

Síntesis y caracterización de una arcilla esmectita expandida con óxido de hierro

Alfredo Meyer*, Lenín Huerta y Carlos De La Cruz

Laboratorio de Espectroscopia Molecular y Atómica, Departamento de Química
Facultad Experimental de Ciencias, La Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela

Recibido: 07-07-94 Aceptada: 12-09-94

Resumen

Este trabajo describe la síntesis y caracterización de una arcilla del tipo bentonita (del grupo de las esmectitas) expandida con pilares de Óxido de hierro (PILC-Fe), utilizando como complejo intercalante el $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ (en su forma catiónica). Se estudió el efecto de algunas variables de la preparación (temperatura de intercalación, concentración del complejo, presencia o no de un agente floculante y temperatura de calcinación) en las características de los PILC-Fe resultantes. La caracterización abarcó la determinación del área superficial específica de los sólidos obtenidos, y el estudio mediante Difracción de Rayos X de su estructura. Los resultados indicaron que se lograron obtener sólidos de apreciable área superficial (desde 50 hasta 269 m^2/gr) y con una estructura predominantemente ordenada que posee un espacio interlaminar entre 13,04 y 17,09 Å.

Palabras claves: Arcilla; bentonita; expandida; hierro; pilares.

Synthesis and characterization of a smectite clay expanded with iron oxide

Abstract

This work describes the synthesis and characterization of a bentonite clay (of the smectite group) expanded with iron-oxide pillars, using $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$ (in its cationic form) as the intercalation complex. The effect of some preparation parameters (intercalation temperature, concentration of complex, presence or not of a flocculation agent and calcination temperature) on the characteristics of the PILC-Fe was investigated. The characterization included the determination of the specific surface area of the obtained solids, and their structures by X-ray diffractometry. The results indicate that the solids have appreciable surface area (from 50 to 269 m^2/gr) and well defined structures with interlayers spacing between 13.04 and 17.09 Å.

Key words: Bentonite; clay; expanded; iron; pillared.

Introducción

La síntesis y caracterización de arcillas expandidas con óxidos de metales como Al, Fe y Co, mejor conocidas como PILC (Pillarred InterLayers Clays), ha sido objeto de

varias investigaciones en Venezuela (1,2). Los resultados de las síntesis han producido sólidos microporosos con estructuras laminadas, y deslaminadas o carentes de un ordenamiento que produzca un espectro

* Autor para la correspondencia: Apartado postal 526, Maracaibo, Zulia 4011, Venezuela.

de Difracción de Rayos X (DRX) con bandas identificables.

La aplicación de estos nuevos materiales obtenidos a base de arcillas expandibles (grupo de las esmectitas) ha sido fundamentalmente como catalizadores heterogéneos, en la conversión del gas de síntesis a hidrocarburos (Síntesis Fischer-Tropsch) para los sólidos obtenidos mediante la expansión con óxido de hierro y cobalto; y como catalizadores en el craqueo de terbutilbenceno y en la alquilación de tolueno para aquellos obtenidos por la expansión de la arcilla con óxido de aluminio.

En el presente trabajo se sintetizó y caracterizó una bentonita expandida con pilares de óxido de hierro (PILC-Fe).

Materiales y Métodos

Primeramente se obtuvo el complejo de hierro $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$, siguiendo el procedimiento descrito por Yamanaka *et al* (3). Este complejo fue caracterizado por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y análisis químico del hierro por Absorción Atómica (AA).

La arcilla (Bentonita de la casa Fisher, con tamaño de partícula del orden de los 2 μm) se dispersó (1 % p/p) en agua destilada durante 30 minutos y luego se agregó lentamente la solución que contenía el complejo catiónico de hierro en una cantidad igual a la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) de la arcilla o multiples enteros de ésta. Se agitó por 3 horas aproximadamente, dejando que se efectuara completamente el intercambio de los cationes originales de la arcilla por el complejo agregado al sistema. Se usaron temperaturas de 25 y 35°C en el intercambio. La arcilla intercalada se filtró por succión, se lavó con agua destilada, se secó en corriente de aire a 40°C por una noche y finalmente se calentó desde temperatura ambiente hasta 450°C a una rata de 7°C/min, y se dejó a esta tempera-

tura durante 6 horas a fin de convertir el complejo de hierro intercalado entre las láminas de la arcilla en pilares de óxido de hierro. En varios de los experimentos realizados se utilizó un agente floculante (NaCl) a fin de lograr una rápida sedimentación de la arcilla y disminuir así el tiempo de filtrado. Se estudió igualmente el efecto de la temperatura de calcinación en el área superficial del sólido obtenido.

