



*Facultad
de
Ciencias*

**SÍNTESIS Y MODIFICACIÓN SUPERFICIAL
DE ARCILLAS PARA SU APLICACIÓN
COMO FERTILIZANTE DE LIBERACIÓN
CONTROLADA**

**(Synthesis and surface modification of clays
for application as slow release fertilizer)**

Trabajo de Fin de Grado
para acceder al

GRADO EN FÍSICA

Autor: Juan Lebrija Vega

Director: Rosa Martín Rodríguez

Co-Director: Ana C. Perdigón Aller

Junio - 2019

Resumen

Los fertilizantes químicos han contribuido de forma notable en la optimización de la producción agrícola. Sin embargo, la baja eficiencia de estos productos causa problemas de contaminación ambiental. Se ha propuesto como solución los fertilizantes de liberación controlada, que mitigan los efectos negativos. Por ello, en el proyecto se propone como objetivo la funcionalización de arcillas para la síntesis de fertilizantes de liberación controlada, tanto de tipo catiónico como aniónico. Las arcillas estudiadas son matrices inorgánicas con estructura laminar y capacidad de intercambio catiónico (CIC), las cuales han demostrado poseer una selectividad única hacia la adsorción y desorción de nutrientes y contaminantes para las plantas, como son el Mn^{2+} y el NO_3^- .

En este trabajo se han distinguido dos partes. En la primera se ha llevado a cabo la funcionalización con el catión inorgánico Mn^{2+} de cuatro arcillas: dos micas de alta carga (mica 2 y mica 4), y dos esmectitas, una natural (montmorillonita de Wyoming) y otra sintética (laponita). Se ha observado que el intercambio catiónico se ha producido en tres de las cuatro muestras, exceptuando la mica 4. En la segunda parte se ha llevado a cabo la funcionalización de la laponita y montmorillonita con el catión orgánico CTA^+ . En esta parte, además de producirse el intercambio catiónico en la interlámina, se ha observado que gran parte de orgánico se incorpora a las láminas de las arcillas, debido a su gran superficie específica, originando así un exceso de carga que permitirá la posterior incorporación de aniones en la superficie laminar. Las arcillas funcionalizadas con Mn^{2+} se presentan como fertilizantes de tipo catiónico, mientras que las funcionalizadas con CTA^+ se presentan como base para la posterior síntesis de fertilizantes de tipo aniónico. Para el estudio de las muestras se han utilizado las técnicas experimentales de termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido y espectrometría de masas, difracción de rayos X, espectroscopía Raman e isothermas de adsorción.

Palabras clave: arcillas, surfactante, intercambio catiónico, fertilizante de liberación controlada.

Abstract

Chemical fertilizers are the single most important contributor to enhance the world agricultural productivity. However, the low efficiency of these products causes serious environmental problems. Slow release fertilizers have been proposed as solution to mitigate negative effects. Functionalization of clays is proposed as the aim of the project in order to synthesize slow release fertilizers, both cationic and anionic type. The studied clays are inorganic matrices with a layered structure and with cation-exchange capacity (CEC), which have demonstrated a unique selectivity in the adsorption and desorption of nutrients and pollutants in plants, as Mn^{2+} and NO_3^- .

This project has been divided in two parts. In the first part, functionalization of 4 clays with the inorganic cation Mn^{2+} has been carried out : two high-charge micas (Mica-2 and Mica-4), and two smectites, one obtained from natural sources (Wyoming montmorillonite) and other synthetic (laponite). It has been observed that the cation-exchange has been yielded in three of the four samples, not for Mica-4. In the second part, functionalization of laponite and montmorillonite with the organic cation CTA^+ have been performed. In this part, the cation-exchange yielded correctly. Also it has been observed that a big amount of organic was added to the clay layers due to their high specific surface, bringing up a excess of charge which would let anions incorporate in the surface layer. The clays functionalized with Mn^{2+} are introduced as cationic fertilizer while the clays functionalized with CTA^+ are introduced as the base to the later synthesis of anionic fertilizers. For the study of the samples, the following experimental techniques have been used: thermogravimetry, differential scanning calorimetry and mass spectrometry, X ray diffraction, Raman spectroscopy and adsorption isotherms.

Key words: clay, surfactant, cation-exchange, slow release fertilizer.

Índice

1. Introducción	1
1.1. Antecedentes del trabajo	1
1.2. Arcillas laminares	2
1.3. Laponita	4
1.4. Objetivos	5
2. Experimental	5
2.1. Reactivos	5
2.2. Síntesis de micas de alta carga	6
2.3. Homoionización de la montmorillonita	6
2.4. Intercambio del catión interlaminar	7
2.4.1. Intercambio inorgánico con Mn^{2+}	7
2.4.2. Intercambio orgánico con CTA^+	8
2.5. Técnicas experimentales de caracterización estructural	8
2.5.1. Difracción de Rayos X	8
2.5.2. Termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido y espectrometría de masas	9
2.5.3. Espectroscopía Raman	10
2.5.4. Isotermas de adsorción	12
3. Resultados y análisis	13
3.1. Arcillas iniciales con Na^+ en la interlámina	13
3.1.1. Difracción de rayos X	13
3.1.2. Termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido y espectrometría de masas	15
3.1.3. Espectroscopía Raman	19
3.2. Arcillas intercambiadas con Mn^{2+}	21
3.2.1. Difracción de rayos X	22
3.2.2. Termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido y espectrometría de masas	25
3.3. Intercambio con CTA^+	27
3.3.1. Difracción de Rayos X	28
3.3.2. Termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido y espectrometría de masas	30
3.3.3. Isotermas de Adsorción	33
4. Conclusiones	35

1. Introducción

1.1. Antecedentes del trabajo

En la actualidad, el aumento de la población da lugar a numerosos problemas, uno de los cuales es la alta producción de comida. Según el CGIAR (Consultative Group International Agricultural Research, 1995), la demanda total de comida en países subdesarrollados aumentará hasta un 150 por ciento para 2025. Por ello, para evitarlo es necesario aumentar la producción agrícola. Esto se puede conseguir minimizando las pérdidas de rendimiento debido a parásitos o con el uso de fertilizantes[1]. De acuerdo con la FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), los fertilizantes químicos han sido los contribuyentes más importantes para mejorar la productividad agrícola global en las pasadas tres décadas. Aunque los fertilizantes mejoran el rendimiento de los cultivos, su uso provoca serios problemas ambientales y de salud. Cuando estos son utilizados en suelos, sólo una fracción llega al sitio de destino, mientras que el resto es sometido a procesos de adsorción, desorción, escape o filtración. Uno de los grandes problemas causado por el excesivo uso de estos productos es la contaminación de terrenos agrícolas por el nitrato liberado[2]. Actualmente, la contaminación del agua provocada por el nitrato producido por fertilizantes es un tema de gran importancia debido al alto grado de toxicidad y los peligrosos efectos del NO_3^- en el medio ambiente y en la salud del ser humano. En los humanos, el consumo de este tipo de agua provoca diversos tipos de cáncer, diabetes, daños hepáticos, etc. Por ello, el uso de fertilizantes se ha convertido en un problema a la hora de aumentar la producción agrícola. El desequilibrio entre la velocidad de liberación de nutrientes de los fertilizantes y la velocidad de absorción de los nutrientes por las raíces, hacen que éstos sean menos eficientes. Una solución para mitigar este problema es desarrollar un tipo de fertilizantes conocido como fertilizantes de liberación controlada, capaces de liberar los nutrientes de forma más lenta que los fertilizantes comunes. Este tipo de producto tiene numerosas ventajas, como reducir la pérdida de nutrientes, conseguir un suministro sostenible, disminuir la frecuencia de uso y minimizar los efectos negativos asociados a sobredosis[3].

Recientemente, las arcillas se han propuesto como portadores en el recubrimiento de semillas para la distribución de pesticidas, con el fin de proteger las semillas de diferentes parásitos y enfermedades en los primeros estados de desarrollo. El recubrimiento de semillas con nutrientes resulta ser un método efectivo en fertilizantes para su plantación y los primeros estados de crecimiento[4]. Recubrir con nutrientes permite una lenta liberación, reduce la pérdida de éstos, y ayuda a coordinar el tiempo y disponibilidad de los nutrientes en las plantas. La colocación de los fertilizantes para las semillas sembradas es de especial importancia para nutrientes con poca movilidad, como el fósforo, potasio y manganeso, además del cobre, hierro y cinc. Debido a que estos elementos se mueven poco en el suelo, las raíces necesitan crecer en zonas cercanas al fertilizante[6]. La deficiencia de micronutrientes en los suelos y plantas es un problema presente en muchos países, de extensión variable para los diferentes micronutrientes. En suelos neutros o alcalinos, el Zn y el Mn se encuentran indisponibles, limitando su adquisición por las raíces y exponiendo a las plantas a defenderse contra enfermedades de cultivo, ya que las enzimas de defensa requieren su activación por micronutrientes como el Mn, Cu o Zn[5]. El cinc se emplea en diferentes procesos bioquímicos como catálisis enzimática o activación, síntesis de proteínas o la formación de polen, entre otros. El manganeso juega un papel vital en el metabolismo del nitrógeno, fotosíntesis y formación de muchos otros componentes requeridos en el metabolismo de las plantas[6].

Las arcillas han sido propuestas para muchas aplicaciones industriales debido a su amplio rango de propiedades, como su alta resistencia a condiciones atmosféricas, la pureza, el fácil acceso a depósitos cerca de la superficie terrestre y su bajo precio. Además, la gran superficie específica, la estabilidad química y mecánica, la estructura laminar y su alta capacidad de intercambio catiónico (CIC), entre otras propiedades, convierten a las arcillas en excelentes adsorbentes[6]. Por el hecho de poseer estas propiedades, en este proyecto se ha llevado a cabo la funcionalización de cuatro arcillas para la síntesis de fertilizantes de liberación controlada, tanto de tipo catiónico como aniónico. Las cuatro muestras estudiadas son dos arcillas de baja carga, montmorillonita de Wyoming (natural) y laponita (sintética), y dos micas de alta carga, mica 2 y mica 4, ambas sintetizadas. Por tanto, en el

trabajo se pueden distinguir dos partes: en la primera parte, las arcillas se funcionalizaron con cationes Mn^{2+} , micronutriente para las plantas, obteniendo fertilizantes de tipo catiónico; en la segunda parte, las arcillas de baja carga se funcionalizaron con iones cetiltrimetilamonio (CTA^+), con el objetivo de obtener el material base para la posterior síntesis de fertilizantes de tipo aniónico. Para este último caso, se parte de la hipótesis de la existencia de un equilibrio de fuerzas en el espacio interlaminar: la interacción electrostática entre la superficie de la arcilla y la cabeza del surfactante (que contiene la carga), y la interacción de Van der Waals entre las colas[7], como se puede ver en la Figura 1. Se plantea, además, que debido a la gran superficie específica de estas dos arcillas, gran cantidad de surfactante se incorpora también en las láminas, originando así un exceso de carga que permitiría la adsorción de aniones NO_3^- .

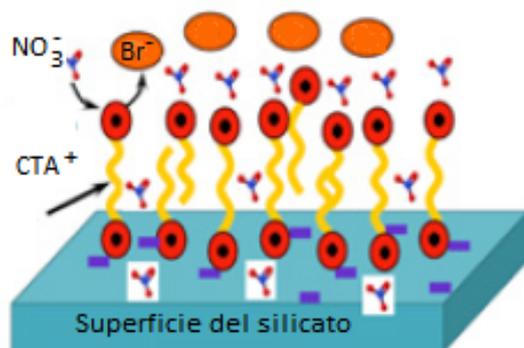


Figura 1: Diagrama representativo del funcionamiento del fertilizante de tipo aniónico[3].

A continuación, en la siguiente sección se hace una descripción detallada de las propiedades de las arcillas laminares.

1.2. Arcillas laminares

Desde el punto de vista mineralógico, el término arcilla engloba a un grupo de minerales (minerales de la arcilla), filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades fisico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano, muy fino (inferior a $2 \mu m$).

En este trabajo se han estudiado cuatro arcillas diferentes: dos sintéticas de tipo mica de alta carga, mica 2 y mica 4; una de origen natural de baja carga, la montmorillonita de Wyoming; y una sintética comercial, también de baja carga, la laponita. Las arcillas se clasifican en la Tabla 1 atendiendo a la carga por celda unidad[8]. Las micas 2 y 4 entran dentro del grupo de micas frágiles, y tienen alta carga de 2.0 y 4.0 $q/c.u.$, respectivamente. La mica 2 tiene un peso molecular de 810.3 g/mol, una capacidad de intercambio de CIC=247 meq/100 g y su fórmula empírica es $Na_2Mg_6Si_6Al_2O_{20}F_4$. La segunda mica sintetizada, la mica 4, tiene un peso molecular de 854.1 g/mol, una capacidad de intercambio de CIC=468 meq/100 g y su fórmula empírica es $Na_4Mg_6Si_4Al_4O_{20}F_4$. En el caso de la montmorillonita, se trata de una esmectita natural, con carga laminar de 0.6 $q/c.u.$, y la laponita una esmectita sintética con carga 0.7 $q/c.u.$ La montmorillonita tiene un peso molecular de 747.4 g/mol, una capacidad de intercambio CIC=100 meq/100 g y su fórmula empírica es $(Ca_{0.12}Na_{0.32}K_{0.05})[Al_{3.01}Fe(III)_{0.41}Mn_{0.01}Mg_{0.54}Ti_{0.02}]^{VIII}[Si_{7.98}Al_{0.02}]^{IV}$. Las propiedades de la laponita son descritas en la siguiente sección, debido a la importancia que le confiere el tamaño nanométrico de sus partículas.

Silicatos T:O:T	$q/c.u.$
Talco y Pirofilita	0.0
Esmectitas	0.4-1.2
Vermiculitas	1.2-1.8
Ilita y Micas	1.8-2.0
Micas frágiles	2.0-4.0

Tabla 1: Clasificación de las arcillas según la carga por celda unidad ($q/c.u.$).

Las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales, por ello es fundamental conocer bien la estructura de los filosilicatos. Los filosilicatos pueden estar formados por dos capas, una octaédrica y otra tetraédrica, y se denominan silicatos de tipo 1:1 o T:O; o en el caso de las muestras estudiadas, por una capa octaédrica entre dos tetraédricas, denominándose silicatos de tipo 2:1 o T:O:T, como puede observarse en la Figura 2. Las arcillas se denominan trioctaédricas si todos los huecos octaédricos están ocupados, principalmente por cationes Mg^{2+} . Si están ocupadas sólo $2/3$ de las posiciones octaédricas, y el otro tercio está desocupado, las arcillas se denominan dioctaédricas, y dicha capa está ocupada principalmente por cationes Al^{3+} .

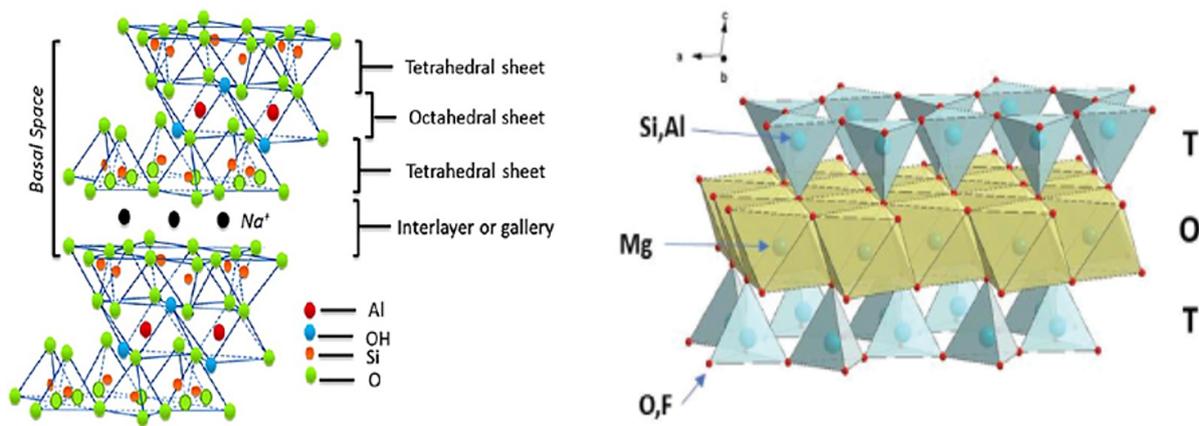


Figura 2: Estructura laminar TOT para la montmorillonita (izquierda) y para las micas 2 y 4 (derecha) [9, 10]. Se puede apreciar la naturaleza fluorada de las micas, y la diferente composición de las capas tetraédricas y octaédricas.

Como se ha dicho anteriormente, las arcillas estudiadas son silicatos laminares 2:1. Las capas tetraédricas están formadas por tetraedros de SiO_4 en disposición hexagonal, compartiendo tres de sus vértices. Los vértices libres están ocupados por grupos OH en la montmorillonita y por flúor en las micas, conformando así la capa octaédrica intermedia, como se puede observar en la Figura 2. Las láminas de las arcillas no son eléctricamente neutras debido a la aparición de sustituciones isomórficas en la capas tetraédricas o en la octaédrica. Esto origina un balance de carga negativo que es compensado por cationes sodio en el espacio interlaminares. La montmorillonita de Wyoming se caracteriza por ser una arcilla de tipo dioctaédrico, en el que $2/3$ de las posiciones están ocupadas por aluminio y que posee sustituciones isomórficas de aluminio por cationes de menor carga, mayoritariamente magnesio[9]. Por otro lado, las micas son arcillas de tipo trioctaédrico con todos los huecos octaédricos ocupados por magnesio. Además, presentan sustituciones isomórficas de silicio por aluminio en la capa tetraédrica. Esto genera un balance de carga negativo, compensado por iones hidratados Na^+ en la interlámina[10].

1.3. Laponita

La laponita es una arcilla sintética de tipo esmectita, con 0.7 $q/c.u.$, un peso molecular de 764.6 g/mol, una capacidad de intercambio de CIC=80 meq/100 g y su fórmula empírica es $Na_{0.7}^+[(Si_8Mg_{5.5}Li_{0.3})O_{20}(OH)_4]^{-0.7}$. Se utiliza para la mejora de las funciones y propiedades en un amplio rango industrial, principalmente en dos áreas: como modificador reológico y como agente formador de películas.

La laponita es una arcilla con estructura laminar que, dispersada en agua, se compone de cristales con forma de disco. La celda unidad del cristal puede verse en la Figura 3. En cuanto a su estructura, se trata de una esmectita de tipo trioctaédrico, formada por una capa octaédrica de 6 iones magnesio situada entre dos capas tetraédricas de 4 átomos de silicio. Estos grupos están nivelados por 20 átomos de oxígeno y 4 grupos hidroxilo, ó átomos de flúor, ya que se trata de una arcilla parcialmente fluorada, como indican los análisis termogravimétricos mostrados más adelante en este proyecto. La altura de la celda unidad representa la anchura del cristal de laponita. La celda unidad se repite multitud de veces en dos direcciones, lo que le confiere la forma de disco (véase Figura 4). Se ha estimado que un cristal de laponita contiene más de 2000 celdas unidad[11].

La Figura 3 muestra una estructura ideal del cristal, que tendría una carga neutra con 6 iones magnesio divalentes en la capa octaédrica, dando una carga positiva de 12. Sin embargo, en realidad algunos iones magnesio son sustituidos por iones litio (monovalentes), originando así una carga negativa de -0.7, que es neutralizada en la síntesis cuando los iones sodios son absorbidos en las superficies del cristal. Los cristales se apilan manteniéndose unidos electrostáticamente, compartiendo los iones sodio de la interlámina entre cristales adyacentes.

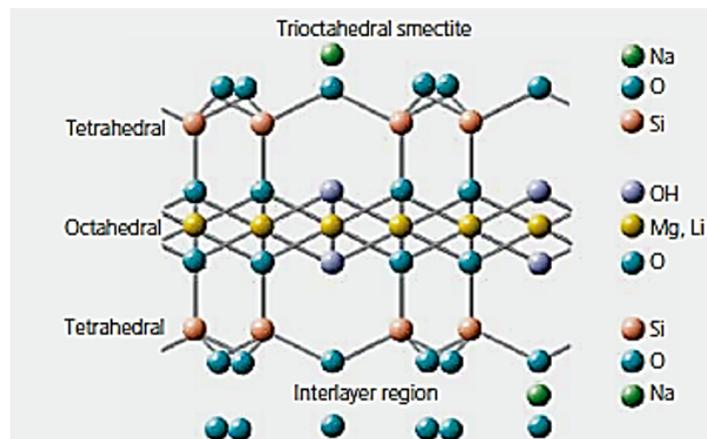


Figura 3: Celda unidad ideal de la laponita. Estructura TOT característica de una esmectita trioctaédrica[11].

