

Estudio morfológico y estructural de una arcilla Colombiana pilarizada en presencia de ultrasonido y microondas

Morphological and structural study of a Colombian Pillared-Clay in presence of ultrasound and microwaves

Carlos Enrique Daza¹, Sonia Moreno Guáqueta², Rafael Molina Gallego³
Universidad Nacional de Colombia-Sede Bogotá, Bogotá, Colombia
 daza-carlos@javeriana.edu.co
 smorenog@unal.edu.co
 ramolinag@unal.edu.co

Resumen— Se estudia el efecto del ultrasonido y las microondas en la composición cristalina y morfología de una esmectita colombiana pilarizada con aluminio. Se emplearon las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y sortometría de N₂ para describir las características fisicoquímicas del material modificado. El mineral fue pilarizado independiente del método de envejecimiento, sin embargo, su cristalinidad y morfología de grano fueron afectadas por el ultrasonido y las microondas en función del tiempo. Las microondas fueron más efectivas en la disminución del tamaño de grano y en el incremento del área superficial que el ultrasonido.

Palabras clave— arcilla, esmectita, microondas, pilarización, ultrasonido.

Abstract— The effect of ultrasound and microwaves in the crystalline structure and morphology of a Colombian Aluminum-pillared smectite was studied. Techniques as X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and N₂-sorptionometry were used in order to describe the structural modification of the clay mineral after the modification. The clay mineral was pillared effectively with independence of the aging treatment, however, its crystallinity and grain morphology were affected by the ultrasound and microwaves in function of time. The microwaves were most effective than ultrasound in the decrease of the aggregate size and increase of superficial area.

Key Word — clay, microwaves, pillared, smectite, ultrasound.

I. INTRODUCCIÓN

Los sólidos cristalinos laminares son un grupo de materiales inorgánicos compuestos por organizaciones de láminas simples o múltiples, formadas por átomos en coordinaciones tetraédricas y/o octaédricas, que pueden estar eléctricamente neutras o enlazadas por fuerzas de Van der Waals o puentes de hidrógeno. Las arcillas son un tipo especial de sólidos laminares compuestos por filosilicatos hidratados conformados por hojas bidimensionales de tetraedros tipo (TO₄)⁴⁻ en los cuales el catión predominante es el Si⁴⁺ que puede estar sustituido por Al³⁺ o Fe³⁺, y por hojas de octaedros constituidos usualmente por Al³⁺, Fe²⁺ o Mg²⁺ y aniones O²⁻ y OH⁻. La forma como se incorporan las hojas define las propiedades finales de cada tipo de arcilla. Así, en función del tipo de unión de hojas se conocen arcillas tipo 1:1 (T-O) o 2:1 (T-O-T) [1, 2].

Las arcillas 2:1 se caracterizan por su sensibilidad a sufrir sustituciones isomórficas en las hojas T y O, generando cargas parciales negativas. Un ejemplo de arcillas 2:1 son las esmectitas que se caracterizan por su baja densidad de carga y alto grado de hinchamiento lo que hace que sus propiedades fisicoquímicas pueden ser modificadas con relativa facilidad.

El método de modificación de esmectitas más conocido es la pilarización, el cual consiste en el intercambio de los cationes interlaminares de compensación por otros polihidroxocaciones inorgánicas de mayor tamaño que son convertidos a óxidos por calcinación. Como consecuencia directa, se genera un incremento en el espaciado interlaminar y un aumento en la microporosidad debido a la creación de una nueva estructura porosa. Los polihidroxocaciones de aluminio se han convertido

¹ Químico, Ph.D.

² Químico, Ph.D.

³ Químico, Ph.D.

en las especies modificantes más empleadas debido a que son fáciles de preparar y por vías reproducibles [3-9].

Las arcillas pilarizadas han sido empleadas ampliamente en procesos catalíticos de interés industrial y ambiental. Las propiedades catalíticas de estos materiales dependen en gran medida de la morfología, tamaño de partícula y estructura cristalina, parámetros que a su vez dependen del método de modificación del mineral [10-15].

