



con un imán y una vez removido el mismo el material podía ser re-dispersado por agitación manual.

4.3.2 Movilidades electroforéticas

En la figura 4.9a se muestra como varía con el pH, el potencial ζ de las partículas de Fe_3O_4 en ausencia y en presencia de arseniato. En ausencia de arseniato puede observarse que las partículas presentan un IEP de 7,8, este valor está de acuerdo con los valores reportados en la literatura²⁶. Por otro lado, en presencia de arseniato, el IEP se desplaza a valores de 7,0; 5,5; y 3,5 cuando la concentración de arseniato es de 1×10^{-4} , 1×10^{-3} y 1×10^{-2} M respectivamente. La figura 4.9b muestra un comportamiento similar para las

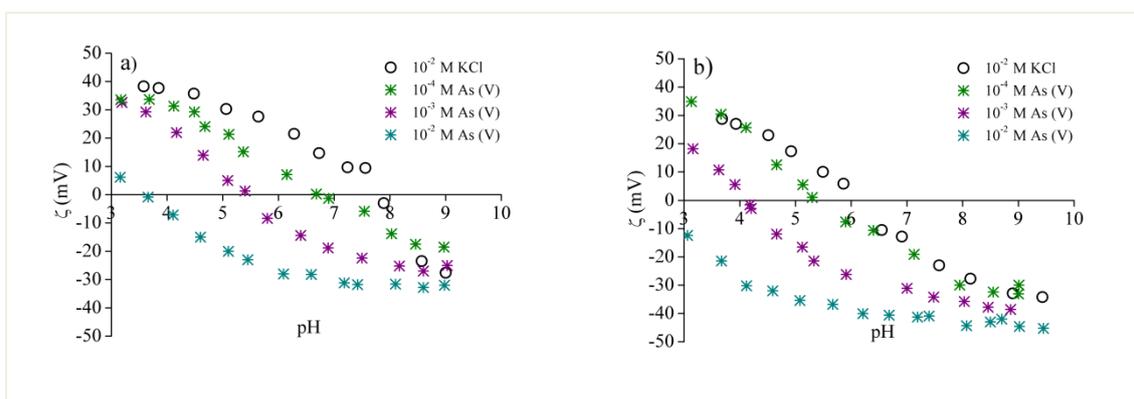
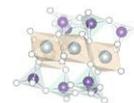


Figura 4.9 Curvas de ζ vs. pH en KCl 0,01M. a) ζ de las partículas de Fe_3O_4 en ausencia y en presencia de arseniato, b) Ídem para las partículas de NiFe_2O_4 .

partículas de NiFe_2O_4 , las cuales presentaron un IEP de 6 en ausencia de arseniato, dato que está en buena concordancia con los valores encontrados en la bibliografía.²⁷ En presencia de arseniato el IEP se desplaza a valores de 5,4; 4,0; y $<3,0$ para concentraciones de arseniato 1×10^{-4} , 1×10^{-3} y 1×10^{-2} M respectivamente. Este comportamiento, observado en ambos materiales, es un comportamiento típico de superficies que adsorben aniones de manera específica, especies de arseniato en este caso, formando complejos de esfera interna que le confieren carga negativa a la superficie.²⁸



4.3.3 Estudios de adsorción

Las isotermas de adsorción de arseniato a pH 4, 7, 9 y 12 en KCl 1×10^{-2} M se muestran en la figura 4.10. Como puede observarse, para los dos sólidos la adsorción disminuye a medida que aumenta el pH, haciéndose despreciable a pH 12.

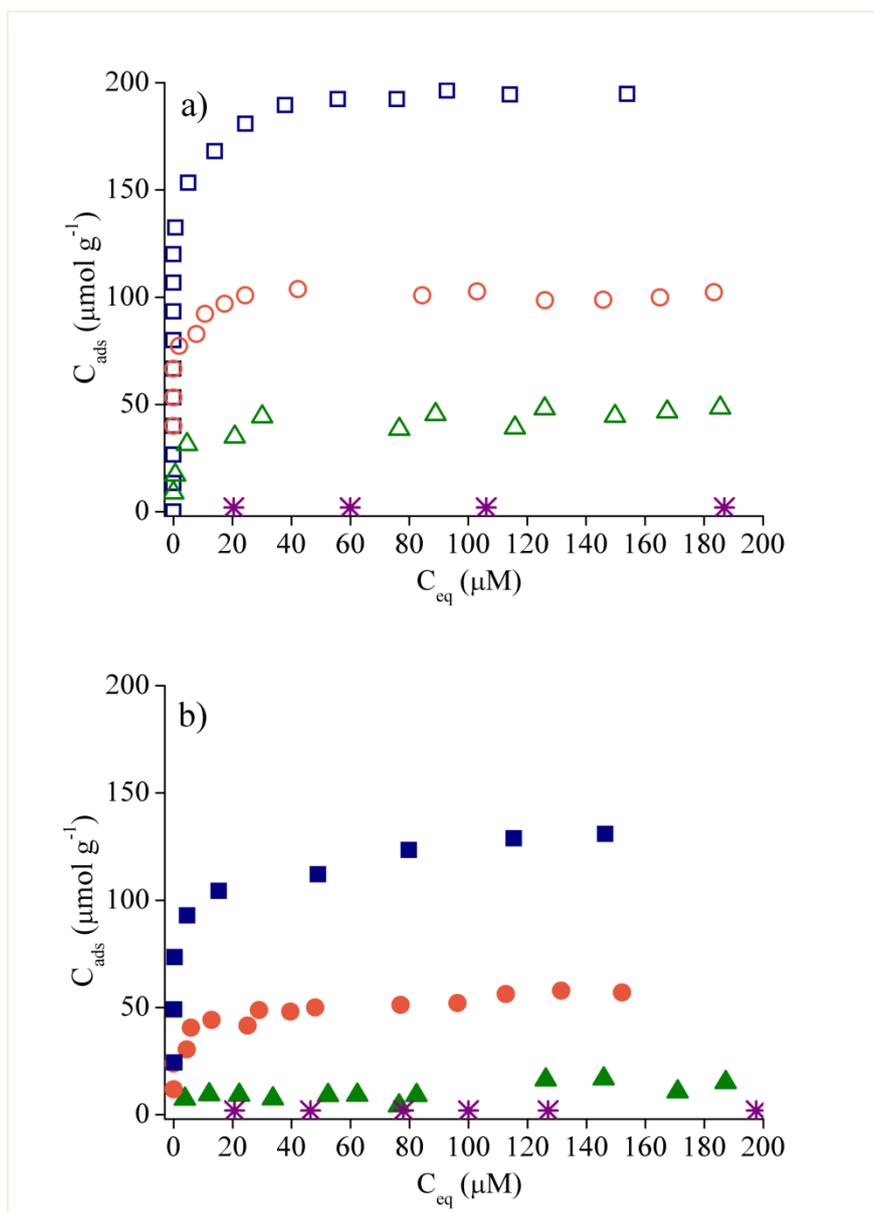
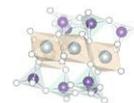
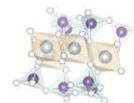


Figura 4.10 Isotermas de adsorción de As(V) en Fe₃O₄ a diferentes pH: cuadrados, pH4; círculos, pH 7; triángulos, pH 9; y estrellas, pH 12. b) Ídem para NiFe₂O₄.



Este comportamiento, en concordancia con los resultados electrocinéticos, es también típico de aniones específicamente adsorbidos en superficies que desarrollan cargas dependientes del pH. Se sabe que las especies de arseniato se adsorben fuertemente a la superficie de óxidos metálicos formando complejos superficiales de esfera interna. Estos complejos se forman a través de un mecanismo de intercambio de ligandos donde un hidroxilo o molécula de agua superficial es intercambiado por un grupo arseniato. En los últimos años se han desarrollado modelos de complejación superficial, como el Modelo de Triple Capa²⁹ o el modelo CD-MUSIC,^{30,31} que describen muy bien el mecanismo de adsorción considerando que tanto fuerzas físicas (interacciones electrostáticas) como químicas (intercambio de ligandos) están implicadas en la interacción entre los iones adsorbidos y la superficie. La disminución en la adsorción a medida que aumenta el pH y la disminución en el IEP a medida que aumenta la concentración de arseniato son el resultado del efecto combinado de las interacciones antes mencionadas.³² Ahora bien, volviendo a analizar los resultados mostrados en la figura 4.10 es posible decir que las partículas de magnetita adsorben más As(V) que la ferrita de níquel cuando el análisis se hace por gramo de sólido. De hecho, a pH 4 por ejemplo, la adsorción en Fe_3O_4 resulta ser de $194 \mu\text{mol g}^{-1}$ y en NiFe_2O_4 $130 \mu\text{mol g}^{-1}$. En cambio, si el análisis se hace en base a la superficie específica de los sólidos resulta que NiFe_2O_4 presenta mayor adsorción ($1,80 \mu\text{mol m}^{-2}$ en Fe_3O_4 y $3,51 \mu\text{mol m}^{-2}$ en NiFe_2O_4 a pH 4). Hasta ahora no podemos explicar la razón por la cual una determinada área de ferrita parece ser más activa que una misma área de magnetita. Un análisis puramente electrostático indicaría que las partículas de magnetita tendrían que ser mejor adsorbente por unidad de área que las de ferrita dado que presentan un IEP más alto. Las diferencias en las densidades de los sitios superficiales tampoco permiten explicar este comportamiento, dado que las estructuras cristalinas son equivalentes y por lo tanto las densidades de los sitios deberían ser muy similares. El comportamiento parece ser de origen físico, debido posiblemente a diferencias en las superficies accesibles para las moléculas de nitrógeno (molécula utilizada para el análisis de área BET) y las especies de arseniato. La Fe_3O_4 presenta poros mucho más pequeños, por lo que los sitios de adsorción resultarían ser muy accesibles al nitrógeno en los experimentos de adsorción del gas, pero no así para el arseniato y las moléculas de agua en los



experimentos de adsorción de arseniato. En cambio la NiFe_2O_4 presenta poros más grandes los cuales deberían ser igualmente accesibles tanto para el nitrógeno como para las especies de arseniato.

4.3.4 Estudios de desorción

La figura 4.11 muestra los resultados obtenidos con los estudios de desorción, diseñados para evaluar la posibilidad de reutilizar las partículas magnéticas. Luego de realizar la adsorción a pH 4, un aumento en el pH a 9 y 12 produjo desorción de arseniato en ambos sólidos. En el caso de la desorción a pH 9, es necesario remarcar que la desorción no debe ser completa en esas condiciones. Dado que el estudio se realizó en batch, cada ion arseniato que se desorbe contribuye a aumentar la concentración de As(V) en solución y, por lo tanto, la reacción de desorción tiene lugar hasta que se alcanza la nueva situación de equilibrio a pH 9. Esta nueva situación de equilibrio, dictada por la isoterma de adsorción a ese pH, se indica con una línea de puntos en la figura. Los resultados obtenidos muestran que tanto para la Fe_3O_4 como para la NiFe_2O_3 la desorción a pH 9 no alcanza las nuevas condiciones de equilibrio, dictadas por las respectivas isotermas de adsorción, incluso luego de 6 horas, mostrando una pobre eficiencia en la desorción. Por el contrario, a pH 12 la desorción es realmente rápida y eficiente, lográndose una desorción casi completa, tal como se espera a partir las respectivas isotermas de adsorción a ese pH, luego de 3 horas (Figura 4.11). No sólo el pH sino también otras variables podrían desempeñar una función clave en el rendimiento del proceso de desorción, por ejemplo, el área superficial y/o el tamaño de partícula de los sólidos estudiados.

4.3.5 Remoción de las partículas magnéticas

Los sistemas de adsorción conformados por partículas magnéticas como entidades adsorbentes son tecnológicamente interesantes dado que las partículas y, por lo tanto, las sustancias adsorbidas, pueden ser fácilmente eliminadas del medio al aplicar un campo magnético externo. Esto se demuestra normalmente en la literatura con imágenes en las cuales se observa que antes de aplicar un imán las partículas se encuentran dispersas, y que después de aplicarlo las partículas resultan atraídas por este, dejando la solución limpia y translúcida, que es la situación final deseada. Si bien esas

