

## MODIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UNA VERMICULITA COLOMBIANA CON ESPECIES DE TITANIO, ZIRCONIO Y SULFATO

### MODIFICATION AND CHARACTERIZATION OF A COLOMBIAN VERMICULITE WITH TITANIUM, ZIRCONIUM AND SULFATE

### MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO VERMICULITE COLOMBIAN COM TITÂNIO, ZIRCONIUM E SULFATE

Willinton Y. Hernández, Sonia Moreno<sup>1</sup>, Rafael Molina<sup>1\*</sup>

Recibido: 01/12/06 – Aceptado: 13/04/07

#### RESUMEN

El presente trabajo informa sobre los resultados de la caracterización química, estructural y textural de una vermiculita de origen colombiano modificada con especies simples de Zr y Ti, y el sistema mixto Ti-Zr en relaciones atómicas nominales  $Zr/(Ti + Zr) = 0,1$  y  $0,5$ . Adicionalmente, se evaluó la incidencia de la presencia de sulfato sobre los sistemas mencionados bajo las relaciones nominales sulfato/metal  $0, 0,25$  y  $0,35$ , incorporando el sulfato ya sea en la solución intercalante, o por impregnación vía húmeda sobre los sólidos modificados y calcinados. Los resultados indican que cuando la sulfatación se lleva a cabo por intercalación, la naturaleza química de la solución intercalante afecta notoriamente la cantidad de metal incorporado, dependiendo de la relación sulfato/metal empleada. De otro lado se estableció que, cuando se lleva a cabo la sulfatación por

impregnación, las propiedades texturales, estructurales y morfológicas de los sólidos obtenidos se ven fuertemente afectadas y están acompañadas de una fijación de azufre significativamente mayor que para los sólidos sulfatados por intercalación.

**Palabras clave:** vermiculita, sulfato/metal, sulfatación por intercalación, sulfatación por impregnación.

#### ABSTRACT

The present work reports the results of chemical, structural and textural characterization of a Colombian vermiculite modified with simple species of Zr and Ti, and the mixed system of Ti-Zr in nominal atomic relations  $Zr/(Ti + Zr) = 0,1$  and  $0,5$ . Additionally, the incidence of sulfate presence was evaluated under the nominal relations sulfate/metal  $0; 0,25$  and  $0,35$ , incorporating sulfate either in the intercalation solution, or by im-

<sup>1</sup> Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Bogotá, Colombia. ramolinag@unal.edu.co

pregnation on modified and calcined solids. The results indicate that when the sulfation is carried out by intercalation, the chemical nature of the intercalation solution affects the amount of incorporated metal, depending on the relation used sulfate/metal. When the sulfation by impregnating is carried out, the textural, structural and morphologic properties of the obtained solids are strongly affected and are accompanied of a sulfur fixation significantly greater than for solids sulfated by intercalation.

**Key Words:** vermiculite, sulfate/metal, sulfation by intercalation, sulfation by impregnation.

## RESUMO

O trabalho atual relata os resultados do produto químico, caracterização estrutural e textural de um vermiculite Colombiano modificado com espécie simples do Zr e o Ti, e o sistema misturado do Ti-Zr no Zr/atômico nominal das relações  $(Ti + Zr) = 0.1$  e  $0.5$ . Adicionalmente, a incidência da presença do sulfato foi avaliada sobre o sulfato das relações/metal nominais 0; 0.25 e 0.35, incorporando sulfato já seja na solução ou do intercalação, ou pelo impregnação em sólidos modificados e calcinados. Os resultados indicam que quando o sulfatação é realizado pelo intercalação, a natureza química da solução do intercalação afeta a quantidade de metal incorporado, dependendo do sulfato/metal usados na relação. Quando o sulfato impregnando é realizado, as propriedades texturais, as estruturais e as morfológicas de sólidos obtidos fortemente estão afetadas e acompanhadas de uma fixation de enxôfre significativamente mais grande do que para os sólidos sulfatados pelo intercalação.