Durante la modificación de arcillas, el tiempo y modo de envejecimiento durante el proceso de intercalación resultan ser parámetros esenciales en las propiedades cristalinas y morfológicas del sólido final [12]. Desde el punto de vista industrial, una disminución en el tiempo implicaría un importante avance en el escalado de los procesos de síntesis por lo que se han estudiado diversos métodos para facilitar, incrementar y acelerar la incorporación de especies policatiónicas tales como el ultrasonido y las microondas [11].

Los efectos producidos por el ultrasonido son derivados de la creación, expansión y destrucción de microburbujas generadas en el líquido. El colapso de burbujas resulta en grandes concentraciones de energía generando un ambiente químico extremo y diferentes consecuencias químicas y físicas. En los sólidos, la destrucción de microburbujas causa la deformación de la superficie, junto con la fragmentación y reducción del tamaño de agregado. Diferentes autores han indicado que el ultrasonido presenta efectos benéficos en la distribución de pilares, estabilidad térmica y porosidad de los sólidos [14-17].

Por su parte, las microondas pueden generar velocidades de calentamiento muy altas y calentamiento selectivo y modulable. Las interacciones generadas con las microondas pueden acelerar diversos tipos de reacciones químicas así como favorecer la fragmentación de agregados cristalinos de gran tamaño e incrementar la difusión de especies catiónicas al espacio interlamilar del mineral [17-19].

Dado el interés tan amplio de este tipo de nanocompositos en áreas como la catálisis, en el presente trabajo se evalúa el efecto que tienen el ultrasonido y las microondas sobre las características estructurales y morfológicas de una esmectita modificada con Al. Se emplean las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y sortometría de N₂ para describir el tipo de modificación interlamilar, la morfología superficial, el tamaño de agregado y los parámetros texturales de la arcilla sometida al ultrasonido y microondas bajo diferentes tiempos de exposición.

I. CONTENIDO

A. Parte experimental

1. Síntesis de las arcillas pilarizadas

El mineral de partida utilizado fue una esmectita colombiana del Departamento del Tolima (Colombia) caracterizada previamente y denominada M62 (62% de montmorillonita) [20]. Para el presente estudio se empleó la fracción <50µm, para lo cual se aplicó el método de cilindros de Attemberg y se siguió la ley de Stokes. El mineral se intercambiaba con Na⁺ dos veces (NaCl 1,0 M al 5% P/V) y se secó a 60°C (malla ASTM 60).

La solución modificante se preparó a partir de una solución comercial de clorhidrato básico de Al diluida a 0,1M con maduración durante 2 horas a 60°C. El mineral sódico se dispersó en agua (2% p/v) y se hidrató durante 24 h. La solución modificante se adicionó gota a gota sobre la suspensión del mineral arcilloso (20meqg⁻¹) bajo agitación a 80°C. Posteriormente, la suspensión se maduró utilizando ultrasonido y microondas.

Los materiales envejecidos con ultrasonido fueron tratados con un baño Branson (90W y 47kHz) a temperatura ambiente bajo diferentes tiempos de exposición (0, 20 y 60 min). Con el objetivo de evaluar condiciones más severas, se utilizó un procesador ultrasónico UP50H (Dr. Hielscher) equipado con un sonotrodo MS7 de 30kHz.

Por su parte, los materiales obtenidos con microondas fueron tratados con un horno Sharp modelo R-211 HL (640W y 2,45GHz) bajo diferentes tiempos de exposición (0, 20 y 60 min.) en ciclos de 10 min. para evitar el sobrecalentamiento [10].

Luego del envejecimiento, los sólidos se lavaron varias veces con agua desionizada, se secaron a 60°C y fueron calcinados a 500°C durante 4h. Los materiales fueron denominados *USX* y *SONX* para ultrasonido convencional y sonotrodo respectivamente, y *MWX* para microondas, en donde *X* corresponde al tiempo de exposición.

