

Síntesis y caracterización de arcillas expandidas por óxido de aluminio

*José Enrique Ochoa Carvajal y Alfredo Meyer Jaraba**

*Laboratorio de Espectroscopía Molecular y Atómica. Departamento de Química
Facultad Experimental de Ciencias, La Universidad del Zulia
Apartado 526, Maracaibo 4011-Venezuela*

Recibido: 18-07-97 Aceptado: 09-03-98

Resumen

Arcillas expandidas con pilares de óxido de aluminio entre sus láminas, fueron sintetizadas por intercambio de sus cationes naturales; este estudio complementa investigaciones realizadas recientemente, sobre estos nuevos catalizadores heterogéneos y adsorbentes, que son obtenidos a través intercambio catiónico, expansión y calcinación de arcillas del tipo esmectita. El Pilc-Al (Pillared Interlayered Clays-Aluminio) se obtuvo de dos arcillas; una venezolana de Tinaquillo Edo Cojedes (CIC = 76 meq/100 g, área sup.= 75 m²/g y d₀₀₁ = 9,94 Å) y de una Bentonita comercial (CIC = 71 meq/100 g, área sup.= 22 m²/g y d₀₀₁ = 12,27 Å), tratándolas con una solución polimérica de aluminio obtenida, de una solución de AlCl₃ 0,4 M a la cual se le agrega una solución de NaOH 0,4 M para obtener una relación molar OH/Al de 2,33. La intercalación del aluminio se logra por el intercambio de la arcilla en agua. Los sólidos obtenidos son secados y calcinados. Los Pilc-Al obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X, el área superficial específica y análisis químico por absorción atómica. Los resultados indicaron que se lograron obtener sólidos con 10 veces el valor del área original de las arcillas y valores hasta de 18,80 Å para el espaciamiento basal.

Palabras clave: Arcillas expandidas; catalizadores; óxido de aluminio; pilares.

Synthesis and characterization of clays expanded for aluminium oxide

Abstract

Pillared clays was synthesized by the direct exchange natural cation, the study of pillared clays with aluminum oxide between their sheets, complement investigations had been doing recently of this new heterogeneous catalysts and adsorbent which was obtained through the expansion and calcination of smectite clays. The Pilc-Al (Pillared Interlayered Clays-Aluminium) was obtained from Venezuelan clay which come from Tinaquillo, Edo. Cojedes (CEC = 76 meq/100 g, area = 75 m²/g, d₀₀₁ = 9.94 Å), the second is Bentonite clay (CEC = 71 meq/100 g, area = 22 m²/g, d₀₀₁ = 12.27 Å). The Polynuclear hydroxy-Al cations were prepared by partially neutralizing dilute solutions of aluminum chloride by NaOH 0.4 M for relation molar OH/Al 2.33. Cationic exchange of the aluminum with an aqueous suspension of the clays. The obtained Pilc-Al were characterized by the X-ray diffraction, the specific surface

* Autor para la correspondencia.

area measure and the chemical atomic absorption. The results demonstrated that the surface area was 10 times more than the initial area, with basal spacing upto 18.80 Å.

Key words: Aluminium oxide; catalysts; expanded clays; pillars.

Introducción

La creciente necesidad de crear nuevos procesos de refinación petrolera y de transformación de hidrocarburos, que involucren menos costos o mayor eficiencia, ha incrementado el interés en el estudio de nuevos materiales con posibles aplicaciones como catalizadores heterogéneos. El enorme éxito alcanzado en este campo por las zeolitas ha estimulado a los químicos inorgánicos a desarrollar formas sofisticadas para usar las arcillas como catalizadores. Es así como nace la síntesis de nuevos tamices moleculares mediante la expansión del espacio interlaminar de las arcillas. Estos nuevos sólidos son llamados, "Pillared Interlayered Clays" (PILC) o arcillas con pilares entre sus láminas. Estos pilares de óxidos metálicos mantienen las láminas de la arcilla separadas, exponiendo así parte de su superficie interna y aumentando considerablemente el área superficial del sólido. Las arcillas naturales, contienen cationes, tales como: magnesio, sodio, potasio.