**Palavras chave:** vermiculite, sulfato/metal, sulfatação pelo intercalação pelo impregnação.

## INTRODUCCIÓN

Una de las propiedades más representativas y de mayor impacto a nivel industrial de las arcillas pilarizadas (PILC, por sus siglas en inglés: *Pillared Interlayered Clay*) es su carácter ácido, el cual se ve representado dentro de la estructura del material a través de la presencia de sitios ácidos tanto Brønsted como Lewis (1-6).

En la búsqueda de obtener minerales arcillosos con propiedades ácidas más fuertes que las reportadas para arcillas pilarizadas, la sulfatación de estas últimas permiten obtener materiales promisorios para ser empleados en la industria química y petroquímica, toda vez que existen reportes del fuerte carácter ácido que se induce en materiales tales como Ti-PILCs y Zr-PILCs por la presencia de iones sulfato (7-11). En estos sistemas se busca obtener sólidos con propiedades similares a las que presentan los óxidos metálicos sulfatados, pero con la ventaja de tener un material en el cual el origen de la acidez sea variado y cuya estructura porosa garantice una mejor dispersión de las fases activas.

En ese orden de ideas, recientes trabajos (8,9) han mostrado que las características texturales, ácidas y catalíticas de arcillas pilarizadas y sulfatadas dependen fuertemente de factores tales como el método de sulfatación, la temperatura de calcinación y la relación  $SO_4^{2-}/metal$ .

Tanto Ti-PILCs como Zr-PILCs han sido preparados por impregnación con sulfato, lo cual conduce a la formación de

sólidos con baja superficie de área específica, pobre estabilidad térmica de los sulfatos y desarrollo de acidez moderada (10). Para contrarrestar este inconveniente, los informes más recientes sobre arcillas pilarizadas sulfatadas incluyen el sulfato dentro de la solución intercalante, logrando obtener sólidos fuertemente ácidos en los cuales la porosidad no se ve drásticamente afectada (7-9).

Debido a su relativamente fácil preparación y a la analogía presentada con respecto a los catalizadores obtenidos a partir de zirconia sulfatada, uno de los sistemas sobre el que existen mayor número de reportes de PILCs sulfatadas es aquel que involucra la modificación con zirconio de arcillas tipo esmectita (generalmente montmorillonita). Para este tipo de sólidos se ha encontrado que la relación  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr}^{4+}$  desempeña un papel muy importante en las propiedades ácidas del material ya que, según algunos autores(7, 8), para relaciones menores a 0,125 se obtienen especies sulfatadas en las cuales el ion sulfato interacciona con los tetrameros de zirconio en solución en forma individual sin dejar grupos OH libres, lo cual redundaría en una baja acidez tipo Brønsted y, por ende, una débil actividad catalítica frente a la reacción de isomerización de hexano. Para relaciones mayores a 0,125 se asume que predominan especies poliméricas en las que la cantidad de ion sulfato en solución es suficiente para formar puentes entre las polimerizaciones de zirconio, dejando libres los grupos OH del oligómero, y cuya acidez es fuertemente inducida por el efecto que genera el grupo sulfato sobre los átomos de zirconio de la estructura (7, 8).

Para el sistema Ti-PILCs, se ha reportado que la relación  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ti}^{4+}$  afecta significativamente las propiedades ácidas y texturales del material, encontrando que a medida que aumenta esta relación, se incrementan el contenido y la fuerza de sitios ácidos, pero con una disminución significativa en el área superficial y en el volumen de poro(9, 10). Para relaciones  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ti}^{4+}$  alrededor de 0,25 se obtiene el compromiso adecuado entre la acidez del material y las propiedades texturales del mismo (10).

