

# Interacción agua-arcilla

por J. J. Fripiat

## 1. Introducción

El agua en estado sólido se presenta bajo diversas formas cristalinas, y es bien sabido que una cierta organización persiste aún en estado líquido. La tendencia de las moléculas de agua a enlazarse con sus vecinas de manera más o menos ordenada proviene de las diversas posibilidades de formación de *puentes de hidrógeno*, en los que participan los dos orbitales libres del oxígeno.

La cuestión de saber en que medida persiste una organización más o menos extensa en un film de agua absorbida ha suscitado, por su importancia, el interés de numerosos investigadores. Será por lo tanto apropiado citar a todos cuantos han aportado su contribución a este problema, así como las técnicas más generalmente utilizadas: picnometría, difracción de Rayos-X cuando la estructura del sorbato lo permite, espectroscopía infrarroja, espectroscopía de resonancia magnética nuclear, y otras.

En el caso particular de las arcillas las superficies adsorbentes están constituidas por átomos de oxígeno o por grupos hidróxilos, y existe la posibilidad de formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua de la primera capa en contacto con el adsorbente y los orbitales libres de los átomos de oxígeno superficiales. De éstos, los que pertenecen a la capa tetrahédrica externa tienen dos orbitales libres, ya que un oxígeno constituye siempre el vértice común de dos tetrahedros, mientras que los hidróxilos externos de una capa octahédrica no poseen más que un orbital libre. Conviene pues distinguir, por formalidad, los enlaces de hidrógeno que las moléculas de agua formen entre ellas mismas, de los que puedan establecerse con los oxígenos o con los hidróxilos superficiales. Parece evidente, a priori, que los factores estéricos (especialmente la orientación de los orbitales libres y la orientación de los grupos hidróxilos) influirán más en los enlaces agua-superficie que en los enlaces agua-agua, ya que estas últimas moléculas tienen mayor libertad de movimiento y pueden adoptar orientaciones más favorables para la formación de puentes de hidrógeno.

La rigidez con que las moléculas están ligadas a la superficie puede transmitirse de capa en capa, pero el efecto perderá rápidamente su intensidad a medida que aumente la distancia a la superficie.

En lo que concierne a arcillas otro factor de primordial importancia es la presencia de los cationes interlaminares que compensan las cargas negativas de la red. Estos cationes determinan una fuerte tendencia a la formación de complejos de coordinación con las moléculas de agua por captación, de alguna manera, de uno de los pares de electrones libres de éstas. En medio acuoso estos complejos de coordinación presentan formas geométricas bien conocidas (por ejem. octahedros) pero, de nuevo, la anisotropía engendrada por la presencia de la superficie provoca modificaciones de estas formas simétricas. Las moléculas de agua de la primera esfera de hidratación del catión estarán sometidas a un campo polarizante interno no contrarrestado, como en la fases homogéneas, por la presencia de aniones, puesto que el radio de curvatura del « enorme » anión que representan las láminas estructurales es suficientemente grande en relación al de los aniones « clásicos » en solución.

Conviene distinguir al menos dos tipos de agua en la superficie de una arcilla: aquella cuyas moléculas están influenciadas directa y fuerte-

mente por los cationes compensadores, y aquella en la que esta acción se ejerce de una manera muy atenuada. Tal distinción no puede ser más que una formalidad, ya que tanto las moléculas de la esfera de hidratación como las que no forman parte de ellas se intercambian continuamente. Lo importante será el conocer el *tiempo de vida* de las moléculas en una u otra situación.

