

ARCILLAS MODIFICADAS CARACTERIZADAS POR MICRO-RAMAN Y DIFRACCION DE RAYOS X

MODIFIED CLAY CHARACTERIZED BY MICRO-RAMAN AND X-RAY DIFFRACTION

ALNEIRA CUÉLLAR BURGOS

Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ingeniería Química, Manizales. acuellarb@unal.edu.co

FABIO AUGUSTO MESA RUEDA

Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ingeniería Química, Manizales. famesar@unal.edu.co

CARLOS VARGAS HERNÁNDEZ

Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Física y Química, Manizales. cvargash@unal.edu.co

JAIRO ERNESTO PERILLA PERILLA

Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Bogotá. jeperillap@unal.edu.co

Recibido para revisar 12 de Diciembre de 2008, aceptado 4 de Septiembre de 2009, versión final 21 de Septiembre de 2009

RESUMEN: La espectroscopia micro-Raman y la difracción de rayos-X (*XRD*) fueron usadas como técnicas de análisis en arcillas puras e híbridas. Se determinó que el contenido de agua de adsorción decrece con la intercalación del surfactantes y con el aumento en el número de cadenas hidrófobas, y el espacio basal observado en los *XRD* relativamente es invariante para este tipo de arcillas modificadas. Se identificaron algunos modos vibracionales para la arcilla pura y para el material híbrido, siendo los más importantes las bandas de absorción del CH_2 simétrico y asimétrico en 2846 cm^{-1} y 2886 cm^{-1} respectivamente, las cuales son bastante intensas. Se evidenciaron otros modos vibracionales del anillo aromático en 1001 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , y el grupo de la cadena alifática $C-C$ en 1296 cm^{-1} entre otros. Además, se observa que la banda correspondiente al modo vibracional del grupo OH en 3625 cm^{-1} no se afecta por el tipo de modificante que se utiliza en la arcilla.

PALABRAS CLAVE: Espectroscopia micro-Raman, montmorillonita, organoclay, surfactante, intercalación.

ABSTRACT: The micro-Raman spectroscopy and X-ray-diffraction (*XRD*) was used as analytical techniques in pristine and hybrid clay. It was determined that the water content of adsorption decreases with the insertion of surfactants and with the increase in the number of hydrophobic chains, where the basal spacing observed in the *XRD* is relatively invariant for this type of modified clays. We identified some vibrational modes for both the pristine clay and organoclay. The most important band of absorption is CH_2 , symmetrical (2846 cm^{-1}) and asymmetrical (2886 cm^{-1}), which are intense. Other hand, we identified other vibrational modes of the aromatic ring at 1001 cm^{-1} and 1600 cm^{-1} and the group of the chain aliphatic $C-C$ in 1296 cm^{-1} between others. Furthermore, the band corresponding to the vibrational mode of the OH group in 3625 cm^{-1} is not affected by the type of modifying being used on the clay.

KEYWORDS: Raman spectroscopy, montmorillonite, surfactant, hybrids, intercalation

1. INTRODUCCION

Los aluminosilicatos son un grupo de materiales de muy diversas estructuras cristalinas, que son utilizados en diferentes aplicaciones de interés

industrial y económico. La mayor ventaja de estos materiales está en la facilidad para modificar sus propiedades adecuándolas a las necesidades concretas de la aplicación a la que son destinadas, además de poder sintetizarse en

el laboratorio a partir de sus componentes elementales [1].

Los filosilicatos (derivado del griego, *Phyllon*=*hoja*) son un importante grupo de las arcillas que se caracterizan por su configuración en hojas o capas. Las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales y de su tamaño de grano, muy fino (inferior a 2 μm).

Las arcillas modificadas tienen muchas aplicaciones industriales como: adsorbentes de contaminantes, agentes de control reológico, como material de reforzamiento en plásticos y como materiales eléctricos. En estas aplicaciones, el comportamiento y propiedades de la arcilla modificada depende en gran medida de la estructura y del ambiente molecular dentro de la galería.

