

## Synthesis and characterization of surfactant modified MgO-pillared clays impregnated with Cu, Fe and Cu-Fe for H<sub>2</sub>S removal

Gabriela Carruyo<sup>1</sup>, Eduardo González<sup>1</sup>, Miguel Angel Ramos<sup>2</sup>,  
Reinaldo Atencio<sup>2</sup>, Tereza Badosz<sup>3</sup>, Mykola Seredych<sup>3</sup>, Alexander Moronta<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Superficies y Catálisis "Prof. Eduardo Choren" (INSUC), Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela. Telf.: +58-416-5664196.

Fax: +58-261-4128791. ajmoronta@gmail.com

<sup>2</sup>Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT). Km 14 vía La Cañada de Urdaneta, Estado Zulia, Venezuela.

<sup>3</sup>Department of Chemistry, The City College of The City of New York, 138th Street, Convent Avenue, New York, NY 10031, United States.

### Abstract

The aim of this study was to modify a synthetic clay with MgO and a non-ionic surfactant (Igepal CA-720), impregnated with Cu or Fe to evaluate the H<sub>2</sub>S removal. The Cu and Fe content was: 1.0; 8.0 and 15wt.%, bimetallic Cu-Fe solids were also prepared. The obtained materials were characterized by N<sub>2</sub> adsorption, X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), temperature programmed reduction (TPR) and thermogravimetric analysis (TGA). An increase of surface area, pore volume and mesoporosity was observed after clay modification with surfactant and MgO. The modified clay impregnated with Cu showed, by XRD, CuO phases which were confirmed by TPR profiles. The highest H<sub>2</sub>S removal was obtained for clay sample containing 15% of Cu. It was established that the surface reaction occurred over metallic sites while the porous structure of the material was kept intact after reaction.

**Keywords:** H<sub>2</sub>S removal, pillared impregnated clays, template method.

## Síntesis y caracterización de arcillas pilareadas con MgO modificadas con surfactante impregnadas con Cu, Fe y Cu-Fe para la remoción de H<sub>2</sub>S

### Resumen

El objetivo de este trabajo fue modificar una arcilla sintética con MgO y un surfactante no iónico (Igepal CA-720), impregnada con Cu o Fe para evaluarlas en la remoción de H<sub>2</sub>S. El contenido de Cu o Fe fue de: 1,0; 8,0 y 15,0% en peso y también se prepararon sólidos bimetálicos de Cu-Fe. Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante adsorción de N<sub>2</sub>, difracción de rayos X (XRD), fluorescencia de rayos X (XRF), reducción a temperatura programada (TPR) y análisis termogravimétrico (TGA). Se observó un aumento en el área superficial, volumen de poro y mesoporosidad de la arcilla luego de la modificación con surfactante y MgO. Las arcillas modificadas impregnadas con Cu mostraron, por XRD, fases de CuO las cuales fueron confirmadas en los perfiles de TPR. La mayor capacidad de remoción de H<sub>2</sub>S fue obtenida en la muestra que contenía 15% de Cu. Se estableció que la reacción superficial ocurre sobre los sitios metálicos, mientras que la estructura porosa del material permanece intacta después de la reacción.

**Palabras clave:** arcillas pilareadas impregnadas, método de plantilla, remoción de H<sub>2</sub>S.

## Introducción

El gas natural usualmente contiene sulfuro de hidrógeno, el cual es muy contaminante y debe ser eliminado antes de cualquier utilización. La operación de remoción de azufre del gas natural es conocida como endulzamiento y es una etapa muy importante en el procesamiento del gas natural. La atmósfera sería seriamente afectada si se quema el gas natural que contenga altos contenidos de  $H_2S$ ; el motor de un vehículo que funcione con gas natural sería corroído si el combustible contiene aun bajos contenidos de  $H_2S$ ; el catalizador sería envenenado en la transformación química del gas natural si el  $H_2S$  no es eliminado completamente.

Los métodos de endulzamiento usados para eliminar bajos contenidos de  $H_2S$  incluyen adsorción química sobre óxido férrico [1] u oxidación de  $H_2S$  con aire [2].