Una de las propiedades que marca la diferencia de la laponita es su tamaño nanométrico. Arcillas naturales, como la hectorita o bentonita, tienen cristales con forma de disco pero de tamaño de más de un orden de magnitud, en torno a 1 μm .

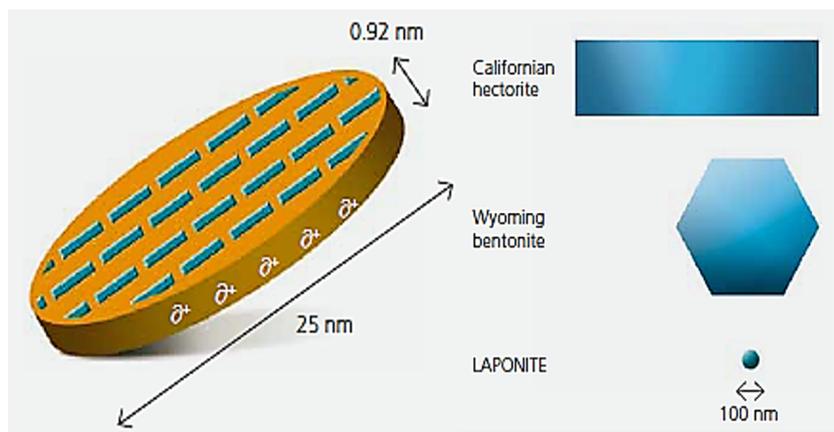


Figura 4: A la izquierda, cristal con forma de disco característico de la laponita. A la derecha, comparación del tamaño de cristal con otras arcillas[11].

1.4. Objetivos

En el presente proyecto se propone como objetivo la síntesis de los denominados fertilizantes de liberación controlada, tanto de tipo catiónico como aniónico, a partir de la funcionalización de una serie de filosilicatos 2:1: dos micas de alta carga, mica 2 y mica 4, y dos esmectitas, montmorillonita y laponita. En primer lugar, las arcillas funcionalizadas con Mn^{2+} son fertilizantes tipo catiónico. En segundo lugar, las arcillas funcionalizadas con el catión CTA^+ , sirven como base para la síntesis de fertilizantes de tipo aniónico. Se definieron así una serie de objetivos:

1. Síntesis de las arcillas de alta carga, mica 2 y mica 4, mediante el método descrito por M. Park y col[12].
2. Estudio de las propiedades estructurales de las arcillas de alta carga y de las esmectitas.
3. Funcionalización de las arcillas con Mn^{2+} , consiguiendo así fertilizantes de liberación controlada de tipo catiónico, ya que el Mn^{2+} sirve como nutriente para las plantas. Para ello se realiza el intercambio del catión interlamilar Na^+ por Mn^{2+} .
4. Funcionalización de las arcillas con CTA^+ , que servirán como base para la síntesis de fertilizantes de liberación controlada de tipo aniónico. Para ello se realiza el intercambio del catión interlamilar Na^+ por CTA^+ .

2. Experimental

2.1. Reactivos

Para realizar el estudio de las muestras se utilizaron varios reactivos, recogidos en la Tabla 2, con su nombre, formulación, peso molecular, pureza, CAS y casa comercial.

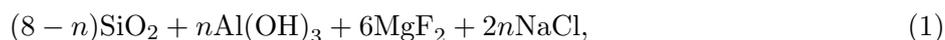
Reactivo	F. Empírica	$M/g \cdot mol^{-1}$	Pureza/%	CAS	Casa comercial
Cloruro de sodio	NaCl	58.44	99.98	7783-40-6	Fisher
Óxido de silicio	SiO ₂	60.08	99.8	112945-52-5	Sigma
Hidróxido de aluminio	Al(OH) ₃	78.00	99.7	21645-51-2	Riedel-de-Häen
Fluoruro de magnesio	MgF ₂	62.30	99.9	7783-40-6	Aldrich
Nitrato de manganeso(II)	Mn(NO ₃) ₂	251.01	99.9	20694-39-7	Merck
Cloruro de manganeso(II)	MnCl ₂	197.91	99.9	13446-34-9	Merck
CTABr	C ₁₉ H ₄₂ BrN	364.45	99.8	57-09-0	Merck

Tabla 2: Datos de los reactivos utilizados para el estudio de las arcillas.

Los cuatro primeros reactivos se utilizaron para la síntesis de las micas. El cloruro sódico se utilizó además para la homoionización de la montmorillonita de Wyoming. El nitrato de manganeso (II) se utilizó para realizar el intercambio de las 4 muestras de partida, así como en el escalado para la montmorillonita y la laponita. El cloruro de manganeso se empleó para el intercambio en el escalado de la laponita. Por último, las muestras de montmorillonita y laponita fueron intercambiadas con el orgánico bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr).

2.2. Síntesis de micas de alta carga

La síntesis de micas de alta carga, con 2 y 4 cargas negativas por celda unidad, denominadas mica 2 y mica 4 respectivamente, se llevó a cabo utilizando el método "NaCl melt" descrito por Park[12]. En la Tabla 3 se muestra la cantidad necesaria de cada reactivo para sintetizar 1 g de cada arcilla, de acuerdo con la siguiente reacción estequiométrica:



donde n es el número de cargas negativas por celda unidad. Se propone el uso de cloruro sódico en exceso debido a que se consigue así reducir el punto de fusión de la mezcla.

El procedimiento que se llevó a cabo para sintetizar las micas fue el siguiente: en primer lugar, se dejaron las cantidades de los reactivos de la Tabla 3 en una estufa a una temperatura de 100°C con el fin de deshidratarlos. Posteriormente, las muestras se molieron (aumentando la reactividad) y se depositaron en un crisol de platino para calcinarlas en una mufla a 900 °C durante 15h, con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Una vez enfriadas las muestras, fue necesario hacer un lavado de éstas para eliminar posibles sales solubles en exceso (NaCl). Para ello se empleó un sistema de filtración en vacío, con un papel de filtro de 0.22 μm de tamaño de poro. Posteriormente, se volvieron a secar las muestras en una estufa a 65°C durante 24h. Finalmente, las arcillas se molieron en un mortero y se pesaron, obteniéndose 0.87 g de mica 2 y 0.90 g de mica 4.

Reactivo	$m_{\text{mica2}}/\text{g}$	$m_{\text{mica4}}/\text{g}$
NaCl	0.2896	0.5471
SiO ₂	0.4453	0.2815
Al(OH) ₃	0.1932	0.3651
MgF ₂	0.4612	0.4375

Tabla 3: Masas de los reactivos utilizadas para sintetizar 1 g de mica 2 y de mica 4.

Para la montmorillonita, al tratarse de una arcilla natural, antes de realizar el procedimiento de intercambio catiónico se sometió a un proceso de homoionización para extraer otros posibles cationes presentes en la interlámina, como se describe a continuación en la siguiente sección.

2.3. Homoionización de la montmorillonita

La montmorillonita es una arcilla de origen natural, por lo que puede presentar más de un tipo de catión en la interlámina, como Na⁺, K⁺ y Ca²⁺ en este caso. El objetivo de la homoionización es sustituir dichos cationes por un único catión, el Na⁺.

Para realizar dicho proceso se utilizó 1L de disolución de NaCl con 10 veces la CIC de esta arcilla. Con 3.0035 g de montmorillonita se tomaron 1.7516 g de NaCl. El proceso realizado fue el siguiente: se mezcló la arcilla con 200 ml de disolución, y se colocó sobre una placa agitadora durante 24h. Posteriormente, la muestra se centrifugó durante 15 minutos a 5000 rev/min. Tras separar el sólido del líquido se volvió a mezclar con 200 ml de disolución, repitiendo el proceso 4 veces más. Finalmente,

se realizó un lavado con 200 ml de agua desionizada (siguiendo el mismo procedimiento que con la disolución de cloruro), y el sólido resultante se secó durante 24 horas en una estufa a 65°C.

2.4. Intercambio del catión interlaminar

Como se ha dicho anteriormente, el objetivo del proyecto es la funcionalización de las arcillas para la síntesis de fertilizantes de tipo catiónico y aniónico. Para el primer caso, se realizó un proceso de intercambio de las arcillas con material inorgánico (nitrato de manganeso (II) y cloruro de manganeso (II)), para sustituir el catión Na^+ de la interlámina por el catión Mn^{2+} . Para el segundo caso, el intercambio se realizó con el orgánico CTABr, sustituyendo el Na^+ por el catión CTA^+ .

2.4.1. Intercambio inorgánico con Mn^{2+}

En la primera parte del proyecto, el proceso de intercambio se realizó para las cuatro arcillas, y el objetivo fue sustituir el catión Na^+ presente en la interlámina de las muestras de partida por el catión Mn^{2+} . El procedimiento que se llevó a cabo es el siguiente: se tomaron 300 mg de cada arcilla y se prepararon 100 ml de disolución de nitrato de manganeso (II) con 10 veces su CIC. Se realizaron 4 intercambios, con 25 ml de disolución y 25 ml de agua desionizada adicionales. El procedimiento de intercambio que se siguió es el mismo que para la homionización de la montmorillonita con la disolución de cloruro sódico: agitar 24h sobre una placa y centrifugarlo durante 15 minutos a 5000 rev/min. Se recoge en la Tabla 4 la masa de nitrato necesaria para preparar las disoluciones correspondientes para cada arcilla, y la masa de muestra resultante tras el proceso de intercambio.

Arcilla	$m_{\text{Mn}(\text{NO}_3)_2}/\text{g}$	m/g
Mica 2	0.9281	0.0932
Mica 4	1.7635	0.2295
Montmorillonita	0.3741	0.2577
Laponita	0.3015	0.1849

Tabla 4: Masa de nitrato de manganeso (II) necesaria para obtener 100 ml de disolución de manganeso con 10 CIC para cada arcilla, y masa de cada muestra obtenida tras el proceso de intercambio.

Como uno de los objetivos de este trabajo es la posterior utilización de las arcillas funcionalizadas para la realización de ensayos con plantas (ya se han hecho experimentos anteriores con otros cationes como el Zn^{2+} [13]), los resultados tienen que ser reproducibles para grandes cantidades de masa, por lo que se aumentó la escala de miligramos a gramos. El escalado se realizó únicamente para la montmorillonita y para la laponita. La laponita, debido a las propiedades que le confiere el tamaño nanométrico de sus partículas, y la montmorillonita, ya que se trata de una esmectita de tamaño micro de origen natural, que sirve como modelo para la laponita, además de ser barata y de fácil obtención. El intercambio se realizó con sales solubles de manganeso (nitratos y cloruros). El procedimiento seguido fue idéntico al descrito anteriormente, con disoluciones de 10 veces la CIC de cada arcilla, pero para 1 litro de disolución en lugar de 100 ml. La Tabla 5 recoge las cantidades de muestra anterior y posterior el intercambio, así como la masa de inorgánico necesario para preparar las disoluciones.

Arcilla intercambiada	m_0/g	$m_{\text{inorg}}/\text{g}$	m_f/g
Montmorillonita	2.2521	2.8287	2.0295
Laponita	3.0337	3.0342	2.5067
Laponita	3.0479	2.3802	2.3405

Tabla 5: Masa inicial de arcilla (m_0) y masa de inorgánico (m_{inorg}) necesaria para obtener 1 L de disolución con 10 veces su CIC. Se muestra además la masa de muestra obtenida tras el proceso de intercambio (m_f).

2.4.2. Intercambio orgánico con CTA⁺.

En la segunda parte del proyecto, el intercambio con orgánico se realizó únicamente para las muestras de montmorillonita y laponita, por las mismas razones que para el escalado. El procedimiento de intercambio llevado a cabo es similar al que se realizó con inorgánico, pero en este caso se tomó 1 g de arcilla y 250 ml de disolución de CTABr con 2.5 veces la CIC de cada muestra. Se realizó únicamente un intercambio y un lavado con agua desionizada. Se recogen en la Tabla 6 la masa de orgánico necesaria para preparar las disoluciones, y la masa de muestra obtenida tras el proceso de intercambio.

Arcilla	$m_{\text{CTABr}}/\text{g}$	m/g
Montmorillonita	0.9111	1.0018
Laponita	0.7289	0.7572

Tabla 6: Masa de CTABr necesaria para obtener 250 ml de disolución con 2.5 veces la CIC para cada arcilla, y masa de cada muestra obtenida tras el proceso de intercambio.

2.5. Técnicas experimentales de caracterización estructural

Se utilizaron una serie de técnicas experimentales para caracterizar la estructura de las arcillas: difracción de rayos X, termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido junto con espectrometría de masas, espectroscopía Raman e isothermas de adsorción.

2.5.1. Difracción de Rayos X

La técnica DRX consiste en la difracción producida cuando un haz de rayos X es desviado al incidir sobre un material. Si el material se trata de un cristal, se produce interferencia constructiva para ciertas direcciones. Estas direcciones están determinadas por la ley de Bragg $2d\sin\theta = n\lambda$, donde d es la distancia interplanar, λ es la longitud de onda del haz incidente (1.5418 \AA), θ es el ángulo entre el rayo incidente y el plano de dispersión y n es un número entero que indica el orden de difracción[14].

Se utilizó el método de difracción en polvo, en el que para obtener los diagramas de difracción es necesario emplear una muestra en polvo y una fuente monocromática de rayos X. Las muestras se molieron previamente al análisis con el fin de conseguir una distribución aleatoria de los cristales, y así evitar orientaciones preferenciales. De esta forma se consigue una distribución de granos monocristalinos y se garantiza que se cumple la ley de Bragg.

El difractograma de rayos X muestra los picos de intensidad provocados por las reflexiones de los distintos planos con índices de Miller (hkl). Las reflexiones basales son aquellas que sólo dependen del parámetro c de la red. La posición del pico (001) es de crucial importancia en este estudio, ya que con ella es posible determinar la distancia basal de la estructura de las arcillas, y por consiguiente, la separación interlamina de la muestra.

El estudio con rayos X se realizó con un difractómetro Bruker D8 Advance, mostrado en la Figura , que trabaja en la geometría denominada Bragg-Brentano $\theta - \theta$, en la que el detector y la fuente se mueven en direcciones opuestas, mientras que la muestra permanece en horizontal. Para la obtención de los difractogramas se utilizó un ánodo de Cu $K\alpha$ operando a 40 kV y 25 mA. Se hizo un barrido desde 3° a 70° , con un incremento de $2\theta=0.03^\circ$ y un tiempo de adquisición de 30 segundos. El dispositivo cuenta con un monocromador para eliminar la reflexión $K\beta$, y la radiación dispersada se suprime con diferentes rendijas y un monocromador de grafito situado en posición de Bragg antes del detector[15].



Figura 5: Dispositivo utilizado: Difractómetro Bruker D8 Advance [15].

2.5.2. Termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido y espectrometría de masas

El análisis termogravimétrico (TG), permite medir la pérdida de masa de una muestra en función de la temperatura en una atmósfera controlada. Se conoce como termograma o curva de descomposición térmica a la representación de la masa o tanto por ciento en masa en función de la temperatura. Algunas de las propiedades medidas por termogravimetría son corrosión, oxidación/reducción, descomposición, hidratación/deshidratación, etc[16].

El dispositivo experimental que se utilizó fue un modelo Setsys evolution TGA-DTA/DSC de la marca Setaram que se puede ver en la Figura 6. El análisis térmico diferencial (*Differential Thermal Analysis*, DTA) y calorimetría diferencial de barrido (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) son técnicas que miden, respectivamente, la diferencia de temperatura y el flujo de calor entre una muestra y un material de referencia. DTA detecta cualquier cambio en todas las categorías de materiales; DSC determina la temperatura y calor de transformación. Las propiedades medidas por DTA/DSC incluyen cambios de fase, pureza, fusión, cristalización, etc. En el trabajo sólo se ha hecho el análisis DSC, con el fin de detectar procesos de deshidratación y cambios de fase, que son los procesos de interés en el estudio de las muestras.

En el equipo se colocaron dos pequeños portamuestras de platino: uno vacío (de referencia) y el otro con aproximadamente 20 mg de arcilla. La posición de los portamuestras influye en el análisis del flujo de calor, invirtiendo en la gráfica el sentido hacia el cual el proceso es endotérmico o exotérmico (como se verá posteriormente). Las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta 1000°C, con una rampa de calentamiento de 10°C/min.

A este dispositivo está acoplado un espectrómetro de masas Pfeiffer OmniStar Prisma (véase Figura 6), con el que se llevó a cabo el análisis de los gases emitidos, en concreto, el seguimiento del vapor de agua (H₂O) y del dióxido de carbono (CO₂), para detectar procesos de deshidratación, deshidroxilación y combustión.

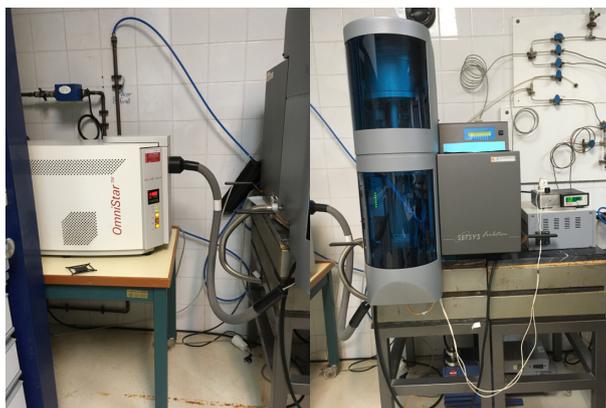


Figura 6: Equipo experimental utilizado: Setsys evolution TGA-DTA/DSC, a la derecha, y Pfeiffer OmniStar Prisma, a la izquierda.

La técnica de espectrometría de masas permite identificar y cuantificar compuestos, así como determinar sus pesos moleculares. Se fundamenta en la conversión de moléculas en iones, y su posterior ordenación de acuerdo a la relación masa carga (m/Z).

La técnica utilizada se basa en la ionización por impacto o bombardeo electrónico. En este método, las moléculas de muestra M son ionizadas por medio de un haz de electrones de elevada energía para formar un catión radical, que recibe el nombre de ión padre o ión molecular M^+ , con la misma masa pero con un electrón menos que la molécula neutra. Si la energía de bombardeo es suficiente, además de los iones padre se producen algunos fragmentos que reciben el nombre de iones hijo. Es decir, el ión molecular original se rompe en fragmentos más pequeños, algunos de los cuales también se ionizan en el espectrómetro y se agrupan según su relación m/Z [17].

2.5.3. Espectroscopía Raman

Las transiciones vibracionales de una muestra pueden ser estudiadas por espectroscopía de absorción de infrarrojo (IR) o por espectroscopía Raman. El efecto Raman consiste en la difusión inelástica de fotones a partir de la creación o destrucción de fonones. La espectroscopía Raman se basa en este fenómeno, y permite asociar los modos de vibración a determinados elementos que componen la estructura de las muestras a estudiar.

En esta técnica la muestra es irradiada con un haz de láser intenso en la región UV-VIS de frecuencia ν_0 , y la luz dispersada se observa usualmente en la dirección perpendicular al rayo incidente. La luz dispersada puede ser de dos tipos: la primera conocida como Rayleigh *scattering* o dispersión Rayleigh, mucho más fuerte y con la misma frecuencia ν_0 del haz incidente; la otra es conocida como Raman *scattering* o dispersión Raman[14]. Las transiciones inelásticas son muy poco probables y, por tanto, la intensidad de sus picos es muy pequeña, típicamente 10^6 veces menos intensos que la radiación incidente lo que da una idea de lo importante que es usar fuentes de luz muy intensas y detectores de muy alta resolución. La detección se hace a 90° para evitar el pico provocado por la dispersión Rayleigh. Además, si la muestra presenta emisión, ésta puede enmascarar la señal. Para evitarlo, se debe usar iluminación no-resonante. Los picos Raman aparecen a ambos lados del de Rayleigh y se corresponden con frecuencias vibracionales. Para frecuencias mayores que la incidente se crea un fonón y para menores se destruye, lo que se denomina difusión inelástica de Stokes y difusión inelástica antiStokes, respectivamente, como se muestra en la Figura 7. Los picos antiStokes corresponden a la destrucción de un fonón que ya debe estar excitado previamente por lo que, en general, son más débiles que los Stokes. Por esta razón se ha analizado la región de bajo número de onda, correspondiente a la difusión Stokes[18].

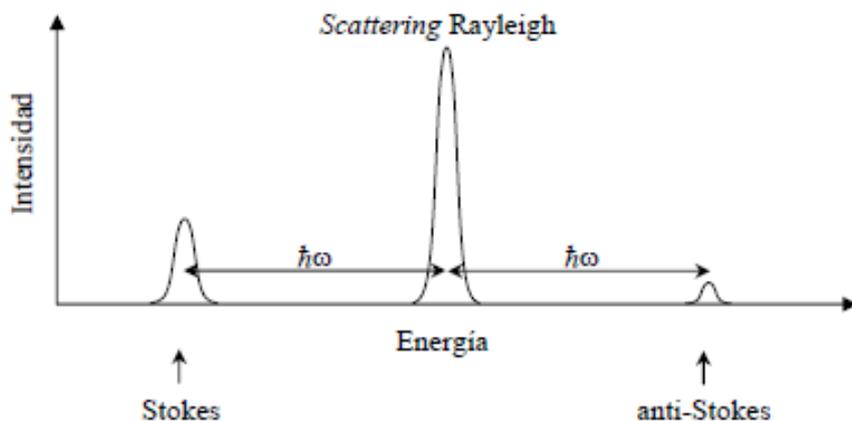


Figura 7: Diagrama representativo de los picos producidos por difusión inelástica de Stokes y anti-Stokes, y dispersión de Rayleigh[15].