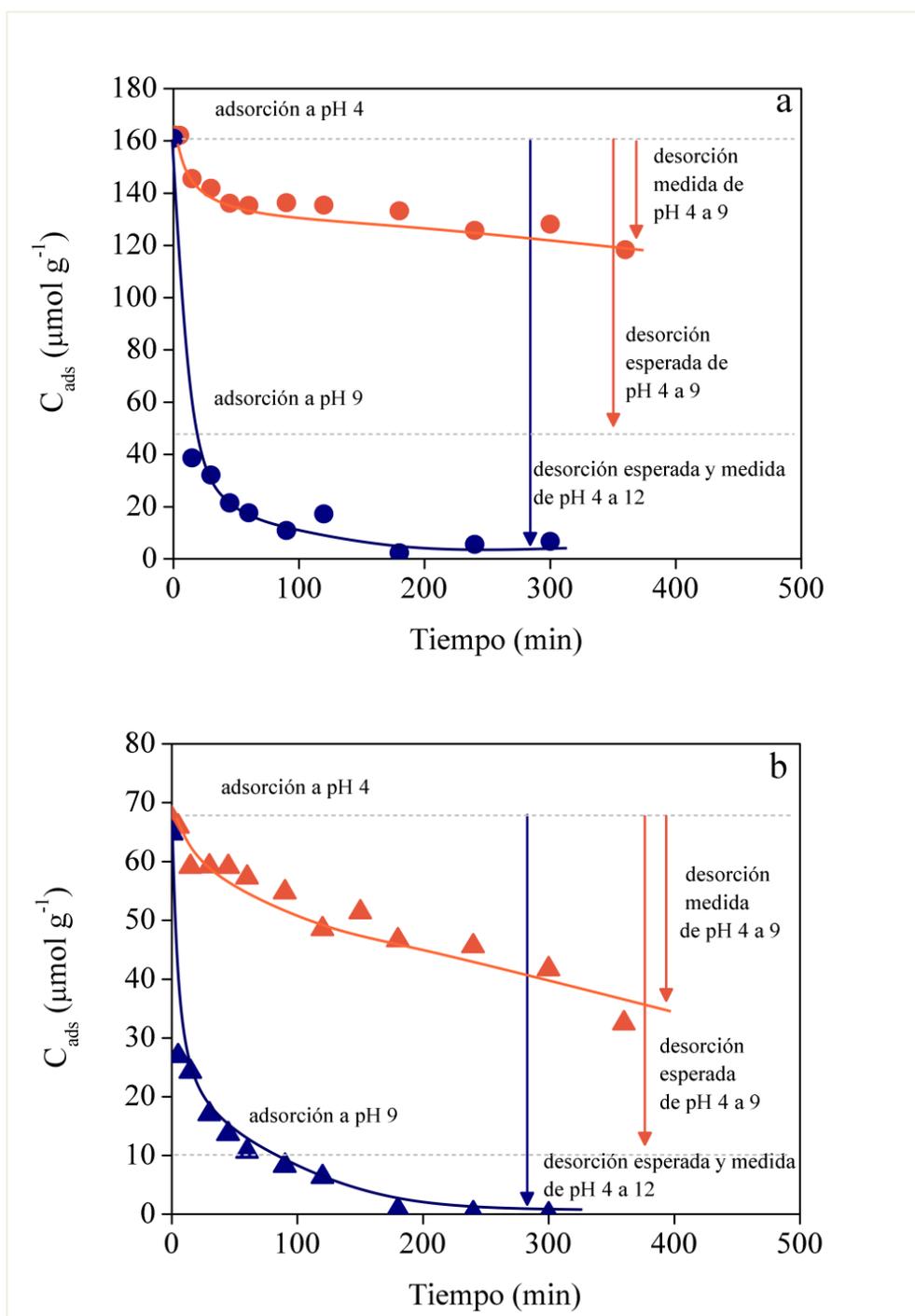
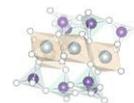
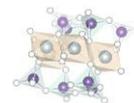


Figura 4.11 Estudios de desorción de As(V) en Fe₃O₄ y NiFe₂O₄. Adsorción inicial a pH 4, concentración inicial de As: 160 μM para la Fe₃O₄ y 80 μM para la NiFe₂O₄. pH de desorción para la Fe₃O₄: círculos naranja, pH9; círculos azules, pH 12. pH de desorción para la NiFe₂O₄: triángulos naranja, pH9; triángulos azules, pH 12. Temperatura 25 °C y velocidad de agitación 520 rpm. Para cada sólido se presenta en líneas de puntos la cantidad que debe adsorberse a pH 9, y con flechas las desorciones medidas y esperadas a pH 9 y 12.



fotos muestran que la remoción es efectiva, no aportan información sobre los tiempos necesarios para lograrla. El método desarrollado en este trabajo permite investigar la cinética de remoción de las nanopartículas magnéticas evaluando cómo varía con el tiempo la turbidez de las suspensiones al aplicar

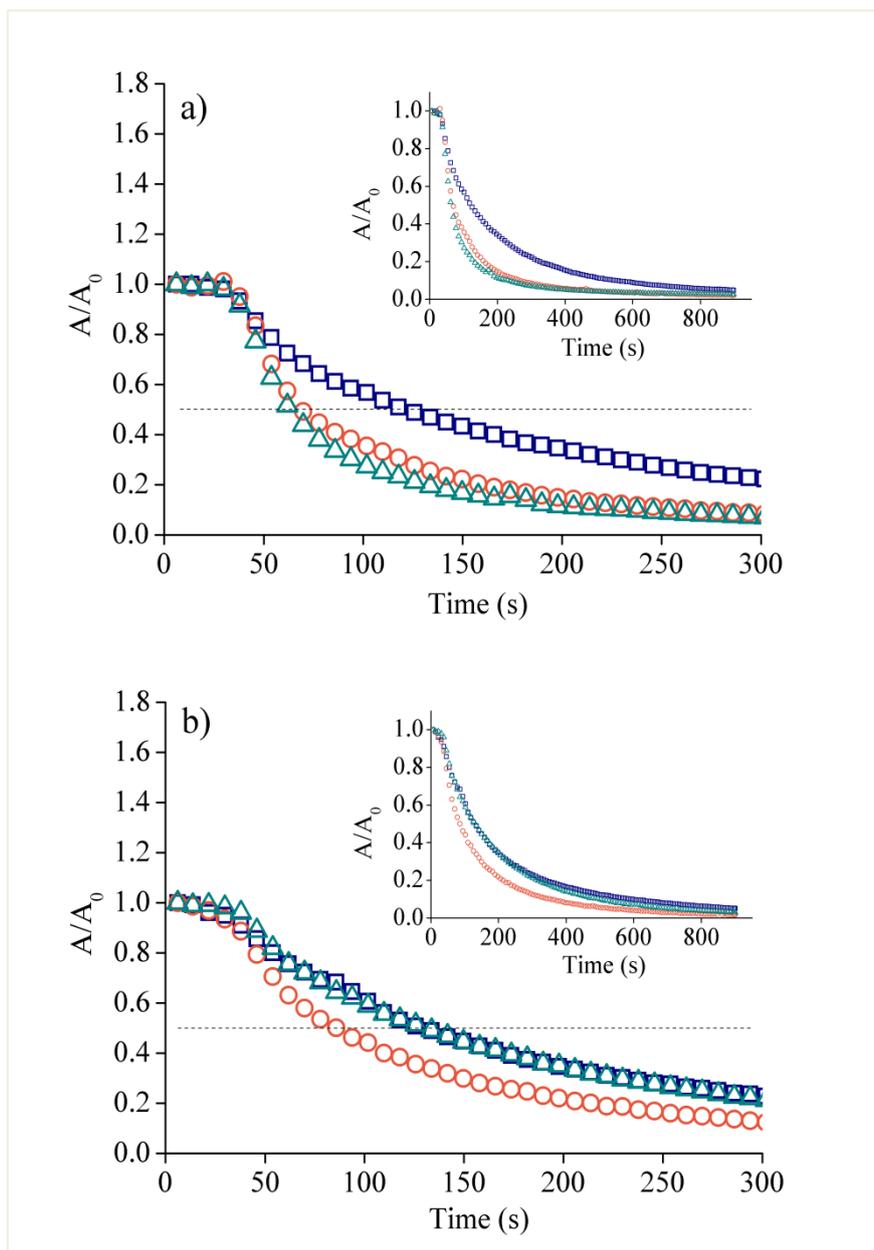
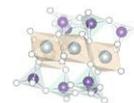
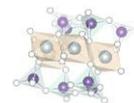


Figura 4.12 Absorbancia óptica normalizada (A/A_0) de las suspensiones de Fe_3O_4 y $NiFe_2O_4$ en función del tiempo con diferente cantidad de As(V) adsorbido bajo la influencia de un campo magnético externo. a) Fe_3O_4 , b) $NiFe_2O_4$. Todas las suspensiones se prepararon en KCl 10^{-2} M, pH = 7. Los diferentes símbolos corresponden a sólidos con As(V) adsorbido en diferentes porcentajes de saturación superficial: cuadrados, 0%; círculos, 20%; triángulos, 60%.



un campo magnético externo. Este método permite graficar la absorbancia normalizada (A/A_0) o turbidez normalizada (τ/τ_0), en función del tiempo luego de haber aplicado un imán. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.12. En todos los casos, las nanopartículas (con o sin arseniato adsorbido) fueron separadas del medio fácilmente con el imán. Debido a que la suspensión en el recipiente se mantuvo bajo constante agitación con el fin de evitar la sedimentación de las partículas, toda disminución en la absorbancia corresponde a la eliminación de las mismas mediante el imán. No hubo una tendencia especial en las vidas medias de eliminación (el tiempo necesario para disminuir la absorbancia en un 50 %). Se observaron vidas medias entre 75 s y 135 s. En la mayoría de los casos, 800 s fueron suficientes para eliminar por completo las nanopartículas, obteniéndose una solución limpia y clara. Los resultados de este trabajo muestran indiscutiblemente que las partículas de Fe_3O_4 y $NiFe_2O_4$ sintetizadas son muy buenas para adsorber especies de As(V) en medios acuosos, pueden desorber todo el As(V) si fuese necesario y además pueden ser atraídas y eliminadas del medio con un imán convencional. Estas propiedades las hacen excelentes candidatas para ser utilizadas y reutilizadas en, por ejemplo, tecnologías de descontaminación^{33,34} o sistemas analíticos.^{35,36} En el primer caso, las especies de As(V) que contaminan el agua potable se pueden eliminar una vez adsorbidas a las nanopartículas, de este modo tanto las nanopartículas como el arsénico son separados del medio. Para estos sistemas será suficiente mantener el pH entre 4 y 7 para lograr una adsorción y una remoción eficientes. Más aún, un simple lavado a pH alto permitiría eliminar todo el arsénico adsorbido del sólido, dejando las nanopartículas listas para su reutilización. En el segundo caso, podrían aplicarse en métodos de análisis donde sea necesaria la preconcentración de As(V) antes de la cuantificación. En este sentido, puede construirse un sistema de flujo, con agua arsenical que fluya a través de las nanopartículas retenidas por un campo magnético. Las partículas preconcentrarían el analito a un pH bajo, neutro o cercano al neutro y lo liberarían al detector mediante una simple desorción a pH alto. Si fuese necesario, luego de varios ciclos de cuantificación, las nanopartículas podrían reemplazarse fácilmente por otras nuevas al desconectar el campo magnético.

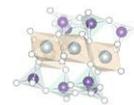


4.3.6 Conclusiones

El presente estudio muestra que las nanopartículas de Fe_3O_4 y NiFe_2O_4 pueden sintetizarse fácilmente y usarse como adsorbente de As (V) en medios acuosos. Las isotermas de adsorción a diferentes pH muestran que la adsorción de arsénico es importante a pH 4 y disminuye a medida que aumenta el pH, volviéndose insignificante a pH 12. Estos resultados proporcionan la base teórica para lograr un proceso de desorción efectivo a pH 12, donde todo el arsénico adsorbido se libera de manera eficiente a la solución.

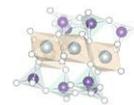
Por primera vez se desarrolló un sistema de flujo que permite cuantificar la capacidad de un campo magnético para eliminar las nanopartículas magnéticas de una dispersión. Ambas nanopartículas de Fe_3O_4 y NiFe_2O_4 exhiben respuestas rápidas a la acción del campo magnético externo, por lo que podrían eliminarse en unos minutos con un imán, dejando una solución limpia y libre de arsénico y nanomateriales.

Debido a sus propiedades magnéticas, y a su alta capacidad de adsorción de As (V) a pH bajo y desorción rápida y completa a pH alto, las nanopartículas sintetizadas son aptas para ser utilizadas en decontaminación o en sistemas analíticos, donde es necesario lograr una alta adsorción del contaminante o analito conjuntamente con una desorción completa del mismo y una recuperación total del adsorbente.

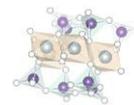


Bibliografia

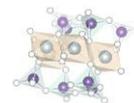
- (1) Smedley, P. L.; Kinniburgh, D. G. A Review of the Source, Behaviour and Distribution of Arsenic in Natural Waters. *Appl. Geochemistry* **2002**, *17*, 517–568.
- (2) Mandal, B. K.; Suzuki, K. T. Arsenic Round the World: A Review. *Talanta*. 2002, pp 201–235.
- (3) Ng, J. C.; Wang, J.; Shraim, A. A Global Health Problem Caused by Arsenic from Natural Sources. *Chemosphere*. 2003, pp 1353–1359.
- (4) Duker, A. A.; Carranza, E. J. M.; Hale, M. Arsenic Geochemistry and Health. *Environment International*. 2005, pp 631–641.
- (5) Petrova, T. M.; Fachikov, L.; Hristov, J. The Magnetite as Adsorbent for Some Hazardous Species from Aqueous Solutions: A Review. *Int. Rev. Chem. Eng.* **2011**, *3* (2).
- (6) Ashtar, M.; Munir, A.; Anis-Ur-Rehman, M.; Maqsood, A. Effect of Chromium Substitution on the Dielectric Properties of Mixed Ni-Zn Ferrite Prepared by WOWS Sol-Gel Technique. *Mater. Res. Bull.* **2016**, *79*, 14–21.
- (7) Freire, R. M.; Freitas, P. G. C.; Ribeiro, T. S.; Vasconcelos, I. F.; Denardin, J. C.; Mele, G.; Carbone, L.; Mazzetto, S. E.; Fachine, P. B. A. Effect of Solvent Composition on the Structural and Magnetic Properties of MnZn Ferrite Nanoparticles Obtained by Hydrothermal Synthesis. *Microfluid. Nanofluidics* **2013**, 1–12.
- (8) Illés, E.; Tombácz, E. The Effect of Humic Acid Adsorption on PH-Dependent Surface Charging and Aggregation of Magnetite Nanoparticles. **2006**, *295*, 115–123.
- (9) Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73* (1), 373–380.
- (10) J. Murphy and J. P. Riley. A Single Solution Method for the Determination of Phosphate in in Natural Waters. *Anal. Chim. Acta* *27*, 31–36.
- (11) Dhar, R. K.; Zheng, Y.; Rubenstone, J.; Van Geen, A. A Rapid Colorimetric Method for Measuring Arsenic Concentrations in Groundwater. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *526*, 203–209.
- (12) Iwasaki, T.; Kosaka, K.; Mizutani, N.; Watano, S.; Yanagida, T.; Tanaka, H.; Kawai, T. Mechanochemical Preparation of Magnetite Nanoparticles