A finales de los años 70, en la búsqueda de materiales con tamaños de poro más grande que el de las zeolitas, se desarrolló una clase de materiales porosos basados en arcillas pilareadas (PILCs, por sus siglas en inglés) a partir de arcillas expandibles, tales como las esmectitas, las cuales son estables térmicamente [3-5]. Cuando la arcilla se dispersa en agua, sus láminas se hinchan debido a la hidratación de los cationes de compensación. Por lo tanto, se puede intercalar por intercambio iónico una solución acuosa que contenga poli-cationes inorgánicos en la región inter-laminar. Durante el calentamiento por encima de los 400 °C, los policationes intercalados son convertidos en pilares de óxido que mantienen permanentemente expandida la región inter-laminar. Naturalmente, la estructura porosa del PILC obtenido depende fuertemente del tipo de policación utilizado [6, 7]. En la preparación de estos sólidos se usa ampliamente una solución contentiva del policación  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$  (conocido como catión de Keggin y abreviado como iones  $Al_{13}$ ) como agente pilareante de arcillas (PILCs-Al).

En años recientes, la síntesis de templatados de tamices moleculares porosos de sílice o aluminosilicatos, primero reportada en 1992 por científicos de la Mobil [8, 9] ha estimulado un gran interés en investigación. En este enfoque novedoso, el uso de surfactantes (sales de amonio cuater-

narias) en solución acuosa, forman micelas que se orientan en una estructura bien definida. La fuente de sílice adicionada es condensada alrededor de las micelas, formando matrices de sílice embebidas con los agentes orientadores de estructura. Los agentes orientadores o plantillas son eliminados normalmente por calcinación para crear una red continua de poros que simula el tamaño y la forma del orientador. Las ventajas de este procedimiento son que el volumen de poros es controlado por el volumen de la fracción del orientador constituyente y que el tamaño de poro es controlado por el tamaño de la micela del surfactante. Usando el método de orientadores de estructura, se pueden obtener sólidos con una estructura mesoporosa uniforme y un volumen de poro grande.

Se pueden incorporar otros óxidos metálicos ( $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $K_2O$ , etc) en la región inter-laminar de las arcillas en una forma similar a la que se ha reportado en la síntesis de arcillas pilareadas, pero usando el método de agentes orientadores para obtener sólidos con propiedades superficiales superiores. Sin embargo, los estudios de adsorción de gases sobre PILCs son muy escasos [10]. Recientemente, las investigaciones apuntan hacia esa dirección, siendo una de ellas la impregnación con cationes metálicos que introducen propiedades ácidas y de óxido-reducción a la superficie de la arcilla.

El objetivo de este trabajo fue modificar una arcilla sintética, pilareada con óxido de magnesio y un surfactante no-iónico impregnada con cobre, hierro y cobre-hierro para ser utilizadas en la remoción de sulfuro de hidrógeno.

## Parte experimental

### Síntesis de los materiales

Se prepararon sólidos mesoporosos a partir de una arcilla sintética TS-3 (arcilla trioctaédrica rica en Mg), obtenida de la empresa CO-OP Chemical Co (Japón). Se dispersaron 2,5 g de arcilla en 70 mL de agua de-ionizada. La suspensión fue agitada por 1 h. Se adicionaron 5 g de surfactante (Igepal CA-720, Aldrich). La agitación se extendió por 2 h adicionales. A la mezcla se le adicionaron, gota a gota, 2,5 mL de una solución 2,5 M de acetato de magnesio tetrahidra-

tado [Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Baker] y la agitación se mantuvo por 2 h. Luego la suspensión fue transferida a un reactor (Autoclave) y se mantuvo a 100 °C por dos días en constante agitación. El precipitado se recuperó por centrifugación y se lavó tres veces con agua de-ionizada. El sólido colectado fue secado a 110 °C toda la noche y luego se calcinó a 500 °C por dos días. El sólido obtenido de la arcilla modificada con MgO y surfactante (TS3M) fue impregnado con hierro o cobre utilizando el método a húmeda incipiente con sales de nitrato férrico (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, 99,4% pureza, Fisher) o sulfato cúprico (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, 99 % pureza, Riedel De Haëng). El contenido de Cu o Fe fue de 1,0%, 8,0% y 15,0% en peso y también se prepararon sólidos bimetálicos (Cu-Fe) con contenidos de 5,0% y 10,0% de cada metal. Los soportes impregnados con Cu, Fe y Cu-Fe fueron calcinados a 500 °C por 4 h. La nomenclatura empleada para estas muestras fue: 1FeTS3M, 8FeTS3M, 15FeTS3M, 1CuTS3M, 8CuTS3M, 15CuTS3M, 5Fe10CuTS3M, 10Fe5CuTS3M. Para efectos de comparación, la arcilla de partida (TS3) fue impregnada con 8%Fe o 8%Cu, muestras designadas como 8FeTS3 y 8 CuTS3.

### Caracterización de los sólidos

La composición química fue determinada semicuantitativamente por fluorescencia de rayos X, utilizando un espectrómetro Shimadzu EDX-700 HS operando a 50kV y 30 mA, mediante el método de polvo.