Los espectros Raman de las micas se obtuvieron con un espectrómetro Raman SM245 equipado con un detector tipo CCD, junto con un láser de estado sólido con una emisión de 785 nm y de potencia total 120 mW. El láser se conecta por medio de una fibra óptica al microscopio, que focaliza el haz sobre la muestra por medio de un objetivo de 20X. La señal dispersada (fotones inelásticos) llegan al espectrómetro por medio de una fibra óptica. Los fotones elásticos son eliminados por medio de un filtro Edge calibrado a 785 nm. Los espectros se adquirieron en el rango $80\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, con un haz de potencia 0.48 mW y un tiempo de adquisición de 60 s con 5 adquisiciones por segundo.

Los espectros Raman de la montmorillonita y la laponita se obtuvieron con un espectrómetro Raman T64000 (Horiba) junto con un láser de kriptón-argón (Coherent Innova Spectrum 70C) de longitud de onda 514.5 nm como fuente de excitación, y una cámara CCD enfriada con nitrógeno (Jobin-Yvon) para la detección. Los espectros se adquirieron en el rango $80\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, con un tiempo de integración de 60 s. Los datos fueron adquiridos con el software LabSpec[14]. En la Figura 8 se muestra el dispositivo experimental utilizado.

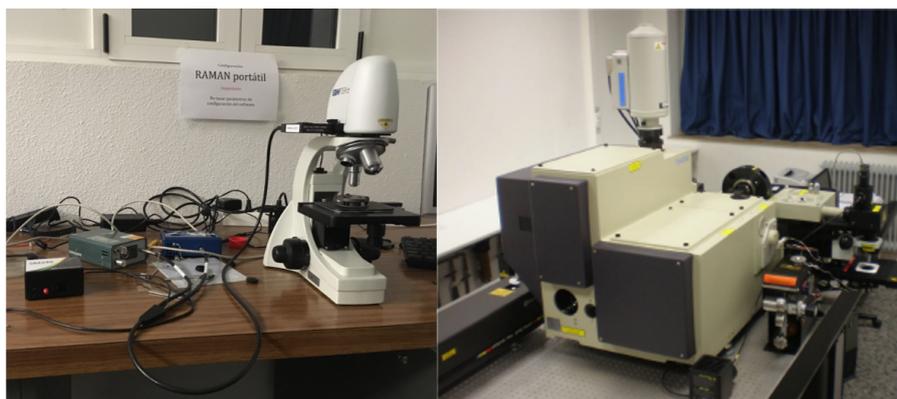


Figura 8: Dispositivo utilizado para la obtención de los espectros Raman de las micas (a la izquierda) y de las esmectitas (a la derecha)[14].

2.5.4. Isotermas de adsorción

La técnica de isotermas de adsorción utilizada consiste en un experimento de adsorción de gas, en el que una muestra, previamente desgasificada, es tratada con nitrógeno a temperatura constante (-197.3°C, temperatura del nitrógeno líquido) para una serie de presiones controladas. Las muestras estudiadas con esta técnica han sido la laponita y montmorillonita de partida, y la laponita intercambiada con CTABr. El experimento se llevó a cabo usando nitrógeno como adsorbente en el dispositivo analizador de área superficial Micromeritics ASAP 2010, el cual utiliza un método volumétrico estático para medir la cantidad de gas adsorbido. El volumen de gas adsorbido en la superficie del sólido se mide aumentando progresivamente la presión parcial (P/P_0), en un rango desde 0 hasta 1, donde P es la presión absoluta en equilibrio y P_0 es la presión de saturación del N_2 en las condiciones del laboratorio. La técnica consiste en aumentar la presión hasta la presión de saturación (adsorción), y posteriormente reducirla hasta 0 (desorción). De esta forma se representa la isoterma de adsorción, como el volumen de gas adsorbido por gramo (de arcilla en nuestro caso) en función de la presión parcial[19].

Resulta muy difícil definir el concepto de 'tamaño de poro', debido a su gran naturaleza irregular. La IUPAC recomienda la siguiente clasificación de acuerdo a su tamaño: microporos, para poros con tamaño menor de 2 nm; mesoporos, con tamaños de 2 a 50 nm; y macroporos, con tamaño superior a 50 nm. Esta clasificación está basada en la física de adsorción de nitrógeno en poros de distintos tamaños a -197.3°C y 1 atmósfera de presión. La técnica de adsorción de nitrógeno se puede utilizar para materiales dominados por microporos y mesoporos, pero no es válida para medir macroporos[19]. Con la técnica experimental de isotermas de adsorción se puede determinar el área de microporos y la superficie específica de una muestra. Para ello existen diferentes métodos matemáticos, como por ejemplo el de Langmuir, Freundlich o BET (Brunauer, Emmett and Teller) para calcular la superficie total[20]. En este proyecto se ha utilizado el método BET y el t-plot para obtener la superficie específica y el área de microporo de las arcillas estudiadas.

El modelo BET consiste en calcular la cantidad de moles de nitrógeno requeridos para cubrir la superficie total (área externa más la de microporos), con una monocapa de moléculas de N_2 . El área de la monocapa se convierte en superficie específica S_{BET} multiplicando ésta por la sección transversal de una molécula de N_2 a -197.3°C (0.162 nm²), por el número de moles (n) y por el número de Avogadro (N_A), siendo $S_{BET} = nS_{N_2}N_A$. La ecuación de BET es:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2)$$

donde además de la presión P , la presión de saturación del adsorbato P_0 y el volumen de gas V adsorbido a la presión P , existen dos constantes: V_m , que es el volumen correspondiente a la monocapa, y C , que depende del calor medio de adsorción en la primera capa, del calor de licuefacción del adsorbato y de la temperatura[20].

Por otro lado, para obtener el área de microporos se ha utilizado el método t-plot. Este método consiste en representar el volumen de líquido adsorbido en función del parámetro estadístico t , que representa el grosor de la capa de gas adsorbida. Esta técnica se utiliza para calcular el área de la superficie abierta (*open surface area*), formada por los mesoporos, macroporos y el área de la superficie externa (área total menos la de los mesoporos). Los valores de t correspondientes a cada valor de presión relativa han sido obtenidos a partir de la ecuación de Harkins-Jura. Al representar el volumen de líquido adsorbido en función del parámetro t (para valores de t entre 2 y 12 aproximadamente), si al extrapolar la región lineal existe un volumen adsorbido no nulo para $t = 0$, significa que hay presencia de microporos. El valor de la pendiente de dicha recta indica el área superficial externa. Restando al área superficial total obtenida mediante el método BET el valor del área externa obtenida mediante el método t-plot, es posible conocer el área superficial debida a los microporos del sólido[21].

3. Resultados y análisis

En esta sección se presentan y analizan los resultados obtenidos con las técnicas experimentales descritas anteriormente.

3.1. Arcillas iniciales con Na^+ en la interlámina

En primer lugar, se ha caracterizado la estructura de las arcillas de partida mediante difracción de rayos X, con el objetivo de determinar la distancia basal de las muestras. Posteriormente, se han utilizado las técnicas de termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido y espectrometría de masas, para identificar las moléculas de agua que rodean al catión en la interlámina y el agua superficial. Por último, se han estudiado los espectros Raman para conocer las diferencias en la composición de las arcillas.

3.1.1. Difracción de rayos X

En esta sección se presenta el estudio de las propiedades estructurales de las cuatro arcillas mediante la técnica de difracción de rayos X. En general, los diagramas de rayos X característicos de las arcillas laminares se componen de dos tipos de reflexiones: generales (hkl) y basales ($00l$). Las reflexiones generales se caracterizan por ser picos asimétricos debido a la estructura bidimensional de la arcilla, razón por la cual también se conocen como reflexiones estructurales. Por otro lado, las reflexiones basales dependen únicamente del parámetro c , como consecuencia de la estructura turbostrática de los minerales de la arcilla[22]. Al depender sólo de este parámetro, su posición proporciona información de la distancia basal entre los planos. En el difractograma aparecen como picos simétricos situados a ángulos bajos y de mayor intensidad.

A partir de la posición del pico (001), es posible determinar la distancia laminar d de las arcillas. Esta distancia depende del catión presente en el espacio interlaminar y de la cantidad de agua de hidratación adsorbida. En función de la naturaleza del catión, estos se coordinan con cierto número de moléculas de agua que constituyen el agua de hidratación. En la Figura 9 se muestran los difractogramas obtenidos para las 4 muestras iniciales, mica 2, mica 4, montmorillonita y laponita, con los índices de Miller correspondientes a los planos de reflexión.

Para la mica 2 (Figura 9(a)) y la mica 4 (Figura 9(b)) los patrones de difracción son similares y se pueden describir a partir de dos tipos de reflexiones: el primer grupo, que engloba el mayor número de reflexiones, se puede atribuir a la fase cristalina de tipo mica, y el segundo, con menor número, se atribuye a reflexiones causadas por impurezas. Respecto a las impurezas se pueden identificar dos fases, y sus reflexiones se indican como F para la fase forsterita, Mg_2SiO_4 , y con un asterisco (*) para la fase aluminosilicato de sodio, $\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}$ [8]. En ambas micas el pico más intenso se corresponde con la reflexión basal del plano (001), y se dan para una posición angular de $2\theta = 7.4^\circ$ y $2\theta = 7.3^\circ$ para la mica 2 y 4, respectivamente. A partir de estos ángulos se han calculado los valores del espaciado basal d que se recogen en la Tabla 7. Para la mica 4 se observa un segundo pico menos intenso en la reflexión basal del plano (001) a $2\theta = 9.0^\circ$, que se corresponde con la fase deshidratada de la mica.

En el caso de la montmorillonita, en la Figura 9(c) se observan reflexiones generales y basales, cuyos índices han sido asignados en la misma figura. Las reflexiones generales, también llamadas bandas hk (ya que $l = 0$), son líneas asimétricas, con forma de diente de sierra, ya que se trata de reflexiones bidimensionales. Estas reflexiones están provocadas por la propia estructura de las láminas de la montmorillonita, y son independientes de las condiciones externas. Por otro lado, las reflexiones basales presentan picos simétricos, y su posición varía con la separación interlaminar. En el difractograma se aprecian dos fases. La primera, al igual que las micas, se corresponde con la fase cristalina de tipo esmectita, en la que los planos han sido identificados con sus índices de Miller. En esta fase, para el plano (001) se distinguen dos picos de diferente intensidad y posición: el primer pico se asocia a impurezas probablemente orgánicas, centrado en $2\theta = 3.9^\circ$, y el segundo a la presencia de

cationes hidratados, mayoritariamente Na^+ , centrado en $2\theta = 7.2^\circ$. La segunda fase se identifica con la letra Q en el diagrama, y se debe a la presencia de cuarzo[22].

El diagrama de la laponita (véase Figura 9(d)) muestra picos más anchos, cuyas posiciones no están bien definidas. Este resultado se debe al tamaño nanométrico de las partículas que conforman la arcilla. Se observa que el pico de la reflexión del plano (001) no está bien definido, por lo que no es posible determinar su posición y, por consiguiente, la distancia laminar entre las placas. Sin embargo, se puede extrapolar que el aparente pico se sitúa en un rango 2θ entre 6.0° y 7.0° , compatible con el resultado obtenido de 6.9° en otros estudios[23].

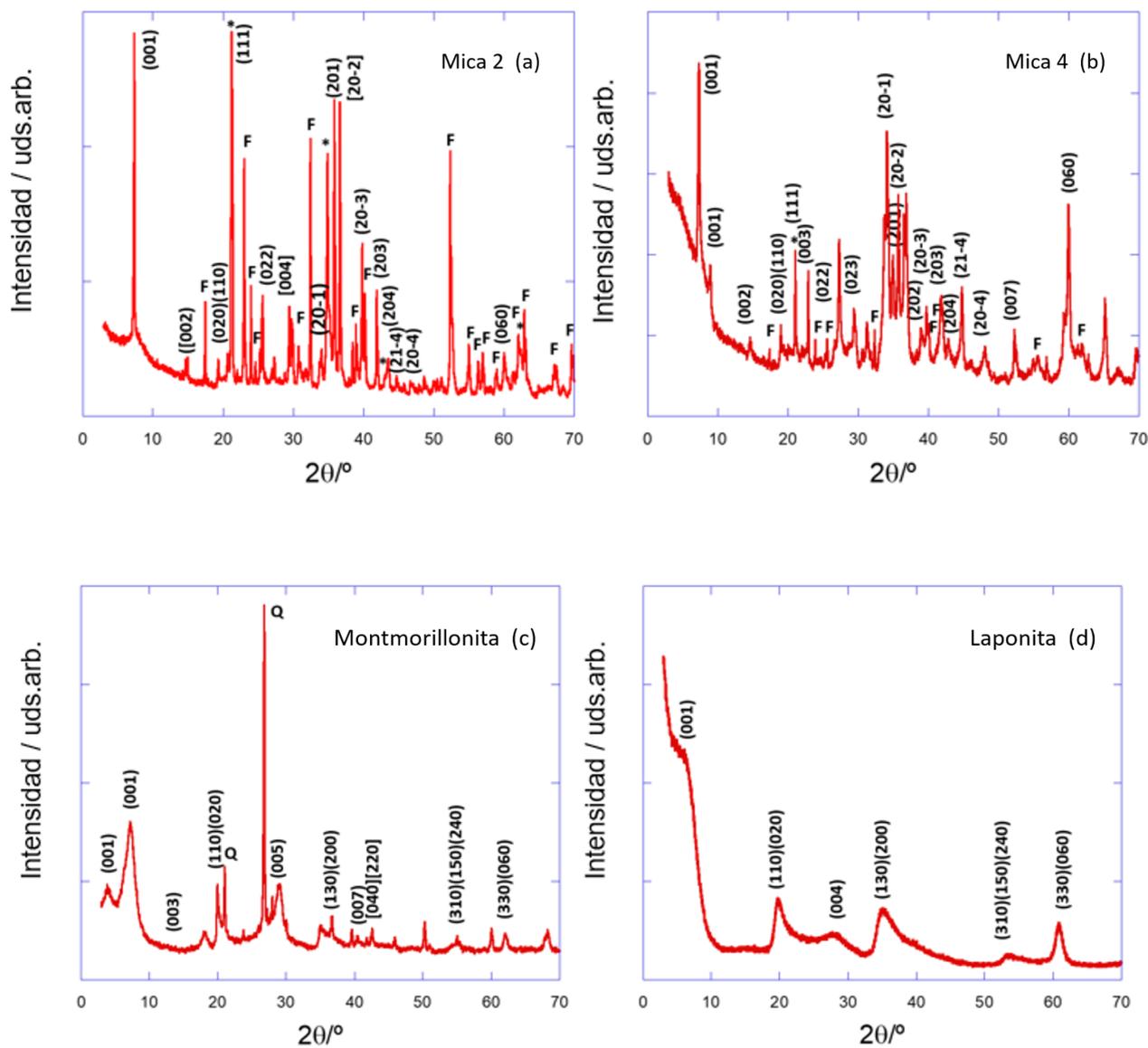


Figura 9: Difractogramas de rayos X de las muestras iniciales con Na^+ en la interlámina: mica 2 (a), mica 4 (b), montmorillonita (c) y laponita (d). Los índices de Miller correspondientes a los planos de reflexión han sido asignados a cada pico [24, 22].

Gracias a la técnica de difracción de rayos X es posible determinar la medida de distintos parámetros que definen la estructura de las arcillas. La Figura 10 muestra un esquema de dichos parámetros, siendo e el grosor de la lámina, d el espacio basal y d_i la distancia interlaminar. El grosor de la lámina se ha tomado de la literatura, considerándose igual para todas las muestras, con un valor de $e = 9.6 \text{ \AA}$ [25]. A partir de la posición del pico (001) de la Figura 9 y utilizando la ley de Bragg (véase sección 2.5.1),

se puede obtener el espacio basal d de las muestras. Conociendo este valor, la distancia interlamina se calcula como $d_i=d-e$.

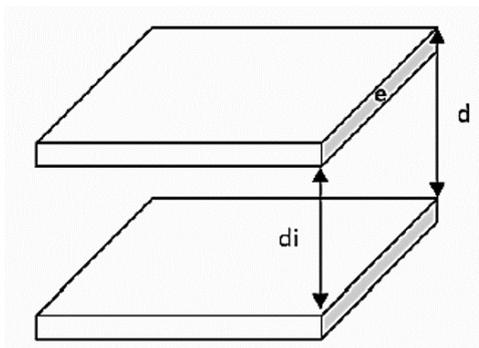


Figura 10: Diagrama representativo de la estructura laminar de las arcillas estudiadas, que incluye el espesor de la lámina e , espacio basal d y distancia interlamina d_i de las arcillas[25].

En la Tabla 7 se recoge la carga de la arcilla por celda unida y la posición 2θ de la reflexión basal del plano (001) para las 4 muestras, a partir de la cual se ha obtenido la distancia basal (d) y la distancia interlamina (d_i).

Arcilla	Carga arcilla/c.u.	$2\theta/^\circ\text{C}$	$d/\text{\AA}$	$d_i/\text{\AA}$
Mica 2	2.0	7.4	12.0	2.4
Mica 4	4.0	7.3	12.1	2.5
Montmorillonita	0.6	7.2	12.3	2.7
Laponita	0.7	6.0-7.0	12.6-14.7	3.0-5.1

Tabla 7: Carga de arcilla por celda unidad, posiciones 2θ del pico (001), distancia basal (d) y distancia interlamina (d_i) para la mica 2, mica 4, montmorillonita y laponita.

La distancia basal de las 4 muestras es de aproximadamente 12 Å, característica de iones monovalentes hidratados presentes en la interlámina[26], y compatible con la existencia de iones Na^+ hidratados en las muestras. En el caso de la montmorillonita, se obtiene un espacio basal adicional relacionado con la presencia de impurezas y que, como consecuencia de la posición del pico a bajos ángulos, implica distancias interlaminares muy amplias con valores cercanos a 23 Å. A partir de los resultados obtenidos, se observa que hay una relación directa entre la carga de la arcilla y la distancia interlamina. Al aumentar la carga, la fuerza electrostática entre el catión presente en la interlámina y las láminas de la arcilla se ve incrementada, disminuyendo así el espacio interlamina. Por ello, la distancia entre láminas es mayor para las esmectitas (montmorillonita y laponita) que para las micas (mica 2 y mica 4).

3.1.2. Termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido y espectrometría de masas

El análisis termogravimétrico permite realizar un estudio de los cambios que sufre el material con la temperatura. Entre ellos, permite identificar las moléculas de agua que rodean al catión y el agua superficial de las muestras, a partir de la pérdida de masa experimentada. De forma paralela, se ha medido el flujo de calor y la señal de seguimiento del agua a partir de las técnicas de calorimetría diferencial de barrido y espectrometría de masas, respectivamente.

Típicamente en filosilicatos, se identifican dos etapas en las que se produce una pérdida de masa: un proceso de deshidratación del catión interlamina y del agua adsorbida en la superficie de la arcilla, por debajo de 200°C, y un proceso de deshidroxilación, con temperaturas superiores a 400 °C. En las Figuras 11 y 12 se representa el análisis termogravimétrico, de calorimetría diferencial de barrido y de espectrometría de masas para las cuatro arcillas de partida, micas y esmectitas, respectivamente: en (a) y (c) se representa la variación de masa en tanto por cien (rojo), y la intensidad de la señal

de seguimiento del agua (azul) en unidades arbitrarias (uds.arb.), en función de la temperatura (T); en (b) y (d) de nuevo la pérdida de masa de las muestras (rojo) junto con la variación de flujo de calor (negro) en mW en función de T . En nuestro caso, la pérdida de grupos hidroxilo se produce en la montmorillonita y la laponita (esmeclitas), pero no en las micas de alta carga, ya que en éstas los grupos OH^- son sustituidos en la red por aniones F^- (véase Figura 2 en la sección 1.1). Las pérdidas de masa son acompañadas por picos en la señal de seguimiento del agua y del flujo de calor.

