

## Investigación

# Preparación, caracterización y efecto de la temperatura de fijación del pilar en la adsorción de vapor de agua de una arcilla pilarizada de aluminio

Socorro López,<sup>1</sup> Guillermo Osorio,<sup>2</sup> Tzayhrí Gallardo<sup>1\*</sup> y Sofía Arellano<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Escuela Nacional de Ciencias Biológicas (ENCB-IPN); Departamento de Biofísica. Plan de Ayala y Carpio s/n, Col. Santo Tomás. México 11340, D.F. Tel. (52) 5729-6000, Ext. 62305; Fax/Tel: (52) 5341-2335; E-mail: tgallard@bios.encb.ipn.mx

<sup>2</sup> Departamento de Ingeniería Bioquímica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas (ENCB-IPN)

Recibido el 8 de febrero del 2002; aceptado el 20 de junio del 2002

**Resumen.** En este trabajo se preparó una arcilla pilarizada de aluminio (Al-PILC) a partir de una arcilla natural mexicana. Estas fueron caracterizadas por análisis químico, termogravimétrico y difracción de rayos X, los cuales dieron evidencia del proceso de pilarización. El efecto de la temperatura de fijación del pilar en la adsorción de vapor de agua de la Al-PILC se evaluó por medio de las isotermas de adsorción a 23 °C. Las temperaturas de fijación del pilar utilizadas fueron 200, 300, 500 y 900 °C. Los resultados indicaron que la mayor adsorción de vapor de agua se obtuvo a una temperatura de fijación de 200 °C, disminuyendo con el aumento en la temperatura de fijación del pilar. Se aplicaron los modelos de GAB (Guggenheim, Anderson & Boer) y HJ (Harkins & Jura) a las isotermas de la Al-PILC, encontrando que el modelo de GAB se ajusta en todo el intervalo de humedades relativas, por lo que se recomienda su aplicación para este tipo de materiales adsorbentes inorgánicos.

**Palabras clave:** Arcilla pilarizada, adsorción de vapor de agua, isoterma de sorción de PILCs, modelos de isoterma.

## Introducción

Las arcillas son hidrosilicatos con estructuras laminares con átomos ordenados en grupos de planos paralelos y unidos fuertemente entre sí en forma de láminas. Dentro del espacio interlaminar se encuentran cationes como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{K}^+$  entre otros, susceptibles al intercambio catiónico [1]. Esta propiedad se puede aprovechar para modificar la naturaleza de su espacio interlaminar, lo que ha permitido preparar arcillas pilarizadas o PILC (Pillared Interlayer Clay) [2]. Estos materiales se preparan a partir de arcillas tipo esmectita, modificadas por la intercalación de polímeros inorgánicos que, por un tratamiento térmico, forman una galería de "pilares" entre las laminillas estructurales de la arcilla. Como resultado se obtiene un material arcilloso poroso de una gran superficie específica [3]. El interés por estos materiales ha crecido enormemente desde su introducción, habiéndose preparado PILC's a partir de polihidroxicationes de Zr, Fe, Ni, Cu, Cr, y Al [4], [5]. Las PILC's así obtenidas presentan diferentes características de superficie específica, tamaño de poro y termoestabilidad, dependiendo de la naturaleza del polihidroxicación intercalado [6]. Las PILC's de aluminio presentan una notable termoestabilidad y diámetro de poro del mismo orden

**Abstract.** An aluminium pillared clay (Al-PILC) was prepared from a Mexican natural clay. Both clays were characterized by chemical analysis, thermogravimetric analysis and X-ray powder diffraction, giving evidence of the intercalation of the aluminium pillars in the interlayer space of the clay. The effect of the fixing pillar temperature (200, 300, 500 and 900 °C) on the water vapor adsorption capacity of the Al-PILC was studied comparing their water vapor adsorption isotherms at 23 °C. The Al-PILC prepared at a fixing pillar temperature of 200 °C showed the highest water vapor adsorption capacity. This capacity decreased as the fixing pillar temperature increased. The GAB (Guggenheim, Anderson & Boer) and HJ (Harkins & Jura) isotherm models were applied to the experimental data, obtaining that the GAB model described them in the whole relative humidity range and therefore its use is recommended for inorganic adsorbents.