El área superficial y la porosidad de los sólidos fueron determinadas en un porosímetro Micromeritics ASAP 2010. Para la evaluación del área superficial, volumen de poro y volumen de microporo, distribución y tamaño de poro se aplicaron los métodos de BET, t-plot y la Teoría de Densidad Funcional (DFT).

Se identificaron los óxidos metálicos por reducción a temperatura programada (TPR). Antes de realizar la reducción la muestra fue secada a 120 °C por 2 h en flujo de nitrógeno. La mezcla utilizada para la reducción fue de 5% H<sub>2</sub>/Ar (30 mL/min). La temperatura del reactor fue incrementada en razón de 10°/min desde 25 hasta 750 °C.

La estructura cristalina de los materiales fue estudiada por difracción de rayos X en un di-

fractómetro D8 Focus Bruker con detector LynxEye y radiación Cu-Kα (λ = 1,5406 Å). La corrida se realizó a un ángulo de 2θ desde 2° hasta 70°. La identificación de las especies metálicas en la muestra se realizó por medio de un análisis cualitativo por búsqueda y comparación entre el difractograma experimental y las fases incluidas en la base de datos del *International Center for Diffraction Data* (ICDD).

Las curvas de pérdida de peso de los sólidos antes y después de la reacción con H<sub>2</sub>S fueron obtenidas en un equipo de análisis térmico de TA instrument modelo SDT 2960. Para esto se pesaron entre 20 y 25 mg de muestra y se calentaron desde 20 hasta 1000 °C utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min en flujo de nitrógeno (100 mL/min).

### Remoción de H<sub>2</sub>S

Se empacaron 1,5 mL de sólido en una columna y se pre-humidificaron con aire (80% humedad relativa, 25 °C) durante 120 min. Se utilizó una mezcla de H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> (1000 ppm). Luego, pasó a través de la columna aire húmedo y una mezcla de H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> conteniendo 0,1% (1000 ppm) de H<sub>2</sub>S a un flujo total de 0,5 L/min. La prueba fue detenida a una concentración de ruptura de 100 ppm. La concentración de H<sub>2</sub>S fue monitoreada usando un sensor Interscan LD-17. Las capacidades de remoción de cada muestra (X/M), basada en mg de H<sub>2</sub>S por gramo de sólido, fueron calculadas por integración de las áreas bajo las curvas de rompimiento, y la concentración de H<sub>2</sub>S en el gas de entrada, la velocidad de flujo, tiempo de ruptura y masa del sólido, usando la siguiente ecuación:

$$\frac{X}{M} = \frac{QMW}{WV_M} \left( C_0 T_S - \int_0^{T_S} C(t) dt \right) \quad (1)$$

donde:  $Q$  es la tasa de flujo de entrada o caudal (m<sup>3</sup>/s),  $W$  es el peso del material en g,  $MW$  es el peso molecular del H<sub>2</sub>S (34,06 g/mmol),  $V_M$  es el volumen molar del gas el cual está estipulado en 22,4 mL/mmol,  $C_0$  es la concentración inicial de H<sub>2</sub>S en ppm,  $C_{(t)}$  es la concentración del gas en la salida (área bajo la curva) y  $T_S$  es el tiempo de saturación.

## Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presenta la composición química, determinada semicuantitativamente por XRF, de la arcilla de partida así como también las muestras modificadas e impregnadas con Fe, Cu y Cu-Fe. Se aprecia que el soporte (TS3) contiene principalmente sílice y magnesio. Una vez modificado el soporte (TS3M), se observa un incremento del contenido de Mg con respecto a la arcilla de partida debido a la incorporación de MgO vía surfactante. La presencia de azufre en las muestras impregnadas con Cu es debida a que la sal precursora utilizada fue  $\text{CuSO}_4$ . También se observa que los porcentajes de metal incorporado varían ligeramente al compararlos con los valores nominales, sin embargo se encuentran dentro del error experimental y se toman los valores nominales para identificar las muestras.

