

# **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ESMECTITAS CON PILARES DE Cr (Cr-PILCs).**

**Cristina VOLZONE**

Tesis presentada para el grado de

**DOCTOR EN INGENIERÍA**

Depto. de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, U.N.L.P.

Octubre, 1997.

*A mis padres, Angela y Arturo*

*A mi esposo, Carlos Alfredo*

*A mis hijos, Ana Laura y Lucas*

## *Agradecimientos*

A mi Director de Tesis, Profesor Doctor Enrique Pereira, por su cordialidad de siempre.

Al Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC) dependiente de la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC), por haberme permitido utilizar sus instalaciones en mi carácter de integrante del mismo.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), por integrarme a su personal como Becaria e Investigadora.

Al Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos (CINDECA), por haberme posibilitado utilizar el equipo de IR.

## ÍNDICE

	<b>Pág.</b>
<b>SUMARIO</b> .....	4
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS</b> .....	5
<b>CAPÍTULO 2. LAS ESMECTITAS COMO INTEGRANTES DE LAS ARCILLAS</b> .....	11
<b>2.1. Estructura</b> .....	12
<b>2.2. Clasificación de las esmectitas</b> .....	18
<b>2.3. Propiedades:</b>	
<i>Capacidad de intercambio catiónico, Hidratación-deshidratación,</i> <i>Viscosidad, Adsorción</i> .....	19
<b>2.4. Usos generales</b> .....	23
<b>CAPÍTULO 3. ARCILLAS CON PILARES INTERCALADOS (Pillared Interlayered Clays: PILCs)</b> .....	24
<b>3.1. Reseña histórica</b> .....	25
<b>3.2. Método de preparación</b> .....	28
<b>3.3. Aplicaciones</b> .....	30
<b>3.4. Caracterización:</b>	
3.4.1. Estructural.....	32
3.4.2. Textural.....	33
3.4.3. Acídica.....	34
<b>CAPÍTULO 4. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL Cr-PILC</b> .....	40
<b>4.1. Preparación de soluciones con especies OH-Cr</b> .....	42
4.1.1. <i>Análisis de las variables: Temperatura y tiempo de hidrólisis</i> ....	42
4.1.1.1. <i>Caracterización de las especies</i> <i>presentes en las soluciones</i> .....	43
<b>4.2. Tratamiento de la esmectita con solución OH-Cr</b> .....	48
4.2.1. Esmectita.....	48
4.2.1.1. <i>Caracterización mineralógica</i> .....	48
4.2.1.2. <i>Caracterización fisicoquímica</i> .....	48
4.2.2. <i>Tratamiento de la esmectita con solución OH-Cr</i> .....	49

4.2.2.1. <i>Análisis de variables: número de lavados, especie</i> <i>OH-Cr/esmectita, Cr/esmectita.....</i>	49
4.2.2.1.1. <i>Caracterización estructural:</i> <i>difracción de rayos-X.....</i>	50
4.2.2.1.2. <i>Caracterización textural:</i> <i>adsorción-desorción de Nitrógeno.....</i>	56
<b>4.3. Preparación del Cr-PILC.....</b>	<b>59</b>
4.3.1. <i>Tratamiento térmico.....</i>	59
4.3.1.1. <i>En atmósfera de aire.....</i>	59
4.3.1.2. <i>En atmósfera de nitrógeno.....</i>	61
4.3.2. <i>Caracterización.....</i>	68
4.3.2.1. <i>Análisis estructural por difracción de rayos-X.....</i>	68
4.3.2.1.1. <i>Del tratamiento térmico en aire.....</i>	68
4.3.2.1.2. <i>Del tratamiento térmico en</i> <i>nitrógeno y en vacío.....</i>	70
4.3.2.2. <i>Análisis textural por ad-desorción de nitrógeno.....</i>	71
4.3.2.3. <i>Medida de acidez por adsorción de piridina.....</i>	75
<b>4.4. Observaciones generales del Capítulo.....</b>	<b>77</b>
<b>CAPÍTULO 5. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE Cr-PILCs A</b> <b><i>PARTIR DE DIFERENTES ESPECIES ESMECTITICAS.....</i></b>	<b>79</b>
<b>5.1. Esmecticas dioctaédricas y trioctaédricas.....</b>	<b>81</b>
5.1.1. <i>Caracterización.....</i>	81
<b>5.2. Tratamiento de las diferentes esmectíticas con especies OH-Cr.....</b>	<b>83</b>
5.2.1. <i>Caracterización.....</i>	83
5.2.1.1. <i>Cantidad retenida de cromo.....</i>	83
5.2.1.2. <i>Análisis estructural por DRX.....</i>	85
5.2.1.3. <i>Análisis textural por ad-desorción de nitrógeno.....</i>	87
<b>5.3. Cr-PILCs.....</b>	<b>92</b>
5.3.1. <i>Tratamiento térmico.....</i>	92
5.3.1.1. <i>Tratamiento térmico hasta 1000 °C.....</i>	92
5.3.1.2. <i>Preparación de Cr-PILCs a 450 °C en diferentes</i> <i>atmósferas: aire, nitrógeno, vapor de agua y vacío.....</i>	98
5.3.2. <i>Análisis estructural por DRX.....</i>	99
5.3.2.1. <i>Análisis de PILCs obtenidos en diferentes atmósferas.</i>	99
5.3.2.2. <i>Estabilidad del espaciado.....</i>	104
5.3.3. <i>Análisis por adsorción-desorción de nitrógeno.....</i>	105

5.3.4. Medida de acidez por adsorción de piridina.....	113
<b>5.4. Observaciones generales del Capítulo.....</b>	<b>116</b>
<b>CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>118</b>
<b>6.1. Acerca del método de preparación.....</b>	<b>119</b>
<b>6.2. Referente a las propiedades obtenidas de los precursores         y de los Cr-PILCs.....</b>	<b>120</b>
<b>6.3. Correlaciones encontradas entre las propiedades de los         precursores y de los Cr-PILCs con las características         estructurales de las esmectitas.....</b>	<b>121</b>
<b>6.4. CONCLUSIONES FINALES.....</b>	<b>129</b>
<b>CAPÍTULO 7. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>130</b>
<b>ANEXO: TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....</b>	<b>137</b>

## SUMARIO

Han podido establecerse correlaciones entre las características estructurales de las esmectitas con las propiedades de los precursores y de los Cr-PILCs, que no habían sido evaluadas con anterioridad a estas investigaciones. Esto permitió marcar tendencias de las propiedades del producto, como consecuencia de las características estructurales de la materia prima esmectítica. De esta manera: la retención del cromo; el desarrollo superficial de microporos y de volumen de microporos; tamaño de poros y acidez de esmectitas pilareadas con especies de cromo, están estrechamente ligadas a las cargas estructurales de las esmectitas.

# **CAPÍTULO 1**

## ***INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS***



## TAMICES MOLECULARES Y LAS ARCILLAS CON PILARES INTERCALADOS

Las arcillas con pilares intercalados o arcillas pilareadas conocidas como PILCs (pillared interlayered clays) o CLS (crosslinked smectites) forman parte de los llamados *tamices moleculares*.

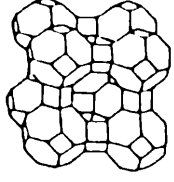
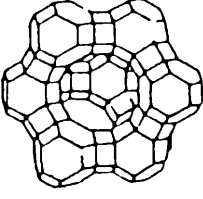
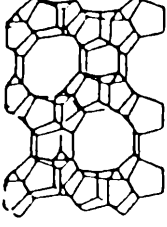
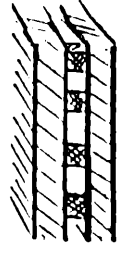
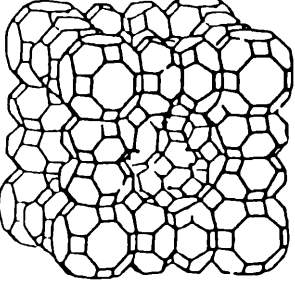
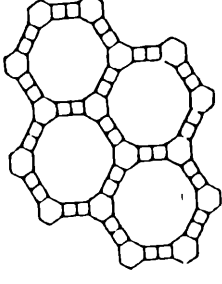
Los *tamices moleculares* son definidos como sólidos porosos que exhiben la propiedad de separar sustancias químicas de acuerdo a su tamaño. Son utilizados como adsorbentes, en procesos catalíticos, en separación y almacenaje de gases. Deben reunir características tales como: definido tamaño de poros, superficie específica, volumen de poro y ser estables térmicamente, sumándose características de acidez cuando deben ser aplicados en catálisis.

Los *tamices moleculares* poseen una estructura con tamaño de poros definido y acotado en un estrecho rango. La IUPAC (1972) clasifica a los materiales porosos en tres categorías de acuerdo al diámetro, (d), de poros:

- 1) microporosos,  $d < 2,0$  nm;
- 2) mesoporosos,  $2,0 < d < 50$  nm y
- 3) macroporosos,  $d > 50$  nm.

Gran parte de la literatura incluye en la definición de tamices moleculares: "aquellos sólidos microporosos que poseen tamaño de poros menores a 3 nm", ya que no se habían logrado obtener tamices con mayores tamaños uniformes de poros. En 1992 investigadores de la Mobil Oil Research (Kresge y col., 1992; Beck y col., 1992) descubrieron la preparación del primer *tamiz molecular mesoporoso* (llamado M41S) con distribución acotada y definido tamaño de poros. Este logro fue importante ya que hasta ese momento los materiales mesoporosos logrados se caracterizaban por ser amorfos y poseer amplia distribución de tamaño poros. De esta manera, los tamaños de poros utilizados en tamices moleculares se extendió hasta los 10 nm. Estos materiales también son estables térmicamente.

En la tabla 1.1. se muestran las distintas familias que actualmente integran los *tamices moleculares*, con sus principales características. El año en que aparecen los primeros trabajos se encuentran citados en las siguientes referencias: Vaughan (1980); Kresge y col. (1992); Pinnavaia y Thorpe (1995).

Denominación	Iros trabajos	Tamaño de poros ( nm)	Esquema
-ZEOLITAS Silicato de aluminio cristalino	1948	0,3	 A  X, Y  ZSM-5
-PILC (Pillared interlayered clays: Arcillas con pilares intercalados)	1979	1,0	
-ALPO4 y derivados (Aluminio fosfato cristalino) -CLOVERITA (galofosfato) -JDF-20 (Aluminio fosfato) -VAPO (Vanadio -fosfato)	1980 1991 1992 1993	0,8 1,3 1,4 1,8	 Cloverita  VPI-5


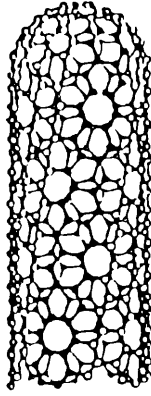
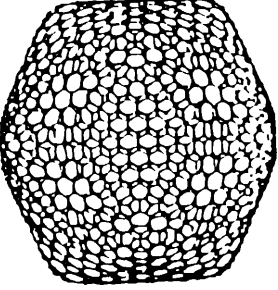

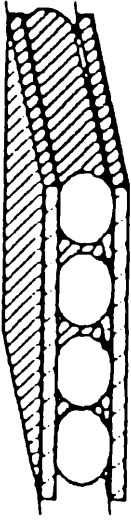
<p>-CMS (carbogenic molecular sieves: tamices moleculares de carbón)</p>	<p>1992</p>	<p>0,3 - 1</p>	  <p>Nanotubos</p>  <p>Fulereo Gigante</p>
<p>-M41S (MCM-41) (Adición de surfactante y orgánicos a geles de silico- aluminato)</p>	<p>1992</p>	<p>1,3 - 10</p>	 <p>MCM-41</p> <p>Silicoaluminato mesoporoso</p>
<p>-PCHs (Porous clay heterostructures: adición de aminas cuaternarias y sílice a esmectitas)</p>	<p>1995</p>	<p>1,4 - 2,2</p>	

Tabla 1.1.: Integrantes de los tamices moleculares.

Los PILCs se obtienen por tratamiento de la arcilla con soluciones que contienen especies inorgánicas de polímeros u oligómeros OH-cación. Estas especies se forman por hidrólisis de sales metálicas. Por calentamiento de la arcilla tratada, dichas especies forman óxidos ó especies que actúan como "pilar" entre las láminas de la arcilla, creándose un espaciado de dimensiones moleculares. Las esmectitas son las arcillas mas utilizadas en la preparación de los PILCs.

Las arcillas con pilares intercalados (PILCs) poseen alta superficie específica, gran volumen y definido tamaño de poros, aptos para su utilización como adsorbentes, en separaciones de gases y en catálisis (si se consideran para estos últimos, además, las características acídicas del PILC).

Si bien el origen de los PILCs, está ligado a una necesidad mundial de obtener un material con ciertas características (ver Capítulo 3, Reseña histórica), actualmente, luego de casi quince años, se siguen planteando incógnitas sobre su preparación.

De acuerdo a un análisis bibliográfico realizado al comenzar esta Tesis, podría decirse que existen dos grupos de investigadores que se dedican a la obtención de estos materiales. Por un lado, los especialistas en arcillas y por el otro, quienes estudian su aplicación directa en catálisis y como adsorbentes. En ninguno de ambos casos existe un análisis detallado de la influencia, que ejercen las características estructurales de la arcilla sobre las propiedades del precursor ó del PILC. En la mayoría de los casos, las variables que se han analizado fueron referidas, principalmente, a la influencia de las especies intercalantes, OH-cación, sobre la arcilla y esto no hace de ninguna manera a la búsqueda del óptimo, en lo que se refiere a la preparación del PILC. En general, existe muy poco y en forma aislada, sobre el estudio de las variables que incorpora la arcilla y su influencia en el PILC. Por ejemplo, se sabe que las integrantes de la familia de las esmectitas son las mas utilizadas, por su carácter laminar y de hinchamiento (ver Capítulo 3), pero no se encuentran análisis detallados sobre el grado de influencia que tienen las propiedades estructurales de cada uno de los integrantes de dicha familia, sobre las propiedades del precursor y del PILC.

Según lo mencionado anteriormente, no se podría decir, por ejemplo, que un determinado tipo de X-PILC (donde, X puede ser cualquiera de los cationes de la especie intercalada en la arcilla: Al, Zr, Ti, Cr, Ni, Fe, etc.) tiene un comportamiento mejor que otro, para determinadas aplicaciones. Para cada uno de los diferentes X-PILCs, no se han encontrado los óptimos en sus métodos de preparación, porque,

además de no considerar algunas de las características de la arcilla, se suman otras variables que son parte del proceso de la preparación, como son por ejemplo: tipo de especie polimérica, cantidad agregada del catión que forma la especie, relación catión/arcilla, número de lavados, etc.

Esta Tesis pretende informar y aclarar a quienes deseen preparar y utilizar arcillas pilareadas (PILCs), tanto en catálisis como en adsorbentes, cuáles serían las variables principales que deberían tenerse en cuenta, en el método de preparación de las mismas, para obtener dichos materiales con características que tiendan a sus necesidades. Se pone énfasis, en la influencia de las características estructurales de la materia prima arcillosa sobre el producto final, PILC, utilizando diferentes integrantes de la familia de las esmectitas. El cromo como catión de la especie intercalante en la esmectita, fue seleccionado, en base a la reducida información (aún a nivel internacional) referente a la preparación de Cr-PILC y para aportar al mayor conocimiento sobre la influencia de dicho catión en la obtención de dicho producto.

Los objetivos de esta Tesis son:

- analizar las principales variables que intervienen en la preparación del Cr-PILC y que condicionan las propiedades del producto final, y
- correlacionar las propiedades de los productos finales con las características estructurales de diferentes integrantes de la familia de las esmectitas.

## **CAPÍTULO 2**

### ***LAS ESMECTITAS COMO INTEGRANTES DE LAS ARCILLAS***

## 2.1. Estructura.

El término arcilla fue definido por Mackenzie (1963), Bailey (1980) y Weaver (1989). Recientemente la AIPEA (Asociación Internacional Pour L'Etude des Argiles) y la CMS (Clay Minerals Society) redefinieron el término "arcilla" (Guggenheim y Martin, 1995). De esta manera, la palabra *arcilla* se refiere al material "natural" compuesto fundamentalmente por "mineral de grano fino", el cual es generalmente "plástico" con apropiada cantidad de agua, que endurece cuando se lo seca al aire o calcina. Generalmente, la arcilla está constituida por "filosilicatos" pero puede contener otros materiales que imparten plasticidad y que endurecen con el secado.

Las arcillas son, por definición, sólidos de granos finos y muchas de sus aplicaciones derivan de ello. Son "filosilicatos" porque los iones de su estructura están arreglados en serie de planos paralelos, los cuales están fuertemente unidos en forma de láminas (Brown, 1984).

Los minerales arcillosos están constituidos por dos unidades fundamentales. Una, formada por tetraedros de composición  $\text{SiO}_4$  que polimerizan compartiendo tres oxígenos formando una malla hexagonal (Figura 2.1.) con estructura continua en dos dimensiones. Esta capa es llamada tetraédrica (T).

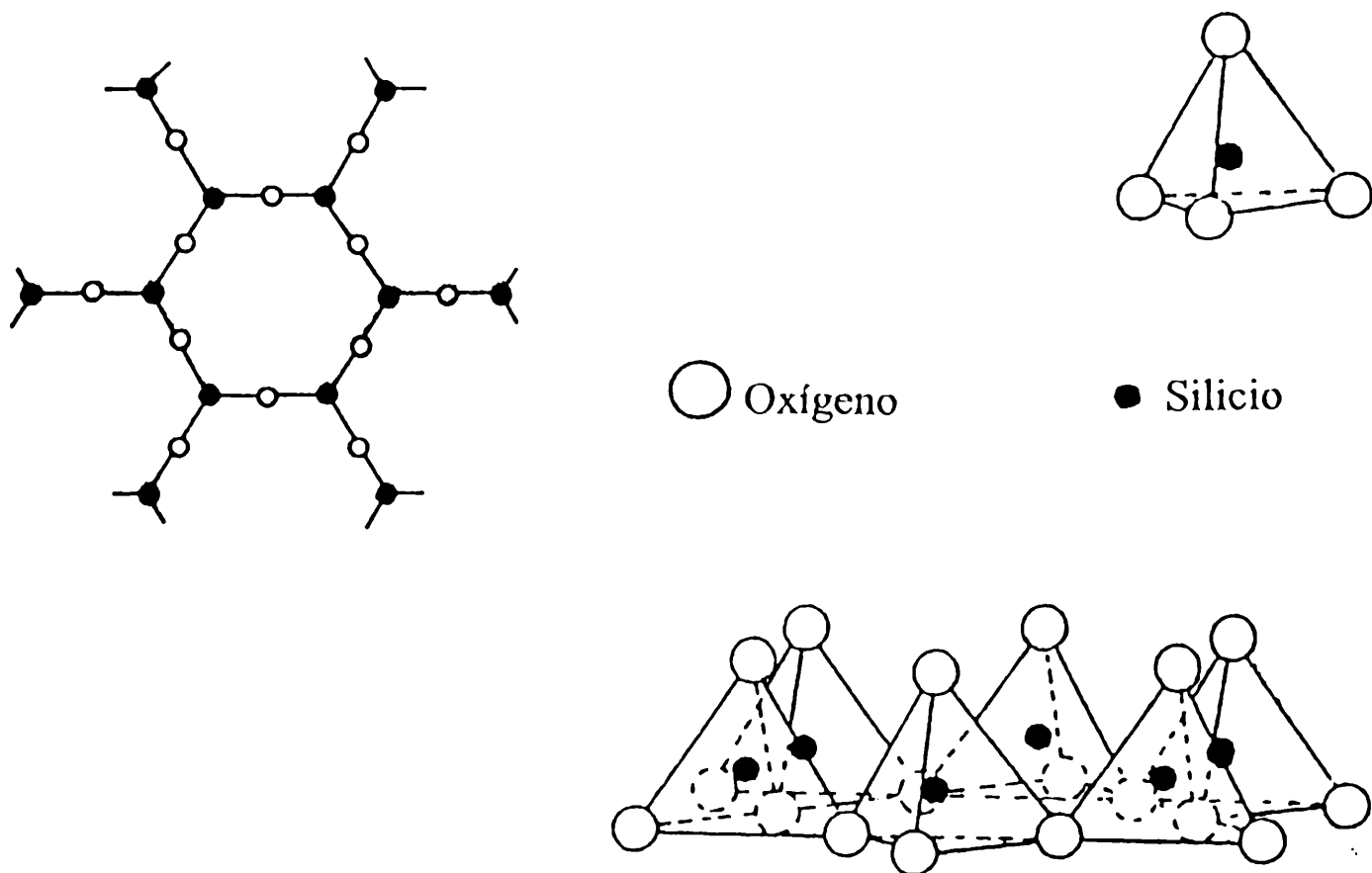
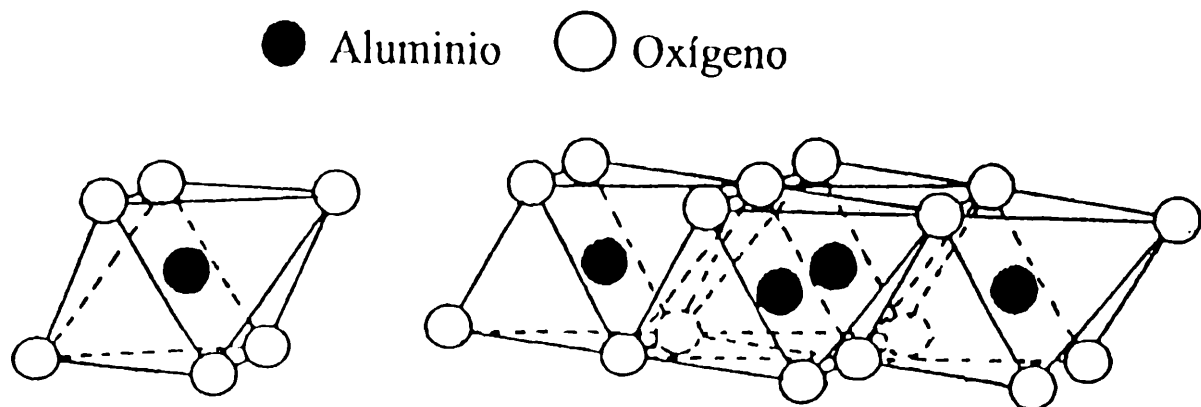


Figura 2.1.: Estructura de la capa tetraédrica (T).

La otra unidad, está formada por cationes en coordinación octaédrica que también polimerizan en dos dimensiones, compartiendo cuatro oxígenos. La estructura es continua en dos direcciones y es llamada capa octaédrica (O). Los cationes que participan en esta última unidad son: Al, Mg, Fe, pero, otros cationes como Li, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn pueden ocupar esos lugares (Figura 2.2.).



**Figura 2.2.: Estructura de la capa octaédrica (O).**

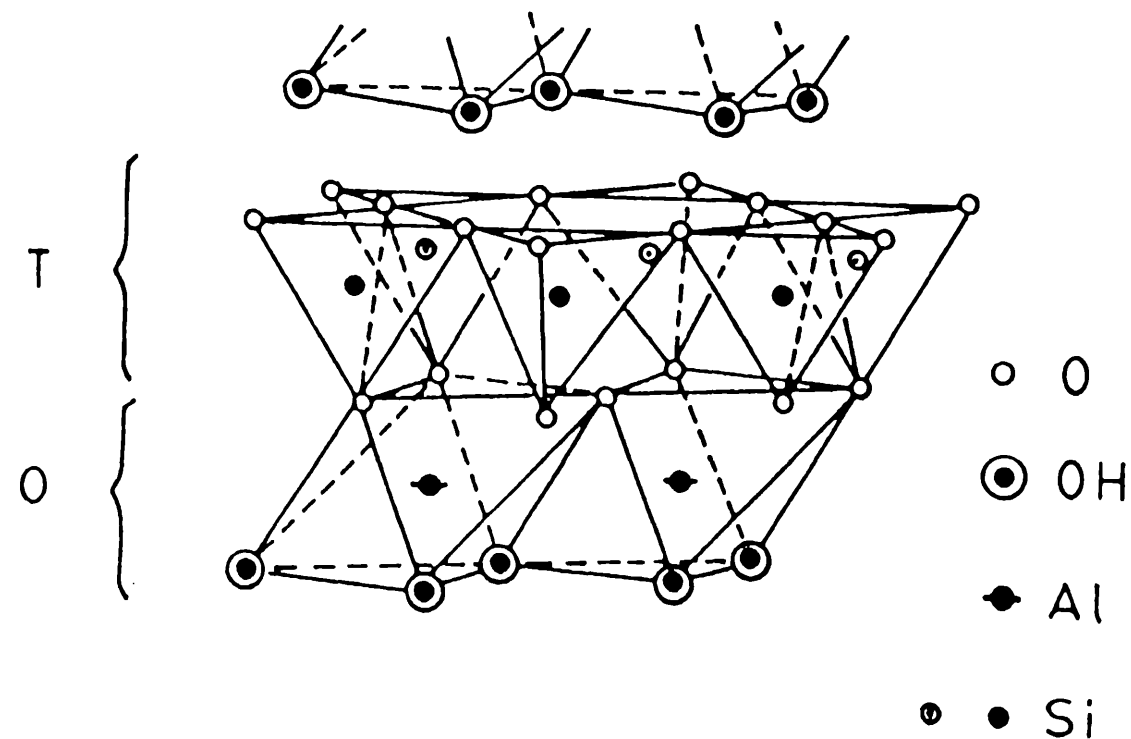
Ambas capas, tetraédrica (T) y octaédrica (O) se unen a través de oxígenos. Los vértices no compartidos contienen grupos OH (Figura 2.3.). Hay dos clases de capas octaédricas: a) si todos los octaedros están ocupados, las capas son llamadas *trioctaédricas*; b) si dos tercios de los octaedros están ocupados, entonces, son llamadas *dioctaédricas*.

La unidad estructural, formada por una capa de octaedros y una capa de tetraedros, es llamada lámina tipo 1:1, (O-T), (Figura 2.3.) donde la superficie de la capa octaédrica está constituida por OH. Dos capas de tetraedros separadas por una capa octaedros es llamada lámina tipo 2:1, (T-O-T), figura 2.4.. Reemplazos isomórficos a nivel de la capa tetraédrica (donde el  $\text{Si}^{4+}$  puede ser reemplazado por  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) y a nivel de la capa octaédrica (donde el  $\text{Al}^{3+}$  puede ser reemplazado por cationes  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,...), dejan como resultante un exceso de cargas negativas que son neutralizadas por cationes o cationes hidratados ubicados en el espacio interlaminar.

Las esmeclitas (antiguamente denominadas montmorillonitas, de Montmorillon, Francia) son minerales arcillosos muy comunes en la naturaleza y se los encuentra en



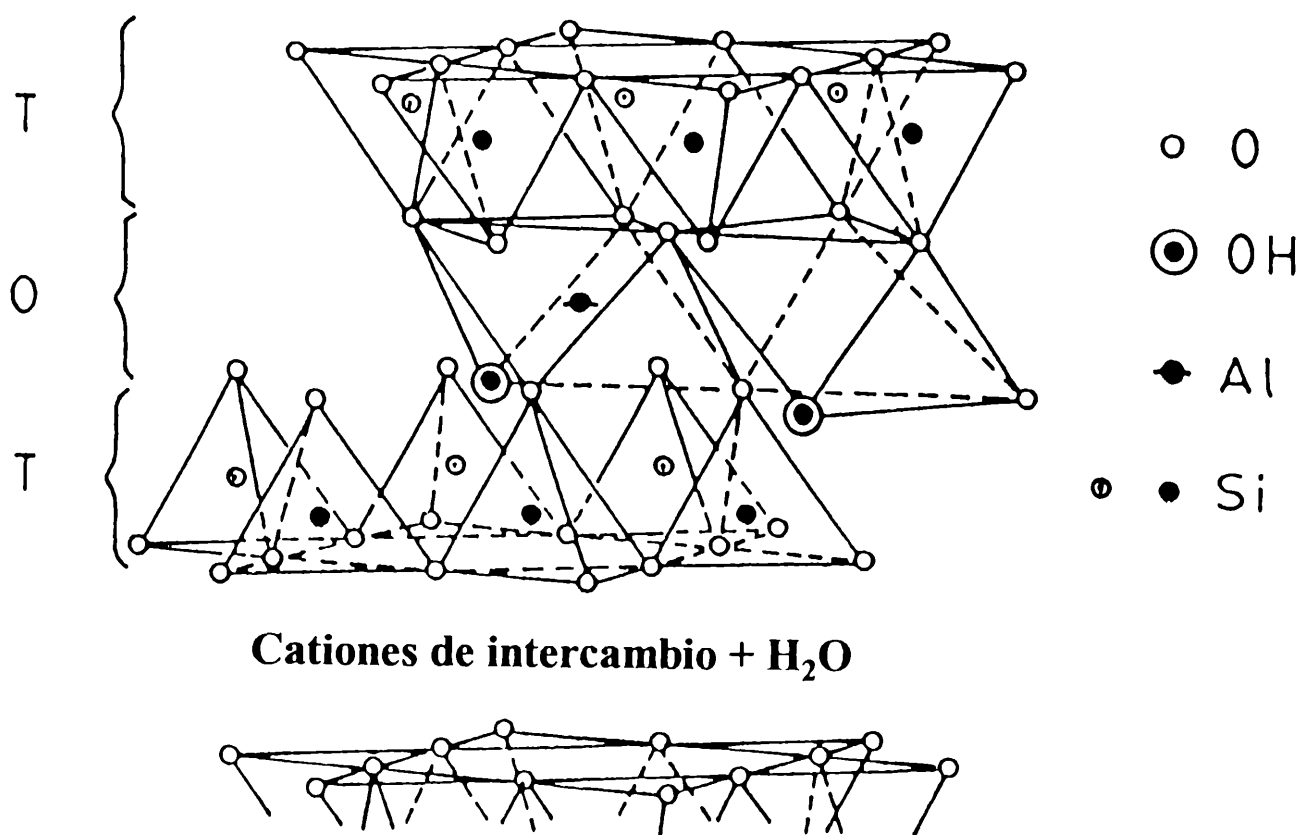
muchos suelos, sedimentos y productos de alteración hidrotermal (Grim y Kulbicki, 1961). Las esmectitas son las principales constituyentes (80-90%) de las bentonitas. Las bentonitas son rocas arcillosas, untuosas al tacto, muy utilizadas en la industria por sus propiedades de hinchamiento y gelificación.



**Figura 2.3.: Lámina tipo 1:1.**

Las esmectitas son filosilicatos tipo 2:1 y su estructura fue sugerida por Hofmann y col. (1933), figura 2.4.. Marshall (1935) y Hendricks (1942), enfatizaron que es posible encontrar una amplia variedad de sustituciones en posición tetraédrica y octaédrica, dejando cargas negativas, las cuales son externamente neutralizadas por cationes intercambiables. Edelman y Favajee (1940) sugirieron que algunos de los tetraedros de la capa de sílice están invertidos, pero, el concepto de Hofmann y col. (1933), es generalmente aceptado como la estructura del mineral mas probable.

La composición teórica e ideal de las láminas se muestra en la figura 2.5. y corresponde a la composición de la celda unidad.

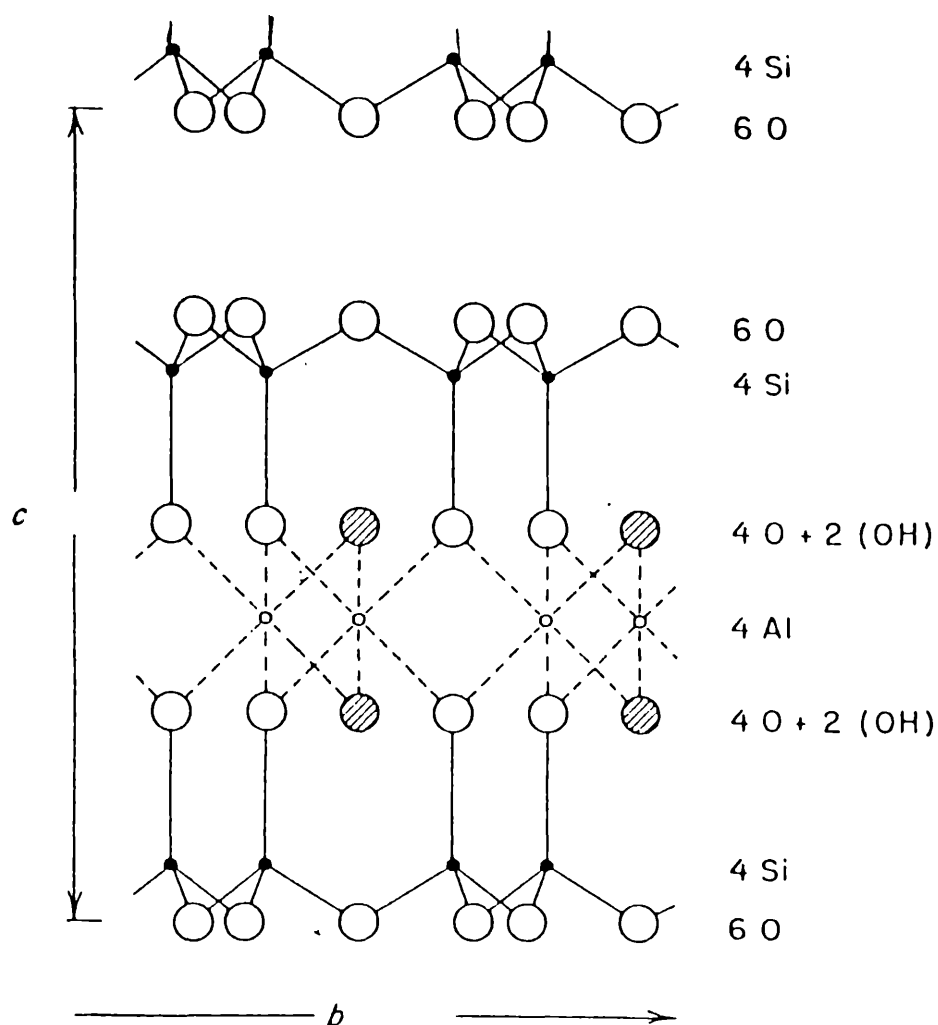


**Figura 2.4.: Lámina tipo 2:1.**

Las cargas negativas de las láminas son compensadas por cationes de intercambio que se ubican entre las láminas 2:1 (Figura 2.4.). La distancia entre éstas varía notablemente dependiendo de la naturaleza del catión y de la humedad relativa (Brown y Brindley, 1980), pudiendo separarse totalmente en presencia de Na<sup>+</sup> (Norrish, 1954) ó un poco como ocurre con el catión Ca<sup>2+</sup> (ver siguiente párrafo). Los cationes ubicados en el espacio interlaminaar están débilmente unidos a los oxígenos superficiales de las láminas y quedan prácticamente libres en medio acuoso, permitiendo su reemplazo fácilmente por otros cationes. Este reemplazo llamado "intercambio catiónico" depende del pH de la suspensión, temperatura y, principalmente, de la concentración de los cationes (Brown y Brindley, 1980).

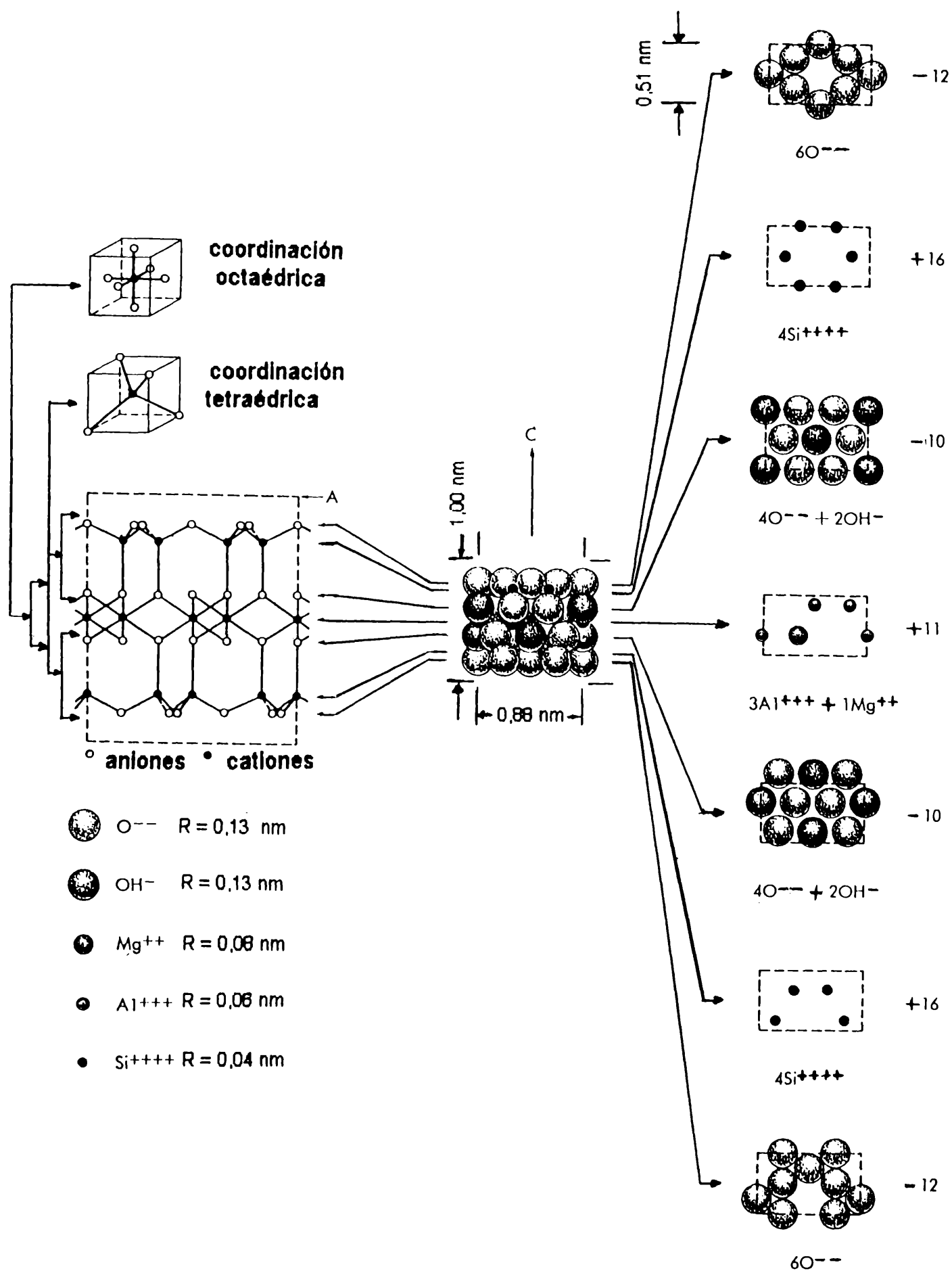
El espaciado basal (eje c) (Figura 2.5.) es la distancia entre láminas y puede ser medido por difracción de rayos-X. Esta técnica permite medir el grado de expansión ó hinchamiento de las esmectitas como función del catión presente en el espacio interlaminaar. La distancia mínima entre láminas es de 0,96 nm y puede leerse cuando la esmectita está deshidratada. En general este espaciado, denominado d(001), varía a

temperatura ambiente entre 1,2 - 1,8 nm dependiendo del catión y grado de hidratación (Brown y Brindley, 1980).



**Figura 2.5. : Composición de la celda unidad ideal.**

La figura 2.6. muestra en forma mas explícita la configuración de la estructura de la celda unidad.



**Figura 2.6.: Composición y distribución de iones en la celda unidad.**

## 2.2. Clasificación de las esmectitas.

Las esmectitas se clasifican en dioctaédricas y trioctaédricas (ver punto 2.1). El grado de reemplazos isomórficos de las capas tetraédricas ( $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ ) y en la capa octaédrica ( $\text{Al}^{3+}$  ó  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  ó  $\text{Fe}^{2+}$ ) originan déficits de cargas que son compensados por cationes ubicados en el espacio interlaminar. Los cationes mas comunes son  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y pueden ser fácilmente intercambiables. En las esmectitas, estas cargas varían entre 0,2 - 0,66 por fórmula estructural.

Las diferentes sustituciones dan origen, además, a distintas especies esmectíticas. Los principales miembros son: *montmorillonita*, *beidelita*, *nontronita*, *saponita* y *hectorita*. Las tres primeras pertenecen al subgrupo de las dioctaédricas y las restantes al subgrupo de las trioctaédricas. La tabla 2.1. muestra las fórmulas estructurales ideales de las principales esmectitas (Brown, 1984). Es importante aclarar que en la mayoría de la literatura, las fórmulas estructurales representan la composición de media celda unidad.

	espacio interlaminar	cationes capa octaédrica	capa tetraédrica	aniones
montmorillonita	$\text{X}^{+1}_{0.35}$	$\text{Al}_{1.65} \text{Mg}_{0.35}$	$\text{Si}_4$	$\text{O}_{10} (\text{OH})_2$
beidelita	$\text{X}^{+1}_{0.40}$	$\text{Al}_{2.0}$	$\text{Si}_{3.60} \text{Al}_{0.40}$	$\text{O}_{10} (\text{OH})_2$
nontronita	$\text{X}^{+1}_{0.40}$	$\text{Fe}^{3+}_{2.0}$	$\text{Si}_{3.60} (\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_{0.4}$	$\text{O}_{10} (\text{OH})_2$
saponita	$\text{X}^{+1}_{0.5}$	$\text{Mg}_{3.0}$	$\text{Si}_{3.50} \text{Al}_{0.50}$	$\text{O}_{10} (\text{OH})_2$
hectorita	$\text{X}^{+1}_{0.30}$	$\text{Mg}_{2.70} \text{Li}_{0.30}$	$\text{Si}_4$	$\text{O}_{10} (\text{OH})_2$

**Tabla 2.1.: Fórmula estructural de las diferentes esmectitas.**

Volkonskoita, sauconita, medmontita, stevensita, leMBERGITA son esmectitas menos comunes en la naturaleza (Brindley, 1980).

Con respecto a las cargas de la estructura de las esmectitas puede decirse que:

-La hectorita es análoga a la montmorillonita porque la capa tetraédrica está ocupada exclusivamente por el silicio.

-La saponita con carga negativa proveniente de la capa tetraédrica es análoga respecto a la beidelita y a la nontronita.

-La montmorillonita tiene sustituciones octaédricas.

-La beidelita y la nontronita tienen sustituciones a nivel tetraédrico.

La fórmula estructural es derivada comúnmente de la composición química en base a una carga catiónica de +22 de acuerdo con la relación aniónica  $O_{10} (OH)_2$ , correspondiente a media celda unidad. El procedimiento de cálculo fue sugerido por Ross and Hendricks (1945), Foster (1951) y posteriormente por Köster (1977).

### **2.3. Propiedades.**

#### *Capacidad de intercambio catiónico (CIC).*

Una de las propiedades más importantes de las esmectitas deriva de la presencia de cationes de intercambio en el espacio interlamilar. La existencia de estos cationes se debe a la necesidad de compensar cargas originadas en la estructura. La CIC de las esmectitas varía entre 70 - 130 meq/100 g de esmectita. Weaver y Pollard (1973) mencionaron que el 80 % de la CIC es originado por sustitución isomórfica y el 20 % por ruptura de borde del cristal.

La sustitución isomórfica de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  en la capa tetraédrica y de  $Al^{3+}$  por  $Mg^{2+}$  o  $Fe^{2+}$  en la capa octaédrica, (ver punto 2.2.) originan déficits de cargas que son compensados por los cationes de intercambio. Los iones más comunes que se ubican en esta posición son  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  y  $H^+$ , pero pequeñas cantidades de  $K^+$  y  $Li^+$  pueden estar presentes. El intercambio de cationes asociado a la esmectita es relativamente fácil y sencillo.

Los iones de intercambio juegan un rol importante en el uso comercial de las arcillas esmectíticas. Generalmente cuando el  $Na^+$  es el catión predominante, la esmectita tiene alto grado de hinchamiento. El sodio promueve el desarrollo y la orientación de las

capas de agua en el espaciado interlaminar, originando un hinchamiento hasta completa disociación de los cristales. Por otro lado, esmectitas con  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{Mg}^{2+}$  como catión de intercambio, originan un hinchamiento menor.

### *Hidratación, deshidratación.*

La hidratación y deshidratación también son propiedades importantes de las esmectitas. El grado de hidratación es función del catión interlaminar, tamaño, carga, ubicación y carga de la capa de silicato adyacente. La hidratación de las láminas ocurre en etapas, como función de la humedad relativa.

MacEwan y Wilson (1980) mencionan que la hidratación está controlada por tres factores: 1) magnitud de la carga negativa de la arcilla, 2) catión ubicado entre las láminas y 3) por la interacción del agua entre catión y láminas (Odom, 1984; Brown y Brindley, 1980).

Bradley y col. (1937) mostraron que las moléculas de agua pueden absorberse entre las láminas en número de una, dos, tres o cuatro capas de agua. Mooney y col. (1952) y Norrish (1954) demostraron cómo la cantidad de agua está relacionada con la saturación de los cationes (Brown y Brindley, 1980).