La Figura 11 muestra el análisis realizado para las micas. En la primera región, por debajo de los 200°C , para la mica 2 (véase Figura 11(a)) se observa una pérdida de masa de aproximadamente 3.2% , y para la mica 4 (véase Figura 11(c)) de aproximadamente 2.5% , asociada al proceso de deshidratación, que se acompaña con un máximo en la señal del agua en para una temperatura de 150°C . En la Figura 11(b) y Figura 11(d), en ambos casos aparece un máximo en el flujo de calor, como respuesta endotérmica al calentamiento. No se observa una nueva pérdida de masa en la región correspondiente al fenómeno de deshidroxilación, por encima de los 400°C , ya que como se ha dicho anteriormente, las micas presentan flúor en lugar de grupos hidroxilo en la red. Por tanto, no se observan máximos en la señal de seguimiento del agua ni picos endotérmicos en el flujo de calor.

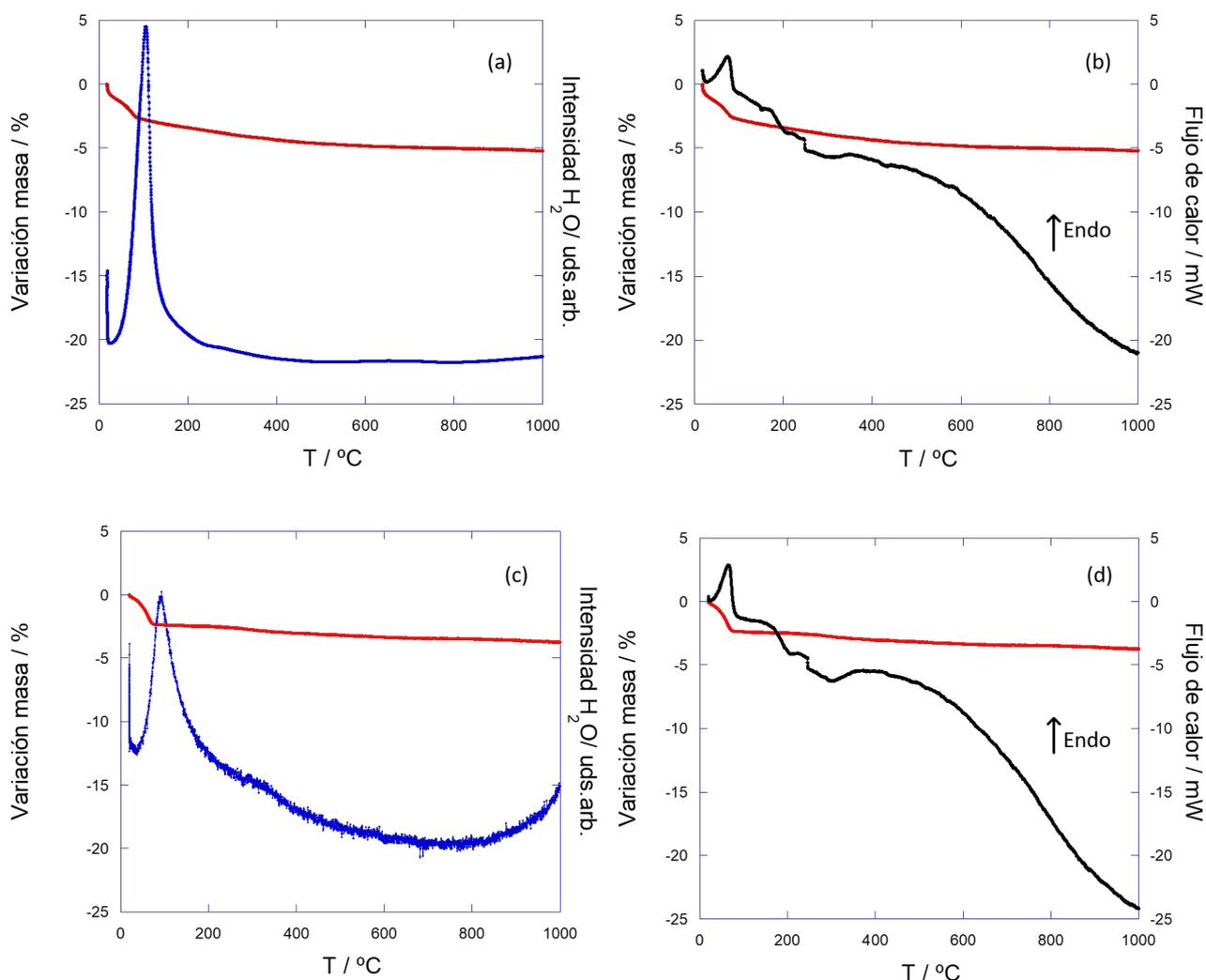


Figura 11: Representación de la variación de masa en % de la mica 2 (a) y mica 4 (c), y de la intensidad de la señal del agua (unidades arbitrarias) en función de la temperatura ($^\circ\text{C}$). Representación de la variación de la masa junto con el flujo de calor (mW) en función de la temperatura, para la mica 2 (b) y mica 4 (d).

La Figura 12 muestra el análisis realizado para las esmeclitas. En la primera etapa, por debajo de los 200°C , la montmorillonita (véase Figura 12(a)) experimenta una pérdida de masa de aproxima-

damente 7.9 %, y la laponita (véase Figura 12(c)) de aproximadamente un 10.5 %, que se asocia al proceso de deshidratación, y acompañado en con un máximo en la señal de seguimiento del agua en torno a 150 °C. En la Figura 12(b) y Figura 12(d), se observa un pico endotérmico a la misma temperatura como respuesta al calentamiento. Por encima de esta temperatura, ambas arcillas se mantienen prácticamente estables, sin experimentar cambios pronunciados en la curva del análisis termogravimétrico. Sin embargo, en la segunda etapa existen diferencias entre las dos muestras. En el caso de la montmorillonita, se observa una pérdida de masa de aproximadamente 2.5 % en el rango de temperatura 620-730 °C, debida al proceso de deshidroxilación. Este fenómeno se ve de nuevo acompañado por un máximo en la señal del agua y un pico endotérmico en el flujo de calor en dicho rango de temperatura. En el caso de la laponita, ésta experimenta una pérdida de masa menor que la montmorillonita, de aproximadamente 2.0 %, ya que en la red de laponita los grupos OH se combinan con átomos de F. Además, esta pérdida se produce a una temperatura superior, en el rango de 700 a 770°C. Inmediatamente después del pico endotérmico asociado a deshidroxilación, aparece un pico exotérmico muy marcado, correspondiente a una rápida recrystalización de los productos. Se produce así una gran cantidad de calor, transitando la laponita en fase enstatita ortorrómbica a una fase cristobalita[27].

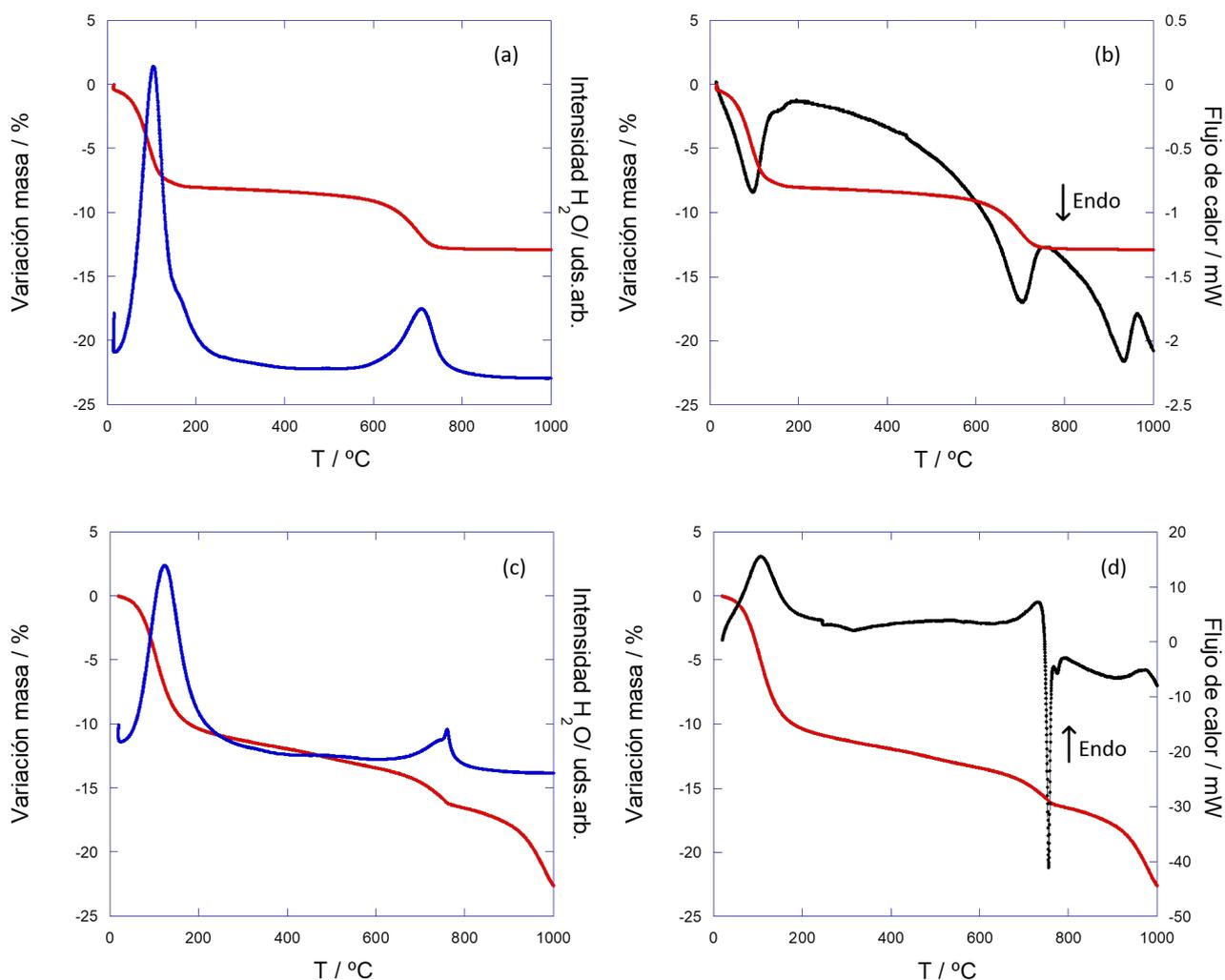


Figura 12: Representación de la variación de masa en % de la montmorillonita (a) y la laponita (c), y de la intensidad de la señal del agua (unidades arbitrarias) en función de la temperatura (°C). Representación de la variación de la masa junto con el flujo de calor (mW) en función de la temperatura, para la montmorillonita (b) y la laponita (d).

Se recogen en la Tabla 8 los valores de la carga de la arcilla por celda unidad y la pérdida de masa para cada muestra debida a procesos de deshidratación (en el rango de temperatura 50-200°C) y deshidroxilación (en el rango de temperatura 500-800°C), obtenidos a partir de las Figuras 11 y 12. Se muestra también el número de moléculas de agua por celda unidad y por catión Na^+ . El procedimiento utilizado para calcular las moléculas de agua por celda unidad es el siguiente: considerando 100 gramos de partida, la pérdida de masa por deshidratación se divide entre el peso molecular del agua (18 g/mol), y el tanto por ciento restante, entre el peso molecular de la arcilla. Con el cociente de estos dos valores se obtiene el número de moléculas de agua por celda unidad. Si además el resultado obtenido se divide entre la carga del catión por celda unidad, se obtiene el número de moléculas de agua por catión interlaminaar.

Muestra	Carga/c.u.	Pérdida de masa/% (50-200°C)	Pérdida de masa/% (500-800°C)	Moléculas $\text{H}_2\text{O}/\text{cu}$	Moléculas $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}^+$
Mica 2	2.0	3.2	-	1.5	0.7
Mica 4	4.0	2.5	-	1.2	0.3
Montmorillonita	0.6	7.9	2.5	3.6	5.8
Laponita	0.7	10.5	2.0	4.9	7.1

Tabla 8: Carga de arcilla por celda unidad, pérdida de masa en % correspondiente a deshidratación (50-200°C) y a deshidroxilación (500-800°C), moléculas de agua por celda unidad y por catión de las 4 muestras de partida. No se observa pérdida de masa por deshidroxilación para el caso de las micas.

A partir de los datos se puede comprobar que existe una relación entre el grado de hidratación y la carga de la arcilla. Se observa que las micas de alta carga tienen menor número de moléculas de agua por celda unidad que las esmectitas, ya que la atracción electrostática entre las láminas y el catión es mayor y, por tanto, hay menor espacio posible que pueda ser ocupado por las moléculas de agua. Como la carga de la mica 4 es mayor que la mica 2, el número de moléculas de H_2O por celda unidad y por catión es menor. En cuanto a las esmectitas, la carga de la laponita es mayor que la montmorillonita, y sin embargo, el número de moléculas de agua promedio por celda unidad es mayor, al contrario que ocurría con las micas. Esto puede ser debido al tamaño nanométrico de la laponita, que le confiere una superficie específica mayor (como veremos posteriormente en este trabajo), y por tanto, la capacidad de adsorber mayor cantidad de agua, ya que ésta puede haber sido adsorbida en las láminas en forma de agua superficial, además de en el espacio interlaminaar.

Se han descrito diferentes configuraciones en las que los cationes que compensan la carga laminaar de las arcillas se sitúan en el espacio interlaminaar, según su tamaño, carga, capacidad de hidratación e interacción con la estructura del aluminosilicato. La Figura 13 muestra las tres posibles diposiciones del catión [28]:

1. Configuración en forma de ión difuso: el catión se localiza en la superficie de la arcilla sin interactuar con la red.
2. Configuración en forma de complejo de esfera externa: el catión interlaminaar se encuentra hidratado sobre la superficie del silicato en la interlámina. Se origina una pequeña distorsión de la esfera producida por la interacción con la red.
3. Configuración en forma de complejo de esfera interna: el catión interlaminaar se sitúa en el interior del hueco pseudohexagonal formado por la capa tetraédrica. En general, los cationes en esta conformación no se rodean de un número suficiente de moléculas de agua, debido a su baja energía de hidratación o a la fuerte atracción entre las láminas de la arcilla. Por tanto, completan la esfera de coordinación con oxígenos de la red.

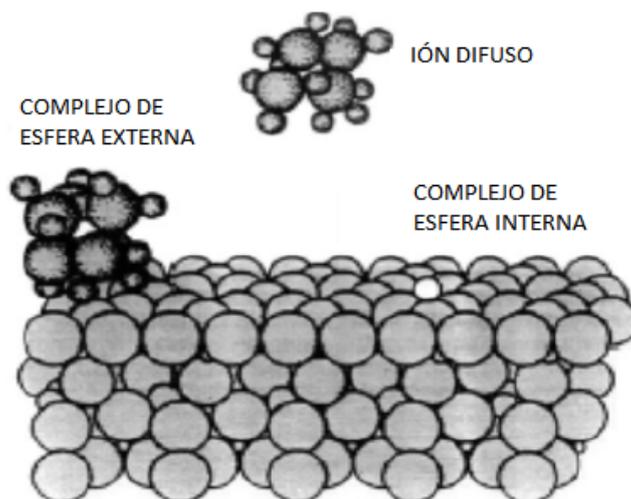


Figura 13: Posibles configuraciones de los cationes en el espacio interlaminaar[28].

La capacidad de hidratación de los cationes en disolución viene determinada por el factor electrostático, que es un parámetro característico del catión y se define como el cociente entre la carga y el radio iónico (de Pauling), q/r . Para el Na^+ este parámetro tiene un valor de 1.05 ($r = 0.95 \text{ \AA}$). En el caso de las arcillas estudiadas, las dos únicas configuraciones posibles del catión son en forma de complejo de esfera externa o interna. Los cationes Na^+ tienden a formar una esfera de solvatación en disolución formada aproximadamente por 6 moléculas de agua. Como se ha dicho anteriormente, además de la energía de hidratación, la configuración que adopta el catión depende del origen de dicha carga. En el caso de las esmectitas, en las que el déficit de carga se encuentra en la capa octaédrica y la carga está deslocalizada por la red, los cationes sodio adoptarán una disposición en forma de complejo de esfera externa, ya que existe menor atracción electrostática entre las láminas y el catión. Esta hipótesis concuerda con el resultado obtenido de 6 y 7 moléculas de agua por catión para la montmorillonita y la laponita, respectivamente (véase Tabla 8). En las micas de alta carga, el déficit de carga es mayor que en las esmectitas, y además se encuentra localizado en la capa tetraédrica, lo que conduce al catión sodio a adoptar una configuración en forma de esfera interna. Como el número de moléculas de agua por catión en las micas (0.7 y 0.3 para la mica 2 y mica 4, respectivamente) no es suficiente para completar la esfera de coordinación, completan ésta con oxígenos de la red.

Los resultados obtenidos en esta sección son compatibles con los obtenidos con difracción de rayos X. La incorporación de agua en el espacio interlaminaar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar a un hinchamiento. Al estar las esmectitas más hidratadas que las micas, las distancias basales que presentan son mayores.

3.1.3. Espectroscopía Raman

La técnica de espectroscopía Raman permite identificar los modos vibracionales asociados a los grupos presentes en las muestras mediante la posición de los picos en el espectro. El espectro Raman se puede dividir en tres regiones atendiendo al número de onda: la región de bajo número de onda ($50\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$), la región de alto número de onda ($300\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$) y la región de los grupos hidroxilo ($3500\text{-}3750 \text{ cm}^{-1}$)[29]. En las figuras que se presentan en esta sección se ha representado el espectro Raman de las muestras estudiadas, como la intensidad (unidades arbitrarias) en función del número de onda (cm^{-1}) en las dos primeras regiones del espectro.

La Figura 14 muestra el espectro Raman de las dos micas de alta carga. Se observa un comportamiento similar, salvo en la región de bajo número de onda. Los picos por debajo de 230 cm^{-1} se asignan a vibraciones internas del octaedro MO_6 . En ambas micas se aprecia un pico poco intenso en torno a 90 cm^{-1} [29]. Este pico puede ser intenso tanto en micas dioctaédricas como trioctaédricas,

pero usualmente se encuentra enmascarado debido al ruido y la línea de excitación del espectro, de ahí su baja intensidad. Además, el número de onda de esta banda varía según la composición química de la muestra. En el caso de las micas estudiadas, se encuentra en la misma posición, ya que tienen una composición similar.

En la región de alto número de onda aparecen varios picos con distintas intensidades, algunos muy poco apreciables. Se aprecia un pequeño pico en la posición $\approx 330 \text{ cm}^{-1}$ y otro más notable a $\approx 540 \text{ cm}^{-1}$, característicos de micas trioctaédricas que contienen Na^+ . El pico más intenso se localiza en $\approx 415 \text{ cm}^{-1}$ y se debe al solapamiento de la oscilación de los grupos Si-O-Si con la vibración del agua de hidratación del catión[29]. Las bandas a $\approx 640 \text{ cm}^{-1}$ y $\approx 680 \text{ cm}^{-1}$ se asocian a vibraciones Si-O-Al y Si-O-Si, respectivamente. La intensidad de la banda en torno a 640 cm^{-1} aumenta conforme aumenta la cantidad de aluminio. Se observa que esta banda presenta un hombro en el caso de la mica 4, debido a que presenta mayor proporción de aluminio en la capa tetraédrica que la mica 2[29].

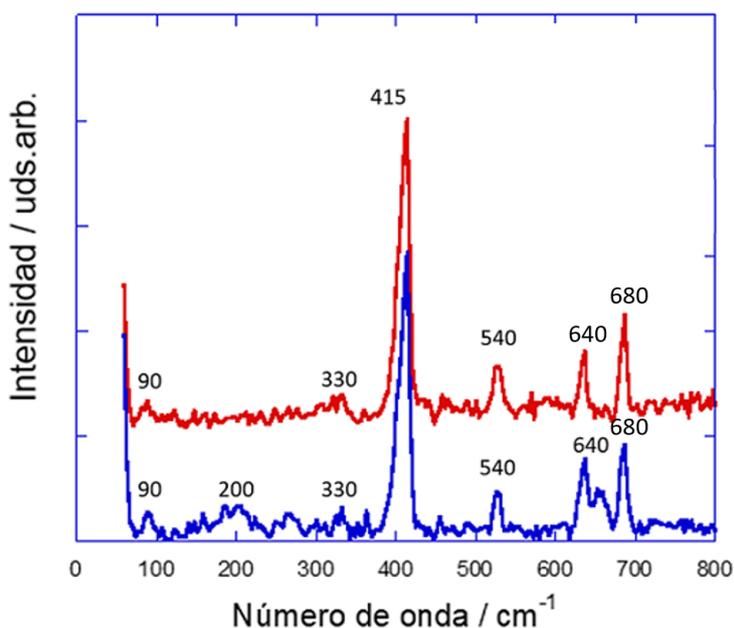


Figura 14: Espectros Raman de la mica 2 (rojo) y la mica 4 (azul).