La caracterización de la arcilla expandida comprendió: la determinación del grado de ordenamiento laminar de la estructura mediante DRX, y del área superficial específica (m^2/gr) de los sólidos mediante la determinación de isotermas de fisisorción de nitrógeno a la temperatura de nitrógeno líquido y posterior aplicación de la ecuación BET (4).

Los análisis por DRX fueron realizados con un difractómetro 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 de la arcilla inicial y de una muestra de PILC-Fe mediante espectroscopía de absorción atómica a la llama. La caracterización espectroscópica del complejo se realizó en un espectrómetro FTIR Perkin Elmer modelo 1725-X, con detector criogénico de mercurio-cadmio-celuro (MCT), a una resolución de 4 cm^{-1} . Para ello se utilizó un accesorio de reflectancia difusa Perkin Elmer.

Resultados y Discusión

La arcilla utilizada presentó una CIC, determinada por el método micro-Kjeldahl (5), de 71,5 miliequivalentes/100 gr de arcilla y un área superficial específica de 23 m^2/gr .

El complejo sintetizado, $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$, de color rojo ladrillo, presentó un contenido de hierro total de 27,04 % p/p (teórico 27,95 % p/p). El espectro infrarrojo del complejo mostró

Tabla 1
Condiciones de las síntesis y propiedades de los sólidos obtenidos

Sólido	Temperatura de Intercalación	Concentración del Complejo	NaCl (% p/v)	Area (m ² /gr)	d ₀₀₁ (Å)
PILC-1	35	5.CIC	-	127	13,50
PILC-2	25	5.CIC	-	153	17,09
PILC-3	25	2.CIC	-	123	14,14
PILC-4	25	1.CIC	0,25	136	15,42
PILC-5	25	1.CIC	1,00	68	14,34
PILC-6	25	1.CIC	2,00	50	12,21
Bentonita (a)	-	-	-	23	12,27
Bentonita (b)	-	-	-	34	-

(a) = calcinada a 450°C por 6 horas

(b) = dispersada en agua por 4 h, secada a 40°C por una noche y calcinada a 450°C.

las siguientes bandas: 3380 (fuerte y ancha), 2930 (débil), 2880 (débil), 1580 (fuerte y ancha), 1440 (fuerte), 1380 (muy fuerte), 1340 (hombro), 1070 (mediana), 1040 (mediana), 660 (débil) y 620 (débil) cm⁻¹. Este espectro puede ser asignado si utilizamos los espectros infrarrojos de [(CH₃)₃Pb(OCOCH₃)] y [Pb(OCOCH₃)₄] como modelos vibracionales (6). De esta manera, las asignaciones son: νOH, ν^{as}CH, ν^sCH, ν^{as}COO + δOH, ν^sCOO, δ^sCH₃, δ^{as}CH₃, τ^{as}CH₃, τ^sCH₃, δSCOO, y ωCOO respectivamente. El contenido de hierro, y las bandas infrarrojas de los grupos funcionales señalan que el complejo sintetizado poseía una alta pureza.

La Tabla 1 muestra las condiciones experimentales de las síntesis efectuadas para los diferentes PILC-Fe calcinados a 450°C, los resultados de área superficial específica y del espaciamiento interbasal dado por la banda d₀₀₁ del difractograma de Rayos X obtenido empleando fuente de Co. Previamente se hicieron análisis por DRX utilizando un equipo con fuente de Cu; estos análisis produjeron difractogramas que mostraban la ausencia de bandas d₀₀₁ representativas de las arcillas esmectitas, lo cual sugería la obtención de un sólido sin orden laminar (predominio de ordenamien-

to cara-borde y borde-borde de las láminas de arcilla). Estos resultados se desecharon al obtenerse, para la misma muestra, difractogramas bien definidos al usar fuente de Co. El hierro presente en los sólidos obtenidos interfirió negativamente con la fuente de Cu y ocasionó el ocultamiento de las bandas características de las esmectitas (ver Figura 1).