Diferentes elementos han sido usados para formar los pilares de óxidos que aumentan la distancia entre las láminas de las arcillas: Al (1,2), Zr (3-6), Ti (7-9), Si (10), Cr (11,12), Fe (13-15), aluminio modificado AlP (16), AlZr (17) y AlSi (18). El aumento de estos estudios es una evidencia del interés por estos sólidos que se asemejan a la estructura bidimensional de una zeolita (19)

Occelli y Tindwa (20), han reportado que las arcillas pilareadas con cationes del tipo $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (Cation de Johansson) aumentan el espacio basal de 13 Å a 18 Å. El área superficial de tales arcillas expandidas está en el orden de 200-300 m²/g

De estas arcillas pilareadas el PILC-Al es el sólido más estudiado. En Venezuela se inició a fines de la década de los años 80,

una serie de estudios sobre estos sólidos microporosos, lográndose obtener sólidos de gran área superficial y elevada estabilidad térmica. Estas investigaciones fueron iniciadas por Machado y colaboradores (21), seguido de las de Meyer (22), quienes probaron los sólidos obtenidos como catalizadores ó componentes catalíticos en algunas reacciones de transformación de hidrocarburos, como la alquilación del tolueno.

En la presente investigación se prepararon y caracterizaron, arcillas pilareadas con óxido de aluminio (Pilc-Al) utilizando dos tipos de arcillas, una comercial del tipo bentonita, suministrada por la casa Fisher y otra proveniente de yacimientos venezolanos de Tinaquillo, estado Cojedes. La importancia de esta investigación radica en la obtención de este tipo de catalizadores con la arcilla venezolana, disminuyendo así los costos de obtención del sólido (Pilc-Al) a nivel industrial o como aplicación comercial.

Los objetivos que se cumplieron en esta investigación fueron los siguientes:

- La caracterización de los materiales de partida, mediante el análisis químico, la determinación del área superficial, capacidad de intercambio catiónico y determinación de la distancia basal.
- La obtención de las arcillas expandidas con óxido de aluminio, variando las siguientes condiciones experimentales:
 - El tiempo de envejecimiento de la solución para el intercambio catiónico; y
 - El tipo de arcilla.
- Caracterización de los sólidos sintetizados, mediante la determinación del área superficial, el desplazamiento de la banda d_{001} por difracción de rayos X, y el análisis químico por absorción atómica.

Materiales y Métodos

Se preparó la solución del catión de Johansson a partir de una solución de NaOH y una de AlCl₃ con una relación OH/Al de 2,33. La solución se dejó envejecer a tiempos variables (entre 7 y 355 días). Este complejo y su sobrenadante fueron caracterizados por Absorción Atómica (AA).

Método 1

La arcilla importada (bentonita de la casa Fisher) y la arcilla venezolana T1 (Tinaquillo- Edo. Cojedes), fueron dispersadas (1% p/p) en agua destilada y desionizada, por agitación prolongada de 3 horas con un agitador magnético. La adición del agente pilareante sobre la suspensión de la arcilla, se realizó gota a gota con agitación constante durante 4 horas, dejando que se efectuara completamente el intercambio de los cationes originales de las arcillas por el complejo agregado al sistema. Las arcillas intercaladas se filtraron por succión, se lavaron con agua destilada, se seco en corriente de aire a 40°C por una noche, secadas por una hora a 110°C y calcinadas a 400°C por 6 horas, a fin de convertir el complejo de aluminio intercalado entre las láminas de la arcilla en pilares de óxido de aluminio.

Método 2

Se agregaron las arcillas directamente en la solución del catión de Johansson (usando el doble del volumen que en las síntesis para el método 1), con agitación constante por 7 horas, y el resto de las condicio-

nes experimentales fueron similares a las del método anterior.

La caracterización de los sólidos (arcillas de partida, como las arcillas expandidas) comprendió:

- La determinación del espaciamiento basal mediante DRX;
- Análisis químico elemental de las arcillas de partida, de los sólidos pilareados por A.A; y
- Determinación del área superficial específica (m²/g) de los sólidos mediante la determinación de isotermas de fisiorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido y posterior aplicación de la ecuación BET(23).