En la Figura 15(a) se muestra el espectro Raman de la montmorillonita. Los picos son menos pronunciados que para la laponita (Figura 15(b)), ya que las vibraciones que presenta son menos intensas. Hay tres bandas bien diferenciadas en torno a 100 cm^{-1} , 200 cm^{-1} y 700 cm^{-1} . La primera banda es atribuida a vibraciones de los cationes de la interlámina. La segunda banda se atribuye al modo vibracional de la unidad AlO_6 . Esta banda es la más intensa, lo que sugiere que se trata de un modo de alta simetría. La posición de esta vibración no se ve alterada por la carga laminar de la arcilla ni influenciada por el catión. Se observa un pequeño hombro en $\approx 175 \text{ cm}^{-1}$, que se atribuye a vibraciones internas del octaedro AlO_6 . La posición de la banda varía considerablemente en función del tipo de montmorillonita, ya que depende de la polarizabilidad del catión y/o de la presencia o ausencia de moléculas de agua. La tercera banda es debida a modos vibracionales Si-O-Si del tetraedro SiO_4 . Esta banda suele encontrarse entre los 600 y 800 cm^{-1} para todas las arcillas[31].

En el espectro Raman de la laponita (Figura (15(b))) las dos bandas más intensas se sitúan en torno a 1120 cm^{-1} y 684 cm^{-1} , y se corresponden con el modo antisimétrico y simétrico SiO para otros minerales de la arcilla. La banda en torno a 357 cm^{-1} suele estar presente en el espectro Raman de arcillas minerales trioctaédricas, y se debe al modo vibracional de la pareja $\text{O}_m\text{-Mg-O}_m$ y Mg-O (O_m es oxígeno tetracoordinado, unido a 1 át de H y 3 de Mg). Las bandas en torno a 181 y 104 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de los grupos $(\text{Mg,Li})\text{O}_6$ [30].

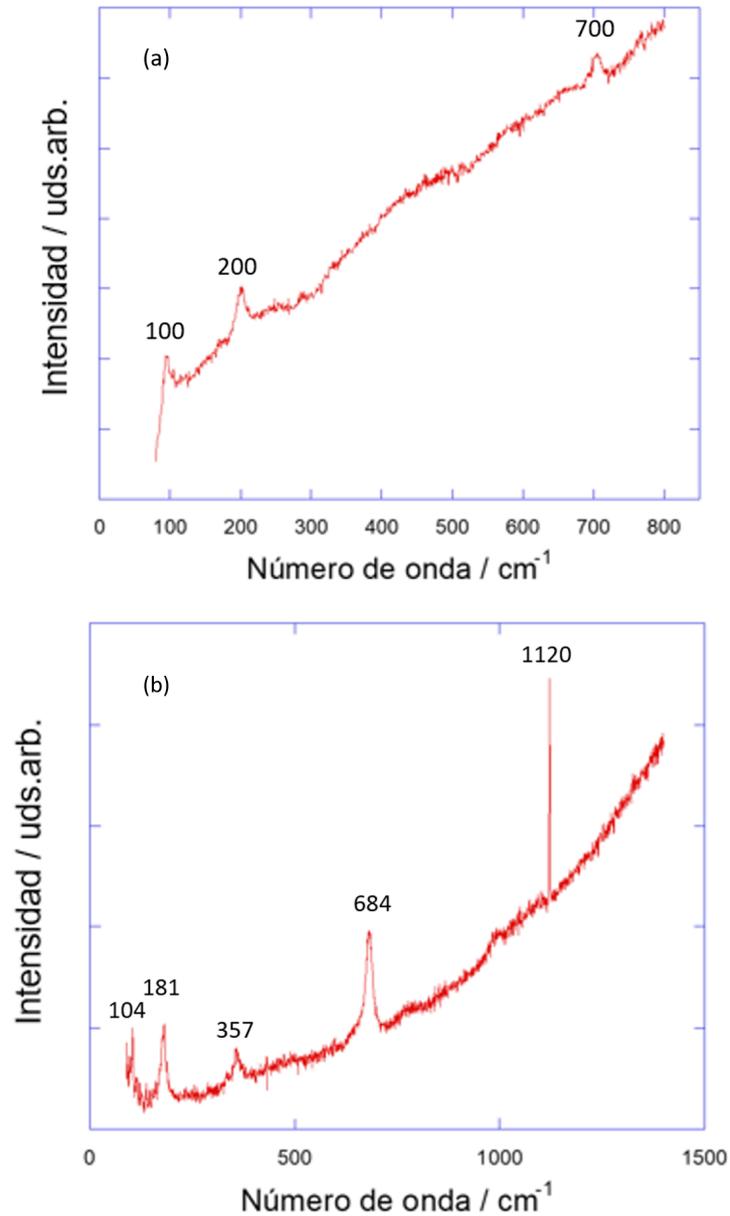


Figura 15: Espectros Raman de la montmorillonita de Wyoming (a) y de la laponita (b).

A partir de los espectros Raman de las muestras ha sido posible caracterizar estructuralmente las 4 arcillas con Na^+ en la interlámina. En el caso de las micas de alta carga, los espectros son muy similares ya que su estructura se diferencia únicamente en la proporción de aluminio presente en la capa tetraédrica. Por ello, el hombro que aparece en la banda situada a 640 cm^{-1} para la mica 4, es lo que nos permite distinguir e identificar las dos micas.

3.2. Arcillas intercambiadas con Mn^{2+}

En esta sección se analiza el intercambio de las 4 arcillas, con Na^+ en la interlámina, con un catión inorgánico modelo, el Mn^{2+} , típicamente utilizado en fertilizantes catiónicos. Para comprobar si se ha producido el intercambio catiónico se ha utilizado la técnica de difracción de rayos X. Para determinar el grado de hidratación y la disposición que adopta el catión en el espacio interlamina, se han utilizado las técnicas de termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido y espectrometría de masas.

3.2.1. Difracción de rayos X

En esta sección se hace un análisis comparativo de los difractogramas de rayos X de las muestras de partida con Na^+ en la interlámina (rojo) y de las muestras intercambiadas con Mn^{2+} (azul). El desplazamiento de la posición del pico (001) es indicativo de que se ha producido el intercambio catiónico en la interlámina. En las Figuras 16 y 17, se representa el diagrama de rayos X para las micas y esmectitas, respectivamente: en (a) y (c) el difractograma de las muestras de partida y de las intercambiadas con Mn^{2+} , barriendo ángulos 2θ desde 3° a 70° ; en (b) y (d) se representa la intensidad normalizada de la reflexión basal del plano (001).

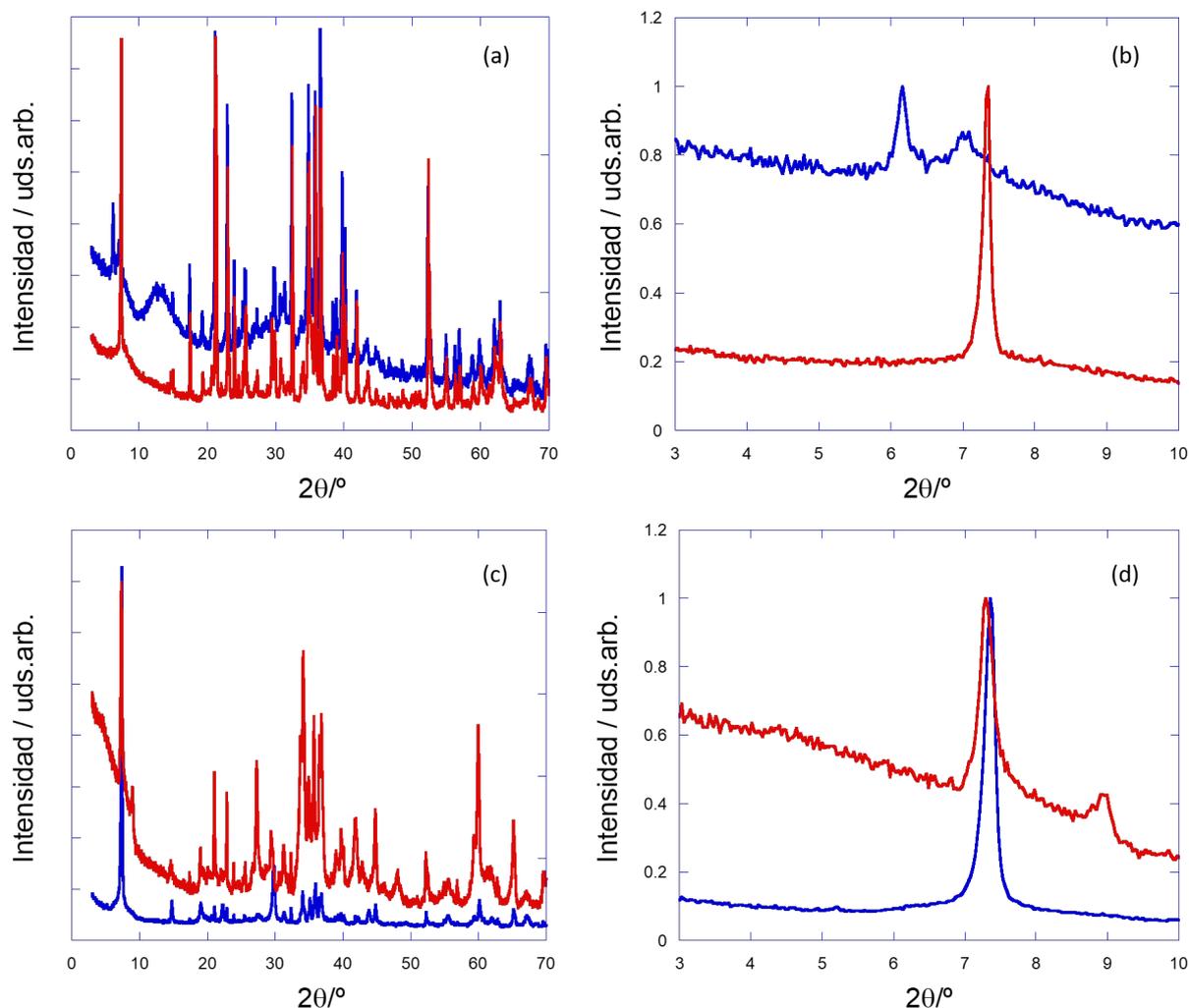


Figura 16: Difractogramas de rayos X de la mica 2 (a) y la mica 4 (c) con Na^+ en la interlámina (rojo), e intercambiadas con Mn^{2+} (azul). Intensidad normalizada (unidades arbitrarias) de la reflexión del plano basal (001) de la mica 2 (b) y la mica 4 (d).

En la Figura 16 se muestra el estudio realizado para las micas. Para la mica 2, en la Figura 16(b) se observa que tras el proceso de intercambio aparecen dos picos a bajo ángulo, el primero a $2\theta = 6.2^\circ$ y el segundo a $2\theta = 7.1^\circ$, correspondientes a diferentes estados de hidratación del catión Mn^{2+} . Se produce un desplazamiento de la reflexión basal hacia ángulos más bajos, lo que es indicativo de que el intercambio catiónico se ha producido, originando además un aumento en la distancia basal. La distancia basal obtenida a partir del primer pico es de 12.4 \AA , y la correspondiente al segundo pico de 14.3 \AA , esta última correspondiente con el valor asociado a cationes divalentes hidratados en la interlámina[32]. En el caso de la mica 4 (Figura 16(d)), no se observa un desplazamiento de la reflexión basal (001) hacia ángulos más bajos, por lo que no se puede afirmar que el intercambio se haya producido. Sin embargo, se observa que el pico centrado en $2\theta = 9.0^\circ$, correspondiente a la fase

deshidratada, ha desaparecido, encontrándose la mica únicamente en fase hidratada. En otros estudios se ha comprobado que la mica 4 con Na^+ en la interlámina tiene poca selectividad en el intercambio catiónico con el Mn^{2+} , por debajo de metales pesados como el Zn^{2+} y el Ni^{2+} [32].

En la Figura 17 se muestra el estudio realizado para las esmectitas. Para la montmorillonita, en la Figura 17(b) se observa que el máximo centrado en $2\theta = 3.9^\circ$ de la montmorillonita con Na^+ en la interlámina, causado probablemente por impurezas orgánicas (como se dijo anteriormente), ha desaparecido. Además, se ha producido un desplazamiento de la reflexión basal hacia ángulos más bajos. Estos dos hechos confirman que en la interlámina se ha producido el intercambio catiónico. El pico se desplaza desde la posición $2\theta = 7.2^\circ$ hasta $2\theta = 5.9^\circ$, provocando un aumento en la distancia basal desde 12.3 \AA hasta 14.8 \AA , al igual que ocurre para la mica 2. En el caso de la laponita, para las dos muestras se observan picos anchos y poco definidos (véase Figura 17(c)), debido al tamaño nanométrico de las partículas. En la Figura 17(d) se puede suponer que el "pico" (001) se ha desplazado hacia ángulos menores, por el hecho de que se trata de una esmectita de carga y CIC similar a la montmorillonita, aumentando así su distancia basal, pero no puede afirmarse con rigor.

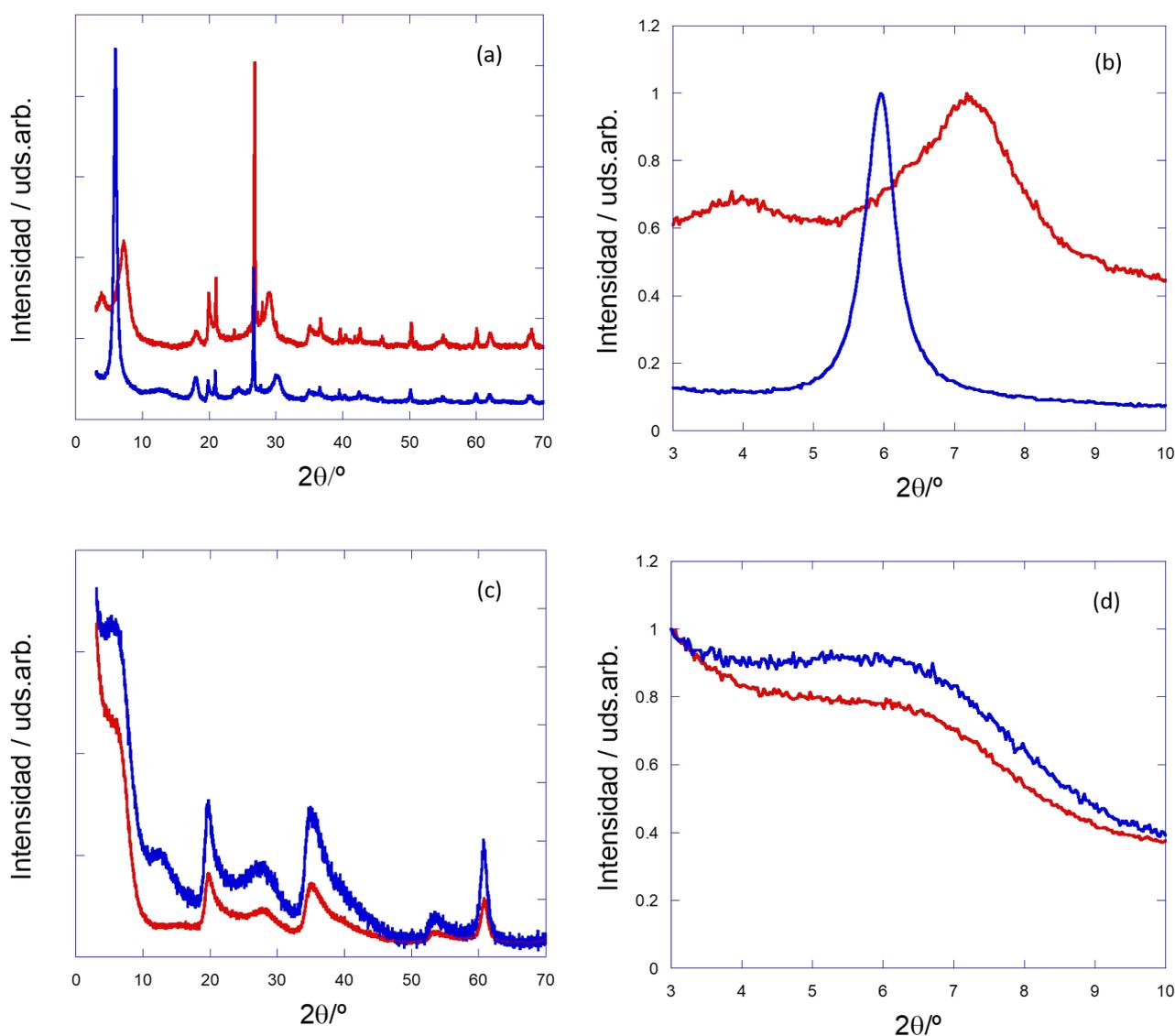


Figura 17: Difractogramas de rayos X de la montmorillonita (a) y la laponita (c) con Na^+ en la interlámina (rojo), e intercambiadas con Mn^{2+} (azul). Intensidad normalizada (unidades arbitrarias) de la reflexión del plano basal (001) de las muestras de montmorillonita (b) y la laponita (d).

En el caso de la mica 2 y la montmorillonita, el desplazamiento del pico (001) hacia ángulos menores demuestra que se ha realizado el intercambio catiónico. En el caso de la laponita, como se ha dicho anteriormente, se puede suponer que el intercambio también se ha realizado, por el hecho de tener carga y CIC similar a la montmorillonita. Se esperaría tener así una distancia basal característica de iones divalentes, en torno a 14 Å, al igual que las dos muestras intercambiadas, y compatible con la presencia del catión Mn^{2+} en la interlámina[32]. El desplazamiento de la reflexión basal hacia ángulos menores implica un aumento de la distancia basal. Como se ha dicho anteriormente, la capacidad de hidratación de los cationes en disolución es función del factor electrostático. El valor de este parámetro para el Na^+ es de 1.05 ($r = 0.95$ Å), mientras que para el Mn^{2+} es de 2.44 ($r = 0.82$ Å), es decir, 2.3 veces mayor, y por tanto, mayor es su capacidad de hidratación. Por ello, las muestras en las que se ha producido el intercambio han aumentado su distancia basal desde 12 hasta 14 Å. Al ser la energía de hidratación mayor, se espera que las muestras intercambiadas con Mn^{2+} tengan un mayor grado de hidratación, como se comprobará en la siguiente sección.

El estudio anterior se ha realizado con una cantidad de muestra de miligramos. Como uno de los objetivos del proyecto es la liberación del Mn^{2+} en fertilizantes de tipo catiónico, que sirva como nutriente para las plantas, se ha de comprobar que el intercambio se produce también a mayor escala para poder realizar posteriores experimentos, en los que se necesita una mayor cantidad de masa de arcilla. Por ello, se ha hecho además un análisis de rayos X a escala de gramos. En este caso, para realizar el proceso de intercambio con Mn^{2+} , para la montmorillonita de partida se utilizó de nuevo nitrato de manganeso (II), y para la laponita, además de este mismo inorgánico, se utilizó cloruro de manganeso (II). La Figura 18 muestra los difractogramas de las 5 muestras estudiadas. En la Figura 18(a), en el que se muestra el difractograma de las muestras de montmorillonita, se observa un claro desplazamiento del pico (001) hacia ángulos menores, indicativo de que se ha producido el intercambio catiónico en la interlámina. En la Figura 18(b) se muestran los diagramas de rayos X de las tres muestras de laponita. Como ocurría a escala de miligramos, la reflexión del plano (001) no está bien definida, pero se puede suponer que se comporta de la misma forma que la montmorillonita, produciéndose así el intercambio catiónico.

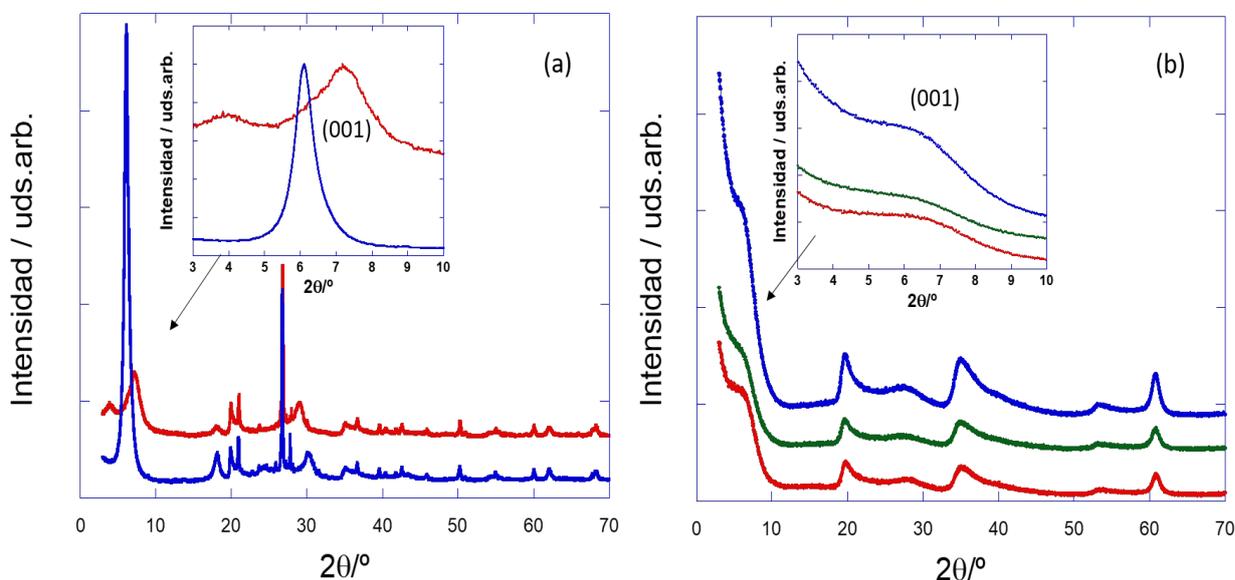


Figura 18: (a) Difractogramas de rayos X de la montmorillonita (a) y la laponita (b), con Na^+ en la interlámina (rojo), y la intercambiada con Mn^{2+} (azul). En la propia figura se ha insertado la reflexión del plano basal (001) normalizada.