B. Caracterización de los materiales

Los perfiles de DRX fueron tomados en un equipo SHIMADZU LAB-X XRD-6000 equipado con un ánodo de Cu, utilizando una velocidad de 0,02°Os⁻¹. Los valores d₀₀₁ fueron determinados mediante la ecuación de Bragg y los valores del ancho a media altura (*fwhm*) con el software *origin v8.0*.

Las Micrografías MEB se tomaron empleando un equipo FEI-QUANTA 200 usando electrones retrodispersados. La distribución de tamaños fue construida luego de medir el tamaño de 800 agregados utilizando las fotografías adquiridas.

Los análisis de sortometría de N₂ fueron efectuados en un equipo ASAP TRISTAR Micromeritics a 77K con previa desgasificación de la muestra a 150°C durante 4h con vacío. Los valores de área BET (S_{BET}), volumen de microporo (V_{microporo}),

área de microporo ($S_{microporo}$) y área de mesoporo ($S_{mesoporo}$) fueron calculados mediante modelos matemáticos.

1. Discusión de resultados

La Figura 1 presenta los DRX de las arcillas modificadas en presencia de ultrasonido empleando diferentes tiempos de exposición. Independiente del tiempo, el mineral es pilarizado exitosamente registrando espaciados basales de 17,8Å (baño ultrasónico) y 17,7Å (sonotrodo).

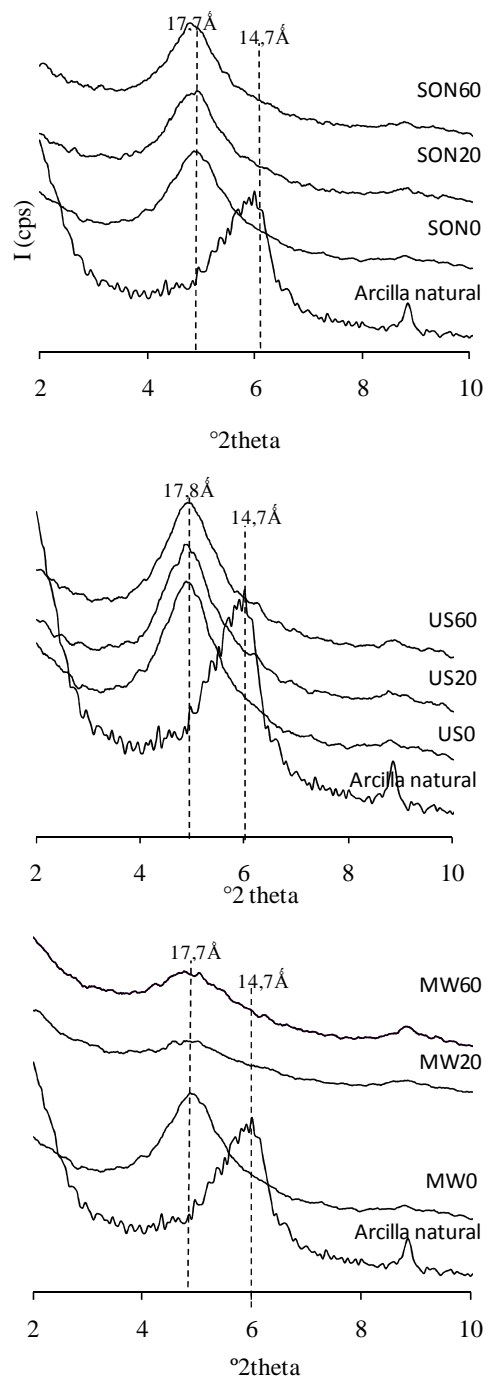


Figura 1. DRX para la arcillas modificadas, arriba: sonotrodo, centro: ultrasonido convencional y abajo: microondas.