Los análisis por DRX fueron realizados con un difractor Philips PW 1130, para la medición del área superficial se utilizó una microbalanza Cahn conectada a una línea de vacío. Se determinó la composición química mediante espectroscopía de absorción atómica a la llama.

Resultado y Discusión

Las principales características de las arcillas empleadas en esta investigación (bentonita y arcilla T1 procedente de Tinaquillo Edo. Cojedes), se presentan en la Tabla 1.

La CIC fue calculada por el método de Micro-Kjeldahl (M.K) y por absorción atómica (A.A) estos valores son reportados en la

Tabla 1
Características de las arcillas

Arcillas	CIC		Area (m ² /g) (1) arcilla calcinada	d ₀₀₁ (Å) (1) arcilla calcinada
	M.K (1)	A.A (2)		
Bentonita	71,46	78,65	22	12,27
T1	76,05	69,95	75	9,94

(1) Valores tomados de la referencia 25. (2) Valores tomados de la referencia 24.

Tabla 2
Condiciones Experimentales (Método 1)

Sólido	Arcilla	Tiempo de dispersión (h)	Tiempo de intercalación (h)	Tiempo de envejecimiento (d)
Pilc-Al-1	B	3	4	7
Pilc-Al-2	B	3	4	95
Pilc-Al-3	B	3	4	165
Pilc-Al-4	B	3	4	355
Pilc-Al-5	T1	3	4	7
Pilc-Al-6	T1	3	4	95
Pilc-Al-7	T1	3	4	165
Pilc-Al-8	T1	3	4	355

Tabla 3
Condiciones experimentales (Método 2)

Sólido	Arcilla	Tiempo de dispersión e intercalación (h)	Tiempo de envejecimiento (d)
Pilc-Al-9	B	7	7
Pilc-Al-10	T1	7	7

Tabla 1. La diferencia entre ambos métodos no es mayor de un 7%, los dos métodos son muy eficaces, pero para fines comparativos se tomó el método de Micro-Kjeldahl por ser el más reportado. La realización de la CIC por el método de A.A ofrece una ventaja adicional, que es la de identificar los cationes interlaminares presentes en cada sólido. El área superficial de la bentonita fue de 22 m²/g, generalmente para las montmorillonitas está en el orden de 80-90 m²/g, como es el caso de la T1 con valor de 75 m²/g, lo cual puede ser indicio de cierta microporosidad. En la síntesis, el parámetro experimental modificado fue el tiempo de envejecimiento de la solución a intercambiar (catión de Johansson) y el tipo de arcilla para ambos métodos, los tiempos y condiciones experimentales se presentan en la

Tabla 2 para el método 1 y en la Tabla 3 para el método 2.

En la Tabla 4, se puede observar la comparación de cada uno de los sólidos (BAL-) obtenidos con la bentonita (método 1), los resultados de área superficial específica y del espaciado interbasal dado por la banda d_{001} del difractograma de Rayos X obtenidos empleando fuente de Cu. Se logró incrementar el área superficial específica hasta 10 veces el valor inicial. También se incrementó la distancia d_{001} en valores en el orden de los 6 Å (de 12,27 hasta 18,80 Å). Similarmente en la Tabla 5, se presentan los mismos resultados, pero para los sólidos obtenidos con la arcilla T1 (TAL-) por el método 1.

Los resultados de los análisis de los sólidos obtenidos a partir de las dos arcillas

Tabla 4
Características de los sólidos obtenidos a partir de la bentonita

Sólido	Tiempo de envejecimiento (d)	d_{001} (Å)	Area Superficial (m^2/g)
BAI-1	6	18,80	215
BAI-2	95	18,00	185
BAI-3	165	18,30	191
BAI-4	355	18,01	188

Tabla 5
Características de los sólidos obtenidos a partir de arcilla venezolana T1

Sólido	Tiempo de envejecimiento (d)	d_{001} (Å)	Area Superficial (m^2/g)
TAl ₁	6	18,02	161
TAl ₂	95	17,69	160
TAl ₃	165	18,03	159
TAl ₄	355	18,10	164

Tabla 6
Características de los sólidos obtenidos por el Método 2

Sólido	Area (m^2/g)	d_{001} (Å)
BAI ₅	8	S.S
TAl ₅	62	S.S

S.S: Sin señal.