Dentro de las aplicaciones para reforzamiento de plásticos, los nanocompuestos (arcillas - polímeros), presentan un gran interés ya que con pequeñas cantidades de arcilla se dan altos reforzamientos, esto es debido a las propiedades físico-químicas de estas como: su tamaño de partícula, su morfología laminar (*filosilicatos*), las sustituciones isomórficas que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar [1, 2].

Como consecuencia de estos factores, las arcillas presentan un valor elevado de área superficial y a su vez la presencia de una gran cantidad de superficie activa. Es por esta razón, que estos materiales son utilizados en nanocompuestos, ya que pueden interactuar con diversas sustancias, en especial compuestos polares. Por otra parte, la existencia de carga en las láminas es compensada con la entrada de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar, los cuales pueden ser fácilmente intercambiados, mediante el contacto de la arcilla con soluciones saturadas con otros cationes (capacidad de intercambio catiónico) [2, 3, 4].

La *montmorillonita* (*MMT*) es la arcilla más usada para nanocompuestos debido a su alta área superficial y a su reactividad, así como alta

capacidad para hincharse debido a la incorporación de grandes cantidades de agua interpuesta. La estructura cristalina es *TOT*(2:1), donde el aluminio se encuentra en un octaedro (*O*) en medio de dos capas de tetraédricas (*T*) con silicio. Cada laminilla tiene un espesor aproximado de 1 nm (10 Å) con dimensiones laterales de esas capas que pueden variar de 30 nm a varios micrones o más, y con una área superficial alrededor de 750 m^2/g y una relación de aspecto cerca de 10-1000 (longitud de la partícula : diámetro de la partícula).

Para que los silicatos sean miscibles con matrices poliméricas, se debe modificar la arcilla, mediante un compuesto organofílico, que permita la intercalación de polímeros de ingeniería. Generalmente esto se logra por reacciones de intercambio iónico con surfactantes catiónicos, como *alquilamonio* (primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias) o cationes *alquilsulfonio*, los cuales en algunos casos pueden proveer grupos funcionales que permiten iniciar la polimerización del monómero o interactuar con la matriz polimérica para mejorar la fuerza de interfase entre el material inorgánico y la matriz polimérica [5, 6, 7].

La técnica utilizada ampliamente para caracterizar estos híbridos de arcilla y surfactante es la *Difracción de Rayos X* (*XRD*), el cual provee el espaciado basal de las arcillas minerales en los híbridos. Sin embargo, el *XRD* no da información sobre la conformación local de las moléculas de surfactante, aspecto importante para entender el rol del surfactante en la formación de nanocompuestos y el apropiado tratamiento de la superficie.

La *espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier* (*FTIR*) ha sido empleada en el estudio de esta conformación molecular bajo diferentes condiciones. Estos estudios están basados sobre pequeñas variaciones de las frecuencias asignadas a las bandas de absorción de los grupos metileno de surfactante, en donde se asocia un decrecimiento de la longitud de onda con el ordenamiento conformacional, mientras que el aumento de la longitud de onda es característico del desorden conformacional [8].

Recientemente la *espectroscopia micro-Raman* ha sido introducida como un método ideal para investigar el ordenamiento del surfactante intercalado en las capas de la arcilla [8, 9]. Por esta razón, este estudio pretende caracterizar varias arcillas comerciales con el fin de comprender los cambios químicos y estructurales ocasionados por la inclusión de estas moléculas mediante la utilización de *XRD* y *micro-Raman*.

2. DETALLES EXPERIMENTALES

2.1 Materiales Utilizados

Para el estudio se seleccionaron las arcillas comerciales *Cloisite®Na* (*MMT*), *Cloisite®10A* (*MMT-1*) y *Cloisite®93A* (*MMT-2*), las cuales son del tipo *Montmorillonita* de la casa *Southern Clay Products, Inc*. La arcilla *MMT-1* tiene un modificante de sal de amonio cuaternario y la arcilla *MMT-2* tiene un modificante de sal de amonio. La Tabla 1 muestra las especificaciones dadas por el fabricante para este tipo de arcillas.

