

Estabilidad de la estructura de arcillas pilarizadas de aluminio y sus propiedades de intercambio iónico

TZAYHRÍ GALLARDO-VELÁZQUEZ, SOFÍA ARELLANO-CÁRDENAS
y MA. DEL SOCORRO LÓPEZ-CORTEZ

Departamento de Biofísica
Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, IPN
Prol. de Carpio y Plan de Ayala, Col. Santo Tomás
Apartado Postal 256, 11340 México, D.F.

GUILLERMO OSORIO-REVILLA

Centro Interdisciplinario de Investigación y
Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo, IPN
Miguel Othón de Mendizábal No. 485, Col. Nueva Industrial Vallejo
07700, México, D. F.

GALLARDO-VELÁZQUEZ, T., S. ARELLANO-CÁRDENAS, MA. DEL S. LÓPEZ-CORTEZ y G. OSORIO-REVILLA, 2000. Estabilidad de la estructura de arcillas pilarizadas de aluminio y sus propiedades de intercambio iónico. *An. Esc. nac. Cienc. biol.*, Méx., 46(1):41-52.

RESUMEN: Se estudiaron las propiedades de intercambio iónico de una arcilla pilarizada de aluminio (Al-PILC) y la estabilidad de su estructura a pH extremos. Los resultados de difracción de rayos X indicaron que la Al-PILC tratada a 400°C fue estable en el intervalo de pH de 2.5 a 11.5. La capacidad de intercambio iónico dependiente del pH de estos materiales fue principalmente aniónico. La titulaciones ácido-base de las Al-PILC dieron valores de punto de carga cero (PCC) en el intervalo de 4.4 a 6.4, estos valores se incrementaron conforme aumentó la temperatura de calcinación de las Al-PILC, lo cual pudo deberse a la transformación de los pilares de hidróxido de aluminio (coordinación principalmente octaédrica) en las formas óxido correspondientes (coordinación principalmente tetraédrica). Los valores promedio de la carga dependiente del pH de las Al-PILC calculada mediante las teorías de la doble capa eléctrica de Gouy-Chapman y de Stern, presentaron una buena correlación con los resultados experimentales.

INTRODUCCIÓN

Las zeolitas se utilizaron durante muchos años como catalizadores comerciales en los procesos de refinación del petróleo, sin embargo, debido a que las zeolitas son minerales microporosos (diámetro de poro de 2-8Å), se limitó su empleo en el procesamiento de los hidrocarburos de alto peso molecular, lo cual condujo a finales de los años 70 a la búsqueda de materiales con mayores dimensiones de poro, desarrollándose las arcillas químicamente modificadas denominadas arcillas pilarizadas interlaminares: PILC (*Pillared Interlayered Clays*) o también CLS (*Cross-Linked Smectites*) (Pinnavaia, 1986).

Las PILC usualmente se preparan mediante el intercambio iónico de los cationes interlaminares (principalmente Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+}) presentes en las arcillas naturales (generalmente del grupo de las esmectitas), por polihidroxidaciones de Al, Zr, Fe, Cr ó Ti. Los materiales resultantes, después de someterlos a calcinación, presentan una galería de pilares de composición óxido/hidróxido que mantienen expuesta la región interlaminares de la arcilla, obteniéndose un producto rígido y poroso (figuras 1 y 2), cuyas dimensiones de poro son mayores que las de las zeolitas (Pinnavaia, 1986).