Estos resultados sugieren la estabilidad de la organización laminar del mineral de partida ante el ultrasonido bajo las condiciones empleadas, lo cual difiere a lo reportado en la literatura que señala la exfoliación del mineral con bajos tiempos de exposición al ultrasonido utilizando potencias bajas [21]. Esta discrepancia podría explicarse en función de la naturaleza y tipo del mineral arcilloso (contenido esmectítico, carga interlaminar, etc.) y sugiere que el mineral empleado en el presente trabajo se caracteriza por presentar alta estabilidad estructural.

Es posible apreciar que en ambas series de resultados, el valor *fwhm* se incrementa con el aumento del tiempo de exposición indicando un detrimento de la cristalinidad de los materiales (ver tabla 1). En el caso de la modificación con sonotrodo, los valores resultan ser mayores evidenciando un mayor efecto en la cristalinidad de los materiales cuando se utilizan potencias de sonicación mayores. Respecto del método que empleó microondas, es evidente una menor cristalinidad del material obtenido (mayor valor *fwhm*) especialmente a tiempos de exposición más prolongado sugiriendo la tendencia a la exfoliación del mineral.

Sólido	d_{001} (Å)	<i>fwhm</i> *	Tipo de modificación
Arcilla natural	14,7	0,35	-
US0	17,8	0,41	Pilarización
US20	17,8	0,50	Pilarización
US60	17,8	0,52	Pilarización
SON0	17,7	0,60	Pilarización
SON20	17,7	0,63	Pilarización
SON60	17,7	0,68	Pilarización
MW0	17,7	0,42	Pilarización
MW20	17,7	2,00	Pilarización
MW60	17,7	2,71	Pilarización

*ancho a media altura

Tabla 1. Resultados obtenidos a partir de los DRX de las arcillas pilarizadas.

La Figura 2 registra las micrografías MEB de los sólidos modificados con ultrasonido durante 60 minutos (US60 y SON60). Es claro que la morfología de los sólidos cambia drásticamente luego de la modificación interlaminar con respecto al mineral arcilloso natural. En efecto, en comparación con el mineral de partida se observan agregados laminares (similares a escamas apiladas u hojuelas) menos compactos, lo cual es debido a la modificación fisicoquímica que produce el hinchamiento y separación de las láminas.

En todos los casos, se observan agregados de tamaños menores en comparación con el mineral de partida producto de la exposición al ultrasonido y/o microondas. La fractura de estos agregados ocurre por la inserción de policationes que

promueven que las estructuras intercaladas tomen organizaciones configuracionales de diferentes tipos.