En la Tabla 2 se presentan los valores de área superficial, volumen total de poro y volumen de microporo de la arcilla sintética, modificada e impregnada. Se puede apreciar que la arcilla de partida presenta un área superficial de  $433 \text{ m}^2/\text{g}$ , mientras que la arcilla modificada con MgO/surfactante reporta un área de  $516 \text{ m}^2/\text{g}$ , lo cual representa un incremento de 16%. Esta observación es debida a que durante la modifica-

ción se originan alteraciones en el modelo de apilamiento de las láminas de las arcillas de partida, que explica los cambios en el área superficial y en el volumen total de poro [11]. La incorporación de Cu o Fe, vía impregnación, causa una disminución del área superficial y volumen de poro, la cual es más significativa a medida que incrementa el porcentaje de metal. Este resultado es atribuido a que los óxidos metálicos depositados en la superficie del soporte ejercen un efecto de bloqueo de los poros [12], y es más notorio en las muestras obtenidas de la arcilla de partida impregnadas con 8% de Cu o Fe la cual presenta la menor área superficial y relativamente alto contenido de metal, lo que origina una baja dispersión por formación partículas grandes de metal [13]; efecto similar es observado en la muestras bimetálicas impregnadas con Cu-Fe.

En la Figura 1 se presentan los perfiles de tamaño y distribución de poro de la arcilla sintética modificada y sin modificar impregnadas con igual carga de Cu respectivamente (8%). Se pueden apreciar los cambios en las distribución y tamaño de poro generado con la incorporación de MgO vía surfactante. El soporte presenta una estrecha banda de distribución de tamaño de poro entre 1 y 2 nm que se debe principalmente a la existencia de microporos. También se aprecia

Tabla 1  
Composición química de la arcilla sintética, modificada con MgO/surfactante e impregnadas con Fe, Cu y Cu-Fe

Muestra	%Cu	%Fe	%Si	%Al	%Mg	%S
TS3	-	-	73,41	-	26,59	-
TS3M	-	-	63,80	-	36,20	-
1FeTS3M	-	1,37	61,43	2,59	31,49	-
8FeTS3M	-	7,57	52,84	-	37,44	-
15FeTS3M	-	13,72	47,21	-	35,27	-
8FeTS3	-	8,2	44,58	-	37,42	-
1CuTS3M	1,37	0,10	61,88	1,17	32,29	0,92
8CuTS3M	9,88	-	45,79	-	27,32	5,79
15CuTS3M	16,92	-	45,83	-	29,33	9,45
8CuTS3	10,15	-	55,81	-	33,43	5,21
5Fe10CuTS3M	11,55	5,48	49,19	2,62	30,35	5,52
10Fe5CuTS3M	5,02	11,2	49,31	2,95	32,82	3,78

Tabla 2  
Área superficial ( $S_{BET}$ ), volumen total de poro ( $V_t$ ), volumen de microporo ( $V_{mic}$ ) de los sólidos derivados de la arcilla sintética

Muestra	SBET [m <sup>2</sup> /g]	Vt [cm <sup>3</sup> /g]	Vmic [cm <sup>3</sup> /g]
TS3	433	0,33	0,039
TS3M	516	0,72	0,060
1CuTS3M	494	0,43	0,083
8CuTS3M	392	0,34	0,069
15CuTS3M	279	0,26	0,047
8CuTS3	274	0,20	0,069
1FeTS3M	510	0,45	0,086
8FeTS3M	415	0,36	0,077
15FeTS3M	330	0,28	0,071
8FeTS3	262	0,26	0,054
5Cu10FeTS3M	384	0,35	0,076
10Cu5FeTS3M	335	0,39	0,066

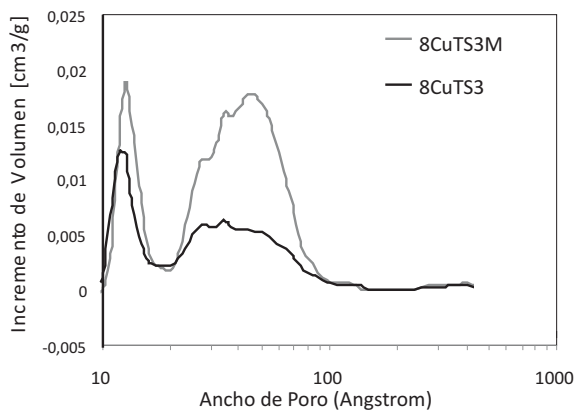


Figura 1. Distribución y tamaño de poro de la arcilla de partida (TS3), y su derivada modificada (TS3M), impregnadas con 8% de cobre.

una amplia distribución de tamaño de poro en el rango de mesoporosidad acompañado de un incremento del tamaño de poro en el soporte modificado.