Teniendo en cuenta que todos los informes existentes en la actualidad sobre arcillas pilarizadas sulfatadas se basan en la modificación de minerales arcillosos tipo esmectita (7-11), en el presente trabajo se explora la posibilidad de modificar una vermiculita de alta carga interlaminar, con especies de Zr, Ti y el sistema mixto Ti-Zr. Adicionalmente, se pretende establecer la incidencia que genera la presencia del oxoanión sulfato sobre las propiedades fisicoquímicas de los sólidos finales, ya sea incorporado por intercalación (dentro de las soluciones intercalantes) o por impregnación. Dado el carácter pionero del sistema en estudio planteado (vermiculita-Ti-Zr- $\text{SO}_4^{2-}$ ), la discusión de resultados se orienta fundamentalmente a la comprensión de algunos aspectos básicos de la química involucrada en el proceso de síntesis

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Adecuación del material de partida

El mineral arcilloso de partida utilizado para el presente estudio corresponde a una vermiculita de alta carga interlaminar proveniente de Santa Marta (Colombia).

Este material ha sido objeto de recientes estudios (12-14), en los cuales se ha establecido una alta pureza del material con elevada cristalinidad y un alto contenido de cationes  $Mg^{2+}$  interlaminares.

El primer paso en el proceso de adecuación del material de partida fue disminuir su tamaño de agregado aplicando un proceso de molienda y tamizado hasta obtener una fracción menor a 150 micrómetros. Posteriormente, con el fin de disminuir su carga interlaminar, se aplicó el tratamiento hidrotérmico (THT) (12-13). Las variables seleccionadas para este procedimiento han sido el resultado de distintos estudios sobre este material (12-14).

Luego de aplicar el THT, el sólido fue sometido a un lavado con ácido nítrico 0,5 M en una relación de 10 mL de ácido por cada gramo de arcilla a una temperatura de 80 °C, y finalmente a un proceso de homoinonización con una solución de NaCl 3M, a una temperatura de 80 °C.

#### **Preparación de los sólidos modificados**

Posterior al tratamiento anterior, la vermiculita fue sometida a un proceso de modificación vía intercalación-pilarización con especies de titanio y/o zirconio, empleando las relaciones sulfato/metal 0, 0,25 y 0,35 en la solución intercalante (sulfatación por intercalación).

#### **Modificación con Zr**

La preparación de las soluciones intercalantes de Zr y  $Zr-SO_4^{2-}$  se adoptó del método propuesto por Ben Chaabene y cols. (8). Sobre una solución de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  0,1 M se adicionó gota a gota, bajo agita-

ción constante y a temperatura ambiente, el volumen requerido de una solución de  $(NH_4)_2SO_4$  0,05 M con el fin de alcanzar la relación  $SO_4^{2-}/Zr$  deseada, asegurando proveer 10 mmol de metal por cada gramo de arcilla por modificar. Se empleó una relación  $SO_4^{2-}/Zr$  desde 0 hasta 0,35 pasando por un valor intermedio de 0,25. La solución así obtenida fue hidrolizada a través de un tratamiento térmico llevado a cabo a una temperatura entre 55 y 60 °C durante dos horas y bajo agitación constante. Posteriormente, dicha solución se adicionó gota a gota sobre una suspensión de vermiculita en agua al 2% p/p, bajo agitación constante a 40 °C. Después de terminada la adición, se mantuvo el sistema durante dos horas a 40 °C. Esta suspensión fue envejecida a temperatura ambiente durante doce horas, lavada por centrifugación y secada durante doce horas a 60 °C. Las muestras fueron calcinadas a 500 °C durante dos horas. Los sólidos obtenidos se denominaron VZ, VZ(0,25) y VZ(0,35), dependiendo de la relación sulfato/metal empleada en la modificación.