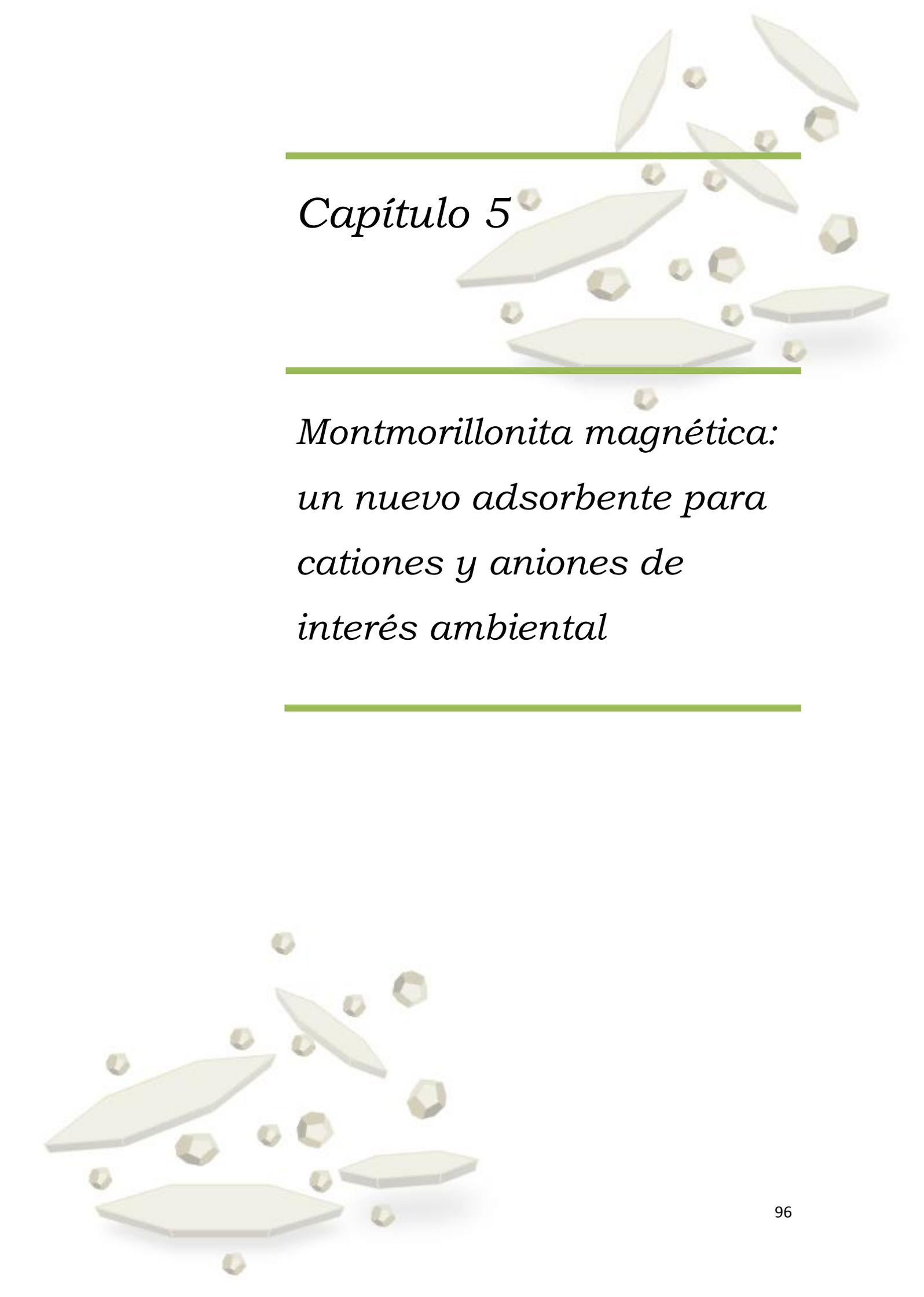
- by Coprecipitation. *Mater. Lett.* **2008**, 62 (25), 4155–4157.
- (13) Laurent, S.; Forge, D.; Port, M.; Roch, A.; Robic, C.; Elst, L. V.; Muller, R. N. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications (Vol 108, Pg 2064, 2008). *Chem. Rev.* **2008**, 108 (6), 2064–2110.
- (14) Darshane, S. L.; Suryavanshi, S. S.; Mulla, I. S. Nanostructured Nickel Ferrite: A Liquid Petroleum Gas Sensor. *Ceram. Int.* **2009**, 35 (5), 1793–1797.
- (15) Salavati-Niasari, M.; Davar, F.; Mahmoudi, T. A Simple Route to Synthesize Nanocrystalline Nickel Ferrite (NiFe₂O₄) in the Presence of Octanoic Acid as a Surfactant. *Polyhedron* **2009**, 28 (8), 1455–1458.
- (16) Adam, A.; Ali, Z.; Abdeltwab, E.; Abbas, Y. Magnetic and Structural Investigations of Nanocrystalline Nickel Ferrite NiFe₂O₄. *Optoelectron. Adv. Mater.* **2009**, 3 (11), 1195–1199.
- (17) Ursachi, I.; Vasile, A.; Chiriac, H.; Postolache, P.; Stancu, A. Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles Coated with Mesoporous Silica by Sonochemical Method. *Mater. Res. Bull.* **2011**, 46 (12), 2468–2473.
- (18) Han, C.; Zhao, D.; Deng, C.; Hu, K. A Facile Hydrothermal Synthesis of Porous Magnetite Microspheres. *Mater. Lett.* **2012**, 70, 70–72.
- (19) Petcharoen, K.; Sirivat, A. Synthesis and Characterization of Magnetite Nanoparticles via the Chemical Co-Precipitation Method. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2012**, 177 (5), 421–427.
- (20) Kang, Y. S.; Risbud, S.; Rabolt, J. F.; Stroeve, P. Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃ Particles. *Chem. Mater.* **1996**, 8 (9), 2209–2211.
- (21) Li, H.; Qin, L.; Feng, Y.; Hu, L.; Zhou, C. Preparation and Characterization of Highly Water-Soluble Magnetic Fe₃O₄ Nanoparticles via Surface Double-Layered Self-Assembly Method of Sodium Alpha-Olefin Sulfonate. *J. Magn. Magn. Mater.* **2015**, 384, 213–218.
- (22) Nathani, H.; Gubbala, S.; Misra, R. D. K. Magnetic Behavior of Nanocrystalline Nickel Ferrite. *Mater. Sci. Eng. B* **2005**, 121 (1–2), 126–136.
- (23) Rodrigues, A. P. G.; Gomes, D. K. S.; Araújo, J. H.; Melo, D. M. A.; Oliveira, N. A. S.; Braga, R. M. Nanoferrites of Nickel Doped with Cobalt: Influence of Co²⁺ on the Structural and Magnetic Properties. *J. Magn.*



- Magn. Mater.* **2015**, 374, 748–754.
- (24) Demortière, A; Panissod, P.; Pichon, B. P.; Pourroy, G.; Guillon, D.; Donnio, B.; Bégin-Colin, S. Size-Dependent Properties of Magnetic Iron Oxide Nanocrystals. *Nanoscale* **2011**, 3 (1), 225–232.
- (25) Panda, R. K.; Muduli, R.; Behera, D. Electric and Magnetic Properties of Bi Substituted Cobalt Ferrite Nanoparticles: Evolution of Grain Effect. *J. Alloys Compd.* **2015**, 634, 239–245.
- (26) Illés, E.; Tombácz, E. The Effect of Humic Acid Adsorption on PH-Dependent Surface Charging and Aggregation of Magnetite Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 295 (1), 115–123.
- (27) Kosmulski, M. IEP as a Parameter Characterizing the PH-Dependent Surface Charging of Materials Other than Metal Oxides. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2012**, 171–172, 77–86.
- (28) Hokkanen, S.; Repo, E.; Lou, S.; Sillanpää, M. Removal of Arsenic(V) by Magnetic Nanoparticle Activated Microfibrillated Cellulose. *Chem. Eng. J.* **2015**, 260, 886–894.
- (29) Davis, J.; James, R.; Leckie, J. Surface Ionization and Complexation at the Oxide / Water Interface. *J. Colloid Interface Sci.* **1978**, 63 (3), 480–499.
- (30) Hiemstra, T.; Van Riemsdijk WH. Surface Structural Ion Adsorption Modeling of Competitive Binding of Oxyanions by Metal (Hydr)Oxides. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 210 (1), 182–193.
- (31) Antelo, J.; Avena, M.; Fiol, S.; López, R.; Arce, F. Effects of PH and Ionic Strength on the Adsorption of Phosphate and Arsenate at the Goethite-Water Interface. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 285 (2), 476–486.
- (32) Stumm, W. *Chemistry of the Solid-Water Interface*; Jhon Wiley and Sons: New York, 1992.
- (33) Bringas, E.; Saiz, J.; Ortiz, I. Removal of As(V) from Groundwater Using Functionalized Magnetic Adsorbent Materials: Effects of Competing Ions. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, 156, 699–707.
- (34) Fan, H. L.; Li, L.; Zhou, S. F.; Liu, Y. Z. Continuous Preparation of Fe₃O₄ Nanoparticles Combined with Surface Modification by L-Cysteine and Their Application in Heavy Metal Adsorption. *Ceram. Int.* **2016**, 42 (3), 4228–4237.
- (35) Moliner-Martínez, Y.; Ribera, A.; Coronado, E.; Campins-Falcó, P. Preconcentration of Emerging Contaminants in Environmental Water

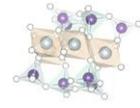


- Samples by Using Silica Supported Fe_3O_4 Magnetic Nanoparticles for Improving Mass Detection in Capillary Liquid Chromatography. *J. Chromatogr. A* **2011**, 1218 (16), 2276–2283.
- (36) Ensafi, A. A.; Rabiei, S.; Rezaei, B.; Allafchian, A. R. Magnetic Solid-Phase Extraction to Preconcentrate Ultra Trace Amounts of Lead(II) Using Modified-Carbon Nanotubes Decorated with NiFe_2O_4 Magnetic Nanoparticles. *Anal. Methods* **2013**, 5, 3903.



Capítulo 5

*Montmorillonita magnética:
un nuevo adsorbente para
cationes y aniones de
interés ambiental*

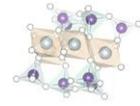


5.1 Introducción

El transporte de contaminantes en aguas naturales puede ser considerablemente afectado por la presencia de partículas coloidales capaces de adsorber todo tipo de cationes y aniones de interés ambiental. Entre los diferentes tipos de coloides inorgánicos que facilitan el transporte de contaminantes, las arcillas y los óxidos de hierro juegan un papel determinante debido a su alta capacidad de adsorción tanto de sustancias inorgánicas como orgánicas. Además, la hetero-agregación¹ entre partículas de arcilla y las partículas de óxidos de hierro, así como la sedimentación de las partículas resultantes, pueden afectar significativamente la migración de los coloides en suelos y acuíferos.

Por un lado, las arcillas naturales, como es el caso de la montmorillonita, han sido usadas desde el comienzo de la civilización y mantienen su posición entre las materias primas industriales más importantes. Son uno de los candidatos más prometedores para su uso en la descontaminación y en la eliminación no solo de desechos de metales pesados, sino también de fármacos, pesticidas, materia orgánica, etc.^{2,3,4} Por otro lado, las partículas magnéticas, como ser la Fe_3O_4 , han generado considerable repercusión en las tecnologías de adsorción y consecuentemente en el campo de la remediación ambiental,^{5,6} debido a su estabilidad, la gran relación área/volumen y, a diferencia de la montmorillonita la cual es paramagnética, la ventaja particular de poder ser separadas mediante la aplicación de un campo magnético externo.

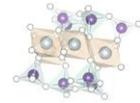
La superficie de la magnetita y de la montmorillonita se comporta de manera diferente en medios acuosos. En el caso de la montmorillonita, la mayor parte de la superficie contiene grupos siloxanos, Si_2-O , que no intervienen en reacciones de protonación-desprotonación. Por lo tanto, la carga de las partículas de montmorillonita está dominada por las cargas estructurales negativas, cuya magnitud es independiente del pH del medio. Si bien las partículas de montmorillonita presentan cargas dependientes del pH las cuales se desarrollan en los grupos funcionales de los bordes de las mismas, hay que recordar que estos grupos, que son minoritarios respecto de los grupos totales, no pueden contrarrestar la carga negativa estructural por lo que la química de superficie de este mineral está definida por la carga negativa estructural haciendo de este un buen adsorbente de especies



catiónicas. En el caso de la magnetita, los cationes Fe(III) y Fe(II) se encuentran en la superficie coordinados a grupos OH o moléculas de agua, los cuales tienen capacidad para protonarse o desprotonarse según el pH del medio. Estas reacciones de protonación-desprotonación generan cargas eléctricas en la superficie del sólido, cuyo signo y magnitud dependen del pH. A pH bajos la carga neta superficial es positiva, decrece a medida que el pH aumenta, se hace cero a un cierto valor de pH (pH_{PZC}) y se vuelve cada vez más negativa a medida que el pH aumenta. De esta forma, este tipo de sólidos pueden interactuar significativamente ya sea con cationes o con aniones dependiendo de su pH_{PZC} y del pH medio.

Recientemente se han reportado diferentes estrategias con el fin de incorporar partículas magnéticas en la estructura de minerales de arcilla. Algunas de las metodologías empleadas consisten en: reducción de sales de hierro con borohidruro sódico en presencia de montmorillonita,^{7,8} coprecipitación de sales de hierro en una suspensión de partículas de arcilla,^{9,10} modificación de la estructura de la arcilla mediante intercambio catiónico con un polímero o surfactantes con grupos funcionales que posteriormente permiten el crecimiento y la estabilización de las partículas magnéticas.^{11,12}

Existen, al día de la fecha, pocos trabajos en la literatura donde se hayan explorado las propiedades del sistema magnetita-montmorillonita. Galindo-Gonzales *et al.*,¹³ sintetizaron partículas de montmorillonita recubiertas con nanopartículas de magnetita, y estudiaron sus propiedades de sedimentación. Se ha realizado una caracterización de estas partículas por medio de diferentes microscopías y mediciones magnéticas, pero no se han hecho estudios de adsorción ya que el interés de los autores fue utilizar estos materiales para producir fluidos magnéticos. En otro orden, Memedov *et al.*,¹⁴ sintetizaron films delgados de magnetita-montmorillonita y polielectrolitos, midieron sus propiedades ópticas y magnéticas, aunque tampoco realizaron estudios de adsorción. Los trabajos de Yuan *et al.*,¹⁵ y Larraza *et al.*,¹⁶ parecen ser los primeros en mostrar específicamente estudios de adsorción de un anión (cromato) en sistemas compuestos magnetita-montmorillonita, demostrándose sus buenas propiedades adsorbentes. Se han publicado también algunos trabajos donde se preparan sistemas de nanopartículas magnetita-arcillas¹⁷ con el fin de usarlas como soporte para inmovilizar enzimas¹⁸ y otros donde se reportan sus buenas propiedades para adsorber



cationes como ser Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} .¹⁹ En los últimos años este sistema ha despertado el interés de los científicos por aplicarlos en el campo de la adsorción de contaminantes ambientales^{10,20,21} así como también en catálisis y procesos de degradación.²²

Ahora bien, las diferencias en las propiedades superficiales de la montmorillonita y la magnetita permiten suponer que es posible formar partículas compuestas por nanopartículas de magnetita y láminas de montmorillonita con capacidad para adsorber tanto aniones como cationes de interés ambiental (Figura 5.1). A su vez, la presencia de las partículas de magnetita permitirá separar a las mismas del medio mediante la aplicación de un campo magnético externo haciéndolas sumamente útiles en procesos de adsorción y remediación.