Todas las esmectitas colapsan entre 100 °C y 250 °C. Esta pérdida, corresponde a la deshidratación de la esmectita, es decir, a la pérdida de agua ubicada entre las láminas (Grim y Kulbicki, 1961). La temperatura a la cual ocurre depende del catión intercalante y es una consecuencia natural de la diferente energía de hidratación del catión. Grim y Bradley (1940) mostraron que, en general, este agua adsorbida es reversible, aunque algunos efectos sobre ciertas propiedades pueden ocurrir luego de ciclos de hidratación-deshidratación.

Aproximadamente a los 550 - 700 °C, comienza la destrucción de la estructura, al perderse parte de los hidroxilos de la misma (Figura 2.4.) en forma de agua. El rango de temperatura depende fundamentalmente del catión isomórfico reemplazante, y en consecuencia, de la especie esmectítica. La tabla 2.2. muestra las temperaturas aproximadas de pérdida de  $\text{OH}^-$  de las distintas especies esmectíticas. Muchas de las aplicaciones de las bentonitas derivan de esta característica. En nuestro laboratorio se cuenta con trabajos relacionados al tema, incluyendo además, estudios que tienen en

cuenta aspectos fisicoquímicos de las bentonitas (Volzone y col., 1987; Volzone y col., 1988a,b; Volzone, 1991; Volzone y Torres Sánchez, 1993; Volzone y Cavalieri, 1996; Volzone y Hipedinger, 1997a).

especie esmectítica	Temperatura (°C)
nontronita	450
beidelita	560
montmorillonita	640-710
hectorita	720
saponita	790

**Tabla 2.2.: Pérdida de OH<sup>-</sup> de la estructura en las diferentes esmectitas.**

Alrededor de los 900 °C ocurre la destrucción de la estructura y recristalización en nuevas fases.

#### *Viscosidad.*

Suspensiones acuosas de esmectitas al 5 - 6 % p/p, originan alta resistencia al flujo y, cuando esfuerzos de corte son aplicados, el líquido es removido y las partículas de esmectita desarrollan una rígida estructura de gel. Suspensiones acuosas de bentonitas (materiales esmectíticos) son ampliamente utilizadas en la industria porque ellas exhiben propiedades de geles tixotrópicos. Los geles constituyen un sistema basado sobre partículas coloidales las cuales se mantienen en equilibrio metaestable durante un largo período de tiempo.

La habilidad de impartir alta viscosidad y desarrollar tixotropía son propiedades únicas de montmorillonitas naturales, hectoritas y algunas saponitas, cuando tienen alta concentración de Na. Estas propiedades son esenciales para el uso de las esmectitas (bentonitas) en barros de perforación.



El comportamiento tixotrópico involucra ruptura de la "estructura" cuando el material es sometido a un esfuerzo de corte, que recupera luego que la muestra es dejada quieta. El comportamiento tixotrópico de una suspensión de bentonita puede ser mejorado por agregado de carbonato de sodio. La temperatura, el pH, la concentración de sólido y de electrolito, además de la distribución de partículas, son variables que intervienen en la viscosidad.

Existen numerosos trabajos que se refieren a tratamientos de bentonitas para mejorar su comportamiento reológico. Ha podido establecerse que las propiedades reológicas (viscosidad aparente, resistencia del gel, esfuerzo de corte inicial), posteriores a tratamientos con carbonato de sodio, están relacionados con la composición mineralógica de la bentonita, el porcentaje de finos, relación Na/Ca (Volzone y Garrido, 1991; 1992; 1994).

#### *Adsorción.*

Los materiales arcillosos conteniendo esmectitas, tierra de Fuller o tierras ácidas exhiben propiedades adsorptivas. En general, las esmectitas tratadas con ácidos desarrollan elevada superficie específica y alta capacidad de adsorción.

Estos materiales pueden ser utilizados en polvo o granulados y son muy empleados en clarificación de vinos y aceites, adsorber impurezas coloreadas, etc. Las impurezas orgánicas que poseen carga positiva, son coaguladas mezclando pequeñas cantidades de esmectitas negativas.

El tratamiento con ácido debe ser controlado, ya que su severidad puede ocasionar la destrucción de la esmectita. Las relaciones sólido/ácido, concentración, tipo de ácido, temperatura y tiempo, son las variables principales que deben tenerse en cuenta (Volzone y col., 1986; Volzone y col, 1988c; Volzone y Pereira, 1992a,b).

## 2.4. Usos generales.

A continuación se muestra un listado de algunas aplicaciones de las esmectitas, por sus características adsorptivas, reológicas, dispersantes, ligantes, etc.

En mayor escala	En menor escala
<ul style="list-style-type: none"><li>*arena de moldeo en fundición</li><li>*peletización de minerales</li><li>*perforación de pozos petroleros</li><li>*adsorción de impurezas en aceites</li><li>*clarificación de vinos, jugos, sidra</li><li>*pesticidas</li><li>*catálisis</li><li>*adsorbentes</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>*cosméticos</li><li>*cerámicos</li><li>*detergentes</li><li>*coating para papel</li><li>*adhesivos</li><li>*agente emulsionantes</li><li>*jabones</li><li>*pintura</li></ul>

# **CAPÍTULO 3**

## ***ARCILLAS CON PILARES INTERCALADOS (Pillared interlayered clays: PILCs)***

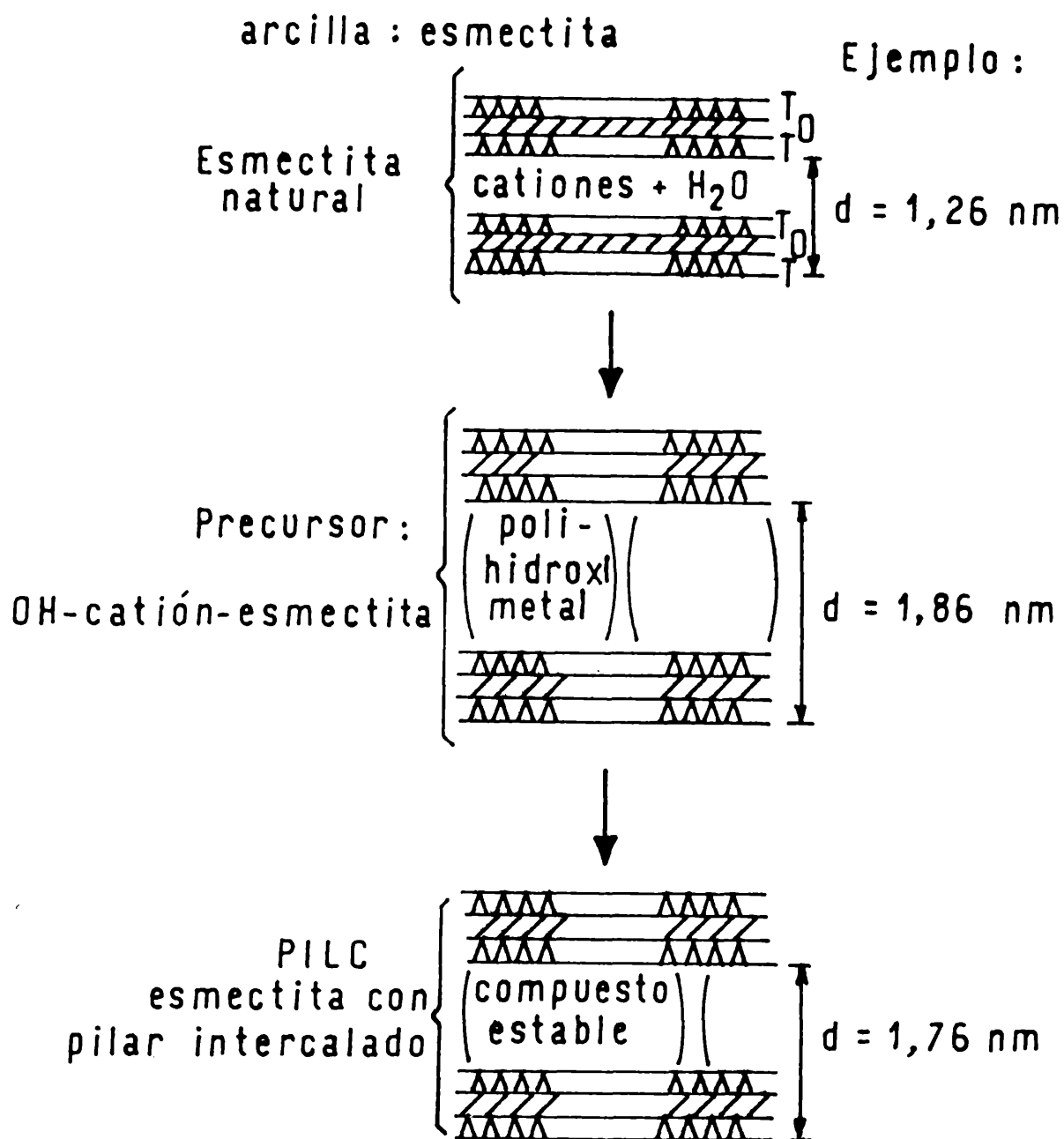
### 3.1. Reseña histórica.

El aumento del precio del petróleo en 1973, dio origen, entre otros, a un problema para dicha industria. Surgió, entonces, la necesidad de procesar pesados del petróleo constituidos por moléculas más grandes que las hasta entonces procesadas. Aunque existían métodos opcionales para maximizar el valor del crudo, muchos quisieron un proceso más económico tal como *fluid catalytic cracking* (FCC). Con esto surgió la necesidad de diseñar nuevos catalizadores con poros mas grandes, ya que los catalizadores zeolíticos tenían tamaño pequeño de poros (0,35 nm) y además en ellos ocurrían gran cantidad de reacciones no selectivas durante el proceso (Vaughan,1980; 1988).

En 1974, Lussier, Maggi y Vaughan comenzaron a trabajar en un programa sobre arcillas intercaladas con polímeros inorgánicos de Al, Zr y Ti. Sus primeros trabajos en 1979 fueron patentes, los cuales cubrían el concepto de la pilarización utilizando polímeros inorgánicos, métodos de preparación y estabilización. Durante la misma década, en 1977 y 1978, Brindley y Sempels (1977), Lahav y col. (1978), Lahav y Shani (1978) y Lussier y col. (1980), publicaron trabajos en los cuales observaron que las arcillas esmectíticas cumplían con los requisitos de ofrecer resistencia térmica y alta superficie específica, luego del intercambio con polímeros inorgánicos.

Estos materiales, bidimensionales, son llamados PILCs (pillared interlayered clays) ó arcillas con pilares intercalados y como fuera mencionado en la **Introducción** forman parte de los *tamices moleculares*.

El concepto básico del PILC se esquematiza en la figura 3.1.. La obtención del PILC está basada en el fenómeno de hinchamiento, a partir de un intercambio de la arcilla con especies poliméricas u oligoméricas hidroxí-catiónicas formadas por hidrólisis de óxidos metálicos o sales. Por calentamiento, los polímeros hidroxí-catiónicos se deshidratan o deshidroxilan formando compuestos estables que actúan como *pilar* entre las capas de silicato de la arcilla, creando un espaciado interlaminar (galería) de dimensiones moleculares. El espaciado interlaminar o tamaño de poros (0,8 - 1,0 nm) queda fijado por el tamaño del oxi-hidroxí-polímero. De esta manera, en la arcilla, se crea un mayor volumen y superficie de poros.



**Figura 3.1.: Esquema de pilarización.**

Numerosos investigadores han analizado y estudiado la manera de obtener PILCs a partir de arcillas intercambiadas con diferentes poli-hidroxi-cationes logrados por hidrólisis de sales de:

Al : Brindley y Sempels (1977); Lahav y col. (1978); Lahav y Shani (1978); Lussier y col. (1980); Vaughan y Lussier (1980); Ocelli y Tindwa (1983); Shabtai y col. (1984); Pinnavaia y col. (1984); Plee y col. (1985, 1987); Burch (1988); Figueras

(1988); Vaughan (1988); Volzone y Garrido (1996, 1997); Volzone y col. (1995); Volzone y col. (1996a, b); Volzone y col. (1997a, b);

Zr: Yamanaka y Brindley (1979); Vaughan y Lussier (1980); Bartley y Burch (1985); Burch y Warburton (1986a,b); Vaughan (1988); Figueras y col. (1989); Yang y Baksh (1991); Volzone y col. (1996b); Volzone y Hipedinger (1997a, b); Volzone y col. (1997a,b);

Cr: Rengasamy y Oades (1978); Brindley y Yamanaka (1979); Vaughan y Lussier (1980); Carr (1985); Pinnavaia y col. (1985); Carrado y col. (1986); Tzou y Pinnavaia (1988); Volzone y col. (1993); Volzone (1995a,b; 1997); Volzone y Cesio (1995, 1996, 1997); Volzone y Ortiga (1996a, b); Volzone y col. (1997a);

Fe: Rengasamy y Oades (1978); Yamanaka y col. (1984); Pinnavaia y col. (1984); Yamanaka y Hattori (1988);

Ti: Sterte (1986); Del Castillo y Grange (1993). Recientemente en nuestro laboratorio se ha comenzado con la preparación de esmectitas pilareadas con titanio (Volzone y col. 1997b);

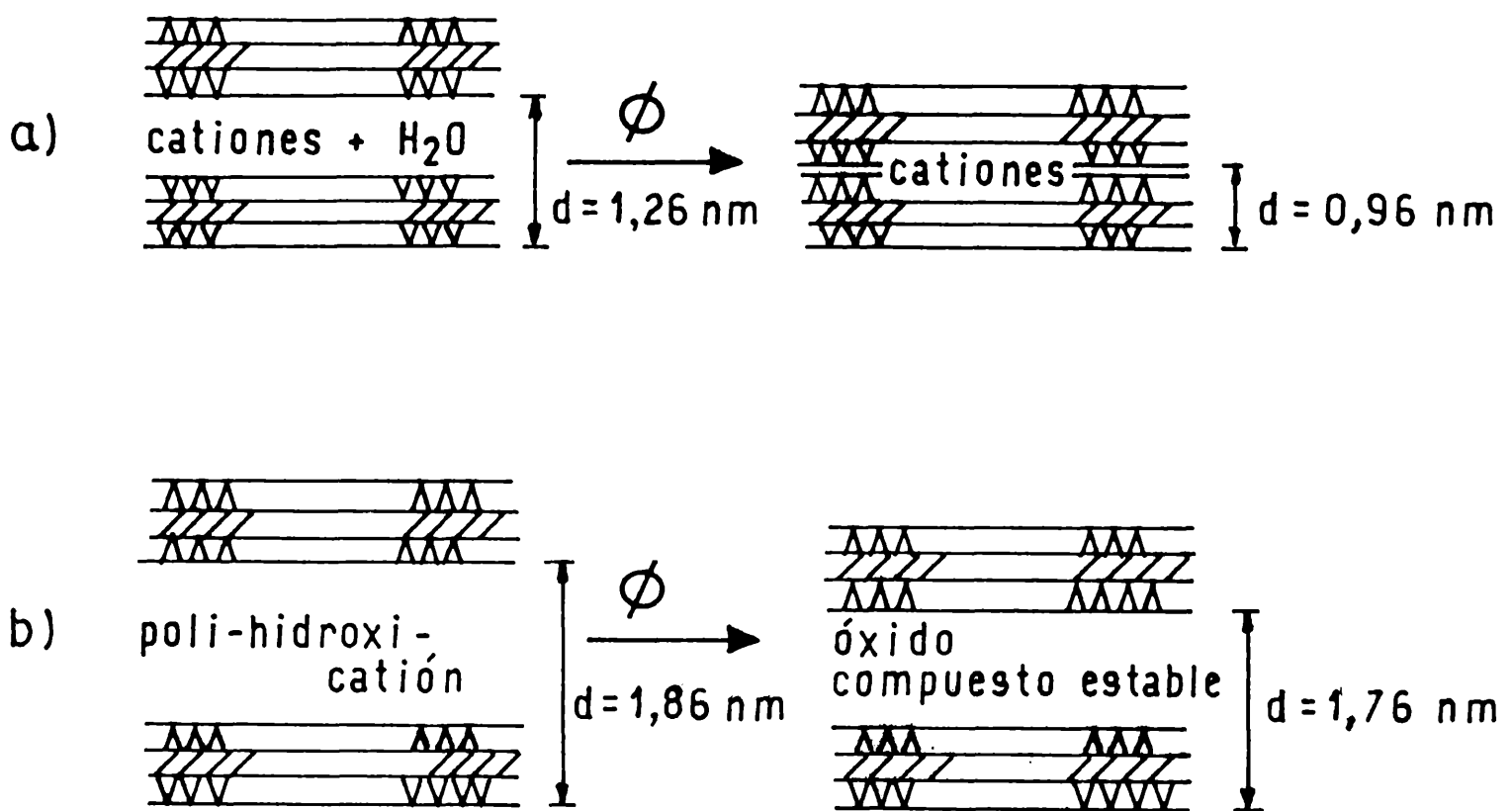
Si: Endo y col. (1980); Endo y Mortland (1981);

Ni: Yamanaka y Brindley (1978).

Las diferencias mas significativas, entre las arcillas con pilares intercalados, respecto a las arcillas naturales son:

*-mayor porosidad*, provocada por la intercalación de especies poliméricas en el espacio interlaminar de la arcilla, originando su expansión y que, al recibir tratamiento térmico, origina un oxi-hidroxi-metal manteniendo las láminas de la arcilla separadas.

En la arcilla natural, el tratamiento térmico colapsa el espaciado interlaminar, figura 3.2. Por lo tanto, el catión inorgánico polimérico oxi-hidroxi es el responsable de mantener expandida a las arcillas aún calcinadas.



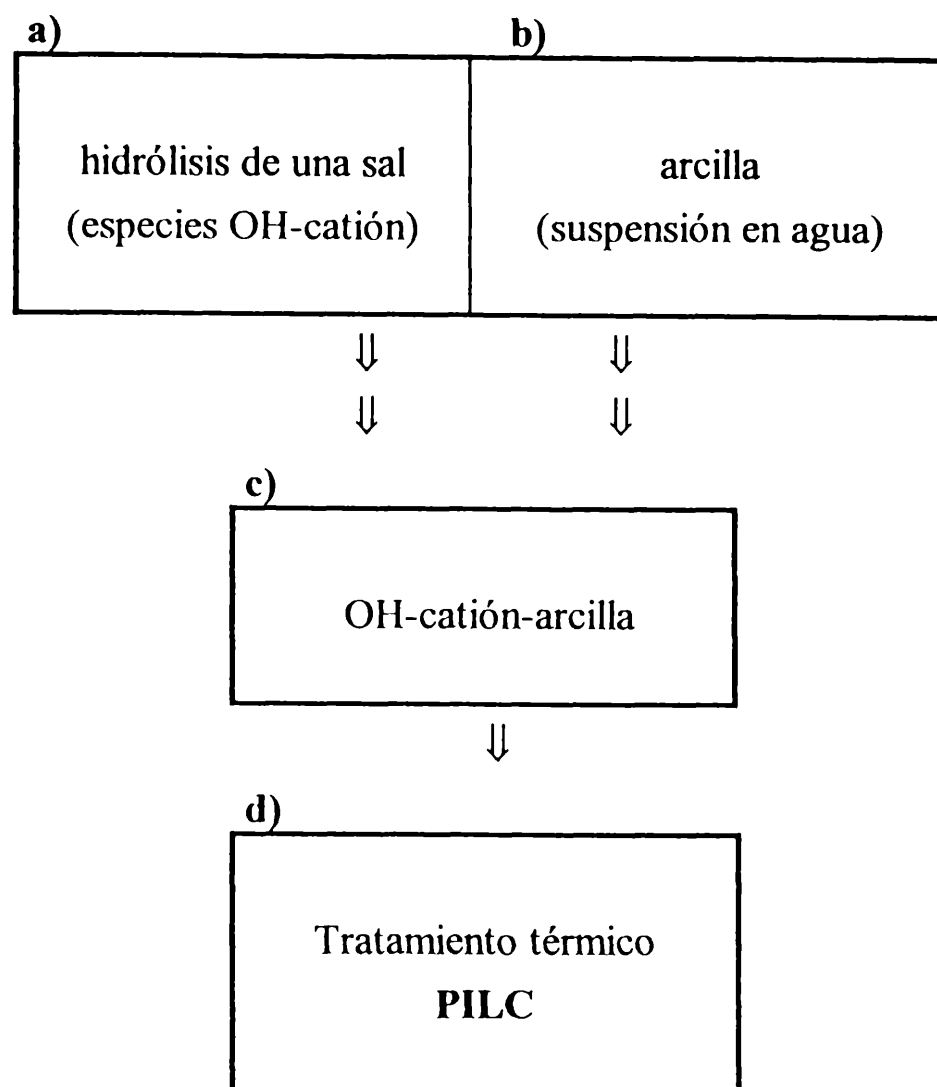
**Figura 3.2.: Comportamiento al tratamiento térmico de : a) una arcilla (esmeclita) natural; y b) de una arcilla (esmeclita) pilareada.**

-*mayor superficie específica.* Al crearse un sistema poroso, da origen a un aumento de la superficie. (Por ejemplo: una esmeclita pilareada puede tener una superficie BET de 250 m<sup>2</sup>/g frente a la de una esmeclita natural que oscila alrededor de 45 m<sup>2</sup>/g),

-*aumento de la acidez* originada por los oligómeros intercalados y su interrelación con la estructura de la esmeclita.

### 3.2. Método de preparación.

Un esquema del proceso de la pilarización se muestra en la figura 3.3.



**Figura 3.3.: Etapas para la pilarización.**

Las etapas pueden dividirse en cuatro: a) preparación de la solución con las especies intercalantes, b) preparación de la suspensión de arcilla, c) etapa de intercalación o formación del precursor (OH-cación-arcilla) y d) obtención del PILC.

**a)**-Preparación de la solución con especies poli-hidroxi-catiónicas (OH-cación). Se obtiene agregando una base a una sal. La concentración de los reactivos, relación OH/cación, tiempo y temperatura de hidrólisis son factores que influyen en la formación de las especies poli-hidroxi-catiónicas y, en consecuencia, en el producto final (OH-cación-arcilla ó precursor y PILC).

**b)**-La preparación de la suspensión de arcilla puede ser paralela o casi simultánea con la etapa anterior. La elección y caracterización de la arcilla (generalmente esmectitas) es una etapa importante para la optimización de un buen producto.



c)-La etapa de intercalación consiste en el tratamiento de la arcilla con la solución que contiene las especies poli-hidroxi-catiónicas intercalantes. La relación catión/arcilla, concentración de la suspensión, temperatura y tiempo de contacto, número de lavados posteriores, son variables que deben ser analizadas.

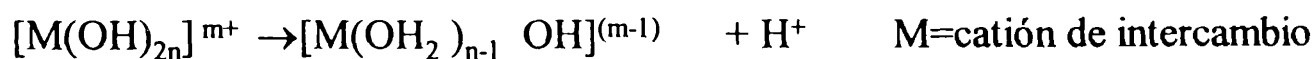
d)-El PILC se obtiene por tratamiento térmico. Las especies poliméricas poli-hidroxi-catiónicas intercaladas en la arcilla forman compuestos estables que actúan como *pilar* entre las láminas de la arcilla. La presencia de cationes monoméricos, aún con alto grado de hidratación, en el espacio interlaminar, no dan origen a la formación de pilares, porque el tratamiento térmico provoca un colapso del espaciado entre las láminas, perdiendo en consecuencia superficie y porosidad. Los factores que influyen en la preparación del PILC derivan de cada una de las etapas del procedimiento anteriormente mencionadas, fundamentalmente del tipo de catión y de la arcilla utilizada.

### 3.3. Aplicaciones.

Desde sus comienzos, las aplicaciones de los PILCs están referidas a su utilización en **procesos catalíticos** de naturaleza ácida. Los estudios de **adsorción** relacionados con aplicaciones en la **separación de gases** han sido iniciados hace escasos cinco años.

Las características acídicas de las esmectitas para su uso en catálisis se obtienen por: 1) tratamientos de *intercambio con diferentes cationes*, 2) por tratamiento de *activación con ácido*, ó 3) por *intercalación de pilares (PILCs)*.

1) la disociación de la molécula agua interlaminar que se encuentra coordinada con los *cationes de intercambio* de alta carga y pequeño radio, origina acidez Brønsted:



2) el tratamiento de *activación con ácido*, provoca el desplazamiento de Al y Fe desde la capa octaédrica hacia el espacio interlaminar de la arcilla. Estos cationes actúan como sitios ácidos.

3) en los PILCs el origen de la acidez proviene de los oxi-hidroxi intercalados y su relación con la estructura de la esmectita.

Las arcillas ácidas comenzaron a utilizarse en cracking catalítico desde hace años (1938). En 1960, con la aparición de nuevos productos cristalinos llamados zeolitas, fueron casi totalmente reemplazadas, pero en los años 1980 con la aparición de los PILCs (arcillas intercaladas con pilares) las arcillas tuvieron nuevamente otra oportunidad (ver Capítulo 1).

A continuación se mencionan algunas aplicaciones de los PILCs en catálisis:

	<b>PILC</b>	<b>Referencia bibliográfica</b>
-obtención de isopropanol	Be-PILC	Atkins (1985)*
-obtención de acetato de etilo	Be-PILC	Atkins (1985)*
"	Al-PILC	Gregory y Westlake (1983)*
-obtención de hidrocarburos de metanol	Al- y Zr-PILC	Kikuchi y col. (1984)*
"	Si-PILC	Agency of Ind. Sci. & Tech. (1983)*
-cracking de hidrocarburos	PILCs	Vaughan y Lussier (1980)
-dealquilación de b-isopropilnaftaleno	Al-PILC	Pinnavaia y col. (1984)
-ciclohexano a benceno	Cr-PILC	Pinnavaia y col., (1985)
-hidrocracking de n-decano	Cr-Al-PILC	Carrado y col. (1986)
-deshidratación de alcohol isobutílico	Al-PILC	Figueras y col. (1989)
-cracking catalítico	Al- y Zr-PILCs	Lussier y col. (1980)
" "	PILCs	Shabtai (1984)*

\*citados en Adams (1987)

A partir de 1991, comenzaron los estudios de aplicaciones de los PILCs, relacionados a **separaciones de gases**. El tamaño y volumen de poros, junto a la superficie específica, son requisitos que deben ser evaluados. Existen escasas publicaciones referidas al tema. Yang y Baksh (1991); Baksh y Yang (1992); Yang y Cheng (1995) han realizado adsorciones de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y NO sobre Zr-, Al-, Cr-, Fe- y Ti-PILCs. Las separaciones de diferentes sistemas gaseosos (ej.: CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub>) por análisis de selectividades en equilibrio y por cromatografía fueron evaluados en los mismos trabajos.

Adsorciones de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> a 25 °C y a 1 kg/cm<sup>2</sup> sobre Al-, Zr-, Cr- y Ti-PILCs fueron realizados en el laboratorio. Informes referente al tema fueron presentados en las reuniones del Proyecto V.3 del CYTED: *Desarrollo de adsorbentes para la separación de gases* (Volzone y col., 1997a, b).

### 3.4. Caracterización.

#### 3.4.1. Caracterización estructural.

La técnica por difracción de rayos-X (DRX) es ampliamente utilizada para la identificación estructural de materiales, en base a la comparación de patrones reportados en la literatura (Brown y Brindley, 1980).

Experimentalmente, de un diagrama de rayos-X puede medirse

$$d(hkl) = \lambda / 2 \sin\theta$$

donde  $d(hkl)$  = espaciado de la reflexión  $hkl$ , en nm;  $\lambda$  = longitud de onda ( $K\alpha$  del Cu = 0,15405 nm);  $\theta$  = ángulo de incidencia del rayo sobre la muestra.

Los datos de espaciados ( $d$ ) en Å, intensidades relativas a 100 para la de mayor reflexión y los índices  $hkl$  para las diferentes sustancias puras son tabulados en libros. Si bien las unidades de  $d$  se encuentran en Å, actualmente se recomienda el uso en nm.

Las arcillas, por su constitución laminar ó bidimensional, tienen alto grado de orientación preferencial y para su primera etapa de caracterización es importante reconocer la reflexión basal 001. Para esto, es útil orientar la muestra. Posteriormente, para mayores detalles de estudios de la arcilla, el resto de las reflexiones son estudiadas utilizando arreglos del polvo sobre depósitos al azar.

Para analizar la estructura y textura de la esmectita pilareada, en general se mide la variación basal (espaciado  $d(001)$ ) por DRX). Esta técnica permite seguir el comportamiento del espaciado interlaminar de la esmectita por mediciones de la reflexión 001 durante la preparación del PILC. De esta manera los valores de espaciados  $d(001)$  de: la esmectita original, de la esmectita intercalada con las especies poliméricas OH-cación (precursor) y del PILC (precursor calcinado) permiten evaluar la calidad del producto (precursor ó PILC) respecto al tamaño de poros que origina el pilareado.

La composición estructural de las esmectitas informa sobre la distribución de iones en la celda. Es común encontrar en la bibliografía la composición estructural correspondiente a media celda unidad. El procedimiento de cálculo fue sugerido por Ross y Hendricks (1945), por Foster (1951) y posteriormente por Köster (1977), en base

a análisis químico y a una carga catiónica de +22 de acuerdo con la relación aniónica  $O_{10}(OH)_2$ , correspondiente a media celda unidad.

### 3.4.2. Caracterización textural.

La utilización de los PILCs como adsorbentes separadores de gases y en catálisis hace indispensable una caracterización textural de dichos PILCs, debido a que la superficie de contacto que originan los poros y el volumen de los mismos son responsables para que ocurran las separaciones ó las reacciones deseadas. Dicha caracterización puede realizarse por adsorción de gases.

La adsorción puede ser física si las interacciones entre el adsorbato y la superficie del sólido son del tipo de van der Waals, es decir que se ponen en juego energías del orden de algunas kilocalorías por mol. Otro tipo de adsorción es la química, en la cual la interacción entre el adsorbato y el adsorbente involucra una energía mas fuerte, del orden de las que intervienen las reacciones químicas, aproximadamente entre 20 - 200 kcal/mol.

A una determinada temperatura, la adsorción aumenta a medida que crece la presión del adsorbato hasta un valor máximo, correspondiente a la presión de saturación ( $P_0$ ). Las isotermas de adsorción (a una determinada temperatura) se obtienen graficando el volumen ó la masa adsorbidos, en función de la presión relativa  $P/P_0$ , donde  $P$  es la presión del gas al alcanzar el equilibrio.

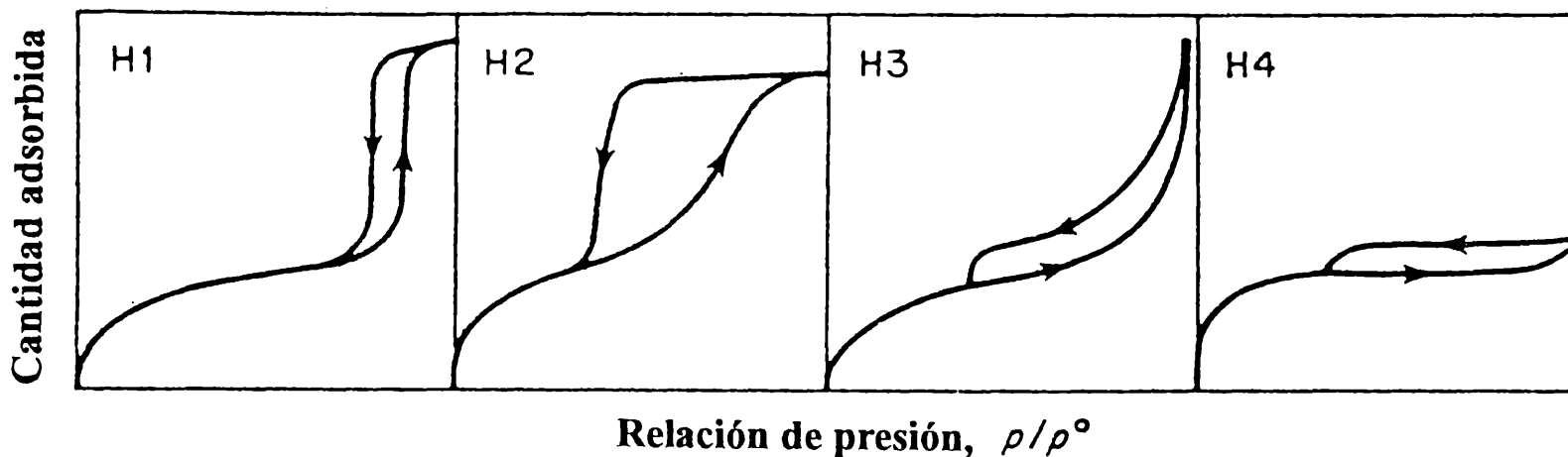
Existen seis clases diferentes (tipos I, II, III, IV, V y VI) de isotermas de adsorción de acuerdo a la clasificación de Brunauer y col. (1940).

Las isotermas tipos IV y V pueden tener ojal de histéresis. Las formas de los ojales son variadas. La última clasificación recomendada por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) data de 1985 (Gregg y Sing, 1991) y es mostrada en la figura 3.4.. Los ojales son llamados tipos H1, H2, H3 y H4 están directamente relacionados a las características de los poros.

H1: este tipo corresponde a un sistema con partículas esferoidales aglomeradas ó compactadas, ordenadas y de tamaños uniformes.

H2: corresponde a sistemas con distribución de poros y forma no bien definidas.

H3 y H4: corresponden a sistemas con poros en forma de ranura (slit-shaped) ó placas (plate-like), con indicación de alta microporosidad en el tipo H4.



**Figura 3.4.: Tipos de isothermas con ojales.**

### 3.4.3. Caracterización de acidez.

#### Acidez en sólidos.

La teoría de Brönsted-Lowry define un ácido en términos de su habilidad de actuar como donador de protón y una base como aceptor de protón (Ruppert y col., 1987). La teoría electrónica de Lewis define a un ácido como un aceptor de par de electrones y a una base como donador de par de electrones.

En catálisis, el mecanismo de reacción del ión carbenio que ocurre sobre materiales arcillosos catalíticos, requiere superficies ácidas (Ruppert y col., 1987).

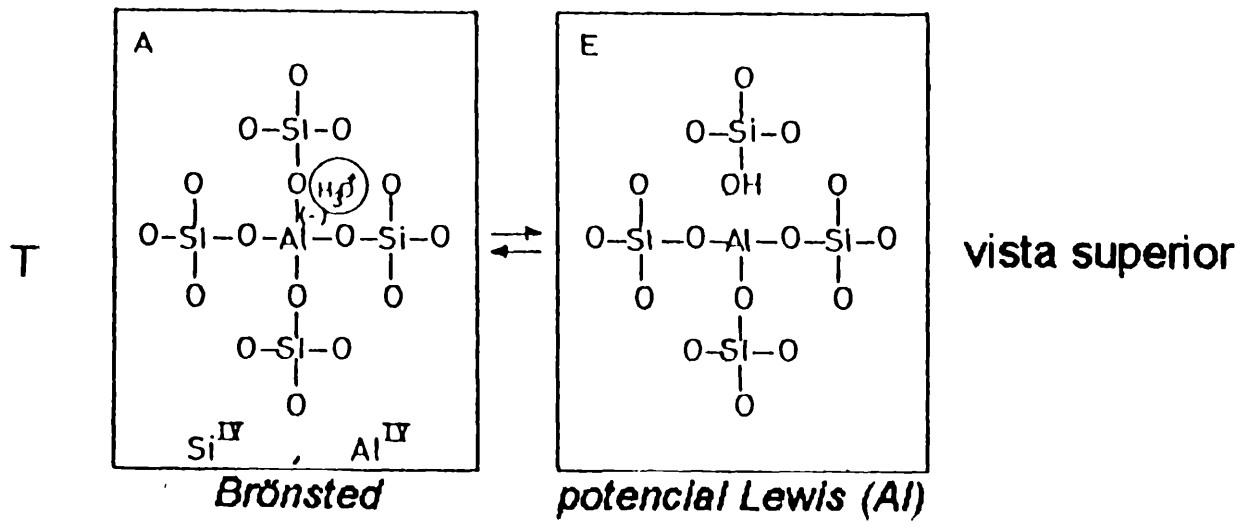
El uso de aluminosilicatos en catálisis heterogénea es tan antiguo como el concepto de catálisis (Gurwitsch, 1912; 1923). El uso de arcillas como catalizadores en cracking catalítico para producir gasolina, data del año 1923, pero no fue comercial hasta 1938.

### Teorías sobre el origen de la acidez

El aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ) puede encontrarse en la estructura coordinado en forma tetraédrica ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) u octaédrica ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ) respecto al oxígeno. Por otro lado el oxígeno puede encontrarse compartiendo un vértice con sílice tetraédrica y aluminio tetraédrico (Figura 3.5.A), compartiendo aluminio octaédrico (C) ó aluminio tetraédrico compartiendo borde (D). La distribución de estos diferentes tipos depende del contenido de Al y de la temperatura. Fripiat y col. (1965) correlacionaron estas estructuras con el carácter ácido de las superficies. Los autores mencionados concluyeron que los sitios ácidos de Brönsted son originados por sustituciones isomórficas (por ejemplo el  $\text{Si}^{4+}$  es reemplazado por  $\text{Al}^{3+}$ ) y también sugirieron que existen dos tipos de ácido de Lewis sobre superficies deshidratadas de sílicealúmina. En sólidos con alto contenido de alúmina (estructuras con aporte de aluminio octaédrico,  $\text{Al}^{\text{VI}}$ ), los átomos de silicio serían sitios ácidos de Lewis. En materiales con bajo contenido de alúmina, <33%, (estructuras con aluminio tetraédrico,  $\text{Al}^{\text{IV}}$ ), el átomo de aluminio constituye el sitio ácido de Lewis. La figura 3.5. E correspondería a la estructura de la figura 3.5.A luego de la remoción de agua. La estructura A corresponde a sitio ácido de Brönsted en tanto que la E sería potencial sitio de Lewis. Este proceso es reversible para materiales rico en sílice. En el caso del aluminio en posición octaédrica (O), la deshidratación origina una estructura D caracterizada por aluminios tetraédricos compartiendo bordes y sílice con número de coordinación menor a 4. Esta última estructura es considerada como generador de sitio ácido de Lewis. Por lo tanto las dos posibilidades de existencia de sitios Lewis son mostradas en las figuras 3.5.F y G (Fripiat y col., 1965).

El aluminio en los aluminosilicatos es el proveedor de la naturaleza ácida de la superficie. Los reemplazos de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  en un aluminio silicato da origen a una carga neta negativa. La neutralización con  $\text{H}_3\text{O}^+$  asociado con ese Al tetraédrico corresponde a un sitio ácido de Brönsted (Schutz y col., 1987).

bajo contenido de Al



alto contenido de Al

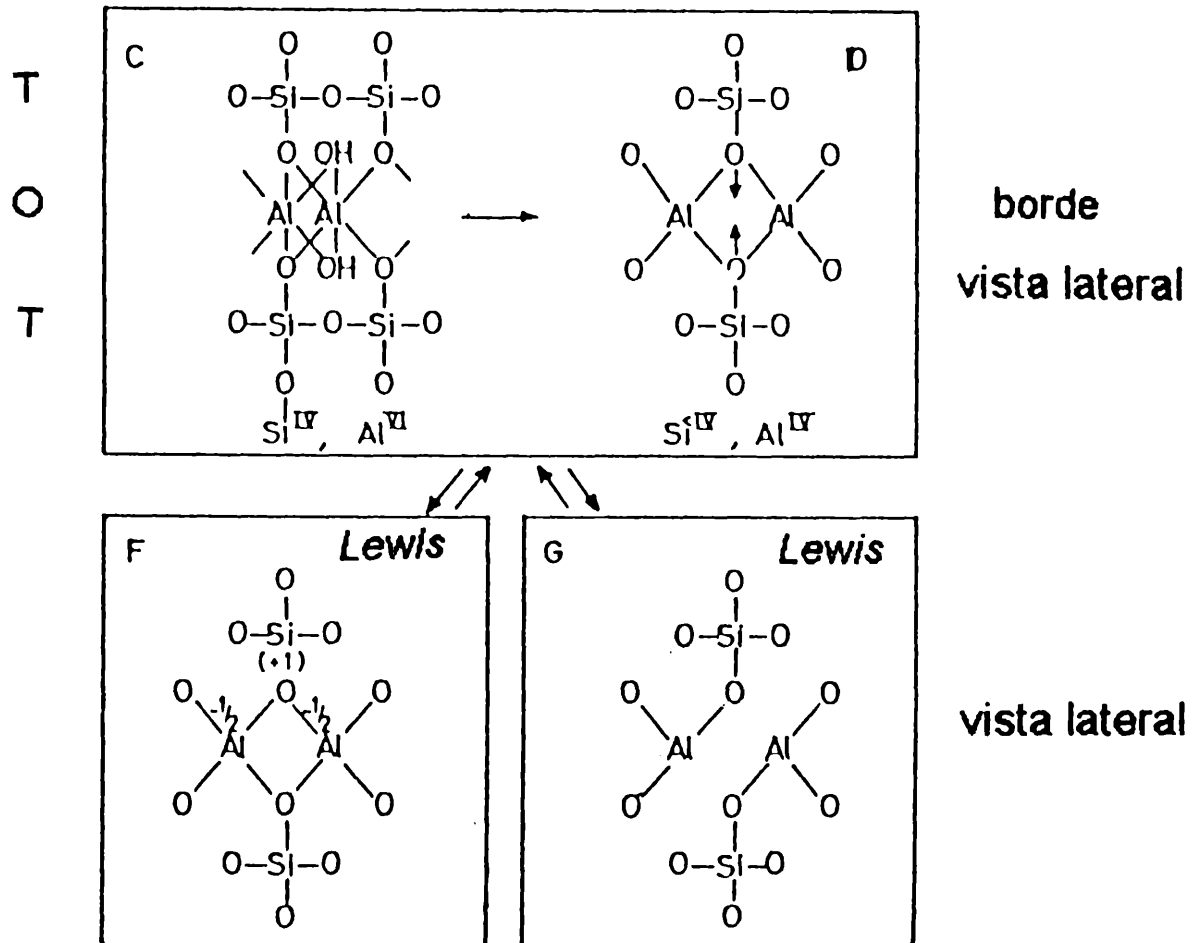
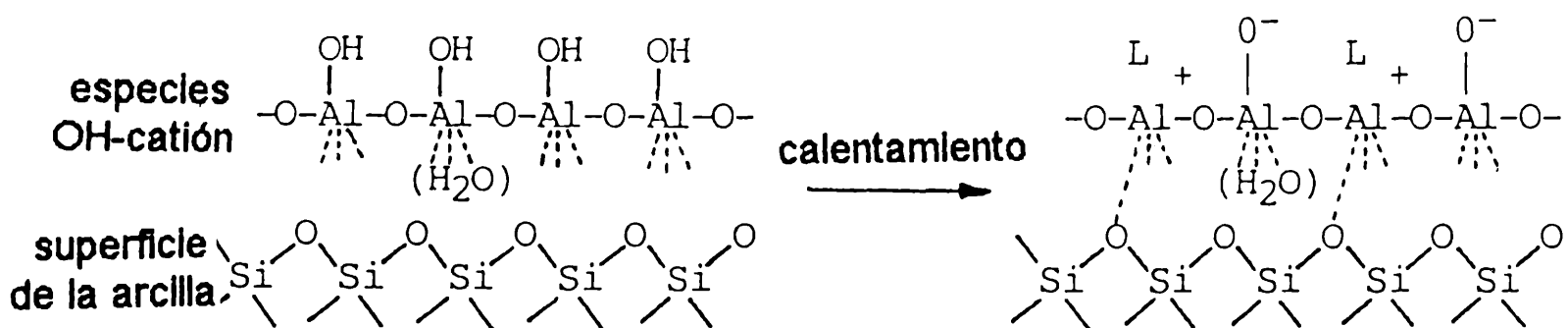


Figura 3.5.: Ubicación de sitios ácidos de acuerdo a Fripiat y col. (1985).

Según He Ming Yuan (1988), uno de los principales orígenes de la acidez en arcillas, proviene de los déficits de carga que se originan en la estructura por reemplazos isomórficos. La unión  $\text{Al}^{(\text{VI})}\text{-O-Al}^{(\text{VI})}$  es típica de la capa octaédrica de las arcillas. Reemplazos isomórficos del  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$ , originaría uniones  $\text{Al-O-Mg}$ , creandose así un sitio de Brönsted. En la capa tetraédrica ocurre algo similar, donde la unión  $\text{Si-O-Si}$  pasa a  $\text{Si-O-Al}^{(\text{IV})}$  por la existencia de reemplazo isomórfico del  $\text{Si}^{4+}$  por el  $\text{Al}^{3+}$ . Los mismos autores verificaron que en arcillas con pilares intercalados, los pilares aportan fundamentalmente acidez tipo Lewis. La existencia de  $\text{Si-O-Al}^{(\text{IV})}$  es un requisito para obtener  $\text{Si-O-M}$  ó  $\text{Al-O-M}$ , así por ejemplo, en el caso de la beidelita, la cual se caracteriza por tener el grupo  $\text{Si-O-Al}^{(\text{IV})}$  en la capa tetraédrica, puede reaccionar con el pilar para formar la unión  $\text{Al}^{(\text{IV})}\text{-O-M}$ , donde M es el catión del pilar.

Solomon and Rosser (1965), al igual que Fripiat y col. (1985), afirmaron que el  $\text{Al}^{3+}$  octaédrico localizado en el borde funcionará como sitio Lewis luego de la deshidroxilación. Obviamente el agua convertirá el sitio de Lewis en sitio de Brönsted.