#### **Modificación con Ti**

Las soluciones precursoras de titanio fueron preparadas de acuerdo con la metodología descrita por Valverde y colaboradores (15), mientras que para la preparación de arcillas modificadas con Ti y la inclusión del sulfato dentro de la solución intercalante se adoptó el procedimiento reportado por Del Castillo y cols. (10). Así, el volumen requerido de etóxido de titanio al 20 % de Ti en exceso de etanol se adicionó lentamente sobre una solución de HCl 5M en cantidades suficientes para establecer una relación de hidrólisis

$H^+/Ti = 2,2$  (denominada solución A) y proveer una cantidad de 10 mmol de metal por cada gramo de arcilla por modificar. Con el fin de incorporar el sulfato dentro de la solución intercalante, se empleó como precursor del oxoanión una solución de  $(NH_4)_2SO_4$  0,05 M, la cual fue mezclada con la solución A. La solución así obtenida fue madurada durante tres horas a temperatura ambiente y bajo agitación constante para ser posteriormente adicionada lentamente (0,45 mL/min) a temperatura ambiente y bajo agitación constante, sobre una suspensión de la vermiculita en agua al 0,15% p/p. Finalizada la adición, la suspensión fue envejecida en las mismas condiciones durante doce horas, después de lo cual se lavó por centrifugación y se secó durante la noche a 60 °C. Las muestras fueron calcinadas a 500 °C durante dos horas. Los sólidos obtenidos fueron denominados VT, VT(0,25) y VT(0,35).

#### Modificación con Ti-Zr

Se adicionó lentamente una solución de etóxido de titanio al 20 % de Ti en exceso de etanol sobre una mezcla de soluciones de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  0,1 M y HCl 5M, garantizando: i) una relación  $H^+/Ti$  igual a 2,2; ii) relaciones atómicas nominales  $Zr/(Ti + Zr) = 0,1$  y 0,5, y iii) presencia de 10 mmol de metales totales (Ti + Zr) por gramo de arcilla. Para los sistemas en los cuales se incorporó el sulfato dentro de la solución intercalante, se siguió el mismo procedimiento descrito en el punto anterior para la modificación con el sistema sencillo de Ti, al igual que el paso de la intercalación, lavado, secado y calcinación.

Los sólidos obtenidos fueron nombrados VTZ[9:1]; VTZ[9:1](0,25); VTZ[9:1](0,35); VTZ[5:5]; VTZ[5:5](0,25) y VTZ[5:5](0,35), de acuerdo con la relación atómica Ti:Zr empleada ([ ]) y a la relación nominal sulfato/metal en la solución intercalante (( )).

#### Efecto del método de sulfatación

Adicionalmente, y con el fin de establecer el efecto del método de sulfatación sobre la vermiculita modificada, los sólidos VZ, VT, VTZ[9:1], VTZ[5:5] fueron impregnados con una solución de sulfato de amonio 0,1 M durante una hora, bajo agitación constante, conservando una relación nominal sulfato/metal = 0,35. Finalmente los sólidos fueron secados a 110 °C durante doce horas y luego calcinados a 650 °C durante dos horas. Estos sólidos se denominaron VZ(0,35i); VT(0,35i); VTZ[9:1](0,35i) y VTZ[5:5](0,35i), donde i indica sulfatación por impregnación.

#### Caracterización fisicoquímica

El material de partida y los sólidos modificados fueron caracterizados con diversas técnicas con el fin de estimar el cambio en algunas de sus propiedades químicas, estructurales y texturales.

La composición química de los sólidos se analizó por fluorescencia de rayos X, empleando un espectrofotómetro secuencial Siemens SRS 3000 equipado con un tubo de rodio como fuente de radiación. Las medidas de FRX se realizaron sobre pastillas prensadas diluidas con un 10% de cera.

El contenido de azufre se determinó en un analizador elemental Leco CS200 que permite medir concentraciones de dicho

elemento en un rango entre 4 ppm y 0,4% de S, para un gramo de muestra.

El análisis mineralógico por difracción de rayos X se realizó empleando un difractómetro Siemens Diffractometer D500, con ánodo de cobre ( $\lambda_{CuK\alpha} = 1.5406$  nm), generador de rayos X de 3.000 W y detector de centelleo. Se empleó el método de DRX sobre placa orientada. El espaciado basal se calcula a partir de la reflexión  $d_{(001)}$  del DRX, aplicando la ecuación de Bragg ( $n\lambda = 2d \sin \theta$ ).