**Keywords:** Pillared clays, water vapor adsorption capacity, PILCs sorption isotherms, isotherms models.

que las obtenidas con otros polihidroxicationes. Estas propiedades les confiere un gran atractivo para ser utilizadas como catalizadores en la industria del petróleo [7]. Dadas las características de termoestabilidad, tamaño de poro y superficie específica, las Al-PILC tienen gran potencialidad de ser empleadas como adsorbentes en otras aplicaciones [8]. Con base en lo anterior, se planteó en el presente trabajo el estudio de la capacidad de este material de adsorber vapor de agua para su eventual utilización como material desecante. Con este fin, se preparó y caracterizó una arcilla pilarizada de aluminio y se estudió su capacidad de adsorción de vapor de agua a diferentes temperaturas de fijación del pilar. Además, debido a su naturaleza porosa, se aplicaron los modelos matemáticos de GAB y Harkins & Jura a las isotermas de sorción para seleccionar aquel que mejor representara el fenómeno.

## Materiales y métodos

**Arcilla original y modificada.** La arcilla original utilizada en este trabajo fue una bentonita proporcionada por la Industria Inertes y Filtrantes de la Ciudad de México, la cual se tamizó a través de una malla No. 65 (diámetro 0.210 mm).

La arcilla pilarizada de aluminio (Al-PILC) se preparó siguiendo el método de Torkaz y Shabtai [4] que consistió en poner en contacto una solución del agente pilarizante con la arcilla natural en una relación equivalente a 3 mmoles Al / g de arcilla, en agitación constante durante 15 h. Posteriormente se filtró la arcilla y se lavó con agua desionizada hasta prueba negativa de cloruros. La fijación del pilar se realizó tratando las muestras durante 24 h a las temperaturas de 200, 300, 500 y 900 °C. El agente pilarizante se preparó adicionando lentamente una solución de hidróxido de sodio 0.2 N a una solución 0.2 N de  $\text{Al(OH)}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  hasta obtener un pH de 4.35 que corresponde a una relación OH / Al de 1.85. Esta solución se mantuvo en reflujo durante 6 h.

**Caracterización de las arcillas.** La caracterización de la arcilla natural y pilarizada se llevó a cabo por análisis químico, termogravimetría y difracción de rayos X.

El análisis químico se realizó utilizando la técnica de fusión con una mezcla de carbonatos de sodio-potasio, determinando la composición química de las arcillas por espectroscopía de absorción atómica y gravimetría [9].

El análisis termogravimétrico (TG) y termogravimétrico diferencial (DTG) de las arcillas se realizó en un Termoanalizador AT Modelo 1090 en el intervalo de temperatura de 25-900 °C a una velocidad de 10 °C / min. Para obtener evidencias de pilarización [10], se calcularon, a partir de los termogramas, las pérdidas de peso en tres intervalos de temperatura: a) 25-200, b) 200-500 y c) 500-900 °C.

Los difractogramas de rayos X se obtuvieron en un difractómetro Siemens D-500 con filtro de níquel y radiación de Cu K $\alpha$  operado a 30 kV y 20 mA. Los valores de la primera reflexión  $d(001)$  determinados mediante la ecuación de Bragg fueron utilizados para calcular la distancia interlaminar de las arcillas ( $\Delta d$ ), restando al valor  $d(001)$  el espesor de las láminas de silicato (9.5 Å) [11].

**Superficie específica.** La evaluación de la superficie específica de las arcillas, se llevó a cabo analizando por el modelo de BET las isotermas de  $\text{N}_2$  obtenidas a -196 °C mediante un analizador automático C.I. Electronics LTD Mark 2.