Sun Guida y col. (1987) proponen un modelo en el cual la acidez proviene de la estructura del polímero intercalado afectado por la capa de la bentonita, de acuerdo al siguiente esquema, (Figura 3.6.):



**Figura 3.6.: Acidez en el PILC según Sun Guida y col. (1987).**

La acidez Brönsted de la montmorillonita y de la montmorillonita pilareada es debida, principalmente, a los grupos  $\text{OH}^-$  de la capa 2:1. Sin embargo la acidez medida



entre ambas es diferente. Se ha observado que los  $\text{OH}^-$  del pilar se pierden más fácilmente que en la montmorillonita.

### Métodos para medir la acidez en sólidos

Las titulaciones de dispersiones acuosas de materiales ácidos tienen desventajas debido a que son inestables en medios acuosos.

Walling (1950) desarrolló un método semicuantitativo de medida de acidez por observación de colores, utilizando indicadores. Dicho método fue extendido por Benesi (1956). Esta técnica determina sitios protónicos, es decir centros ácidos de Brönsted.

Mapes y Eischens (1954) estudiaron la acidez de los sólidos, analizando las interacciones del  $\text{NH}_3$  quimisorbido en la superficie, por espectroscopía en el infrarrojo.

Benesi (1957) propuso titulaciones con n-butilamina.

Parry (1963) estudió la quimisorción de la piridina como método para medir la acidez de un sólido. Parry justificó la utilización de piridina, ya que es una base ( $\text{p}K_b \cong 9$ ) más débil que el amonio ( $\text{p}K_b \cong 5$ ), y por lo tanto actuará mejor como método para caracterizar ácidos más fuertes. El método permite diferenciar sitios ácidos de Brönsted y de Lewis por quimisorción de piridina sobre el sólido ácido. Dichos centros pueden detectarse en el espectro de infrarrojo en el rango de  $1700 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ . Los centros Brönsted son originados por formación de Piridium  $\text{PyH}^+$  observando la banda  $\text{N}^+-\text{H}$  correspondiente a vibración stretching. El ión piridium da banda alrededor de  $1540 \text{ cm}^{-1}$  y de  $1490 \text{ cm}^{-1}$ . Los centros Lewis son reconocidos por bandas ubicadas entre  $1440 - 1465 \text{ cm}^{-1}$  y corresponden a complejos de piridina.

Basilia (1964), continuó con lo iniciado por Parry, aplicando el concepto de la quimisorción de la piridina sobre *arcillas* y observando por IR el comportamiento ácido. La piridina es utilizada para determinar el número relativo de sitios ácidos de Lewis y de Brönsted haciendo uso de las diferencias en el espectro del ión piridium y de la piridina coordinada. El mismo autor menciona que los sitios ácidos sobre materiales de sílice-alúmina son Lewis y se ubican sobre átomos de aluminio y que los sitios Brönsted son originados por interacción entre moléculas quimisorbidas de Lewis y grupos OH.

Ward y Hansford (1969) aplicaron el método sobre aluminosilicato 2:1. En general el aluminio en los aluminosilicatos es el proveedor de la naturaleza ácida de la superficie.

Wright y col. (1972) sugirieron para los ensayos de medidas de acidez, evacuaciones a 150 °C para evaporar completamente el agua y entonces disminuir la interferencia en la banda 1650  $\text{cm}^{-1}$ .

El uso de la piridina para caracterizar sitios ácidos tiene las siguientes ventajas:

\* es una base débil de Brönsted y por lo tanto actuará con más fuerza con los sitios protónicos,

\* se pueden distinguir ambos sitios ácidos en el mismo ensayo:

Brönsted (B): bandas en 1540 B, 1490 B(+L) [ $\text{cm}^{-1}$ ]

Lewis (L): bandas en 1450 L, 1465 L, 1456 L, 1490 B(+L) [ $\text{cm}^{-1}$ ]

## **CAPÍTULO 4**

### ***PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE Cr-PILC***

## **4.1. OH-Cr-solución**

*4.1.1. Influencia de variables*

*Caracterización*

*4.1.1.1. pH, espectr UV-Vis*

## **4.2. OH-Cr-esmectita**

*4.2.1. Esmectita*

*4.2.1.1. Mineralógica*

*4.2.1.2. Fisicoquímica*

*4.2.2. OH-Cr-esmectita*

*4.2.2.1. Influencia de variables*

*4.2.2.1.1. Estructural*

*4.2.2.1.2. Textural*

## **4.3. PILC**

*4.3.1. Tratamiento térmico*

*4.3.1.1. En atmósfera de aire*

*4.3.1.2. En atmósfera de nitrógeno*

*4.3.2.1. Estructural*

*4.3.2.1.1. Aire*

*4.3.2.1.2. Nitrógeno y vacío*

*4.3.2.2. Textural*

*4.3.2.3. Acidez*

## **4.4. Observaciones generales del capítulo.**

#### **4.1. Preparación de la solución con especies OH-Cr intercalante.**

Rengasamy y Oades (1978), Brindley y Yamanaka (1979), Carr (1985), Pinnavaia y col. (1985), Tzou y Pinnavaia (1988), prepararon soluciones con especies OH-Cr que posteriormente fueron utilizadas para su intercalación en arcillas. La preparación de los poli u oligómeros hidroxio-Cr requiere del análisis de diferentes variables. En los trabajos mencionados, las soluciones de OH-Cr preparadas no tienen un análisis detallado de las especies encontradas, previo a la intercalación.

En la mayoría de los casos, se refieren a la presencia de especies diméricas de OH-Cr. Los autores anteriormente mencionados han observado que distintas variables tales como: temperatura, tiempo de envejecimiento de las soluciones, relación OH/catión, influyen en las características de las arcillas intercaladas. De acuerdo a trabajos publicados (Volzone y col., 1993; Volzone, 1995b) se estudiaron con mayores detalles las especies de Cr presentes en soluciones por medidas de pH y espectrofotométricamente, siguiendo trabajos de Stünzi y col. (1989).

##### *4.1.1. Análisis de las variables: Temperatura y tiempo de hidrólisis.*

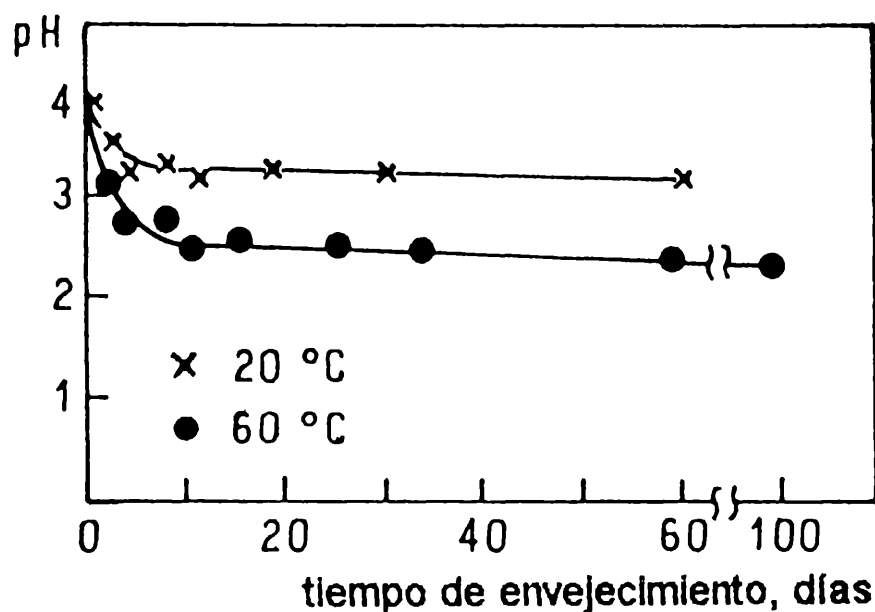
Las soluciones OH-Cr fueron preparadas a partir de solución de nitrato de cromo ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) de concentración 0,1 M en cromo, agregando 0,2 N NaOH lentamente, en constante agitación. En todos los casos la relación OH/Cr = 2 fue mantenida constante, debido a que en estudios previos (Brindley y Yamanaka, 1979; Pinnavaia y col., 1985) se observó que dicha relación es la más adecuada para la formación de especies, sin llegar a la formación del hidróxido de cromo. La presencia de hidróxido de cromo no es favorable para neutralizar las cargas negativas de las esmectitas luego del intercambio. Sin embargo, las especies cargadas eléctricamente de OH-Cr son las adecuadas.

La temperatura y tiempo de hidrólisis son variables que influyen en la formación de especies-OH-Cr, ya que pueden acelerar o no la formación de aquellas. Se analizaron dos temperaturas de preparación de las soluciones,  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$  y  $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ . Para ambas temperaturas, se estudió la influencia del tiempo de hidrólisis, desde 1 a 100 días. Las soluciones fueron identificadas como A/B, donde A: es el tiempo en días y B: es la temperatura en  $^\circ\text{C}$ .

#### 4.1.1.1. Caracterización de las especies presentes en las soluciones.

Las especies poliméricas en las soluciones hidrolizadas de cromo fueron analizadas por medidas de pH y por absorción en el rango visible entre 325 - 800 nm.

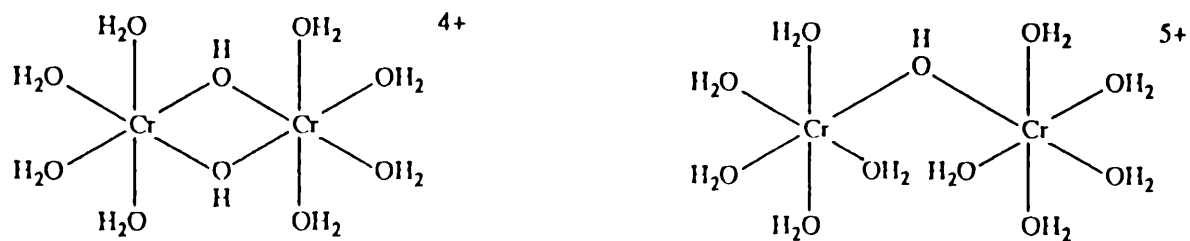
La figura 4.1. muestra la correlación que existe entre el pH y el tiempo de hidrólisis a  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Puede observarse que los valores de pH tienden a equilibrarse con el tiempo. Así, las soluciones con temperaturas de hidrólisis de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  alcanzan  $\text{pH} = 2,45$  en tanto que las soluciones hidrolizadas a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  tienden a estabilizarse a  $\text{pH} = 3,23$ .



**Figura 4.1.: Variación del pH de las soluciones OH-Cr en función del tiempo de envejecimiento preparadas a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .**

Las especies diméricas de cromo en solución fueron estudiadas por Ardon y Plane (1959), Laswick y Plane (1959), Kolaczkowski y Plane (1964) y Tompson y Connick (1981). Ardon y Plane (1959) establecieron dos fórmulas posibles estequiométricas, como se muestra en la figura 4.2.

Complejos triméricos  $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{+5}$  fueron obtenidos por Laswick y Plane (1959) y Finholt y col. (1981). Stünzi y Marty (1983) y Stünzi y col. (1989) también obtuvieron especies oligoméricas de Cr(III), tales como tetrámeros, pentámeros y hexámeros aunque los últimos no han sido estudiados en detalle. La figura 4.3. muestra un esquema de las diferentes especies de Cr(III).

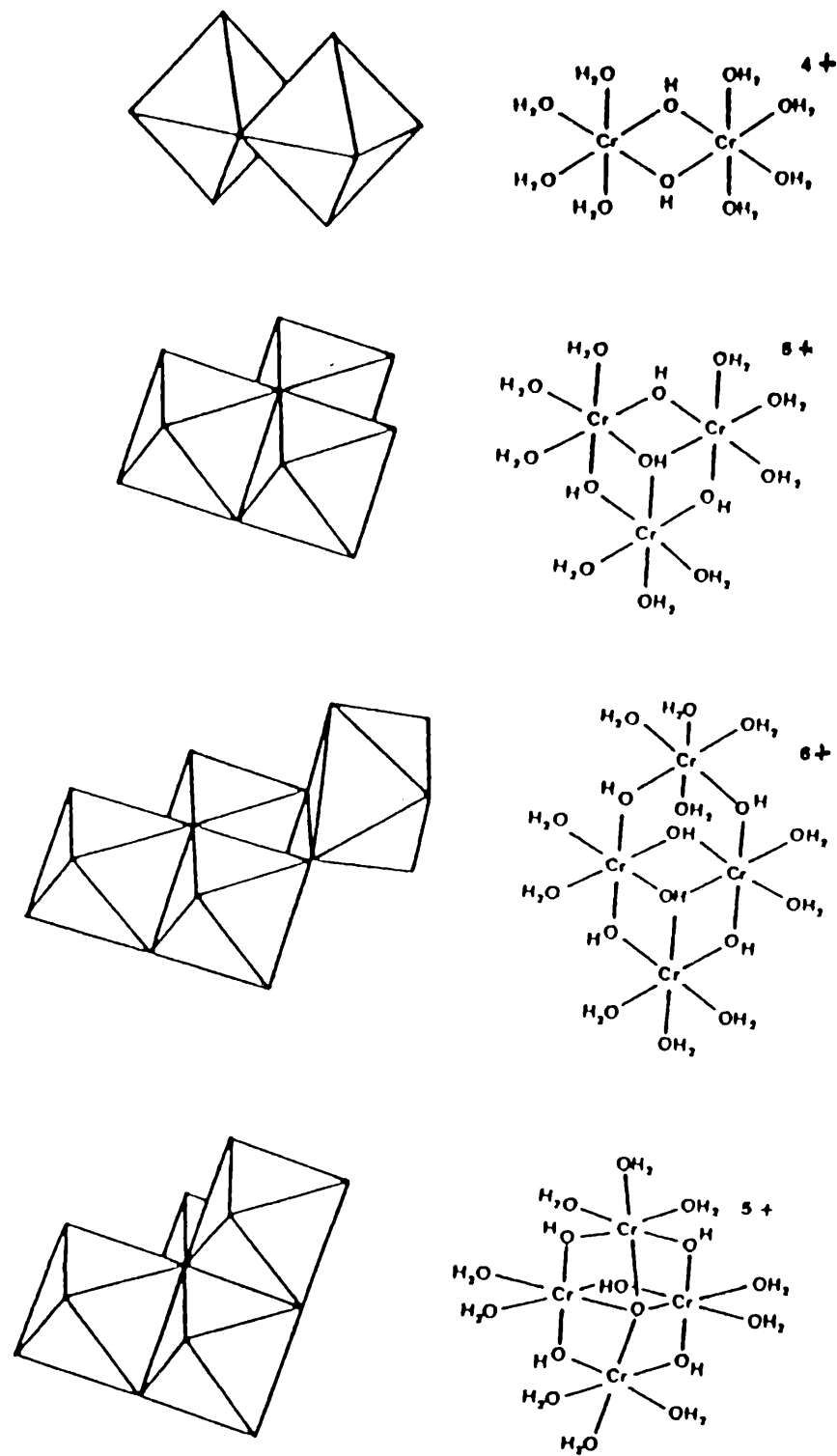


**Figura 4.2.: Especies diméricas (Ardon y Plane, 1959).**

Los autores anteriormente mencionados analizaron la presencia de especies por medidas espectrofotométricas en el rango ultra violeta-visible. Stünzi y Marty (1983) han encontrado valores de longitudes de onda ( $\lambda$ ) de las dos bandas características y ancho de las mismas, que corresponden a cada especie pura de cromo. En general existe una tendencia a aumentar la longitud de onda de las bandas a medida que la especie es mas grande. El espectro de una solución con la especie monomérica de cromo,  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ , presenta dos bandas con máximos en longitudes de onda ( $\lambda$ ) a 408 nm y 575 nm. Estas bandas se corren a valores de 426 nm y 586 nm respectivamente, cuando se tienen altos polímeros, como por ejemplo: pentámeros y hexámeros (Stünzi y Marty, 1983).

La relación entre los máximos de intensidades de las bandas de especies puras tienen un valor determinado. Las relaciones  $\text{Imáx1}/\text{Imáx2} = 1,17; 1,18; 1,60; 1,95$  y  $1,50-1,56$  corresponden a mono-, di-, tri-, tetra-, penta-hexámeros respectivamente (Thompson y Connick, 1981; Finholt y col., 1981; Stünzi y Marty, 1983).

El análisis por medidas espectrofotométricas de las soluciones preparadas se realizaron en un equipo Beckman DU 65 y en un equipo Hewlett Packard HP8435 con arreglo de diodos, en el rango de 325 - 800 nm.



**Figura 4.3.: Distribución espacial de especies OH-Cr.**



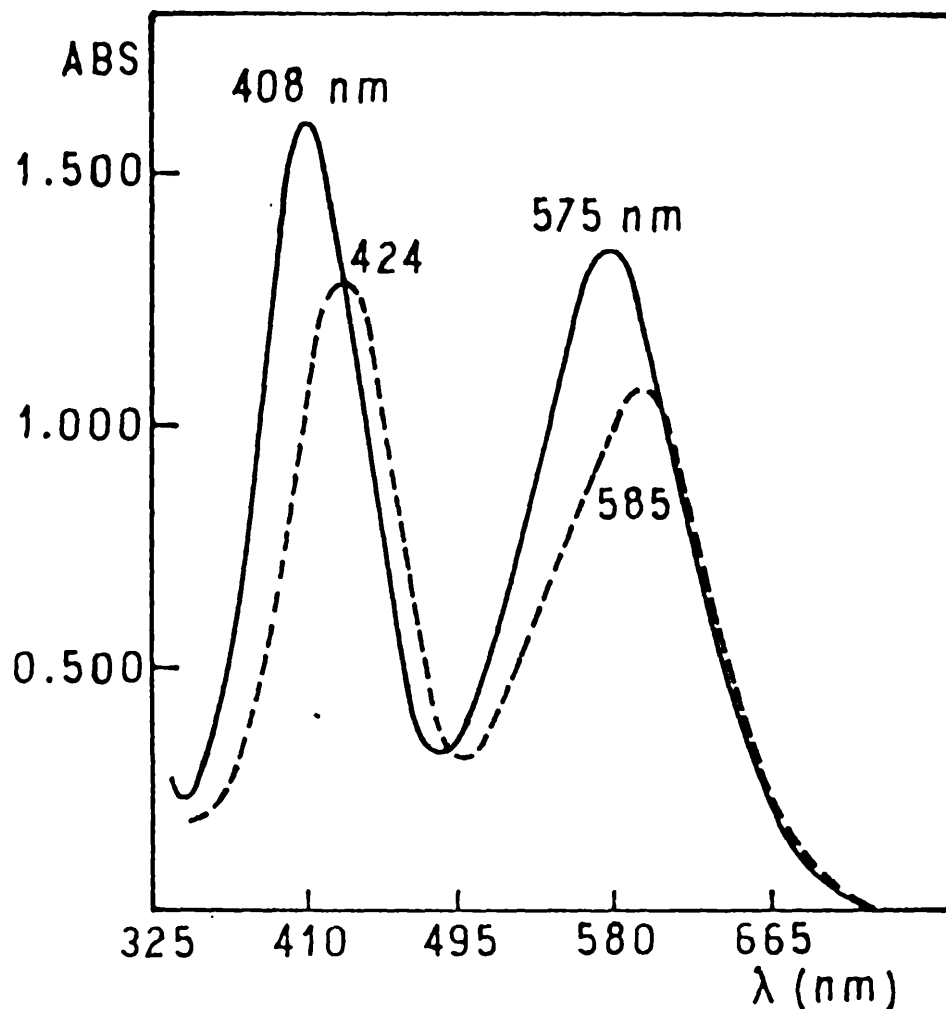
En la tabla 4.1. se muestran los pH y las características espectrofotométricas de las soluciones OH-Cr preparadas a partir de 0,1 M de nitrato de cromo y 0,2 N de hidróxido de sodio, con diferentes tiempos (1-100 días) y temperaturas (20 °C y 60 °C) de hidrólisis. Las características del espectro de una solución 0,1 M de nitrato de cromo recién preparada fue incluida, para mostrar que se parte de una solución monomérica de cromo. El agregado de hidróxido de sodio a la solución de nitrato de cromo, modificó el espectro, originando la formación de nuevas especies OH-Cr, indicado por el corrimiento de los máximos de las bandas hacia mayores longitudes de onda y por la variación en la relación de intensidades de las bandas ( $I_{\text{máx1}}/I_{\text{máx2}}$ ).

Solución	pH	$\lambda_{\text{máx1}}$ (nm)	$\lambda_{\text{máx2}}$ (nm)	$I_{\text{máx1}}/I_{\text{máx2}}$
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0,1 M	2,10	408	575	1,17
"1/20"	3,90	424	583	1,34
"2/20"	3,52	424	583	1,36
"8/20"	3,34	424	583	1,38
"17/20"	3,30	423	584	1,39
"30/20"	3,23	423	584	1,45
"1/60"	3,08	424	585	1,39
"6,5/60"	2,81	423	586	1,36
"36/60"	2,50	422	586	1,33
"67/60"	2,49	420	586	1,32
"100/60"	2,45	419	586	1,32

**Tabla 4.1.: Características espectrofotométricas y de pH de las soluciones-OH-Cr preparadas.**

Los espectros de las soluciones preparadas no presentan características de especies puras. Haciendo un análisis de posición, ancho y relación de las bandas y en base a estudios realizados por Stünzi y col. (1989) que relaciona pH, especies puras y determinaciones de cromo, pudo estimarse el tipo de especies presentes en las soluciones analizadas.

La solución "1/20", es decir hidrolizada 1 día a 20 °C, contiene especies triméricas, tetraméricas y en menor proporción, diméricas y monoméricas. Mayores tiempos de hidrólisis originaron una disminución en los valores de pH y especies triméricas seguidas por tetraméricas fueron las predominantes, (soluciones "2/20" y "30/20").



**Figura 4.4.: Espectro de absorción de una solución de nitrato de cromo (—) y de la solución OH-Cr preparada a partir de nitrato de cromo y hidróxido de sodio hidrolizada a 60 °C durante un día (----).**

En la solución "1/60", las especies triméricas fueron las principales seguidas por tetra-, mono- y diméricas. En la "36/60" y "100/60", con menores valores de pH, las especies monoméricas fueron mayores acompañadas por especies di y triméricas. Largos tiempos de hidrólisis a 60 °C, provoca ruptura de las especies mas grandes. Las diferentes relaciones de los máximos de intensidades de las bandas,  $I_{máx1}/I_{máx2}$ , comparadas con las especies puras, podrían correlacionarse con la contribución de especies presentes. La figura 4.4. muestra el espectro de una solución 0,1 M de nitrato de cromo y de la solución "1/60".

## 4.2. Tratamiento de la esmectita con solución OH-Cr.

### 4.2.1. Esmectita.

#### 4.2.1.1. Caracterización mineralógica.

El material esmectítico utilizado fue provisto por Georgia Kaolin Co., e identificado como "E". Un espectro de difracción de rayos-X (DRX) de la muestra total revela que es esencialmente dioctaédrica, ya que el espaciado  $d(060)$  fue menor que 0,150 nm. Impurezas de cuarzo y cristobalita, en baja proporción, fueron detectadas por DRX. Los espaciados  $d(001)$  de las muestras orientadas: seca al aire, glicolada y calcinada a 600 °C/2 horas mostraron el típico comportamiento de una esmectita con valores de 1,45 nm; 1,70 nm y 0,96 nm, respectivamente (Brown y Brindley, 1980).

Las especies esmectíticas presentes fueron: montmorillonita (95%) y beidelita (5%) fueron calculado por tratamiento con Li (Greene-Kelly, 1953).

La muestra saturada con KCl y posteriormente tratada con etilenglicol confirma por DRX la presencia de montmorillonita tipo Cheto. Este tipo de montmorillonita se diferencia de la tipo Wyoming, por el mayor contenido de Mg en la capa octaédrica que posee la tipo Cheto.

#### 4.2.1.2. Caracterización fisicoquímica.

El hinchamiento y la alta capacidad de intercambio catiónico son las principales características de las esmectitas y es por eso que en general se las incluye en sus análisis.

A continuación se dan las principales características de la esmectita E:

Índice de hinchamiento: 16 ml (2 g en 100 ml H<sub>2</sub>O)

pH (10% sólido en agua destilada) = 7

Capacidad de intercambio catiónico = 80 meq/100 g

Composición química de la esmectita:

	%
SiO <sub>2</sub>	67,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,20
MgO	3,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,87
CaO	1,92
TiO <sub>2</sub>	0,16
Na <sub>2</sub> O	2,58
K <sub>2</sub> O	0,96
pér.x calcin.	5,70

#### 4.2.2. Tratamiento de la esmectita con solución OH-Cr.

Previo al tratamiento, la esmectita, fue suspendida en agua en una proporción de un gramo de sólido en 50 ml de agua destilada, durante un día. Posteriormente, la solución de hidroxio-cromo recién preparada fue agregada lentamente y en agitación. Luego de dos horas de contacto a 25 °C, el sólido fue separado y lavado hasta eliminación de electrolitos.

##### 4.2.2.1. Análisis de variables: efecto del lavado, especie OH-Cr, cantidad de Cr agregado en la preparación de la esmectita intercalada con especies de Cr.

-El efecto del lavado de la esmectita posterior al tratamiento con solución-OH-Cr (**E-OH-Cr**) fue analizado por medidas de la reflexión 001 de dicha muestra. La presencia de los cationes desplazados por el cromo (cationes intercambiables de la **E**: Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>) y el exceso electrolitos presentes en el sólido interfieren sobre dicha reflexión.

-De acuerdo al punto 4.1.1.1. el grado de hidrólisis modifica las características de las soluciones de OH-Cr. Para analizar la influencia de las especies OH-Cr en el tratamiento de la esmectita, soluciones hidrolizadas a 20 °C y a 60 °C con diferentes tiempos de envejecimiento fueron tratadas con la esmectita. Las soluciones: "1/20", "2/20", "30/20"; "1/60", "36/60" y "100/60" (ver punto 4.1.) fueron utilizadas para el estudio. El numerador indica el tiempo en días y el denominador la temperatura de

hidrólisis de la solución. Se incluyó, además, una solución recién preparada de 0,1 M Cr a partir de nitrato de cromo para analizar la influencia de la especie monomérica de Cr(III) en el tratamiento con la esmectita. La obtención de OH-Cr-esmectita fue realizada según se detalló en el punto 4.2.2.. En todos los casos 20 mmol de cromo por gramo de esmectita fueron agregados. Las muestras fueron identificadas como **E-A/B**, donde **E**: esmectita; **A/B** corresponde a la solución OH-Cr donde **A**: tiempo de hidrólisis en horas y **B**: temperatura de hidrólisis en °C. Las diferentes **E-OH-Cr** fueron caracterizadas estructural y texturalmente.

*-La influencia de la cantidad de Cr agregada (mmol Cr/g esmectita) fue analizada realizando tratamientos con solución-OH-Cr, preparada a partir de 0.1 M de nitrato de cromo y 0.2 N de hidróxido de sodio, e hidrolizada a 60 °C durante un día, manteniendo OH/Cr = 2, (solución "1/60", punto 4.1.). Las cantidades agregadas analizadas fueron: 0,5; 1,5; 3,5; 5; 10 y 20 mmol Cr/g de esmectita. Las muestras se identificaron de la siguiente manera: E-0,5; E-1,5; E-3,5; E-5; E-10 y E-20. Las aguas de lavados correspondientes a los distintos tratamientos fueron analizadas por espectrofotometría en el rango visible de absorción y fueron denominadas: L-0,5; L-1,5; L-3,5; L-5, L-10 y L-20.*

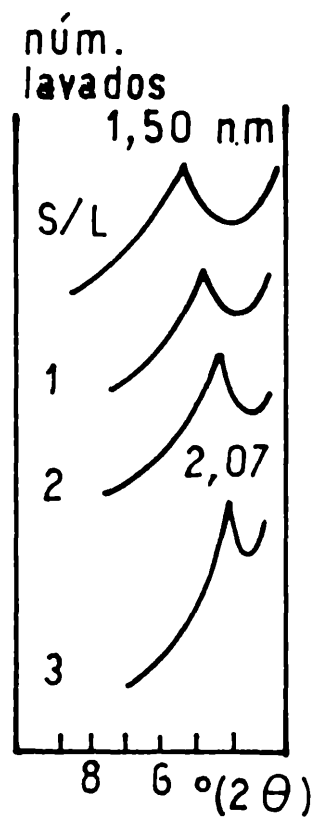
#### *4.2.2.1.1. Caracterización estructural: difracción de rayos-X.*

Los difractogramas fueron obtenidos en un equipo Philips PW 1140/00, utilizando  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda = 0,15405$  nm) y filtro de Ni a 40 kV y 20 mA.

En todos los casos fue analizada la reflexión 001 de la esmectita, que, como fuera mencionado anteriormente, informa sobre el espaciado interlaminar de la misma. De esta manera puede analizarse la influencia del tratamiento con especies OH-Cr en la esmectita.

#### *-Efecto del número de lavados.*

La figura 4.5. muestra la influencia del número de lavados por medidas del espaciado  $d(001)$  de las **E-OH-Cr**. El lavado ayuda a eliminar los cationes intercambiados de la esmectita y el exceso de electrolitos. Esto se ve reflejado en el mejoramiento de los valores de espaciados  $d(001)$  del producto.



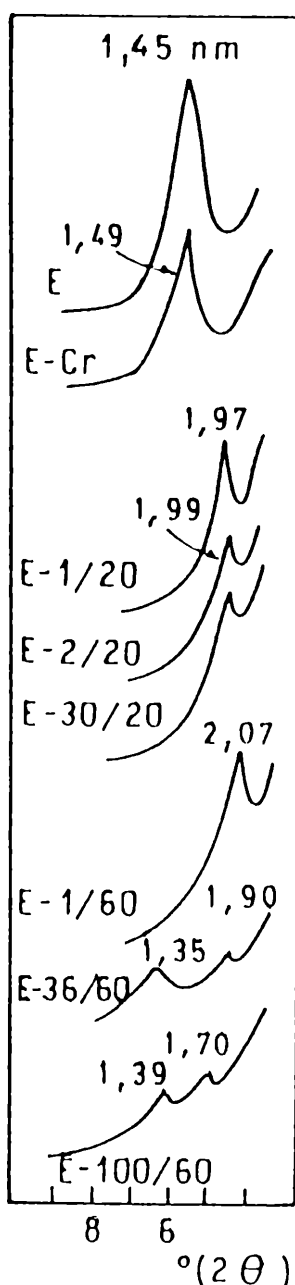
**Figura 4.5.: Efecto del lavado, posterior al tratamiento de la esmectita, intercalada con especies OH-Cr.**

-Efecto del tipo de especie OH-Cr

La figura 4.6. muestra la zona del espectro de difracción correspondiente al espaciado  $d(001)$  de la esmectita tratada con soluciones-OH-Cr, preparadas en diferentes condiciones de hidrólisis. En todos los casos, la cantidad de Cr agregada fue 20 mmol Cr/g esmectita. El tratamiento con nitrato de cromo, prácticamente no altera el espaciado basal de la esmectita, llevándolo de 1,45 nm (E) a 1,49 nm con especies monoméricas de Cr (E-Cr).

El espaciado  $d(001)$  de la esmectita tratada con soluciones poliméricas con OH/Cr = 2, aumentó. La esmectita tratada con solución "1/60" originó un espaciado de 2,07 nm. En esas condiciones de preparación de la solución, las especies predominantes fueron principalmente las triméricas (punto 4.1.1.1.). Buenos espaciados de las esmectitas fueron obtenidos (1,99 nm) posterior al tratamiento con soluciones hidrolizadas a 20 °C ("2/20" y "30/20"). Largos tiempos de hidrólisis a 60 °C de la solución-OH-Cr no favorecen la obtención de altos espaciados en la esmectita, así es que, la esmectita tratada con solución-OH-Cr "36/60" desarrolló espaciados  $d(001)$  de 1,34 nm y 1,90 nm. Un análisis de esta solución (punto 4.1.1.1.) mostró un espectro en el rango visible con

características de especies menores a las triméricas (mono- y diméricas), por ruptura de dichas especies.

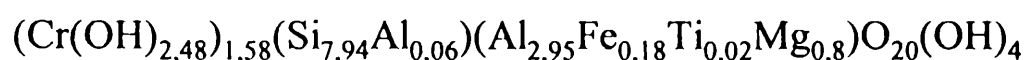


**Figura 4.6.: Espaciados  $d(001)$  de la E antes y después del tratamiento con nitrato de cromo (E-Cr) y soluciones poliméricas (E-A/B).**

Rengasamy y Oades (1978), Brindley y Yamanaka (1979), Pinnavaia y col. (1985) y Tzou y Pinnavaia (1988) obtuvieron máximos espaciados  $d(001)$  de 1,40; 1,68; 2,70 y 2,76 nm, respectivamente, para esmectitas-OH-Cr preparadas a partir de soluciones hidrolizadas con  $\text{OH/Cr} = 2$ . Estas diferencias podrían atribuirse a diferentes procedimientos seguidos por cada autor, es decir: métodos de preparación, diferentes especies presentes en la solución OH-Cr, cantidad de cromo agregada por gramo de muestra, etc. Tzou y Pinnavaia (1988) utilizando solución OH-Cr a partir de nitrato de cromo y de carbonato de sodio con temperatura y tiempo de hidrólisis de 25 °C y 3

semanas, obtuvieron espaciados de la esmectita d(001) de 1,77 nm, en tanto que nuestros resultados, con temperatura y tiempo de hidrólisis semejantes, fueron de 1,99 nm (E-30/20). La diferencia radicaría en el método de preparación y al pH. Así por ejemplo, en el presente trabajo se utilizó hidróxido de sodio en lugar del carbonato de sodio. Carr (1985) obtuvo espaciado basal de 1,47 nm utilizando solución con OH/Cr=1.

La fórmula de la celda unidad de la esmectita utilizada fue derivada de análisis químico, sobre la base de carga aniónica de -44. El contenido de Si fue utilizado como base para calcular la celda unidad para la OH-Cr-esmectita. La fórmula de la celda unidad obtenida para la muestra E-1/60, es decir para la esmectita tratada con solución "1/60", es la siguiente:



De acuerdo a esta fórmula OH/Cr = 2,48 corresponde a la relación encontrada en el espaciado interlamilar. Teniendo en cuenta que la solución fue preparada con OH/Cr = 2, se está comprobando que el Cr ha hidrolizado en la arcilla. Esta tendencia también fue demostrada por Brindley y Yamanaka (1979) y confirmado por Carr (1975), y Tzou y Pinnavaia (1988).

Hasta el presente no se ha encontrado una correlación entre el contenido de OH-Cr en el espaciado interlamilar de la esmectita y el espaciado d(001) desarrollado (Tabla 4.2.). Sin embargo podría estar relacionado con la selectividad de la esmectita por determinadas especies.

Cr(OH) <sub>3-η</sub> <sup>q+</sup>	d(001), nm
1,24	2,68 (1)
1,58	2,07 (2)
1,88	1,68 (3)
3,53	2,76 (4)

**Tabla 4.2.: Composición de especies en el espaciado interlamilar y su relación con el d(001): (1): Pinnavaia y col. 1985; (2): Presente trabajo; (3): Brindley y Yamanaka, 1979; (4): Pinnavaia y col., 1985; Tzou y Pinnavaia, 1988.**

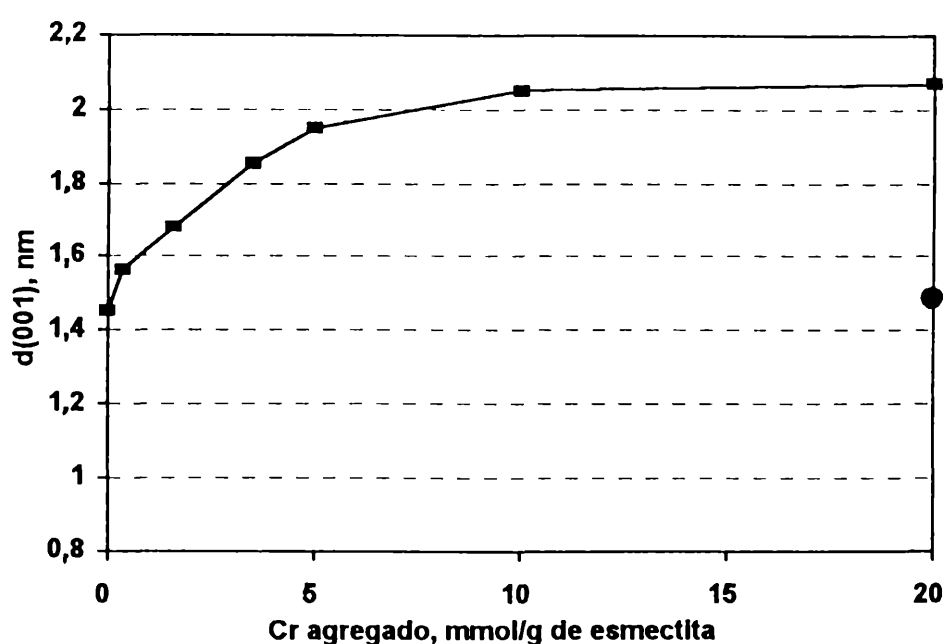


### -Efecto de la cantidad de cromo agregada

El efecto de la cantidad de Cr agregada a la esmectita, sobre su espaciado  $d(001)$ , se observa en la figura 4.7.. El líquido madre de la solución utilizada ("1/60") contiene abundante especies triméricas y especies tetra-, mono- y diméricas (punto 4.1.). Pequeñas cantidades de cromo agregadas no generan altos espaciados en la OH-Cr-esmectita. Es probable que la cantidad y el tipo de especies presentes en la solución no sean suficientes para originar un aumento importante del espaciado intercalar de la esmectita.

Agregados de 10 y 20 mmol Cr/g esmectita originan espaciados  $d(001)$  en la esmectita-OH-Cr de 2,05 nm y 2,07 nm, respectivamente. Esto correspondería a galerías (espaciado entre la parte superior e inferior de dos láminas contiguas de la esmectita) de 1,09-1,11 nm. De acuerdo a Spiccia y col. (1983, 1988) y a Stünzi y Marty (1983) las especies dimer-, trimer- y tetramérica tienen espesores de 0,4; 0,5 y 0,65 nm, respectivamente, por lo tanto quizás dos capas de especies han sido intercaladas entre las láminas de las esmectitas (Volzone, 1995b).

Como fue mencionado en el punto anterior (*efecto del tipo de especie OH-Cr*), tratamientos de la esmectita, E, con especies monoméricas de cromo con igual cantidad de cromo agregada que con solución "1/60", muestra diferente espaciado. En la figura 4.7. se incluyó el espaciado correspondiente a la E tratada con 20 mmol de cromo/g de esmectita a partir de cromo monomérico (E-Cr).



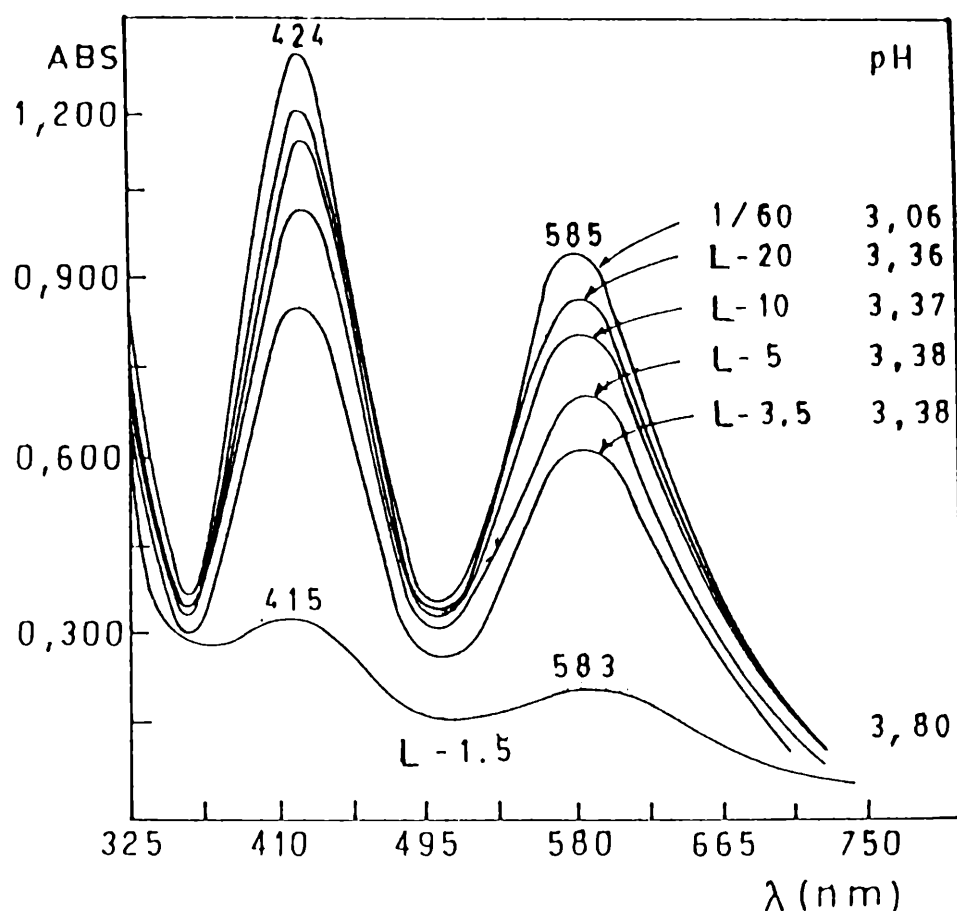
**Figura 4.7.: Variación del espaciado  $d(001)$  de la E con diferentes agregados de Cr a partir de solución OH-Cr ("1/60").●A partir de solución monomérica de Cr.**

Es fácil observar el diferente espaciado que se origina en la esmectita cuando se la trata con especies diferentes aún agregando la misma cantidad de cromo. Esto también fue observado en la figura 4.6.. Por lo tanto el espaciado interlaminar que se origina estaría directamente relacionado a la constitución espacial de las especies de OH-Cr.

Un análisis de las soluciones de lavados, para diferentes agregados de cromo a la E, fue realizado, con el objeto de observar el grado de selectividad de la esmectita, E, por las especies. La figura 4.8. muestra el espectro en el rango 325 - 750 nm de la solución "1/60" y las soluciones de lavados posterior a los tratamientos de la E con dicha solución y con distintos agregados de cromo, (L-0,5; L-1,5; L-3,5; L-5, L-10 y L-20).

La solución de lavado, correspondiente al tratamiento de la E con 5 mmol de Cr/g esmectita (L-0,5), no presentó color, (el espectro no mostró bandas). Esto indicó que la esmectita retuvo todas la especies de cromo presentes. El resto de los espectros de las aguas de lavados mostraron dos bandas (con menores intensidades) ubicadas en las mismas longitudes de onda que la solución madre "1/60":  $\lambda_1 = 424$  nm y  $\lambda_2 = 585$  nm. Solamente la solución L-1,5 difirió de las otras soluciones, porque presentó un corrimiento hacia menores longitudes de onda ( $\lambda_1 = 415$  nm y  $\lambda_2 = 583$  nm) y un decrecimiento notable en la absorbancia. Este nos indicaría que la solución de lavado L-1,5 contenía especies menos polimerizadas (por su corrimiento de máximos hacia menores longitudes de onda). Por lo tanto la esmectita fue selectiva en retener primero ciertas especies altamente polimerizadas, aunque si es necesario, otras especies también son retenidas como se dedujo de la solución de lavado L-0,5 que no presentó especies de cromo porque fueron adsorbidas totalmente por la esmectita.

Debemos tener en cuenta que las soluciones de lavados contienen los cationes de intercambio extraídos de la esmectita E, ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) por el tratamiento con la solución conteniendo especies-OH-Cr ("1/60"). El pH de las soluciones de lavados fueron decreciendo con el aumento de cromo agregado. Los diferentes cationes presentes en las soluciones y diferentes pHs no permiten evaluar, con certeza, las especies de cromo presentes en dichas soluciones.



**Figura 4.8.: Espectro de absorción y pH de la solución-OH-Cr "1/60" y de las soluciones de lavados posterior a tratamientos de la E con diferentes agregados de cromo.**

#### 4.2.2.1.2. Caracterización textural: adsorción-desorción de nitrógeno.

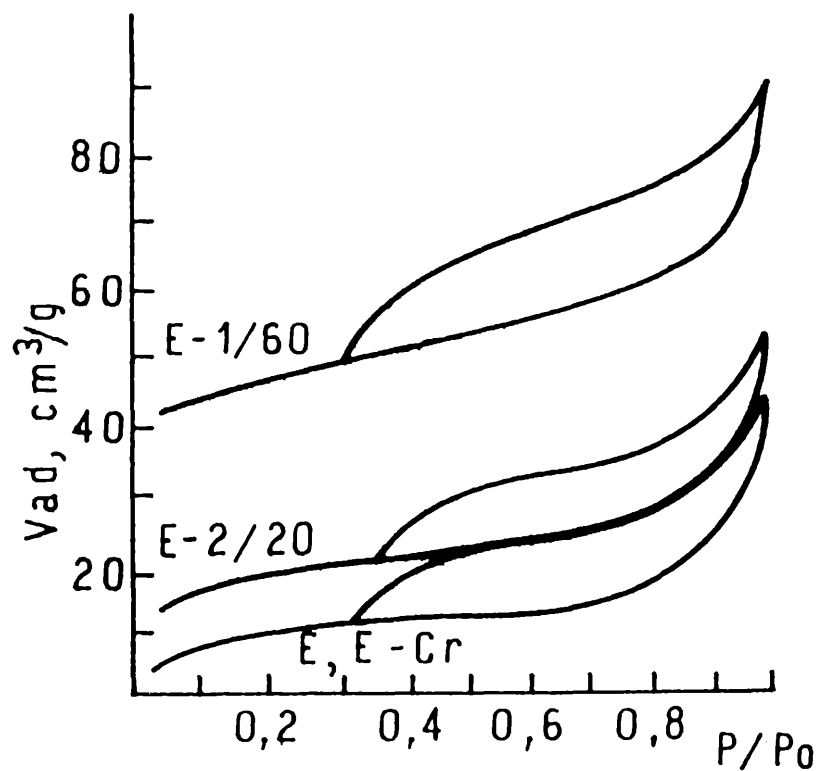
Las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  (volumen adsorbido-desorbido vs.  $P/P_0$ ) se realizaron a temperatura de nitrógeno líquido en un equipo Micromeritics Accusorb.