Los diagramas de XRD correspondientes a las muestras TS3, TS3M y las impregnadas con Cu se presentan en la Figura 2. Se utilizó el patrón d001, en los perfiles de XRD para examinar

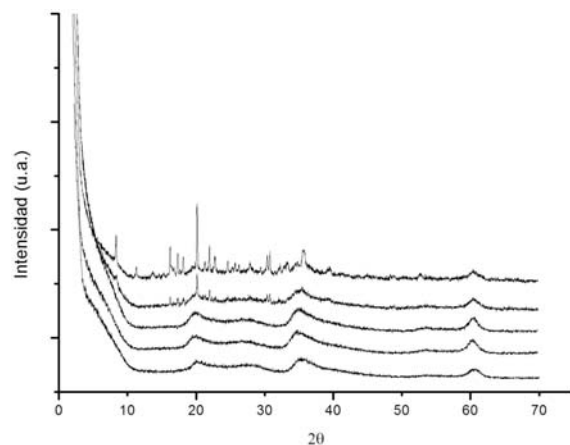


Figura 2. Diagrama de XRD de las muestra TS3 (1) en su forma natural, TS3M (2) modificada con surfactante y sus derivados impregnados con 1%Cu (3), 8%Cu (4) y 15%Cu (5).

la distancia inter-planar y la presencia de fases cristalinas de la TS. Según la reflexión en el plano  $d_{001}$  ( $2\theta = 6$ ), la TS3 modificada presentó un espaciamiento laminar apenas perceptible de 15,8 Å y otros picos de reflexión bien definidos los cuales corresponden a los planos 003 ( $20^\circ$ ), 104 ( $35^\circ$ ) y 211 ( $6^\circ$ ) de especies SiO<sub>2</sub>-MgO [14].

La incorporación del surfactante y posterior calcinación no modificó el patrón de difracción, indicando que la arcilla pilareada posee alta estabilidad térmica [14]. El proceso de modificación no alteró la estructura de la arcilla sintética ya que no se apreciaron diferencias significativas en los patrones de difracción respecto al soporte no modificado.

En el patrón de difracción de la muestra impregnada con 1% Cu no se observan las fases atribuidas a ese metal y el patrón es muy similar al reportado por el soporte modificado (TS3M), lo que indica que bajo las condiciones de medición utilizadas y el límite de detección del instrumento, estas fases son invisibles o no detectables. Adicionalmente, se observa el efecto del incremento en el contenido de metal debido a la aparición de nuevas señales de difracción en las muestras con 8 y 15% Cu a ángulos de 16°, 18°, 20°, 22°, 28°, 30°, atribuidas, según el análisis cualitativo, a especies de  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  y otras señales a 32°, 34°, 38°, 52° y 58° que corresponden al  $\text{CuO}$ .

Con respecto a las muestras impregnadas con Fe, todos los perfiles obtenidos fueron muy similares al reportado por la arcilla de partida, mostrando las señales propias de la arcilla.

La dificultad para identificar las fases de hierro es atribuida a la longitud de onda usada ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), la cual presenta dificultades para la caracterización de fase que contienen altos contenidos de hierro, debido a la excitación de la fluorescencia del hierro, lo cual genera una alta radiación de fondo y enmascara los máximos correspondientes a la existencia de las fases de hierro.

Los perfiles de reducción a temperatura programada de la arcilla sintética impregnada con los diferentes contenidos de cobre se presentan en la Figura 3. En la muestra 1CuTS3M se distingue una banda entre 260 y 360 °C que es atribuida a la reducción de especies de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$ . A medida que aumenta el contenido de cobre se hace evidente la aparición de una banda ancha e intensa entre 340-450 °C que corresponde a la reducción de  $\text{Cu}^+$  a  $\text{Cu}^0$  [15]. La aparición de otras señales de reducción a partir de 550 °C, se atribuye a una mayor estabilización de las especies metálicas que se encuentran interactuando con el soporte.

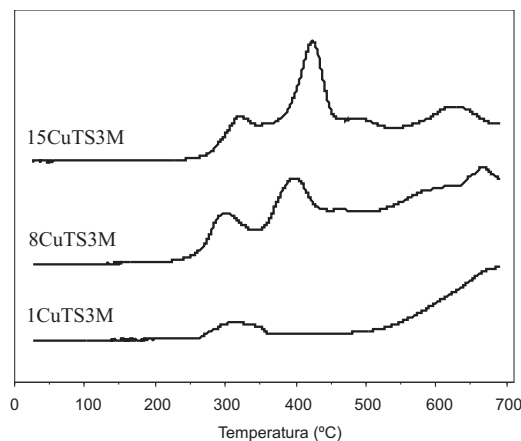


Figura 3. Perfiles de reducción de la arcilla sintética impregnada con 1,0; 8,0 y 15,0% de Cu.