Las propiedades texturales del material de partida y de los sólidos modificados fueron obtenidas a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (77K) en un equipo Micromerits ASAP 2010. El análisis se llevó a cabo en un rango de  $P/P_0$  desde  $10^{-5}$  hasta 1. Sólo fueron recolectados los datos correspondientes a la curva de adsorción.

Para el estudio de la morfología y el microanálisis por SEM/EDX, se empleó un microscopio Jeol JSM-5400 equipado con analizador de dispersión de energías de rayos X Link. Las muestras fueron previamente metalizadas con carbono o con oro, según se quisiera obtener o no un análisis de composición elemental.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Análisis químico

En la Tabla 1 aparece la composición química obtenida para la vermiculita de partida (posterior a los pretratamientos de adecuación) y los sólidos modificados, en función de cada uno de los sistemas intercalantes empleados y de las variables de síntesis aplicadas. Como se puede observar, para

todos los sistemas de modificación aplicados, el contenido de los metales involucrados en la solución intercalante (zirconio y titanio) aumenta en forma apreciable con respecto al material de partida.

Los materiales modificados con los sistemas sencillos de Zr y Ti, correspondientes a los sólidos de las series VZ y VT, respectivamente, presentan comportamientos disímiles que no permiten establecer correlaciones entre la cantidad de metal incorporada con respecto a la relación nominal sulfato/metal empleada en la solución intercalante. En efecto, mientras los sólidos de la serie VZ no registran cambios significativos del Zr insertado, los sólidos de la serie VT muestran que la cantidad de Ti incorporada en los sólidos finales aumenta conforme lo hace la relación nominal sulfato/metal. Esta diferencia entre los porcentajes de incorporación del Zr y del Ti en función de la relación nominal sulfato/metal podría sugerir el crecimiento de las especies formadas de Ti en la solución intercalante con grupos sulfato asociados, y cuya interacción con el mineral arcilloso se pueda facilitar principalmente como especies alojadas en la superficie del material. Esta hipótesis estaría de acuerdo con los reportes acerca del comportamiento químico de acua-complejos de  $Ti^{4+}$  indicando que, en la medida en que puedan existir en solución especies tipo  $TiOSO_4 \cdot H_2O$ , se favorece la generación de cadenas infinitas en zig-zag del tipo  $-Ti-O-Ti-O-$  con iones  $SO_4^{2-}$  y moléculas de agua coordinadas sobre los átomos de titanio, completando su estructura octaédrica en respuesta a un número de coordinación 6 (16).

Para los sólidos modificados con zirconio no se aprecia el efecto benéfico del sulfato mencionado anteriormente, a pe-

**Tabla 1.** Análisis químico del material de partida y los sólidos modificados

Número	Sólido	Elemento analizado (%)		
		ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	S
0	Vermiculita THT	0,02	1,20	0,000
1	VZ	1,78 (1,4)*	1,10	0,000
2	VZ(0,25)	1,10 (0,9)	0,96	0,004
3	VZ(0,35)	1,41 (1,1)	1,00	0,011
4	VZ(0,35i)	1,36 (1,1)	0,94	3,992
5	VT	0,01	5,98 (6,0)	0,000
6	VT(0,25)	-	7,84 (8,3)	0,044
7	VT(0,35)	0,07	8,84 (9,6)	0,050
8	VT(0,35i)	0,01	8,48 (9,1)	4,343
9	VTZ[9:1]	0,25 (1,9)	5,30 (5,7)	0,000
10	VTZ[9:1](0,25)	0,46 (3,6)	5,57 (6,1)	0,062
11	VTZ[9:1](0,35)	1,26 (10,1)	11,40 (14,2)	0,183
12	VTZ[9:1](0,35i)	0,17 (1,2)	5,80 (6,4)	4,101
13	VTZ[5:5]	0,46 (0,7)	4,80 (9,0)	0,000
14	VTZ[5:5](0,25)	0,49 (0,8)	4,10 (7,3)	0,010
15	VTZ[5:5](0,35)	1,11 (1,8)	4,00 (7,0)	0,030
16	VTZ[5:5](0,35i)	0,42 (0,6)	4,30 (7,8)	3,690