La superficie específica BET fue calculada de la primera parte de la isoterma ( $P/P_0 < 0,3$ ). El gráfico-t (volumen adsorbido vs. t) fue realizado de acuerdo a Lippens y de Boer (1965). El valor de superficie y volumen de microporos fue obtenido a partir del gráfico-t (Sing, 1970).

La figura 4.9. muestra las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la esmectita original (E), y de la esmectita tratada con soluciones OH-Cr preparadas con diferente grado de hidrólisis: E-1/60 y E-2/20 (punto 4.2.2.1., *influencia de las*

*especies*), incluyendo además el tratamiento de la esmectita con la solución 0,1 M de nitrato de cromo, E-Cr.

Las isothermas de la esmectita posterior al tratamiento con soluciones OH-Cr preparadas por hidrólisis a 60 °C durante un día (E-1/60) y a 20 °C durante dos días (E-2/20) tienen la misma forma que la esmectita sin tratamiento (E). Dicha forma corresponde al tipo H3 de la clasificación de Gregg y Sing (1991). Este tipo de isoterma muestra un ojal de histéresis con el brazo de adsorción vertical a relaciones de presiones cercanas a uno y con el brazo de desorción cerrando a relaciones de presiones intermedias. Corresponde a un sistema de poros con forma de placas paralelas (slit-shaped pores). El tratamiento de la esmectita con especies monoméricas de cromo (E-Cr) deja un sistema poroso con igual forma a la esmectita original (E), en tanto que la esmectita tratada con soluciones-OH-Cr provoca un aumento inicial de volumen adsorbido.



**Figura 4.9.: Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la esmectita original (E) y de la esmectita tratada con cromo monomérico (E-Cr) y poliméricos (E-1/60 y E-2/20).**

Las características texturales resultante de un análisis de las isotermas se muestran en la tabla 4.3.. Los valores de volúmenes corresponden a volumen líquido.

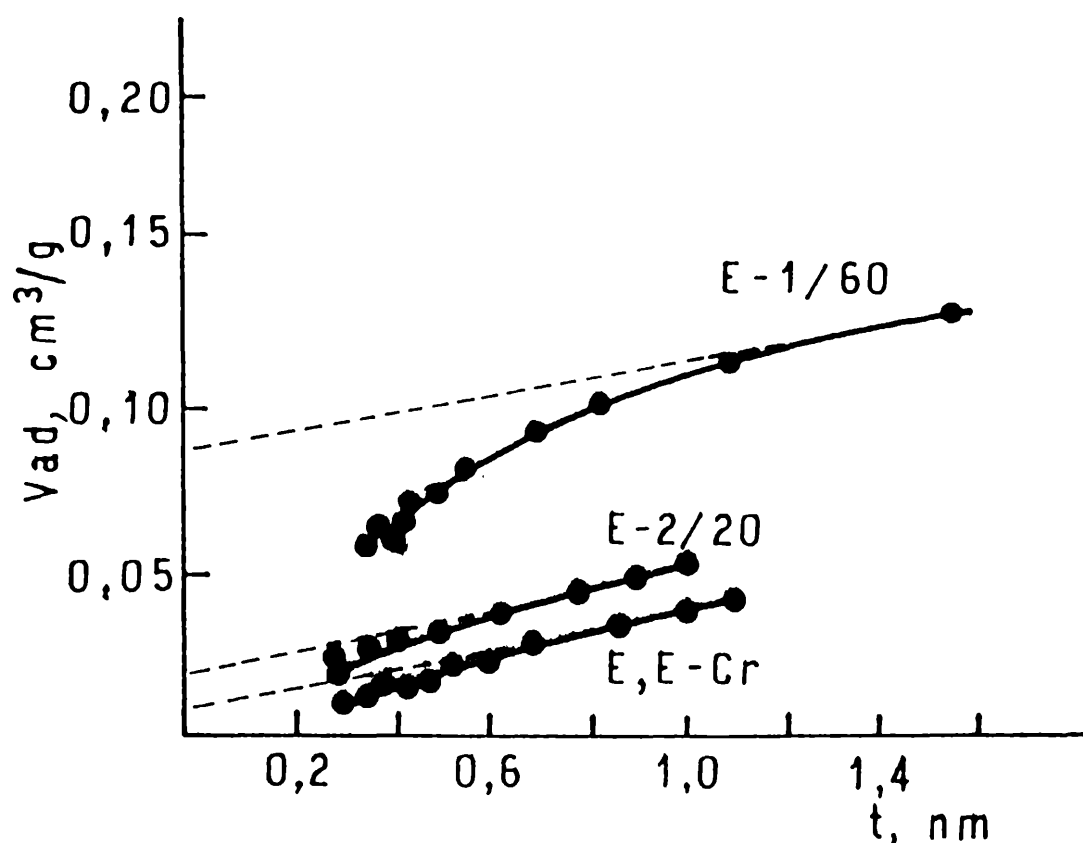
<b>Muestra</b>	<b>Sup<sub>REF</sub></b> (m <sup>2</sup> /g)	<b>Vad</b> (cm <sup>3</sup> /g)	<b>Vmic</b> (cm <sup>3</sup> /g)	<b>Vmic/Vad</b> (%)
<b>E</b>	36	0,070	0,010	14
<b>E-Cr</b>	38	0,070	0,010	14
<b>E-2/20</b>	67	0,086	0,025	29
<b>E-1/60</b>	175	0,146	0,085	57

**Tabla 4.3.: Características texturales de la esmectita y de la esmectita tratada con cromo. Vad: volumen adsorbido; Vmic: volumen de microporo.**

La esmectita tratada con solución OH-Cr hidrolizada a mayor temperatura mostró mayor superficie específica. La muestra **E-1/60**, alcanzó un valor de 175 m<sup>2</sup>/g, en tanto que el tratamiento de la **E** con solución hidrolizada dos días a temperatura de 20 °C, **E-2/20**, solamente duplicó el valor de superficie específica de la **E** original. El volumen adsorbido también aumentó en la muestra **E-1/60** llegando a 0,148 cm<sup>3</sup>/g. La contribución en porciento de volumen de microporos respecto al volumen total (Vmic/Vad) de la **E-1/60** aumentó tres veces respecto a la muestra original

La tabla 4.3. y la figura 4.9. muestran que la esmectita (**E**) y la esmectita tratada con cromo monomérico (**E-Cr**) tienen similares características, indicando que las modificaciones texturales provocadas por el tratamiento con monómeros de Cr son insignificantes.

Las representaciones del gráfico-t (Figura 4.10.) de las muestras indican que la condensación capilar no es posible, excepto a muy altas relaciones de presiones (>0,86). La pendiente de Vad-t decrece y esto indicaría la presencia de poros con forma de ranura (slit-shaped) (Gregg y Sing, 1991). Los volúmenes de microporos medidos sobre el eje Vad, se obtuvieron por extrapolación de la recta de altos valores de P/Po.



**Figura 4.10.: Vad-t de la esmectita original (E) y de la esmectita tratada con cromo monomérico (E-Cr) y poliméricos (E-1/60, E-2/20).**

### 4.3. Preparación del PILC.

#### 4.3.1. Tratamiento térmico.

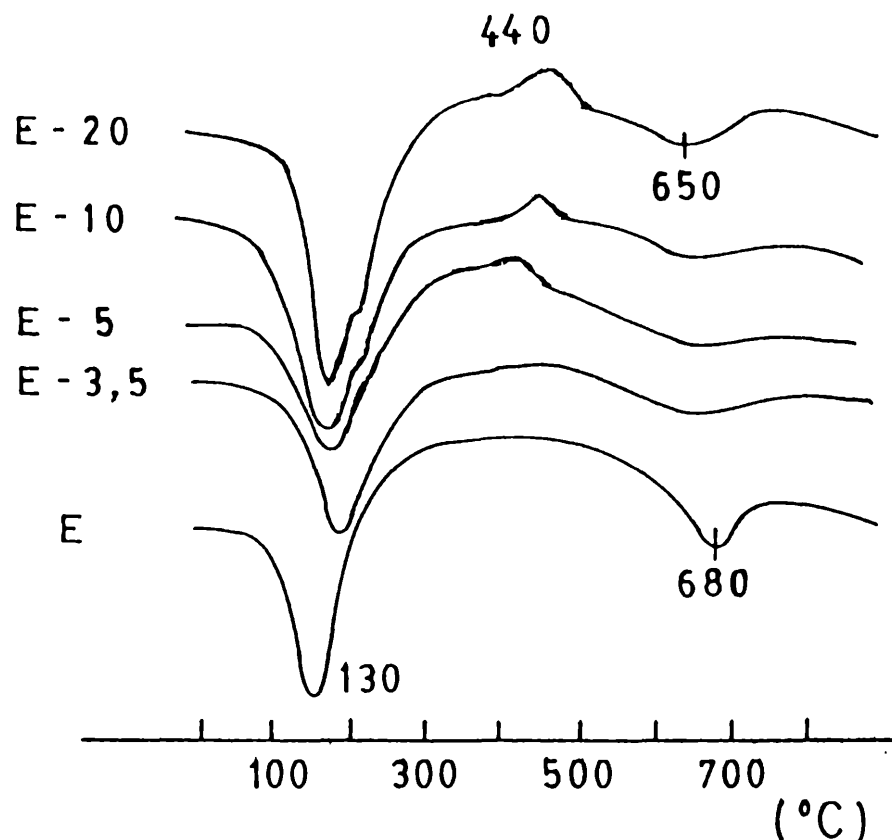
##### 4.3.1.1. En atmósfera de aire.

El tratamiento térmico de las OH-Cr-esmectitas origina la formación del PILC. Un análisis del comportamiento térmico de las esmectitas con y sin tratamiento con solución OH-Cr fue realizado a través a análisis térmico diferencial (ATD) hasta 1000 °C, utilizando un equipo Netzsch con velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

En puntos anteriores, pudo observarse que diferentes especies OH-Cr agregadas a la esmectita influyen en el espaciado de la misma. En adelante (siempre que no

intervenga el análisis de *comparación de especies*) los tratamientos de la esmectita con especies de OH-Cr, se realizarán con la solución OH-Cr preparada a 60 °C durante un día, solución "1/60" (punto 4.1.).

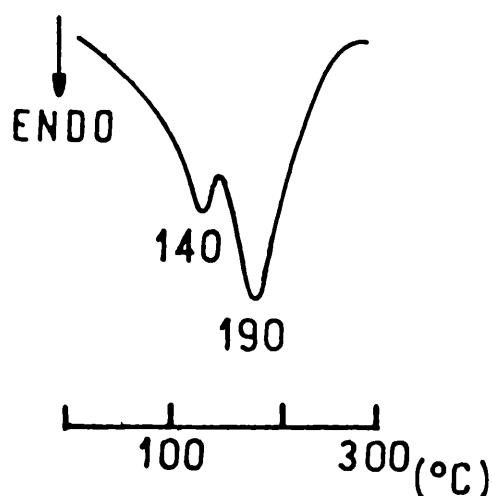
La figura 4.11. muestra los diagramas de análisis térmico diferencial de la esmectita original (E) y de la misma tratada con diferentes agregados de cromo (3,5; 5; 10 y 20 mmol/g esmectita) a partir de la solución "1/60", las cuales fueron denominadas: E-3,5; E-5; E-10 y E-20.



**Figura 4.11.: Análisis térmico diferencial de la esmectita original y de la misma tratada con diferentes agregados de cromo, a partir de una solución OH-Cr ("1/60").**

Un importante pico endotérmico alrededor de 130 °C en la esmectita fue originado por la deshidratación de la esmectita (agua intercalada entre las láminas). Posterior al tratamiento, la esmectita muestra doble pico a 140 °C y 190 °C y correspondería a la deshidratación de las especies OH-Cr (Spiccia y col., 1988). Esto fue confirmado por medio de un diagrama ATD de la OH-Cr-esmectita, utilizando como referencia la misma esmectita original (Figura 4.12.).

El pico exotérmico a 440 °C correspondió a la cristalización de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La aparición de esta especie fue verificada llevando la OH-Cr-esmectita a 440 °C, enfriando rápidamente y analizando el sólido por DRX.



**Figura 4.12.: Diagrama de ATD mostrando picos de OH-Cr-esmectita utilizando como referencia la misma esmectita original.**

El pico endotérmico a 680 °C es característico de las esmectitas y corresponde a la pérdida de OH<sup>-</sup> de la estructura (Capítulo 2). Este pico se corrió a menor temperatura en las OH-Cr-esmectitas, llegando a 650 °C. Este comportamiento podría atribuirse a un acomodamiento de las láminas por presencia de otros cationes que afectan a las energías de unión con los oxhidrilos de la estructura (Loeppert y Mortland, 1979).

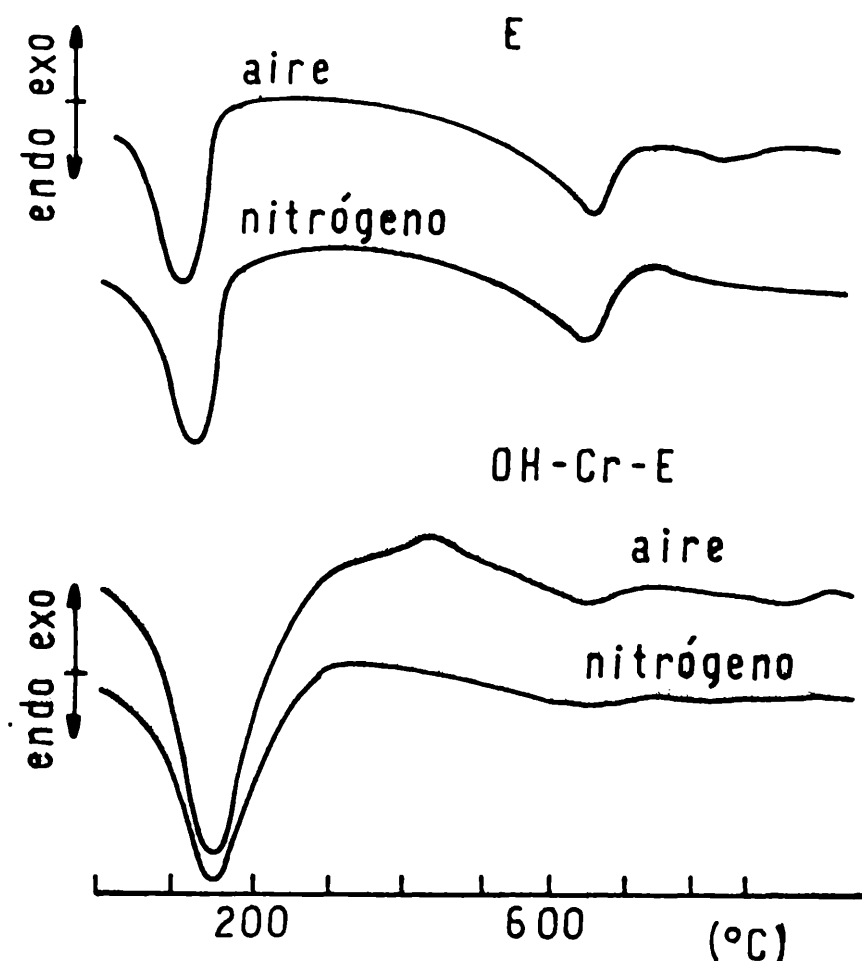
#### 4.3.1.2. En atmósfera de nitrógeno.

En base a lo observado en el punto 4.3.1.1., se realizaron tratamientos térmicos en atmósfera de nitrógeno de la esmectita tratada con 10 mmol de Cr/g esmectita utilizando la solución "1/60" que contiene especies OH-Cr .

Para un análisis comparativo entre calentamientos en atmósfera de aire y de nitrógeno, además de los análisis térmicos diferenciales, se realizaron análisis térmicos gravimétricos para comparar pérdidas de peso durante el calentamiento. Estos tratamientos se realizaron en un equipo Netzsch STA409.



La figura 4.13. muestra los diagramas de análisis térmicos diferenciales de la **E** y de la **OH-Cr-E** en atmósfera de aire y en atmósfera de nitrógeno, ordenado de tal manera que permiten hacer comparaciones de cada muestra, en *diferentes atmósferas* (aire, nitrógeno) y en la tabla 4.4.a. se han llevado los valores de temperaturas para permitir una mejor visualización y comparación.



**Figura 4.13.:** ATD de la **E** y de la **OH-Cr-E**, en atmósfera de aire y en atmósfera de nitrógeno.

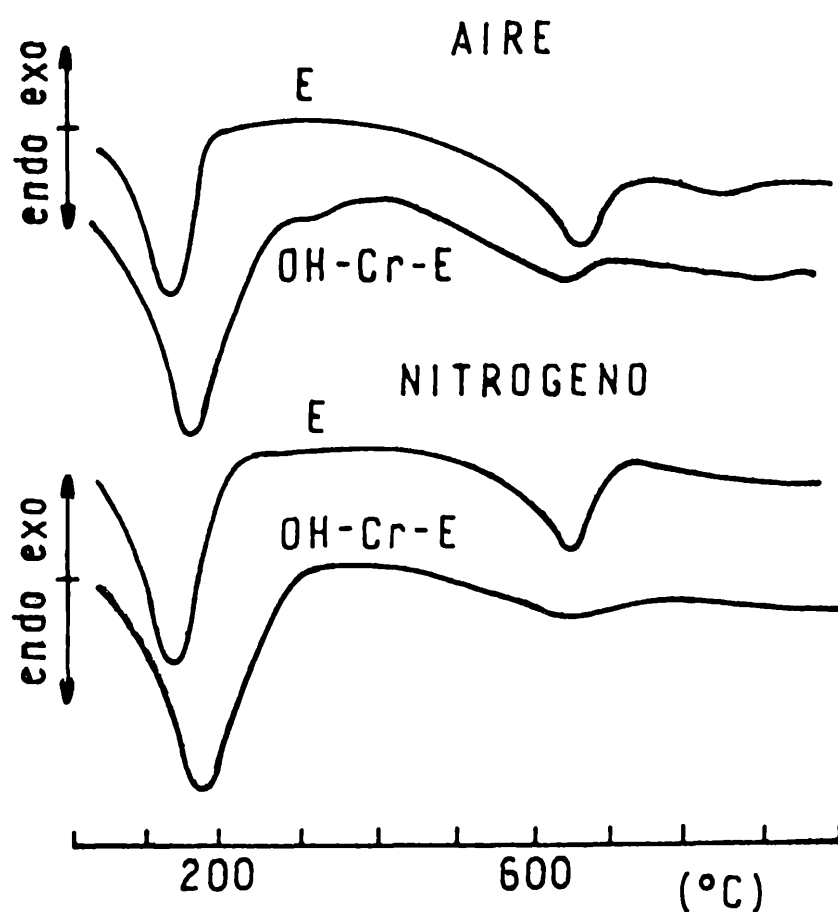
La figura 4.14. muestra los mismos análisis térmicos diferenciales que la figura 4.13. pero ordenados para comparar el efecto de cada atmósfera entre la muestra de esmectita original, **E**, y la misma tratada con solución OH-Cr ("1/60"), **OH-Cr-E**. La tabla 4.4.b. también es comparativa.

El primer pico endotérmico, que corresponde a la pérdida de agua de deshidratación de la esmectita, se corre a mayores temperaturas en la esmectita luego del intercambio con las especies OH-Cr (**OH-Cr-E**, Tabla 4.4.b.), cuando se la trata

térmicamente en atmósfera de aire y de nitrógeno (Figura 4.14.). De acuerdo a lo mencionado en el punto 4.3.1.1. ese corrimiento es atribuido fundamentalmente a la deshidratación de las especies OH-Cr presentes en el espacio interlaminar.

Un pico exotérmico aparece a 440 °C en la OH-Cr-E tratada térmicamente en atmósfera de aire (punto 4.3.1.1.). La fase que aparece es Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este pico no es visible en la OH-Cr-E tratada térmicamente en atmósfera de nitrógeno (Figura 4.13.).

El corrimiento del segundo pico endotérmico de la OH-Cr-E con respecto a la E, hacia menores valores de temperatura es mayor en atmósfera de aire ( $\Delta T \cong -30$  °C) que en atmósfera de nitrógeno ( $\Delta T \cong -10$  °C). La diferencia de temperatura del segundo pico endotérmico de la OH-Cr-E tratada en atmósfera de nitrógeno y de aire es de +10 °C (Tabla 4.4.a.). Esto significa que la resistencia térmica a la pérdida de OH<sup>-</sup> de la estructura es mayor en atmósfera de nitrógeno.



**Figura 4.14.: ATD de las muestras E y OH-Cr-E en atmósfera de aire y en atmósfera de nitrógeno.**

a)

Muestras →	E		OH-Cr-E	
	aire	nitrógeno	aire	nitrógeno
Atmósfera →				
	Temperatura (°C)			
pico entérmico	123	105	155	158
pico exotérmico	-	-	440	-
pico endotérmico	678	669	647	657
			⊥Δ≅+10⊥	
	⊥-----Δ≅-30-----⊥			
			⊥-----Δ≅-10-----⊥	

b)

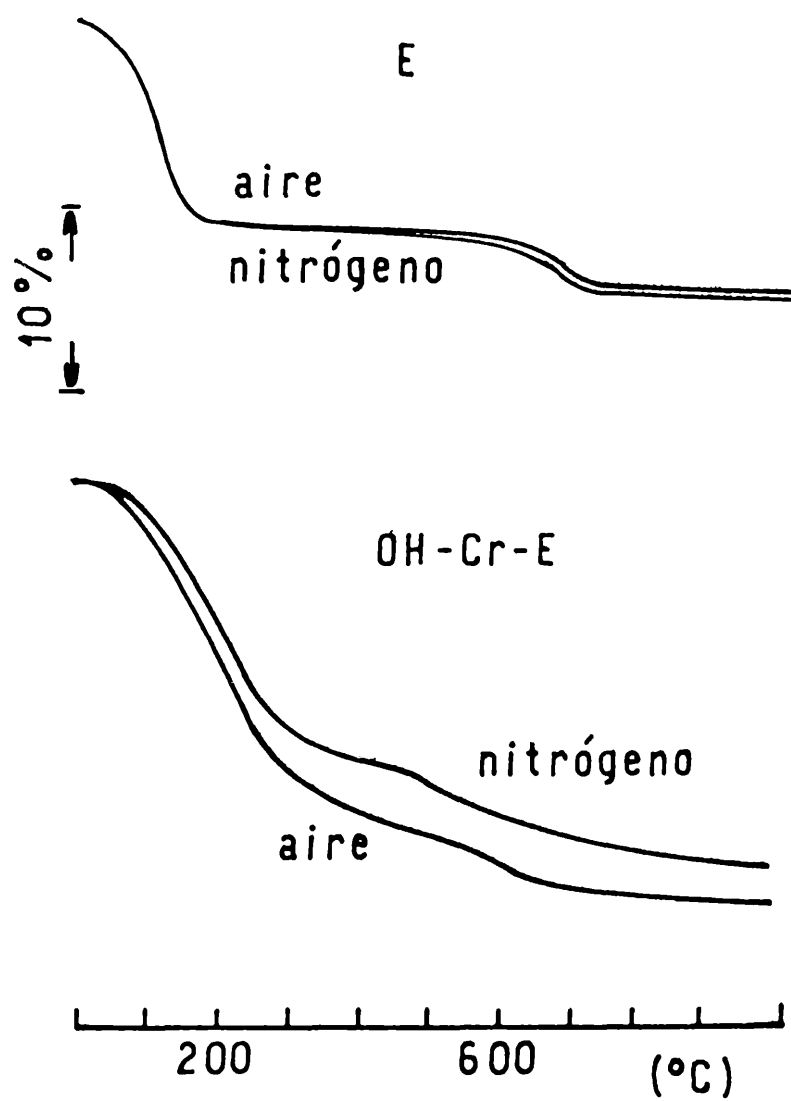
Atmósfera →	aire		nitrógeno	
	E	OH-Cr-E	E	OH-Cr-E
Muestras →				
	Temperatura (°C)			
pico entérmico	123	155	105	158
pico exotérmico	-	440	-	-
pico endotérmico	678	647	669	657

**Tabla 4.4.: Temperaturas de picos obtenidos por ATD: a) Comparación de cada una de las muestras (E y OH-Cr-E) en ambas atmósferas; b) Comparación en distintas atmósferas de la E y OH-Cr-E.**

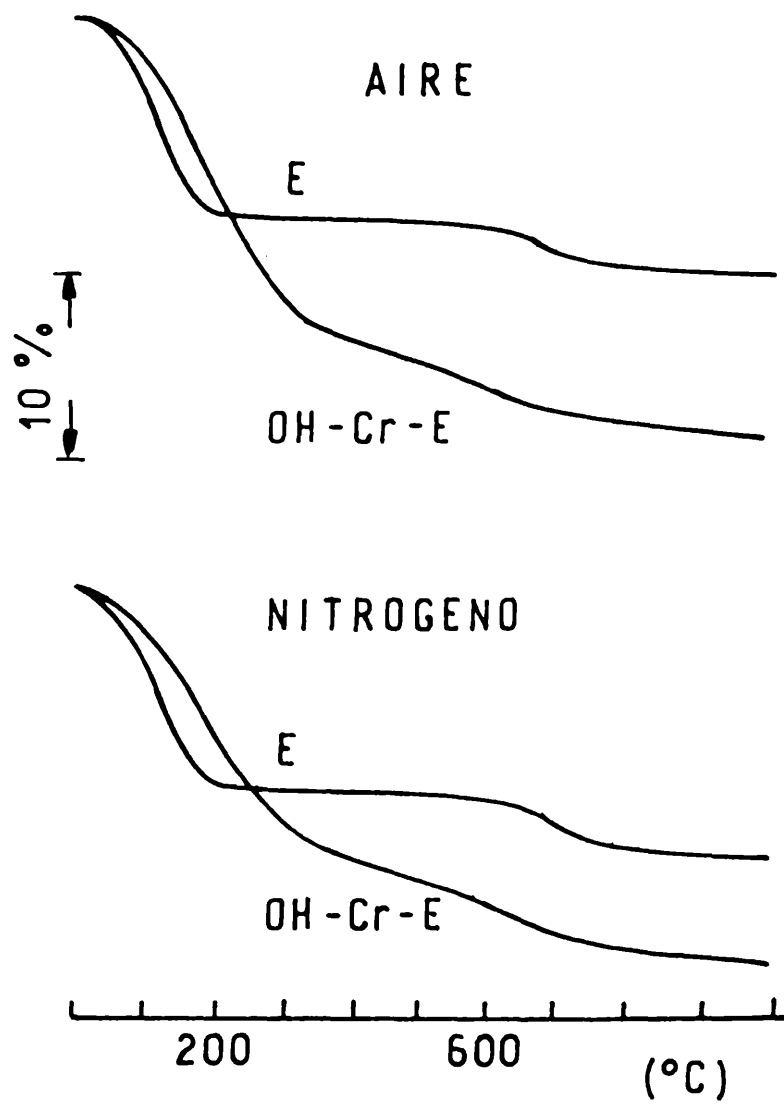
Las figuras 4.15. y 4.16. corresponden a las pérdidas de peso de análisis termogravimétricos ensayados simultáneamente con los análisis térmicos diferenciales de las muestras en ambas atmósferas. Se han ordenado en forma semejante a las figuras

4.13. y 4.14. En las tablas 4.5.a. y 4.5.b. se dan los porcentajes de pérdidas en tres rangos de temperaturas (donde ocurren las principales modificaciones) y pérdida total.

La figura 4.15. muestra que la esmectita E, pierde similar porcentaje de peso cuando se la calienta en ambos gases, mientras que en la OH-Cr-E, las pérdidas de peso son graduales.



**Figura 4.15.: Pérdida de peso por calentamiento en atmósfera de aire y en atmósfera de nitrógeno de las muestras E y OH-Cr-E.**



**Figura 4.16.: Pérdida de peso por calentamiento en atmósfera de aire y en atmósfera de nitrógeno de las muestras E y OH-Cr-E.**

**a)**

	<b>E</b>		<b>OH-Cr-E</b>	
	pérdida de peso (%)			
$\Delta T$ (°C)	aire	nitrógeno	aire	nitrógeno
24-300	10,85	10,85	17,42	14,22
300-500	0,52	0,35	1,56	2,25
500-750	2,59	2,86	3,06	2,76
total	13,66	14,06	22,02	19,23

**b)**

	<b>aire</b>		<b>nitrógeno</b>	
	pérdida de peso (%)			
$\Delta T$ (°C)	E	OH-Cr-E	E	OH-Cr-E
24-300	10,85	17,42	10,85	14,22
300-500	0,52	1,56	0,35	2,55
500-750	2,59	3,06	2,86	2,76
total	13,66	22,04	14,06	19,23

**Tabla 4.5.: Porcentajes de pérdida de pesos obtenidos por TG: a) de cada muestra en distintas atmósferas; b) en cada atmósfera las distintas muestras.**

Puede observarse que la muestra sin tratamiento, E, pierde pesos iguales en ambas corrientes (10,85 %) hasta los 300 °C

La pérdida de peso en la OH-Cr-E en aire (17,42 %) es mayor que en nitrógeno (14,22 %), Tabla 4.5.a. Esto podría relacionarse con que la muestra aún tiene OH retenidos en atmósfera de nitrógeno y quizás, por eso, la presencia de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aún no fue visible.

La pérdida de peso total en atmósfera de aire de la **OH-Cr-E** (22,02 %) es aproximadamente 61% mayor, respecto a la **E** (13,66 %); en tanto que la pérdida de peso en atmósfera de nitrógeno de la **OH-Cr-E** (19,23 %) es del 37 % respecto a la muestra **E** (14,06 %), Tabla 4.5.b.

#### 4.3.2. Caracterización.

Para realizar estudios comparativos de textura y estructura de Cr-PILCs, muestras de OH-Cr-E fueron tratadas térmicamente a 440 °C en aire, nitrógeno y en vacío.

##### 4.3.2.1. Análisis estructural por difracción de rayos-X.

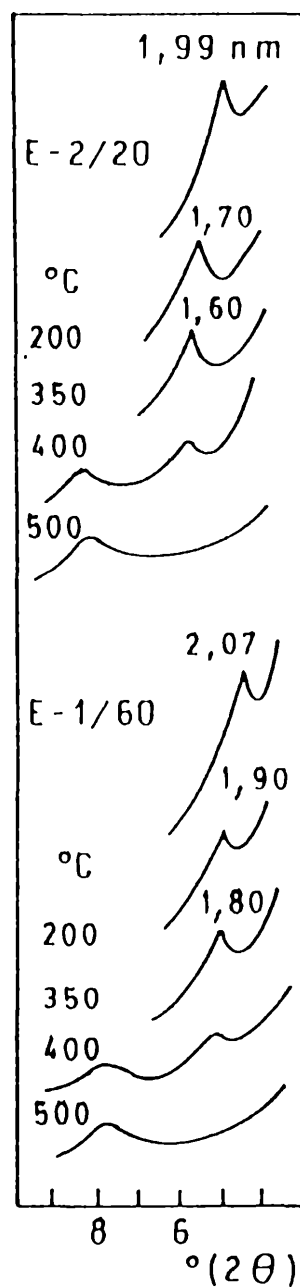
###### 4.3.2.1.1. Del tratamiento térmico en aire.

Muestra	Temperatura (°C)				
	25	160	380	440	1000
E	<i>d(001) de la esmectita, nm</i>				<i>fases</i>
	1,45	1,20	1,20	1,00	anortita
					cordierita
					β-cristobalita
	α-cuarzo (impureza)				
	α-cristobalita (impureza)				
OH-Cr-esmectita	<i>d(001) de la Cr-Esmectita, nm</i>				<i>fases</i>
	2,07	1,90	1,84	1,40	cordierita
					β-cristobalita
				Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	α-cuarzo (impureza)				
	α-cristobalita (impureza)				

**Tabla 4.6.: Cambios texturales de las esmectitas E y OH-Cr-E con la temperatura.**

Los cambios estructurales originados por el calentamiento en aire, de la esmectita (E) y de la esmectita tratada con 10 mmol Cr/g esmectita a partir de una solución OH-Cr ("1/60"), OH-Cr-E, se muestran en la tabla 4.6.

El  $\alpha$ -cuarzo y  $\alpha$ -cristobalita (especies de sílice) fueron impurezas de la esmectita utilizada (E). La estructura de la esmectita fue preservada hasta los 800 °C aproximadamente. El calentamiento desde 25 °C a 440 °C originó un decrecimiento y un corrimiento de la intensidad de la reflexión 001, de 1,45 nm a 1,00 nm en la esmectita original y de 2,07 nm a 1,40 nm en la OH-Cr-esmectita (OH-Cr-E). En esta última muestra, posterior al calentamiento a 440 °C (pico exotérmico, en el diagrama de ATD, punto 4.3.1.) fueron detectados por DRX espaciados de: 0,266; 0,248; 0,167; 0,363; 0,143; 0,181; 0,216 y 0,205 nm, que confirmaron la presencia de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .



**Figura 4.17.: Tratamiento térmico de E tratada con diferentes soluciones OH-Cr ("2/20" y "1/60").**



Cordierita,  $\beta$ -cristobalita y anortita fueron desarrolladas en la esmectita E, tratada a 1000 °C. En tanto, en la OH-Cr-esmectita, además se sumó la especie  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que apareciera a los 440 °C y continuó presente a los 1000 °C. La fase anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) no estuvo presente a esta última temperatura en la **OH-Cr-E**. Esto puede atribuirse a que el Ca, catión de intercambio de la esmectita original, fue reemplazado por las especies de Cr, durante el tratamiento con solución OH-Cr, y entonces, no fue posible la formación de anortita a alta temperatura.

Los cambios estructurales originados por tratamiento térmico fueron similares entre las esmectitas tratadas con diferentes agregados de Cr/g esmectita.

La figura 4.17. muestra la estabilidad térmica de las muestras E-2/20 y E-1/60 (ver punto 4.2.2.). En la misma, se han graficado los espaciados d(001). Las muestras colapsaron a los 500 °C. Puede observarse que la E-1/60 es térmicamente mas estable que la E-2/20.

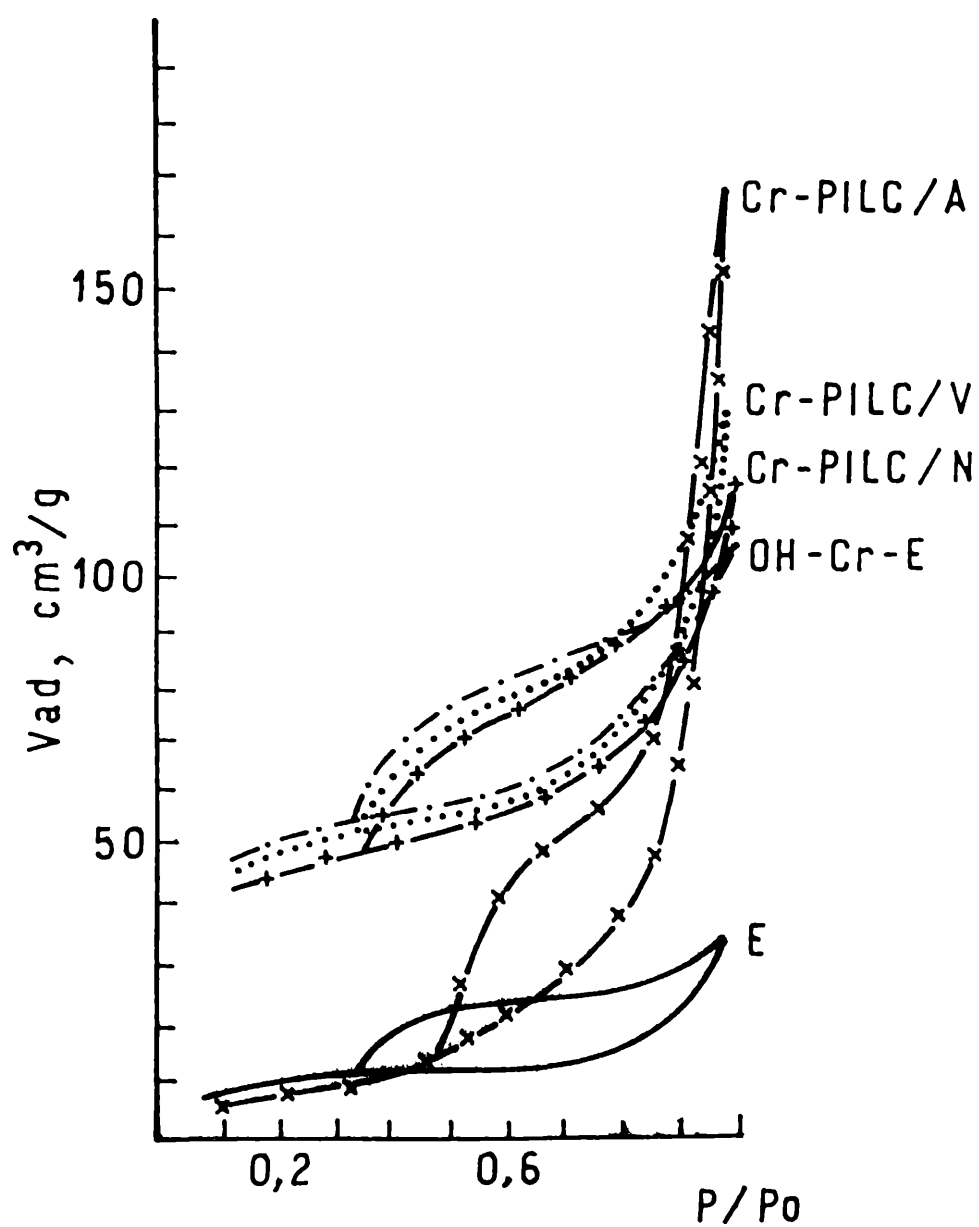
#### 4.3.2.1.2. Del tratamiento térmico en nitrógeno y en vacío.

temperatura (°C)		
atmósfera	440	1000
aire	esmectita con d(001) = 1,40 nm $\text{Cr}_2\text{O}_3$	cordierita $\beta$ -cristobalita $\text{Cr}_2\text{O}_3$
nitrógeno	esmectita con d(001) = 1,86 nm	cristobalita Mg-Cr-espinela
vacío	esmectita con d(001) = 1,85 nm	n.d.

**Tabla 4.7.: Características estructurales de la OH-Cr-E\* llevada a temperatura en diferentes atmósferas. \* le corresponde un d(001) = 2,07 nm a temperatura ambiente.**

En la tabla 4.7. se muestran los cambios estructurales de la **OH-Cr-E** tratada térmicamente a 440 °C y 1000 °C en diferentes atmósferas: aire, nitrógeno y vacío.

#### 4.3.2.2. *Análisis textural por adsorción-desorción de nitrógeno.*



**Figura 4.18.:** Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de la **OH-Cr-E** tratada térmicamente a 440 °C en atmósfera de aire (**Cr-PILC/A**), nitrógeno (**Cr-PILC/N**) y vacío (**Cr-PILC/V**).

En la figura 4.18. se grafican las isotermas de adsorción-desorción de la muestra natural E, de la muestra E tratada con solución OH-Cr "1/60" (OH-Cr-E) y de ésta última con posteriores tratamientos térmicos a 440 °C en aire, nitrógeno y vacío. Las muestras fueron identificadas como Cr-PILC/A, Cr-PILC/N y Cr-PILC/V, respectivamente.

La muestra E tratada con solución-OH-Cr (OH-Cr-E) origina un sistema con poros de igual forma que la muestra natural E, pero con mayor volumen de microporo y volumen total adsorbidos. Estas isotermas son del tipo H3 de la clasificación de Gregg y Sing (1991), y corresponden a un sistema de poros con forma de ranura o placas paralelas.

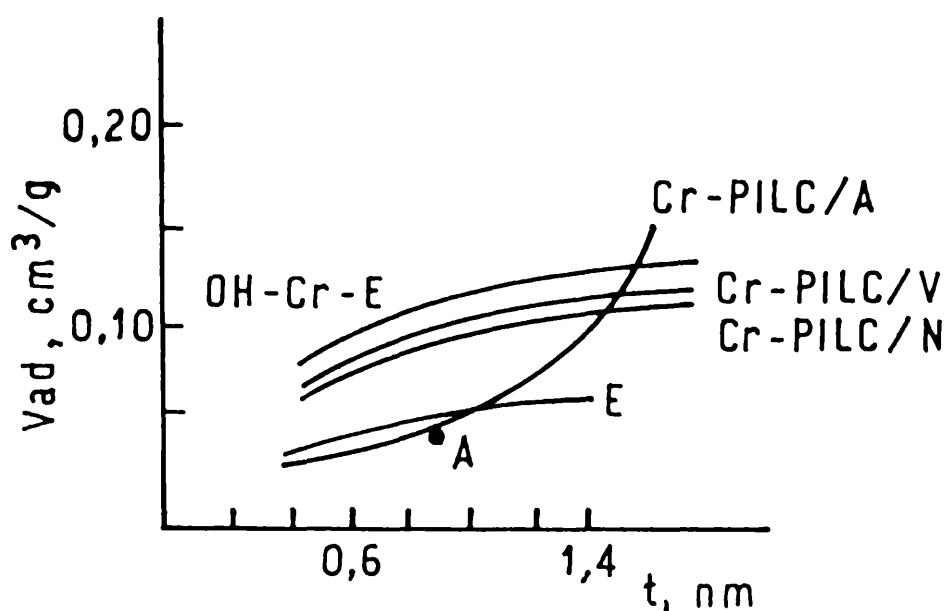
El tratamiento con solución OH-Cr introdujo microporos en el sólido, reflejado por el aumento de volumen adsorbido a baja relación de presión. La muestra Cr-PILC/A, (E-OH-Cr posterior a tratamiento térmico a 440 °C en atmósfera de aire) mostró un notable cambio en la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, con aumento de mesoporosidad y disminución de microporosidad. No es sencillo describir este tipo de isoterma, quizás porque poros cortos con partes anchas estuvieron presentes (H1 de la clasificación de Gregg y Sing, 1991).

Las isotermas correspondientes a Cr-PILC/N y Cr-PILC/V son semejantes, inclusive ambas mantienen la forma de poros de la muestra precursora OH-Cr-E, pero con algo menor de volumen de microporos.

La figura 4.19. muestra el gráfico-t de las muestras anteriormente mencionadas . La misma indica, con excepción de la Cr-PILC/A, que la condensación capilar no fue posible excepto a muy alta relación de presión.

En la muestra Cr-PILC/A la condensación en los poros comienza donde la pendiente aumenta (punto A de la figura) a  $P/P_0 = 0,73$  (radio de poro 4 nm). Este sólido mostró un sistema mesoporoso con condensación de nitrógeno en poros pequeños, donde el método BET supone solamente adsorción en multicapa.

Información concerniente al sistema microporoso y superficie externa del sólido, el cual no puede ser obtenido por el método BET, fue logrado por el método del gráfico-t.



**Figura 4.19.: Curvas-t del precursor OH-Cr-E y los Cr-PILCs obtenidos en diferentes atmósferas.**

La tabla 4.8. muestra valores de superficie de la muestra original, precursor y los Cr-PILCs. La superficie específica BET de la esmectita tratada con solución OH-Cr (OH-Cr-E) aumentó a 175 m<sup>2</sup>/g de 36 m<sup>2</sup>/g, que tenía la muestra original E. La superficie para la Cr-PILC/A fue calculada con la ley de Kelvin .

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>me</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>e</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>mic</sub> (m <sup>2</sup> /g)
E	36	38	25	7
OH-Cr-E	175	170	32	138
Cr-PILC/A	50	35	-	-
Cr-PILC/N	129(74%)	117	47	70
Cr-PILC/V	146(83%)	135	70	82

S<sub>me</sub>: superficie total

S<sub>e</sub>:sup externa

S<sub>mic</sub>:superficie de microporos

**Tabla 4.8.: Valores de superficies de la esmectita original, tratada con solución OH-Cr (precursor), y de los Cr-PILCs obtenidos por calentamiento a 440 °C, en diferentes atmósferas.**

La superficie de microporos ( $S_{mic}$ ) fue calculada como diferencia entre superficie total y superficie externa ( $S_{me-SE}$ ). El tratamiento con solución OH-Cr originó superficie de microporos  $S_{mic} = 138\text{m}^2/\text{g}$ . El tratamiento térmico a  $440\text{ }^\circ\text{C}$  en nitrógeno y en vacío, llevaron los valores de superficies de microporo a  $70\text{ m}^2/\text{g}$  y a  $82\text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente (Tabla 4.8.). La superficie externa de las muestras **E** y **OH-Cr-E** fueron similares ( $25\text{ m}^2/\text{g}$  y  $32\text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente), sin embargo, la diferencia radica en una contribución de superficie de microporos.