En la Figura 4 se muestran las curvas de ruptura de la arcilla sintética modificada e impregnada con Cu (1,0; 8,0 y 15,0%), las impregnadas con hierro no fueron activas para la reacción superficial. La mayor capacidad de remoción fue observada en la muestra con la carga más alta de metal (15% Cu), existiendo una clara tendencia del aumento en la capacidad de remoción con el incremento en la carga de metal. Tal comportamiento se debe a la elevada área superficial de la arcilla sintética que permite una buena dispersión de las partículas metálicas aun a altos contenidos de metal. Las muestras de 8CuTS3M y 15 CuTS3M muestran un efecto de ruptura retardado en comparación con la muestra 1CuTS3M, el cual pudiera ser explicado en función de un efecto de difusión o la formación de  $\text{CuS}$  hacia el interior del grano del sitio metálico. El tiempo de reacción para la muestra más activa fue de 9 min, muy superior al obtenido para una muestra de arcilla natural modificada con surfactante a la cual se le incorporó Cu en la estructura cristalina [16], la cual presentó una menor área superficial. El comportamiento de la arcilla 15CuTS3M podría explicarse sobre la base de los resultados obtenidos con los perfiles de TPR (Figura 3), en los cuales se observó la aparición de bandas de reducción asociadas a especies de Cu más estabilizadas y que interactúan fuertemente con el soporte y que podría relacionarse a la alta capacidad de remoción de esta muestra. Es importante mencionar que todas las curvas de ruptura correspondientes a las muestras monome-

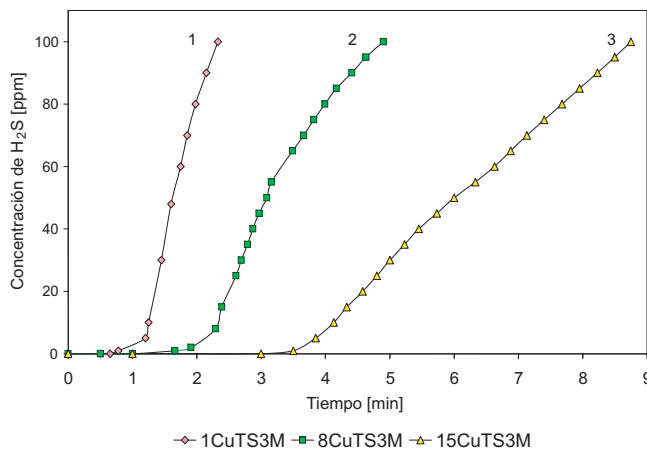


Figura 4. Curvas de ruptura de H<sub>2</sub>S de las muestras (1) 1CuTS3M, (2) 8CuTS3M y (3) 15CuTS3M.

tálicas impregnadas con Fe, reportaron un tiempo de ruptura por debajo de un 1 minuto, así mismo la curva correspondiente a la muestra 8CuTS3 (no modificada) también se encontró por debajo de 1 un minuto (no mostradas).

La remoción de H<sub>2</sub>S estuvo favorecida sobre las muestras con Cu respecto a las que contienen Fe, en concordancia con un mecanismo propuesto en la literatura [13] basado en reacciones ácido-base. Primeramente, el H<sub>2</sub>S es retenido sobre la superficie, donde el metal (Me<sup>n+</sup>) actúa como un ácido de Lewis con el ion S<sup>2-</sup> como la base y el ion H<sup>+</sup> y el agua (H<sub>2</sub>O) como el otro par ácido-base:



El ion S<sup>2-</sup> es una base débil, mientras que el ion Fe<sup>3+</sup> se considera un ácido fuerte. Sin embargo, el ion Cu<sup>2+</sup> se encuentra en un estado intermedio entre ácido fuerte y débil. Como consecuencia, la formación de un sulfuro metálico con Cu<sup>2+</sup> está mucho más favorecida que en el caso del Fe<sup>3+</sup> donde hay formación de un enlace muy débil [13].

Las capacidades de remoción de H<sub>2</sub>S sobre las muestras estudiadas se presentan en la Tabla 3. La muestra 15CuTS3M presentó mayor capacidad (6,0 mg/g) aproximadamente un 50% mayor a la capacidad obtenida para la muestra con 8% de Cu (2,9 mg/g). Las muestras bimetalicas presentaron valores de remoción bajos, a pesar de poseer altos contenidos de Cu, debido a

Tabla 3  
Capacidad de remoción de H<sub>2</sub>S de la arcilla sintética (TS3) impregnada con Cu, Fe y Fe-Cu

Muestra	Capacidad de ruptura (mg H <sub>2</sub> S/g-material)
1CuTS3M	2,1
8CuTS3M	2,9
15CuTS3M	6,0
8CuTS-3	0,7
8FeTS-3	1,2
8FeTS3M	0,4
15FeTS3M	0,2
5Fe10CuTS3M	1,1
10Fe5CuTS3M	0,6

que el Fe podría enmascarar algunos sitios activos del cobre, generando un menor rendimiento.