La fórmula estructural ideal de la *MMT* es la siguiente: $X_{0.85}(Al_{3.15}, Mg_{0.85})Si_{8.00}O_{20}(OH)_4nH_2O$. La composición corresponde a una estructura octaédrica y tetraédrica: (*octa*) (*tetra*) $O_{10} (OH)_2$ donde la carga procede de los cationes divalentes como Mg^{+2} y Fe^{+2} en los sitios octaédricos. Las muestras se analizaron por *XRD* inmediatamente se reciben y posteriormente se mantienen a 70°C durante 48 horas en un horno para su posterior análisis a condiciones ambiente.

Tabla 1. Arcilla pura y modificadas orgánicamente^a
Table 1. Pristine and organic modified clay

Nombre comercial	Tipo de MMT	Concentración Modificante	Humedad (% peso)
<i>Cloisite®Na</i>	Pura	Ninguna	4-9
<i>Cloisite®10A</i> Modificada con sal de Amonio	Amonio cuaternario de dimetilbencil hidrogenado del Tallow.	125 meq/100g arcilla	<2
<i>Cloisite®93A</i> Modificada con sal de Amonio	Amonio de metil hidrogenado del Tallow. .	90 meq/100g arcilla	<2

^a Datos suministrados por el proveedor.

2.2 Caracterización

Las arcillas se caracterizaron a través de las técnicas de *XRD* y *espectroscopia micro-Raman*. Para el *XRD* se hizo barridos de 3-40° (2θ) a una velocidad 5°/min en un equipo *Rigaku Miniflex II* ($\lambda=1.54\text{Å}$). La caracterización *micro-Raman* se llevó a cabo en un equipo *Horiba Jobin Yvon (LabRam HR-800)* con un láser de $\lambda=473$ nm, potencia nominal de 10 mW y un objetivo 10X.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los factores más importante que gobiernan el comportamiento conformacional de las estructuras de los surfactantes en las arcillas modificadas son las fuerzas de *Van der Waals*. Una de ellas es la naturaleza repulsiva, ya que la superficie de la arcilla es hidrofílica, mientras que las cadenas hidrocarbonadas de la molécula son hidrofóbicas, y está a su vez está restringida por la distancia entre las láminas [9]. La otra es la naturaleza atractiva, donde la carga negativa es localizada sobre la superficie del silicato y la positiva es localizada sobre la cabeza del surfactante (amonio o amonio cuaternario). Esta distribución permite la fijación de cabeza del amonio sobre la superficie de la arcilla mediante las interacciones eléctricas. Por lo tanto, uno de los aspectos más importantes de analizar son el espaciado interlaminar y el ambiente que rodea a dichas moléculas [10].

La Figura 1 muestra el espectro *XRD* para las arcillas sin pretratamiento y pretratadas (70°C durante 48 horas). Se observan los cambios en el espaciado basal ocasionado por el tipo de estructura utilizada como modificante y el efecto del de agua libre e interlaminar en las diferentes arcillas [11, 12]. Además, hay un corrimiento en 2θ cuando se realizan los pretratamientos en las arcillas debido a la eliminación del agua de adsorción, siendo más evidente para el caso de la arcilla pura (*MMT*), al ser la más a fin con las moléculas de agua.

Para las arcillas modificadas, la reducción es menor debido a presencia de las cadenas hidrocarbonadas de los surfactantes, que las hacen hidrofóbicas, siendo más notable para la

MMT-2 que presenta dos cadenas que incrementan su hidrofobicidad e impiden que adsorba mayor cantidad de agua en su estructura [9]. Este es el resultado de la transformación de la superficie hidrofílica a hidrofóbica por el remplazo de los cationes interlaminares de los hidratos de la arcilla e intercalación del surfactante, conllevando que el agua no sea fácil de ser absorbida, excepto con las moléculas que retienen los cationes en la intercapa [9, 13]. Por otra parte, esta arcilla también presenta el mayor espaciado interlaminar si se compara con *MMT* (de 11.77Å a 26.18Å), debido a que tiene dos sustituciones hidrocarbonadas de cadena larga (*Tallow* de C₁₈, C₁₆ y C₁₄), las cuales posiblemente están ubicadas en forma parafínica tipo bicapa [14]. La arcilla *MMT-1* presenta un espaciado basal de 19.19Å con una posible estructura monocapa debido a que solo tiene una sustitución fenilica y una sustitución hidrocarbonada del mismo tipo de la arcilla *MMT-2*.