El tratamiento térmico modifica la estructura. Cuando se realiza en atmósfera de aire hay una reducción importante de la superficie y, como se mencionó anteriormente, hay un aporte considerable de mesoporos. En atmósfera de nitrógeno y de vacío los resultados son semejantes y los valores de superficies indican que se mantienen en un 74 y 83 %, respectivamente, respecto a la superficie del precursor (**OH-Cr-E**).

<b>Muestra</b>	<b>Vad</b> ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	<b>Vmic</b> ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	<b>Vmic/Vad</b> (%)
<b>E</b>	0,070	0,010	14
<b>OH-Cr-E</b>	0,178	0,087	49
<b>Cr-PILC/A</b>	0,250	0,015	6
<b>Cr-PILC/N</b>	0,186	0,050	27
<b>Cr-PILC/V</b>	0,212	0,059	28

**Tabla 4.9.: Características texturales de la esmectita original, tratada con solución "1/60"(OH-Cr-E) y posterior a tratamiento térmico a  $440\text{ }^\circ\text{C}$  en atmósfera de aire, nitrógeno y vacío (Cr-PILC/A, Cr-PILC/N y Cr-PILC/V, respectivamente). Vad: volumen adsorbido; Vmic: volumen de microporo.**

La relación  $V_{mic}/V_{ad}$  de la esmectita tratada con solución OH-Cr fue cuatro veces mayor respecto a la esmectita original **E**, indicando importante aporte de microporos en la **E** tratada. El bajo valor de la relación  $V_{mic}/V_{ad}$  y alto valor de  $V_{ad}$  de la esmectita pilareada en atmósfera de aire (**Cr-PILC/A**), indicaron una reducción en el aporte de

microporos y aumento de la mesoporosidad, respecto a su precursor (**OH-Cr-E**), tabla 4.9..

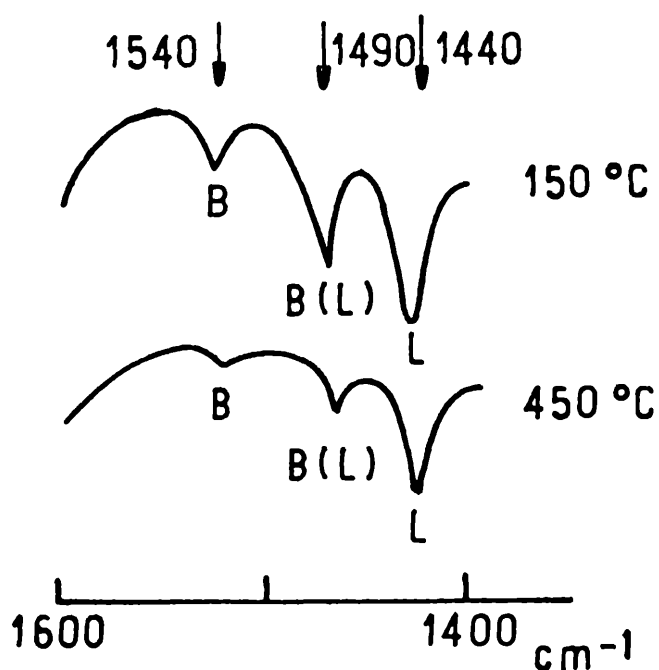
El porcentaje de  $V_{mic}/V_{ad}$  en la **Cr-PILC/N** y **Cr-PILC/V** es del 27 y 28 %, respectivamente, en tanto que, si evaluamos el volumen de microporos de los mismos PILCs, respecto al precursor (**OH-Cr-E**), se mantienen en alrededor del 65 %.

#### 4.3.2.3. Medida de acidez por adsorción de piridina.

Las medidas de acidez del PILC se realizaron por adsorción de piridina y posterior análisis por espectroscopía en el infrarrojo.

La medición de acidez del **Cr-PILC**, preparado a partir del precursor **OH-Cr-E** fue analizada a 150 °C y 450 °C.

La figura 4.20. muestra el espectro de IR de piridina adsorbida a 150 °C y 450 °C sobre el **Cr-PILC**. Los espectros muestran la presencia de acidez tipo Brönsted (1540  $cm^{-1}$ ) y acidez tipo Lewis (1440  $cm^{-1}$ ). La banda a 1490  $cm^{-1}$  corresponde a ambos tipos de sitios. A medida que aumenta la temperatura hay una disminución de la acidez Brönsted y aumento de la tipo Lewis.



**Figura 4.20.: Espectro de IR del Cr-PILC adsorbido con piridina a 150 °C y 450 °C. B: Brönsted; L:Lewis**

Occelli y Finseth (1986) observó que una hectorita (esmectita trioctaédrica) intercalada con especies de Zr tratada a 300 °C, presentó centros ácidos de Lewis y de Brönsted y que aún a 400 °C existían centros Brönsted. Breen y Deane (1987) encontró que esmectitas intercambiadas con sales de cromo luego de tratamientos térmicos a 200 °C presentaban ambos tipos de acidez.

En el Capítulo 5 se analizará la influencia de las características estructurales de la esmectitas sobre la acidez de los Cr-PILCs.

#### **4.4. Observaciones generales del capítulo.**

##### ***1) De la solución hidrolizada OH-Cr.***

La solución preparada a partir de 0,1 M en Cr de nitrato de cromo y 0,2 N de hidróxido de sodio hidrolizada durante un día a 60 °C, contiene mezcla de especies, con alto contenido de especies triméricas de Cr(III), acompañadas de especies tetraméricas, diméricas y monoméricas. Especies similares se obtuvieron por hidrólisis a 20 °C durante dos días. Las variables Temperatura - tiempo de hidrólisis afectan a la formación de especies OH-Cr.

##### ***2) De la obtención del precursor (OH-Cr-esmectita).***

El tratamiento de la esmectita con solución OH-Cr hidrolizada durante un día a 60 °C originó un producto, llamado precursor del PILC, con importante aumento del espaciado interlaminaar (2,07 nm), volumen de microporos (0,087 cm<sup>3</sup>/g) y superficie específica (175 m<sup>2</sup>/g), respecto a la esmectita original.

El tipo de especies OH-Cr (preferentemente poliméricas, evitando las especies monoméricas), la cantidad agregada de cromo (en el orden de los 10 mmol Cr/g de arcilla, para este caso de especies agregadas) y el número de lavados (hasta eliminación de electrolitos) de la esmectita posterior al tratamiento con la solución OH-Cr, influyen en las características texturales y estructurales de los precursores.

##### ***3) Del Cr-PILC.***

Las características del PILC dependen, fundamentalmente, de su historia previa, por lo tanto, los puntos anteriormente mencionados 1) y 2) deben ser cuidadosamente evaluados para su preparación.

Se obtuvieron Cr-PILCs con tratamiento térmico a 440 °C, en diferentes atmósferas (aire, nitrógeno y vacío). Se lograron valores de espaciados interlaminares de 1,86 nm. Esto significa que se formaron galerías ó poros de 0,9 nm.



Los PILCs obtenidos en atmósfera de nitrógeno y en vacío conservan los valores de superficie específica en un 74 % y 83 % del valor correspondiente al precursor. Alrededor del 60 % de la superficie, correspondió a superficie aportada por microporos.

El volumen de microporos de los Cr-PILCs obtenidos en atmósfera de nitrógeno y de vacío se mantuvieron en un 65 %, respecto al precursor.

El Cr-PILC obtenido a 450 °C, presentó acidez tipo Brönsted y Lewis.

## **CAPÍTULO 5**

### ***PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE Cr-PILCS A PARTIR DE DIFERENTES ESPECIES ESMECTÍICAS.***

**5.1. Esmectitas dioctaédricas y trioctaédricas.**

*5.1.1. Caracterización.*

**5.2. Tratamiento de esmectitas con solución OH-Cr.**

*5.2.1 Caracterización.*

*5.2.1.1. Cantidad de Cr retenida.*

*5.2.1.2. Análisis estructural.*

*5.2.1.3. Análisis textural.*

**5.3. Cr-PILCs.**

*5.3.1. Tratamiento térmico.*

*5.3.1.1. Tratamiento hasta 1000 °C.*

*5.3.1.2. Preparación de PILCs a 450 °C en diferentes atmósferas.*

*5.3.2. Análisis estructural por DRX.*

*5.3.2.1. Análisis de PILCS obtenidos en diferentes atmósferas.*

*5.3.2.2. Estabilidad del espaciado.*

*5.3.3. Análisis textural.*

*5.3.4. Acidez de los Cr-PILCs.*

**5.4. Observaciones generales del Capítulo.**

## 5.1. Esmectitas dioctaédricas y trioctaédricas.

Para analizar las características de las esmectitas pilareadas con Cr (Cr-PILCs), preparadas a partir de diferentes especies esmectíticas, se utilizaron distintos integrantes de la clasificación *dioctaédricas* y *trioctaédricas* de dicha familia. Las características que la diferencian se mencionaron en el Capítulo 2.

En la tabla 5.1. se dan los orígenes de las esmectitas y nomenclatura utilizada en esta Tesis.

Nombre en esta Tesis	especie esmectítica	origen	nombre comercial
<b>MCH</b>	<i>montmorillonita Cheto</i>	Apache County, Arizona, U.S.A.	SAz-1
<b>MW</b>	<i>montmorillonita Wyoming</i>	Crook County, Wyoming, U.S.A.	SWy-1
<b>B</b>	<i>beidelita</i>	Chan-Yuan, Taiwan <sup>1</sup>	
<b>N</b>	<i>nontronita</i>	Hoger Hagen, Germany	NG-1
<b>S</b>	<i>saponita</i>	Ballarat, California, U.S.A.	SapCa-1
<b>L</b>	<i>laponita (hectorita sintética)</i>	U.S.A. <sup>2</sup>	LapRD

<sup>1</sup> provista por el investigador Hsien-Ming Wan

<sup>2</sup> provista por Laporte Inorganics

**Tabla 5.1.: Nomenclatura y orígenes de las esmectitas utilizadas.**

### 5.1.1. Caracterización.

A partir de análisis químico y de determinación de capacidad de intercambio catiónico de las esmectitas, se determinaron las composiciones estructurales (Tabla 5.2.) de cada una de ellas, en base a una carga catiónica de +22 de acuerdo con la relación aniónica  $O_{10}(OH)_2$ , correspondiente a media celda unidad. El procedimiento de cálculo fue sugerido por Ross and Hendricks (1945), por Foster (1951) y posteriormente por Köster (1977). La composición estructural de la laponita, **L**, correspondió a la dada por los proveedores.

Esmectita	Capa tetraédrica				Capa octaédrica				Cationes interlaminares				
	Si <sup>4+</sup>	Al <sup>3+</sup> IV	carga tetraédrica	Al <sup>3+</sup> VI	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Li <sup>+</sup>	carga octaédrica	carga total	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
<b>MCH</b>	3,94	0,06	-0,06	1,37	0,60	0,06	-	-0,60	-0,66	-	0,02	0,24	0,05
<b>MW</b>	3,92	0,09	-0,09	1,61	0,20	0,13	-	-0,26	-0,35	0,01	0,23	0,06	-
<b>B</b>	3,75	0,39	-0,39	1,63	0,16	0,11	-	-0,16	-0,54	-	0,12	0,16	0,05
<b>N</b>	3,70	0,30	-0,30	0,13	0,13	1,80	-	-0,10	-0,40	-	-	0,18	0,02
<b>S</b>	3,82	0,18	-0,18	0,20	2,50	0,02	-	-0,19	-0,37	0,06	0,12	0,10	-
<b>L</b>	4,00	0	0	0	2,77	0	0,23	-0,23	-0,23	-	0,23	-	-

Tabla 5.2.: Composición estructural de las esmectitas en base a O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>

La principal diferencia entre las esmectitas radica en el diferente reemplazo isomórfico que existe en la estructura laminar (Capítulo 2: 2.2.). La montmorillonita **MCH** muestra mayor reemplazo isomórfico del  $\text{Al}^{3+}$  por el  $\text{Mg}^{2+}$  a nivel octaédrico que la **MW**. La beidelita (**B**) y la nontronita (**N**) tienen déficits de cargas predominantemente tetraédricas. La beidelita se diferencia de la nontronita por el alto contenido de Fe que posee esta última. La saponita (**S**) y la laponita (**L**) son esmectitas trioctaédricas, las cuales tienen alto contenido de Mg octaédrico. En la laponita el  $\text{Li}^+$  reemplaza al cation divalente ( $\text{Mg}^{2+}$ ) de la capa octaédrica y no posee cargas proveniente de la capa tetraédrica. Los reemplazos isomórficos originan déficits de cargas que son compensados por cationes de intercambio ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ).

## **5.2. Tratamiento de las esmectitas con solución OH-Cr.**

Las esmectitas dioctaédricas y trioctaédricas fueron homoionizadas con Na previo al tratamiento de intercalación con especies OH-Cr.

Las soluciones conteniendo especies OH-Cr fueron preparadas a partir de 0,1 M de nitrato de cromo, por adición lenta de 0,2 N de hidróxido de sodio ( $\text{OH}/\text{Cr} = 2$ ). Las soluciones fueron hidrolizadas a 60 °C durante un día, "1/60", (punto 4.1.).

Las diferentes OH-Cr-esmectitas fueron preparadas por contacto y agitación entre la suspensión de esmectita al 2% p/p y la solución "1/60", durante dos horas. En todos los casos la cantidad de Cr agregada fue: 10 mmol por gramo de esmectita. Posteriormente, cada sólido fue separado y lavado hasta eliminación de electrolitos.

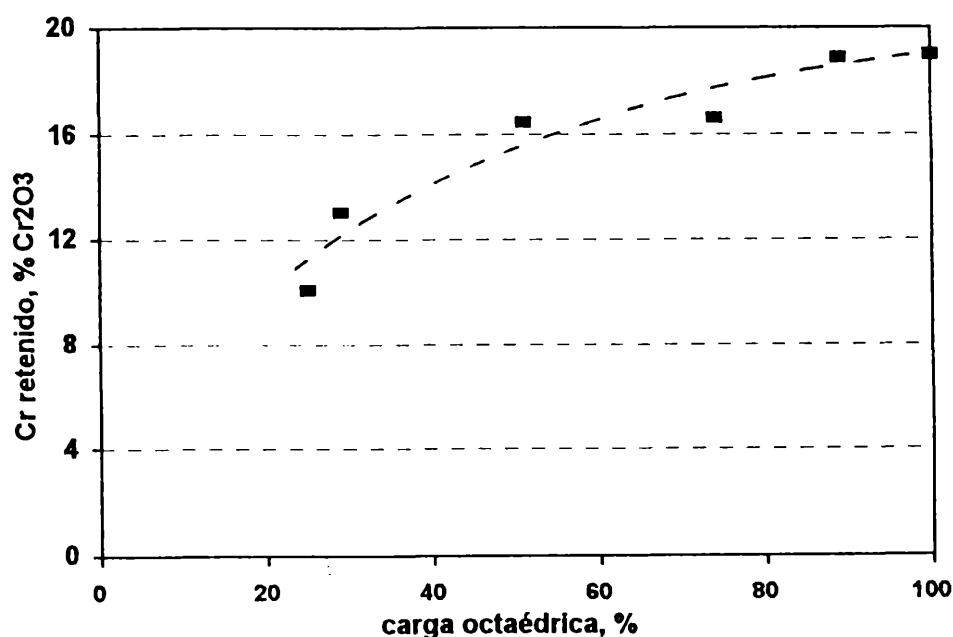
### *5.2.1. Caracterización.*

#### *5.2.1.1. Cantidad retenida de cromo.*

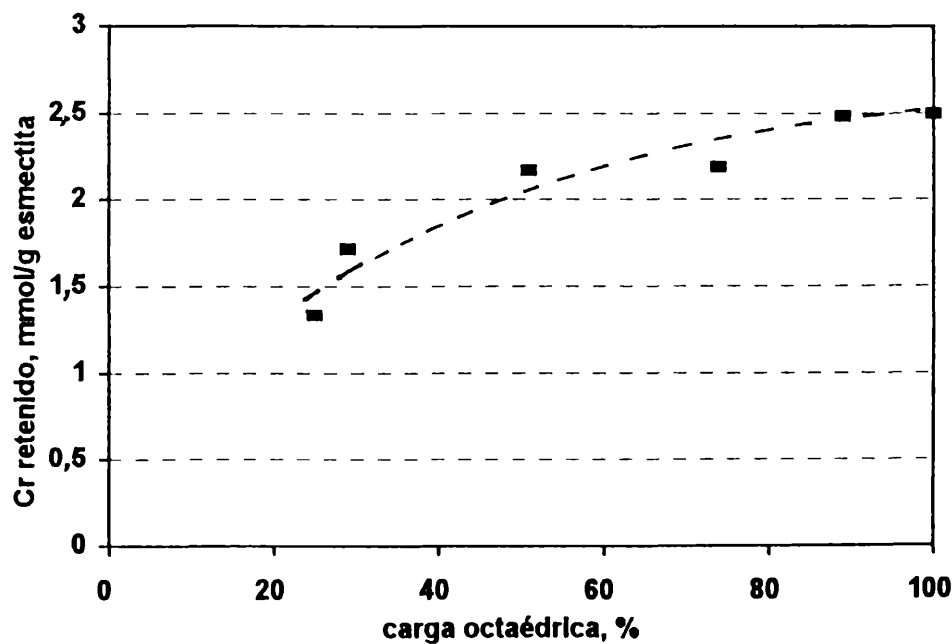
La cantidad retenida de Cr expresada como %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , para cada una de las esmectitas, fue determinada por análisis químico. Las cantidades fueron levemente diferentes dependiendo de la especie esmectítica.

Si se tiene en cuenta que la calidad de especies OH-Cr y la cantidad agregada de cromo a cada una de las especies esmectíticas fueron iguales, debe analizarse por qué

retienen diferente cantidad de cromo. Luego de un análisis referente a la composición estructural de cada una de ellas, se pudo dilucidar que existe una correlación entre la cantidad de Cr retenida por la esmectita y el porcentaje de cargas proveniente de la capa octaédrica respecto a su carga total de la estructura. La figura 5.1. muestra dicha correlación. La figura 5.2. es similar a la anterior, pero expresada en mmol Cr retenido por gramo de esmectita.



**Figura 5.1.: % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> retenido vs. % carga octaédrica de cada una de las esmectitas.**



**Figura 5.2.: mmol de Cr retenido/g esmectita en función del % de carga octaédrica de cada una de las esmectitas.**

Las distorsiones que existen en la estructura originada por los reemplazos en posiciones octaédricas (Tchoubar, 1984), los oxhidrilos que se ubican en posición octaédrica y los agujeros hexagonales que dejan los arreglos tetraédricos favorecerían a una atracción mayor del cromo para interactuar con una mayor proporción de cargas octaédricas de la estructura. Greene-Kelly (1953) observó que pequeños cationes, tales como el  $\text{Li}^+$  y el  $\text{H}^+$  fueron atraídos por las cargas de la capa octaédrica.

#### 5.2.1.2. Análisis estructural por DRX.

Los espaciados  $d(001)$  de las OH-Cr-esmectitas fueron medidos sobre muestras orientadas a  $1/2^\circ(2\theta)/\text{min}$  en un equipo Philips PW 1140/00 con radiación  $\text{Cu K}\alpha$  y filtro de Ni a 40 kV y 20 mA.

Posterior al tratamiento de la esmectita con solución "1/60", el catión interlaminar (Na) fue reemplazado por especies OH-Cr. El tratamiento de las esmectitas con la solución OH-Cr, "1/60", corrió los espaciados de 1,30 nm (por presencia de sodio en el espaciado interlaminar debido al tratamiento de monoionización) a 2,01 - 2,07 nm, tabla 5.3.

Precursor	$d(001)$ , nm
OH-Cr-MCH	2,06
OH-Cr-MW	2,07
OH-Cr-B	2,04
OH-Cr-N	2,01
OH-Cr-S	2,02
OH-Cr-L	banda ancha

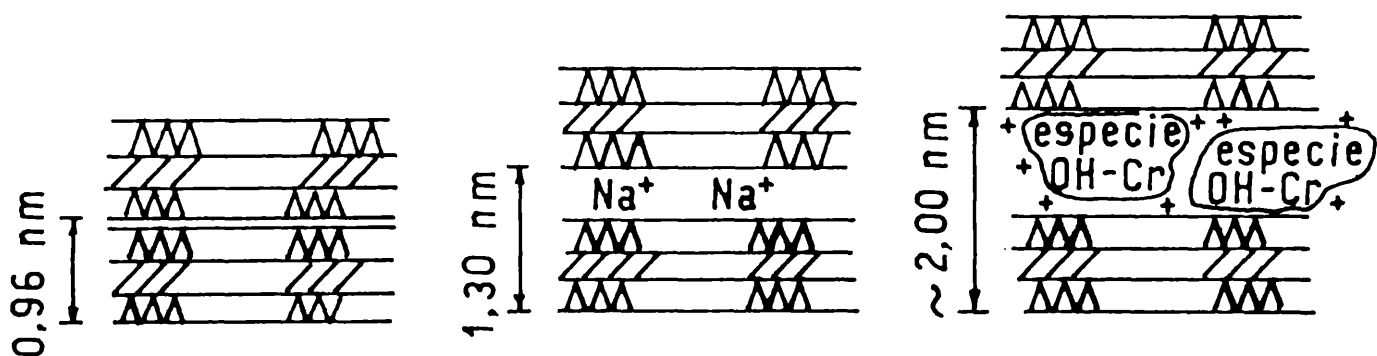
**Tabla 5.3. : Espaciados de los precursores (OH-Cr-esmectitas).**

Como fuera mencionado en el punto 4.1., la solución utilizada para la intercalación, "1/60", contiene principalmente especies trimérica de Cr(III):  $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{+5}$  acompañada con especies monoméricas  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ , diméricas  $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{+4}$  y tetraméricas



$\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{+6}$ . Estas especies son las responsables del aumento del espaciado, ya que de acuerdo a Spiccia y col. (1983, 1988) y Stünzi y Marty (1983) los dímeros, trímeros y tetrámeros tienen un espesor de 0,4; 0,5 y 0,65 nm, respectivamente. Por lo tanto, quizás, dos capas de especies fueron intercaladas entre las láminas de las esmectitas, ya que el espesor de las triple capa: T-O-T es de 0,96 nm, figura 5.3. Una deslaminación puede haber ocurrido en la laponita, L, luego del tratamiento con solución OH-Cr porque la reflexión 001 es ancha y la reflexiones 00*l* correspondientes a altos ordenes no fueron claros.

Para analizar la constancia del espaciado de las OH-Cr-esmectitas con el tiempo, se realizaron medidas de la reflexión 00*l* al mes y al año de cada una de las esmectitas, con posterioridad al tratamiento con la solución "1/60".

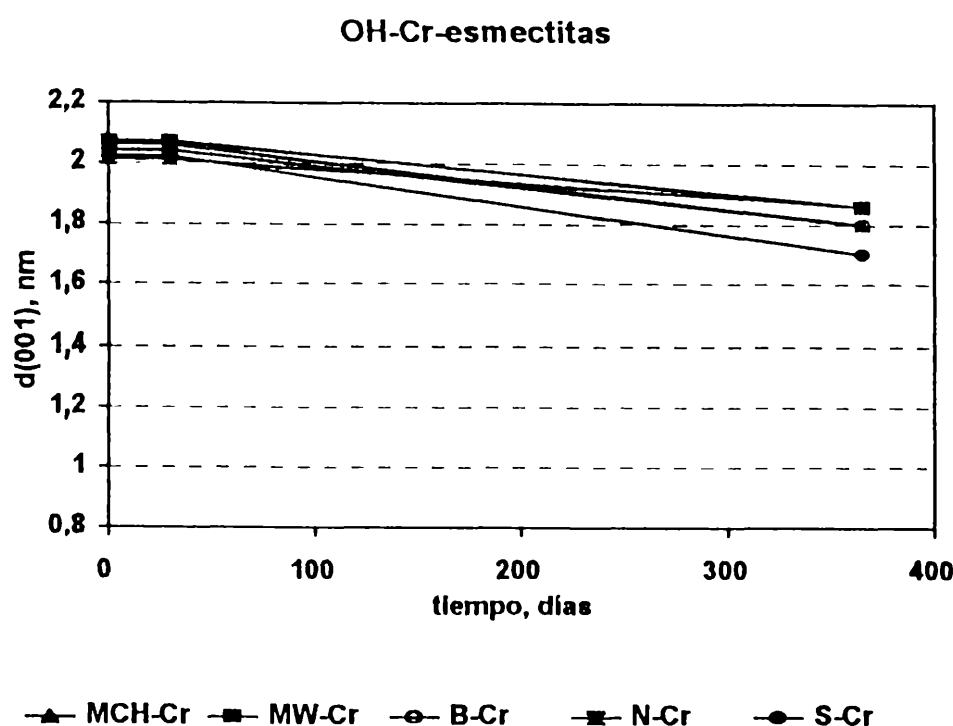


**Figura 5.3.: Intercalación con especies de OH-Cr.**

La figura 5.4. muestra el comportamiento del espaciado con el tiempo de preparación. Los espaciados tienden a disminuir no mas allá de 1,70 - 1,86 nm. El gran espaciado inicial (2,07 - 2,01 nm) se debe a la presencia de especies de OH-Cr que provienen de la solución "1/60" (punto anterior).

Largos tiempos de hidrólisis de la solución OH-Cr provocan la ruptura de las especies OH-Cr en especies mas pequeñas, originando un espaciado menor cuando estas especies se intercalan en las esmectitas (punto 4.2.2.1.1.). Lo comentado anteriormente explicaría la disminución del espaciado  $d(001)$  con el tiempo. Es decir, las especies ubicadas en el espaciado interlamina, muy lentamente con el tiempo, continuarían con su

hidrólisis provocando ruptura de las especies originales de OH-Cr y, en consecuencia, el espaciado interlamilar tendería a disminuir.



**Figura 5.4.: Modificación del espaciado interlamilar de los precursores con el tiempo de preparación.**

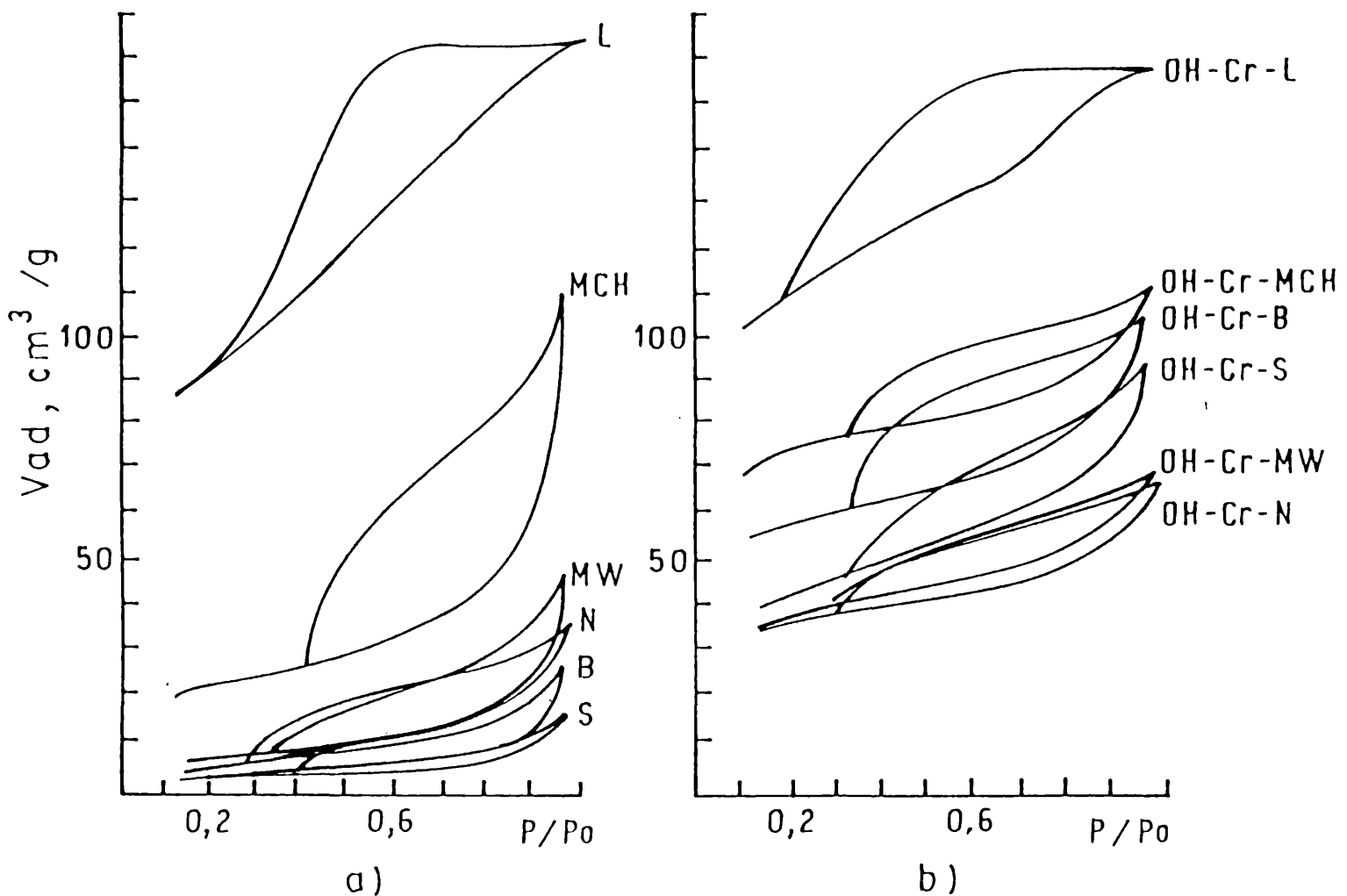
### 5.2.1.3. Análisis textural por adsorción-desorción de nitrógeno.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se realizaron a la temperatura de nitrógeno líquido en un equipo Micromeritics Accusorb.

La figura 5.5. muestra las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las esmectitas naturales y de los precursores (esmectitas tratadas con especies OH-Cr).

En la figura 5.5.a. se presentan las muestras originales. Ambas ramas de las isothermas originan un ojal de histéresis comparable al tipo H3 de la clasificación de Gregg and Sing (1991). Este tipo de histéresis corresponde a un sistema con poros en forma de ranura o placa (slit-shaped). Solamente la laponita, L, mostró un ojal del tipo H2 de la clasificación con alto volumen inicial adsorbido, indicando alto aporte de microporos. La montmorillonita MCH mostró una importante contribución de mesoporos (gran adsorción en la zona de altas relaciones de presiones).

Con posterioridad al tratamiento con especies OH-Cr, las esmectitas conservan la misma forma de poros, pero, con un aumento considerable de microporos, observado por el aumento inicial de volumen adsorbido a bajas relaciones de presiones (Figura 5.5.b.).



**Figura 5.5.: Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno: a) esmectitas originales; b) OH-Cr-esmectitas.**

La tabla 5.4. muestra los valores de superficie específica BET, la superficie externa y de microporos obtenida por medio de los gráficos-t.

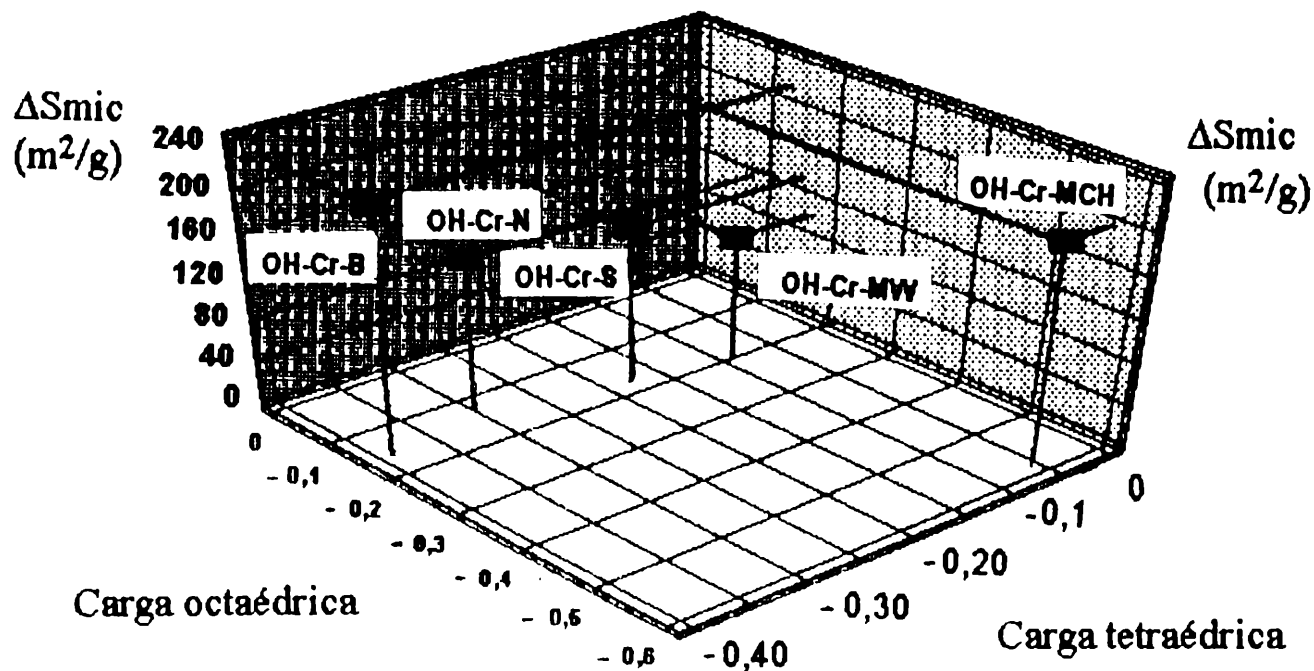
Las muestras de esmectitas originales tienen baja superficie de microporos con excepción de la laponita, L, que mostró un importante valor de dicha superficie. El tratamiento de las esmectitas, con solución OH-Cr, originó un notable aumento de superficie de microporos ( $S_{mic}$ ) pero con diferentes valores para cada una de ellas (126 - 396  $m^2/g$ ). Todas las esmectitas mostraron bajos valores de superficie externa. Estas diferencias fueron correlacionados con la composición estructural. Recordemos que la

principal diferencia entre ellas radica fundamentalmente en las distintas sustituciones isomórficas que ocurren en las capas tetraédricas y octaédricas ( ver punto 5.1).

MUESTRA	$S_{\text{REF}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{\text{me}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{\text{e}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{\text{mic}}$ (m <sup>2</sup> /g)
<b>MCH</b>	81	78	7	71
<b>OH-Cr-MCH</b>	231	280	4	276
<b>MW</b>	19	16	4	12
<b>OH-Cr-MW</b>	125	130	4	126
<b>B</b>	7	8	2	6
<b>OH-Cr-B</b>	198	234	4	230
<b>N</b>	27	16	2	14
<b>OH-Cr-N</b>	136	156	2	154
<b>S</b>	4	8	2	6
<b>OH-Cr-S</b>	149	156	4	152
<b>L</b>	322	312	2	310
<b>OH-Cr-L</b>	372	398	2	396

**Tabla 5.4.: Superficies específicas de las esmectitas originales y tratadas con solución OH-Cr.  $S_{\text{me}}$ : superficie externa más superficie de microporos;  $S_{\text{e}}$ : superficie externa;  $S_{\text{mic}}$ : superficie de microporos.**

La figura 5.6. correlaciona el aumento de superficie de microporos de las esmectitas, provocado por el tratamiento con especies OH-Cr, con las cargas tetraédricas y octaédricas de la estructura (Tabla 5.2.). La figura estaría indicando que las cargas provenientes de la estructura de la esmectita influyen en el aumento de la superficie cuando las mismas son tratadas con especies de OH-Cr.

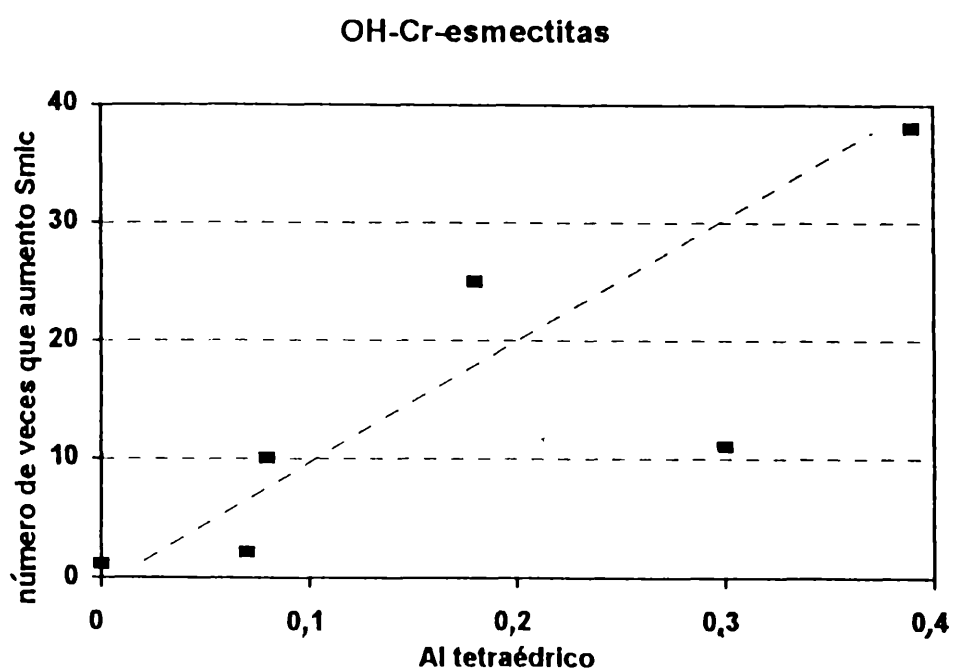


**Figura 5.6.: Influencia de las cargas octaédricas y tetraédricas de las esmectitas sobre el aumento de superficie de microporos de los precursores.  $\Delta S_{mic}$ : diferencia de superficie de microporos entre OH-Cr-esmectita y la esmectita original.**

El número de veces que la superficie de microporos de cada esmectita, tratada con OH-Cr aumentó respecto a la esmectita original pudo correlacionarse con el Al tetraédrico presente en la esmectita (Figura 5.7.).

La beidelita mostró el mayor número de veces de aumento de la superficie, debido a su mayor aporte de reemplazos isomórficos del silicio por el aluminio a nivel tetraédrico.

Otras características texturales se muestran en la tabla 5.5.. Los volúmenes de microporos de las muestras originales fueron muy pequeños, excepto para la muestra L. El valor alto de superficie y volumen de la laponita original podría atribuirse a la diferente naturaleza respecto a las otras esmectitas estudiadas. La laponita, L, es una hectorita sintética de alta pureza química y sus partículas son muy pequeñas con un tamaño definido (informe de Laporte Absorbents, 1990).



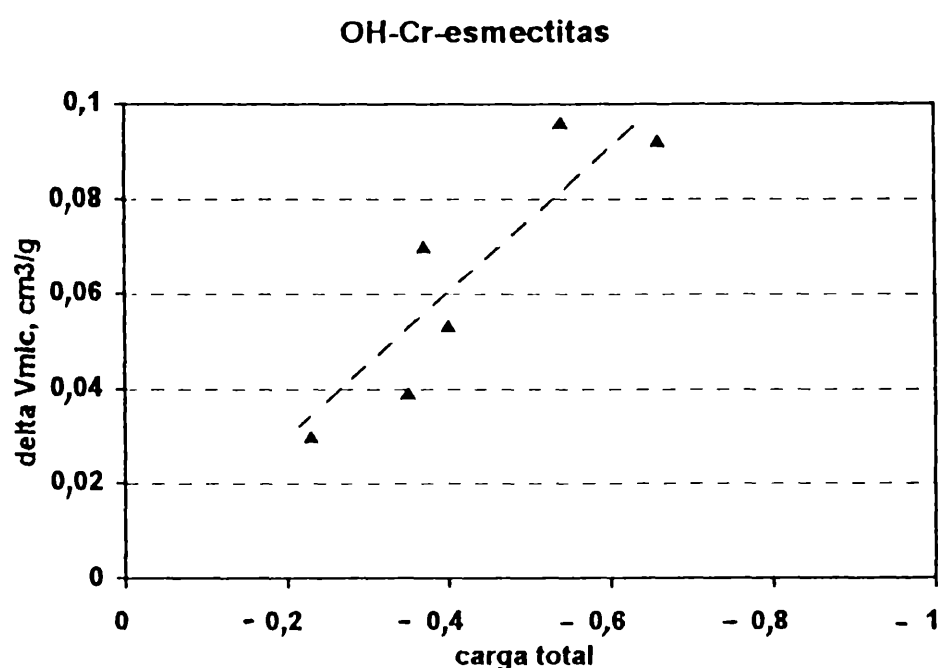
**Figura 5.7.: Número de veces que la superficie de microporos (Smic) aumentó luego del tratamiento con las especies OH-Cr, en función del Al tetraédrico de las esmectitas.**

MUESTRA	Vad (cm <sup>3</sup> /g)	Vmic (cm <sup>3</sup> /g)	Vmic/Vad (%)
MCH	0,174	0,039	21
OH-Cr-MCH	0,177	0,131	74
MW	0,074	0,003	4
OH-Cr-MW	0,104	0,042	40
B	0,044	0,005	11
OH-Cr-B	0,163	0,101	62
N	0,051	0,016	32
OH-Cr-N	0,107	0,068	63
S	0,023	0,005	22
OH-Cr-S	0,153	0,075	49
L	0,257	0,132	51
OH-Cr-L	0,250	0,163	65

**Tabla 5.5.: Características texturales. Vad: volumen total adsorbido; Vmic: volumen de microporo.**

El tratamiento con solución OH-Cr originó un sistema microporoso. La relación  $V_{mic}/V_{ad}$  aumentó respecto a la muestra original. La contribución de microporos aumentó de 0,5 - 20 veces para las diferentes esmectitas. Este comportamiento fue correlacionado con las cargas totales de la estructura.

La figura 5.8. muestra la relación entre el aumento de volumen de microporos originado por el tratamiento de las esmectitas con especies de OH-Cr, y las cargas totales provenientes de la estructura (suma de cargas octaédricas y cargas tetraédricas).



**Figura 5.8.: Relación entre el aumento de volumen de microporo ( $\Delta V_{mic}$ ) y carga total de la estructura de las esmectitas.**

### 5.3. Cr-PILCs.

#### 5.3.1. Tratamiento térmico.

##### 5.3.1.1. Tratamiento térmico hasta 1000 °C.

Las esmectitas dioctaédricas y trioctaédricas fueron llevadas hasta los 1000 °C, con y sin tratamiento con solución OH-Cr. En este punto, los análisis de las esmectitas naturales corresponden a muestras sin homoionizar con Na, esto significa que mantienen sus propios cationes naturales de intercambio.

En este punto se analizan: la influencia de los cationes de intercambio y la influencia de las especies OH-Cr retenidas, sobre los cambios de estructura de la esmectitas, cuando se las someten a tratamientos térmicos hasta los 1000 °C.

Los estudios se realizaron por análisis térmico diferencial (ATD) en un equipo Netzsch, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, utilizando  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  como referencia.

La figura 5.9. muestra los diagramas de ATD hasta 300 °C de las esmectitas naturales **MCH**, **MW**, **B**, **N**, **S** y **L** y las mismas con posterioridad al tratamiento con especies OH-Cr.

El gran pico endotérmico de la esmectita es originado por la deshidratación de la misma (agua entre las láminas, Grim y Kulbicki, 1961). El tamaño, forma y temperatura del pico depende del grado de hidratación y del catión ubicado en ese espacio interlaminaar (Mackenzie y Caillere, 1979).

Las esmectitas **MW** y **L** tienen alto contenido de Na (Tabla 5.1.) y muestran un pico a 130 °C, característico de las esmectitas sódicas. El doble pico (140 °C y 200 °C) de las muestras **M** y **N** correspondió al alto contenido de Ca en el espacio interlaminaar. Las esmectitas **B** y **S** tienen ambos tipos de cationes en posición interlaminaar.

Con posterioridad al tratamiento con especies OH-Cr, los cationes interlaminaares fueron intercambiados y reemplazados por las especies positivas OH-Cr. Todas las esmectitas mostraron doble pico a 140 °C y 190 °C y correspondería a la deshidratación de las especies OH-Cr. Esto fue confirmado por ATD de una OH-Cr-esmectita y utilizando como referencia la misma esmectita original (Capítulo 4: punto 4.3.).

En la figura 5.10. se grafican los diagramas de ATD de las muestras en el rango de 300 - 1000 °C.