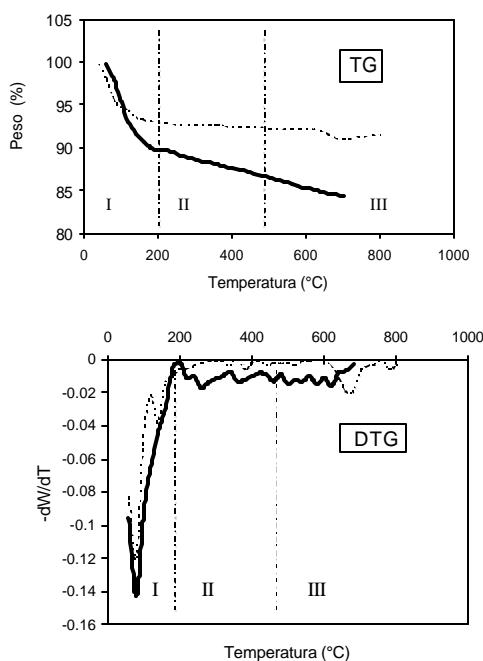
**Adsorción de vapor de agua.** El estudio de la adsorción de vapor de agua se realizó determinando las isotermas de sorción de las muestras, por el método de la cámara de equilibrio a humedad relativa (H.R) constante [12]. El método consiste en colocar una pequeña muestra de material en una cámara a humedad relativa constante, dejando que se logre el equilibrio y determinando el contenido de humedad adsorbida por gravimetría. La H.R se controló con soluciones de ácido sulfúrico a diferentes concentraciones [13] verificándola con un higrómetro digital Cole Parmer 37950-00. El efecto de la temperatura de fijación del pilar sobre la adsorción de vapor de agua de la Al-PILC se obtuvo determinando la isoterma de adsorción de cada una de las arcillas preparadas a las diferentes temperaturas de fijación (200, 300, 500 y 900 °C).

## Resultados y discusión

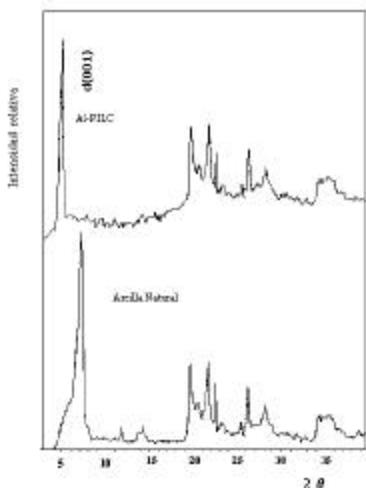
**Caracterización de la arcilla original y pilarizada (Al-PILC).** En la Tabla 1 se presentan los resultados del análisis químico en % base seca, de la arcilla original y la arcilla pilarizada de aluminio (Al-PILC), así como la composición calculada de esta última en base a 100 g de arcilla original ( $\text{SiO}_2$  constante). Estos resultados indican que para una base de  $\text{SiO}_2$  constante, la cantidad de aluminio en la Al-PILC, aumentó de 20.1 a 31.8 g (58 % de aumento), mientras que la cantidad de Fe, Ca, Mg, Na y K disminuyeron, lo que indica que el polihidroxicación de aluminio se introdujo en el espacio interlaminal a expensas de los cationes intercambiables, lo cual es evidencia del proceso de pilarización.

Los termogramas TG y DTG de la arcilla original y pilarizada se presentan en la Fig. 1, dividiendo los termogramas en tres etapas. Las pérdidas de peso correspondientes a cada etapa, se presentan en la Tabla 2. La pérdida de peso obtenido en la primera etapa (25-200 °C) corresponde a la eliminación de agua adsorbida entre las láminas para ambas arcillas. Se observa una mayor pérdida de peso para la Al-PILC debido a la mayor cantidad de agua adsorbida por la presencia de los OH de los pilares intercalados en el espacio interlaminal. La pérdida de peso en la segunda etapa (200-500 °C), está relacionada con la remoción de grupos hidroxilo de los extremos de las láminas de la arcilla original y de los pilares en el caso de la Al-PILC, por lo que, en esta última, nuevamente la pérdida de peso fue mayor que en la arcilla original, debido al número de grupos hidroxilo introducidos en el espacio interlaminal durante la pilarización de la arcilla. Finalmente, la pérdida de peso en la tercera etapa (500-900 °C) para la arcilla original, corresponde a la deshidroxilación estructural interna de las láminas arcillosas que es caracterizada por el pico endotérmico en la gráfica DTG alrededor de los 660 °C. En esta etapa la Al-PILC presentó una pérdida de peso considerablemente mayor (Tabla 2) que la de la arcilla natural. La desaparición del pico endotérmico de la Al-PILC en el DTG, puede indicar que en esta última se establecieron nuevos tipos de enlaces químicos entre los pilares y las láminas de la arcilla. El perfil general de las curvas TG y DTG, concuerdan con lo reportado por Occelli [5] para una arcilla pilarizada de aluminio en comparación con la bentonita original.