El tiempo de vida del átomo de oxígeno en la molécula de agua no es necesariamente igual al de uno de los átomos de hidrógeno. En efecto, el agua puede sufrir un fenómeno de autoprotólisis:



y el protón del hidronio puede saltar de una molécula a otra durante el tiempo en que el átomo de oxígeno se encuentre en una situación determinada. En el agua líquida « normal » la velocidad de cambio del protón ( $\tau^{-1}$ ) viene dada por una expresión empírica establecida por Meiboom (1961)

$$\tau^{-1} = \frac{1}{3} K_1(\text{H}^+) + \frac{1}{2} K_2 \frac{K_w}{(\text{H}^+)}$$

en donde

$$K_w = 10^{-14} (298^\circ\text{K})$$

y a la misma temperatura

$$K_1 = 10.6 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ litro seg}^{-1} \text{ y}$$

$$K_2 = 3.8 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ litro seg}^{-1}$$

A  $p\text{H} = 7$ ,  $\tau^{-1}$ , es por lo tanto del orden de  $5.7 \times 10^2 \text{ seg}^{-1}$  y el tiempo de vida del protón sobre una molécula de agua determinada es de alrededor de  $2 \times 10^{-3} \text{ seg}$ .

En medios más ácidos los cambios son más rápidos y los tiempos de vida más cortos. Hagamos notar, de paso, que el conocimiento del tiempo de vida puede servir para caracterizar la acidez.

Se puede esperar, a priori, que los tiempos de vida del protón y del oxígeno sean diferentes, independientemente del carácter homogéneo o heterogéneo del medio que rodea a la molécula de agua, y que la naturaleza de este medio los modifique de manera diferente.

En resumen, consideraciones fisicoquímicas sencillas conducen al planteamiento de las siguientes preguntas referentes a la naturaleza del agua adsorbida:

1. Fuerza y orientación de los puentes de hidrógeno entre moléculas de agua de la primera monocapa y de las capas subsiguientes.
2. Interacción entre las moléculas de la primera capa y de las de otras capas sucesivas.
3. Interacción entre las moléculas de agua y los cationes compensadores.
4. Interacción entre las moléculas de la primera esfera de hidratación y las moléculas de agua vecinas.
5. Cambio de moléculas o de protones entre las diversas situaciones mencionadas.

Hay que reconocer que gran parte de estas preguntas aún no han recibido más que una respuesta parcial, y que quedan muchos puntos por dilucidar. No obstante, los datos que poseemos son ya lo suficientemente numerosos para que podamos formar una representación coherente, aunque todavía provisional, de la distribución y propiedades de las moléculas de agua contenidas en las dos primeras capas adsorbidas.

Parece generalmente admitido que los puentes de hidrógeno entre moléculas de agua adsorbidas en la superficie de la arcilla son más energéticas que los puentes de hidrógeno entre las moléculas y los átomos de oxígeno superficiales. Este convencimiento está fundado en las observaciones siguientes:

Se sabe que cuanto más fuertemente ligado esté un grupo OH a un oxígeno adyacente, más se desplaza la frecuencia de vibración de valencia (stretching) hacia frecuencias más bajas. En una molécula de agua idealmente aislada la frecuencia « stretching » se situará hacia  $3750\text{ cm}^{-1}$ . En una montmorillonita ó vermiculita hidratada con una o dos capas la banda de stretching, constituída probablemente por muchas componentes, se sitúa aproximadamente entre  $3500$  y  $3200\text{ cm}^{-1}$ . Por deshidratación las componentes de las frecuencias más bajas son las que disminuyen de intensidad en primer lugar, como muestra Fripiat et al. (1960). Si los puentes de hidrógeno entre las moléculas y la superficie fueran más fuertes que los puentes de hidrógeno de las moléculas entre sí, se debería observar lo contrario, ya que las moléculas más alejadas de la superficie son las que se eliminan en primer lugar.

Aunque estos fenómenos han sido menos observados en la caolinita, las observaciones parecen similares, sin que la naturaleza hidroxílica de estas últimas superficies las modifique fundamentalmente.