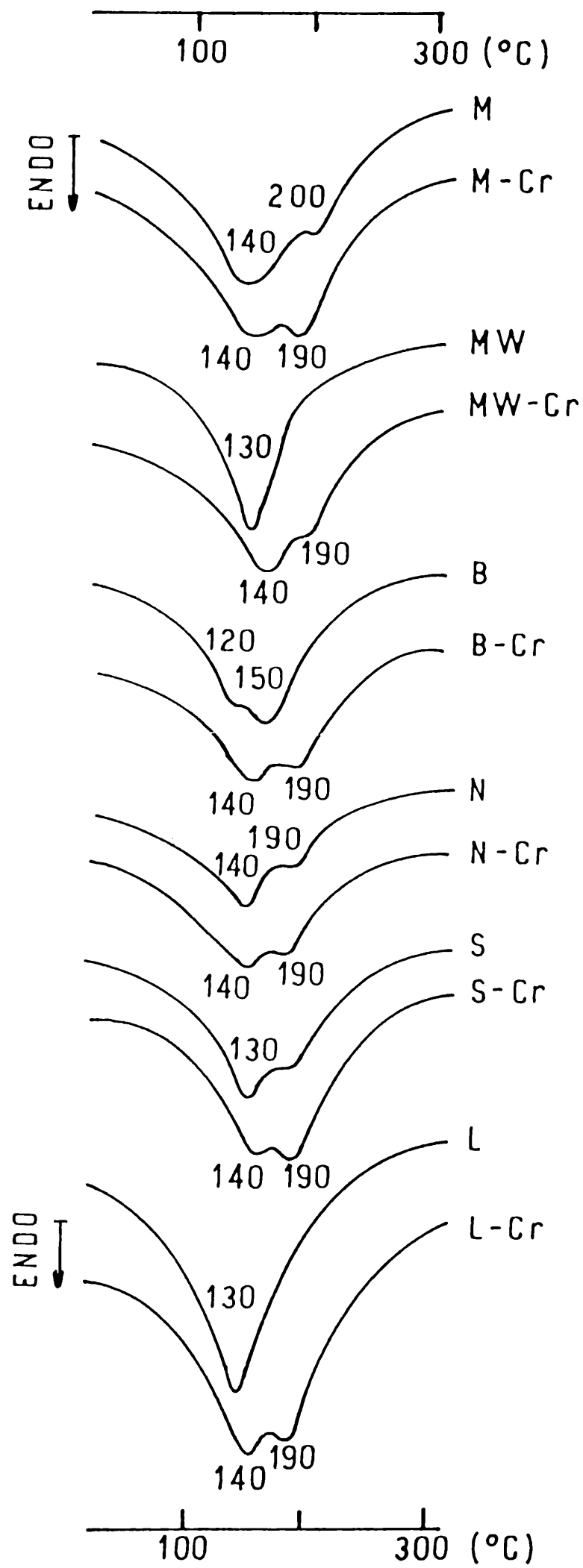


Figura 5.9.: Diagramas de ATD hasta los 300 °C.

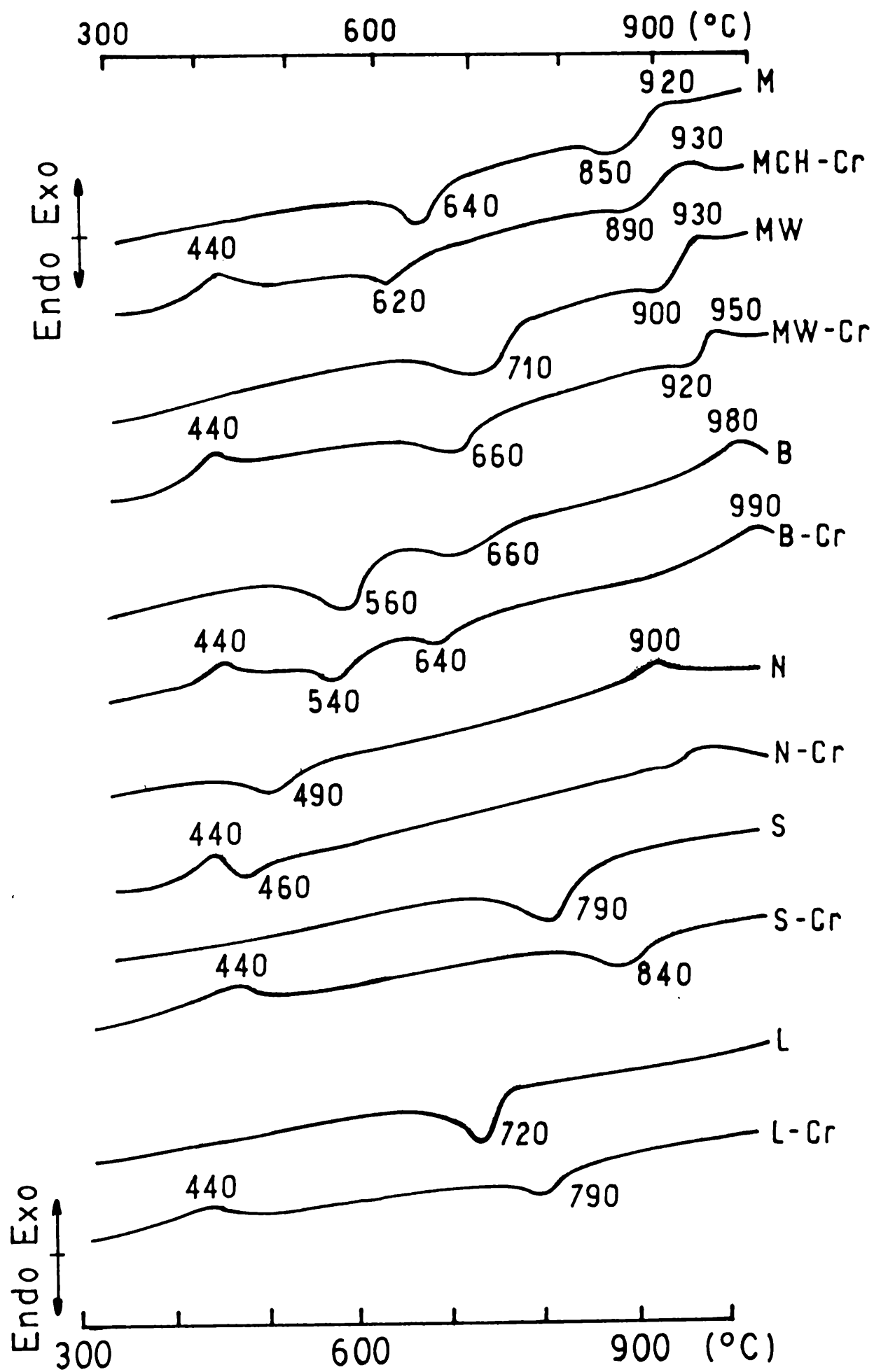


Figura 5.10.: Diagramas de ATD en el rango de 300 - 1000 °C.

Las esmectitas dioctaédricas muestran un pico endotérmico entre 490 - 710 °C, que evidencia la deshidroxilación (pérdida de los oxhidrilos de la estructura, comúnmente llamada pérdida de agua de constitución, ver Figuras 2.4. y 2.5.). Las diferencias en las temperaturas de los picos están relacionadas a la energía con que los grupos oxhidrilos están unidos a la estructura, (Mackenzie y Caillere, 1979).

La nontronita, **N**, mostró un pico ancho (490 °C) por debajo del aparecido en la beidelita, **B**, (560 °C) y en las montmorillonitas, **MCH** y **MW**, (640 °C y 710 °C). El pico pequeño endotérmico a 660 °C de la **B** correspondió a la presencia de montmorilonita en la muestra.

La laponita, **L**, y la saponita, **S**, perdieron los OH<sup>-</sup> a mayor temperatura: 720 °C y 790 °C, respectivamente. Este comportamiento es característico de las esmectitas trioctaédricas.

En las montmorillonitas, **MCH** y **MW**, un pequeño pico en forma de S end-exotérmico alrededor de 850 - 930 °C correspondió a la destrucción de la estructura y recristalización en nuevas fases, respectivamente. Los picos endotérmicos de la **N** y de la **B** estuvieron ausentes y solamente aparecieron los exotérmicos a 900 °C y 980 °C, respectivamente. De acuerdo a Kerr (1949) los picos end-exotérmicos ocurren simultáneamente.

Las OH-Cr-esmectitas mostraron un pico exotérmico alrededor de los 440 °C y correspondió a la deshidratación de la OH-Cr-especies y cristalización de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Volzone, 1995b; Volzone y Cesio, 1995). Los picos endotérmicos alrededor de 490 °C y 710 °C de las esmectitas dioctaédricas (**N**, **B**, **MCH** y **MW**) se corrieron a menor temperatura, luego del tratamiento con especies OH-Cr (460 - 660 °C). Sin embargo, los picos que aparecieron a mayor temperatura de todas las esmectitas (di y trioctaédricas) se corrieron a mayores valores luego del tratamiento con las especies OH-Cr.

Las fases desarrolladas a 1000 °C correspondientes a las esmectitas con y sin tratamiento con especies OH-Cr, observadas por DRX, se muestran en la tabla 5.6. Dichas fases son originadas como función de la composición de las capas tetraédricas octaédricas y de los cationes de intercambio (Volzone y Cesio, 1997).

El calcio presente en posición de intercambio en las esmectitas **MCH** y **N** fue suficiente para formar anortita, en tanto que el contenido de sodio en las **MW** y **L**

originaron albita. El alto contenido de aluminio en la estructura de la beidelita **B** favoreció la formación de mullita. El magnesio presente en la estructura de la saponita **S** y de la laponita **L** originaron la presencia de clinoenstatita. El contenido de hierro en la nontronita **N** favoreció la formación de hematita. El cuarzo estuvo presente en las esmectitas dioctaédricas.

ESMECTITAS	fases
MCH	$\beta$ -Q: $\beta$ -cuarzo(80), C:cristobalita(7), An:anortita(17)
MCH-Cr	$\beta$ -Q: $\beta$ -cuarzo(20), Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (25)
MW	$\alpha$ -Q: $\alpha$ -cuarzo(18), Al:albita(5)
MW-Cr	$\alpha$ -Q: $\alpha$ -cuarzo(14), Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10)
B	M:mullita(15), $\alpha$ -Q:cuarzo(12)
B-Cr	$\alpha$ -Q: $\alpha$ -cuarzo(13), Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (15)
N	$\alpha$ -Q: $\alpha$ -cuarzo (27), H:hematita(10), An:anortita(5)
N-Cr	$\alpha$ -Q: $\alpha$ -cuarzo (24), H:hematita (4), Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (7)
S	C-E:clino-enstatita(23)
S-Cr	C-E:clino-enstatita(21), Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (22)
L	C-E:clino-enstatita(30), Al:albita(20)
L-Cr	C-E:clino-enstatita(22), Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20)

fases	$\alpha$ -Q	$\beta$ -Q	C	Al	An	M	H	C-E	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
espaciado, nm	0,334	0,342	0,404	0,318	0,321	0,338	0,269	0,288	0,265
(hkl)	(101)	(101)	(101)	(202)	(040)	(210)	(104)	(310)	(104)

**Tabla 5.6.: Fases presentes a 1000 °C de la esmectita original y con posterior tratamiento con especies OH-Cr. El valor entre paréntesis correspondió a la intensidad (u.a.) de la reflexión *hkl* que figura al pie de la tabla.**

El  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  estuvo presente en todas la OH-Cr-esmectitas a partir de 440 °C en adelante. No se observó alteración en el estado de oxidación del Cr (III). La anortita y la albita no estuvieron presentes en la **MCH-Cr** y la **MW-Cr** tratadas a alta temperatura. Esto puede atribuirse a que los cationes intercambiables (calcio y sodio), presentes en las esmectitas originales, fueron reemplazados durante el tratamiento de intercambio, por las especies OH-Cr y entonces dichas fases no pudieron desarrollarse. Con respecto a la presencia de las fases  $\alpha$  y  $\beta$ -cuarzo, hematita y clinoenstatita estuvieron presentes en menor proporción. La mullita no fue visible por DRX en la **B-Cr** tratada a 1000 °C.

*5.3.1.2. Preparación de PILCs a 450 °C en diferentes atmósferas: aire, nitrógeno, vapor de agua y vacío.*

Los PILCs fueron preparados a partir de las OH-Cr-esmectitas por tratamiento térmico a 450 °C, en diferentes atmósferas, para su posterior análisis comparativo desde el punto de vista textural y estructural.

Los tratamientos térmicos en *aire, nitrógeno y vapor de agua* se lograron en un equipo Netzsch (el mismo en el cual se realizan los análisis térmicos diferenciales) con velocidad de calentamiento de 10 °C/min y con pasaje del gas a razón de 5 cm<sup>3</sup>/min .

Para realizar el tratamiento en *vapor de agua* se hizo burbujear nitrógeno en agua antes de su ingreso a la cámara donde se encuentra la muestra.

En corriente de *aire* también se analizaron calentamientos a diferentes temperaturas: 100 °C, 200 °C, 350 °C y 450 °C

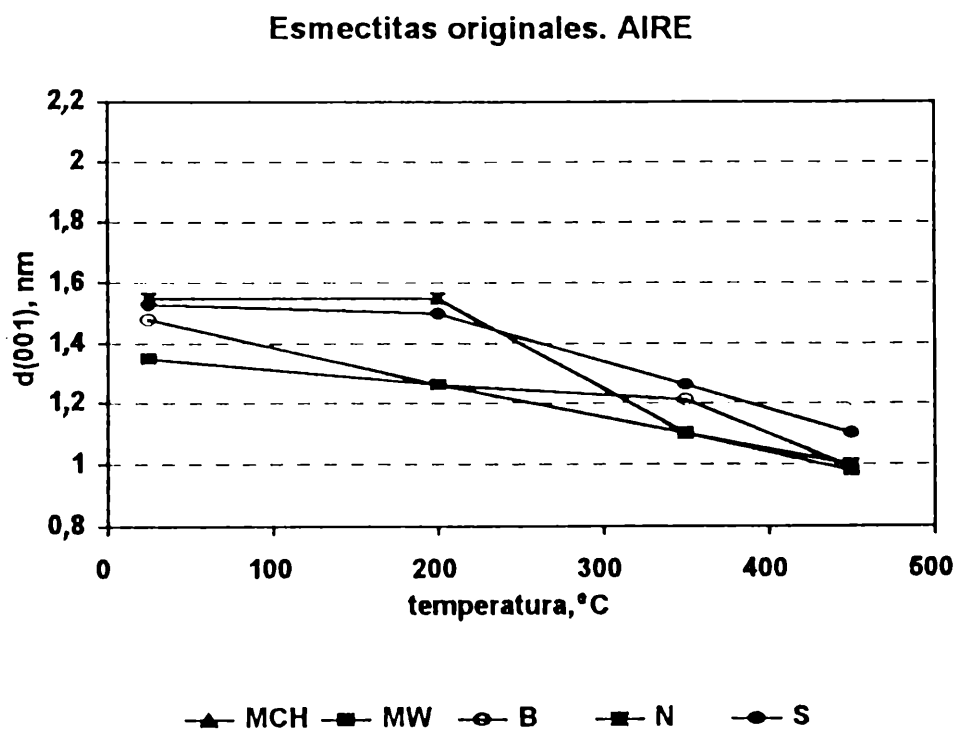
El tratamiento de calentamiento en *vacío* fue realizado en un sistema de alto vacío (10<sup>-5</sup> torr.) a dos diferentes temperaturas: 300 °C y 450 °C . Para este ensayo se tomaron dos esmectitas dioctaédricas diferentes (una con predominante déficits de cargas proveniente de la capa octaédrica: **MCH** y otra con predominio de cargas tetraédricas: **B**) y una esmectita trioctaédrica (**S**).

### 5.3.2. Análisis estructural por difracción de rayos-X.

#### 5.3.2.1. Análisis de Cr-PILCs obtenidos en diferentes atmósferas.

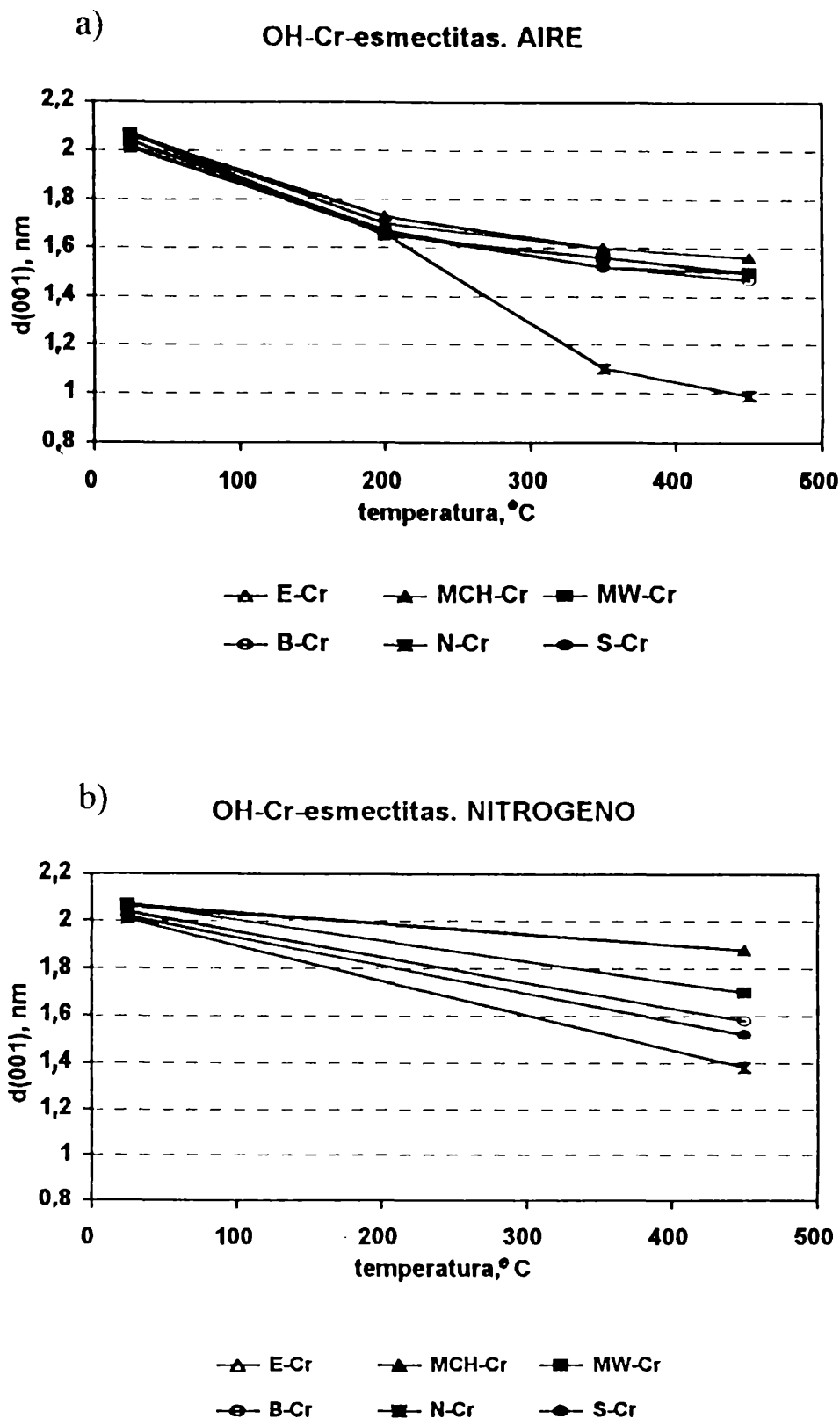
Para mostrar el diferente comportamiento al tratamiento térmico, entre las esmectitas con y sin pilares intercalados, primero se muestra la variación de los espaciados  $d(001)$  con el tratamiento térmico, de las esmectitas originales (MCH, MW, B, N, S, L), en atmósfera de aire (Figura 5.11.). Puede observarse en la mayoría de ellas, el colapso del espaciado, es decir, alcanzaron valores iguales o cercanos a 0,96 nm, correspondiente al espesor de la lámina T-O-T, (Capítulo 2). Comportamientos similares sobre la reducción del espaciado en esmectitas, por efecto de la temperatura, pueden encontrarse ampliamente en la literatura (Brown y Brindley, 1980).

Los diferentes valores iniciales (a temperatura ambiente) del espaciado  $d(001)$ , están directamente relacionados a la presencia de distintos cationes de intercambio, en el espacio interlaminar de cada una de las esmectitas estudiadas (Tabla 5.2.)



**Figura 5.11.: Tratamiento térmico de las esmectitas originales.**

En las figuras 5.12.a. y 5.12.b. se muestran los espaciados  $d(001)$  de las OH-Cr-esmectitas tratadas térmicamente, en atmósferas de *aire* y *nitrógeno*.

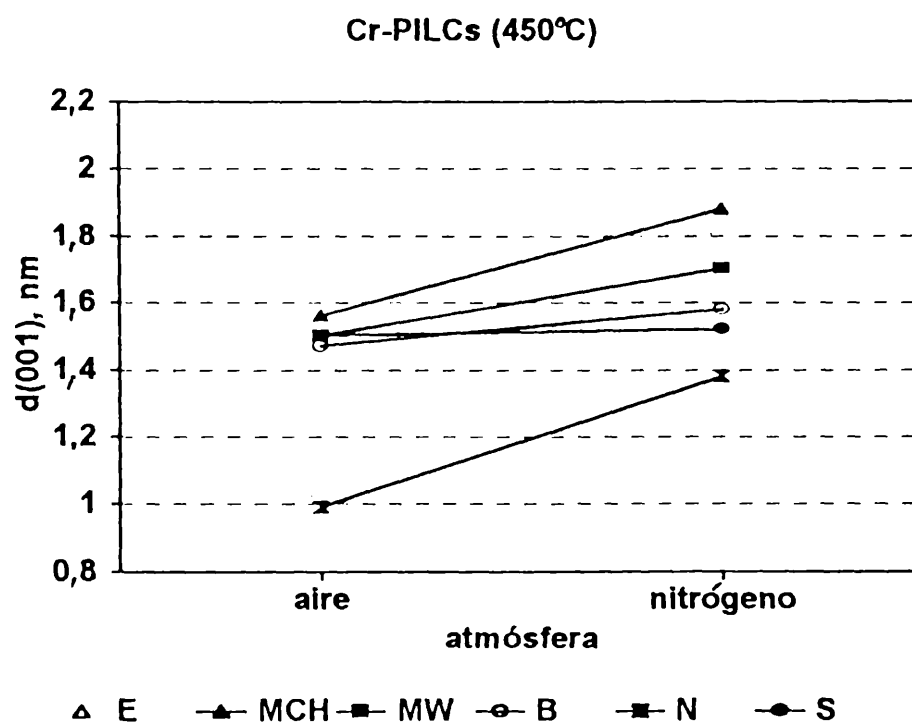


**Figura 5.12.: Tratamiento térmico de los precursores (OH-Cr-esmectitas) en diferentes atmósferas: a) Aire, b) Nitrógeno.**

Los valores iniciales de los espaciados a temperatura ambiente, que se grafican en las figuras, fueron mostrados en la tabla 5.3. Existen diferencias en los valores de los espaciados  $d(001)$  luego del tratamiento térmico, dependiendo del tipo de esmectita y de la atmósfera en que fue realizado dicho tratamiento. La esmectita que mostró mayor

colapso fue la nontronita (N). Esto podría atribuirse a la pérdida de los OH<sup>-</sup> de su estructura (análisis térmico diferencial, punto 5.3.1.1.) que ocurre a una temperatura muy cercana a los 450 °C (temperatura de preparación del PILC).

La figura 5.13. fue incluida, simplemente para comparar el diferente espaciado de los PILCs obtenidos a 450 °C en las diferentes atmósferas anteriormente mencionadas. La resistencia al colapso del espaciado d(001) de las esmectitas, tratadas térmicamente en atmósfera de *nitrógeno*, es mayor que las tratadas en atmósfera de *aire*.

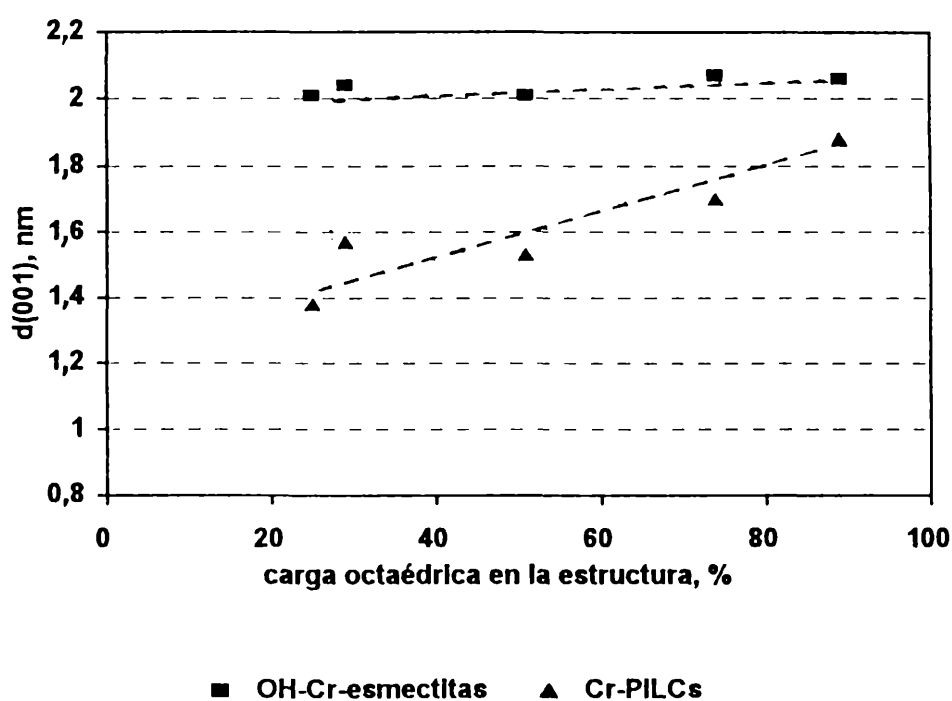


**Figura 5.13.: Comparación de espaciados de los Cr-PLICs preparados en atmósfera de aire y de nitrógeno.**

Si comparamos las figuras 5.11. y 5.13., es fácil observar el diferente comportamiento al tratamiento térmico del espaciado de las esmectitas cuando tienen o no especies OH-Cr retenidas. El mayor espaciado que desarrollan las esmectitas tratadas con especies OH-Cr, respecto a las esmectitas naturales, con posterioridad al tratamiento térmico, es uno de los principales objetivos en la obtención del PILC, ya que estamos frente a un material mas estable térmicamente con un espaciado definido.



El desarrollo de los espaciados  $d(001)$  en los Cr-PILCs (preparados en atmósfera de nitrógeno a 450 °C) mostraron cierta correlación con el porcentaje de cargas octaédricas de las esmectitas, siendo casi insignificante dicha correlación para los precursores (Figura 5.14.).



**Figura 5.14.: Correlación entre los espaciados de los precursores y de los PILCs con el porcentaje de cargas octaédricas.**

La figura 5.15. muestra que una mayor retención de cromo en el PILC origina un aumento del espaciado  $d(001)$ . Tratamientos térmicos en *vacío* a 300 °C y 450 °C fueron realizados solamente sobre precursores preparados a partir de dos muestras esmectíticas dioctaédricas (una con carga proveniente de la capa octaédrica, **MCH** y otra con carga proveniente de la capa tetraédrica, **B**) y sobre una esmectita trioctaédrica, **S**.

En la figura 5.16. puede observarse cierta diferencia de espaciados entre los Cr-PILCs obtenidos en atmósfera de vacío. Al igual que en otras atmósferas, el Cr-PILC preparado con la montmorillonita tipo Cheto fue la que presentó mayor valor de espaciado.

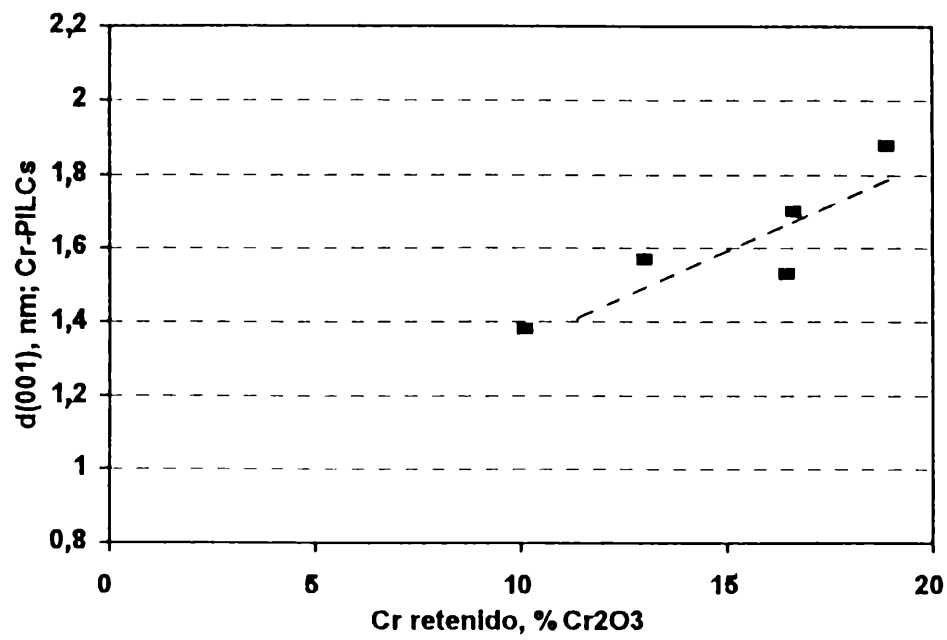


Figura 5.15.: Espaciados d(001) vs. cromo retenido en los PILCs.

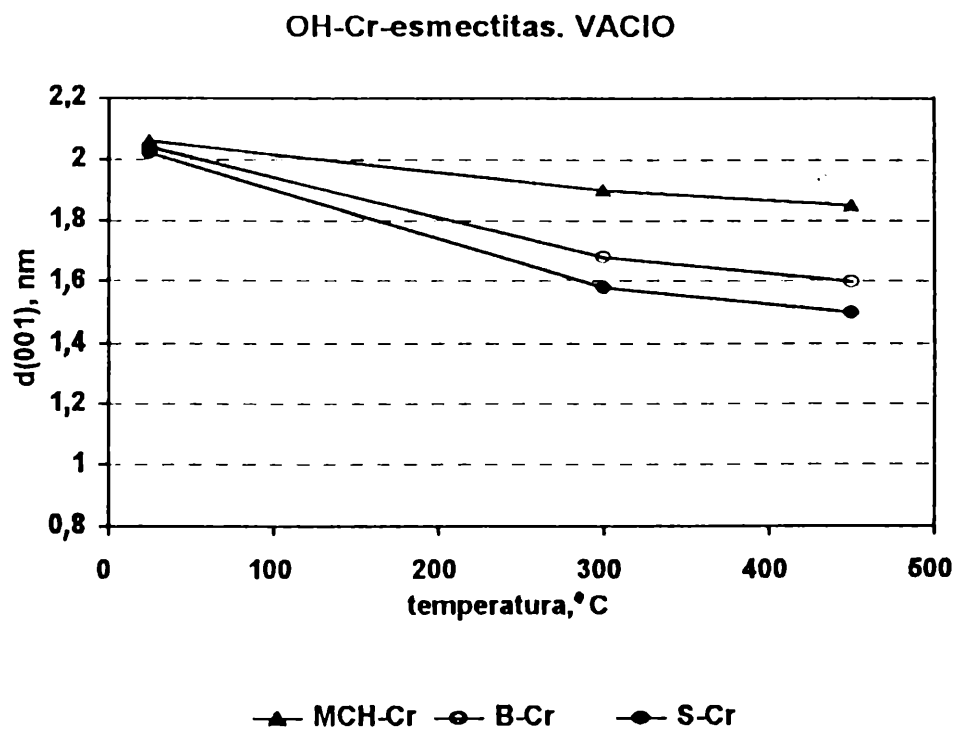
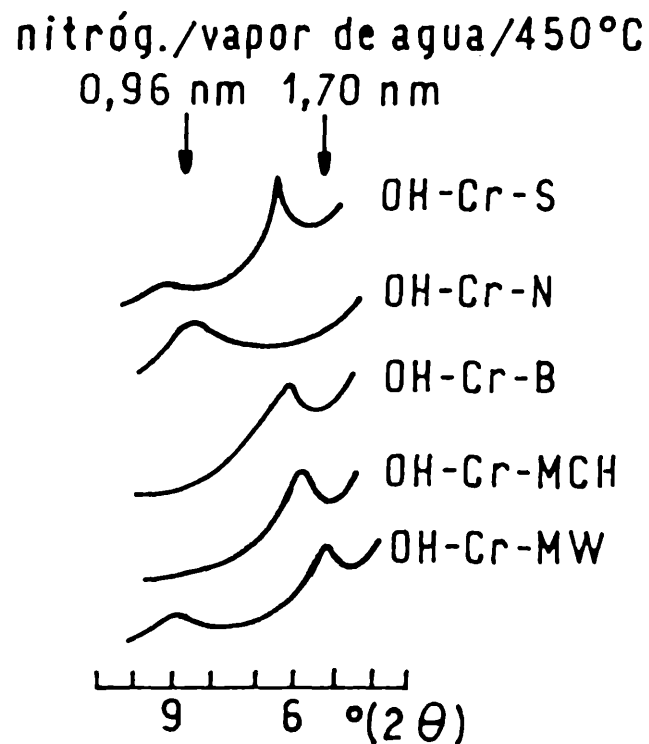


Figura 5.16.: Espaciados de Cr-PILCs por tratamiento térmico en vacío.

En la figura 5.17. se muestran los difractogramas, en la zona de la reflexión 001, de las OH-Cr-esmectitas tratadas térmicamente a 450 °C con corriente de vapor de agua en atmósfera de nitrógeno.

Los picos en forma de bandas, correspondiente a las reflexiones 001, se corren hacia mayores ángulos, indicando una reducción de los espaciados. En el caso de la nontronita, el valor correspondió al colapso del espaciado d(001).



**Figura 5.17.: DRX de las OH-Cr-esmectitas tratadas a 450 °C en atmósfera de nitrógeno y presencia de vapor de agua.**

### 5.3.2.2. Estabilidad del espaciado.

La estabilidad puede analizarse por medidas del ancho del pico d(001) a mitad de altura. La tabla 5.7. muestra el diferente valor del ancho de pico para cada uno de los precursores (OH-Cr-esmectitas) y para cada uno de los Cr-PILCs, preparados a 450 °C en atmósfera de nitrógeno. De acuerdo a Schoonheydt y col. (1993), anchos menores que 0,5 °2θ son considerados como esmectitas estables.

En general, los PILCs mantienen buena estabilidad, principalmente el preparado a partir de la saponita, S. La excepción es el PILC obtenido a partir de la nontronita, N, ya que al ancho del pico (que prácticamente pasó a ser una banda) alcanzó un valor de 1,2.

<b>MUESTRA</b>	<b>OH-Cr-esmectita</b> (ancho del pico en ° 2θ)	<b>PILC</b> (ancho del pico en ° 2θ)
<b>MCH</b>	0,60	0,65
<b>MW</b>	0,60	0,70
<b>B</b>	0,50	0,60
<b>N</b>	0,75	1,20
<b>S</b>	0,45	0,50
<b>L</b>	0,60	0,65

**Tabla 5.7.: Ancho a mitad de altura del pico d(001) de precursores y PILCs a partir de diferentes esmectitas.**

### 5.3.3. Análisis textural por ad-desorción de nitrógeno.

En el punto 5.2.1.2. se analizaron las características texturales de las esmectitas naturales y de los precursores (OH-Cr-esmectitas).

En este punto se evalúa el comportamiento textural posterior al tratamiento térmico (Cr-PILCs). En las figuras 5.18.1./6. se muestran las isotermas de adsorción-desorción de cada los Cr-PILCs, a partir de las diferentes esmectitas obtenidas a 450 °C en atmósferas de *aire y nitrógeno*. Se han incluido las isotermas de las esmectitas naturales y de los precursores (OH-Cr-esmectita) para un análisis comparativo.

Las esmectitas pilareadas fueron identificadas de la siguiente manera: **CrPX/Y** donde **X**: nombre de la esmectita utilizada e **Y**: atmósfera en la cual se realizó el tratamiento térmico; **A**: aire, **N**: nitrógeno. Ejemplo:

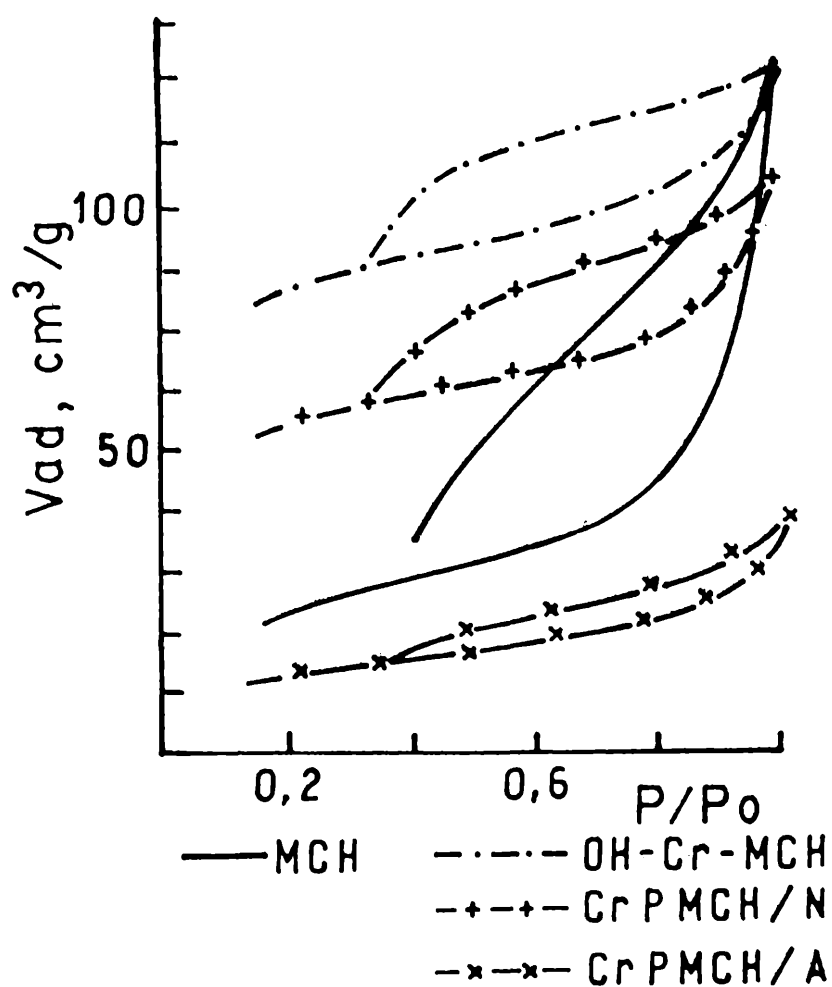
**CrPMCH/A** = montmorillonita cheto pilareada con Cr en atmósfera de aire.

**CrPMCH/N**= " " " " " " " " " nitrógeno

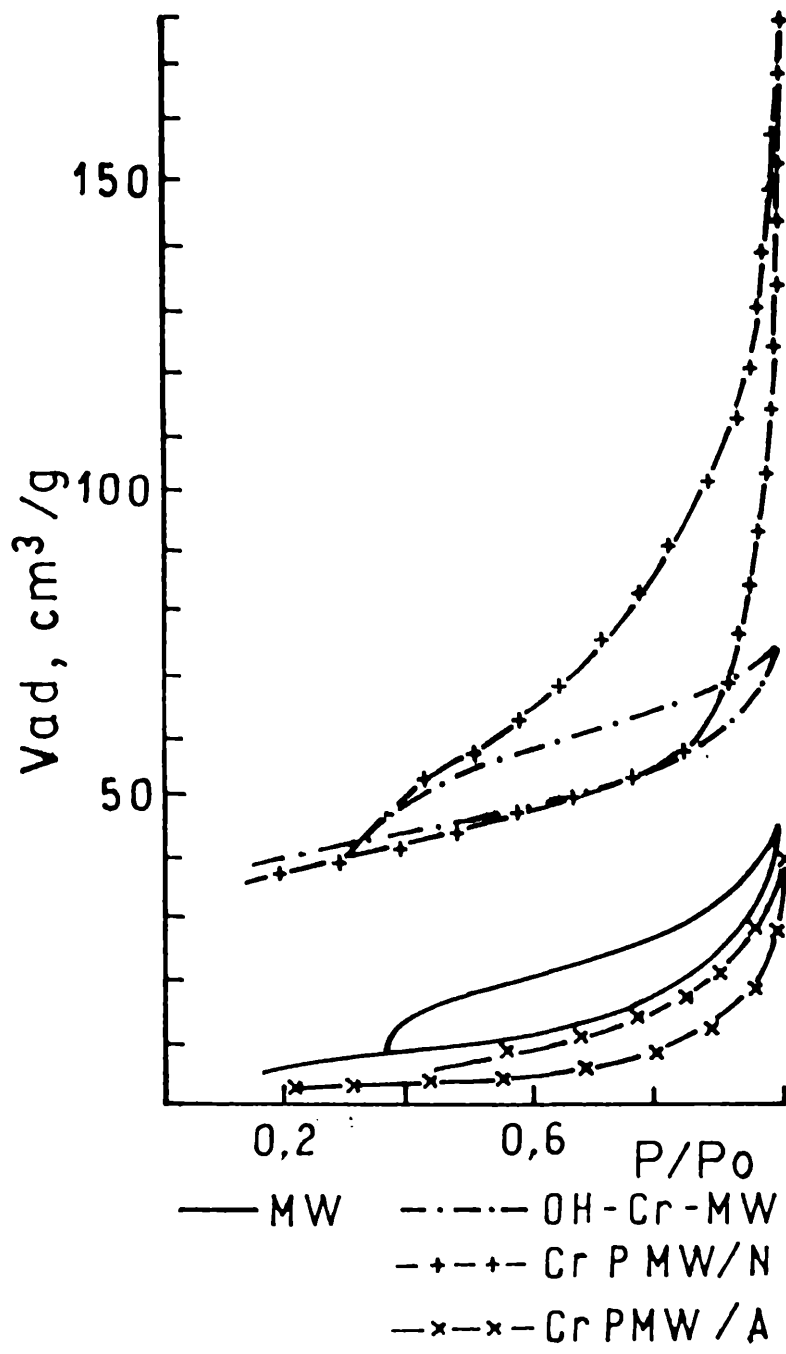
En la mayoría de los casos el tratamiento térmico dejó un sistema poroso de placas paralelas, igual a la muestra original, pero con diferente tamaño de poros. La muestra laponita, L, tiene una forma de poros diferente al resto de las esmectitas. Este tipo de ojal corresponde al tipo H2 de la clasificación de Gregg y Sing (1991), en la cual existe una amplia distribución de tamaños de poros.

El tratamiento a 450 °C en atmósfera de *aire* dejó un sistema mesoporo y prácticamente nulo en microporos, con excepción de la laponita pilareada con Cr, CrPL/A, la cual levemente disminuyó el aporte de volumen de microporos. El calentamiento en atmósfera de *nitrógeno*, dejó un sistema con considerable aporte de microporosidad si bien fue menor que su precursor.