La Fig. 2 muestra los difractogramas obtenidos para la arcilla natural y para la Al-PILC a una temperatura de fijación del pilar de 200 °C. En esta figura se puede observar el desplazamiento del ángulo de la primera reflexión  $d(001)$  a valores menores de  $2q$ , ocasionado por la expansión del espacio interlaminal de la arcilla por el proceso de pilarización. En la Tabla 3 se presenta el efecto de la temperatura de fijación del pilar sobre la primera reflexión  $d(001)$  y la distancia interlaminal  $\Delta d$ . En esta tabla se puede observar que la distancia interlaminal en la PILC preparada a una temperatura de fijación de 200 °C y 300 °C, presenta la máxima distancia interlaminal, mientras que a temperaturas mayores de fijación (500-900 °C), la distancia interlaminal disminuye, debido a que se va perdiendo la estructura pilarizada. En virtud de la



**Fig. 1.** Análisis termogravimétrico (TG) y termogravimétrico diferencial (DTG) de la arcilla natural (-----) y la Al-PILC (—).



**Fig. 2.** Difractogramas de rayos X de arcilla natural mexicana y de la Al-PILC (temperatura de fijación del pilar 200 °C).

destrucción estructural de la muestra, la distancia interlaminar a 900 °C no pudo ser determinada.

**Superficie específica.** La Fig. 3 muestra las isotermas de adsorción desorción de N<sub>2</sub> de la arcilla natural y Al-PILC empleadas para obtener la superficie específica aplicando el modelo de BET. La superficie específica obtenida para la arcilla natural fue de 74.8 m<sup>2</sup> / g mientras que para la Al-PILC fue de 240.3 m<sup>2</sup> / g. El aumento de la superficie específica en la Al-PILC (equivalente a 321.3 %) es debido a la exposición de las regiones internas de la arcilla y de las superficies de los pilares intercalados [4, 7].

**Tabla 1.** Análisis químico de la arcilla y AI-PILC.

OXIDO	ARCILLA % en peso	AI-PILC % en peso base: 100 g Al-PILC	base: 100g arcilla original
SiO <sub>2</sub>	70.3	65.5	70.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.1	29.6	31.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5	1.5	1.6
CaO	1.8	0.2	0.2
MgO	2.8	1.9	2.0
Na <sub>2</sub> O	2.0	1.0	1.1
K <sub>2</sub> O	1.0	0.6	0.6

**Tabla 2.** Análisis termogravimétrico. Pérdida de peso (%).

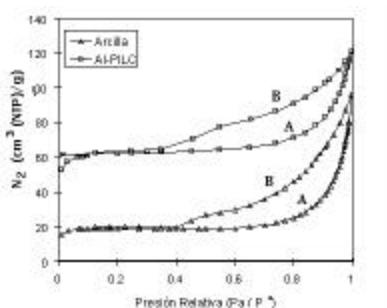
MUESTRA	ETAPA 1 25-200 °C	ETAPA 2 200-500 °C	ETAPA 3 500-900 °C
Arcilla	7.214%	0.66 %	0.6825 %
Al-PILC	10.57%	3.359 %	1.86 %

**Tabla 3.** Efecto de la temperatura de fijación del pilar en la distancia interlaminar de la AI-PILC.

Muestra	d(001) Å	Δd Å
Arcilla	14.7	5.2
PILC 200°C	17.7	8.16
PILC 300°C	17.7	8.16
PILC 500°C	16.6	7.15
PILC 900°C	8.19	-----