Estos resultados son bastante sorprendentes, si se piensa que las moléculas retenidas más energéticamente son las que deberían eliminarse a temperaturas más altas. Por tanto hay que llegar a la conclusión de que los puentes de hidrógeno no constituyen los enlaces de mayor energía, y nos vemos forzados a reconsiderar la idea de que son los cationes de cambio los que aportan una contribución más preponderante a la energía de hidratación de la superficie.

Al examinar — como lo ha hecho Brindley (1969) en particular — una isoterma de vapor de agua de una montmorillonita o vermiculita, nos sorprende el hecho de que los espaciados basales  $d_{001}$  se mantienen aproximadamente constantes para contenidos relativamente variables de agua de hidratación, a lo largo de una gama más bien amplia de humedades relativas ( $P/P_0$ ). Se puede imaginar que, para una humedad relativa dada, los cationes se hidratan formando complejos de coordinación definidos, de un espaciado interlaminar determinado. Al aumentar la presión relativa se rellenan de moléculas de agua los espacios que quedaron sin ocupar entre los cationes hidratados. Estas moléculas de agua están ligadas entre sí por puentes de hidrógeno pero, al mismo tiempo, están poco ligadas a la superficie. En un estudio que quizás no ha recibido toda la atención que merecía, Jelli y Poncelet (1966) han señalado, a partir de ecuaciones de estado de films absorbidos, que es posible distinguir entre estas dos clases de agua. A presión relativa creciente y en el curso de una primera etapa, las moléculas de agua adsorbidas son inmóviles, mientras que las adsorbidas en la segunda etapa son móviles. Admitiendo un empaquetamiento aproximado de  $11\text{ \AA}^2$  por molécula, la primera etapa corresponde a una superficie cubierta del orden de  $250$  a  $300\text{ m}^2/\text{gr}$ , mientras que en la segunda etapa se cubre la diferencia hasta  $400$ - $500\text{ m}^2/\text{gr}$ . Es lógico admitir que las moléculas de agua inmóviles forman islotes como agua de hidratación de los cationes de cambio, determinando el espaciado interlaminar, y que las superficies que quedan libres entre estos islotes se hidratan después.

Esta representación del fenómeno de hidratación es compatible con los datos de espectroscopía infrarroja. Una confirmación de este modelo se encuentra a partir de valores de entropía de adsorción obtenidos por Fripiat y colaboradores (1965). En ella se comparan variaciones de entropía experimentales con variaciones de entropía calculadas a partir de modelos teóricos, en los que las moléculas poseen diversos grados de libertad.

## 2. Orientación de las moléculas de agua en el espacio interlaminar

Los cationes de cambio son los que determinan la particular repartición de las moléculas de agua en sus correspondientes esferas de hidratación, teniendo los complejos de hidratación formados una geometría bien definida que viene regida por la orientación de los orbitales del catión y por las tensiones estéricas engendradas por las láminas del silicato. Las moléculas de agua que no pertenecen a la esfera de hidratación pueden, a su vez, verse influenciadas por el catión, por formarse puentes de hidrógeno con las moléculas de agua de coordinación.

En una representación estética podemos concebir dos efectos que a veces son antagónicos, pero que no han de serlo necesariamente. Por una parte la organización de moléculas en la esfera de hidratación y por otra la organización de moléculas en el exterior de esta esfera. En una concepción más dinámica, y probablemente más realista, sería necesario considerar dos conjuntos de moléculas que se influyen mutuamente y que son susceptibles de intercambiarse, difundándose el catión más o menos libremente en la superficie. Así, al hablar de orientación de moléculas, ésta no se podrá concebir más que desde un punto de vista estadístico.

La espectroscopía infrarroja y la resonancia magnética nuclear permiten formar una idea de las orientaciones preferenciales: la primera de vectores O-H, y la segunda de vectores H-H, de tal manera que la combinación de las dos técnicas podría en principio, aportar la solución al problema, ya que la geometría de la molécula no se modifica profundamente debido a la adsorción.