$$(*) = \% \text{ Eficiencia de metal incorporado} = \frac{(\text{mg metal} / \text{g arcilla}) \text{ incorporados}}{(\text{mg metal} / \text{g arcilla}) \text{ sol. inter.}}$$

sar de que para este tipo de sistemas acuosos algunos reportes de la literatura sugieren la generación de especies poliméricas de gran tamaño (alto grado de polimerización) dependiendo de la relación sulfato/metal empleada en la solución intercalante ( $r > 0,125$ ) (7,8), lo cual debe reflejarse en la cantidad de sulfato presente en los sólidos modificados.

El ion Zr<sup>4+</sup> es levemente más voluminoso que el ion Ti<sup>4+</sup>, y así mismo su coordinación es más elevada. En solución, el zirconio adopta una coordinación 8 con

geometría antiprismática de base cuadrada. La geometría y la coordinación elevadas de los iones Zr<sup>4+</sup> no permite la formación de oligómeros compactos, razón por la cual las especies policatiónicas de dicho elemento tienden a la ciclización, limitando así su condensación (17). Lo anterior sugiere que el tipo de interacciones sulfato-metal en soluciones de Ti<sup>4+</sup> promueven la generación de especies de mayor tamaño que en el caso de soluciones de Zr<sup>4+</sup>. Sin embargo hay que tener en cuenta que el tipo de especies for-

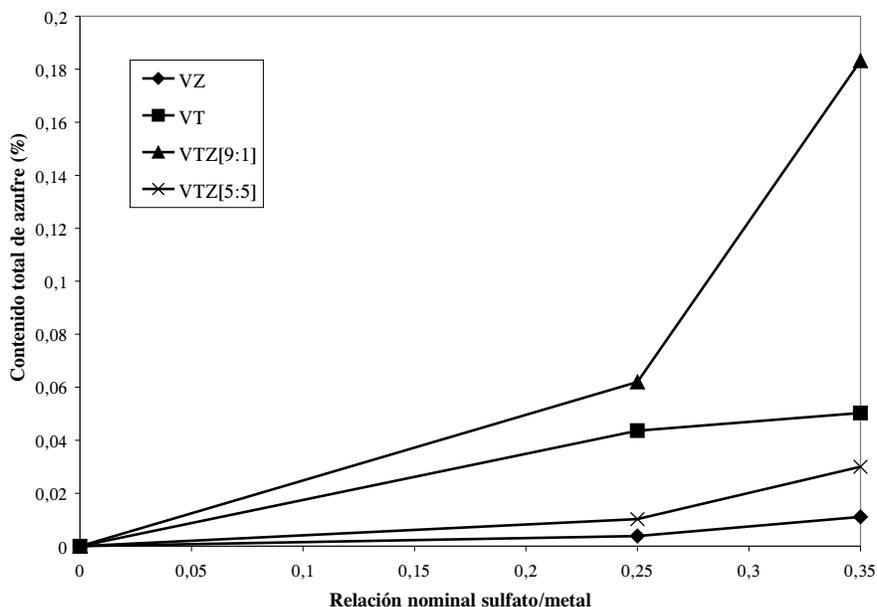
madras en solución a partir de estos metales puede variar considerablemente dependiendo de factores tales como la temperatura de hidrólisis, los tiempos de envejecimiento, la presencia de bases, etc. (18,19), lo cual posibilita el planteamiento de nuevas estrategias de síntesis que favorezcan igualmente el crecimiento de especies de zirconio con grupos sulfato asociados.

