

HIBRIDOS DE MONTMORILLONITA-POLY (EGDE-MAA-IM): SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

M. A. Fernández¹, Juan Manuel Lázaro Martínez²; Viviana Campo Dall'Orto³; R. M. Torres Sánchez¹

1-CETMIC. Cno. Centenario y 506, CC 49, (B1897ZCA) M. B. Gonnet.

2- Departamento de Química Orgánica, FFyB. Universidad de Buenos Aires. Junín 956, Ciudad Autónoma de Buenos Aires (C1113AAD), Argentina

3- Departamento de Química Analítica y Fisicoquímica, FFyB. Universidad de Buenos Aires. Junín 956, Ciudad Autónoma de Buenos Aires (C1113AAD), Argentina

e-mail (autor de contacto): mfernandez@cetmic.unlp.edu.ar

Introducción

Existe un creciente interés en el desarrollo de recubrimientos poliméricos, debido a su gran variedad de aplicaciones en cromatografía, separación de proteínas, catálisis y sensores químicos (1-4). Los polímeros iónicos que llevan grupos aniónicos y catiónicos son denominados polianfolitos.

Las arcillas presentan un tamaño micrométrico, estructura laminar y sustituciones estructurales isomórficas, propiedades que son las responsables de su gran superficie específica, alta carga superficial negativa y su capacidad adsorptiva de cationes en el espacio interlaminar. El intercambio con estos cationes inorgánicos por otros orgánicos modifica el carácter hidrofílico a hidrofóbico de la misma, y consecuentemente las habilita a adsorber compuestos orgánicos.

El objetivo del presente trabajo fue sintetizar nuevos materiales poliméricos mediante la incorporación de un polianfolito a una Montmorillonita natural. Los materiales obtenidos se caracterizaron por FTIR, potencial zeta, diámetro aparente (Dapp), difracción de rayos X y contenido de agua.

Materiales y métodos

La bentonita utilizada (Prov. Río Negro, MMT), contiene 84% montmorillonita, con cuarzo y feldespato (4 y 12 %, respectivamente) como impurezas.

Se utilizó poly (EGDE-MAA-IM), el cual es un polianfolito soluble en agua (Poly). El polianfolito se obtuvo a partir de ácido metacrílico, etilenglicol e imidazol. El intercambio de MMT se realizó con poly al 10% (MPoly10) y al 40% (MPoly40). El pH de la suspensión fue 6,2.

Las muestras se caracterizaron por DRX, en un equipo Philips 3710 a 35 kV y 40 mA con radiación $\text{CuK}\alpha$ y filtro de Ni. El método de medida fue $0,02^\circ(2\theta)$ y 1 seg/ paso, en forma semiorientada.

Se llevó a cabo la determinación de Dapp en un equipo Broohaven 90 Plus/Bi-MAS, operando a $\lambda = 635 \text{ nm}$, 15 mW, con láser en estado sólido, en un ángulo de medida 90° y a $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, en suspensiones (w/w) de 10^{-3} KCl.

Las mediciones de contenido de agua se realizaron por diferencia de pesada: $\text{WC}\% = 100 \times (\text{peso húmedo} - \text{peso seco}) / \text{peso húmedo}$

Para la determinación de potencial Zeta se utilizó el mismo equipo y condiciones que para la medida de Dapp, los pH de las suspensiones se equilibraron con agregados de HCl o KOH.

Los espectros FTIR se obtuvieron en un equipo Nicolet 380, con accesorio de ATR de ZnSe.

Resultados

La figura 1 muestra los espectros de DRX de todas las muestras, donde se evidencia un corrimiento del pico de reflexión d (001) de las mismas, con respecto a la muestra MMT, indicando la interacción/intercambio de los cationes de intercapa de la MMT con el polianfolito. Las muestras MPoly10 y MPoly40 evidenciaron un corrimiento de 0,12 nm y 0,16 nm, respectivamente, respecto de la muestra MMT y un aumento importante de la intensidad, lo que indica la posible inserción del polianfolito o porción del mismo en la intercapa y un aumento de la cristalinidad de los productos.

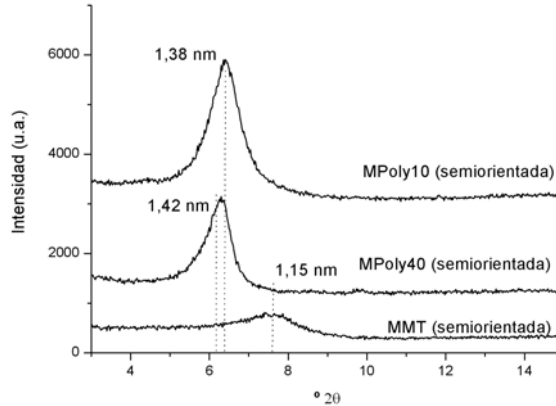


Figura 1: Difracción de rayos X de las muestras indicadas.