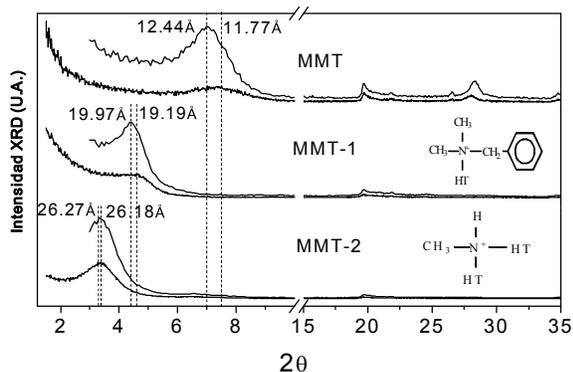


Figura 1. Espectros *XRD* para arcillas comerciales
Figure 1. *XRD* spectra for commercial clay

La Figura 2 y la Tabla 2 muestran los espectros *Raman* y los modos característicos para las arcillas, en los cuales se identifican los modos vibracionales principales asociados a los grupos hidroxilo (*OH*), metilo (*-CH₂-*), fenilo (ϕ), entre otros [10]. El espectro evidencia cuatro regiones para la arcilla: 3800-3000, 1150-800, 800-600 y < 600 cm^{-1} .

El pico en 3625 cm^{-1} se asocia al modo vibracional del *OH* de la arcilla y la posición de los modos vibracionales muestra cierta independencia con respecto a la intercalación del surfactante. La banda 3339 cm^{-1} corresponde al

agua asociada presente en la arcilla, en el modo vibracional asimétrico, mientras el modo vibracional simétrico que normalmente aparece como un hombro no se observa en estos espectros. Estas dos bandas (agua asimétrica y simétrica) son atribuidas al solapamiento o superposición asimétrico y simétrico de las vibraciones *HOH* correspondientes a las vibraciones del puente de hidrogeno del agua presente en la arcilla y al armónico del agua de hidratación del catión [10]. Esto se debe a las sustituciones isomórficas dentro de las láminas del silicato, que genera exceso de carga negativa en la superficie, lo cual lleva a los oxígenos a actuar como bases de *Lewis* formando complejos cada vez más estables con moléculas de agua (dipolo) a través de la interacción tipo puente de hidrogeno.

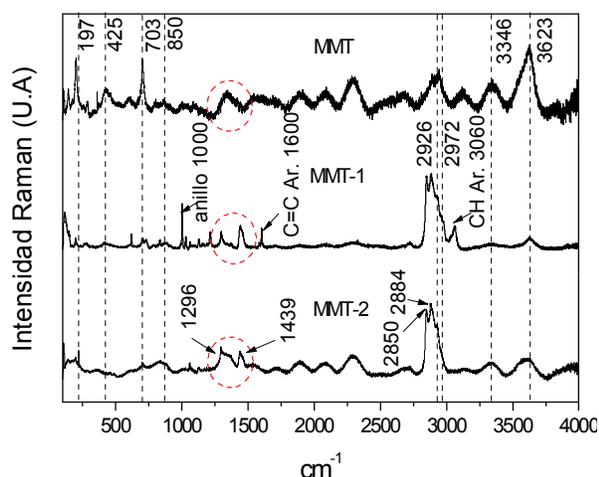
En las arcillas modificadas aparecen dos picos intensos localizados en 2846 cm^{-1} y 2886 cm^{-1} correspondientes al modo vibracional de grupo *-CH₂-* (simétrico y asimétrico), los cuales son definidos por varios autores [8, 9, 10] como extremadamente sensibles a los cambios del ambiente local que los rodea, como se observan en el espectro *Raman* de la Figura 2.