3.2.2. Termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido y espectrometría de masas

En las Figuras 19 y 20 se representa el análisis termogravimétrico, de calorimetría diferencial de barrido y de espectrometría de masas para las cuatro arcillas intercambiadas con Mn^{2+} , micas y esmectitas, respectivamente: en (a) y (c) se representa la variación de masa en tanto por cien (rojo), y la intensidad de la señal de seguimiento del agua (azul) en unidades arbitrarias (uds.arb.) en función de la temperatura (T); en (b) y (d) de nuevo la pérdida de masa de las muestras (rojo) junto con la variación de flujo de calor (negro) en mW en función de T .

En la Figura 19(a) se observa una pérdida de masa inicial para la mica 2, hasta los 200 °C, de aproximadamente 2.9 %, que se asocia al fenómeno de deshidratación de la arcilla. Esta pérdida se acompaña con un máximo en la señal de seguimiento del agua a dicha temperatura. En la Figura 19(b) se observa un pico endotérmico como respuesta al calentamiento. A partir de esta temperatura, la masa se mantiene prácticamente constante, ya que la muestra no experimenta deshidroxilación por el hecho de tener en la red átomos de flúor en lugar de grupos hidroxilo. Para la mica 4, se observa una primera pérdida de masa debida a deshidratación, hasta los 200 °C, de aproximadamente 5.5 %, de nuevo acompañada con un máximo en la señal de seguimiento del agua (véase Figura 19(c)). La masa de la arcilla se mantiene constante al aumentar la temperatura. En la curva de seguimiento del agua se observa además que hay un pequeño máximo en torno a los 500 °C, que puede ser debido a la posible formación de $\text{Mn}(\text{OH})_2$. En la curva del flujo de calor (véase Figura 19(d)) se observa un pico endotérmico, anterior a 200°C, al igual que en la mica 2. Tampoco se observa el proceso de deshidroxilación.

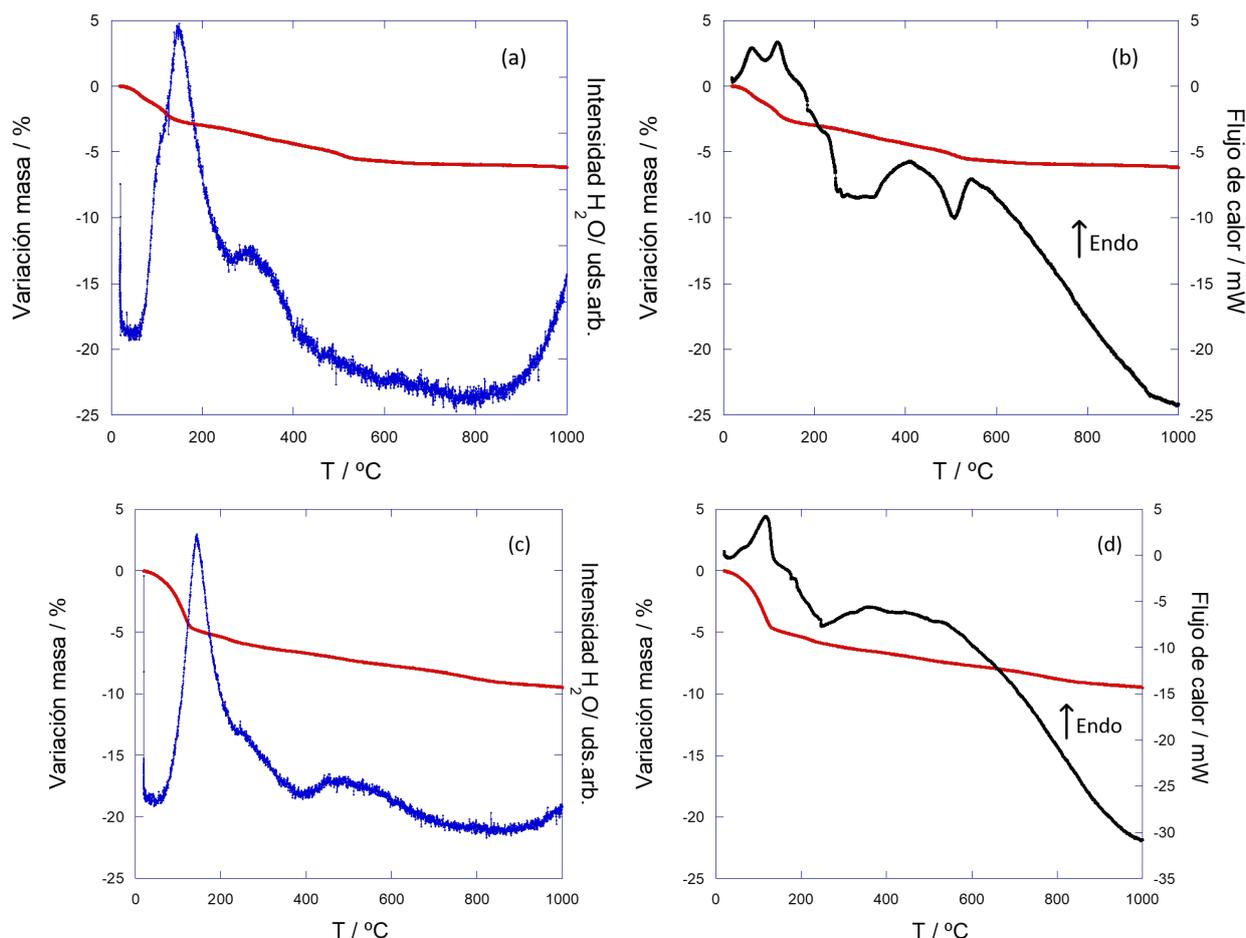


Figura 19: Representación de la variación de masa en % de la mica 2 (a) y mica 4 (c) intercambiadas con Mn^{2+} , y de la intensidad de la señal del agua (unidades arbitrarias) en función de la temperatura (°C). Representación de la variación de la masa junto con el flujo de calor (mW) en función de la temperatura, para la mica 2 (b) y mica 4 (d) intercambiadas con Mn^{2+} .

La Figura 20 muestra el análisis realizado para las esmectitas. En la primera región, por debajo de los 200 °C, se observa que la montmorillonita (Figura 20(a)) experimenta una pérdida de masa de aproximadamente 13.0 %, y la laponita (Figura 20(c)) una pérdida de masa de aproximadamente un 15.0 %, asociada al proceso de deshidratación, que se acompaña en con un máximo en la señal de seguimiento del agua en torno a 150 °C. En la Figura 20(b) y Figura 20(d), se observa un pico endotérmico a la misma temperatura como respuesta al calentamiento. Por encima de esta temperatura, ambas arcillas se mantienen prácticamente estables hasta llegar a la segunda etapa. En esta etapa existen diferencias entre las dos muestras. En el caso de la montmorillonita, se observa una pérdida de masa de aproximadamente 2.2 % en el rango de temperatura 680-750 °C, debida al proceso de deshidroxilación. Este fenómeno se ve de nuevo acompañado en por un máximo en la señal del agua y un pico endotérmico en el flujo de calor en dicho rango de temperatura. En el caso de la laponita, ésta experimenta una pérdida de masa menor que la montmorillonita, de aproximadamente 2.0 %, ya que como se dijo anteriormente, la laponita está parcialmente fluorada. Además, esta pérdida se produce a una temperatura superior, alrededor de los 800°C. Inmediatamente después del pico endotérmico asociado a deshidroxilación, aparece un pico exotérmico muy marcado, correspondiente a un desprendimiento de una gran cantidad de calor debido a la transición de fase enstatita ortorrómbica a una fase cristobalita[27], al igual que ocurría con la muestra con Na⁺ en la interlámina.

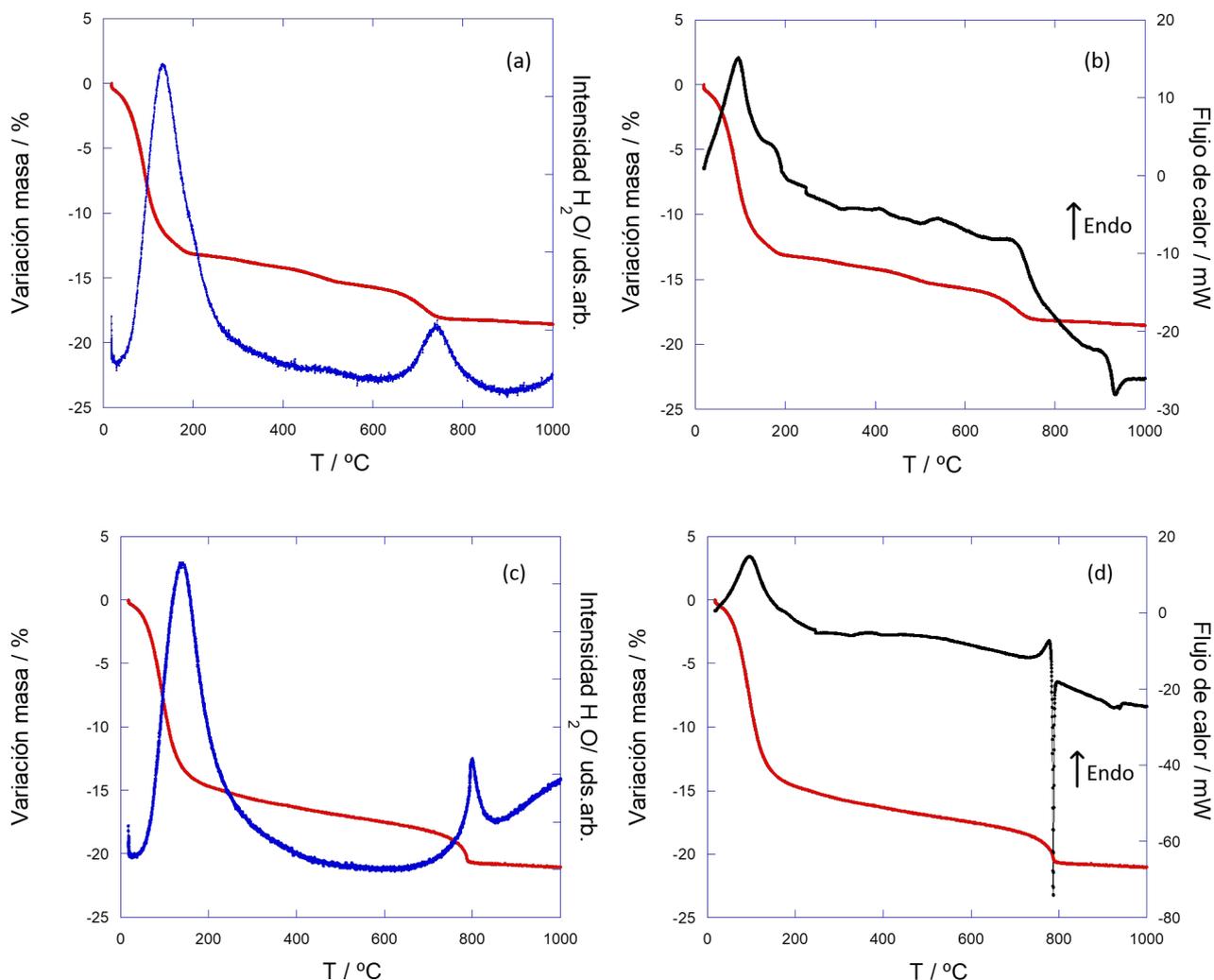


Figura 20: Representación de la variación de masa en % de la montmorillonita (a) y la laponita (c) intercambiadas con Mn²⁺, y de la intensidad de la señal del agua (unidades arbitrarias) en función de la temperatura (°C). Representación de la variación de la masa junto con el flujo de calor (mW) en función de la temperatura, para la montmorillonita (b) y la laponita (d) intercambiadas con Mn²⁺.

Se recogen en la Tabla 9 los valores de la carga de la arcilla por celda unidad y la pérdida de masa para cada muestra debida a procesos de deshidratación (en el rango de temperatura 50-200°C) y deshidroxilación (en el rango de temperatura 500-800°C), obtenidos a partir de las Figuras 19 y 20. Se muestra también el número de moléculas de agua por celda unidad y por catión Mn^{2+} . El proceso utilizado para calcular las moléculas de agua por celda unidad y por catión es el mismo que el descrito para las muestras de partida en la sección 3.1.2.

Muestra	Carga/c.u.	Pérdida de masa/% (50-200°C)	Pérdida de masa/% (500-800°C)	Moléculas $H_2O/c.u.$	Moléculas H_2O/Mn^{2+}
Mica 2	2.0	2.9	-	1.4	1.4
Mica 4	4.0	5.2	-	2.7	-
Montmorillonita	0.6	13.0	2.2	6.2	20.4
Laponita	0.7	15.0	2.0	7.5	21.5

Tabla 9: Carga de arcilla por celda unidad, pérdida de masa en % asociada a deshidratación (50-200°C) y a deshidroxilación (500-800°C), moléculas de agua por celda unidad y por catión de las 4 muestras. Las micas no experimentan pérdida de masa por deshidroxilación. El intercambio catiónico no se ha producido para la mica 4.

A la vista de los resultados recogidos en las Tablas 8 (sección 3.1.2) y 9, se comprueba que el grado de hidratación de las muestras intercambiadas con Mn^{2+} es mayor que para las muestras con Na^+ en la interlámina, como era de esperar, ya que la capacidad de hidratación del Mn^{2+} es mayor. Éste se rodea de un mayor número de moléculas de agua, produciendo un hinchamiento y, por tanto, un aumento de la distancia basal.

De nuevo, las dos configuraciones posibles que puede adoptar el catión Mn^{2+} en el espacio interlaminar es en forma de complejo esfera externa o interna. Para la mica 2, el número de moléculas de agua no es suficiente para conformar la esfera de coordinación, y el catión adopta una configuración en complejo de esfera interna, al igual que ocurría para las muestras con Na^+ en la interlámina. El catión se sitúa en el interior de los huecos hexagonales de la capa tetraédrica, completando su esfera coordinándose con oxígenos de la red. En el caso de la montmorillonita y la laponita, el número de moléculas de agua obtenido por catión es muy elevado. Por tanto, se plantea la hipótesis de que las moléculas de agua restantes, una vez formada su primera esfera de coordinación (en forma de complejo de esfera externa), se sitúan en las láminas de la arcilla en forma de agua superficial. Para la mica 4, como se ha visto en la sección anterior, no se ha producido el intercambio catiónico.

3.3. Intercambio con CTA^+

En esta sección se analiza el intercambio de la montmorillonita y laponita, con Na^+ en la interlámina, con un catión orgánico, el CTA^+ . En primer lugar, para comprobar si se ha producido el intercambio en la interlámina y para conocer la configuración que adopta el catión, se ha utilizado la técnica de difracción de rayos X. En segundo lugar, para conocer la cantidad de masa de orgánico incorporada en las arcillas se han utilizado las técnicas de termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido y espectrometría de masas. Finalmente, para determinar la superficie específica de las dos muestras de partida y de la laponita intercambiada, se ha utilizado la técnica de isotermas de adsorción. En esta parte del proyecto sólo se han estudiado la laponita y la montmorillonita, ya que el objetivo es la funcionalización de las arcillas con un catión orgánico que sirva como base para desarrollar fertilizantes de tipo aniónico. Se han seleccionado estas dos arcillas, la laponita, debido a que el tamaño nanométrico de sus partículas le confiere una gran superficie específica aumentando la capacidad de adsorción, y la montmorillonita, ya que es una esmectita natural barata y de fácil obtención, y además sirve como modelo de arcilla con partículas de tamaño micrométrico.

3.3.1. Difracción de Rayos X

Al igual que las muestras intercambiadas con manganeso, se ha realizado un estudio de difracción de rayos X de la laponita y montmorillonita intercambiada con el CTABr, para determinar la configuración del material orgánico en el espacio interlaminar.

La Figura 21 muestra un diagrama representativo del catión CTA^+ . Éste se compone por una cadena de 16 carbonos saturados con hidrógenos, y por una "cabeza" polar, con carga positiva, formada por tres grupos metilo y un átomo de nitrógeno. La cola tiene carácter hidrófobo y la cabeza carácter hidrófilo.

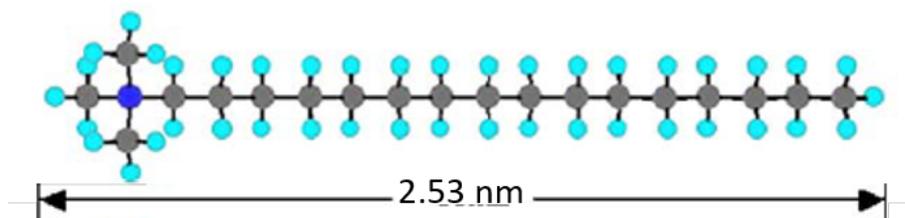


Figura 21: Diagrama de la estructura del catión CTA^+ . Los átomos en cian representan el hidrógeno (H), en gris el carbono (C) y en azul oscuro el nitrógeno (N)[34].

Las cadenas alifáticas pueden adoptar distintas configuraciones geométricas dentro del espacio interlaminar. El comportamiento y propiedades de las organo-arcillas dependen de la estructura y el entorno molecular de la interlámina orgánica. La densidad de empaquetamiento, la temperatura y la longitud de la cadena son factores que influyen en la forma de colocación de las cadenas. Éstas pueden disponerse de forma paralela a las láminas o con un cierto ángulo de inclinación, separándose de la superficie laminar. En la Figura 22 se muestran los 4 tipos de estructuras que puede adoptar el catión en el espacio interlaminar: si se disponen en monocapa lateral (a) o bicapa lateral (b), las cadenas se disponen paralelas la lámina de la arcilla; si las cadenas tienen una inclinación al eje longitudinal de la lámina, se considera configuración de tipo parafínico (d). En el caso de que el espaciado basal fuera lo suficientemente grande, existiría una quinta configuración en forma de bicapa de tipo parafínico; si las cadenas adoptan una estructura híbrida, tanto con segmentos laterales como parafínicos, se denomina estructura de pseudo-tricapa (c).

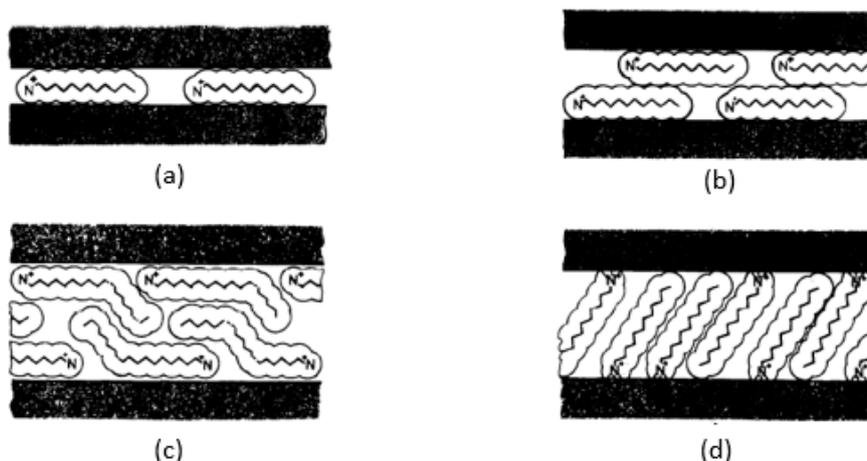


Figura 22: Configuraciones geométricas del surfactante catiónico en la interlámina:(a)Monocapa lateral;(b)Bicapa lateral;(c)Pseudo-tricapa;(d)Monocapa tipo parafínica[35].

La Figura 23 muestra las configuraciones posibles de las cadenas alifáticas en el espacio interlaminar, dependiendo de la longitud de la cadena y de la carga de la arcilla. En base a la longitud de la cadena del CTA^+ y de la carga laminar, se espera obtener una estructura de pseudo-tricapa.