Los valores de D_{app} obtenidos se observan en la tabla 1. El considerable aumento en el diámetro aparente, es asignado a la interacción del polianfolito con la superficie de la MMT y a cambios en la carga superficial de los productos, que generarían mayores atracciones electrostáticas entre las partículas generando su aglomeración.

Las medidas de contenido de agua indican la hidrofobicidad que genera la inserción del polianfolito.

Tabla 1: Valores de D_{app} y contenido de agua en las muestras indicadas

Muestra	D_{app} (μm)	WC%
MMT	0,54	85,44
MPoly10	2,81	61,65
MPoly40	2,98	50,83

Las curvas de potencial zeta en función del pH, indicadas en la figura 2, presentan cambios significativos respecto de la muestra MMT, evidenciando una variación de la carga superficial de los productos en función del agregado de polianfolito. La variación de carga eléctrica superficial de los productos MPoly10 y MPoly40, concuerda con la carga superficial del polianfolito determinada previamente (5), la cual es positiva hasta pH 8 y negativa a pH superiores.

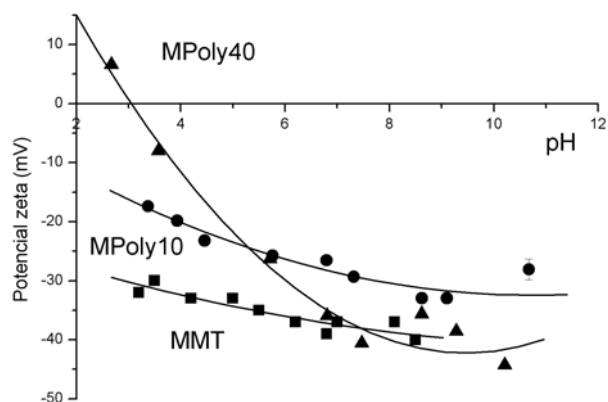


Figura 2. Potencial Zeta: MMT (■) MPoly10 (●) y MPoly40 (▲).

La Figura 3 muestra los espectros infrarrojos de las muestras indicadas. La banda predominante en $1030 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ corresponde al estiramiento Si-O-Si de MMT (6). La presencia del polianfolito en MPoly40 produjo un debilitamiento de las señales correspondientes a H-O-H (1600 y 3400 cm^{-1}) y Al-O-H inter-octahédrico (3600 cm^{-1}). En la región entre 700 y 950 cm^{-1} se observa un debilitamiento relativo de las bandas atribuidas a estiramientos Si-O y Si-O-Al; y Al-O-H respectivamente. No se observaron señales del polímero libre.

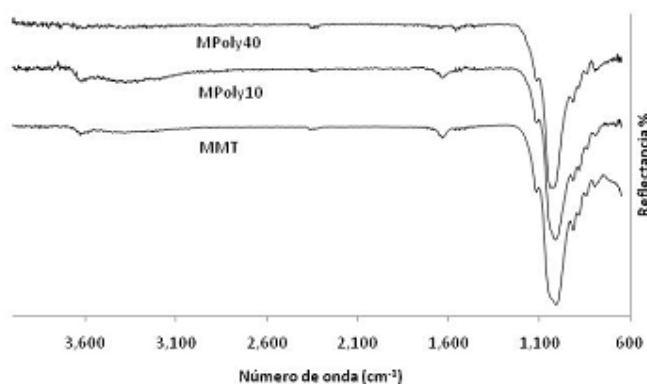


Figura 3: Espectros ATR-FTIR de las muestras indicadas.

Conclusiones

Se evidenciaron interacciones entre la Montmorillonita y el polianfolito tanto en la región de la intercapa generando su ensanchamiento, demostrado por el desplazamiento del pico de reflexión d(001), como en la superficie externa generando cambios en la carga superficial de las partículas y en el estado de aglomeración de las mismas. En ambos casos se evidenció una dependencia de la cantidad de polianfolito y del pH analizado.

La presencia del polianfolito puede evidenciarse por FTIR produciendo debilitamiento de las señales correspondientes a H-O-H y Al-O-H.

Referencias

1. van Berkel PM, Punt M, Koolhaas GJAA, Driessen WL, Reedijk J, Sherrington DC. *React Funct Polym*; 32 pp139-51(1997).
2. Hadjikallis G, Hadjiyannakou SC, Vamvakaki M, Patrickios CS. *Polymer*, 43 pp 7269-73 (2002).
3. Hawkins D, Stevenson D, Reddy S. *Anal Chim Acta*; 542 pp 61-5 (2005).
4. Lázaro Martínez J.M., Leal Denis M.F., Denaday L.R., Campo Dall' Orto V. *Talanta* 80: pp 789-96 (2009).
5. Lázaro Martínez J.M., Chattah A.K. Torres Sánchez R.M. Buldain G.Y., Campo Dall' Orto V. *Polymer* 53 (6), pp. 1288-1297 (2012).
6. PREETI SAGAR NAYAK and B K SINGH. Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR. *Bull. Mater. Sci*, 30, (3), pp. 235–238, (2007).