En la Tabla 1 se observa, al comparar la bentonita con los sólidos obtenidos, que se logró incrementar el área superficial específica hasta 6 veces el valor inicial. También se logró aumentar la distancia d₀₀₁ en valores del orden de los 3 Å (15,42 - 12,27 Å), lo cual significa, al restar el grosor de la lámina de arcilla (9,6 Å) del espaciamiento interbasal (15,42 Å), que el nuevo sólido dispone de poros de diámetro del orden de los 6 Å, para el caso del PILC-4, en comparación con 2,7 Å de la arcilla original. Se puede apreciar como al aumentar la temperatura de intercambio disminuye el área superficial, posiblemente debido a la hidrólisis parcial del complejo, haciéndolo mas pequeño (7). Se observa al comparar el PILC-2 y PILC-3 que el incremento de 2,5 veces la cantidad del complejo de hierro agregado no produjo un efecto proporcional en el área superficial. Esto indica que las

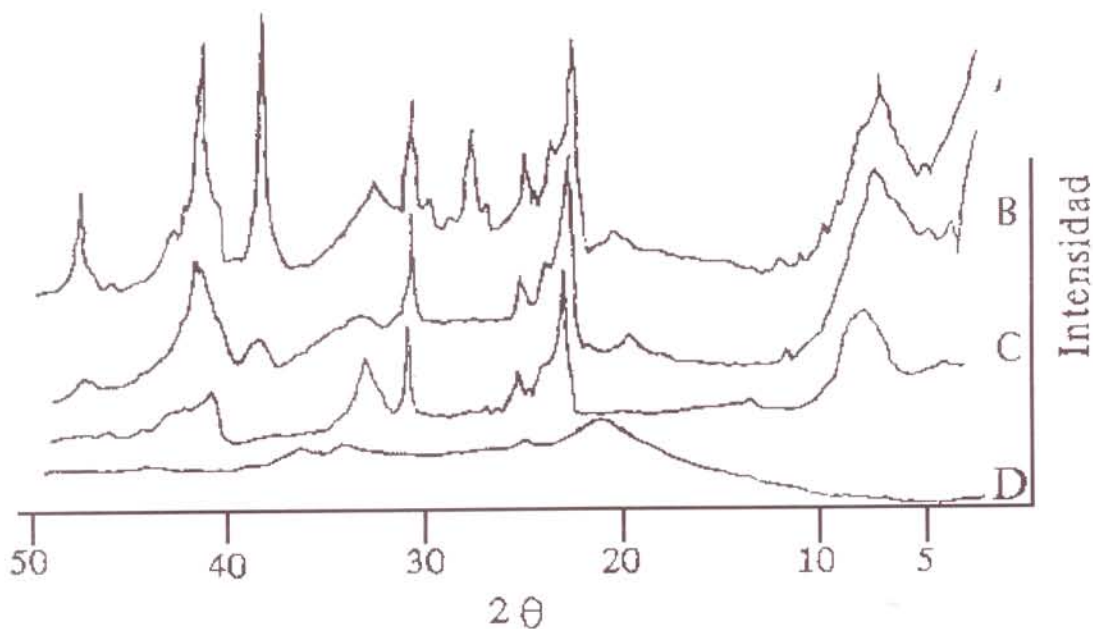


Figura 1. Difractogramas de Rayos X. A = PILC-5; B = PILC-3; C = Bentonita (a); D = PILC-3. A, B y C tomados con fuente de Co; D tomada con fuente de Cu.

posibilidades de expansión del área están limitadas fundamentalmente por la CIC de la arcilla original, por lo que se decidió trabajar con la menor concentración de complejo.

La adición del agente floculante (NaCl) a la solución que contenía la arcilla intercalada disminuyó significativamente el tiempo necesario para filtrar y produjo sólidos con menor área superficial, y mayor ordenamiento cristalino. Esto puede observarse en la mayor resolución de bandas observadas en el difractograma correspondiente a PILC-5 en relación al difractograma del PILC-3 (Figura 1). Este hecho indica que el NaCl favoreció la asociación cara-cara entre las láminas de la arcilla, las cuales son las causantes de ambos efectos. Los diferentes tipos de asociaciones posibles entre las partículas de arcilla han sido analizadas en detalle por Van Olphen (8). En cuanto a estos PILC obtenidos con agente floculante, se observa, como posiblemente a concentra-

ciones altas, el Na^+ compete con el complejo catiónico, desplazándolo; esto está sugerido por la disminución del área y del espaciamiento interbasal.

Comparando la bentonita (a) con la bentonita (b), se puede observar que el excesivo tiempo de dispersión produjo la deslaminación del producto final, evidenciándose por el aumento del área y la desaparición de la banda d_{001} característica. La deslaminación fue atribuida por Pinnavaia (9) para los PILC-Al, a asociaciones cara-borde y borde-borde de las láminas de arcilla (estructuras semejante a una "castillo de naipes").