Los sólidos de la serie VTZ[9:1] muestran claramente que el porcentaje de incorporación tanto del Ti como del Zr se incrementa conforme lo hace la relación nominal sulfato/metál, siguiendo así la misma tendencia que la serie sencilla de Ti (VT). Este comportamiento sugiere que las interacciones en solución del Ti con el sulfato no sólo favorecen la incorporación del metal, sino que proporcionan una base estructurada adecuada para beneficiar también la incorporación del segundo catión (Zr), estableciéndose entre estas dos especies un efecto cooperativo.

Para los sólidos de la serie VTZ[5:5], los porcentajes de metal incorporados no parecen verse afectados por la presencia del sulfato dentro de la solución intercalante, a excepción de los sólidos número 13 y 15 en los cuales el porcentaje de eficiencia de incorporación de titanio y zirconio, respectivamente, es superior a los demás sólidos de sus series. Así, en el sistema mixto en el que predomina la presencia del titanio en la solución intercalante, la incorporación de metales frente a la relación nominal sulfato/metál empleada sigue el mismo comportamiento registrado en el sistema sencillo de titanio, pero con una mayor eficiencia de incorporación de metales en el sistema mixto (hasta 10,1 vs. 1,4).

Cuando la relación nominal de metales en la solución intercalante es igual al 50 % (serie VTZ[5:5]), se presenta un comportamiento similar a los sólidos de la serie VZ respecto a la variación del porcentaje de eficiencia de incorporación de los metales frente a la relación sulfato/metál empleada. Este resultado sugiere que, al igual que con los sólidos de la serie VZ, no se está favoreciendo el crecimiento de especies poliméricas de gran tamaño asociadas a grupos sulfato, como sí sucede en las soluciones intercalantes en las que predomina el titanio (series VT y VTZ[9:1]).

De otro lado, es muy importante tener en cuenta los porcentajes de sulfato (expresados como % S) que lograron ser fijados en los materiales finales. Como se puede apreciar en la Tabla 1, los porcentajes de azufre incorporados por el método de sulfatación por intercalación no superan el 0,2 %, a pesar de que las relaciones nominales en la solución intercalante se encontraran alrededor del 10 % p/p en azufre respecto a la cantidad total de arcilla modificada. Sin embargo, para los cuatro sistemas de modificación propuestos se observa una clara tendencia a aumentar el contenido de azufre incorporado con el incremento de la relación sulfato/metál, como puede apreciarse en la Figura 1 donde el sistema mixto VTZ[9:1] presenta el mayor porcentaje de azufre incorporado, seguido por los sistemas VT, VTZ[5:5] y VZ. Esta tendencia se relaciona directamente con la eficiencia en la incorporación de titanio y zirconio establecida, lo cual argumenta la hipótesis de que la presencia de sulfato en la solución intercalante, en las relaciones nominales evaluadas, promueve la presencia de especies catiónicas altamente polimerizadas, principalmente de titanio,



**Figura 1.** Contenido de azufre incorporado vs. relación nominal sulfato/metal en la solución intercalante.

en las cuales el sulfato puede participar como puente para enlazar especies catiónicas aisladas, quedando posteriormente ocluido en forma estable dentro de la estructura sólida generada luego del proceso de calcinación (7-10). Adicionalmente, se puede establecer que para los sistemas de modificación sencillos (sólidos VZ y VT), la cantidad de azufre incorporada en la relación nominal sulfato/metal de 0,35 no difiere significativamente del punto inmediatamente anterior ( $SO_4^{2-}/metal = 0,25$ ) (Figura 1). En contraste, para los sistemas de modificación mixtos (sólidos VTZ[9:1] y VTZ[5:5]), se observa una mayor diferencia entre la cantidad de azufre incorporada para las relaciones  $SO_4^{2-}/metal = 0,25$  y 0,35, siendo dicha diferencia mucho más importante en el caso del sólido