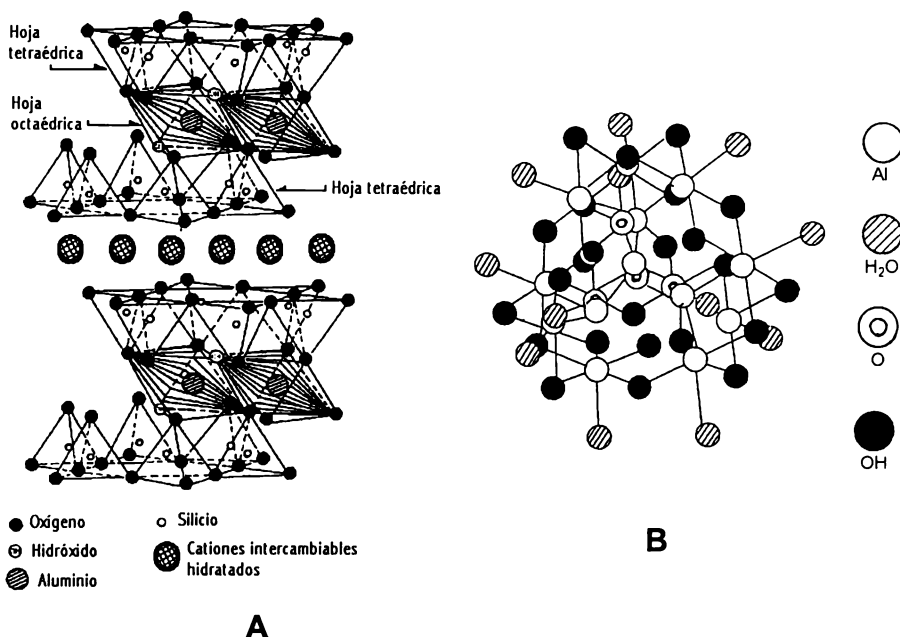


FIG. 1. (A) Diagrama estructural de la esmectita, en el que se muestran las láminas del tipo 2:1 y los cationes intercambiables en la región interlaminares. (B) Estructura del ion Keggin $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$.

Tradicionalmente el estudio de Al-PILC se ha enfocado a la determinación de su capacidad catalítica para su posible empleo en el proceso de refinación del petróleo (Pinnavaia, 1986; Guida *et al.*, 1987; Occelli y Tindwa, 1983; Occelli, 1987; Tichit *et al.*, 1988; Vaughan *et al.*, 1979 y Vaughan y Lussier, 1980) existiendo un número limitado de publicaciones acerca de sus propiedades de adsorción (Malla y Komarneni, 1990, Kakkudapu y Boyd, 1995 y Danis, *et al.*, 1998) y de intercambio iónico.

Con respecto a la última propiedad, Dyer y Gallardo (1990), reportaron que la capacidad de intercambio iónico dependiente del pH de PILC de circonio y de aluminio, se incrementó con respecto a la capacidad de la arcilla original en soluciones a pH básico y ácido extremos. Los autores atribuyeron este incremento a la introducción de grupos hidroxilo provenientes de los pilares intercalados. Por otra parte, Bergaoui *et al.* (1995) estudiaron la adsorción de cobre en saponitas pilarizadas de aluminio y concluyeron que las isotermas de adsorción se pudieron ajustar por la ecuación empírica de Freundlich y son dependientes del pH.

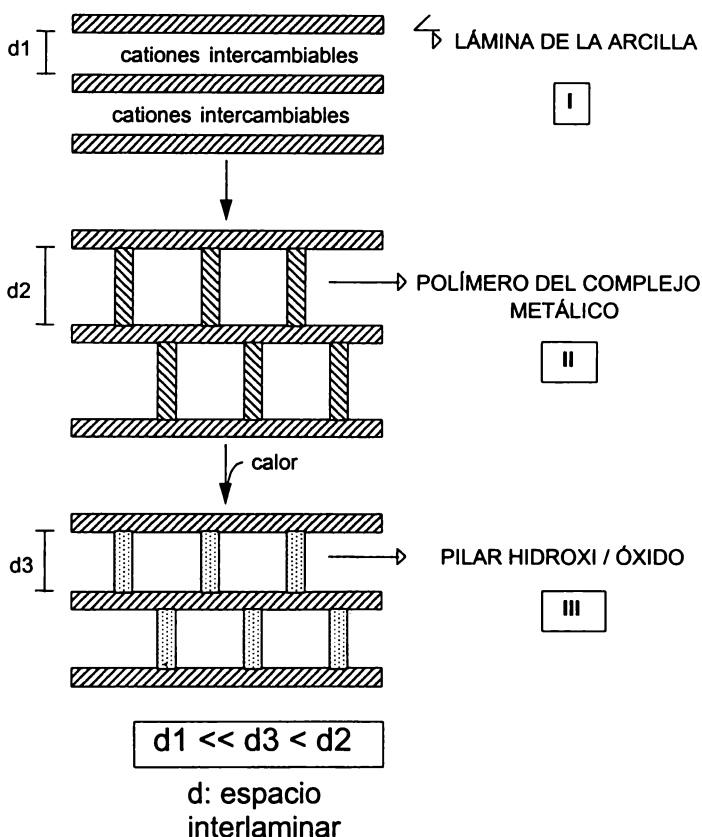


FIG. 2. Representación esquemática de la pilarización de las esmectitas. I) Arcilla natural. II) Introducción de los pilares en la región interlaminar de la arcilla. III) Fijación de los pilares por tratamiento térmico.