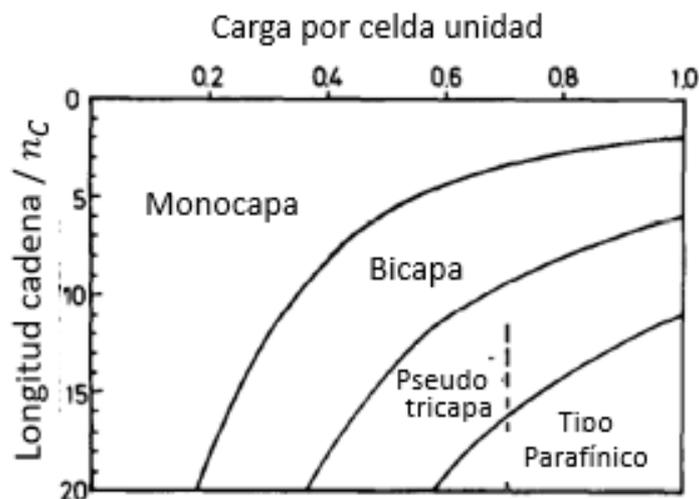


Figura 23: Dependencia de la configuración del catión alquilamonio en el espacio interlamilar, en función del número de átomos de carbono de la cadena y la carga laminar de arcillas de tipo 2:1 [35].

La Figura 24 muestra el diagrama de rayos X para las dos arcillas de partida e intercambiadas con el orgánico, en un rango 2θ de 3° a 10° . Se representa la reflexión del plano (001), necesario para calcular la distancia basal de cada arcilla. En la Figura 24(a), para la montmorillonita intercambiada la reflexión aparece centrada en el ángulo $2\theta = 4.7^\circ$, lo que se traduce en un aumento de la distancia basal de la arcilla de partida, desde 12.3 \AA (véase Tabla 7 de la sección 3.1.1) hasta $18.9 \text{ \AA} \approx 1.9 \text{ nm}$. Este valor es muy próximo con el valor bibliográfico de 2.0066 nm , en el que la montmorillonita se intercambió con el CTABr para 1 CIC [36]. Sabiendo que la longitud de la cadena del surfactante tiene 16 átomos de C, y que la carga laminar de la montmorillonita es de 0.6 q/c.u. , a partir de la Figura 23 se puede extrapolar que la configuración adoptada por el catión es en forma de pseudo-tricapa.

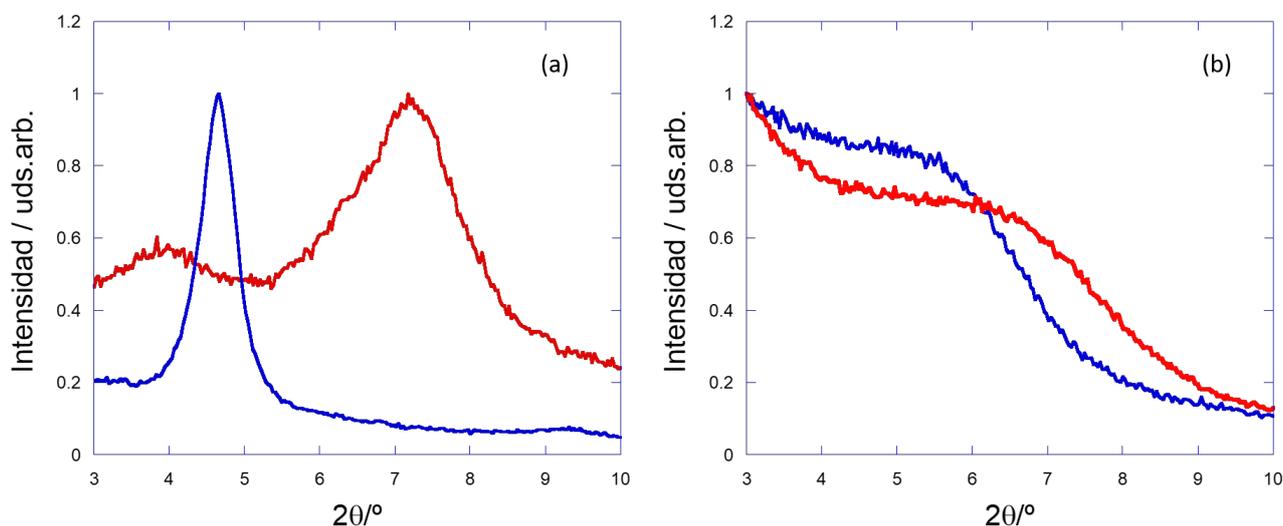


Figura 24: (a) Representación de la intensidad normalizada de la reflexión del plano basal (001) para la montmorillonita (a) y la laponita (b), con Na^+ en la interlámina (rojo), y las intercambiadas con CTA^+ (azul).

Como los cationes adoptan una estructura híbrida de moléculas laterales y de tipo parafínico, es posible calcular el ángulo de inclinación (α) de las moléculas de alquilamonio (de tipo parafínico) respecto al eje longitudinal de la superficie del sólido. Este ángulo se calcula con la siguiente ecuación:

$$\sin \alpha = \frac{d_i}{l_{C16}} \quad (3)$$

donde l_{C16} es la longitud de la cadena alquílica y d_i recordamos que es el espacio interlaminar. Este se obtenía restando el espesor de la lámina $e = 9.60 \text{ \AA}$ a la distancia basal d . La longitud de la cadena alquílica es de 2.53 nm , extraída de la literatura [34]. Con este valor y la ecuación (3), el ángulo de inclinación de las moléculas resultante es de 21.6° , compatible con la configuración esperada[34].

En la Figura 24(b) se muestra la reflexión del plano (001) para la laponita intercambiada y sin intercambiar. El pico de difracción no aparece bien definido. Se podría suponer que el intercambio se ha realizado, ya que hay un ligero desplazamiento del "máximo" de la curva hacia la izquierda, pero no se puede afirmar con certeza. Se han realizado otros estudios con su equivalente natural, la hectorita, en el que sí se produce el intercambio, obteniendo una distancia basal de 1.77 nm [37]. Se puede suponer que, para la laponita intercambiada, el pico estaría centrado para un rango 2θ entre 4° y 5° , y por tanto, con una distancia basal similar al de la montmorillonita intercambiada con CTA^+ . Sabiendo que la carga laminar de la laponita es de 0.7 q/c.u. y utilizando de nuevo la Figura 23, se puede extrapolar que las moléculas de surfactante adoptan una configuración en forma de pseudo-tricapa, al igual que la montmorillonita. El resultado concuerda con lo esperado, ya que ambas muestras son esmectitas de carga similar.

3.3.2. Termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido y espectrometría de masas

En el análisis termogravimétrico junto con el flujo de calor para las organo-arcillas, en la evolución de la pérdida de masa, se pueden diferenciar hasta tres regiones: una etapa inicial, hasta los 150°C aproximadamente, en el que la pérdida de masa se debe al fenómeno de deshidratación, acompañada del correspondiente pico endotérmico en la curva del flujo de calor; una segunda zona, por debajo de los 500°C , en la que se producen las reacciones térmicas de la materia orgánica incorporada a la arcilla. Esta etapa puede presentar uno o más picos en la curva de flujo de calor. El experimento se realiza en una atmósfera de aire, por lo que se produce la oxidación de la materia orgánica (H, C y N), con la posterior formación de vapor de agua, CO_2 , NO_2 y la obtención de carbón como residuo; se distingue una última región, situada a una temperatura superior a 500°C , en la que coexisten dos fenómenos, la deshidroxilación de la estructura de la arcilla, y la combustión del residuo de carbono que no se ha completado en la etapa anterior [33]. La deshidroxilación no es tan notable en el caso de la laponita, ya que tiene una composición parcial de átomos de F y grupos OH. Los picos que aparecen en las dos últimas regiones en la curva del flujo de calor son exotérmicos, ya que en las reacciones se desprende gran cantidad de energía. En esta sección se representan cuatro variables en función de la temperatura: la variación de la pérdida de masa en % (rojo), el flujo de calor (negro) en mW, el seguimiento de la señal del agua (azul) y del CO_2 (naranja) en unidades arbitrarias. La señal del agua y del CO_2 han sido analizadas a partir del espectrómetro de masas acoplado al equipo de termogravimetría.

En la Figura 25 se representa el análisis termogravimétrico y de espectrometría de masas de la montmorillonita intercambiada con CTA^+ . La arcilla experimenta una pérdida de masa inicial de aproximadamente 1.7% hasta los 150°C , debido a deshidratación. En la Figura 25 (b) se observa que la pérdida de masa se acompaña de un pico en la señal del seguimiento del agua a dicha temperatura. La masa se mantiene constante hasta los 200°C , donde se inicia una nueva pérdida hasta los 600°C , de aproximadamente 26% , correspondiente a la materia orgánica. Este proceso se puede dividir en dos zonas: la primera, inferior a 500°C en la que se originan reacciones térmicas de la materia orgánica incorporada a la arcilla en forma de cationes tipo amonio (NH_4^+). Al realizarse el experimento en una atmósfera de aire, se produce la oxidación de la materia orgánica, generándose NO_2 , CO_2 y vapor de agua. Esta reacción se observa en la Figura 25(a), con el primer pico del flujo de calor, y en la Figura 25(b), con los picos de las señales del agua y del CO_2 en torno a 350°C . La atmósfera en la que se realiza el experimento tiene una cantidad de oxígeno insuficiente, por lo que se distingue una segunda zona, por encima de los 500°C , en la que se produce la combustión del carbono que no se ha completado en la etapa anterior, que se corresponde con el segundo pico del flujo de calor y con el segundo pico en el seguimiento del CO_2 de las figuras anteriores. Como se ha mencionado anteriormente, los picos del flujo de calor son exotérmicos, ya que al tratarse de una reacción de oxidación, se produce un desprendimiento calor. En esta zona, además, aparece un máximo en la señal del agua a los 600°C

debido a la pérdida de los grupos hidroxilo. Se ha tomado dicha temperatura para la cual cesa la pérdida de masa, ya que el proceso de combustión final coincide con la deshidroxilación.

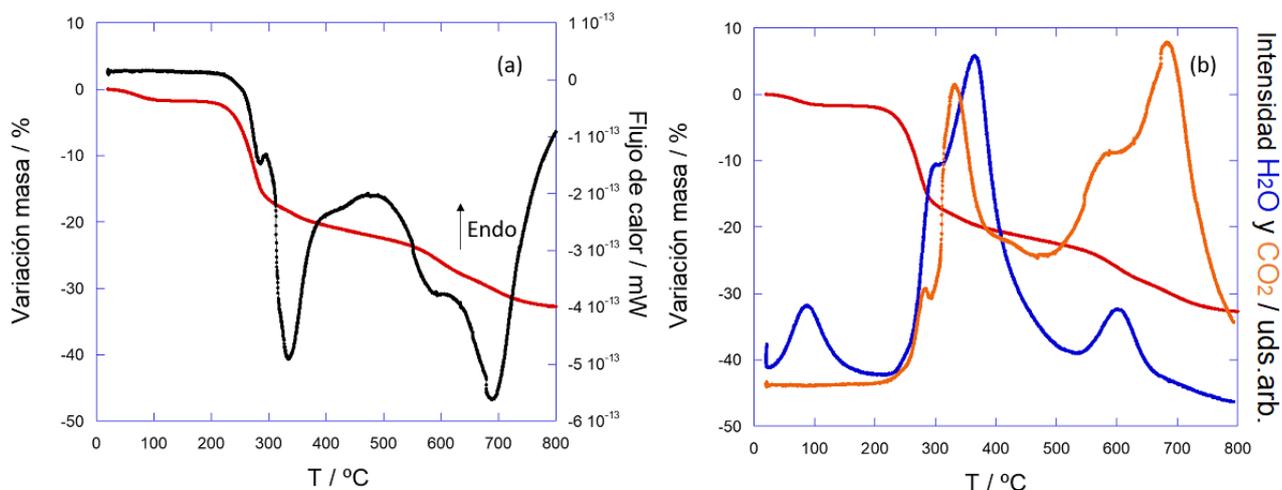


Figura 25: (a) Representación de la pérdida de masa en tanto por ciento (rojo) y del flujo de calor (negro) en mW frente a la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para la muestra de montmorillonita intercambiada con CTA^+ . (b) Representación de la pérdida de masa (rojo), y la intensidad de las señales de seguimiento del agua (azul) y del CO_2 (naranja) en unidades arbitrarias frente a la temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

En la Figura 26 se representa el análisis termogravimétrico y de espectrometría de masas de la laponita intercambiada con CTA^+ . Se observa una pérdida de masa inicial por deshidratación de aproximadamente un 3.3% hasta los 150°C . Dicha deshidratación se acompaña con el primer máximo de la señal del seguimiento del agua (véase Figura 26(b)). La masa se mantiene constante hasta los 200°C (al igual que en la montmorillonita), donde se inicia la pérdida de orgánico. Esta pérdida es de aproximadamente 38.5% hasta los 680°C . En este caso, la deshidroxilación se produce para una temperatura mayor (800°C), mientras que la combustión cesa a los 680°C . De nuevo se distinguen dos zonas, por debajo y por encima de los 500°C , donde se produce la oxidación de la materia orgánica y la combustión del carbono que quedaba restante de la oxidación anterior, respectivamente. Este fenómeno puede apreciarse con los dos picos exotérmicos del flujo de calor en la Figura 26(a), y con los dos máximos de la señal del seguimiento del CO_2 en la Figura 26(b).

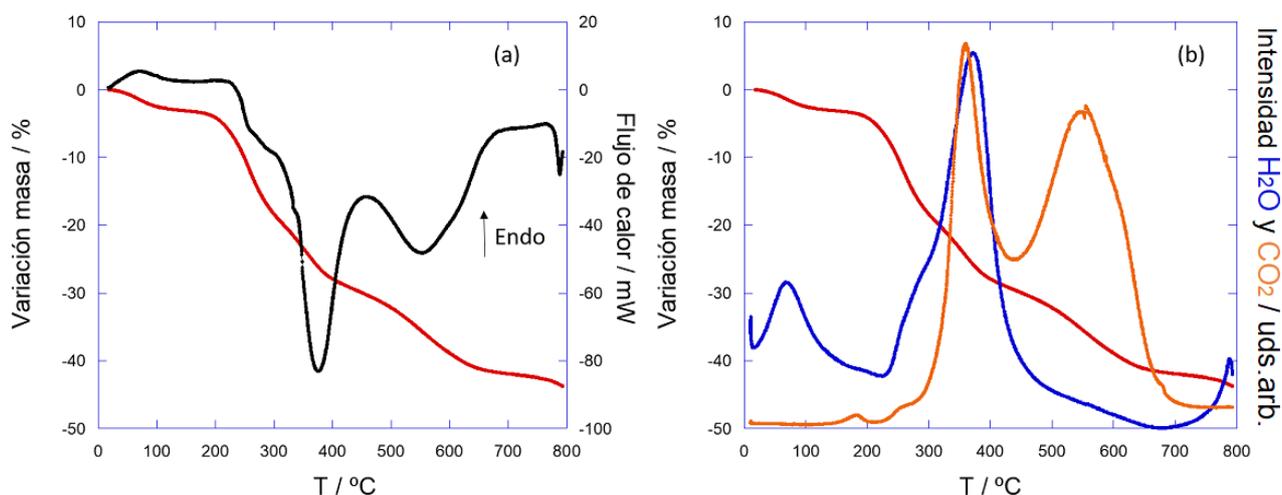


Figura 26: (a) Representación de la pérdida de masa en tanto por ciento (rojo) y del flujo de calor (negro) en mW frente a la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para la muestra de laponita intercambiada con CTA^+ . (b) Representación de la pérdida de masa (rojo), y la intensidad de las señales de seguimiento del agua (azul) y del CO_2 (naranja) en unidades arbitrarias frente a la temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

Si se comparan las curvas del flujo de calor y del seguimiento de la señal de CO₂ de las figuras anteriores, se puede observar que para la laponita, el segundo pico de las dos curvas es menos pronunciado, ya que en la segunda parte de la combustión se quema menos cantidad de carbono. Esto es debido a que el oxígeno reacciona primero con el orgánico de la superficie y después con el de la interlámina, y como se verá posteriormente, la superficie específica de la laponita es mayor, y hay más cantidad de surfactante incorporada en las láminas de ésta que en las de montmorillonita.

A continuación, se recogen en la Tabla 10 la pérdida de masa extraída del análisis termogravimétrico de las Figuras 25 y 26, y las moléculas del catión CTA⁺ presentes por celda unidad para las dos muestras analizadas.

Muestra	Pérdida de masa (150-680 °C)/%	Moléculas CTA ⁺ /c.u.
Montmorillonita	25.8	0.9
Laponita	38.5	1.7

Tabla 10: Pérdida de masa de materia orgánica (%) y moléculas del surfactante catiónico por celda unidad para las muestras intercambiadas con CTA⁺.

Con la pérdida de masa obtenida del análisis termogravimétrico de las Figuras 25 y 26 se puede calcular el número de moléculas de surfactante por celda unidad para cada arcilla. El procedimiento es el mismo que el llevado a cabo para calcular las moléculas de agua en las secciones anteriores, pero en este caso la pérdida de masa se divide entre el peso molecular del CTA⁺ (284.5 g/mol). Para la montmorillonita, el resultado es de 0.9 moléculas de surfactante por celda unidad. La CIC tiene relación directa con la carga de la arcilla. La montmorillonita tiene 0.6 *q*/c.u. Al haber presentes 0.3 cargas en exceso, esto equivale a 1.5 CIC de la arcilla intercambiada con CTABr. En el caso de la laponita, el número de moléculas de CTA⁺ por celda unidad obtenido es de 1.7, y al tener 0.7 *q*/c.u., se tiene una carga por celda unidad en exceso, equivalente a 2.4 veces la CIC de la arcilla intercambiada con CTABr. El intercambio catiónico se produce con 1 CIC, y como se ha obtenido en la sección anterior, la estructura que adoptan los cationes CTA⁺ en el espacio interlaminar es en forma de pseudo-tricapa. En ambos casos la CIC es mayor que 1, lo que significa que se ha incorporado orgánico en exceso. Como el espacio interlaminar ha sido totalmente ocupado, se plantea como hipótesis la incorporación del catión a las láminas de la arcilla. Por otro lado, utilizando el número de moléculas de surfactante por celda unidad de arcilla y la masa de dicha celda, se calcula la masa de surfactante por gramo para cada muestra, obteniéndose 1.8 veces más cantidad de CTA⁺ para la laponita, debido a que la superficie específica de la laponita es mayor, como se comprobará posteriormente.

Además del análisis termogravimétrico, el flujo de calor, y las señales de seguimiento del agua y CO₂, se ha realizado la derivada del análisis termogravimétrico (DTG) para las dos muestras intercambiadas, como se muestra en la Figura 27(a) para la montmorillonita y en la Figura 27(b) para la laponita. En la primera zona del proceso de oxidación, en ambas muestras se observa un pico muy pronunciado, a partir del cual se puede comparar la cantidad de surfactante en las muestras. Existe una relación entre la cantidad de surfactante de la muestra y la temperatura a la que se encuentra el pico: cuanto mayor es la cantidad de orgánico, menor es dicha temperatura. El pico para la montmorillonita se encuentra a una temperatura de 273°C, mientras que para la laponita a 255°C. Este hecho coincide con la cantidad de surfactante calculada para cada muestra, siendo mayor para la laponita.

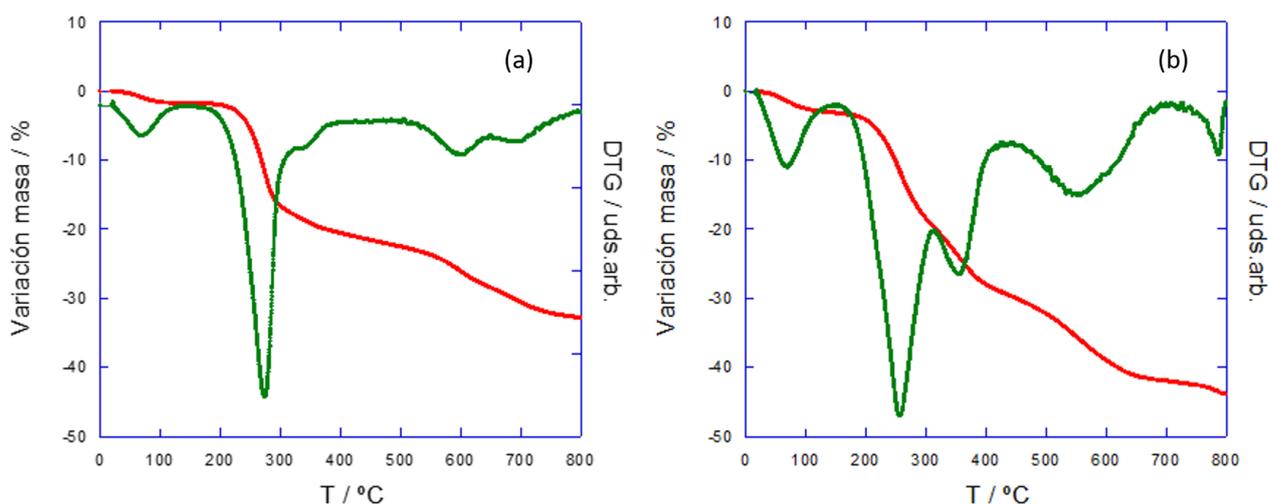


Figura 27: Análisis termogravimétrico (rojo) y su derivada (verde) para la montmorillonita (a) y la laponita (b) intercambiadas con CTABr.