Este método de investigación conjunta apenas se ha aplicado hasta ahora: comienza su aplicación en un artículo por Van Olphen, Serratos, Stone y Hougardy (1970). Los resultados preliminares que se han obtenido se refieren a la vermiculita-Na de Llano (C.D.C.: 200 meq/100 g), mineral fuertemente cargado cuya densidad superficial de cationes de cambio es tal que el número de moléculas de agua de la esfera de hidratación es, para la monocapa, muy superior al de las moléculas no ligadas directamente al catión. Los resultados son los siguientes: Para la monocapa (espaciado  $d_{001} = 11.8 \text{ \AA}$ ) la espectroscopía infrarroja sobre un film orientado muestra, por el dicroísmo de la banda compleja de vibraciones de valencia OH del agua adsorbida, que existe un grado apreciable de organización y que los vectores OH están inclinados sobre el plano *ab*.

Por resonancia nuclear magnética, también para la monocapa y entre  $50^\circ \text{ C}$  y  $-180^\circ \text{ C}$ , la existencia de un doblete indica como el IR un grado notable de organización. Para la vermiculita-Na hidratada de dos capas (espaciado  $d_{001} = 14.8 \text{ \AA}$ ) la organización se pierde, como se advierte en RMN por la desaparición del doblete y en IR por la desaparición del dicroísmo. Sin embargo, a bajas temperaturas ( $-60^\circ \text{ C}$ ), existe una organización aunque no necesariamente idéntica a la de la monocapa.

Esta observación es interesante y susceptible de ser interpretada de diversas maneras. Se podría admitir que en el sistema de dos capas de agua la difusión del ión sodio y de su cortejo de moléculas de agua de hidratación se efectúa mucho más libremente, o también que las moléculas en la esfera de hidratación en el hidrato de dos capas están menos rígidamente organizadas y por lo tanto se distribuyen globalmente de una manera más desordenada, o incluso que el intercambio entre esferas de hidratación se efectúa más rápidamente.

Para la montmorillonita, Prost y Chaussidon (1969) han estudiado, por espectroscopía infrarroja sobre un film orientado, el dicroísmo de la banda de vibración de valencia OH del agua. Hasta ahora solo se han publicado los resultados obtenidos para la hectorita.

La disposición de las moléculas en la hectorita-K (monocapa) propuesta por Mamy (1967), basada en medidas dieléctricas y de espaciados de Rayos-X se puede describir como sigue. Una molécula de agua se coloca frente a una cavidad exagonal del plano del silicato, estando uno de los OH dirigido hacia el centro de la cavidad y el otro formando un ángulo con la superficie del plano *ab* de alrededor de 20°. Esta situación provoca una distribución tetraédrica de enlaces por puentes de hidrógeno. Para un grupo de dos moléculas existen 12 modos normales de vibración, de entre los cuales 6 están situados en la región de valencia. La descomposición de la banda compleja hace aparecer efectivamente 5 componentes situadas respectivamente a las frecuencias de 3290, 3409, 3460, 3545, 3630 y 3650  $\text{cm}^{-1}$ , presentando las cuatro últimas un dicroísmo mucho más acusado que las primeras.

En resumen, se puede concluir que los fenómenos de orientación preferencial se manifiestan al menos en las dos primeras capas de agua de hidratación en arcillas del grupo de la montmorillonita y vermiculita. Su naturaleza depende del tipo de catión de cambio y de la densidad de carga, lo que sugiere que las moléculas más ordenadas son aquellas que componen la esfera de hidratación. Es evidente que se deberán efectuar numerosas determinaciones para poder definir mejor las orientaciones ya observadas.