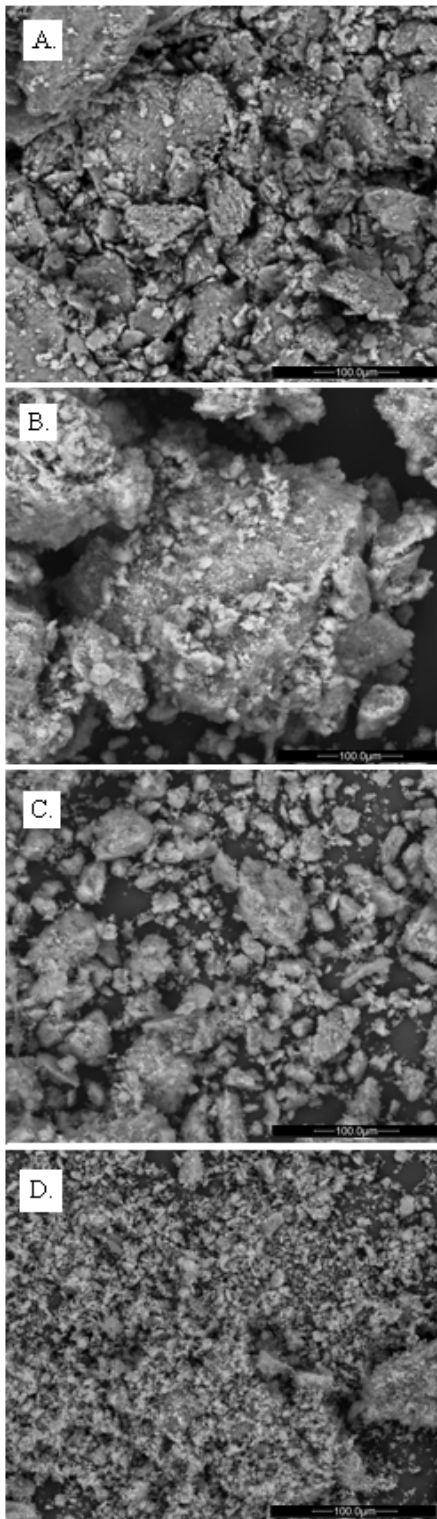


Figura 2. Fotografías MEB para las arcillas modificadas, A. arcilla natural M62, B. arcilla US60, C. arcilla S60 y D. arcilla MW60.

En el caso de la modificación en presencia de ultrasonido con bajas potencias se observan tamaños de agregados de tamaños mayores que en el caso del método con sonotrodo. Pese a que durante el proceso de secado y calcinación de los sólidos ocurre una re-agregación de partículas por fuerzas de adhesión, el ultrasonido causó la fragmentación y rompimiento de agregados de gran tamaño lo que ocurre más eficazmente cuando se utilizan altas potencias. Este resultado es coherente con reportes previos donde se observa que los materiales presentan erosión superficial en los bordes de los empaquetamientos cristalinos causada por las ondas ultrasónicas y se pone en evidencia que el ultrasonido causa una disminución notable de los tamaños de agregados en comparación con los métodos convencionales de síntesis de este tipo de compositos [14-17].

Por su parte, el material modificado en presencia de microondas está compuesto por partículas mucho más finas con morfología similar a la de los materiales que se obtuvieron en presencia de ultrasonido. Sin embargo, en este caso se observa una mayor proporción de agregados primarios de tamaños menores entre 8 y 12µm (ver Figura 3). Esta tendencia podría explicar la menor cristalinidad observada para este tipo de sólidos y nos permite establecer que el calentamiento veloz y puntual generado por las microondas favorece el fraccionamiento de agregados del mineral de partida de manera más eficaz que el ultrasonido.

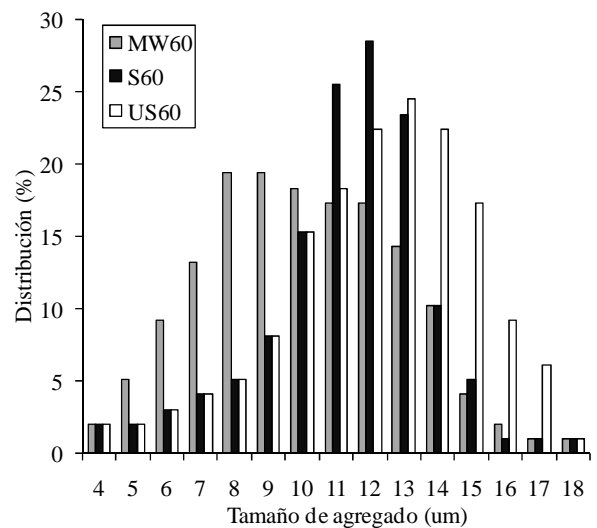


Figura 3. Distribución de tamaños de agregado para las arcillas modificadas durante 60 minutos.

En la tabla 2 se presentan los parámetros texturales para las arcillas modificadas durante 60 minutos (mayor tiempo de exposición), los valores son comparados con los obtenidos para la arcilla natural y para el material obtenido por la vía tradicional sin ultrasonido o microondas.

En primer lugar, es evidente que la modificación provocó un gran aumento en las áreas y los volúmenes de microporo de los sólidos pilarizados en comparación con la arcilla natural (M62).

Este incremento es el resultado de la formación de una nueva estructura conformada por las cavidades interpilar e interlámina las cuales son principalmente de tipo microporosas. Por otra parte, es importante resaltar que los métodos de envejecimiento (ultrasonido y microondas) tuvieron un efecto benéfico en el incremento de las áreas superficiales y volumen de microporo respecto del método tradicional, lo cual debe estar relacionado con el favorecimiento de la difusión de especies hacia las cavidades interlaminares así como con los cambios en la morfología y tamaño de grano ya observados.