El objetivo de este capítulo es evaluar las propiedades adsorptivas de sistemas compuestos magnetita y montmorillonita, preparados en diferentes proporciones de óxido y arcilla. Se estudia específicamente la capacidad de adsorber azul de metileno y especies aniónicas de As(V).

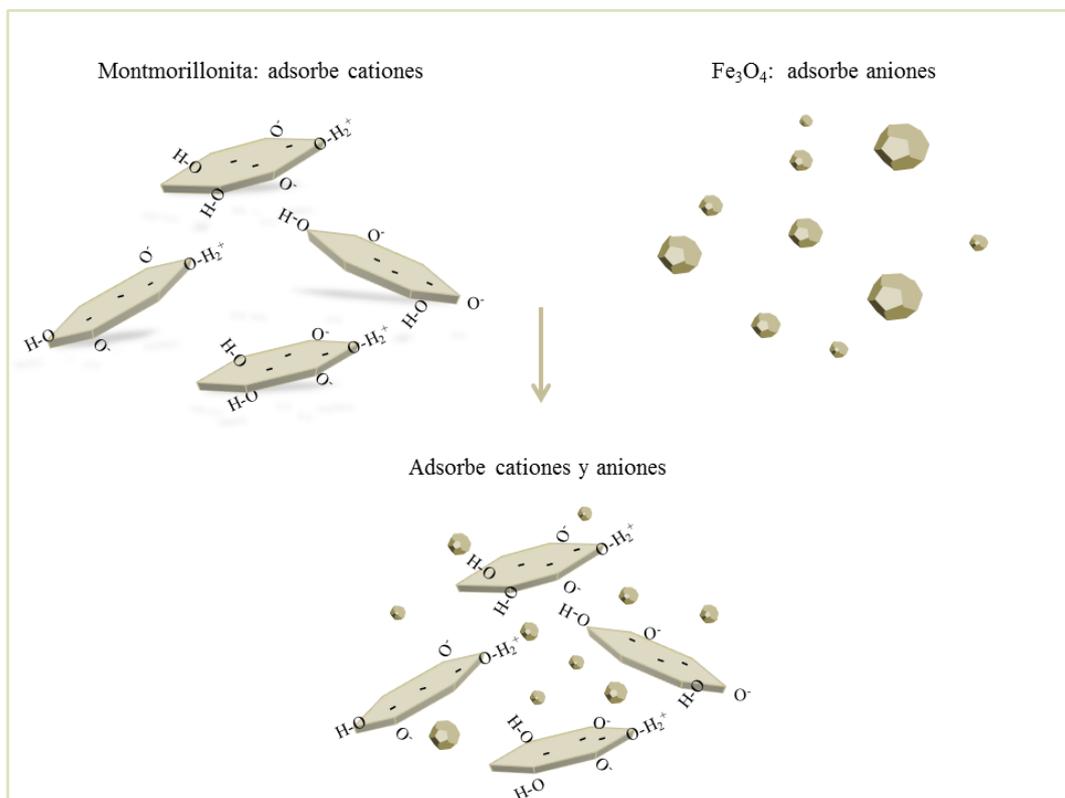
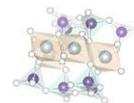


Figura 5.1 Esquema del sistema magnetita-montmorillonita.



5.2 Materiales y métodos.

5.2.1 Preparación de las mezclas magnetita-montmorillonita

La montmorillonita empleada para este trabajo ya ha sido objeto de discusión y estudio en el capítulo 3. Sus propiedades fisicoquímicas como así también sus características estructurales han sido detalladas en el capítulo 2 mientras que en el capítulo 3 se realizó un exhaustivo estudio con el fin de poder determinar el $pH_{PIE, \text{borde}}$ a través de una combinación de estudios de adsorción y estudios de movilidades electroforéticas. A su vez, las partículas de Fe_3O_4 han sido caracterizadas y testeadas como material adsorbente para la remoción de arsénico en medios acuosos en el capítulo 4.

A partir de la suspensión stock de montmorillonita (12 g L^{-1}) y de la suspensión stock de magnetita ($7,5 \text{ g L}^{-1}$) se prepararon una serie de mezclas magnetita-montmorillonita de forma tal que la fracción en masa (F) fuera 0,20; 0,27; 0,44; 0,60; y 0,85, definiéndose a esta relación, F, como:

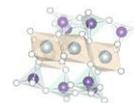
$$F = \frac{m_{mag}}{m_{Mt} + m_{mag}}$$

	Montmorillonita	Fe_3O_4	$H_2O_{\text{bidestilada}}$	KCl (0,1 M)	Volumen _{total}
Mt- Fe_3O_4 (0,20)	16,50 mL	7,00 mL	26,00 mL	0,500 mL	50,00 mL
Mt- Fe_3O_4 (0,27)	15,00 mL	9,00 mL	25,50 mL	0,500 mL	50,00 mL
Mt- Fe_3O_4 (0,44)	11,70 mL	14,70mL	23,10 mL	0,500 mL	50,00 mL
Mt- Fe_3O_4 (0,60)	8,30 mL	20,00 mL	21,20 mL	0,500 mL	50,00 mL
Mt- Fe_3O_4 (0,85)	3,00 mL	28,00 mL	18,5 mL	0,500 mL	50,00 mL

Tabla 5.1 Mezclas Mt- Fe_3O_4 con diferente fracciones en masa magnetita-montmorillonita. El valor de F de cada mezcla corresponde al valor entre paréntesis en el nombre de las mismas.

Los volúmenes indicados corresponden a los volúmenes agregados de suspensión stock de montmorillonita (12 g L^{-1}) y de suspensión stock de magnetita ($7,5 \text{ g L}^{-1}$). La fuerza iónica final fue 0,01 M en todos los casos.

donde m_{mag} y m_{Mt} son respectivamente las masas en gramos de magnetita y montmorillonita presentes en la muestra. Las diferentes mezclas luego de



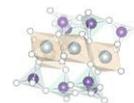
preparadas se mantuvieron en suspensión siendo la concentración de las mismas de 5,0 g L⁻¹. En la tabla 5.1 se detalla cómo fueron preparadas estas suspensiones a partir de las suspensiones stock. (De aquí en adelante la montmorillonita será indicada como Mt y las mezclas serán identificadas como: Mt-Fe₃O₄ (0,20), Mt-Fe₃O₄ (0,27), etc).

Las mezclas fueron preparadas cada vez que se comenzaba con una nueva serie de medidas o un nuevo experimento.

5.2.2 Caracterización de las mezclas magnetita-montmorillonita.

Las diferentes mezclas Mt-Fe₂O₄ se estudiaron por medio de movilidades electroforéticas en función del pH. Como ya se ha mencionado en capítulos anteriores, las medidas se realizaron con un equipo Malvern Zetasizer Nano ZS 90 el cual a partir de las medidas de movilidad electroforética calcula automáticamente el ζ de las partículas. Para tal fin se preparó, a partir de las suspensiones de concentración 5,0 g L⁻¹, una serie de suspensiones de concentración 0,1 g L⁻¹ en KCl 0,01M para cada mezcla Mt-Fe₃O₄. En cada determinación, se colocó 50 mL de suspensión en una celda de reacción, se llevó el pH hasta un valor de 3,5 con HCl 0,01M y bajo continua agitación se burbujeó N₂ durante 30 minutos con el objetivo de desplazar el CO₂ del sistema. Luego, mediante pequeños agregados de KOH 0,01M, se barrió un intervalo de pH de 3,5 a 9,5 registrándose el ζ de las partículas luego de cada agregado de base. Una vez alcanzado el pH de 9,5, con el fin de chequear la reversibilidad del sistema, se procedió a realizar pequeños agregados de HCl para medir nuevamente ζ en algunos puntos de pH, por ejemplo a pH 8,0; 6,0 y 4.

Las mezclas se examinaron también mediante difracción de Rayos X. Para esto, 1,00 mL de suspensión se sonicó durante 2 minutos, la dispersión se extendió sobre un soporte de vidrio y se dejó secar a temperatura ambiente en un desecador durante dos días. Los análisis se realizaron con un difractómetro Rigaku D-Max III-C usando radiación monocromática CuK α_1 ($\lambda=1,54059\text{\AA}$) y monocromador de grafito, voltaje de 35 kV y corriente de 15 mA. Los patrones de difracción fueron obtenidos en un rango de 3 a 80° 2 θ , con pasos de 0,04° 2 θ s⁻¹ a temperatura ambiente (≈ 25 °C).



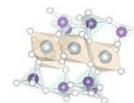
Se realizaron además espectros de FT-IR en un espectrofotómetro Nicolet FT-IR NEXUS 470 entre 400 y 4000 cm^{-1} en pastillas de KBr empleando una concentración aproximada de 1%.

5.2.3 Estudios de adsorción

Los sólidos en estudio fueron testeados como adsorbentes de especies catiónicas y aniónicas. Como especie catiónica se utilizó azul de metileno (MB^+), que ya ha sido empleado para caracterizar a la montmorillonita en el capítulo 3. Como especies aniónicas, se utilizó a las especies de As(V) , ya empleadas para adsorber sobre nanopartículas magnéticas en el capítulo 4. Estas especies pueden corresponder a arseniato, si el pH es muy alcalino, o a especies mono o diprotonadas del mismo, si el pH es más bajo. Es por esto que para simplificar de aquí en adelante se hablará siempre en términos de As(V) .

Antes de realizar los estudios con las mezclas $\text{Mt-Fe}_3\text{O}_4$, a modo comparativo, se realizaron isotermas de adsorción a pH 7 en KCl 0,01M de ambas especies, MB^+ y As(V) , tanto en Mt como en Fe_3O_4 puras utilizando tubos de centrifuga de polietileno de 15 mL. Por un lado, se preparó una serie de tubos donde se colocó en cada uno 0,100 mL de suspensión de Mt ($12,8 \text{ g L}^{-1}$), cantidades crecientes de MB^+ 0,001M (desde 0,100 a 2,60 mL) o As(V) 0,001M (desde 0,100 a 1,40 mL), y se llevó a un volumen final de 10,0 mL agregando la cantidad necesaria de KCl para lograr una concentración 0,01M. Por otro lado, en otra serie de tubos se colocó 1,00 mL de la suspensión stock de Fe_3O_4 ($7,5 \text{ g L}^{-1}$), cantidades crecientes de As(V) 0,001M (desde 0,100 a 2,00 mL) o MB^+ (desde 0,100 a 2 mL) llevando a un volumen final de 10 mL con KCl .

En cuanto a los estudios de adsorción con las mezclas $\text{Mt-Fe}_3\text{O}_4$, en primer lugar se investigó el efecto de la composición de las mezclas (variación en la relación F) sobre la adsorción de MB^+ y de As(V) . Para esto se prepararon dos series de tubos, una serie para adsorción de MB^+ y otra para la adsorción de As(V) . En la primer serie de tubos se colocó en todos la misma cantidad de Mt (0,100 mL de suspensión 12 g L^{-1}), cantidades crecientes de Fe_3O_4 (desde 0,320 hasta 1,00 mL de suspensión $7,5 \text{ g L}^{-1}$) y un volumen adecuado de KCl . Los tubos se sonicaron por 5 minutos para luego agregar una cantidad fija de MB^+ (2,00 mL de la solución 0,001M). En la segunda serie de tubos se colocó



en todos la misma cantidad de Fe_3O_4 (1,00 mL de suspensión $7,5 \text{ g L}^{-1}$), cantidades decrecientes de Mt (desde 3,10 hasta 0,100 mL de suspensión 12 g L^{-1}) y un volumen adecuado de KCl. Los tubos se sonicaron por 5 minutos para luego agregar una cantidad fija de As(V) (1,60 mL de la solución $0,001\text{M}$). En todos los tubos el volumen final fue de 10,00 mL con una concentración $0,01\text{M}$ de KCl.

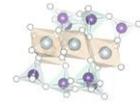
En base a los resultados obtenidos en esos estudios, se seleccionaron tres mezclas: $\text{Mt-Fe}_3\text{O}_4_{(0,20)}$, $\text{Mt-Fe}_3\text{O}_4_{(0,60)}$ y $\text{Mt-Fe}_3\text{O}_4_{(0,85)}$ para realizar estudios mediante isotermas de adsorción. Para cada mezcla, $\text{Mt-Fe}_3\text{O}_4_{(0,20)}$, $\text{Mt-Fe}_3\text{O}_4_{(0,60)}$ y $\text{Mt-Fe}_3\text{O}_4_{(0,85)}$, se prepararon tres series de tubos en los cuales se colocaron 0,30 mL, 0,60 mL y 1,74 mL de la respectiva suspensión, cantidades crecientes de MB^+ $0,001\text{M}$ (0,4-7,0 mL) y la cantidad necesaria de electrolito para lograr un volumen final de 10 mL. Para las isotermas de adsorción de As(V) se procedió de forma similar. Se prepararon tres series de tubos en los cuales para cada mezcla, $\text{Mt-Fe}_3\text{O}_4_{(0,20)}$, $\text{Mt-Fe}_3\text{O}_4_{(0,60)}$ y $\text{Mt-Fe}_3\text{O}_4_{(0,85)}$, se colocaron 6,00 mL, 2,46 mL y 1,74 mL de la respectiva suspensión y cantidades crecientes de As(V) $0,001\text{M}$ (0,2- 2,8 mL) llevando a un volumen final de 10 mL con KCl.