### 3. Propiedades del agua de hidratación

Las moléculas de agua de hidratación de las superficies de las arcillas se diferencian en muchos aspectos de las moléculas de agua en un medio homogéneo. La característica más curiosa es la de su acidez. Sabemos que en el agua líquido el producto iónico  $(a_{\text{H}^+}) \cdot (a_{\text{OH}^-}) = 10^{-14}$  a 25° C, lo que da una proporción

$$\alpha = \text{H}^+/\text{H}_2\text{O} = \frac{10^{-7}}{55,5}$$

El agua es por tanto un electrolito muy debilmente dissociado y, como se recordará de la introducción, el tiempo de vida del protón en una molécula determinada es a *pH* 7, del orden del milisegundo.

Estos valores cambian drásticamente para el agua de hidratación de una montmorillonita. Medidas de conductividad, de resonancia magnética nuclear pulsada, y determinaciones efectuadas mediante bases orgánicas o inorgánicas, han probado que el agua residual, es decir muy probablemente aquella que pertenece a la esfera de hidratación de los cationes, está altamente disociada, y que para contenidos de agua del orden de la monocapa  $\alpha = \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$  era del orden de  $10^{-2}$  (Fripiat et al. 1965, Touillaux et al. 1968). Por tanto el tiempo de vida de un protón sobre una molécula adsorbida será del orden de  $10^{-9}$  sec. Existen demasiadas determinaciones concordantes obtenidas mediante técnicas diferentes para que se pueda dudar, a la hora actual, del orden de magnitud de este valor. Para explicar el aumento de 6 órdenes de magnitud en el valor del coeficiente de disociación, y ya que el efecto parecía provenir esencialmente de moléculas de agua residuales, parecía lógico atribuir el origen a la acción polarizante del campo eléctrico que proviene del catión, por ejemplo:



tanto más cuanto que se han observado regularidades en los efectos de hidratación de bases (tales como  $\text{NH}_3$  por ejemplo, Mortland et al. 1963), en relación con el radio y la carga del catión; los más pequeños y más cargados parecen a este respecto los más activos.

Sin embargo, puesto que el aumento del grado de disociación se ha observado también, aunque en menor cuantía, sobre superficies de gel de sílice desprovista de cationes, parece que el fenómeno tiene un carácter de generalidad tal que la acción de los campos eléctricos superficiales constituyen la causa probable.

En este sentido las moléculas de agua situadas entre los islotes formados por los cationes hidratados podrían también estar afectadas, y esto explicaría las observaciones recientes obtenidas por técnicas de resonancia magnética nuclear pulsada y que muestran que el mecanismo de relajación, atribuido a la difusión del protón disociado del agua adsorbida, no es fundamentalmente diferente en una montmorillonita-Na (1 capa) y en una montmorillonita-Ca (2 capas). Según lo anteriormente dicho parece poco probable que la relación ( $H_2O$  ligada al catión/ $H_2O$  total adsorbida) sea la misma en los dos casos.

Las consecuencias del alto grado de disociación del agua en las moléculas adsorbidas son numerosas e importantes. En particular Cruz et al. (1968) así como Mortland (1968) han demostrado que las reacciones de protonación afectan la estructura de las moléculas de ciertos pesticidas (las triazinas por ejemplo). Calvet y Chaussidon y Calvet (1965), Durand y Fripiat (1970) han puesto en evidencia la descomposición de aminas alifáticas con formación de amonio alrededor de  $200^\circ C$ , estando la reacción muy claramente catalizada por la presencia del agua residual.

Se podrían multiplicar los ejemplos, pero es cierto que el carácter ácido del agua superficial juega un papel tan importante en el campo de los complejos orgánicos como en las modificaciones que sufren los minerales de la arcilla en los sedimentos que alternativamente están sometidos a ciclos de humidificación y desecación.

#### 4. Concepción global

Según las ideas de Bernal y Fowler (1933) el agua cristaliza en condiciones ordinarias en una estructura exagonal, de grupo espacial



Los átomos de oxígeno forman tetraedros de arista  $2.76 \text{ \AA}$ . Los átomos de hidrógeno se sitúan entre los átomos de oxígeno a una distancia de  $0.99 \text{ \AA}$  del átomo al que pertenecen. Solo un átomo de hidrógeno se coloca entre cada dos oxígenos. La estabilidad del edificio cristalino se asegura mediante puentes de hidrógeno.