**Adsorción de vapor de agua.** En la Fig. 4 se presentan las isotermas de adsorción para vapor de agua de las muestras Al-PILCs preparadas a distintas temperaturas de fijación del pilar. Se observa de esta figura, que la Al-PILC preparada a la temperatura de fijación de 200 °C presentó la mayor capacidad de adsorción de vapor de agua y que al aumentar la temperatura de fijación, la capacidad de adsorción disminuye, perdiéndose por completo a la temperatura de fijación de 900 °C. Este efecto es debido a la pérdida paulatina de la estructura del pilar en la Al-PILC al ser tratada a temperaturas cada vez mayores. Si se observan los resultados del espaciamiento interlaminar y del análisis termogravimétrico de la Al-PILC (Tablas 2 y 3), se puede inferir que a temperaturas de fijación del pilar por arriba de 200 °C, la estructura de los pilares cambia debido al proceso de deshidroxilación, llegando a la destrucción total de la estructura a la temperatura de 900 °C.

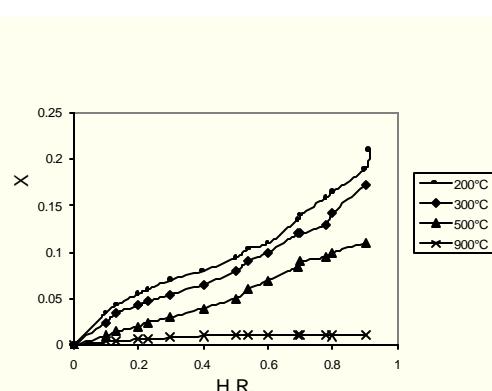
Tradicionalmente las isotermas de adsorción de diversos materiales adsorbentes, se han analizado utilizando los modelos de adsorción propuestos por Langmuir y Brunauer Emmett y Teller ó BET [16], [17]. Inclusive, las isotermas de adsorción de nitrógeno de arcillas y arcillas pilarizadas se analizan con el modelo de BET [15]. Sin embargo, si se observan las isotermas de adsorción de vapor de agua para la Al-PILC a las temperaturas de fijación de 200-500 °C (Fig. 4), estas presentan una forma inusual para sólidos microporosos que no se ajustan a los modelos antes mencionados. Un modelo que ha resultado ser muy exitoso para describir las isotermas de



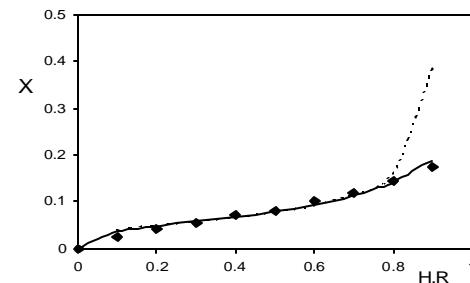
**Fig. 3.** Isotermas de adsorción (A) y de desorción (B) de nitrógeno, de la arcilla natural y de la Al-PILC.

adsorción de vapor de agua de polvos alimenticios que son descritos principalmente por isotermas del tipo II es la isoterma de Guggenheim-Anderson-Boer (GAB) [18]. Este modelo cubre el intervalo de H.R. de 0.0-0.9 que incluye la zona de condensación capilar. Las isotermas de la Fig. 4 se parecen a aquellas de varios productos alimenticios, por lo que el modelo de GAB se aplicó a las isotermas de vapor de agua de estos materiales arcillosos. Otro modelo aplicable a materiales porosos en el intervalo de humedades relativas de 0.3-1.0 que cubre condensación capilar, es el de Harkins y Jura (HJ) [19], el cual también se aplicó a las isotermas de la Fig. 4 para tratar de describirlas.

La Fig. 5 presenta la isoterma a 23 °C de la Al-PILC (temperatura de fijación de 200 °C) y las correspondientes isotermas de GAB y HJ, como ejemplo de los resultados obtenidos con las demás isotermas (300-500 °C temperatura de fijación del pilar). Esta figura indica que el modelo de GAB representa adecuadamente la isoterma de adsorción de la Al-PILC en prácticamente todo el intervalo de H.R., mientras que HJ se desvía a valores superiores de 0.8 para la Al-PILC. Como ambos modelos cubren la zona de condensación capilar, los resultados mostrados en la Fig. 5 indican que aparentemente a altos valores de H.R. en los sólidos estudiados, se presenta condensación capilar, lo cual deberá ser corroborado en trabajos futuros.