En todos los casos previamente descriptos, luego de agitar durante 24 horas, los tubos fueron centrifugados y la cantidad de MB^+ o As(V) remanente en el sobrenadante se cuantificó espectrofotométricamente mediante los métodos ya explicados en los capítulos 3 y 4.

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 Caracterización de la mezcla magnetita-montmorillonita

Los estudios de movilidades electroforéticas en función del pH de las diferentes mezclas $\text{Mt-Fe}_3\text{O}_4$, como así también de Mt y Fe_3O_4 pura, se muestran en la figura 5.2. Para el caso de Mt pura, las partículas presentan ζ negativos en todo el rango de pH estudiado, como consecuencia de la presencia de cargas estructurales negativas, como ya se discutió previamente (capítulo 3). Las partículas de Fe_3O_4 presentan un comportamiento diferente, mostrando un IEP de 7,8, a consecuencia de reacciones de protonación-desprotonación de sus grupos superficiales (ver capítulo 4).



La figura 5.2 muestra también que todas las mezclas Mt-Fe₃O₄ presentan ζ negativo en todo el rango de pH estudiado. Para las mezclas con menor contenido de Fe₃O₄ (Mt-Fe₃O₄ (0,20), Mt-Fe₃O₄ (0,27) y Mt-Fe₃O₄ (0,44)) se observa un comportamiento prácticamente independiente del pH, casi igual que el de la Mt pura. Por otro lado, para la mezcla Mt-Fe₃O₄ (0,60), la dependencia del ζ con el pH es más notoria, con un ζ de -30 mV a pH 3,5, que se va haciendo cada vez más negativo a medida que aumenta el pH, adoptando un valor de -40mV a pH 7,5, que se mantiene hasta pH 9,5. La mezcla Mt-Fe₃O₄ (0,85) presenta una dependencia del ζ con el pH aún más marcada. En este caso el ζ varía de forma gradual desde pH 3,5 hasta pH 9,5 tomando valores que van desde -16 mV hasta -43 mV respectivamente. En definitiva las mezclas presentan un comportamiento electrocinético intermedio respecto del presentado por la Mt y la Fe₃O₄ puras, con una influencia más marcada de la Mt en todos los casos, ya que ninguna mezcla adquiere movilidades positivas a ningún pH.

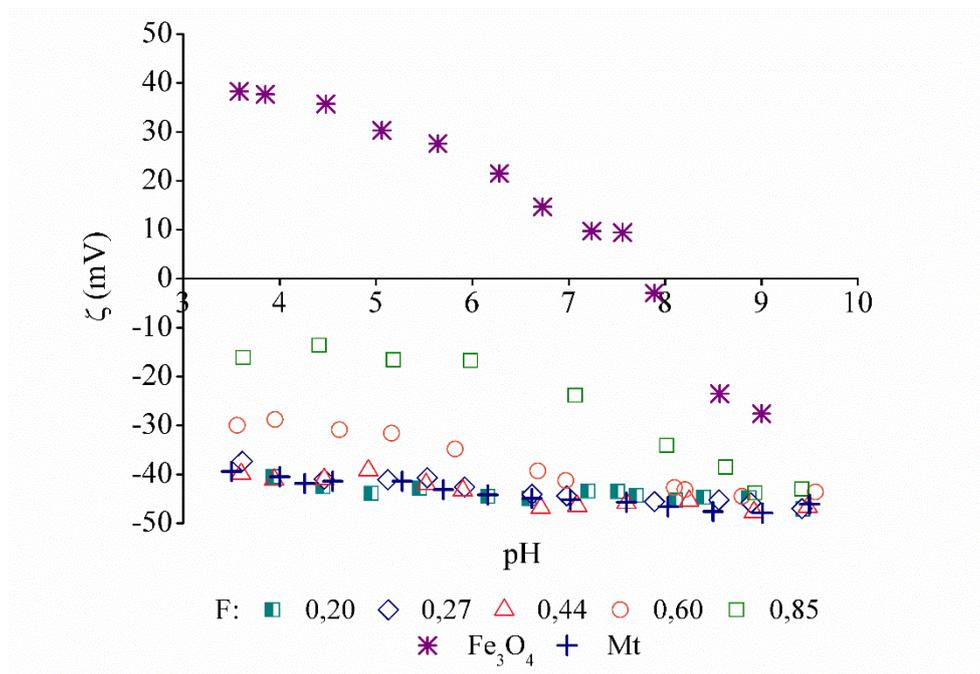
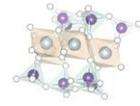


Figura 5.2 Movilidades electroforéticas en función del pH en KCl 0,01M. La fracción F de las diferentes mezclas Mt-Fe₃O₄ se indica en la figura.

Una de las primeras dudas que surge cuando se trabaja con mezclas de dos poblaciones de partículas con propiedades muy diferentes es si las



partículas permanecen como poblaciones independientes en la suspensión o se agrupan, agregan o aglomeran, de manera de generar agregados con propiedades intermedias. El equipo Malvern Zetasizer utilizado permite, además de obtener el valor promedio de ζ , recabar información sobre la distribución de ζ en cada una de las mediciones. Tales distribuciones de ζ permitirían fácilmente deducir si se está en presencia de una sola población de partículas o una mezcla de dos poblaciones. A modo de ejemplo, la figura 5.3 muestra las distribuciones de ζ que presentaron las diferentes mezclas durante las medidas. Para aportar mayor claridad, solo se muestran aquellas distribuciones que corresponden a las medidas realizadas a $\text{pH } 4,5 \pm 0,1$. El resto de las medidas para las diferentes mezclas, en todo el rango de pH estudiado, mostraron distribuciones muy similares a las aquí presentadas. Puede observarse que todas las mezclas presentan distribuciones acotadas, donde los promedios y desvíos estándar que corresponden a cada una de ellas son: Mt $-41,4 \pm 4,6$; Mt- Fe_3O_4 $(0,20)$ $-42,5 \pm 4,2$; Mt- Fe_3O_4 $(0,44)$ $-38,2 \pm 4,5$; Mt- Fe_3O_4 $(0,60)$ $-25,9 \pm 4,2$; Mt- Fe_3O_4 $(0,85)$ $-13,6 \pm 4,8$; Fe_3O_4 $35,7 \pm 4,3$. Tanto las muestras puras como las mezclas muestran desvíos estándar muy similares, sugiriendo

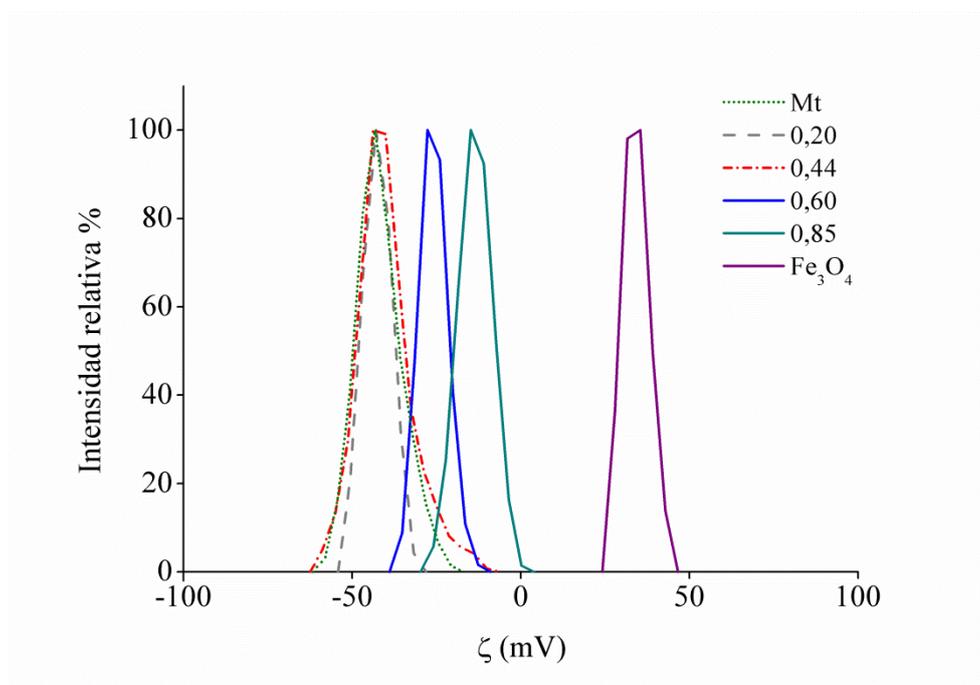


Figura 5.3 Distribuciones de ζ . La fracción F de las diferentes mezclas Mt- Fe_3O_4 se indica en la figura.

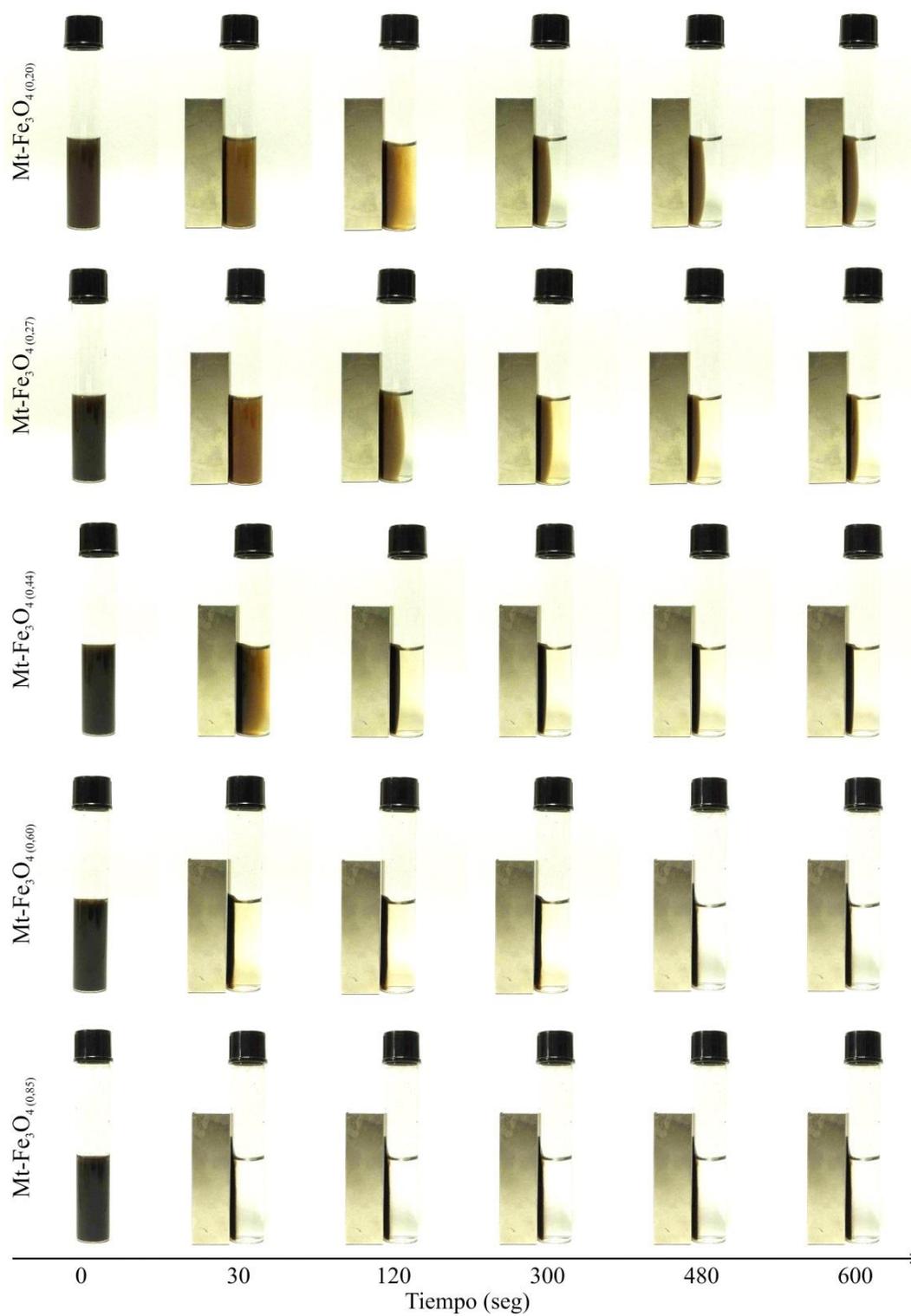
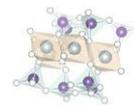
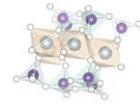


Figura 5.4 Fotografías digitales de las diferentes mezclas bajo el efecto de un campo magnético externo. Cada tubo contiene 10 mL de suspensión 2,5 g L⁻¹

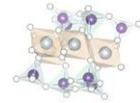


que hay una sola población de partículas en todos los casos. En realidad, las “partículas” son, más correctamente, agregados de partículas que bajo la acción del campo eléctrico se comportan como entidades estables y no como dos componentes independientes.

En la figura 5.4 se muestra, para cada mezcla, una serie de fotografías digitales tomadas a diferentes tiempos luego de colocar un imán en las proximidades de las mismas. Esta figura brinda una idea semicuantitativa de su comportamiento al someterlas a la acción de un campo magnético externo. La velocidad de separación depende del contenido de magnetita, siendo las muestras con mayor F las que se separan a tiempos menores. Aunque hay variaciones en las velocidades de separación, las fases sólidas de todas las mezclas son finalmente retenidas por el imán, dejando una solución bien límpida cuando concluye el proceso. Tal resultado muestra nuevamente que no hay partículas de montmorillonita formando poblaciones independientes de las de magnetitas, y que todas las mezclas podrían ser utilizadas en la remoción de contaminantes y ser separadas mediante la aplicación de un campo magnético externo.