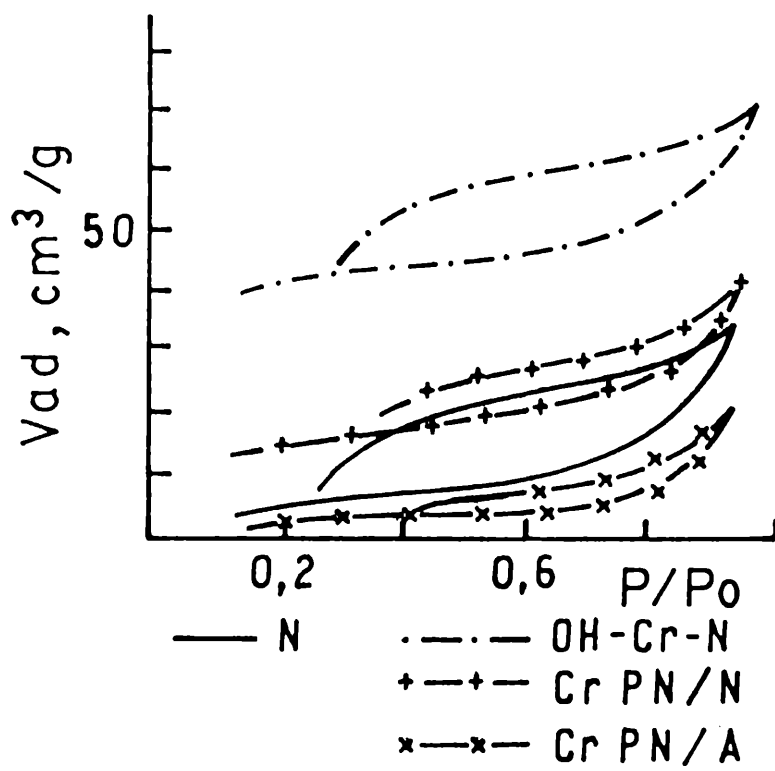
1



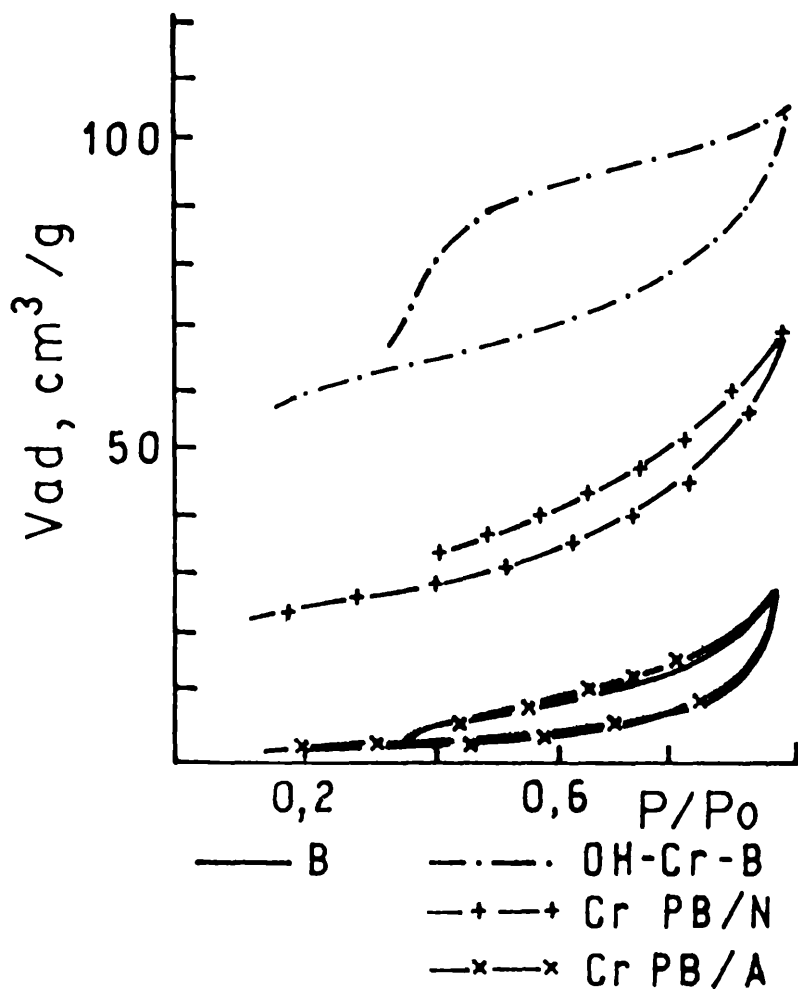
2



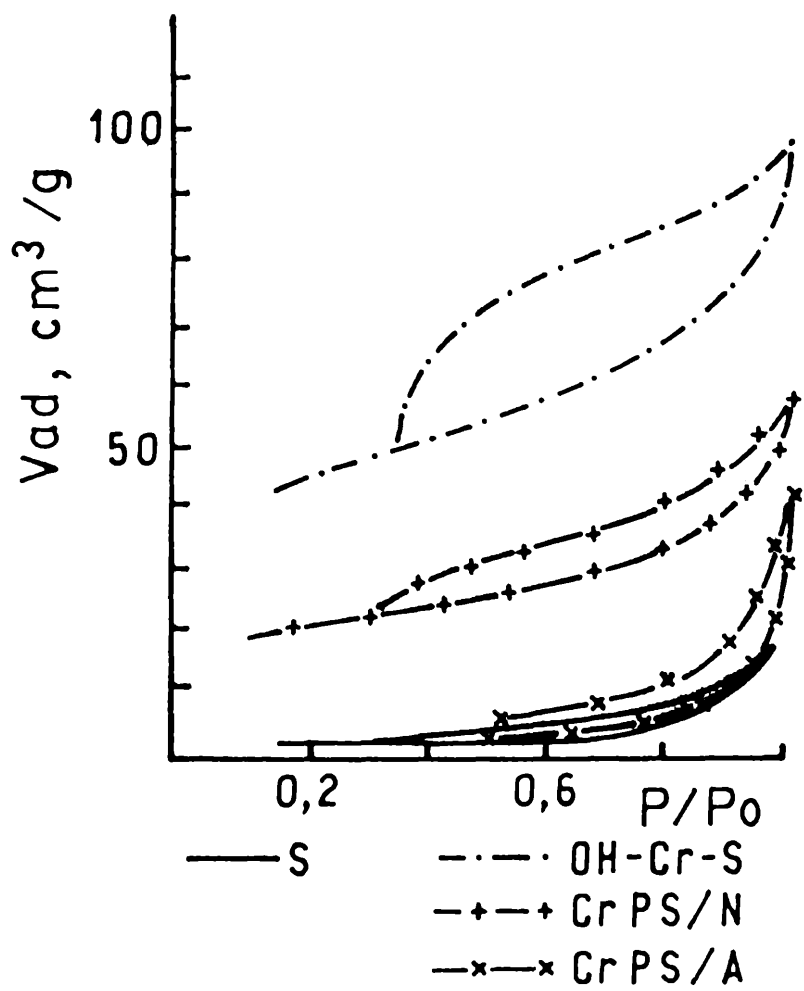
3

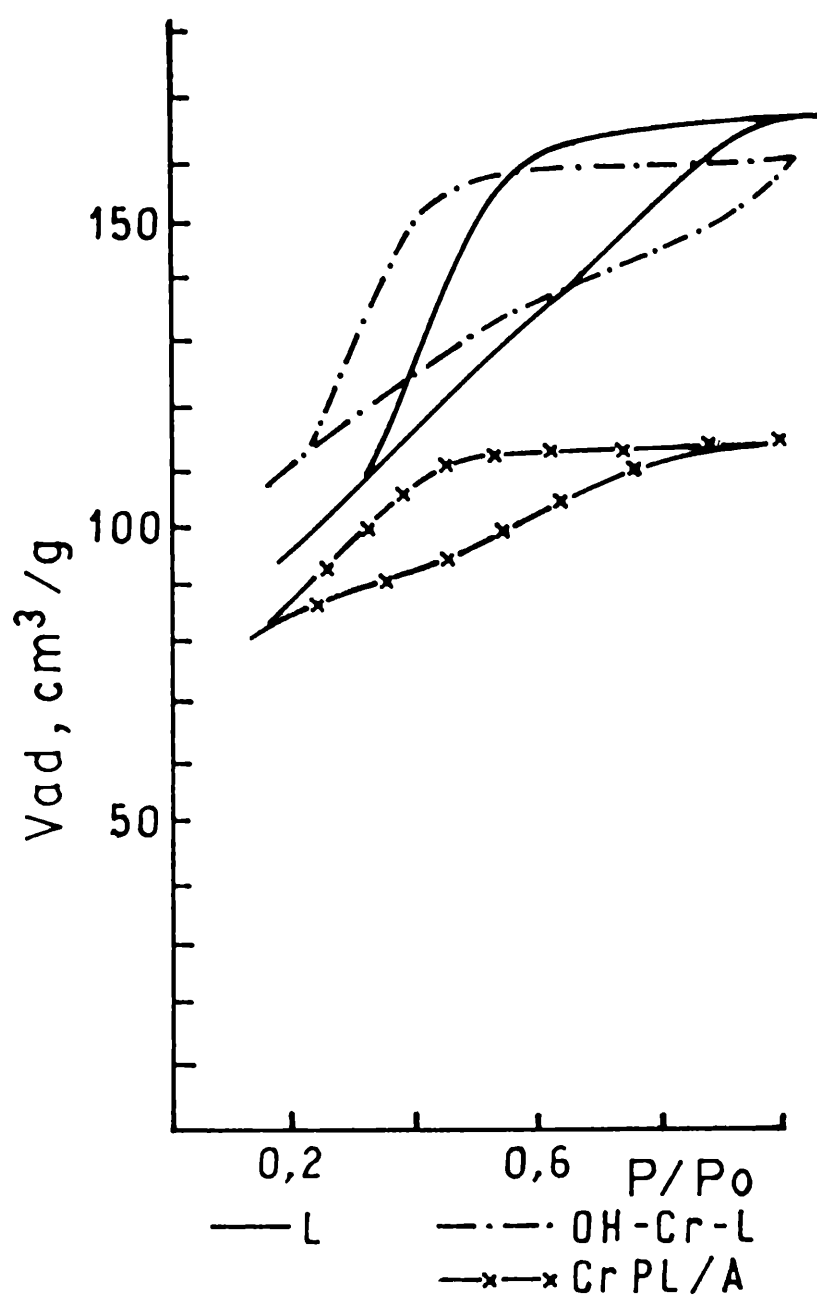


4



5





**Figura 5.18.: Isothermas de adsorción-desorción de cada una de las esmectitas en condiciones: naturales, intercaladas y pilareadas en atmósferas de aire y nitrógeno: 1.MCH; 2.MW; 3.N; 4.B; 5.S y 6.L esmectitas.**

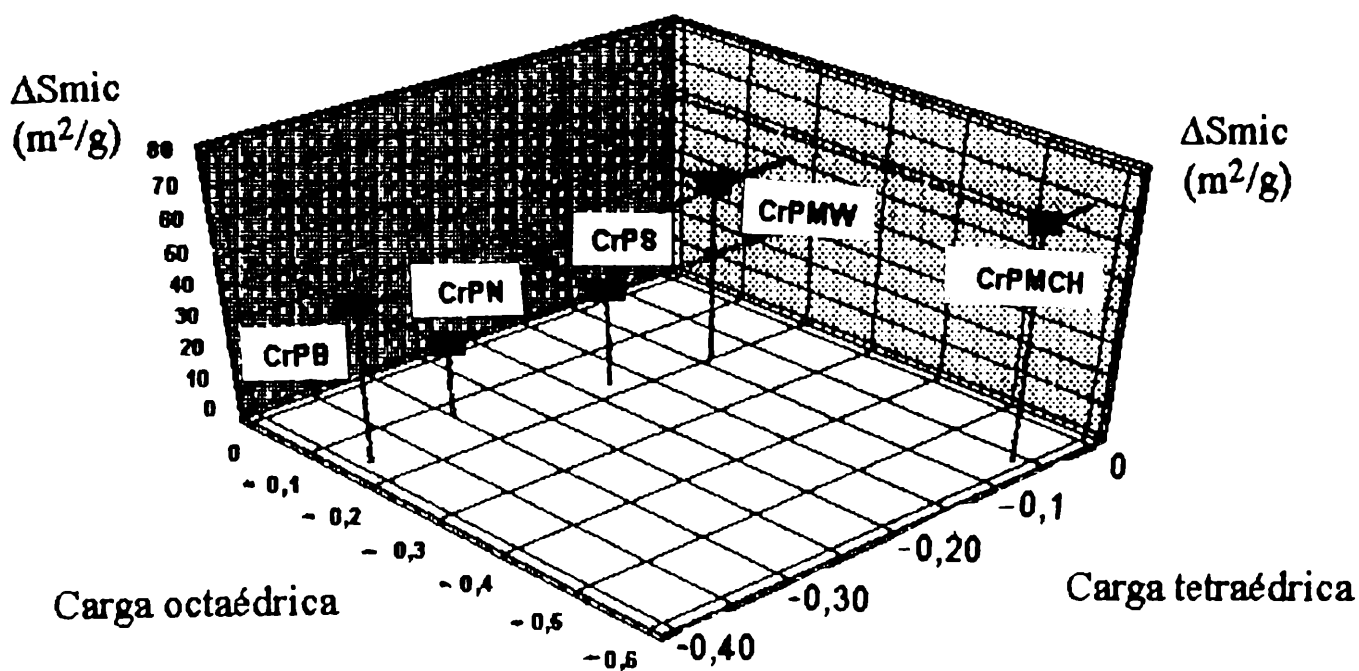
En la tabla 5.8. se han llevado valores de superficies (BET, total, externa y de microporos) de cada uno de los Cr-PILCs en atmósfera de *nitrógeno*, a partir de las diferentes esmectitas.



Cr-PILCs	SupBET (m <sup>2</sup> /g)	Sme (m <sup>2</sup> /g)	Se (m <sup>2</sup> /g)	Smic (m <sup>2</sup> /g)
CrPMCH	165	177	34	143
CrPMW	128	130	62	68
CrPB	78	90	36	54
CrPN	50	57	21	36
CrPS	62	73	25	36

**Tabla 5.8.: Superficies de los Cr-PILCs obtenidos a 450 °C en atmósfera de nitrógeno. Sme: superficie de microporos más superficie externa; Se: superficie externa; Smic: superficie de microporos.**

La figura 5.19. correlaciona el aumento de superficie de los PILCs respecto a la superficie de la esmectita original, con las cargas tetraédricas y octaédricas de la estructura de las esmectitas (Tabla 5.2.).



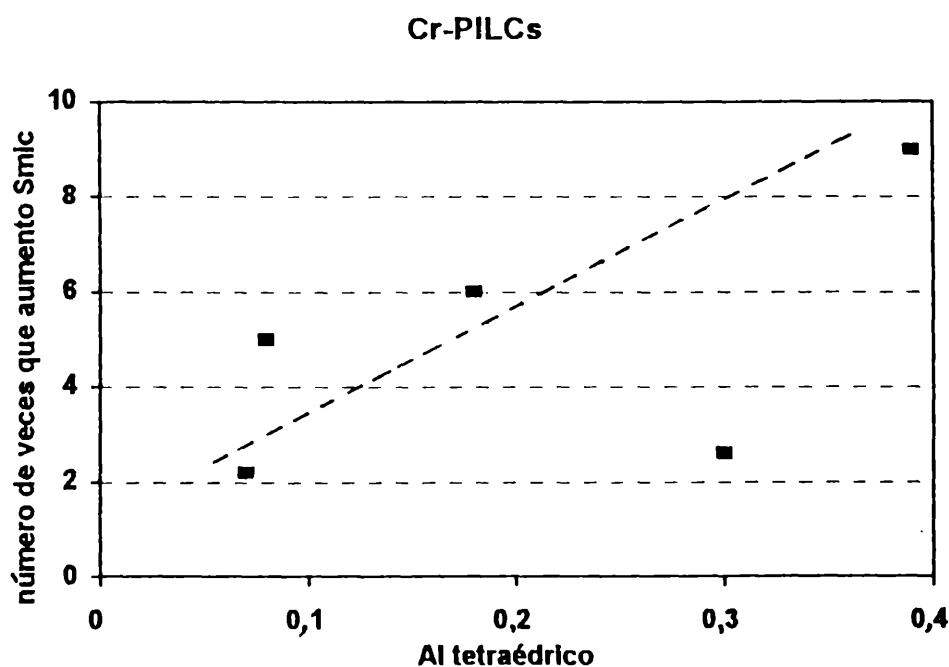
**Figura 5.19.: Influencia de las cargas tetraédricas y octaédricas sobre el aumento de la superficie de microporos originado en los Cr-PILCs.  $\Delta S_{mic}$ : diferencia de superficie de microporos entre el PILC y la esmectita original.**

Un comportamiento similar se encontró con los precursores (Figura 5.6.), pero en este caso (PILCs), los aumentos de superficie respecto a la muestra original fueron

menores. Debemos tener en cuenta que en el caso de los precursores estamos ante esmectitas intercaladas con especies OH-Cr, en tanto que los PILCs se pierden OH<sup>-</sup> debido al tratamiento térmico a 450 °C.

El número de veces que aumentó la superficie del PILC respecto a la esmectita original, fue correlacionado con el Al tetraédrico presente en la esmectita original (Figura 5.20.). Esta correlación es semejante a la obtenida en el punto 5.2. (Figura 5.7.). En dicha oportunidad, el aumento en número de veces de superficie de microporos respecto a las esmectitas originales, corresponde a los precursores (OH-Cr-esmectita).

La esmectita N (nontronita), a pesar de tener alto contenido de Al<sub>tet</sub>, el aumento de S<sub>mic</sub> fue bajo. Esto podría atribuirse al colapso de su espaciado (d(001)) y pérdida de OH<sup>-</sup> a baja temperatura.



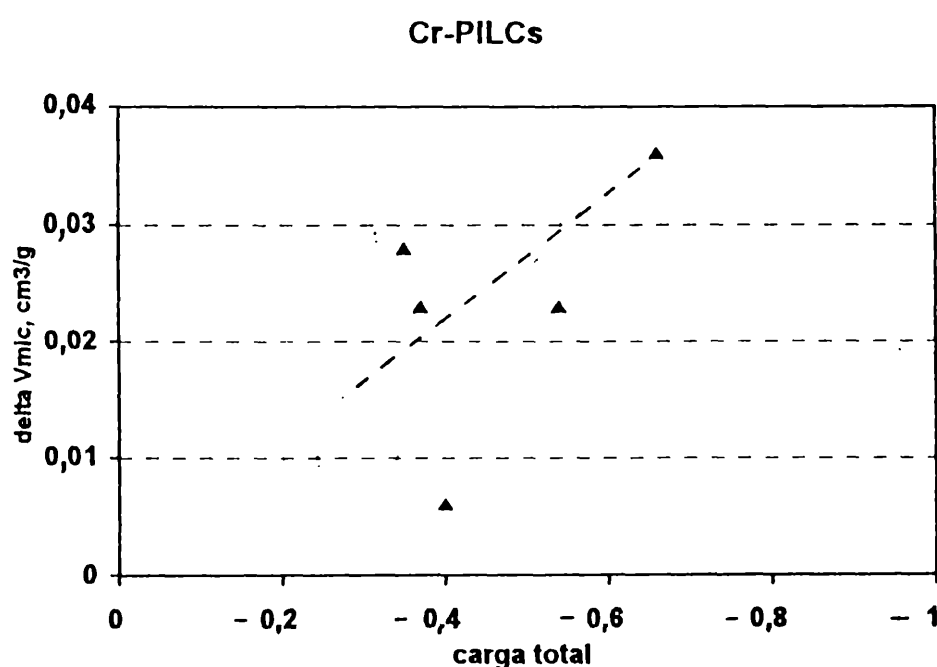
**Figura 5.20.: Correlación entre el número de veces que aumentó la superficie de microporo de los PILCs respecto a la esmectita original y el Al tet contenido en la estructura.**

En la tabla 5.9. se muestran las características texturales de los Cr-PILCs preparados en atmósfera de *nitrógeno* a 450 °C. Los valores de V<sub>mic</sub> son inferiores a sus respectivos precursores, pero las relaciones V<sub>mic</sub>/V<sub>ad</sub> son mayores a sus correspondientes esmectitas naturales (Tabla 5.5.).

Cr-PILCs	Vad (cm <sup>3</sup> /g)	Vmic (cm <sup>3</sup> /g)	Vmic/Vad (%)
CrPMCH	0,140	0,075	54
CrPMW	0,304	0,031	10
CrPB	0,107	0,028	26
CrPN	0,066	0,022	33
CrPS	0,091	0,028	31

**Tabla 5.9.: Características texturales: Vad: volumen adsorbido; Vmic: volumen de microporos.**

La figura 5.21. muestra la relación entre el aumento de volumen de microporo ( $\Delta V_{mic}$ ) y cargas interlaminares.



**Figura 5.21.: Relación entre el aumento de volumen de microporo ( $\Delta V_{mic}$ ) y cargas totales de las esmectitas.**

Esta figura es similar a la mostrada en el punto 5.2.3. (Figura 5.8.), pero en este caso los valores corresponden a volúmenes de microporos de los PILCs, en tanto que en dicha oportunidad correspondieron a valores de los precursores.

La relación de dependencia entre el aumento de volumen de microporos y las cargas interlaminares, es menos importante en los PILCs que en los precursores.

De todas las esmectitas, la nontronita es la que, en general, siempre muestra bajas propiedades estructurales y texturales ya sea, actuando como precursor ó como PILC.

#### *5.3.4. Acidez de los Cr-PILCs por adsorción de piridina.*

Las características ácidas de las esmectitas pilareadas, luego de calcinadas a 300 °C y a 450 °C, fueron determinadas por adsorción de piridina y analizados por infrarrojo en la zona de 1700 - 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas a 1540  $\text{cm}^{-1}$  y 1450  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a centros ácidos de Brönsted y de Lewis, respectivamente (Capítulo 4). La banda a 1540  $\text{cm}^{-1}$  es indicativa del ión piridium formado por la presencia de protón en la superficie. La banda ubicada en 1450  $\text{cm}^{-1}$ , asignada a piridina coordinada, indica la presencia de sitio Lewis. La banda a 1490  $\text{cm}^{-1}$  de adsorción de piridina corresponde a la presencia de ambos sitios.

Los análisis por IR de adsorción de piridina a diferentes temperaturas sobre las esmectitas-Cr, muestran sitios ácidos de Lewis y de Brönsted. A medida que aumenta la temperatura hay una disminución de la acidez Brönsted y aumento relativo de la tipo Lewis.

Breen y Deane (1987) encontraron que esmectitas intercambiadas con sales de cromo, luego de tratamientos térmicos a 200 °C, presentaban ambos tipos de acidez.

Occelli y Finseth (1986) observaron que una hectorita (esmectita trioctaédrica), intercalada con especies de Zr y tratada a 300 °C, presentó centros ácidos de Lewis y de Brönsted y que a 400 °C aún, existían centros Brönsted.

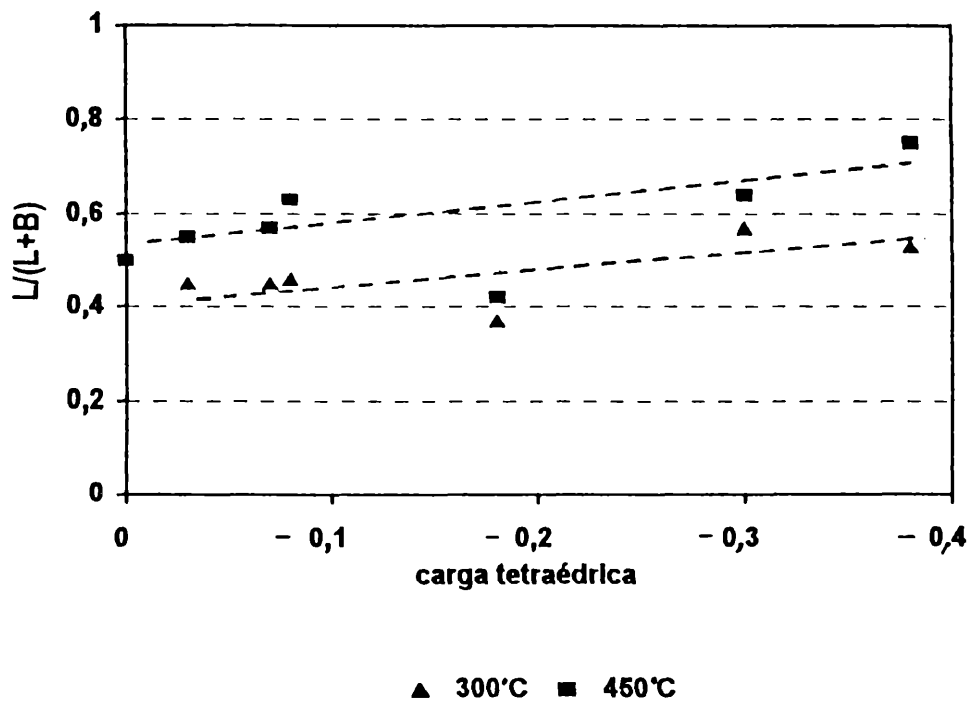
De la misma manera Occelli y Tindwa (1983) demostraron que el Al-PILC contiene ambos sitios ácidos, de acuerdo al espectro de IR luego de adsorción de piridina.

El carácter ácido de Lewis fue analizado a través de la relación de intensidades,  $L/(B+L)$ , donde L es la intensidad de absorbancia de la banda a 1450  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al centro ácido de Lewis y B es la intensidad de absorbancia de la banda a 1540  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente al centro ácido de Brönsted.

Pudo encontrarse una correlación entre el carácter ácido y las cargas tetraédricas de la estructura de las esmectitas, como se muestra en la figura 5.22.. En la misma Figura se puede observar el comportamiento ácido de los Cr-PILCs obtenidos a 300 °C y 450 °C.

De acuerdo a la Figura, la carga tetraédrica de las esmectitas sería la responsable del carácter ácido de Lewis, el cual se incrementa con el tratamiento térmico.

Schutz y col. 1987, determinaron centros ácidos de Lewis en Al-montmorillonitas y en Al-beidelitas, con mayor acidez Lewis en las Al-beidelitas.



**Figura 5.22.: Correlación entre acidez y cargas tetraédricas. L: intensidad de la banda a 1450 cm<sup>-1</sup> (Lewis); B: intensidad de la banda a 1540 cm<sup>-1</sup> (Brönsted).**

Shabtai y col. (1984) encontraron que la acidez tipo Lewis fue mayor que la tipo Brönsted en Ca-Al-pilares. Estos datos fueron obtenidos por IR por adsorción de amonio y piridina.

Sun Guida y col. (1987) mencionan en su trabajo que en arcillas con pilares intercalados, la acidez está relacionada al tipo de policación y cantidad del pilar intercalado.

Una bentonita intercalada con pilares es considerada como un material ácido débil a alta temperatura (Liu Zhonghui y Sun Guida, 1985).

He Ming Yuan y col. (1988) demostraron que la acidez en montmorillonitas calcinadas fueron principalmente tipo Lewis. Sus resultados mostraron que los pilares son los mejores orígenes de la acidez Lewis y que, cuando una montmorillonita es pilareada con diferentes cationes (Al, Ti), su acidez varía.

## 5.4. Observaciones generales del Capítulo.

### *1) Variaciones de las propiedades de los precursores (OH-Cr-esmectitas) por influencia de las características estructurales de las esmectitas.*

-Los espaciados interlaminares  $d(001)$ , alcanzaron valores entre 2,01 nm y 2,07 nm (espaciado libre: 1,05 - 1,11 nm). Fue insignificante la correlación encontrada entre el espaciado y la carga octaédrica proveniente de la estructura.

-Los valores de superficie específica aportados por microporos, de las OH-Cr-esmectitas, oscilaron entre 126 m<sup>2</sup>/g y 280 m<sup>2</sup>/g. El aumento de esta superficie, respecto a la esmectita original mostró una tendencia de correlación con las cargas totales provenientes de la estructura (octaédricas y tetraédricas). Paralelamente, el número de veces que aumentó la superficie de la esmectita original, mostró una relación directa con las cargas proveniente de la capa tetraédrica.

-El volumen de microporos, de la OH-Cr-esmectitas, osciló entre 0,04 cm<sup>3</sup>/g y 0,16 cm<sup>3</sup>/g. El aumento respecto al material de partida, pudo ser correlacionado con la carga total de la estructura de la esmectita.

### *2) Variaciones de las propiedades de los Cr-PILCs por influencia de las características estructurales de las esmectitas.*

-Los espaciados interlaminares  $d(001)$  de los Cr-PILCs variaron entre 1,38 nm y 1,88 nm (espaciado libre: 0,42 - 0,92 nm), mostrando cierta tendencia a estar relacionados con la carga octaédrica proveniente de la estructura.

-Las superficies de microporos, de los Cr-PILCs, se mantuvieron entre un 25 % y 52 %, respecto al precursor, dependiendo del tipo de esmectita utilizada como materia prima, alcanzando valores de alrededor de 150 m<sup>2</sup>/g. Las correlaciones encontradas entre los Cr-PILCs y la estructura de las esmectitas fueron similares a las obtenidas entre los precursores y la estructura de las esmectitas.

-Los volúmenes de microporos, en general, se mantuvieron en un 50 % respecto a sus precursores, encontrándose valores de 0,075 cm<sup>3</sup>/g.

-Todas las esmectitas pilareadas con cromo, preparadas a 450 °C, (Cr-PILCs) presentaron acidez Brönsted y Lewis. Pudo observarse una tendencia de aumento de la acidez Lewis con la temperatura y con las cargas tetraédricas de la estructura.



# **CAPÍTULO 6**

## ***CONCLUSIONES***

## 6.1. Acerca del método de preparación

Ha podido observarse que en cada una de las etapas del proceso de preparación del PILC, intervienen una serie de variables, que deben evaluarse cada vez que se desee preparar un determinado PILC. A continuación se marcan las conclusiones de cada una de las etapas:

### *De la solución intercalante:*

\* La solución con especies intercalantes de OH-Cr preparadas por hidrólisis de la sal de nitrato de Cr y de hidróxido de sodio, durante un día a 60 °C, contiene mezcla de especies triméricas, tetraméricas, monoméricas y diméricas de Cr.

### *De la preparación del precursor:*

\* La cantidad de Cr agregada a la esmectita en la preparación del precursor y en consecuencia en el PILC; tipo de especie OH-Cr presente en la solución que será utilizada para preparar el precursor; y número de lavados de la esmectita posterior a la intercalación con las especies OH-Cr, forman parte de las principales variables para la obtención del precursor.

\* Las distintas especies que integran la familia de las esmectitas (montmorillonitas, beidelita, nontronita, saponita, hectorita), influyen en forma diferente sobre las características de los precursores.

### *De la obtención del PILC:*

\* La temperatura de calcinación del precursor para la obtención del PILC y el tipo de atmósfera en la cual se realiza dicha calcinación son factores importantes, que intervienen en las propiedades del PILC.

## 6.2. Referente a las características obtenidas de los precursores y de los Cr-PILCs

Las principales características de un precursor y de un PILC, para su posterior aplicación, están ligadas a aspectos texturales y/o acídica.

En esta Tesis se han considerado como:

### *características texturales a:*

- \* los espaciados d(001) de la esmectita pilareada, cuya información da idea de tamaño de poros
- \*superficie específica de microporos
- \*volumen de microporos

### *características acídicas a:*

- \*sitios de Brönsted y de Lewis .

La tabla siguiente muestra características sobresalientes obtenidas de los precursores y de los Cr-PILCs/450 °C.

	<b>Precursores</b>	<b>PILCs</b>
•Espaciado libre entre láminas	≅ 1,1 nm	≅ 0,9 nm
•Superficie de microporo	≅ 300 m <sup>2</sup> /g	≅ 150 m <sup>2</sup> /g
•Volumen de microporo	≅ 0,160 cm <sup>3</sup> /g	≅ 0,075 cm <sup>3</sup> /g
-porcentaje respecto al total	≅ 75	≅ 54
-forma de los poros	ranura	ranura
•Cr retenido		13-19 %
•Caracter ácido	-----	Brönsted y Lewis

### 6.3. Correlaciones encontradas entre las características de los precursores y de los PILCs con las características estructurales de las esmectitas.

#### 6.3.1. Espaciado interlaminar

La figura 6.3.1.1. muestra el valor del espaciado  $d(001)$  de las esmectitas originales, de las mismas calcinadas a 450 °C, de las esmectitas tratadas con OH-Cr-resolución (precursores) y de las esmectitas pilareadas: Cr-PILCs (precursores calcinados a 450 °C, en atmósfera de aire y nitrógeno).

Esta figura nos permite apreciar las diferencias que existen entre las *esmectitas originales calcinadas* y los *PILCs* (esmectitas tratadas con especies OH-Cr con posterior tratamiento térmico). Esta diferencia es una de las características que justifica la existencia del PILC, la de mantener un mayor espaciado interlaminar cuando se la somete a un determinado tratamiento térmico. Paralelamente puede apreciarse la influencia que ejerce el tipo de atmósfera durante el tratamiento térmico, al comparar los valores de espaciados de los PILCs obtenidos en atmósfera de aire y de los PILCs obtenidos en atmósfera de nitrógeno.

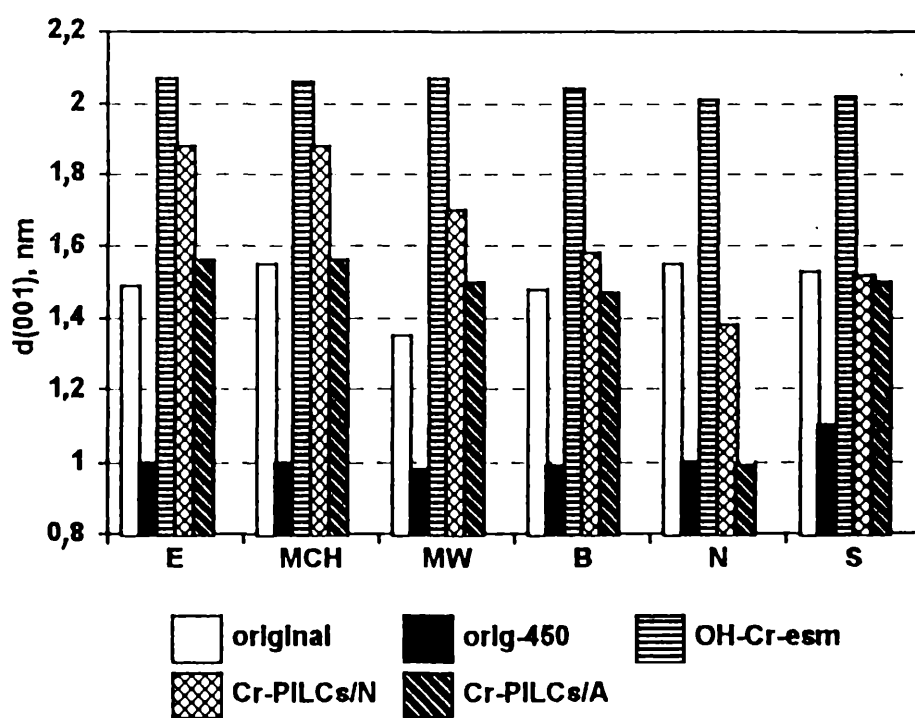
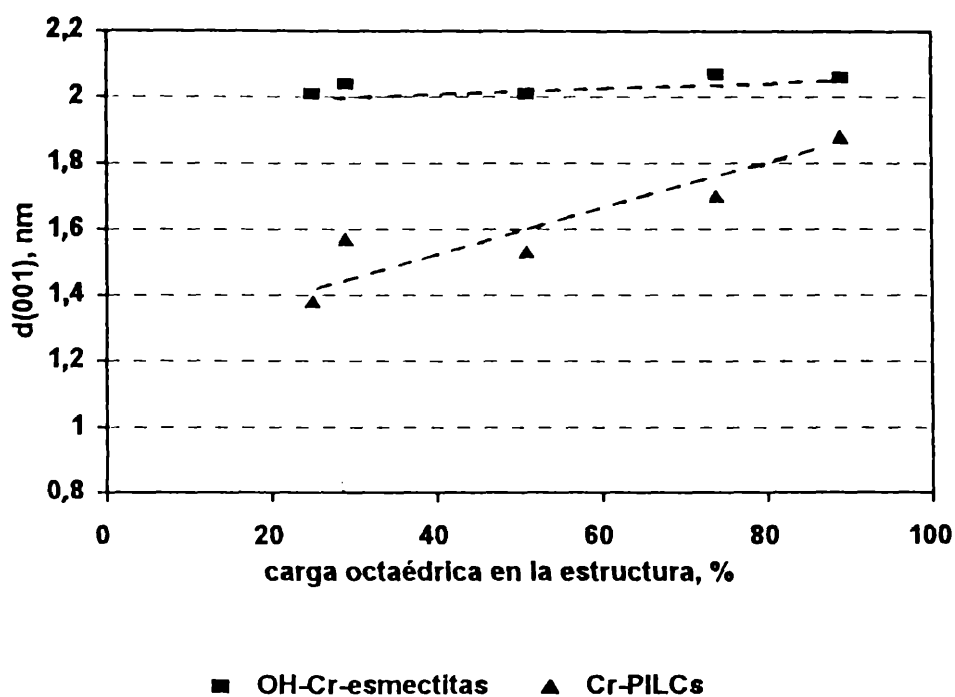


Figura 6.3.1.1.: Espaciados interlaminares de esmectitas en diferentes condiciones de tratamiento.

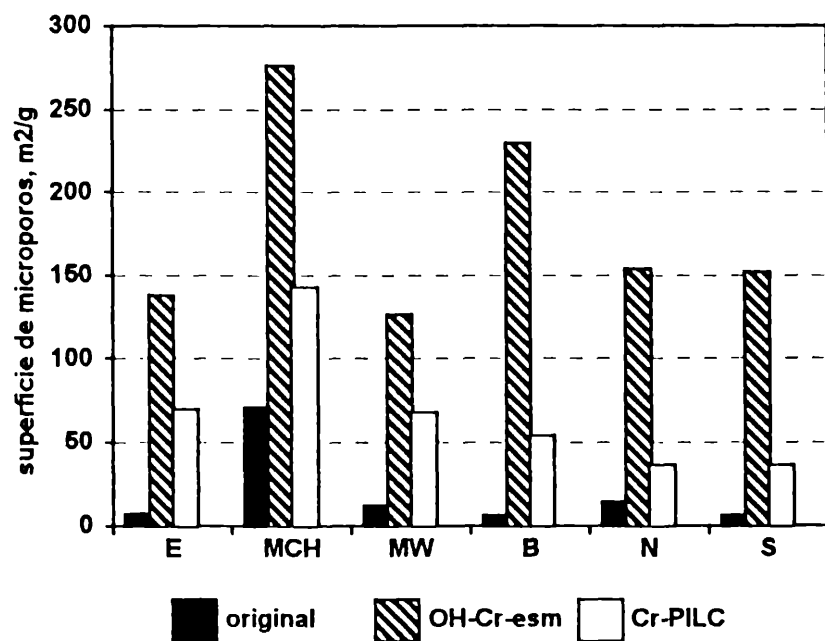
Se encontró que los espaciados desarrollados por los Cr-PILCs estarían relacionados con el porcentaje de cargas octaédricas de la estructura de las esmectitas. Esta tendencia es casi imperceptible para el caso de los espaciados de los precursores (Figura 6.3.1.2.).



**Figura 6.3.1.2.: Espaciados interlaminares de precursores y Cr-PILCs y su relación con el porcentaje de cargas octaédricas de la estructura de la materia prima esmectítica.**

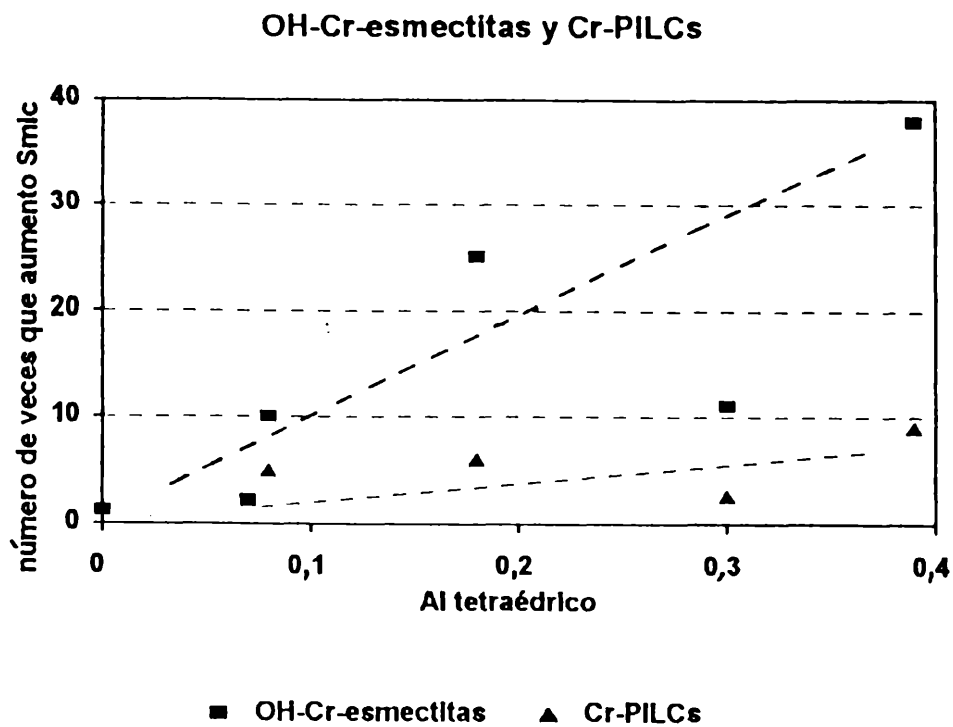
### 6.3.2. Superficie de microporos.

La figura 6.3.2.1. muestra la superficie de microporos de cada una de las esmectitas *originales*, posterior al tratamiento con la OH-Cr-solución (*precursor*) y de los *Cr-PILCs*.



**Figura 6.3.2.1.: Superficie de microporos de las esmectitas originales, de los precursores (OH-Cr-esmectitas) y de los Cr-PILCs.**

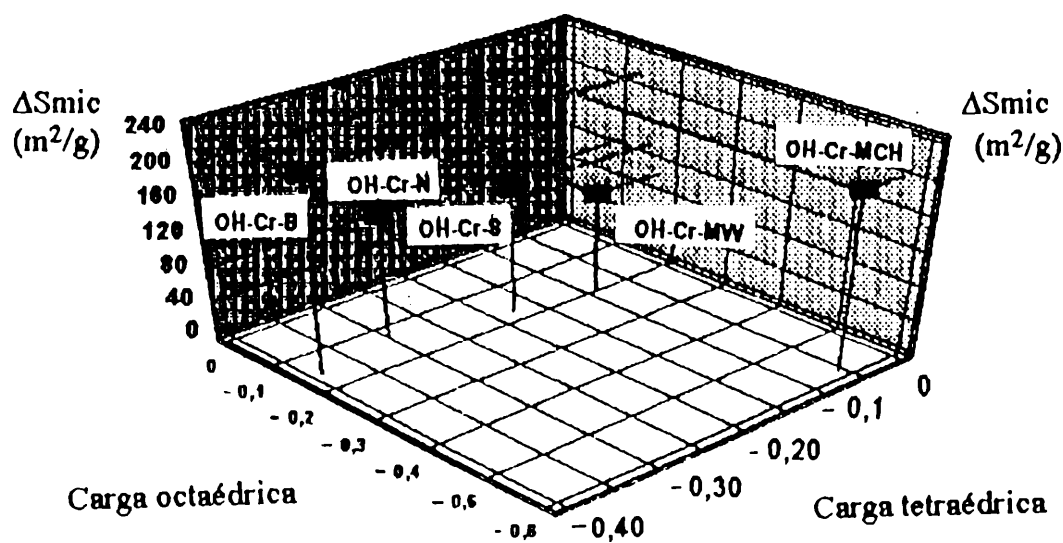
Una de las correlaciones encontradas, es la que indica que, el número de veces que aumenta la superficie está relacionada directamente con el aumento de Al tetraédrico que poseen las esmectitas (Figura 6.3.2.2.). De esta tendencia, escapa la especie esmectítica denominada nontronita, quizás la baja temperatura de deshidroxilación de esta esmectita sea la responsable de los bajos valores de aumento de superficie, aún teniendo alto contenido de Al tetraédrico.



**Figura 6.3.2.2.: Número de veces que la superficie aumentó vs. aluminio tetraédrico de la estructura.**

Los aumentos de las superficies de microporos ( $\Delta S_{mic}$ ) desarrollados por los precursores y por los Cr-PILCs (respecto al valor de la esmectita original), tienen que ver con las cargas tetraédricas y octaédricas de las estructuras de las esmectitas, como pueden observarse en las figuras 6.3.2.3.a. y 6.3.2.3.b., respectivamente.

a)



b)

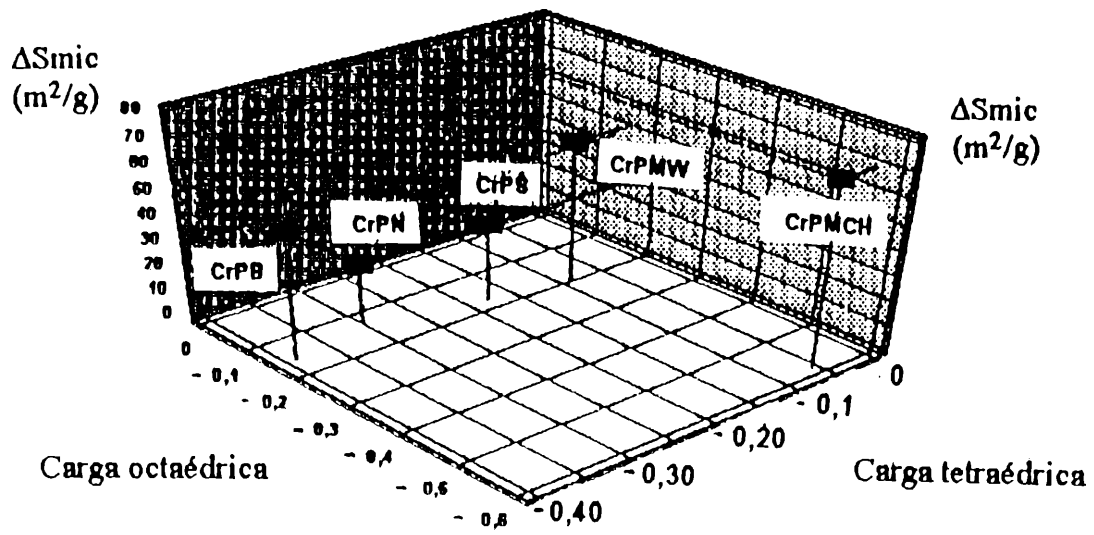


Figura 6.3.2.3.: Aumento de superficie de microporos relacionado con las cargas tetraédricas y octaédricas de las esmectitas: a) de los precursores; b) de los Cr-PILCs.



### 6.3.3. Volumen de microporos.

La figura 6.3.3.1. representa los valores de volúmenes de microporos de las diferentes esmectitas *originales*, *precursores* y *Cr-PILCs*.