Las muestras impregnadas con cobre presentaron capacidades de remoción inferiores a las reportadas sobre una arcilla natural impregnada con cantidades crecientes de zinc [16]. Sin embargo, Nguyen-Thanh y Badosz [13] reportaron mejores resultados con una arcilla pilareada con cobre que con zinc o hierro y atribuyeron la baja capacidad de remoción sobre zinc y hierro al pequeño volumen de poro o bajo contenido de

metal, mientras que la alta capacidad de remoción sobre la muestra impregnada con cobre no siguió el efecto del contenido de metal, siendo este un efecto combinado de química de superficies y porosidad. No se tiene idea de porque las muestras de una arcilla natural modificada e impregnada con Zn presentaron mejor capacidad de remoción que las muestras de una arcilla sintética modificada impregnada con Cu, aun teniendo estas últimas mayor área superficial y mayor volumen de poro, sin embargo se estima que el pH de la superficie sea quizás la causa más probable de esta dicotomía. La muestra más activa en este trabajo (15CuTS3M), presentó un pH de 6,80 mientras que su análoga natural (15CuSTxM) reportó un pH de 4,19, teniendo esta una capacidad de remoción de 9,6 mg H<sub>2</sub>S/g-material, muy superior a la observada por la primera 6,0 mg H<sub>2</sub>S/g-material. El pH de la TS3 es más básico que el de la STx-1 debido a que la primera contiene un alto contenido de Mg, mientras que la natural posee principalmente aluminio, el cual polariza moléculas de agua y genera sitios ácidos de Brønsted que favorecen la adsorción de sulfuro de hidrogeno. Esto explicaría porque las muestras de arcilla natural modificadas impregnadas con Zn fueron más eficientes en la remoción del sulfuro de hidrógeno que las derivadas de Cu sobre la arcilla sintética modificada.

Las Figuras 5a-b muestran las curvas del porcentaje en pérdida de peso y pérdida de peso

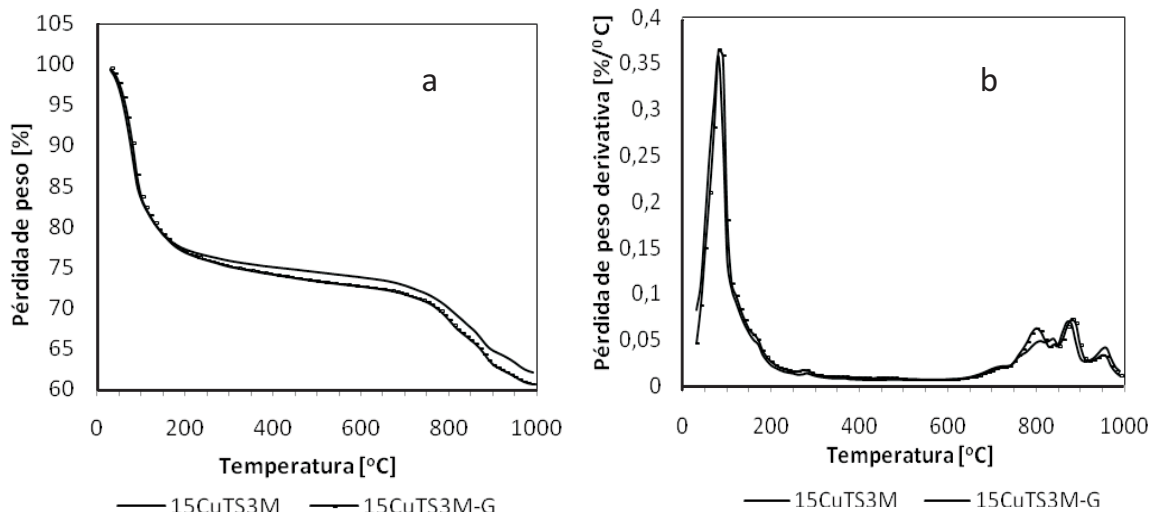


Figura 5. Análisis termogravimétrico (a) y análisis térmico diferencial (b) de las muestras 15CuTS3M (antes de reacción) 15CuTS3M-G (después de reacción).

derivativa respectivamente, antes y después de la reacción de H<sub>2</sub>S para la muestra 15CuTS3M. Se observan tres regiones de pérdida de peso muy leves, con máxima a 100, 280 y 750 °C aproximadamente, que son atribuidos a la pérdida de agua fisisorbida, descomposición del sulfuro de cobre con un punto de ebullición de 220 °C, debido a que se usó CuSO<sub>4</sub> como sal precursora [13] y a la deshidroxilación de la arcilla. Luego de la reacción superficial no se detectan cambios significativos en el máximo de 100 °C, sin embargo, se observa un ligero aumento de la pérdida de peso en el máximo de 280 °C, esta observación es atribuida a la desorción de ácido sulfúrico.