Sin embargo, en estos trabajos no se realizaron estudios de la estabilidad de la estructura de las muestras sometidas a pH extremos, por lo que las determinaciones pudieron verse afectadas por la posible lixiviación de los pilares, ya que Helmy *et al.* (1994) demostraron que la presencia de aluminio soluble proveniente de los pilares intercalados o de la estructura de la arcilla, afectó la determinación del punto de carga cero (PCC) de Al-PILC, realizada mediante titulación ácido-base. Estos resultados de aluminio soluble son similares con la cantidad creciente de aluminio lixiviado que reportaron Clearfield *et al.* (1994) proveniente de saponitas y montmorilonitas pilarizadas de Al, sometidas a tratamientos con HCl diluido.

De acuerdo con lo anterior, para el posible empleo de las Al-PILC como intercambiadores iónicos dependientes del pH, se debe garantizar la estabilidad de su estructura a pH extremos, por este motivo, en el presente trabajo se estudian las propiedades de intercambio iónico dependientes del pH de arcillas pilarizadas de aluminio y la estabilidad de su estructura a pH extremos. También se explora la posibilidad de explicar los resultados obtenidos mediante la aplicación de los modelos clásicos de Gouy-Chapman y de Stern.

MATERIAL Y MÉTODOS

Arcillas. Las arcillas que se utilizaron en este trabajo fueron una arcilla mexicana suministrada por la compañía Filtrantes e Inertes de México, D.F., una Al-PILC preparada mediante la pilarización de la arcilla mexicana y una arcilla pilarizada comercial (PILC55) suministrada por Laporte Inorganics, Widnes, Inglaterra, utilizada con fines de comparación.

Agente pilarizante. La solución de hidróxido de aluminio se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito por Tokarz y Shabtai (1985). En esta solución se encuentra mayoritariamente el policatione de aluminio Al_{13} denominado ion Keggin $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (Vaughan y Lussier, 1980).

Arcilla pilarizada de aluminio. La Al-PILC se preparó mediante el procedimiento descrito por Tokarz y Shabtai (1985), obteniéndose una Al-PILC con una proporción de 6 mmol Al/g arcilla. La Al-PILC se calcinó durante 4 h a temperaturas en el intervalo de 200 a 700°C.

Análisis de la arcilla natural y de la Al-PILC. La capacidad de intercambio catiónica (CIC) se determinó por el método del acetato de amonio. La capacidad de hinchamiento se realizó midiendo el incremento del volumen (%) en un tiempo de 48 h por la inmersión de la muestra en agua (Jeffery y Hutchison, 1981). Los análisis de difracción de rayos X (XRD) se obtuvieron utilizando un difractor Siemens D-500 con filtro de níquel y con una radiación $CuK\alpha$; los valores de la primera reflexión $d(001)$ se determinaron mediante la ecuación de Bragg (Bayley, 1980). Las áreas superficiales se determinaron mediante un analizador automático C.I. Electronics LTD Mark 2. Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 se obtuvieron a $-196^\circ C$ y se analizaron por el modelo de BET.

Titulaciones potenciométricas ácido-base. Las curvas de titulación se obtuvieron por el método estático descrito por Dyer y Gallardo (1990), modificado por Arellano (1998).

Estabilidad a pH extremos. Las suspensiones sometidas a pH extremos (ácido y básico) se filtraron; los residuos se lavaron y los filtrados se analizaron para determinar la presencia de Al por espectroscopía de absorción atómica (EAA). Los residuos se secaron a $60^\circ C$ y se obtuvieron sus patrones de XRD.

Estudio del intercambio dependiente del pH. Se determinaron la densidad de carga eléctrica (σ_H) y el PCC mediante titulación potenciométrica, en el intervalo de pH de 2.5 a 11.5. El PCC se determinó como el punto de intersección de las curvas de titulación realizadas a las concentraciones de NaCl (0.1 y 0.01 N). La σ_H se calculó como la diferencia de adsorción de los iones H^+ y OH^- con respecto al PCC (Voyutsky, 1978 y White, 1989).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla I se presentan las principales propiedades fisicoquímicas de la arcilla natural, la Al-PILC preparada y la PILC55. Estas propiedades proporcionaron evidencia de la pilarización de la arcilla. Se observa que las PILC presentaron una CIC menor que la arcilla natural, lo cual se debió a que los cationes interlaminares presentes inicialmente fueron desplazados por los policationes de aluminio que se fijaron a las láminas de silicato. Por otra parte, los valores de la primera reflexión $d(001)$ obtenidos mediante