**Fig. 4.** Efecto de la temperatura de fijación del pilar en la adsorción de vapor de agua de la Al-PILC a 23 °C. X-gramos de agua / gramos de sólido seco, H.R.-humedad relativa.



**Fig. 5.** Isotermas de adsorción de vapor de agua de la Al-PILC: datos experimentales (◆); modelo de Harkins y Jura (-----) y modelo de GAB (—). X-gramos adsorbidos de agua/g de sólido seco, H.R. - Humedad relativa.

## Conclusiones

El análisis químico y termogravimétrico, comprobaron la pilarización con el polihidroxilación de aluminio de la arcilla natural utilizada. La difracción de Rayos X permitió comprobar que a consecuencia del proceso de pilarización, se presentó una expansión de la distancia interlaminar, de 5.2 Å para la arcilla original a 8.16 Å para la Al-PILC.

Con el proceso de pilarización en la arcilla natural se logró un incremento del 321.3 % del área específica (arcilla natural: 74.8 m<sup>2</sup> / g; Al-PILC: 240.3 m<sup>2</sup> / g).

La adsorción de vapor de agua en la Al-PILC diminuyó al incrementar la temperatura de fijación del pilar por arriba de 200 °C debido a la deshidroxilación de los pilares.

Las isotermas experimentales de la Al-PILC se ajustaron al modelo de GAB en todo el intervalo de H.R. empleado, lo que hace recomendable su uso no solo en materiales alimenticios como ha sido utilizado sino también en materiales adsorbentes inorgánicos.

## Referencias

- Grim, R. E. *Clay Mineralogy*, Ed., McGraw-Hill, New York, **1968**.
- Burch, R; Warburton, C. I. *J. Catal.*, **1986**, 97, 503-511.
- Gallardo, V.T. A Study on Pillared Clays. Ph. D. Thesis. Departament of Chemistry and Applied Chemistry, Cockcroft Building, University of Salford. M54WT U.K, **1990**.
- Torkaz, M.; Shabtai J. *Clays and Clay Minerals*, **1985**, 33, 89-98.
- Occelli, M.L. *Proc. Int. Conf.*, Denver. The Clay Minerals Soc. **1987**, 22, 319-323.
- Arellano, S.; Gallardo, T.; Osorio, G. *Rev. Soc. Quím. Méx.*, **2000**, 44, 204-208
- Tichit, D.; Fajula, F.; Figueras, F. B. *Clays and Clay Minerals*, **1998**, 36, 369-375.
- Pires, J.; Brotas de Carvalho, M. *J. Mat. Chem.*, **1997**, 7, 1901-1904.
- Jeffery, P. G; Hutchison, D. *Chemical Methods of Rock Analysis*. Ed. Pergamon Press, New York, **1981**.
- Dood, W. J.; Tonge, H. K. *Thermal Methods*, Ed. John Wiley and Sons. **1987**.
- Pinnavaia, T. J.; Tzou, M. S.; Landau, S. D.; Raythatha, R. H. *Pillared Clays: Synthesis and structural features. Constrained systems*. Ed. Setton, R., **1986**, 151-164.

12. Iglesias, A. H.; Chirife J. *Handbook of food isotherms water sorption parameters for food and food components*, Ed. Academic press. **1982**.
13. Rao, A. S.; Rizvi, S. H. *Engineering Properties of Foods*, Ed. Marcel Denker Inc., N.Y. **1986**.
14. Colin, C.; Burch, R. *Wat. Res.*, **1999**, 33, 3689-3694.
15. Yamanaka, S.; Malla, P. B.; Komarneni, S. J. *Colloid and interface Science* **1990**, 134, 51-58.
16. Malla, P. B.; Komarneni, S. *Clays and Clay Minerals*, **1990**, 38, 363-372.
17. Yang, T. R. *Gas separation by adsorption processes*. Ed. Imperial College Press, **1999**.
18. Labusa, P. T.; Tannenbaum, S. R.; Karel M. *Food Technology*, **1972**, 24, 543-548
19. Bond, L. *Porous Carbon Solids*, Ed. Academic Press, London and N. Y. **1967**.