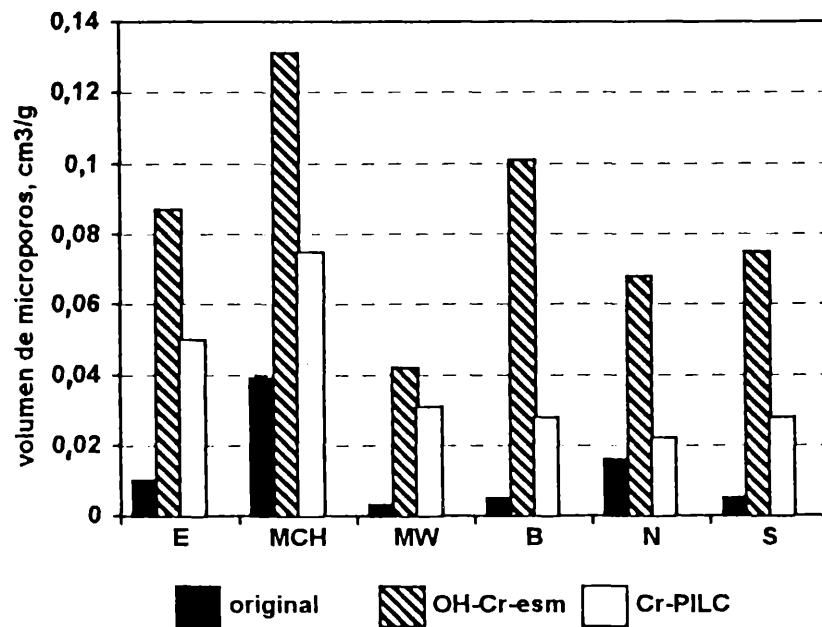


Figura 6.3.3.1.: Volúmenes de microporos de las esmectitas originales, precursores (OH-Cr-esmectitas) y Cr-PILCs.

Se encontró que los aumentos de volúmenes de los precursores y de los Cr-PILCs, respecto a las muestras originales, estarían relacionados con la carga total de la estructura de las esmectitas (Figura 6.3.3.2.).

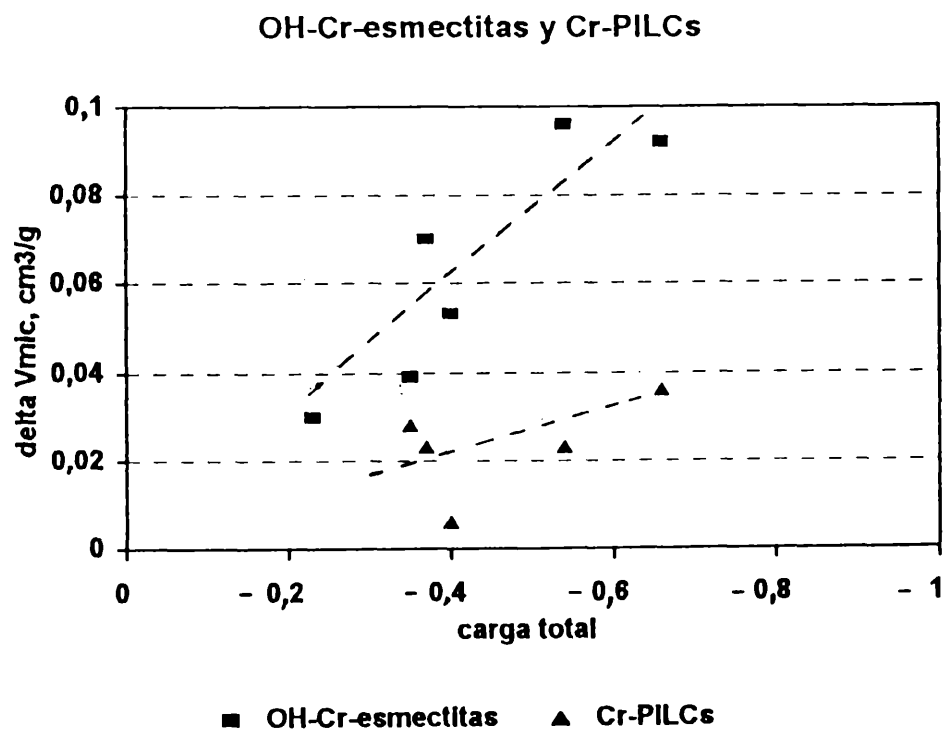


Figura 6.3.3.2.: Aumento de volumen de microporos vs. carga total.

### 6.3.4. Acidez de los Cr-PILCs

La figura 6.3.4.1 muestra la relación de acidez Lewis respecto a la acidez total (suma de Lewis más Brönsted),  $L/(L+B)$ , de cada uno de los Cr-PILCs preparados con la diferentes esmectitas, a dos temperaturas diferentes, 350 °C y 450 °C.

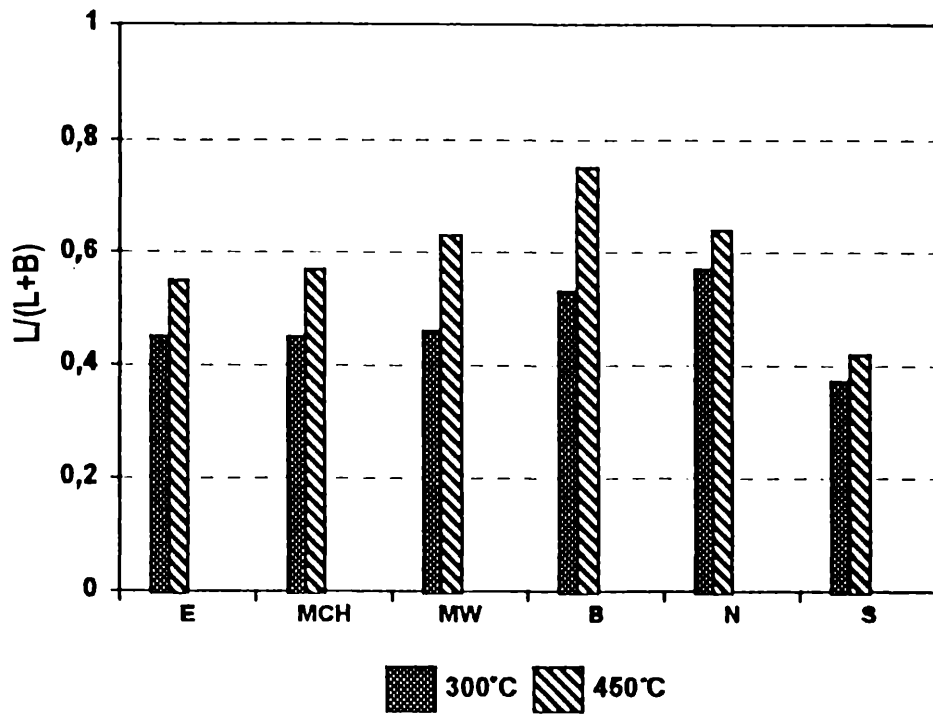


Figura 6.3.4.1.: Acidez de Cr-PILCs preparados a partir de diferentes esmectitas.

La correlación encontrada entre dicha relación y la estructura de las esmectitas, se refiere a la carga tetraédrica de las esmectitas, de esta manera, la acidez Lewis aumenta con la presencia de Al tetraédrico (figura 6.3.4.2.).

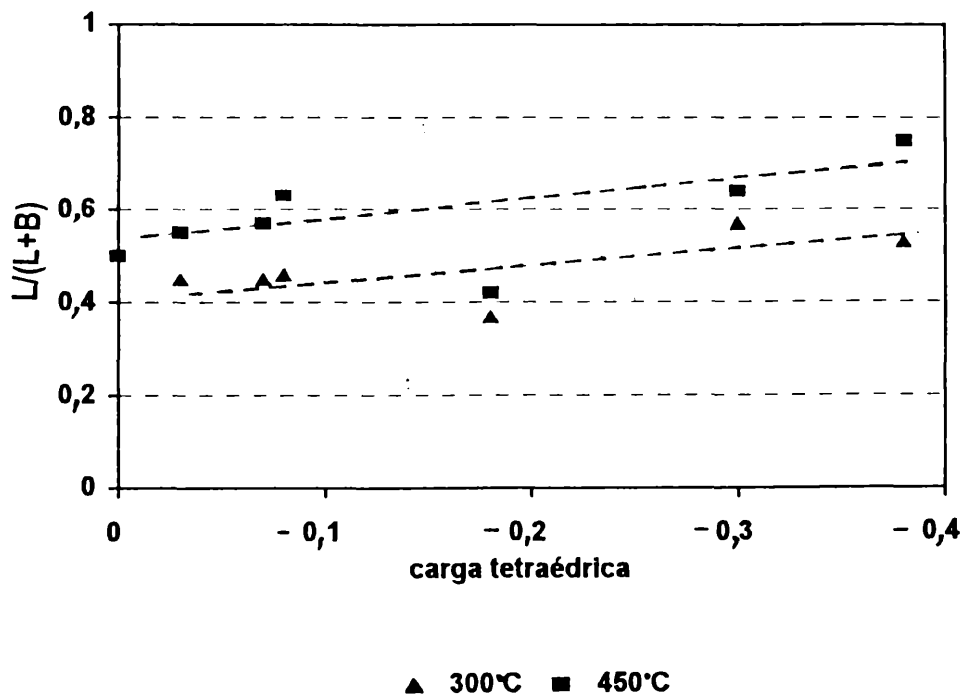
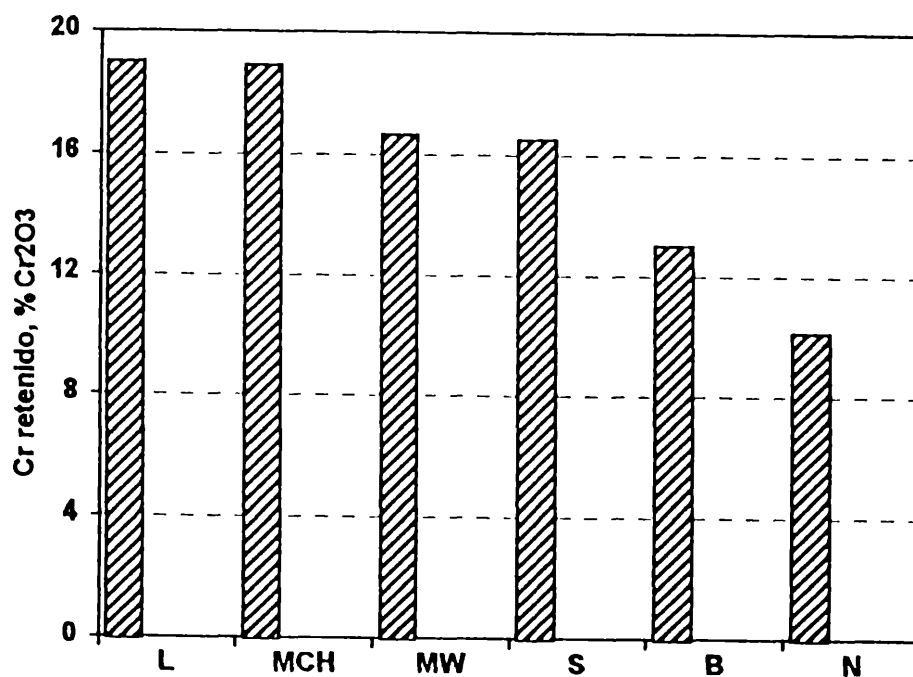


Figura 6.3.4.2.: Acidez de los Cr-PILCs y su relación con las cargas tetraédricas de la estructura de las esmectitas.

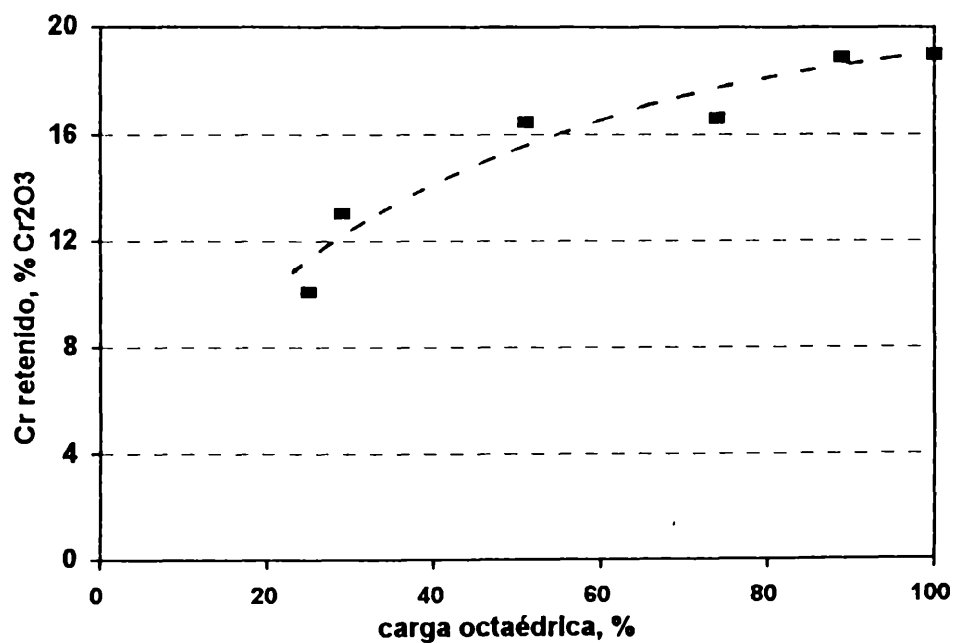
### 6.3.5. Cromo retenido

El porcentaje de cromo retenido en cada una de las esmectitas, luego del pilareado, se muestra en la figura 6.3.5.1..



**Figura 6.3.5.1.: Cromo retenido en los Cr-PILCs preparados a partir de las diferentes esmectitas.**

La retención de cromo está relacionada con el porcentaje de cargas octaédricas que poseen las esmectitas (figura 6.3.5.2.).



**Figura 6.3.5.2.: Cromo en los Cr-PILCs vs % cargas octaédricas.**

#### **6.4. CONCLUSIONES FINALES**

En esta Contribución, se puso énfasis, a la importancia que tienen las variables que participan en cada una de las etapas en el método de preparación de esmectitas pilareadas con especies de cromo. Como conclusión puede decirse que: diferentes condiciones de hidrólisis de la solución OH-Cr; tipo especie OH-Cr; cantidad agregada de cromo a la esmectita; número de lavados de la esmectita intercalada, así como, atmósfera y temperatura del tratamiento térmico, son variables que deben ser consideradas porque modifican las características del producto final.

Han podido establecerse correlaciones entre las características estructurales de las esmectitas con las propiedades de los precursores y de los Cr-PILCs, que no habían sido evaluadas con anterioridad a estas investigaciones. Esto permitió marcar tendencias de las propiedades del producto, como consecuencia de las características estructurales de la materia prima esmectítica. De esta manera: la retención de cromo; el desarrollo superficial de microporos y de volumen de microporos; tamaño de poros y acidez de esmectitas pilareadas con cromo están estrechamente ligadas a la influencia que ejercen las cargas estructurales de la esmectita.

# **CAPÍTULO 7**

## ***BIBLIOGRAFÍA***

- Adams, J. M.: *Appl. Clay Sci.*, 2, (1987), 309.
- Ardon, M. and Plane, R. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, 81, (1959), 3197.
- Bailey, S. W.: *Clays & Clay Miner.*, 28, (1980), 73.
- Baksh, M. S. A. and Yang, R. T.: *AIChE Journal*, 38, (1992), 1357.
- Bartley, G. J. J. and Burch, R.: *Appl. Catal.*, 19, (1985), 175.
- Bartley, G. J. J.: in *Catalysis Today*, (ed. R Burch), Elsevier, N. Y., (1988), 233.
- Basilia, M. R.; Kantner, T. H. and Rhee, K. H.: *J. Phys. Chem.*, 68, (1964), 3197.
- Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.;  
Chu, C. T-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.;  
Schlenker, J. L.: *JACS* 14(27), (1992), 10834.
- Benesi, H. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, 78, (1956), 5490.
- Benesi, H. A.: *J. Phys. Chem. Ithaca*, 61, (1957), 970.
- Bradley, W. F.; Grim, R. E. and Clark, G. L.: *Z. Kristallog.*, 97, (1937), 216.
- Breen, C. and Deane, A. T.: *Clay Miner.*, 26, (1987), 199.
- Brindley, G. W. and Sempels, R. E.: *Clay Miner.*, 12, (1977), 229.
- Brindley, G. W. and Yamanaka, S.: *Amer. Mineral.*, 64, (1979), 830.
- Brindley, G. W.: in *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*,  
(eds. G. W. Brindley and G. Brown), Mineralogical Society, London, Ch.7,  
(1980).
- Brown, G. and Brindley, G. W.: in *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray  
Identification*, (eds. G. W. Brindley and G. Brown), Mineralogical Society,  
London, Ch.5, (1980).
- Brown, G.: *Phil. Tran R. Soc. Lond A* 311, (1984), 221.
- Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. S. and Teller, E.: *J. Am. Chem. Soc.*, 62,  
(1940), 1723.
- Burch, R. and Warburton, C. I.: *J. Catal.*, 97, (1986a), 503.
- Burch, R. and Warburton, C. I.: *J. Catal.*, 97, (1986b), 511.
- Burch, R.: in *Catal. Today*, 2, (ed. R. Burch), Elsevier, U.K., (1988), 185.
- Carr, M. R.: *Clays & Clay Miner.*, 33, (1985), 357.
- Carrado, K. A.; Snib, S. L.; Skoularikis, N. D. and Coughlin, R. W.: *Inorg. Chem.*, 25,  
(1986), 4217.
- Del Castillo, H. L. and Grange, P.: *Applied Catalysis A: General*, 103, (1993), 23.
- Edelman, C. H. and Favajee, J. C. L.: *Z. Kristallog.*, 102, (1940), 417.
- Endo, T.; Mortland, M. M. and Pinnavaia, T. J.: *Clays & Clay Miner.* 28, (1980), 105.
- Endo, T. and Mortland, M. M.: *Clays & Clay Miner*, 29, (1981), 153.

- Figueras, F.; Klapysa, Z.; Auroux, A. and Gueguen, C.: *Proceeding of the 9th International Clay Conference Strasbourg, 1989*. (eds. V. C. Farmer and Y Tardy), *Sci Geol. Min* 86, (1990), 25.
- Figueras, F.; Mattrod-Bashi, A.; Fetter, G.; Thrierr, A. and Zanchetta, J. V.: *J. Catal*, 119, (1989), 91.
- Figueras, F.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 30, (1988), 457.
- Finholt, J. E.; Thompson, M. E. and Connick, R. E.: *Inorg. Chem.*, 20, (1981), 4151.
- Foster, M. D.: *Am. Miner.*, 36, (1951), 717.
- Fripiat, J.J.; Léonard, A. and Uytterhoeven, J. B.: *J. of Physical Chemistry*, 69, (1965), 3274.
- Greene-Kelly, R.: *J. Soil Sci.*, 4, (1953), 233.
- Gregg, S. J. and Sing, K. S. W.: *Adsorption Surface Area and Porosity*. 2nd Edition. London: Academic Press, (1991) 303pp.
- Grim, R. E. and Bradley, W. F.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 23, (1940), 242.
- Grim, R. E. and Kulbicki, G.: *Am. Miner.*, 46, (1961), 1329.
- Guggenheim, S. and Martin, R. T.: *Clays & Clay Miner.*, 43, (1995), 255.
- Gurwitsch, L.: *Z. Chemie Ind. Kolloide*, 11, (1912), 17.
- Gurwitsch, L.: *Z. Phys. Chem., Frankfurt*, 107, (1923), 235.
- He Ming-Yuan; Liu Zhonghui and Min Enze: *Cat. Today*, 2, (1988), 321.
- Hendricks, S. B.: *J. Geol.*, 50, (1942), 276.
- Hofmann, U.; Endell, K. and Wilm, D.: *Zeit Krist.*, 86, (1933), 340.
- IUPAC Manual of Symbols and Terminology, appendix 2, Part 1. Colloid and Surface Chemistry, *Pure Appl. Chem.*, 31, (1972), 578.
- Kerr, P., F.; Laurence Kulp, J. and Hamilton, P. K.: Report No 3, *American Petroleum Institute, Project 49*, Clay Mineral Standards. Columbia University, N. Y., (1949).
- Kolaczowski, R. W. and Plane, R. A.: *Inorg. Chem.*, 3, (1964), 322.
- Köster, H. M.: *Clays Miner.*, 12, (1977), 45.
- Kresge, C. T.; Léonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C. and Beck, J. C.: *Nature*, 359, (1992), 710.
- Lahav, N.; Shani, U. and Shabtai, J.: *Clays & Clay Miner.*, 26, (1978), 107.
- Lahav, N. and Shani, U.: *Clays & Clay Miner.*, 26, (1978), 116.
- Laswick, J. A. and Plane, R. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, 81, (1959), 3564.
- Lippens, B. C. and de Boer, J. H.: *J. Catal.*, 4, (1965), 319.
- Liu Zhonghui and Sun Guida: in *Studies in Surface Science and Catalysis 24 "Zeolites"*, (eds. B. Drzaj, S. Hocevar and S. Pejovnik), Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokio, (1985), 493.
- Loeppert, R. H. and Mortland, M. M.: *Clays & Clay Miner.*, 27, (1979), 373.

- Lussier, R. J., Magee, J. S. and Vaughan, D. E. W.: *7th Canadian Symp. Catal.*, (1980), 112.
- MacEwan, D. M. C. and Wilson, M. J.: in *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*, (eds. G. W. Brindley and G. Brown), Ch. 3, London, (1980), 197.
- Mackenzie, R. C. and Caillere, S.: in *Data Handbook for Clay Materials and other Nonmetallic Minerals*, (ed. H. van Olphen and J. J. Fripiat), Pergamon Press Inc. (1979), 243.
- Mackenzie, R. C.: *Proceedings of the Eleventh National Conference on Clays and Clay Minerals*, (1963), 11.
- Mapes, J. E. and Eischens, R. P.: *J. Phys. Chem.*, 58, (1954), 1059.
- Marshall, C. E.: *Z. Kristallog.*, 91, (1935), 433.
- Mooney, R. W.; Keenan, A. G. and Wood, L. A.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, (1952), 1367.
- Norrish, K.: *Disc. Faraday Soc.*, 18, (1954), 120.
- Occelli, M. L. and Finseth, D. H.: *J. Catal.*, 99, (1986), 316.
- Occelli, M. L. and Tindwa, R. M.: *Clays & Clay Miner.*, 31, (1983), 22.
- Odom, I. E.: *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* A311, (1984), 391.
- Parry, E. P.: *J. Catal.*, 2, (1963), 371.
- Pinnavaia, T. J.; Tzou, M. S.; Landau, S. D. and Raythatha, R. H.: *J. Mol. Catal.*, 27, (1984), 195.
- Pinnavaia, T. J. and Thorpe, M. F.: Edited by Michigan State University, East Lansing, Michigan, Plenum Press, N.Y., Access in Nanoporous Materials. Fundamental Materials Research. Series Editor: M. F. Thorpe, (1995).
- Pinnavaia, T.J.; Tzou, M. S. and Landau, S. D.: *J. Am. Chem. Soc.*, 107, (1985), 4783.
- Plee, D.; Borg, F.; Gataineau, L. and Fripiat, J. J.: *J. Amer. Chem. Soc.* 107, (1985), 2362.
- Plee, D.; Gataineau, L. and Fripiat, J. J.: *Clays & Clay Miner.*, 35, (1987), 81.
- Rengasamy, P. and Oades, J. M.: *Aust. J. Soil Res.*, 16, (1978), 53.
- Ross, C. S. and Hendricks, S. B.: *U. S. Geol. Survey Prof. Paper*, 205, (1945), 23.
- Ruppert, J. P.; Granquist, W. T. and Pinnavaia, T. J.: in *Chemistry of Clay Minerals*, (ed. A. C. D. Newman), Mineralogical Society Monograph No 6. (1987), 275.
- Schoonheydt, R. A.; van den Eynde, J.; Tubbax, H.; Leeman, H.; Stuckens, M.; Lenotte, I. and Stone, E. E.: *Clays & Clay Miner.*, 41, (1993), 598.
- Schutz, A.; Plee, D.; Borg, F.; Jacobs, P.; Poncelet, G. and Fripiat, J. J.: *Proceeding of the International Clay Conference, 1985*, Clay Mineral Society, 1987.



- Schutz, A.; Stone, W. E. E.; Poncelet, G. and Fripiat, J. J.: *Clays & Clay Miner.*, 35, (1987), 251.
- Shabtai, J.; Rosell, M. and Takarz, M.: *Clays & Clay Miner.*, 39, (1984), 99.
- Sing, K. S. W.: in *Surface area determination*, (eds. D. H. Everett and R. H. Ottewill), London (1970).
- Solomon, D. H. and Rosser, M. J.: *J. Appl. Polymer Sci.*, 9, (1965), 1261.
- Spiccia, L.; Stoeckli-Evans, H.; Marty, W. and Giovanoli, R.: *Inorg. Chem.*, 26, (1983), 474.
- Spiccia, L.; Marty, W. and Giovanoli, R.: *Inorg. Chem.*, 27, (1988), 2660.
- Sterte, J.: *Clays & Clay Miner.*, 34, (1986), 658.
- Stünzi, H.; Spiccia, L.; Rotzinger, F. P. and Marty, W.: *Inorg. Chem.*, 28, (1989), 66.
- Stünzi, H. and Marty, W.: *Inorg. Chem.*, 22, (1983), 2145.
- Sun Guida; Yan Fushan; Sun Dehai and Liu Zhonghui: in *Preparation of Catalysts IV*, (eds. B. Delmon, P. Grange, P. A. Jacobs and G. Poncelet), Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, (1987), 659.
- Tchoubar, C.: *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, A311, (1984), 259.
- Thompson, M. and Connick, R. E.: *Inorg. Chem.*, 20, (1981), 2279.
- Tzou, M. S. and Pinnavaia, T. J.: *Cat. Today*, 2, (1988), 243.
- Vaughan, D. E. W. and Lussier, R. J.: *Proc. 5th Int. Zeol. Conf.*, ed L. V. C. Rees. Heyden Press, London, (1980), 94.
- Vaughan, D. E. W.: in *Perspectives in Molecular Sieve Science*, (eds. W. H. Flank and T. E. White Jr.), American Chemical Society, Washington, D. C., U.S.A., Ch. 19, (1988).
- Volzone, C.; Cesio, A. M.; Torres Sánchez, R. M. and Pereira, E.: *Clays & Clay Miner.* 41, (1993), 702.
- Volzone, C.; Aglietti, E. F.; Scian, A. N. and Porto López, L. M.: *Appl. Clay Science*, 2, (1987), 97.
- Volzone, C.; Cavalieri, A. L. and Porto López, J. M.: *Mat. Res. Bull.*, 23, (1988a), 935.
- Volzone, C.; Cavalieri, A. L. and Porto López, J. M.: *Mat. Chem. & Phys.*, 20, (1988b), 359.
- Volzone, C.; Porto López, J. M. and Pereira, E.: *Rev. Latin. Am. Ing. Quím. Quím. Apl.*, 16, (1986), 205.
- Volzone, C.; Zalba, P. E. and Pereira, E.: *An. Asoc. Quím. Arg.*, 76, (1988c), 57.
- Volzone, C.; Garrido, L. B. y Pereira, E. (coordinador): *Síntesis y preparación de arcillas pilareadas*, Reunión Proyecto V.3.: "Desarrollo de adsorbentes para la separación de gases", Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el

- Desarrollo (CYTED), Subprograma V: Catálisis y Adsorbentes. Mérida, Venezuela, (1995).
- Volzone, C.; Garrido, L. B. y Pereira, E. (coordinador); *Síntesis y preparación de arcillas pilareadas*, Reunión Proyecto V.3.: "Desarrollo de adsorbentes para la separación de gases", Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), Subprograma V: Catálisis y Adsorbentes. Puebla, México, (1996a).
- Volzone, C.; Garrido, L. B.; Hipedinger, N. E. y Pereira, E. (coordinador): *Síntesis y preparación de arcillas pilareadas*, Reunión Proyecto V.3.: "Desarrollo de adsorbentes para la separación de gases", Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), Subprograma V: Catálisis y Adsorbentes. Septiembre. Buenos Aires, Argentina, (1996b).
- Volzone, C.; Ortiga, J.; Garrido, L. B.; Hipedinger, N. E. y Pereira, E. (coordinador); *Síntesis y preparación de arcillas pilareadas*, Reunión Proyecto V.3.: "Desarrollo de adsorbentes para la separación de gases", Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), Subprograma V: Catálisis y Adsorbentes. Abril. Bogotá, Colombia, (1997a).
- Volzone, C.; Ortiga, J.; Garrido, L. B.; Hipedinger, N. E.; Meroni, L. A. y Pereira, E. (coordinador); *Síntesis y preparación de arcillas pilareadas*, Reunión Proyecto V.3.: "Desarrollo de adsorbentes para la separación de gases", Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), Subprograma V: Catálisis y Adsorbentes. Septiembre. La Habana, Cuba, (1997b).
- Volzone, C. and Cavalieri, A. L.: *J. of Mat. Sci Letters*, 15, (1996), 1532.
- Volzone, C. and Cesio, A. M.: *J. of Mat. Sci Letters*, 14, (1995), 658.
- Volzone, C. and Cesio, A. M.: *Ceramica, (resumen)*, 42, (1996), 87.
- Volzone, C. and Cesio, A. M.: *Mat. Chem. & Phys.*, 48, (1997), 216 .
- Volzone, C. and Garrido, L. B.: *Appl. Clay Science*, 6, (1991), 143.
- Volzone, C. and Garrido, L. B.: *Ceramica*, (1997). En prensa
- Volzone, C. and Garrido, L. B.: *Ceramica*, 42, (1996), 217.
- Volzone, C. and Garrido, L. B.: *IV Meeting of the Southern Hemisphere and Mineral Technology and Environment*, (eds. S. Castro and F. Concha), Chile, (1994), 179.
- Volzone, C. and Hipedinger, N. E.: *5th Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology*, Buenos Aires, Argentina, (1997b), 57.
- Volzone, C. and Hipedinger, N. E.: *Ceramica*, (1997c). En prensa.
- Volzone, C. and Hipedinger, N.E.: *Z. Pfla.Bodenk.*, (1997a). En prensa.
- Volzone, C. and Ortiga, J.: *Ceramica, (resumen)*, 42, (1996a), 87.
- Volzone, C. and Ortiga, J.: *XV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 2, (1996b), 927.

- Volzone, C. and Pereira, E.: *Latin Am. Appl. Research*, 22, (1992a), 49.
- Volzone, C. y Garrido, L. B.: *II Jorn. Arg. Tratam. de Minerales*, (1992), 30.
- Volzone, C. y Pereira, E.; *DNPI Patente No241.757*, (1992b).
- Volzone, C. y Pereira, E.: *Sintesis y preparación de arcillas pilareadas*, Reunión Proyecto V.3.: "Desarrollo de adsorbentes para la separación de gases", Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED), Subprograma V: Catálisis y Adsorbentes. Concepción, Chile, (1993).
- Volzone, C. y Torres Sánchez, R. M.: *Colloids and Surfaces. A. Physicochemical and Engineering Aspects*, 81, (1993), 211.
- Volzone, C.: *Access in Nanoporous Materials*, Lansing, Michigan, U.S.A., (1995c), Abstracts, P9.
- Volzone, C.: *Anais do 39<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Vol II, (1995a), 202.
- Volzone, C.: *Clays & Clay Miner.*, 43, (1995b), 377.
- Volzone, C.: *J. of Mat. Sci Letters*, 10, (1991), 957.
- Volzone, C.: *Mat Chem. & Phys.*, 47, (1997), 13.
- Walling, C.: *J. Am. Chem. Soc.*, 72, (1950), 1164.
- Ward, J. W. and Hansford, R. C.: *J. Catal*, 13, (1969), 154.
- Weaver, C. E. and Pollard, L. D.: *The chemistry of clay minerals*, Elsevier, Amsterdam, (1973).
- Weaver, C. E.: *Clays, Muds, and Shales*, Elsevier, Amsterdam, (1989), 819.
- Worrall, W. E.: *Trans. British Ceram. Soc.*, (1963), 477.
- Wright, A. C.; Granquist, W. T. and Kennedy, J. V.: *J. Catal.*, 25, (1972), 65.
- Yamanaka, S.; Doi, T.; Sako, S. and Hattori, S.: *Mat. Res. Bull.*, 19, (1984), 161.
- Yamanaka, S. and Brindley, G. W.: *Clays & Clay Miner.*, 26, (1978), 21.
- Yamanaka, S. and Brindley, G. W.: *Clays & Clay Miner.*, 27, (1979), 119.
- Yamanaka, S. and Hattori, M.: *Cat. Today*, 2, (1988), 261.
- Yang, R. T. and Baksh, M. S. A.: *AIChE J.* 37, (1991), 679.
- Yang, R. T. and Cheng, L. S.: in *Access in Nanoporous Materials*, (eds. T. J. Pinnavaia and M. F. Thorpe), Plenum Press, N. Y., (1995), 73.

# **ANEXO**

## ***TÉCNICAS EXPERIMENTALES***

Este apartado complementa las técnicas experimentales que se mencionaron a lo largo de la Tesis.

### *Índice*

- a) Capacidad de intercambio catiónico.*
- b) Índice de hinchamiento.*
- c) Fórmula estructural.*
- d) Difracción de rayos-X.*
- e) Análisis térmico diferencial.*
- f) Análisis textural por adsorción-desorción de nitrógeno.*
- g) Medidas de acidez por adsorción de piridina.*

#### *a) Capacidad de intercambio catiónico.*

La determinación de la capacidad de intercambio catiónico de las esmectitas se realizó aplicando el método del acetato de amonio (Worrall, 1963). El método consiste en intercambiar los cationes interlaminares de la esmectita por el catión amonio 2N al pH de la fenoftaleína. Un posterior tratamiento con solución de cloruro de sodio 2N extrae el amonio de la esmectita equivalente a los cationes intercambiados. La esmectita es filtrada y el amonio en solución es tratado con formaldehído al 50 %. El protón liberado, proporcional al amonio, es titulado con solución de hidróxido de sodio. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es expresada en meq/100g de muestra.

#### *b) Índice de hinchamiento.*

El índice de hinchamiento de las esmectitas fue medido agregando 2 gramos de muestra seca a una probeta graduada con 100 ml de agua destilada. Luego de 24 horas el volumen leído en ml correspondió al índice de hinchamiento.

### *c) Fórmula estructural de las esmectitas.*

La composición estructural de las esmectitas informa sobre la distribución de iones en la celda. Es común encontrar en la bibliografía la composición estructural correspondiente a media celda unidad. El procedimiento de cálculo fue sugerido por Ross y Hendricks (1945), por Foster (1951) y posteriormente por Köster (1977), en base a análisis químico y sobre la hipótesis de una estructura ideal de esmectita, con carga catiónica de +22 de acuerdo con la relación aniónica  $O_{10}(OH)_2$  correspondiente a media celda unidad.

El cálculo de la fórmula estructural de las esmectitas fue seguido de acuerdo al método propuesto por Köster (1977) y teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

-La suma de las cargas de los aniones para media celda unidad es: -22 ( $12 O^= + 2 H^+$  ó  $10 O^= + 2 OH^-$ ).

-Los iones  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+/2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Ti^{4+}$  forman parte de la estructura.

-El número de cationes en posiciones tetraédricas es 4,00 y están ocupados por todos los  $Si^{4+}$  y parte de  $Al^{3+}$ , si fuera necesario.

-El número de cationes en posiciones octaédricas es de alrededor de 2,00 y están ocupados por  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+/2+}$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Ti^{4+}$ .

-El  $Mg^{2+}$  forma parte de la estructura ubicado en posición octaédrica y en posición interlamina.

-Los cationes  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  y  $K^+$  se ubican en posición interlamina y neutralizan la diferencia de cargas negativas originadas por los reemplazos isomórficos provenientes de la capa octaédrica y de la capa tetraédrica.

### *d) Difracción de rayos-X.*

El análisis por difracción por rayos-X (DRX) de las muestras se realizaron en un equipo Philips PW 1140/00 utilizando  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda = 0,15405$  nm) y filtro de Ni a 40 kV y 20 mA.

Las arcillas por su constitución laminar ó bidimensional, tienen alto grado de orientación preferencial, siendo necesario reconocer la reflexión basal 001 (Brown y Brindley, 1980) para su mejor caracterización. Esto requiere que la muestra esté orientada antes del análisis por DRX. Una forma sencilla de obtener la muestra orientada es depositando sobre un portamuestra de vidrio gotas de suspensión de arcilla

(generalmente en agua o en el medio que se encuentre) y esperar que se seque antes de ser llevada al equipo para la medida del espaciado. Esta técnica se utilizó para determinar la variación del espaciado  $d(001)$  de las esmectitas luego del tratamiento con las especies OH-Cr. En esta Tesis se realizaron los cálculos correspondientes para que el depósito de sólido fuera de  $6 \text{ mg/cm}^2$ , para evitar interferencias (Volzone, 1991) y poder hacer comparaciones semicuantitativas entre las muestras. Los espaciados de los Cr-PILCs se obtuvieron utilizando los mismos depósitos de los precursores (OH-Cr-esmectita) luego de calcinados a la temperatura y atmósfera deseada. Los barridos se realizaron en el rango de  $3 - 15^\circ(2\theta)$  a  $1/2^\circ(2\theta)/\text{min}$ .

Para el análisis de la composición de las esmectitas y de sus modificaciones con posterioridad al tratamiento con solución OH-Cr y al tratamiento térmico, el resto de las reflexiones fueron evaluadas, utilizando arreglos del polvo sobre depósitos al azar. Para ello se obtuvieron espectros de DRX en el rango de  $3 - 70^\circ(2\theta)$  a  $2^\circ(2\theta)/\text{min}$ .

#### *e) Análisis térmicos*

Los análisis térmicos diferenciales (ATD) y análisis termogravimétricos (ATG) fueron realizados en un equipo Netzsch STA409, utilizando  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  como referencia y con velocidad de calentamiento a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

#### *f) Análisis textural por adsorción-desorción de nitrógeno.*

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno fueron obtenidas a la temperatura de nitrógeno líquido en un equipo Micromeritics Accusorb. Las muestras fueron previamente desgasificadas a  $100^\circ\text{C}$  y  $10^{-3}$  torr.

La superficie específica BET fue calculada de la primera parte de la isoterma ( $P/P_0 < 0,3$ ).

El gráfico-t fue realizado llevando los valores de volumen líquido de nitrógeno adsorbido en función del espesor estadístico t, correspondiente a la isoterma de un sólido no poroso tomado como referencia (Lippens y De Boer, 1965). Para un sistema microporoso la extrapolación al eje de adsorción de la pendiente del gráfico-t a altas relaciones de presiones corresponde al volumen de microporos (Sing, 1970). La

pendiente de la parte lineal del gráfico-t a altas relaciones de presiones fue utilizada para calcular la superficie externa del sólido ( $S_{ext} = (\Delta V/\Delta t) \cdot 1000$ ). La pendiente, tomada del origen al punto de la monocapa ( $t=0,35$  nm), fue utilizada para calcular la superficie total. La superficie de microporos fue calculada como diferencia entre la superficie total menos la superficie externa.

*g) Medidas de acidez por adsorción de piridina.*

*\*Construcción de la celda.*

La celda para realizar la adsorción de piridina y posterior medición por IR fue construída en vidrio teniendo en cuenta los requisitos básicos dados por Parry (1963).

La muestra en forma de film fue colocada en un portamuestras, con posibilidad de desplazamiento, por medio de una cadenita de platino desde el sector de calentamiento al sector de medición, figura A.1.

El sector de calentamiento se encuentra separado del sector de medición. El calentamiento fue realizado utilizando cinta calefactora colocada en dicho sector de la celda. El control de la temperatura se realizó por medio de una termocupla ubicada en el interior de la celda, a la altura donde se encontraba la muestra.

La zona de medición en la celda, consta de un tubo de vidrio en forma horizontal en cuyos extremos se pegaron dos ventanas de  $F_2Ca$  para permitir la lectura por IR.



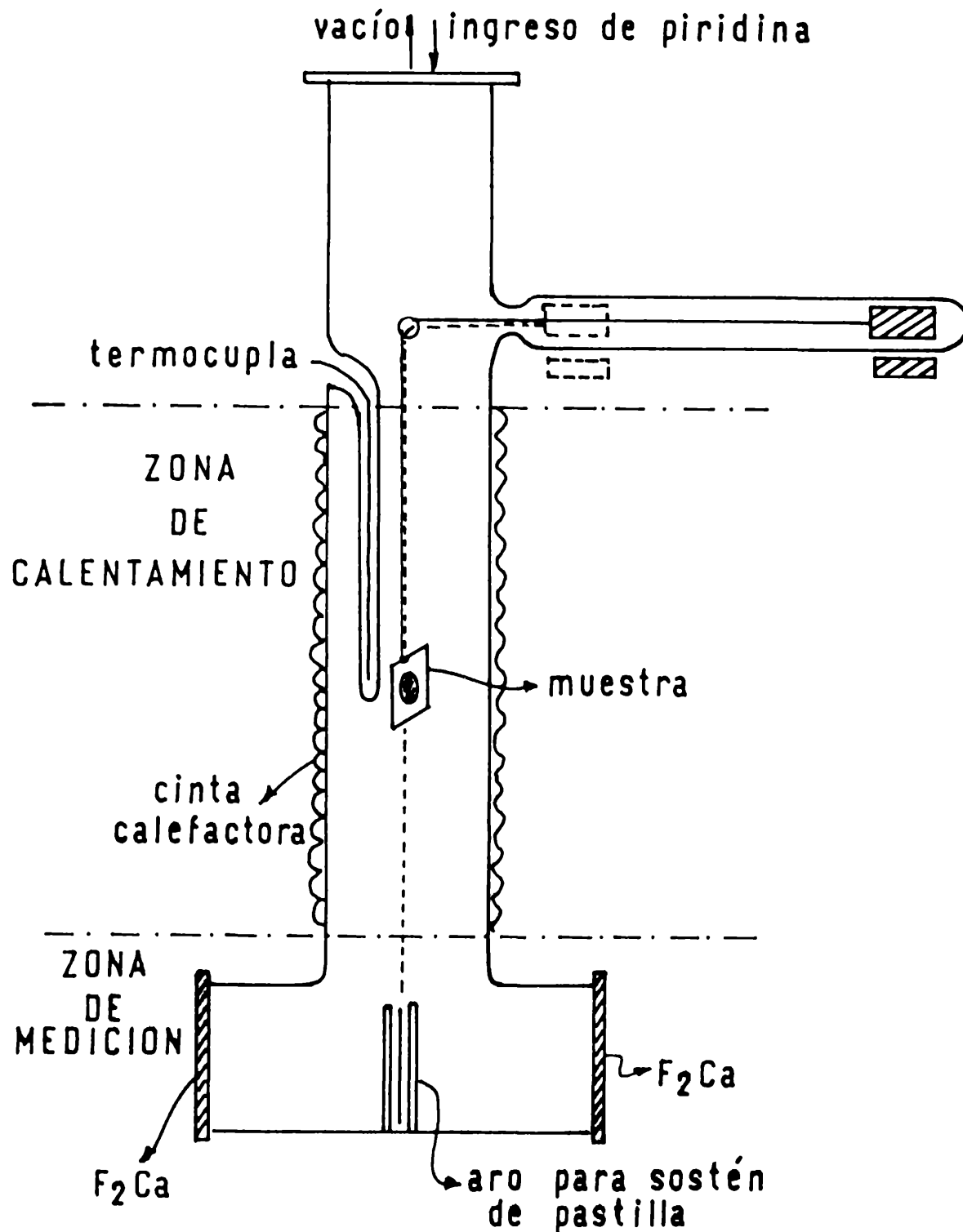


Figura A.1.: Celda para adsorción y medición de piridina en los Cr-PILCs.

*\*Preparación de la muestra para las determinaciones*

A partir de la muestra en polvo (OH-Cr-esmectita), con un pastillero de 13 mm de diámetro y prensadas con 10.000 kg/cm<sup>2</sup> se prepararon pastillas en forma de film. Cada pastilla cumplió con la relación de 20 mg/cm<sup>2</sup>. La preparación de las pastillas fue una etapa crítica en el ensayo de medición de acidez, ya que por sus características de film, eran muy frágiles y en muchos casos debieron desecharse porque se quebraban muy fácilmente.

### *\*Medición*

Previo a la adsorción de piridina las muestras fueron desgasificadas a  $10^{-5}$  torr a una temperatura determinada (150 °C, 350 °C ó 450 °C) durante una hora. La adsorción de piridina se realizó a 150 °C durante 30 min. Luego de la adsorción se realizó vacío para eliminar el exceso de piridina. Posteriormente, todo el sistema fue enfriado a temperatura ambiente, se cerraron las llaves correspondientes y la celda fue separada y transportada al lugar donde se encontraba el equipo de IR.

El barrido por IR se realizó a temperatura ambiente en el rango de  $1700\text{ cm}^{-1}$  -  $1400\text{ cm}^{-1}$  en un equipo Perkin Elmer 577.

El caracter ácido de las esmectitas pilareadas a una temperatura determinada (Cr-PILCs) fue analizado a través de la relación  $L/(B+L)$ , donde L es la intensidad de absorbancia de la banda a  $1450\text{ cm}^{-1}$  correspondiente acidez Lewis y B es la intensidad de absorbancia de la banda a  $1540\text{ cm}^{-1}$  correspondiente acidez Brönsted.