En la figura 5.5 se observan los difractogramas de Fe_3O_4 , Mt y de la mezcla Mt- Fe_3O_4 (0,60). El patrón de difracción de Fe_3O_4 puede ser indexado a la red cristalina correspondiente a la magnetita pura (ICCD: 00-019-0629), exhibiendo los picos característicos a 30.2° , 35.5° , 37.11° , 43.2° , 53.7° , 57.1° , 62.6° , 70.9° , y 74.4° que corresponden a los planos de difracción (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (620), y (533). Este patrón de difracción es idéntico al obtenido a partir del análisis de polvos secos que ya se ha discutido en el capítulo 4.

Para el caso de Mt uno de los espacios interatómicos d más fácilmente medible es el que corresponde al eje c , perpendicular al plano (001) de la Mt. Este espaciado se lo llama espaciado interbasal, d_{001} , y corresponde a la suma del espacio interlaminar más el espesor de la lámina de Mt. Este último espesor es de $9,6 \text{ \AA}$ mientras que el espacio interlaminar es variable y depende del tipo de catión intercambiable y de la hidratación. El difractograma correspondiente a la montmorillonita sódica natural presenta picos a $7,12^\circ$, $19,8^\circ$ y $28,78^\circ$ que corresponden a los planos (001), (100) y (004) respectivamente, con lo que se deduce que $d_{(001)} = 12,70 \text{ \AA}$ y que el espacio interlaminar tiene un espesor de $3,1 \text{ \AA}$. Este espacio es característico de una montmorillonita sódica con una monocapa de agua en la región



interlaminar.^{23,24} Por último, la mezcla $Mt-Fe_3O_4$ _(0,60) presenta las reflexiones características de la Fe_3O_4 y un pico en $19,8^\circ$ que corresponde a la Mt. En este patrón de difracción no se observa el pico de difracción del plano (001), seguramente porque la heteroagregación del sistema produce un apilamiento más desordenado de las láminas de montmorillonita en esta muestra.

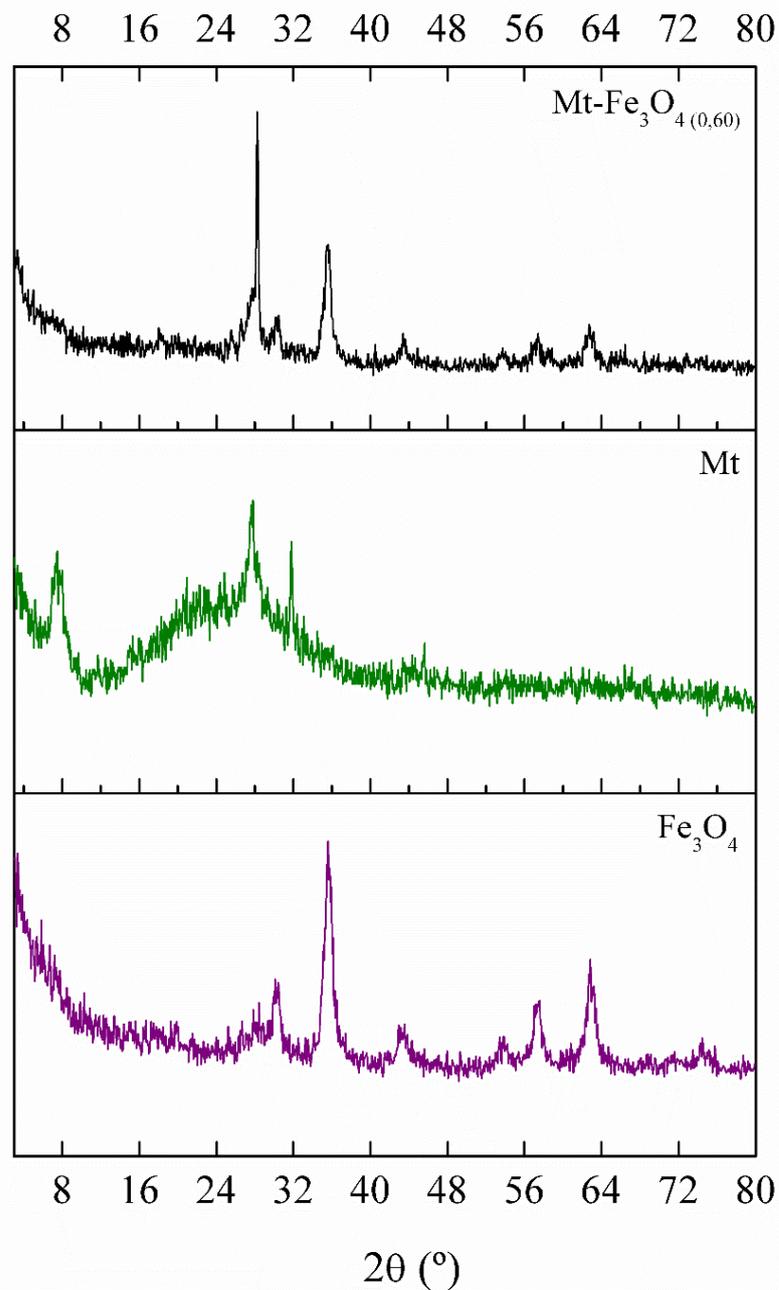
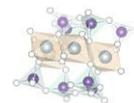


Figura 5.5 Patrones de difracción de las suspensiones de Fe_3O_4 , Mt y $Mt-Fe_3O_4$ _(0,60)



La figura 5.6 muestra los espectros FT-IR de la montmorillonita natural, de la Fe_3O_4 y de la mezcla $\text{Mt-Fe}_3\text{O}_4$ (0,60). El espectro de la arcilla presenta bandas de absorción características a los siguientes números de onda: 3627 cm^{-1} , corresponde a la vibración de estiramiento de los OH enlazados a los cationes de la capa octaédrica. Esta banda es típica de esmectitas donde la mayor

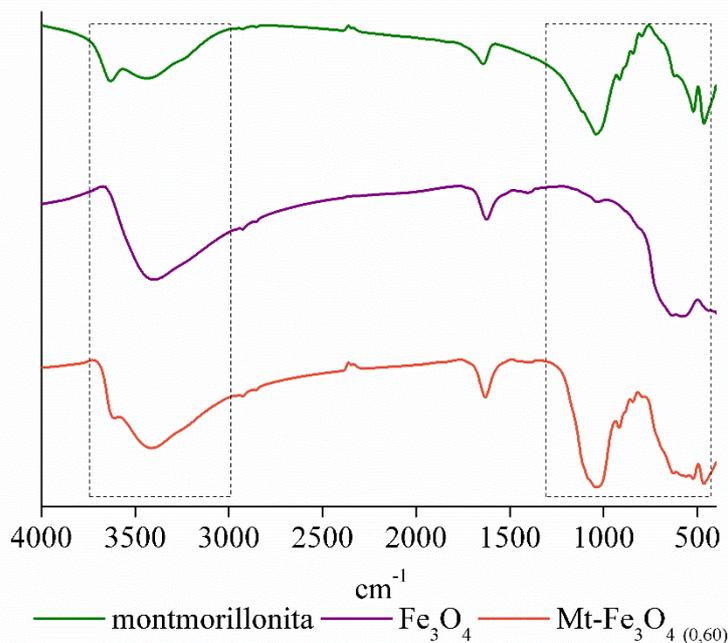
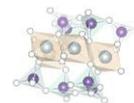


Figura 5.6 Espectros FT-IR

parte de los sitios octaédricos están ocupados por átomos de Al^{3+} ,²⁵ 3444 cm^{-1} , corresponde a los grupos OH que participan en enlaces de puente hidrógeno $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$, 1646 cm^{-1} corresponde a la deformación de los grupos OH del agua de hidratación de la montmorillonita; 1041 cm^{-1} , característica del estiramiento o tensión del enlace Si-O del Si presente en las láminas tetraédricas, junto con un pequeño “hombro” que aparece alrededor de 1100 cm^{-1} debido a la vibración de los Al^{3+} que se encuentran sustituyendo al silicio en la capa tetraédrica; 914 cm^{-1} , corresponde a la deformación de los grupos OH para esmectitas con Al en posición octaédrica; 883 cm^{-1} y 843 cm^{-1} , corresponde a la deformación del OH para esmectitas con parcial sustitución del Al octaédrico por Fe y Mg respectivamente, la baja intensidad de las bandas indica bajo contenido de Fe y Mg octaédrico.²⁶ Por último aparecen dos bandas de intensidad equivalente a 520 y 464 cm^{-1} correspondientes a



vibraciones de deformación del enlace Si-O-Al (donde el Al es el catión octaédrico) y Si-O-Si respectivamente.²⁷ El espectro FT-IR de las partículas de magnetita ya ha sido discutido en el capítulo 3 en la sección de caracterización, y muestra esencialmente las bandas, 3400 cm^{-1} , 1644 cm^{-1} asignadas a las vibraciones de estiramiento O-H y a la vibración de flexión O-H y las bandas a 581 cm^{-1} y 440 cm^{-1} que corresponden a vibraciones de estiramiento Fe-O en posiciones tetraédricas y octaédricas respectivamente. En el espectro de Mt- Fe_3O_4 (0,60) se pueden apreciar tanto las bandas características de la montmorillonita como las bandas de la Fe_3O_4 y no se observan bandas diferentes que puedan dar indicios de la existencia de algún tipo de enlace químico nuevo o de alguna fase nueva. Los espectros IR de las otras mezclas, que no son mostrados aquí por simplicidad, resultaron tener las mismas características que el espectro de Mt- Fe_3O_4 (0,60).

5.3.2 Estudios de adsorción.

La figura 5.7 muestra las isotermas de adsorción de MB^+ y As(V) en la montmorillonita y Fe_3O_4 puras. La figura 5.7a muestra que en todo el intervalo de concentraciones de MB^+ y As(V) investigado, las partículas de montmorillonita resultan ser buenas adsorbentes para MB^+ (tal como se observó en el capítulo 3), no así para As(V) . La figura 5.7b, por el contrario, muestra que las partículas de Fe_3O_4 resultan ser buenas adsorbentes para As(V) (como se observó en el capítulo 4) pero no así para MB^+ . Un

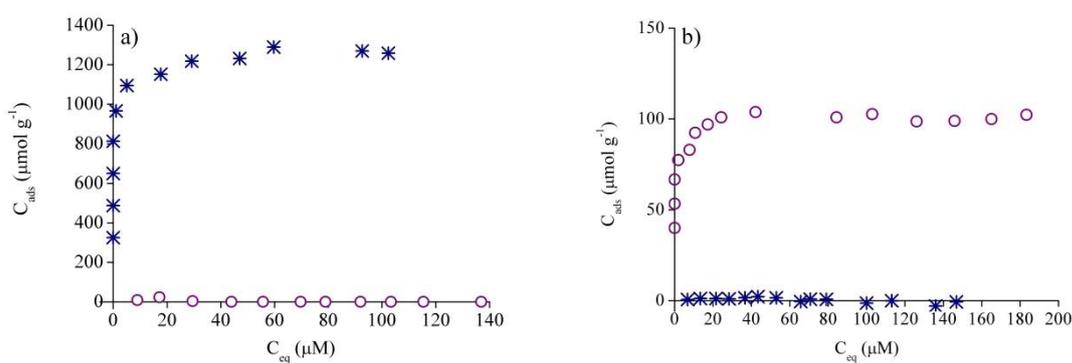
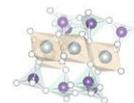


Figura 5.7 a) Isotermas de adsorción de MB^+ y As(V) en montmorillonita a pH 7. b) Isotermas de adsorción de MB^+ y As(V) en Fe_3O_4 a pH 7. Asteriscos MB^+ ; círculos, As(V) .



comportamiento similar se observó en estudios realizados a pH 4 y pH 9 pero, para simplificar, en la figura solo se muestran los resultados obtenidos a pH 7.