XRD para las PILC fueron mayores que el de la arcilla natural, lo cual se explica por la expansión del espacio interlaminar como consecuencia de la introducción de los polímeros de aluminio. Además, estos valores son compatibles con las dimensiones del ion Keggin que se reporta en la literatura (8-10 Å) (Vaughan y Lussier, 1980). Finalmente, las PILC presentaron un área superficial mayor que la de la arcilla natural, debido a la exposición de la región interlaminar.

TABLA I. Propiedades fisicoquímicas de la arcilla mexicana natural, de la ALPILC y de la PILC55. Donde: CIC=Capacidad de intercambio catiónico; $d(001)$ =distancia basal.

Muestra	CIC (meq/100g)	$d(001)$ (Å)	Área (m ² /g)
Arcilla	74.0	14.8	74.8
Al-PILC	28.7	17.8	240.3
PILC55	27.0	18.2	286.3

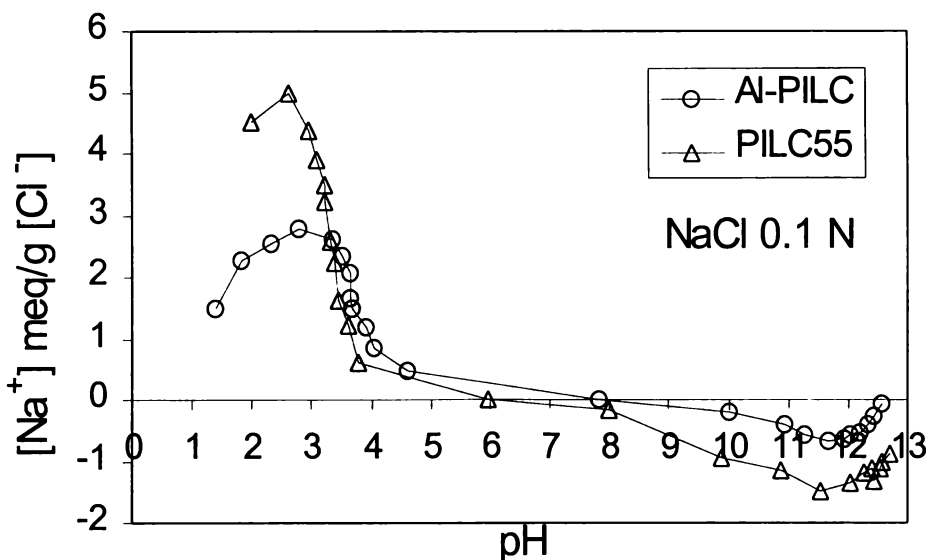


FIG. 3. Intercambio de Na⁺ y Cl⁻ para la Al-PILC y la PILC55.

Con respecto a las propiedades de intercambio iónico de las PILC, en la figura 3 se muestra la gráfica de intercambio iónico del Na⁺ y del Cl⁻ en función del pH para las arcillas pilarizadas. Considerando la presencia de los grupos hidroxilo enlazados al átomo

de aluminio de los pilares y de la superficie de la arcilla, es probable que pueda llevarse a cabo un proceso de intercambio iónico, como el que se presenta en los óxidos hidratados (Dyer y Gallardo, 1990):