3.3.3. Isotermas de Adsorción

Las muestras analizadas fueron previamente desgasificadas con el objetivo de eliminar volátiles que pudieran ocupar el espacio de los microporos y mesoporos.

Se representa en la Figura 28 el volumen de adsorción por gramo de arcilla frente a la presión relativa para la dos muestras sin intercambiar. En los dos casos se trata de isotermas de tipo IV[19], correspondientes a estructuras porosas con placas paralelas. Los microporos, presentes en la interlámina, son ocupados por el nitrógeno a presiones muy bajas. Se puede observar que hay cantidad de gas adsorbida cuando la presión relativa es 0. A medida que aumenta la presión se van ocupando las placas, hasta alcanzar un valor de saturación. Al volver a reducir la presión, resulta más complicado desocupar los poros, por lo que el proceso de desorción es distinto al de adsorción, originándose así un ciclo de histéresis que se cierra cuando la presión relativa se reduce a la mitad.

En cuanto a la cantidad de nitrógeno adsorbida se puede apreciar que es mucho mayor para la laponita (volumen superior a $200 \text{ cm}^3/\text{g STP}$) que para la montmorillonita (menor de $70 \text{ cm}^3/\text{g STP}$). La adsorción está directamente relacionada con la superficie específica de cada muestra, y con el área de microporos. Las superficies obtenidas con el método BET (superficie total) de la laponita y montmorillonita son $477.35 \text{ m}^2/\text{g}$ y $35.59 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Los valores del área superficial externa, es decir, la superficie específica, son de $346.57 \text{ m}^2/\text{g}$ y $27.63 \text{ m}^2/\text{g}$. Estos valores son similares a los que aparecen en la literatura, $364.70 \text{ m}^2/\text{g}$ para la laponita [38] y $31.82 \text{ m}^2/\text{g}$ para la montmorillonita, de acuerdo con el CMS (*Clay Minerals Society*). Con la diferencia de los valores de la superficie total y la superficie específica, se calculan los valores del área de microporos, teniéndose para la laponita $130.78 \text{ m}^2/\text{g}$ y $7.96 \text{ m}^2/\text{g}$ para la montmorillonita. La pérdida de masa experimentada en el análisis termogravimétrico de las muestras intercambiadas con el orgánico es mayor para la laponita, como bien se ha visto anteriormente. Este hecho es compatible con los resultados obtenidos en esta sección, ya que al tener la laponita una mayor superficie específica y una mayor superficie de microporos, la cantidad de orgánico incorporada debería ser mayor. Para la laponita se obtuvo 1 molécula de surfactante en exceso, mientras que para la montmorillonita 0.3. Como se tiene materia orgánica en exceso, superior a 1 CIC, no hay espacio disponible en la interlámina, por lo que el CTA^+ pasa a colocarse en las superficies laminares.

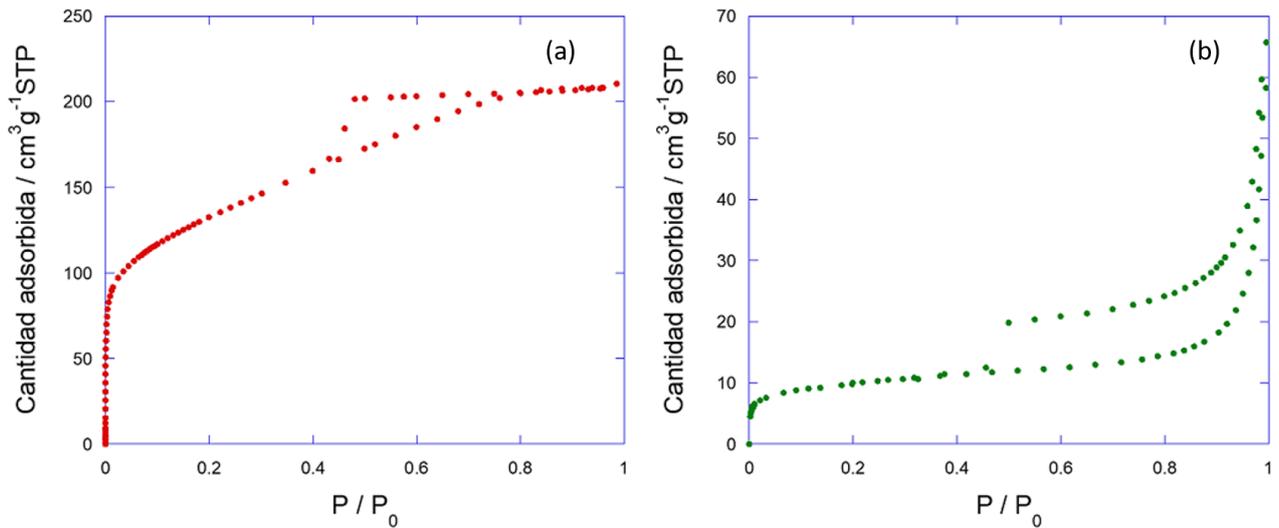


Figura 28: Representación de la cantidad de N_2 adsorbida en función de la presión parcial para las muestras de laponita (a) y montmorillonita (b). Ambas tienen estructura porosa y describen isothermas de tipo IV.

En la Figura 29(a) se representa el volumen de adsorción por gramo de arcilla frente a la presión parcial para la laponita de partida y para la muestra intercambiada con CTABr, en una misma escala. En la Figura 29(b), se representa lo mismo para la laponita intercambiada, pero con una escala distinta, para determinar la forma de la isoterma. Se trata de una isoterma de tipo III, es decir, correspondiente a una estructura no porosa, con adsorción física en multicapa[19]. En la parte izquierda se observa la gran disminución de la materia orgánica adsorbida. La superficie específica obtenida de la laponita intercambiada es de $5.09 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que la de la muestra sin intercambiar es de $346.57 \text{ m}^2/\text{g}$. El área de microporo obtenida es nula, lo que significa que el surfactante ha cubierto los microporos que había en la interlámina. Este hecho es indicativo de que el CTA^+ se ha incorporado en la interlámina, y compatible con el resultado obtenido del intercambio catiónico en difracción de rayos X. El surfactante ha ocupado los poros que presentaba la estructura de la arcilla de partida, por lo que la cantidad de N_2 adsorbida disminuye notablemente. La gran reducción de la superficie específica corrobora la hipótesis de que gran cantidad de orgánico se encuentra situado en las láminas.

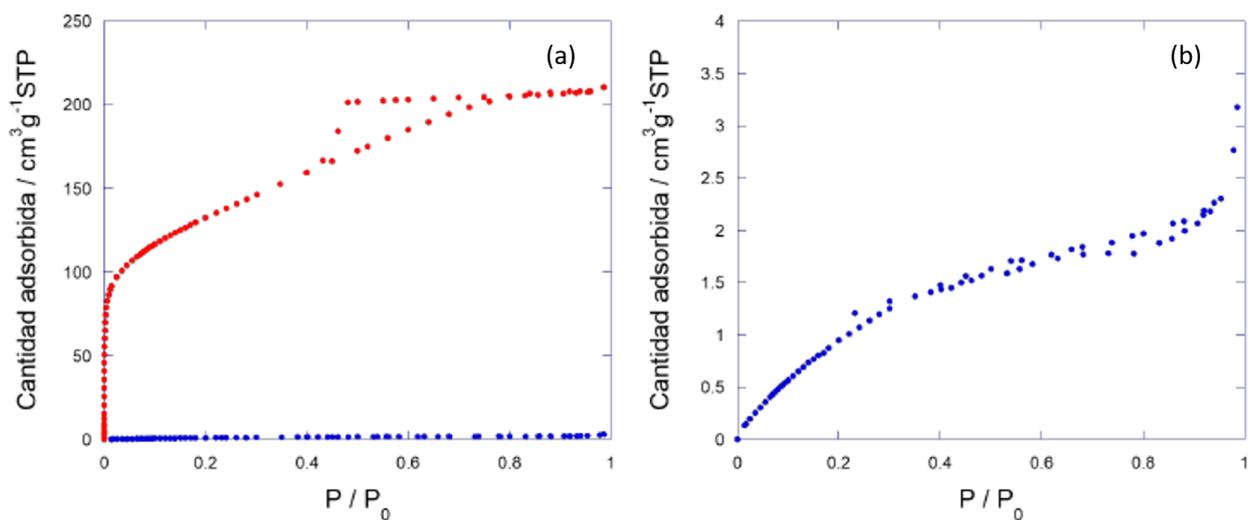


Figura 29: (a) Representación de la cantidad de N_2 adsorbida en función de la presión parcial para la laponita de partida y la intercambiada con CTABr. (b) Representación, a distinta escala, de la cantidad de N_2 adsorbida en función de la presión parcial para la laponita intercambiada con CTABr. La gráfica describe una isoterma de tipo III, correspondiente a una estructura no porosa.

4. Conclusiones

En el presente trabajo se ha llevado a cabo la funcionalización de arcillas para la síntesis de fertilizantes de liberación controlada, tanto de tipo catiónico como aniónico. En el proyecto se han distinguido dos partes: en la primera, se ha llevado a cabo la intercalación del catión divalente Mn^{2+} en el espacio interlaminar de cuatro arcillas, dos micas de alta carga, mica 2 y mica 4, y dos esmectitas, montmorillonita de Wyoming (natural) y laponita (sintética); en la segunda, se ha llevado a cabo la intercalación del catión CTA^+ en el espacio interlaminar de la laponita y la montmorillonita. De los resultados obtenidos en el estudio se destacan las siguientes conclusiones:

1. Se sintetizaron las micas de alta carga, mica 2 y mica 4, según el método descrito por M. Park y col.
2. Se caracterizaron las 4 arcillas de partida, con cationes Na^+ en la interlámina. Se observó la relación entre la carga y la distancia interlaminar. Un aumento de la carga de la arcilla supone mayor atracción electrostática entre el catión y las láminas, y por tanto, menor distancia interlaminar. Se planteó la hipótesis de que los cationes Na^+ hidratados presentes en la interlámina adoptan una configuración de esfera interna en el caso de las micas, y de esfera externa en el caso de las esmectitas, debido al valor de la carga y al origen de su déficit. Se analizó también la estructura de las 4 muestras a partir de las vibraciones detectadas en los espectros Raman.
3. En la primera parte del proyecto, se llevó a cabo la funcionalización de las 4 muestras con Mn^{2+} . Se observó la incorporación de Mn^{2+} en la interlámina para la mica 2, montmorillonita y laponita, pero no para la mica 4. Se comprobó además que el intercambio para la montmorillonita y laponita es escalable a mayores cantidades, del orden de gramo, con el objetivo de utilizar las muestras funcionalizadas posteriormente en experimentos con plantas, como fertilizantes de tipo catiónico utilizando el Mn^{2+} como nutriente.
4. En la segunda parte del proyecto, se llevó a cabo la funcionalización de la montmorillonita y laponita con CTA^+ . Se observó la incorporación del catión CTA^+ en el espacio interlaminar, y además, en las superficies laminares, creando un exceso de carga que permitiría la posterior incorporación de aniones. Se consiguió así la base para la síntesis de fertilizantes de tipo aniónico.
5. Con los resultados obtenidos, se puede continuar con el estudio de liberación controlada para desarrollar los fertilizantes. Para los fertilizantes de tipo catiónico con Mn^{2+} , la mica 2 es la arcilla más adecuada, ya que el intercambio se ha producido y tiene mayor CIC. Para la síntesis de fertilizantes de tipo aniónico, la laponita es la más adecuada para ello, por la gran capacidad de adsorción que le confiere su gran superficie específica.

Referencias

- [1] M.J. Carrizosa, M.C. Hermosin, W.C. Koskinen, J. Cornejo, Use of organosmectites to reduce leaching losses of acidic herbicides. *Soil Science Society of America Journal*, 67: 511–517, 2003.
- [2] M.T. Adetunji. Nitrogen application and underground water contamination in some agricultural soils of South Western Nigeria. *Fertil. Res.*, 37: 159–163, 1994.
- [3] D. Bhardwaja, M. Sharmab, P. Sharmac, R. Tomard. Synthesis and surfactant modification of clinoptilolite and montmorillonite for the removal of nitrate and preparation of slow release nitrogen fertilizer, *Journal of Hazardous Materials*: 292-300, 2012.
- [4] J.A Rodríguez, A. López, C. Jiménez de Cisneros, A. Gálvez, M. Rozalén, R. Sánchez-Espejo, E. Caballero, A. Peña: Adsorption/desorption of fungicides in natural clays from Southeastern Spain. *Applied Clay Science* 132–133, 402–411 (2016).
- [5] B.J Alloway. Zinc in Soils and Crop Nutrition. *International Zinc Association Brussels*, Belgium, 2004.
- [6] A. Peña, A. Gálvez, J.A Rodríguez, C. Jiménez, A. López, C. Viseras, E. Caballero. Adsorption of nutrients on natural Spanish clays for enriching seed coatings *Adsorption*, 23: 821-829, 2017.
- [7] María D. Alba. et. al. Formation of Organo-Highly Charged Mica. *Langmuir*, 27: 9711-9718, 2011.
- [8] I.Gómez (2009), *Formación de arcillas porosas heteroestructuradas (APHs) a partir de una mica sintética de alta carga: Síntesis y caracterización*. A. Perdigón. (dir.). Proyecto Fin de Carrera, Universidad de Cantabria.
- [9] K. G. Bhattacharyya and S. S. Gupta. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 140:114-131, 2008.
- [10] R. Martín-Rodríguez, R. Valiente, F. Aguado and A. C. Perdigón. Highly efficient photoluminescence from isolated Eu^{3+} ions embedded in high-charge mica. *Journal of Materials Chemistry C*, 5:10360-10368, 2017.
- [11] B.Y.K Additives, Technical Information B-RI 21 Laponite, 2019.
- [12] M. Park, D. H. Lee, C. L. Choi, S. S. Kim, K. S. Kim, and J. Choi. Pure Na-4-mica: Synthesis and Characterization. *Chemistry of Materials*, 14:2582-2589, 2002.
- [13] S. López-Rayó, A. Imram, H. C. Bruun Hansen, J. K. Schjoerring and J. Magid. Layered Double Hydroxides: Potential Release-on-Demand Fertilizers for Plant Zinc Nutrition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65:8779-8789, 2017.
- [14] R. Martín (2010), *Synthesis, structural characterization and spectroscopic study of nanocrystalline and microcrystalline materials*, Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria.
- [15] I. Hernández (2006), *Nuevos fenómenos fotoluminiscentes inducidos a alta presión en materiales de Mn^{2+} y Cr^{3+}* , Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria.
- [16] A Skoog, F.J Holler, and T.A Nieman. Principios de Análisis Instrumental, McGraw-Hill, 2001.
- [17] H. Hart, D.J Hart, and L.E Craine. Química Orgánica. McGraw-Hill, 2011.
- [18] Pr. Antonio Aramburu-Zabala. Tema 4: *Propiedades térmicas de aislantes*. Física Cuántica III. Curso 2017-18.
- [19] U. Kuila and M. Prasad. Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales. *Geophysical Prospecting*, 61: 341-362, 2013.

- [20] J.M Martín Martínez, *Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones*, Espagrafic, Universidad de Alicante, Capítulo 3, 32-55.
- [21] R. Masciarelli, S. Stancich, S. Fernando. *Distribución de Macro y Microporos*, Cátedra de Ingeniería de las Reacciones, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Rosario.
- [22] Alba et.al. Hydrothermal Reactivity of Lu-Smectites: Part 1.
- [23] J. Li, J.C. Cui, Z.Z. Yang, H.X Qiu, Z.H Tang, J.H. Yang. Stabilizing graphene layers by intercalating laponite between them. *New Carbon Materials*, 33(1): 19-25, 2018.
- [24] M. D. Alba, M. A. Castro, M. Naranjo, E. Pavón. Hydrothermal Reactivity of Na-n-Micas(n=2, 3, 4) *Chemistry of Materials*, 18:2867-2872, 2006.
- [25] S.J Ryu, A Kim, M.D Kim, S.W Hong, S.S Min, J.H Lee, J.K Lee, and H Jung. Photoluminescent europium (iii) complex intercalated in natural and synthetic clay minerals for enhanced latent ngerprint detection. *Applied Clay Science*, 101: 52-59, 2014.
- [26] A. Perdigón, D. Li, C. Pesquera, F. González, B. Ortiz, F. Aguado, and C. Blanco. Synthesis of porous clay heterostructures from high charge mica-type aluminosilicates. *Journal of Materials Chemistry A*, 1:1213-1219, 2013.
- [27] J.M. Green, K.J.D Mackenzie, J.H. Sharp. Thermal reactions of synthetic hectorite. *Clays and Clay Minerals*, 18: 339-346, 1970.
- [28] G. Sposito, N.T Skipper, R Sutton, S Park, A.K Soper, and J.A Greathouse. Surface geochemistry of the clay minerals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96:3358-3364, 1999.
- [29] A. Tilili, D. C. Smith, J. M. Beny, and H. Boyer. A raman microprobe study of natural micas. *Mineralogical Magazine*, 53:165-179, 1989.
- [30] J. T. Kloprogge, *Developments in Clay Science*, Elsevier, Volume 8, 2017, Chapter 6 (Raman Spectroscopy of Clay minerals), 150-199.
- [31] A Cuéllar. Arcillas modificadas caracterizadas por micro-raman y difracción de rayos x. *Dyna*, 77:39-44, 2010.
- [32] S. T. Kodama, S. Komarneni. Na-4-mica: Cd²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ and Zn²⁺ ion exchange. *Journal of Materials Chemistry*, 9: 533-539, 1999.
- [33] S. Yariv, M. Borisover, I. Lapidés. Few introducing comments on the thermal analysis of organo-clays. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105: 897-906, 2011.
- [34] H. He, R.L. Frost, T. Bostrom, P. Yuan, L. Duong, D. Yang, Y. Xi, J.T. Kloprogge. Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ surfactant loading. *Applied Clay Science*, 31: 262-271, 2006.
- [35] G. Lagaly, Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics*, 22: 43-51, 1986.
- [36] S. Karaca, A. Gürses and M.E. Korucu. Investigation of the Orientation of CTA⁺ Ions in the Interlayer of CTAB Pillared Montmorillonite *Journal of Chemistry*, 2012.
- [37] C. Xia, Y. Jing, Y. Jia, D. Yue, J.Ma, X. Yin. Adsorption properties of congo red from aqueous solution on modified hectorite: Kinetic and thermodynamic studies. *Desalination* 265: 81-87, 2011.
- [38] S. Charaabia, L. Tcharaa, C. Marminonb, Z. Bouazizb, G., A.M. Pensé-Lhéritiera, M. Le Borgne, S. Issaa. A comparative adsorption study of benzophenone-3 onto synthesized lipophilic organo-silicate, Laponite and montmorillonite, *Applied Clay Science*, 170: 114-124, 2019.

Apéndice

Listado de acrónimos

1. CGIAR: *Consultative Group International Agricultural Research*. ó consorcio internacional de investigación agrícola.
2. FAO: *Food and Agriculture Organization of the United Nations*. u organización de la comida y agricultura de las Naciones Unidas.
3. CIC: Capacidad de Intercambio Catiónico.
4. CTA⁺: catión cetiltrimetilamonio. En otros estudios también se puede encontrar como catión hexadeciltrimetilamonio (HDTMA⁺).
5. CTABr: bromuro de cetiltrimetilamonio. En otros estudios también se puede encontrar como bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMAB).
6. DRX: Difracción de Rayos X.
7. IR, UV-VIS: Infrarrojo, Ultravioleta-Visible.
8. TGA o TG: *Thermogravimetric Analysis* ó análisis termogravimétrico.
9. DTA: *Differential Thermal Analysis* ó análisis térmico diferencial.
10. DSC: *Differential Scanning Calorimetry* ó calorimetría diferencial de barrido.
11. BET: Brunauer, Emmett and Teller.
12. IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry ó unión internacional de química pura y aplicada.
13. DTG: Derivada Termogravimétrica o derivada del análisis termogravimétrico.
14. CMS: *Clay Minerals Society* ó sociedad de arcillas minerales.