En cuanto a la comparación de los métodos, se puede observar un aumento representativo en el área y volumen de poro con el método de sonotrodo respecto al de ultrasonido convencional, y un aumento importante con el método de microondas respecto de los otros dos lo cual está en correlación con la mayor disminución de tamaño de grano observada con esta metodología.

Sólido	S_{BET} (m^2g^{-1})	$V_{microporo}$ (cm^3g^{-1})	$S_{microporo}$ (m^2g^{-1})	$S_{mesoporo}$ (m^2g^{-1})
M62	38	0,00460	13	25
Método sin US/MW	125	0,0225	105	20
US60	138	0,0345	123	15
SON60	152	0,0425	129	22
MW60	167	0,0475	148	19

Tabla 2. Datos texturales para las arcillas modificadas durante 60 minutos.

II. CONCLUSIONES

El efecto que tiene el ultrasonido y las microondas sobre la composición cristalina y morfológica de una esmectita colombiana fue determinado. La arcilla fue pilarizada en todos los casos, no obstante, la cristalinidad del material fue afectada con la irradiación siendo dicho efecto más importante en el caso de las microondas. Los minerales modificados presentan una morfología laminar similar a escamas apiladas típica de arcillas expandibles siendo mayoritariamente microporoso con áreas BET entre 148 y $167m^2g^{-1}$. Las microondas fueron más efectivas que el ultrasonido para evitar el agrupamiento y cohesión de partículas disminuyendo el tamaño de agregado hasta $8-12\mu m$ lo cual está en correlación con un incremento en el área superficial y el volumen de microporo.

Los nanocompositos obtenidos presentan excelentes características estructurales y morfológicas que los perfilan como materiales con alta aplicabilidad como catalizadores heterogéneos o tamices moleculares.

III. AGRADECIMIENTOS

C. Daza agradece a Colciencias por la financiación de sus estudios de Doctorado y a la Pontificia Universidad Javeriana por el apoyo prestado para la escritura de este artículo.

REFERENCIAS

- [1]. J. M. Adams and R. W. McCabe, "Chapter 10.2 Clay Minerals as Catalysts", in *Developments in Clay Sci.*, 1st ed. Vol 1, B.K.G.T. Faiza Bergaya and L. Gerhard. Ed. Elsevier. 2006, pp. 541-581.
- [2]. D. Zhang, C.-H. Zhou, C.-X. Lin, D.-S. Tong and W.-H. Yu, "Synthesis of clay minerals." *Appl. Clay Sci.*, vol. 50 (1), pp. 1-11, 2010.
- [3]. J. Carriazo, E. Guélou, J. Barrault, J. M. Tatibouët, R. Molina and S. Moreno, "Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity." *Catal. Today*, vol. 107-108, pp. 126-132, 2005.
- [4]. J. G. Carriazo, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, S. Moreno and R. Molina, "Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions." *Appl. Catal., A*, vol. 317 (1), pp. 120-128, 2007.
- [5]. J. G. Carriazo, R. Molina and S. Moreno, "A study on Al and Al-Ce-Fe pillaring species and their catalytic potential as they are supported on a bentonite." *Appl. Catal., A*, vol. 334 (1-2), pp. 168-172, 2008.
- [6]. M. Casagrande, L. Storaro, M. Lenarda and S. Rossini, "Solid acid catalysts from clays: Oligomerization of 1-pentene on Al-pillared smectites." *Catal. Comm.*, vol. 6 (8), pp. 568-572, 2005.
- [7]. B. Damardji, H. Khalaf, L. Duclaux and B. David, "Preparation of TiO_2 -pillared montmorillonite as photocatalyst Part I. Microwave calcination, characterisation, and adsorption of a textile azo dye." *Appl. Clay Sci.*, vol. 44 (3-4), pp. 201-205, 2009.
- [8]. C. E. Daza, A. Kiennemann, S. Moreno and R. Molina, "Dry reforming of methane using Ni-Ce catalysts supported on a modified mineral clay." *Appl. Catal., A*, vol. 364 (1-2), pp. 65-74, 2009.
- [9]. Aouad, T. Mandalia and F. Bergaya, "A novel method of Al-pillared montmorillonite preparation for potential industrial up-scaling," *Appl. Clay Sci.*, vol. 28 (1-4), pp. 175-182, 2005.
- [10]. Olaya, S. Moreno and R. Molina, "Synthesis of pillared clays with aluminum by means of concentrated suspensions and microwave radiation." *Catal. Comm.*, vol. 10 (5), pp. 697-701, 2009.
- [11]. N. R. Sanabria, M. A. Centeno, R. Molina and S. Moreno, "Pillared clays with Al-Fe and Al-Ce-Fe in concentrated medium: Synthesis and catalytic activity." *Appl. Catal., A*, vol. 356 (2), pp. 243-249, 2009.
- [12]. Sánchez and M. Montes, "Influence of the preparation parameters (particle size and aluminium concentration) on the textural properties of Al-pillared clays for a scale-up process." *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 21 (1-3), pp. 117-125, 1998.