Esta estructura ideal está perturbada por dos tipos principales de defectos: *a*) defectos de orientación: un eje  $O \dots\dots\dots O$  está ocupado por dos protones, o bien hay un vacío de protón, y *b*) defectos por ionización: un protón se une a una molécula de agua para formar un ión hidronio ( $H_3O^+$ ) y un anión ( $OH^-$ ).

Por movimiento de rotación y de traslación estos defectos se difunden en la red. A  $263^\circ K$ , según Mamy (1967), la concentración de defectos iónicos se estima en  $10^{-9} \text{ cm}^{-3}$  y la de defectos de orientación en  $10^{-14} \text{ cm}^{-3}$ ; por el contrario, la movilidad de los primeros es 400 veces mayor que la de los segundos.

Sobre esta base se puede pensar perfectamente en derivar una estructura (comprendidos los defectos) que sea aplicable a moléculas en contacto con la superficie del silicato y que no pertenezcan a la esfera de hidratación del catión de cambio. Cuando se introduce en una estructura de este tipo un catión hidratado se hace aparecer no solamente un defecto especialmente extenso, que va a perturbar considerablemente la disposición de otras moléculas, sino que también se enriquece en protones el film líquido. Se concibe

que esta enorme acumulación de defectos haga todavía más difícil cualquier definición estructural del agua adsorbida.

Mediante medidas dieléctricas, Mamy (1967) ha señalado la existencia de defectos en el hielo en la primera o las dos primeras capas de agua adsorbida sobre la montmorillonita. La conductividad eléctrica que encuentra para la monocapa está de acuerdo con el grado de disociación anormalmente elevado del agua de hidratación, y puede ser por tanto atribuido esencialmente a los protones. En casos de hidratación más elevada los cationes juegan el papel de portadores de carga.

Los orbitales de los átomos de oxígeno de la superficie no presentan la orientación que sería óptima para asegurar los enlaces con las moléculas del film de agua.

Por todas estas razones parece que no se puede « traspasar » estructuras basadas en la del hielo a la organización de las moléculas superficiales aunque, desde el punto de vista dinámico, existan numerosas similitudes.

Finalmente hay que reconocer que son las propiedades dinámicas las que parecen más coherentes. Pensamos en todo lo que se mide por técnicas espectroscópicas diversas, sea infrarrojo, resonancia magnética o medidas dieléctricas. Probablemente en este sentido se harán en el futuro los progresos más importantes.

Para terminar querriamos excusarnos por no haber abordado un cierto número de tópicos, en particular cuestiones tales como la de la densidad, objeto de tanta controversia, o del orden a larga distancia etc. Hemos preferido, como de ordinario en una exposición general, atenernos a puntos que parecen bien conocidos y generalmente aceptados, dejando a cargo de notas especializadas el dar cuenta de resultados nuevos de carácter más particular.

## Agradecimientos

Deseo expresar mi gratitud a la Srta M. Cruz Cumplido Dr. Sc. por haber aceptado el traducir esta conferencia al español.

Número de moléculas de agua de hidratación por catión: Valores recopilados por Brindley para la vermiculita.

Número de capas	Espaciado basal $d_{001}$ (Å)	Catión	Número de aguas por catión	Autor
1	11.57	Mg <sup>2+</sup>	2.9	Brindley
1	11.60	Mg <sup>2+</sup>	3.5	Van Olphen
1	11.59	Mg <sup>2+</sup>	3	Walker
1	11.76	Ca <sup>2+</sup>	1.9	Brindley
1	11.8	Na <sup>+</sup>	1.5-2	Brindley
1	12.17	Li <sup>+</sup>	1.8	Brindley
2	14.35	Mg <sup>2+</sup>	8.75	Brindley