La figura 5.8 muestra, por otra parte, la adsorción de MB⁺ y As(V) en las mezclas Mt-Fe₃O₄. Los datos aquí no son presentados como isotermas, sino que corresponden a cantidades adsorbidas en función de la fracción F para una dada concentración inicial de adsorbato. En el caso de la adsorción de MB⁺,

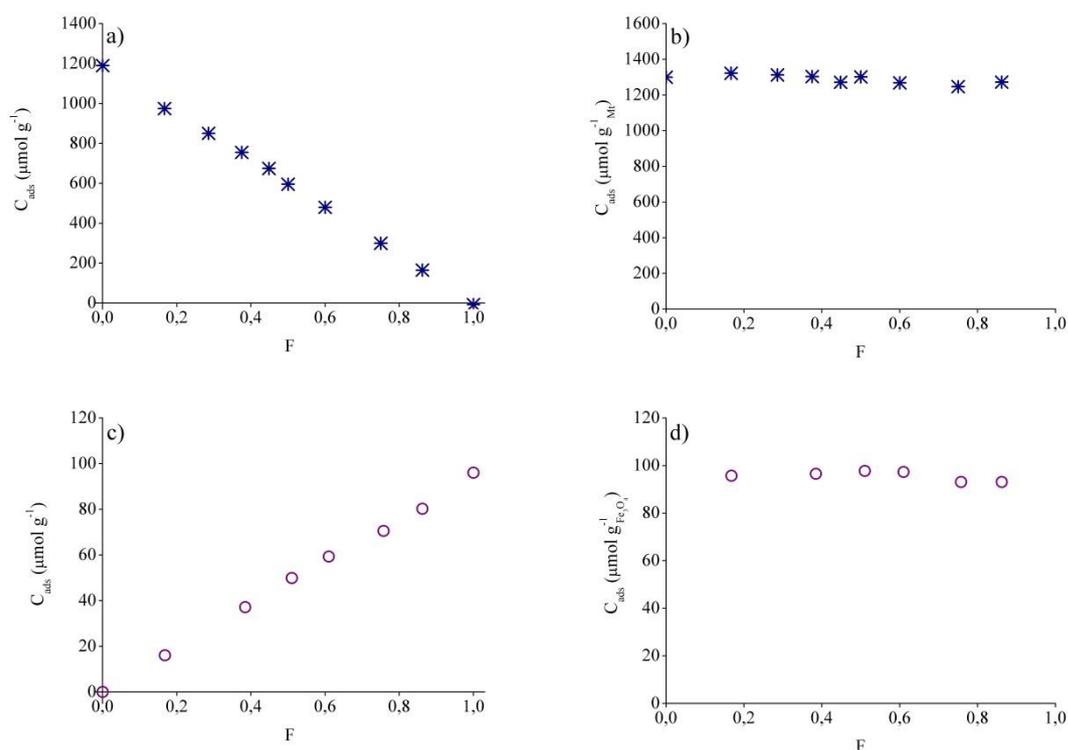
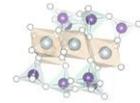


Figura 5.8 Adsorción de MB⁺ (asteriscos) y As(V) (círculos) en diferentes mezclas Mt-Fe₃O₄ a pH 7,0. C_{inicial} MB⁺ 2,0 x 10⁻⁴ M; C_{inicial} As(V) 1,6 x 10⁻⁴ M. El eje de ordenadas indica: a) la cantidad de MB⁺ adsorbida por gramo de Mt-Fe₃O₄ como C_{ads} (μmol g⁻¹); b) la cantidad de MB⁺ adsorbida por gramo de Mt en la mezcla como C_{ads} (μmol g⁻¹_{Mt}); c) la cantidad de As(V) adsorbida por gramo de Mt-Fe₃O₄ como C_{ads} (μmol g⁻¹); d) la cantidad de As(V) adsorbida por gramo de Fe₃O₄ en la mezcla como C_{ads} (μmol g⁻¹_{Fe₃O₄})

se observa que la cantidad adsorbida por gramo de mezcla decae linealmente con F, haciéndose igual a cero a F=1 (figura 5.8a). Los datos claramente indican que la adsorción de MB⁺ disminuye a medida que disminuye la fracción de montmorillonita en la mezcla, haciéndose cero cuando no hay montmorillonita. Si esos mismos datos de adsorción se expresan como cantidad adsorbida por gramo de montmorillonita se obtiene la figura 5.8b.



Resulta muy evidente a partir de esta figura que la adsorción de MB^+ por gramo de montmorillonita es siempre la misma, sin importar el contenido de

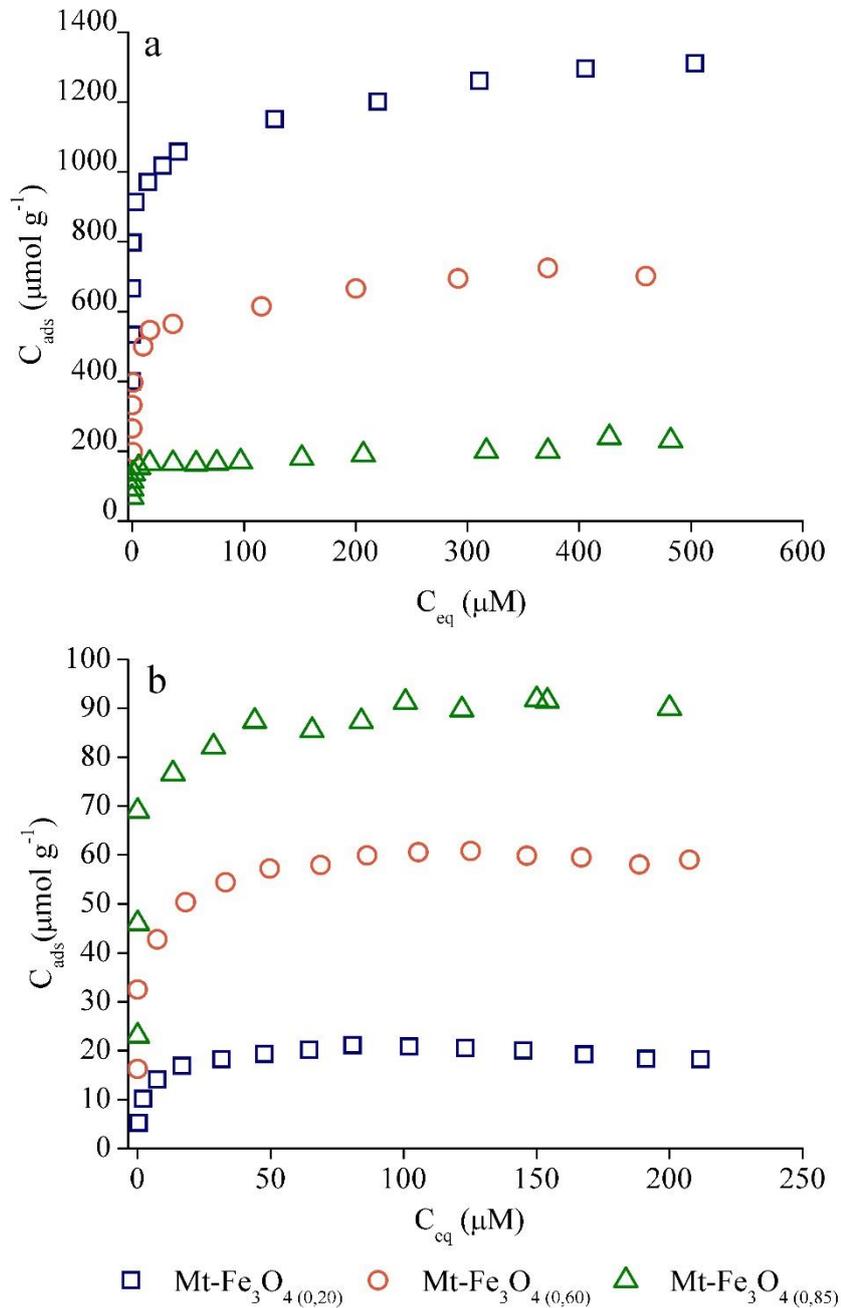
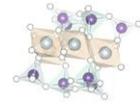


Figura 5.9 Isothermas de adsorción de a) MB^+ y b) As(V) en diferentes mezclas $\text{Mt-Fe}_3\text{O}_4$ a pH 7,0

magnetita de la mezcla, indicando que el MB^+ sólo se adsorbe en la arcilla. Un comportamiento análogo puede observarse para la adsorción de As(V) en las mezclas. La cantidad adsorbida por gramo de mezcla aumenta linealmente con



la fracción F (figura 5.8c), pero cuando esa cantidad adsorbida es expresada por gramo de magnetita, se obtiene siempre el mismo valor, sin importar el contenido de montmorillonita. Se deduce, entonces, que el As(V) sólo se adsorbe en la magnetita.

Se puede concluir, entonces, que la adsorción de MB^+ en las mezclas está gobernada por la presencia de Mt y no se ve afectada por la presencia de la Fe_3O_4 mientras que, de modo equivalente, la adsorción de As(V) se debe a la presencia de la Fe_3O_4 y no se ve afectada por la presencia de Mt.

En la figura 5.9 se muestran las isotermas de adsorción realizadas en las mezclas Mt- Fe_3O_4 (0,20), Mt- Fe_3O_4 (0,60) y Mt- Fe_3O_4 (0,85). El MB^+ se adsorbe con gran afinidad en todas las mezclas y la capacidad de adsorción aumenta cuanto menor es F. De modo similar se observa que el As(V) se adsorbe con gran afinidad en las mezclas y que en este caso, la mezcla que presenta mayor F es la que posee mayor capacidad de adsorción.

La figura 5.10a muestra las tres isotermas de la figura 5.9a, pero en esta ocasión la cantidad adsorbida de MB^+ se expresa por gramo de Mt en la mezcla. A dichos datos se le suman los de adsorción de MB^+ en la Mt pura. De la misma manera, la figura 5.10b muestra las tres isotermas de la figura 5.9b, pero expresando la cantidad adsorbida de As(V) por gramo de Fe_3O_4 en la mezcla. A dichos datos se le suman los de adsorción de As(V) Fe_3O_4 pura.

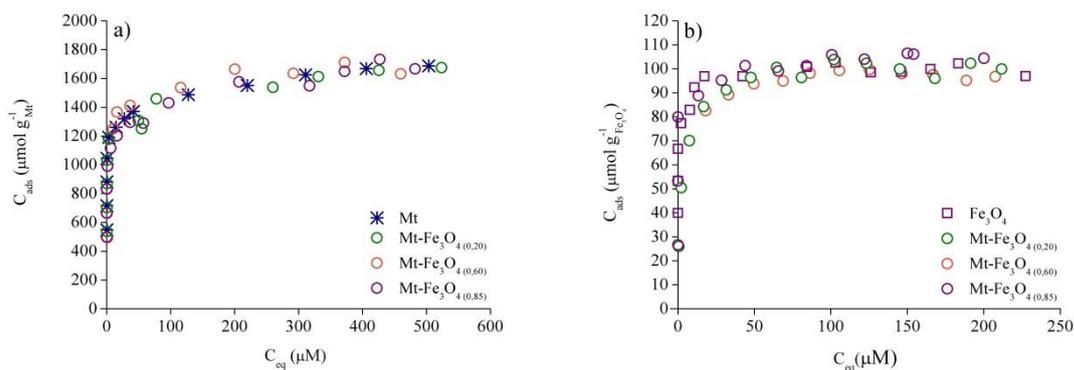
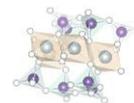


Figura 5.10 Isotermas de adsorción. a) asterisco, adsorción de MB^+ en Mt; círculos, adsorción de MB^+ en las mezclas Mt- Fe_3O_4 expresada por gramo de Mt en la mezcla. b) cuadrados, adsorción de As(V) en Fe_3O_4 ; círculos, adsorción de As(V) en las mezclas Mt- Fe_3O_4 expresada por gramo de Fe_3O_4 en la mezcla. La fracción F de las diferentes mezclas Mt- Fe_3O_4 se indica en la figura.



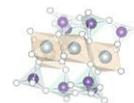
El resultado, para ambos casos, es análogo. Todos los datos en la figura 5.10a confluyen en la misma isoterma, que es justamente la isoterma de adsorción de MB^+ en Mt pura. De la misma manera, todos los datos de la figura 5.10b confluyen en una misma isoterma, que corresponde a la isoterma de adsorción de As(V) en Fe_3O_4 . Estos resultados con isotermas permiten arribar a la conclusión de que los componentes de la mezcla actúan de forma independiente en cualquier intervalo de concentraciones de MB^+ y As(V) . La adsorción de MB^+ en $\text{Mt-Fe}_3\text{O}_4$ está determinada por la presencia de la Mt mientras que la adsorción de As(V) depende de la presencia de la Fe_3O_4 , y que en ningún caso un sólido afecta la actividad adsorbente del otro.

5.4 Conclusiones

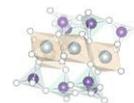
En base a los resultados obtenidos es posible concluir que el material en estudio se trata de una mezcla física simple donde las partículas de montmorillonita y las partículas de magnetita se co-agregan para dar lugar a un nuevo sistema de partículas. Dicho proceso no involucraría enlaces de tipo químico entre las superficies de los dos sólidos dado que los espectros FT-IR no muestran bandas que puedan dar indicios de su existencia. Si bien se trata de una mezcla física, los agregados se comportan como una entidad estable tanto bajo la acción de un campo eléctrico como magnético. Por un lado presentan distribuciones de movilidad electroforéticas acotadas en todo el rango de pH estudiado y por otro lado, al aplicar un imán, se las puede separar completamente del medio en el cual se encuentran inmersas dejando los sobrenadantes límpidos.

Aunque los agregados están formados por mezclas de partículas de uno y otro sólido, cada uno de ellos actúa de manera independiente a la hora de adsorber, resultando ser buenos adsorbentes tanto para el MB^+ como para el As(V) . En particular la adsorción de MB^+ estuvo gobernada por la presencia de la arcilla mientras que la adsorción de As(V) estuvo gobernada por la presencia de la magnetita.

De este modo, las partículas de $\text{Mt-Fe}_3\text{O}_4$ podrían ser empleadas en la remoción de las especies estudiadas. La capacidad adsorbente de cada mezcla podría ser fácilmente sintonizada controlando las proporciones de Mt y Fe_3O_4 , logrando así una mezcla que adsorba las cantidades de MB^+ y As(V) que se deseen. Su aplicación podría extenderse a otras especies como ser fármacos,

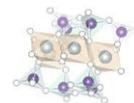


surfactantes, pesticidas, etc. Esto los convierte en buenos candidatos para ser aplicados en técnicas de adsorción que tengan como objetivo la remoción tanto de cationes como aniones de interés ambiental. Resultan ser fáciles de preparar y manipular, los reactivos a utilizar son económicos y a escala laboratorio se requiere de aparatos de uso cotidiano (agitador, pH-metro, bureta), se puede variar su composición de acuerdo a las necesidades predominando la presencia de uno u otro componente y aun así ofrecer la ventaja de poder separarlas del medio al aplicar un campo magnético externo evitando así tener que recurrir a métodos de separación más engorrosos como ser el filtrado o la centrifugación.