Además se pueden identificar otros modos vibracionales del surfactante como son: el modo vibracional asimétrico $\nu(\text{CH}_3)$ en 2930 cm^{-1} de la sustituciones en el amonio y amonio cuaternario, el hombro de la banda 2975 cm^{-1} correspondientes al grupo N^+CH_3 , la deformación $\delta(\text{CH}_3)$ asimétricas en 1439 cm^{-1} y $\nu(\text{C-C})$ cadena alifática en 1296 cm^{-1} .

La región espectral de 1150-800 cm^{-1} es asociada al modo vibracional *Si-O* en el tetraedro y la banda 850 cm^{-1} (débil) está asociada al modo vibracional *AlMgOH* o *AlOH* [10, 11]. Para *MMT-1*, el grupo fenilo presenta los modos vibracionales del anillo alrededor de 1600-1400 cm^{-1} , así con el modo vibracional asociado al mismo $\nu(\text{C=C})$ en 1600 cm^{-1} y al modo vibracional correspondiente a la respiración del anillo en 1000 cm^{-1} muy intenso [13]. En la mayoría de las arcillas, la banda 800 a 600 cm^{-1} corresponde a modos vibracionales *Si-O-Si* conectados al *SiO₄* del tetraedro, para *MMT*s aparece alrededor de 707 cm^{-1} .

Tabla 2. Asignación de bandas al espectro Raman de los Silicatos**Table 2.** Tentative bands assignments in the Raman Spectra Silicates

Grupo Funcional	Experimental (cm ⁻¹)	Teóricos (cm ⁻¹)
Modo vibracional del cristal, modo vibracional de la unidad AlO_6	199	200[10]
δ (Si-O-Si) H ₂ O de agua de hidratación de los cationes en las arcillas	425	430[10] 470[15] ^{FTIR}
ν (Si-O-Si)	703	708[10]
Si-O o O-SiO	1004-1061	1090 1155[10] 1111[9] ^{FTIR}
δ (AlOH) o (AlOHMg)	850	839[16] 830[10]
ν (CH ₂) sim. y asim.	2846 2886	2848[8] 2882[8]
ν (CH ₃) asim.	2930	2933[8]
Banda (N ⁺ CH ₃ hombro)	2975	2972[8]
ν (OH)	3625	3627[15] ^{FTIR} 3618[9] ^{FTIR}
ν (CH) del anillo	3060	
ν (H-O-H) Puente de Hidrogeno del agua OH: asim. y sim.	3339 3261	3385[9] ^{FTIR} 3231[9]
Modo vibracional del anillo	1001	1009[13]
δ (CH ₃) asim., δ (CH ₂)	1439	1400- 1470[13]
ν (CC) cadena alifática	1296	600-1300
ν (C=C) anillo	1600	1600

**Figura 2.** Espectros Raman para arcillas MMT, MMT-1 y MMT-2**Figure 2.** Raman spectra of MMT, MMT-1 and MMT-2 clays

La región $< 600 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a movimientos complejos de cationes en el octaedro y se observa en el pico en 199 cm^{-1} . Esta banda es la más intensa de esta región y es un modo altamente simétrico del *Raman*, el cual es atribuido al modo vibracional de la unidad AlO_6 [10] para la *MMT*, para el caso de las modificadas aparecen pero con menos intensidad y muy ancha en el caso *MMT-2*.

4. CONCLUSIONES

La espectroscopia *micro-Raman* y el *XRD* fueron usados en este trabajo para caracterizar diferentes arcillas comerciales tanto naturales como híbridas con el fin de identificar los modos vibracionales característicos y los cambios en el espaciado basal ocasionados por la modificación. La identificación de los componentes químicos a baja temperatura de estos productos arcillosos, demostraron la alta sensibilidad y la aplicabilidad de la espectroscopia *micro-Raman* para el análisis de estas muestras.