- [13]. M. V. Sivaiah, S. Petit, J. Brendlé and P. Patrier, "Rapid synthesis of aluminium polycations by microwave assisted hydrolysis of aluminium via decomposition of urea and preparation of Al-pillared montmorillonite." *Appl. Clay Sci.*, vol. 48 (1-2), pp. 138-145, 2010.
- [14]. Pérez, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, R. Molina and S. Moreno, "The effect of ultrasound in the synthesis of clays used as catalysts in oxidation reactions." *Catal. Today*, vol. 133-135, pp. 526-529, 2008.
- [15]. V. Singh, V. Sapehiyia and G. L. Kad, "Ultrasound and microwave activated preparation of ZrO₂-pillared clay composite: catalytic activity for selective, solventless acylation of 1,n-diols." *J. Mol. Catal. A: Chem*, vol. 210 (1-2), pp. 119-124, 2004.
- [16]. S. P. Katdare, V. Ramaswamy and A. V. Ramaswamy, "Factors affecting the preparation of alumina pillared montmorillonite employing ultrasonics." *Microporous Mesoporous Mater.* vol. 37 (3), pp. 329-336, 2000.
- [17]. Olaya, G. Blanco, S. Bernal, S. Moreno and R. Molina, "Synthesis of pillared clays with Al-Fe and Al-Fe-Ce starting from concentrated suspensions of clay using microwaves or ultrasound, and their catalytic activity in the phenol oxidation reaction." *Appl. Catal., B*, vol. 93 (1-2), pp. 56-65, 2009
- [18]. M. de Andrés, J. Merino, J. C. Galván and E. Ruiz-Hitzky, "Synthesis of pillared clays assisted by microwaves." *Mater. Res. Bull.* vol. 34 (4), pp. 641-651, 1999.
- [19]. Olaya, S. Moreno and R. Molina, "Synthesis of pillared clays with Al₁₃-Fe and Al₁₃-Fe-Ce polymers in solid state assisted by microwave and ultrasound: Characterization and catalytic activity." *Appl. Catal., A*, vol. 370 (1-2), pp. 7-15, 2009.
- [20]. O. Laguna, M. Molina, R. Molina and S. Moreno, "Naturaleza mineralógica de esmectitas provenientes de la formación Honda (Noreste del Tolima)." *Boletín de Ciencias de la Tierra*, vol 23, pp. 55-68, 2008.
- [21]. Sivakumar, A. D. Damodaran and K. G. K. Warriar, "Delamination through sonication for hydroxy metal oxide sol intercalation of montmorillonite." *Ceram. Int.*, vol 21 (2), pp. 85-88, 1995.