## Conclusiones

La modificación de la arcilla sintética vía surfactante aumentó el área superficial generando mesoporosidad y un aumento del volumen de poro. Se encontró una relación directa entre la capacidad de remoción con el incremento en las cargas de metal incorporado. La impregnación con cobre mejoró la remoción de H<sub>2</sub>S. La mayor capacidad de remoción fue observada en las muestras impregnadas con cobre y se relacionó con la formación más favorecida de sulfuro metálico con el Cu que con el Fe. El sólido 15CuTS3M mostró la mayor capacidad de remoción de H<sub>2</sub>S (6,0 mg H<sub>2</sub>S/g-material). Los sólidos bimetálicos, no mejoraron la capacidad de remoción de H<sub>2</sub>S a pesar de poseer altas cargas de Cu.



## Agradecimiento

Al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT, Proyecto G-2005000433). A la empresa Petro Regional del Lago por el aporte financiero brindado.

## Referencias bibliográficas

1. Maddox R.N. y Burn M.D.: "Physical solution is key to sweetening process". *Oil Gas Journal*, Vol. 66 (1968) 78-87.
2. Kaliva A.N. y Smith J.W.: "Oxidation of low concentration of hydrogen sulfide by air on a fixed activated carbon bed". *Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 61 (1983) 208-212.
3. Brindley G.W. y Semples R.E.: "Preparation and properties of some hydroxy-aluminum beidellites". *Clay Minerals*, Vol. 12 (1977) 229-237.
4. Lahav N., Shani U. y Shabtai.: "Cross-linked smectites; I, Synthesis and properties of hydroxy-aluminum-montmorillonite". *Clays and Clay Minerals*, Vol. 26 (1978) 107-115.
5. Pinavaia T.J.: "Intercalated Clay Catalysts". *Science*, Vol. 220 (1983) 365-371
6. Mitchell I.V.: "Pillared layered structures: current trends and applications", Elsevier Applied Science, London & New York, 1990.
7. Burch R.: "Pillared clays, catalysis today" Elsevier, New York, 1988.
8. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C. y Beck J.S.: "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism". *Nature*, Vol. 359 (1992) 710-712.
9. 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. y Sheppard E.W.: "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates" *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 114 (1992) 10834-10843.
10. Jamis J., Drljaca A., Spiccia L. y Smith T.D.: "FTIR spectroscopic study of the adsorption of hydrogen cyanide by metal-oxide pillared clays" *Chemical Materials*, Vol. 7 (1995) 2078-2085.
11. Narayanan S. y Deshpande K.: "Alumina pillared montmorillonite: characterization and catalysis of toluene benzylation and aniline ethylation". *Applied Catalysis*, Vol. 193 (2000) 17-27.
12. Wang X., Sun T., Yang J., Zhao L. y Jia, J.: "Low Temperature H<sub>2</sub>S removal from gas streams with SBA-15 supported ZnO nanoparticles". *Chemical Engineering Journal*. Vol. 142 (2008) 48-55.
13. Nguyen-Thanh D. y Bandosz T.: "Effect of transition-metal cations on the adsorption of H<sub>2</sub>S in modified pillared clays". *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 107 (2003) 5812-5817.
14. Moronta A., Iwasa N., Fujita S-I., Shimokawabe M. y Arai M.: "Nickel catalysts supported on MgO/smectite-type nanocomposites for methane reforming" *Clays & Clay Minerals*, Vol. 53 (2005) 622-630.
15. Velu S., Wang L., Okazaki M., Suzuki K. y Tomura S.: "Characterization of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing copper and zinc and their catalytic performance in the selective oxidation of alcohols to aldehydes". *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 54 (2002) 113-126.
16. Semprun L., Solano R., Sanchez J., Carruyo G., Ramos M.A., Eno J.A., Atencio R., Bandosz T., Sereydych M. y Moronta A.: "Removal of H<sub>2</sub>S using a natural clay modified with surfactant and incorporating Cu, Fe and Zn into the structure" *Revista Técnica de Ingeniería*, Vol. 34, N° 1 (2011) 66-76.

Recibido el 19 de Octubre de 2011

En forma revisada el 21 de Mayo de 2012