De esta manera se puede seleccionar en forma más eficiente las moléculas modificadoras a emplear y su posterior utilización en la preparación de nanocompuestos. En términos generales, la arcilla *MMT-2* podría ser más adecuada para la intercalación de polímeros polares debido a que cuenta con un mayor espaciado interlamilar y presenta una menor reducción del espaciado ocasionado por absorción de agua lo que beneficia los sistemas sensibles a ella.

Con el *XRD* se observa el dramático decrecimiento de la adsorción de agua en la superficie de la arcilla y el agua hidratación interlamilar, la cual fue causada por la transformación de las propiedades superficiales y el remplazo de los cationes hidratados por los cationes del surfactantes, respectivamente.

AGRADECIMIENTOS:

Los autores agradecen al Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos, Laboratorio de Propiedades Ópticas de los Materiales, Laboratorio de Bioproductos y Laboratorio de

Materiales Nanoestructurados y Funcionales de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.

REFERENCIAS

- [1] RAY, S. and OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641, 2003.
- [2] ZENG, Q. H., YU, A. B., LU, G. Q. and PAUL, D. R. Clay-Based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5, 1574-1592, 2005.
- [3] HUSSAIN, F., HOJJATI, M., OKAMOTO, M. and GORGA, R. E. Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. *Journal of Composite Materials*, 40, 1511-1575, 2006.
- [4] CORNELIS, K. *Manual de Mineralogía* Editorial Reverté, Madrid, 1997.
- [5] TIEN, Y.-I. and WEI, K.-H. High-Tensile-Property Layered Silicates/Polyurethane Nanocomposites by Using Reactive Silicates as Pseudo Chain Extenders. *Macromolecules*, 34, 9045-9052, 2001.
- [6] XIONG, J., ZHENG, Z., JIANG, H., YE, S. and WANG, X. Reinforcement of polyurethane composites with an organically modified montmorillonite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38, 132-137, 2007.
- [7] CHAVARRIA, F. and PAUL, D.R. Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites: Effect of organoclay structure. *Polymer*, 47, 7760-7773, 2006.
- [8] HE, H., FROST, R.L., XI, Y. and ZHU, J. A Raman spectroscopic study of Organomontmorillonites. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35, 316-323, 2004.
- [9] HE, H., YANG, D., YUAN, P. and FROST, R.L. A Novel Organoclay with Antibacterial Activity Prepared from Montmorillonite and Chlorhexidini Acetas. *Journal of Colloid and Interface Science*, 297, 235-243, 2006.
- [10] FROST, R.L. and RINTOUL, L. Lattice vibrations of montmorillonite: an FT Raman and X-ray diffraction study. *Applied Clay Science*, 11, 171-183, 1996.
- [11] XIE, W., GAO, Z., WEI-PING, P., HUNTER, D. and SINGH, A. Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite. *Chemistry of Materials*, 13, 2979-2990, 2008.
- [12] XIE, W., GAO, Z., LIU, K., WEI-PING, P., and VAIA, R.A. Thermal characterization of organically modified montmorillonite. *Thermochemica Acta*, 367-368, 339-350, 2001.
- [13] AKYUZ, S. and AKYUZ, T. FT-IR and FT-Raman spectroscopic studies of adsorption of isoniazid by montmorillonite and saponite. *Vibrational Spectroscopy*, 48, 229-232, 2008.
- [14] VAIA, R.A., TEUKOLSKY, R.K. and GIANNELIS, E.P. Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates. *Chemistry of Materials*, 6, 1017-1022, 1994.
- [15] ROZALÉN, M. *Velocidad y Mecanismo de disolución de la Montmorillonita en soluciones de electrolitos inertes. Influencia del pH y la Temperatura [PhD Thesis]*. Granada, España: Universidad de Granada, 2006.
- [16] LEGODI, M.A. and DE WAAL, D. Raman spectroscopic study of ancient South African domestic clay pottery. *Spectrochimica Acta Part A*, 66, 135-142, 2007.