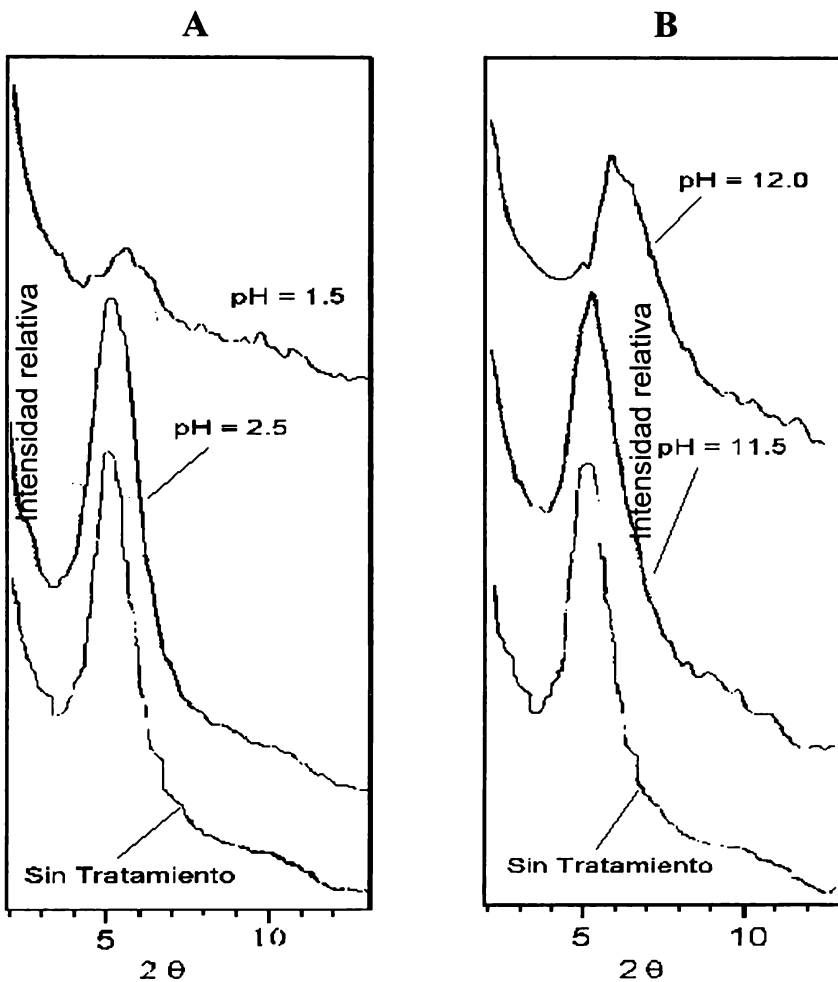
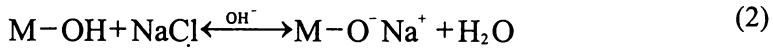
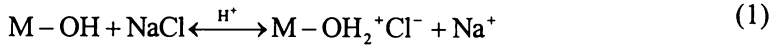


FIG. 4. Sección del difractograma de las reflexiones $d(001)$ de la Al-PILC (400°C). (A) sin tratamiento, a pH de 2.5 y de 1.5. (B) sin tratamiento, a pH de 11.5 y 12.0.

Las PILC actuarían como bases débiles (intercambiadores aniónicos) a pH ácido de acuerdo con la reacción (1) y como ácidos débiles (intercambiadores catiónicos) a pH alcalino como en la reacción (2).

Para la Al-PILC, los datos de titulación (figura 3) dieron una CIC máxima para el Na^+ de 2.77 meq/g (pH=2.7) y de 0.68 meq/g (pH=11.7), para el Cl^- . Con respecto a la PILC55, la CIC del Na^+ fue de 4.95 meq/g (pH=2.63) y para el Cl^- de 1.48 meq/g (pH=11.54). A pH mayores y menores de los mencionados, se observa un decremento de la capacidad de intercambio iónico, lo cual pudo deberse a la remoción de aluminio de la estructura de las PILC a estos pH extremos. Para comprobar lo anterior, se cuantificó el aluminio lixiviado de las suspensiones de las distintas muestras sometidas a pH extremos. Los resultados indicaron que la arcilla natural resultó ser estable en el intervalo de pH de 0.99 a 12.91, la PILC55 y las muestras de la Al-PILC sometida a 400, 500 y 600°C, fueron estables en el intervalo de pH de 2.5 a 11.5, en tanto que las Al-PILC con tratamientos a 200 y 700°C, no fueron estables en el intervalo de pH probado. Estos resultados muestran que el intervalo de pH de estabilidad para las PILC fue menor que el de la arcilla natural, lo que indica que el aluminio lixiviado provino de los pilares intercalados.

Estas consideraciones se corroboraron mediante el análisis de difracción de rayos X de la Al-PILC (400°C), sometida a pH extremos (figura 4), de donde se obtuvieron las distancias basales que se reportan en la tabla II. Se observa que la agudeza del pico de la primera reflexión $d(001)$ se mantuvo a pH de 2.5; por debajo de este pH la pérdida de la agudeza del pico y la disminución del valor de la señal $d(001)$ indicó el colapso de la estructura. A pH alcalino, el valor y la agudeza de la señal $d(001)$ se mantuvieron a pH de 11.5, perdiendo intensidad a pH de 12.0. Con base en estos resultados se estableció que el intervalo en el que permaneció estable la estructura pilarizada fue de 2.5 a 11.5.