(bentonita y T1) por el método 2, son mostrados en la Tabla 6.

Realizada la revisión bibliográfica, las condiciones óptimas de la solución de aluminio o solución polimérica para la síntesis, es de un tiempo de envejecimiento mínimo de 6 días y una relación OH/Al de 2,33 donde el pH alcanza el valor óptimo de 4,6 favoreciendo la formación y estabilidad de las especies poliméricas, garantizando así, se asemejen al catión de Johansson más del 90%. Los resultados obtenidos al aumentar el tiempo de envejecimiento, tomando como patrón, el mínimo de 6 días, presentados en

la Tabla 4, no arrojaron diferencias notables en cuanto a la distancia interbasal y al área superficial, lo que indica que el tiempo de envejecimiento mayor a 6 días no influye apreciablemente en las características de los sólidos obtenidos. Lo que concuerda con lo reportado por Machado y colaboradores (21). Los resultados para los sólidos obtenidos a partir de la arcilla T1 (TAl-) se observan en la Tabla 5.

La composición química de las arcillas originales (bentonita y T1) y de dos de los sólidos obtenidos (PILC) llamados BAI-1 y TAl-1 respectivamente, se observan en la Tabla 7. Las arcillas expandidas poseen aluminio como Al_2O_3 , formando pilares del óxido intercalados entre las láminas de la arcilla. El descenso en los porcentajes de Na_2O , CaO , Fe_2O_3 y MgO se debe a la sustitución de los cationes intercambiables originales o naturales de las arcillas por el catión de Johansson (Aluminio).

Los resultados obtenidos demuestran la obtención de sólidos pilareados a partir de

Tabla 7
Composición química de los sólidos (Método 1) expresada en % p/p

Sólido	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Bent.	1,91	2,35	3,64	1,87	18,87	57,13
BAI ₁	1,58	0,46	2,54	1,09	24,26	52,54
T1.	0,07	0,46	18,40	3,75	14,18	49,55
TAl ₁	0,05	0,40	17,35	2,57	18,32	47,54

Tabla 8
Composición química de los sólidos (Método 2) expresada en % p/p

Sólido	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
BAI ₅	0,186	1,002	2,825	0,370	20,730	51,150
Bent.	1,910	2,356	3,648	1,872	18,875	57,131
TAl ₅	0,031	0,356	16,518	1,105	18,418	48,060
T1.	0,072	0,465	18,401	3,751	14,187	49,553

una arcilla importada (bentonita) y de una arcilla venezolana (T1). Obteniéndose en ambos casos aumentos en las áreas superficiales específicas y en el espaciamento basal de los sólidos tratados. Con estos logros se puede determinar que el proceso de pilarización mejora las propiedades de estos sólidos.

El mayor tiempo de envejecimiento del catión de Johansson, luego de un mínimo de 6 días no influye considerablemente en las características de los sólidos obtenidos.

Los sólidos obtenidos con la arcilla venezolana (T1), se diferencia de los sólidos de comparación (bentonita) principalmente por la naturaleza de la arcilla, el resto de las diferencias son pequeñas comparadas con los resultados obtenidos en síntesis con otros óxidos metálicos, como es el caso del cobalto.

Los resultados de la Tabla 8 (método 2), muestran que para BAI₅ en comparación con la bentonita se observa como disminuyen los iones magnesio, sodio y calcio, igualmente sucede con TAl₅ con respecto a T1, pero la no existencia de señal en el difractograma de rayos-X, para ambos (BAI₅ y

TAl₅), desecha la formación de los pilares de alumina o la no formación de los PILC (posiblemente deslaminación de la arcilla). Es posible que los cationes salgan del espacio interlaminar o d_{001} pero lo que es imposible por la poca expansión de la arcilla es la entrada del catión de Johansson. El aumento del porcentaje del aluminio se debe a la adsorción por parte de las arcillas a nivel superficial; esto explicaría la disminución del área superficial en los dos sólidos (BAI₅ y TAl₅).