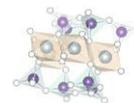


Bibliografia

- (1) Bansal, P.; Deshpande, A. P.; Basavaraj, M. G. Hetero-Aggregation of Oppositely Charged Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *492*, 92–100.
- (2) Shattar, S. F. A.; Zakaria, N. A.; Foo, K. Y. Utilization of Montmorillonite as a Refining Solution for the Treatment of Ametryn, a Second Generation of Pesticide. *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, *5* (4), 3235–3242.
- (3) Wang, G.; Hua, Y.; Su, X.; Komarneni, S.; Ma, S.; Wang, Y. Cr(VI) Adsorption by Montmorillonite Nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* **2016**, *124–125*, 111–118.
- (4) Flores, F. M.; Gamba, M.; Sánchez, R. M. T.; Brendlé, E.; Brendlé, J. Microelectrophoresis and Inverse Gas Chromatography as Tools to Study the Surface Interactions between a Fluorinated Fungicide and Raw or Organically Modified Patagonian Montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* **2016**, *134*, 83–88.
- (5) Bharath, G.; Alhseinat, E.; Ponpandian, N.; Khan, M. A.; Siddiqui, M. R.; Ahmed, F.; Alsharaeh, E. H. Development of Adsorption and Electrosorption Techniques for Removal of Organic and Inorganic Pollutants from Wastewater Using Novel Magnetite/Porous Graphene-Based Nanocomposites. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *188*, 206–218.
- (6) Su, C. Environmental Implications and Applications of Engineered Nanoscale Magnetite and Its Hybrid Nanocomposites: A Review of Recent Literature. *J. Hazard. Mater.* **2017**, *322*, 48–84.
- (7) Li, S.; Wu, P.; Li, H.; Zhu, N.; Li, P.; Wu, J.; Wang, X.; Dang, Z. Synthesis and Characterization of Organo-Montmorillonite Supported Iron Nanoparticles. *Appl. Clay Sci.* **2010**.
- (8) Fan, M.; Yuan, P.; Zhu, J.; Chen, T.; Yuan, A.; He, H.; Chen, K.; Liu, D. Core-Shell Structured Iron Nanoparticles Well Dispersed on Montmorillonite. *J. Magn. Magn. Mater.* **2009**, *321* (20), 3515–3519.
- (9) Saiz, S.; Nanozarah, P.; Kaedah, M.; Kimia, K. Size-Controlled Synthesis and Characterization of Fe₃O₄ Nanoparticles by Chemical Coprecipitation Method. **2008**, *37* (4), 389–394.
- (10) Jang, J.; Lee, D. S. Magnetite Nanoparticles Supported on Organically Modified Montmorillonite for Adsorptive Removal of Iodide from Aqueous Solution: Optimization Using Response Surface Methodology. *Sci. Total*



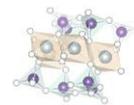
- Environ.* **2018**, *615*, 549–557.
- (11) Larraza, I.; López-González, M.; Corrales, T.; Marcelo, G. Hybrid Materials: Magnetite-Polyethylenimine-Montmorillonite, as Magnetic Adsorbents for Cr(VI) Water Treatment. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *385* (1), 24–33.
- (12) Hsu, R. S.; Chang, W. H.; Lin, J. J. Nanohybrids of Magnetic Iron-Oxide Particles in Hydrophobic Organoclays for Oil Recovery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2* (5), 1349–1354.
- (13) Galindo-Gonzalez, C.; Iglesias, G. R.; González-Caballero, F.; Durán, J. D. G. Stability of Concentrated Aqueous Clay-Magnetite Suspensions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2007**, *306* (1–3 SPEC. ISS.), 150–157.
- (14) Mamedov, A.; Ostrander, J.; Aliev, F.; Kotov, N. A. Stratified Assemblies of Magnetite Nanoparticles and Montmorillonite Prepared by the Layer-by-Layer Assembly. *Langmuir* **2000**, *16* (8), 3941–3949.
- (15) Yuan, P.; Fan, M.; Yang, D.; He, H.; Liu, D.; Yuan, A.; Zhu, J.; Chen, T. Montmorillonite-Supported Magnetite Nanoparticles for the Removal of Hexavalent Chromium [Cr (VI)] from Aqueous Solutions. **2009**, *166*, 821–829.
- (16) Larraza, I.; López-gonzález, M.; Corrales, T.; Marcelo, G. Journal of Colloid and Interface Science Hybrid Materials: Magnetite-Polyethylenimine-Montmorillonite , as Magnetic Adsorbents for Cr (VI) Water Treatment. **2012**, *385*, 24–33.
- (17) Zhao, G.; Wang, J.; Li, Y.; Chen, X.; Liu, Y. Enzymes Immobilized on Superparamagnetic Fe₃O₄@Clays Nanocomposites: Preparation, Characterization, and a New Strategy for the Regeneration of Supports. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (14), 6350–6359.
- (18) Cabrera, M.; Maciel, J. C.; Quispe-Marcatoma, J.; Pandey, B.; Neri, D. F. M.; Soria, F.; Baggio-Saitovitch, E.; de Carvalho, L. B. Magnetic Composites from Minerals: Study of the Iron Phases in Clay and Diatomite Using Mössbauer Spectroscopy, Magnetic Measurements and XRD. *Hyperfine Interact.* **2014**, *224* (1–3), 197–204.
- (19) Oliveira, L. C. A.; Rios, R. V. R. A.; Fabris, J. D.; Sapag, K.; Garg, V. K.; Lago, R. M. Clay-Iron Oxide Magnetic Composites for the Adsorption of Contaminants in Water. *Appl. Clay Sci.* **2003**, *22* (4), 169–177.
- (20) Hassan, S. A.; Darwish, A. S.; Gobara, H. M.; Abed-elsatar, N. E. A.;



- Fouda, S. R. Interaction Profiles in Poly (Amidoamine) Dendrimer/Montmorillonite or Rice Straw Ash Hybrids-Immobilized Magnetite Nanoparticles Governing Their Removal Efficiencies of Various Pollutants in Wastewater. *J. Mol. Liq.* **2017**, *230*, 353–369.
- (21) Barraqué, F.; Montes, M. L.; Fernández, Mariela A., Mercader, Roberto C. Candal, R. J.; Torres, R. M. Synthesis and Characterization of Magnetic-Montmorillonite and Magnetic-Organo-Montmorillonite: Surface Sites Involved on Cobalt Sorption. *J. Magn. Magn. Mater.* **2018**, *466*, 376–384.
- (22) Wei, X.; Wu, H.; Sun, F. Magnetite/Fe-Al-Montmorillonite as a Fenton Catalyst with Efficient Degradation of Phenol. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *504*, 611–619.
- (23) Oueslati, W.; Ben Rhaiem, H.; Lanson, B.; Ben Haj Amara, A. Selectivity of Na-Montmorillonite in Relation with the Concentration of Bivalent Cation (Cu^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+}) by Quantitative Analysis of XRD Patterns. *Appl. Clay Sci.* **2009**, *43* (2), 224–227.
- (24) Chen, G.; Han, B.; Yan, H. Interaction of Cationic Surfactants with Iron and Sodium Montmorillonite Suspensions. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *201* (201), 158–163.
- (25) Farmer, V. C. (Victor C. The Infrared Spectra of Minerals; Mineralogical Society, 1974; p 539.
- (26) Kurian, M.; Sugunan, S. Characterisation of the Acid-Base Properties of Pillared Montmorillonites. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *83* (1–3), 25–34.
- (27) Green-Pedersen, H.; Pind, N. Preparation, Characterization, and Sorption Properties for Ni(II) of Iron Oxyhydroxide-Montmorillonite. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *168* (2), 133–145.

Capítulo 6

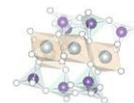
Conclusiones Finales



Conclusiones

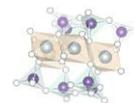
El objetivo de este trabajo de tesis fue desarrollar un material adsorbente compuesto por partículas de magnetita y montmorillonita que sea de fácil recuperación, ofrezca la posibilidad de adsorber tanto especies catiónicas como aniónicas y que pueda ser utilizado en la remediación de sitios contaminados. Para ello se realizó un estudio de las propiedades de cada uno de los sólidos en estudio, comenzando por una caracterización general de las fases cristalinas y sus partículas, siguiendo por las propiedades reactivas de las superficies y culminando con la evaluación de las capacidades de adsorción frente a sustancias contaminantes. El trabajo no sólo pretendió evaluar de manera fenomenológica cuáles son las mejores condiciones de adsorción, sino que procuró lograr una comprensión detallada de los procesos de adsorción, evaluando primeramente la reactividad de los grupos superficiales en cada sólido, sus propiedades de protonación-desprotonación, de complejación superficial y de desarrollo de cargas eléctricas estructurales y superficiales en diferentes planos cristalinos. La comprensión de estos procesos aportó una base sólida para entender cómo se comportan los sistemas estudiados y porqué lo hacen de esa manera, tanto en sistemas puros como en mezclas magnetita-montmorillonita. Tal entendimiento del sistema estudiado permite ahora predecir su comportamiento en muy variadas condiciones de trabajo y sintonizar sus propiedades para que adsorba el contaminante deseado en las cantidades requeridas.

En particular, para el caso de la montmorillonita los estudios de adsorción estuvieron orientados a lograr una comprensión de la reactividad de los bordes de las láminas que forman las partículas. Conocer su reactividad permite lograr un desarrollo de cargas eléctricas heterogéneo en la superficie, con bordes con cargas positivas o negativas y caras con cargas negativas, lo que controla la agregación entre las partículas de montmorillonita entre sí o entre partículas de montmorillonita y magnetita. Para tal estudio fue necesario bloquear las cargas estructurales, lo que necesitó de un estudio detallado de la adsorción de MB^+ y $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$. A partir de esto fue posible evaluar y comprender el comportamiento ácido-base de los grupos funcionales situados en los bordes de las láminas. La adsorción de MB^+ y $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ permitió medir el $\text{pH}_{\text{IEP, borde}}$ de las partículas de montmorillonita, parámetro que no se había podido determinar hasta el momento. Como ya se mencionó en el



respectivo capítulo, el bloqueo de cargas estructurales fue posible debido a la alta afinidad que presentan ambos cationes por la superficie del sólido en estudio, y porque la montmorillonita es un mineral donde cada partícula se compone de varias láminas las cuales pueden expandirse para intercalar a los cationes en cuestión, neutralizando así la carga estructural. Por un lado, aunque la adsorción de MB^+ excedía la CIC del sólido en estudio, la combinación de estudios de adsorción, tratamientos de lavado y medidas de ζ en función del pH a diferentes concentraciones de electrolito soporte permitió determinar el máximo valor que podría presentar el $\text{pH}_{\text{IEP, borde}}$. Por otro lado, el complejo de cobre no presentó adsorción por encima de la CIC. En este caso, los estudios de adsorción junto a las medidas de ζ en función del pH a diferentes concentraciones de electrolito soporte a altas concentraciones de $[\text{Cu}(\text{tetren})]^{2+}$ permitieron determinar el mínimo valor que podría presentar el $\text{pH}_{\text{IEP, borde}}$. Este parámetro, $\text{pH}_{\text{IEP, borde}}$, es de suma importancia ya que es una propiedad intrínseca de la superficie de los bordes, corresponde directamente al valor de la constante de protonación intrínseca de estos grupos funcionales y es igual al pH_{PZC} de la montmorillonita en ausencia de cualquier efecto debido a la presencia de la carga estructural. Es un parámetro importante en la caracterización de un mineral que permite comprender mejor y optimizar sus propiedades superficiales y coloidales.

Además, se realizó la síntesis de dos tipos de nanopartículas magnéticas, Fe_3O_4 y NiFe_2O_4 . Las mismas fueron testeadas como adsorbentes de $\text{As}(\text{V})$ en medios acuosos. Para esto se realizaron estudios de adsorción y desorción a diferentes pHs. Como ya se mencionó en las conclusiones parciales del capítulo 4, la adsorción de arsénico es importante a pH 4 y disminuye a medida que aumenta el pH, volviéndose insignificante a pH 12. Estos resultados proporcionaron la base teórica para lograr un proceso de desorción efectivo a pH 12, donde todo el arsénico adsorbido se liberó de manera eficiente a la solución. Este fenómeno es sumamente importante ya que plantea la posibilidad de recuperar el sólido para reutilizarlo. Por otra parte, frente a la falta de información en la bibliografía en cuanto a los tiempos de demora en captar y separar las partículas del medio, se desarrolló un sistema de flujo que permitió cuantificar la capacidad de un campo magnético para retener las nanopartículas magnéticas de una dispersión. Ambas nanopartículas, Fe_3O_4 y NiFe_2O_4 , exhibieron respuestas rápidas a la acción del campo magnético, haciendo posible la eliminación de los sólidos en



suspensión en unos minutos dejando una solución limpia y libre de arsénico. Es así que, debido a sus propiedades magnéticas, y su alta capacidad de adsorción de As (V) a pH bajo y desorción rápida y completa a pH alto, las nanopartículas sintetizadas resultarían aptas para ser utilizadas en procesos de descontaminación o en sistemas analíticos de preconcentración. Por otra parte, el método desarrollado para cuantificar la velocidad de captación de partículas magnéticas por campos magnéticos externos abre toda una gama de estudios teóricos y experimentales que permitan comprender el fenómeno de captación, su cinética y los efectos que poseen sobre el mismo diferentes parámetros como pH, cargas eléctricas superficiales, especies adsorbidas, temperatura, fuerza iónica, estado de agregación de las partículas, etc.

En el último capítulo se presentó un nuevo material formado por partículas de magnetita y montmorillonita (Mt-Fe₃O₄). Este nuevo sistema resultó ser una mezcla física simple producto de la co-agregación de las partículas de ambos sólidos. Estos agregados se comportaron como entidades estables tanto bajo la acción de un campo eléctrico como magnético y, al aplicar un imán, se las pudo separar completamente del medio en el cual se encontraban inmersas dejando los sobrenadantes libres de partículas. Al realizar los estudios de adsorción, cada componente de la mezcla magnetita-montmorillonita actuó de manera independiente. En particular, la adsorción de MB⁺ estuvo gobernada por la presencia de la arcilla mientras que la adsorción de As(V) estuvo gobernada por la presencia de la magnetita. De este modo, las partículas de Mt-Fe₃O₄ resultaron ser un buen adsorbente para las especies estudiadas, MB⁺ y As(V). Como se demostró en el desarrollo de este último capítulo, el sistema Mt-Fe₃O₄ podría aplicarse en la remoción de las especies estudiadas como así también extender su aplicación a otras especies como ser fármacos, surfactantes, pesticidas, etc. Este trabajo de tesis llega a su fin presentando un excelente candidato para ser aplicado en técnicas de adsorción que persigan diferentes objetivos, como ser la remoción tanto de cationes como aniones de interés ambiental, la preconcentración de analitos y contaminantes o la inmovilización de enzimas, por mencionar algunos ejemplos.