TABLA II. Distancia basal $d(001)$ de la arcilla original y de la Al-PILC calcinada a 400°C, sometida a diferentes pH extremos.

Muestra	pH	$d(001)$ (Å)
Arcilla	1.0	14.8
Al-PILC (400°C)	1.5	15.1
Al-PILC (400°C)	2.5	17.7
Al-PILC (400°C)	11.5	17.7
Al-PILC (400°C)	12.0	14.7

Punto de carga cero de las Al-PILC

Una vez establecido el intervalo de estabilidad de la estructura pilarizada, se procedió a la titulación potenciométrica de las muestras limitándose a este intervalo de pH, obteniéndose los meq de H^+ (o de OH^-) intercambiados por gramo de arcilla, los cuales constituyen la carga protónica (σ_H) o carga dependiente del pH de las muestras que representan también la capacidad de intercambio aniónico y catiónico respectivamente.

Las curvas de intercambio iónico se obtuvieron para la arcilla natural, la Al-PILC (calcina a las temperaturas de 200, 400, 500 y 700°C) y la PILC55. La figura 5 muestra un ejemplo de las curvas de intercambio iónico de la Al-PILC con tratamiento a 200°C. En la tabla III se reportan los valores de los PCC correspondientes de todas las muestras estudiadas. Se observa que el PCC de la Al-PILC aumentó conforme se incrementó la temperatura de calcinación de la muestra, pasando de 4.5 a 200°C, a 6.4 a 700°C. Esto probablemente se debió a que parte del aluminio de los pilares cambió de coordinación octaédrica a tetraédrica, ya que es conocido que la gibsita ($\alpha-Al(OH)_3$) sometida a temperaturas mayores de 300°C se transforma en alúmina ($\gamma-Al_2O_3$) de coordinación tetraédrica, que posee un PCC entre 7.4 y 8.6 (Parks, 1965), por lo que es probable, que no obstante que la estructura de los pilares difiere de la de los óxidos libres, dado que se encuentran coordinados a las láminas de silicato adyacentes, la transformación gradual de los polihidroxidaciones de aluminio en óxidos haya sido la causa del aumento del PCC con el aumento de la temperatura, tendiendo hacia los valores de la alúmina, obteniéndose así un producto constituido por hidróxidos y óxidos de aluminio.

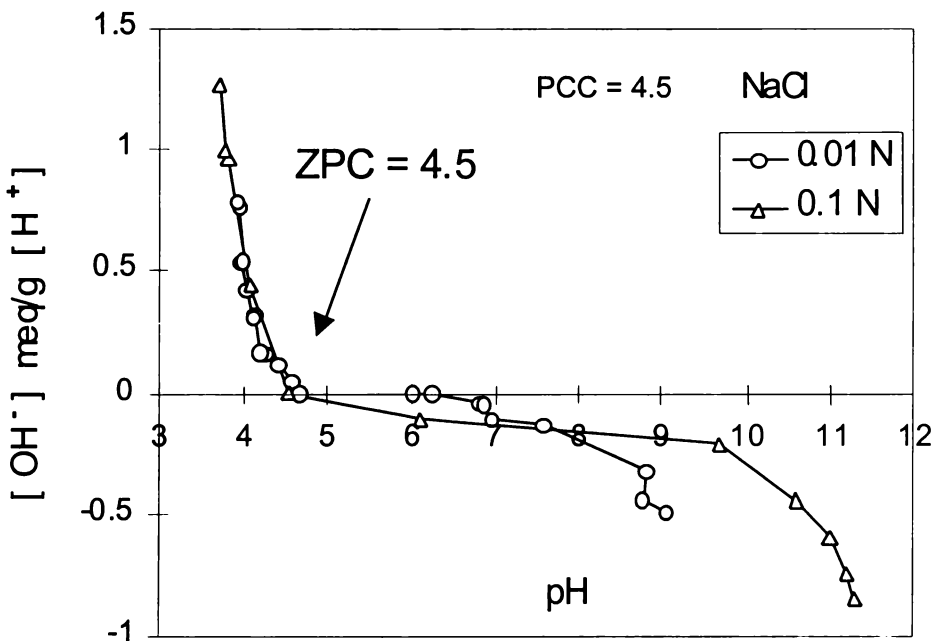


FIG.5. Curvas de titulación de la Al-PILC (200°C) mostrando el PCC.