Los resultados obtenidos en el presente estudio, reflejan que el mismo puede ser considerado como punto de partida para lograr sintetizar sólidos pilareados con arcillas venezolanas, con características similares ó mejores que sus antecesores.

Agradecimientos

Se agradece la colaboración prestada por: el personal del Instituto de Investigaciones Petroleras (Rayos X), Centro de Superficies y Catálisis de la Universidad del Zulia, a José Delgado, Ricardo Rincón de Propilven y a Lorenzo Rivero.

Referencias Bibliográficas

1. LAHAV. N, SHANI U., SHABTAI J. *Clays Clay Miner* 26:107-112, 1978.
2. JONES S., *Catalysis Today* 2:209-211, 1988.
3. MOCAYA R. *J of Catalysis* 153 (1):76-85, 1995.
4. FETTER G, HEREDIA G, VELAZQUEZ L.A., MAUBERT A.M., BOSH P. *Applied Catalysis A: General* 162 (1-2):41-45, 1997.
5. BURCH R., WARBURTON C. *J of Catalysis* 97:503-506, 1986.
6. BARTLEY G. *Catalysis Today* 2:233-237, 1988.
7. STERTE J. *Clays and Clay Miner* 34:658 - 660, 1986.
8. BERNIER A., ADMAIAI L., GRANGE P. *Applied Catalysis A: General* 77:269-275, 1991.
RAMOS GALVAN C.E., SANDOVAL-ROBLES G., CASTILLO-MARES A., DOMINGUEZ J.M. *Applied Catalysis A: General* 150 (1):37-52, 1997.
10. ENDO T., MORTLAND M. *Clays and Clay Miner* 28:105-111, 1980.
11. TZOU M., PINNAVAIA T. *Catalysis Today* 2:243-247, 1988.
12. PINNAVAIA T., TZOU M., LANDAU *J Am Chem Soc* 107:2783-2787, 1985.
13. YAMANAKA S., HATTORI M. *Catalysis Today* (2), 261, 1988.
14. WARBURTON C.I. *Catalysis Today* (2): 271-275, 1988.
15. CHONDARY B.M., KANTOM M.L., SATESH M., RAO K.K., SANTHI P.L. *Applied Catalysis A: General* 149 (1):157-264, 1997.
16. YAN F.S., AN-NAN K., GRANGE P. *Applied Catalysis A: General* 67:93-99, 1990.
17. OCELLI M.L., FINSETH D.H. *J of Catalysis* 99:316-321, 1986.
18. FETTER G., TICHIRT D., DE MEMORAL L.C., FIGUEROA F. *Applied Catalysis A: General* 126 (1):165-176, 1995.
19. CORMA A. *Chemical Review* 97 (6): 2373-2419, 1997.
20. OCCELLI M. L., TINDWA R. M. *Clays Clay Miner* 31:22 - 26, 1983.
21. MACHADO F.J., ROSA-BRUSSIN M., FIUME G., GUEVARA A.M. *Revista de la Sociedad Venezolana de Catálisis* 1: B6-1 - B10, 1987.
22. MEYER A. Síntesis, caracterización y aplicaciones de tamices moleculares obtenidos a partir de arcillas. (Tesis Doctoral), Universidad Central de Venezuela, Caracas (Venezuela), pp. 168, 1990.
23. BRUNAUER S., EMMETT P., TELLER E. *J Amer Chem Soc* 2:309-310, 1938.
24. GEDLER, O. Síntesis y caracterización de arcillas expandidas con pilares de óxido de cobalto. (Trabajo Especial de Grado), La Universidad del Zulia, Maracaibo (Venezuela), pp. 88, 1995.
25. HUERTA L. Síntesis y caracterización de arcillas expandidas con pilares de óxido de hierro. (Trabajo Especial de Grado), La Universidad del Zulia, Maracaibo (Venezuela), pp. 97, 1994.