La Tabla 2 muestra la composición química de la arcilla original y del sólido denominado PILC-3. La arcilla expandida posee ahora hierro, expresado como Fe_2O_3 , en forma de pilares del óxido intercalado entre las láminas de silicoaluminatos. El descenso observado en los porcentajes de

Tabla 2
Composición química (% p/p) de la arcilla original y del PILC-3

Oxido	Bentonita	PILC-Fe
SiO ₂	56,29	39,04
Fe ₂ O ₃	3,42	17,51
Al ₂ O ₃	21,78	13,04
CaO	1,03	0,20
MgO	2,37	1,58
Na ₂ O	2,70	0,32
K ₂ O	0,37	0,22

CaO, MgO, Na₂O, y K₂O se debe principalmente a la sustitución de los cationes intercambiables originales de la arcilla por el complejo de hierro. La diferencia de 100 % de la suma total de los porcentajes dados corresponde probablemente al agua presente en los sólidos. Los cálculos hechos en base a esta composición indican que se intercaló aproximadamente el 38 % p/p del hierro presente en la solución del complejo.

La Tabla 3 muestra el efecto de la temperatura de calcinación en el área superficial específica del sólido denominado PILC-1. El incremento de la temperatura de calcinación produjo un parcial colapsamiento en los pilares de óxido de hierro que se refleja en la disminución del área superficial.

Los resultados obtenidos en este trabajo demuestran que la adición de NaCl en el proceso de síntesis de las arcillas expandidas con pilares de óxido de hierro además de facilitar la síntesis misma, produjo sólidos con mayor cristalinidad que los obtenidos sin la presencia de agente floculante.

Los valores de área superficial, tamaño de poro y cristalinidad de estos sólidos son de importancia determinante en la selecti-

Tabla 3
Efecto de la temperatura de calcinación en el sólido PILC-1

Temperatura (°C)	d ₀₀₁ (Å)	Area (m ² /gr)
250	16,54	269
360	16,54	227
450	13,50	127

vidad que puedan presentar como catalizadores en la Síntesis Fischer-Tropsch.

Agradecimientos

Se agradece la colaboración prestada por: María Singh del Instituto de Investigaciones Petroleras; el personal del Centro de Superficies y Catálisis de la Universidad del Zulia, Elías Yabrudy de Schlumberger - Dowell, el apoyo económico proporcionado por el Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de La Universidad del Zulia (Proyecto 986-91), y al CONICIT por el financiamiento (F-113) que permitió comprar el Espectrómetro FT-IR, y por la subvención otorgada (solicitud n° T-9.770.066-165-93) la cual financió parcialmente nuestro trabajo.

Referencias Bibliográficas

1. ROSA-BRUSSIN M., MEYER A., MACHADO F., OVALLES C., PELUZO E., LEÓN V., DE JESÚS J.: Conversión de gas de síntesis a hidrocarburos. Estudio comparativo entre catalizadores de cobalto en arcillas (PILC) y alúmina. Vol. II, p. 388-397, *XII Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Rio de Janeiro, Brasil, 1990.
2. ROSA-BRUSSIN M., MEYER A., MACHADO F.: Obtención, caracterización y aplicaciones de tamices moleculares obtenidos a

- partir de esmectita. Vol. II, p. 1011-1014, XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Segovia, España, 1992.
3. YAMANAKA S., DOI T., SAKO S., HATTORI M.: High surface area solids obtained by intercalation of iron oxide pillars in montmorillonite. *Mat Res Bull* 19:161-168, 1984.
 4. BRUNAUER S., EMMETT P., TELLER E.: Adsorption of gases in multimolecular layers. *J Amer Chem Soc* 60:309-319, 1938.
 5. DINAUER R.C. (eds.): *Methods of Soil Analysis*. American Society of Agronomy, USA, 1965, pp. 897-902.
 6. OKAWARA R., SATO H.: Infrared absorption spectra of trimethyl lead carboxylates: planar structure of $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$. *J Inorg Nucl Chem* 16:204-207, 1961.
 7. YAMANAKA S., HATTORI H.: Iron oxide pillared clay. *Catalysis Today* 2(2-3):261-269, 1988.
 8. VAN OLPHEN H.: *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*. 2a Ed. John Wiley & Sons, USA, 1977, pp. 92.
 9. PINNAVAIA T.J., TZOU M.S., LANDAU S.D., RAYTHATHA R.H.: On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polioxo cations of aluminium. *J Mol Cat* 27:195-212, 1984.