TABLA III. Punto de carga cero (PCC).

Muestra	Temperatura (°C)	PCC
Arcilla		7.7
Al-PILC	200	4.5
Al-PILC	400	4.9
Al-PILC	500	5.6
Al-PILC	700	6.4
PILC55		5.8

Estos resultados concuerdan con el tipo de coordinación del aluminio de montmorilonitas pilarizadas sometidas a diferentes tratamientos térmicos, que reportan Clearfield *et al.* (1994) obtenidos mediante resonancia nuclear magnética.

En el caso de la PILC55, que presentó un valor de PCC de 5.8, es probable que la preparación de esta PILC comercial incluya un tratamiento térmico que propició la obtención de una estructura en la que predominaron los pilares en su forma óxido.

Finalmente, a partir de las curvas de intercambio iónico, se calculó el porcentaje de incremento de la capacidad máxima de intercambio aniónico y catiónico desarrollado por la Al-PILC (400°C) con respecto a la arcilla mexicana. Los valores obtenidos para este incremento fueron de 95 y 35% respectivamente, lo cual indicó que la Al-PILC presentó intercambio dependiente del pH preferentemente aniónico.

Predicción de la densidad de carga eléctrica superficial (σ_H)

Utilizando los valores de PCC y del área superficial obtenidos de la arcilla natural así como de la Al-PILC (400°C) y de la PILC55, se calcularon los potenciales superficiales (Ψ_0) correspondientes, mediante la ecuación de Nernst y se obtuvieron las curvas de carga dependiente del pH (σ_H) desarrollada por las PILC aplicando las ecuaciones de Gouy-Chapman y de Stern. La figura 6 presenta las curvas obtenidas. Como se puede observar en esta figura, la distribución de esta carga en función del potencial superficial, se aproximó al perfil obtenido mediante las teorías de Gouy-Chapman y de Stern, las cuales predicen la distribución de contraiones que se forma alrededor de una superficie cargada que se encuentra en suspensión y cuantifican la caída de potencial (White, 1989, Sridharan y Satyamurty, 1996), obteniéndose coeficientes de correlación de 0.97 y de 0.93 respectivamente, lo que permite explicar el proceso de intercambio iónico pH dependiente que presentan las PILC, pudiendo estos modelos ser utilizados para su predicción.

- OCCELLI, M. L., 1987. Surface and Catalytic Properties of Some Pillared Clays. Proc. Int. Conf., Denver. *The Clay Minerals Soc.*, 319-323.
- PARKS, G. A., 1965. The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides and Aqueous Hydroxo Complex Systems. *Chem. Rev.*, **65**:177-198.
- PINNAVAIA, T. J., 1986. Pillared Clays: Synthesis and Structural Features. Constrained Systems. Ed. Setton, R. 151-164.
- SRIDHARAN, A. and SATYAMURTY, P. V., 1996. Potential-Distance Relationships of Clay-Water Systems Considering the Stern Theory. *Clays and Clays Minerals*, **44**:479-484.
- SPOSITO, G., 1984. *The Surface Chemistry of Soils*. Clarendon Press. Oxford.
- TICHIT, D.; FAJULA, F. and FIGUERAS, F., 1988. Sintering of Montmorillonites Pillared by Hydroxy-Aluminum Species. *Clays and Clay Minerals*, **36**:369-375.
- TOKARZ, M. and SHABTAI, J., 1985. Cross-Linked Smectites IV. *Clays and Clay Minerals*, **33**:89-98.
- VAUGHAN, D. E. W.; LUSSIER, R. J. and MAGGE, J. S., 1979. Pillared Interlayered Clay. Materials useful as catalysts and sorbents. United States Patent 4, 176, 090. N.Y.
- VAUGHAN, D. E. W. and LUSSIER, R. J., 1980. Preparation of Molecular Sieves based on Pillared Interlayered Clays (PILC). Proc. of the fifth Int. Symp. on Zeolites. Naples. Ed. Rees L.V.C. 94-101.
- VOYUTSKY, S., 1978. *Colloid Chemistry*. Mir Publishers, Moscow.
- WHITE, R. E., 1989. *Introduction to the Principles and Practice of Soil Science*. Blackwell Scientific publications. USA.