VTZ[9:1] que en la muestra VTZ[5:5]. Lo anterior pone de manifiesto que, a pesar de que el empleo del zirconio en un sistema de intercalación sencillo no favorece aparentemente el crecimiento de especies catiónicas altamente polimerizadas con la presencia del sulfato, para un sistema mixto Ti-Zr la fijación de azufre se ve altamente favorecida, especialmente cuando se trabajan relaciones nominales de zirconio bajas. Este comportamiento podría estar asociado al tipo de estructuras cristalinas generadas luego de los procesos de calcinación llevados a cabo sobre esta clase de materiales. En efecto, en estudios sobre zirconia sulfatada se ha podido establecer que la fase cristalina que mejor estabiliza los grupos sulfatos es la tetragonal, mientras que para el titanio es la fase anatasa la que ca-

racteriza este tipo de óxidos sulfatados (20,21).

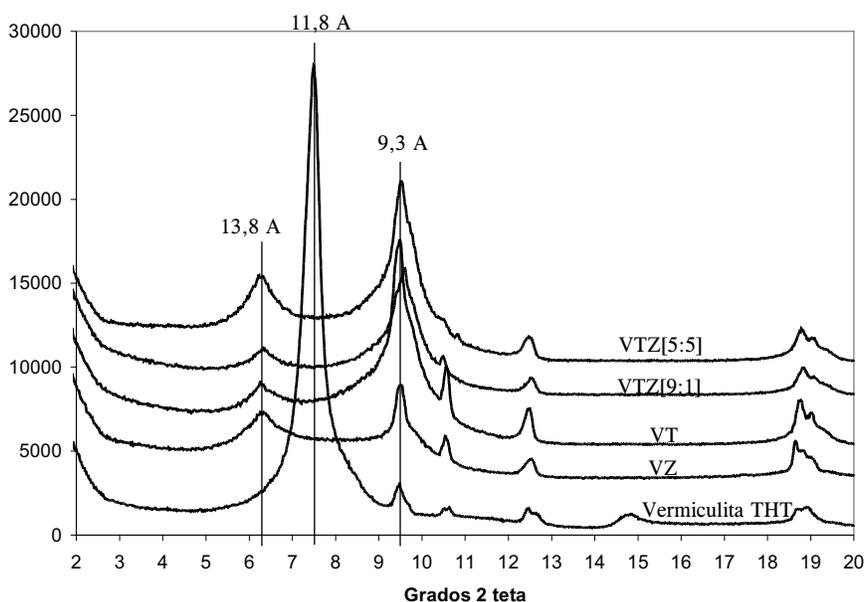
De otro lado, en los sólidos sulfatados por impregnación, los porcentajes de fijación de azufre están entre un 3,7 y 4,4%, registrándose la siguiente tendencia en la cantidad de azufre incorporado: VT (0,35i) > VTZ[9:1](0,35i) > VZ (0,35i) > VTZ[5:5](0,35i). Dicho comportamiento podría ser principalmente atribuido a las características texturales de los materiales sobre los cuales se lleva a cabo la sulfatación, ya que si se garantiza una mayor superficie de contacto entre el sólido y la solución precursora del sulfato, probablemente se hará más eficiente la fijación de éste sobre el material. Sin embargo, esta hipótesis sólo podrá ser apreciada más adelante a la luz de los resultados de textura.

De otra parte, es evidente el muy superior porcentaje de azufre fijado por el método de impregnación en relación con el de intercalación. Aunque este resultado era de esperarse ya que esta metodología facilita el contacto entre el sulfato y la arcilla de partida, es de resaltar la gran estabilidad térmica de las especies de sulfato presentes, al menos hasta el momento de la calcinación a 650 °C, lo cual es comparable a la que se presenta en los sistemas máficos tipo óxidos de metales (Zr y Ti) sulfatados (22, 23).

#### Difracción de rayos X (DRX)

##### Efecto de la naturaleza de la solución intercalante

Como se mencionó antes, la reflexión  $d_{001}$  correspondiente al espaciado basal per-



**Figura 2.** Patrones de difracción de rayos X para los sólidos modificados, sin sulfatar.

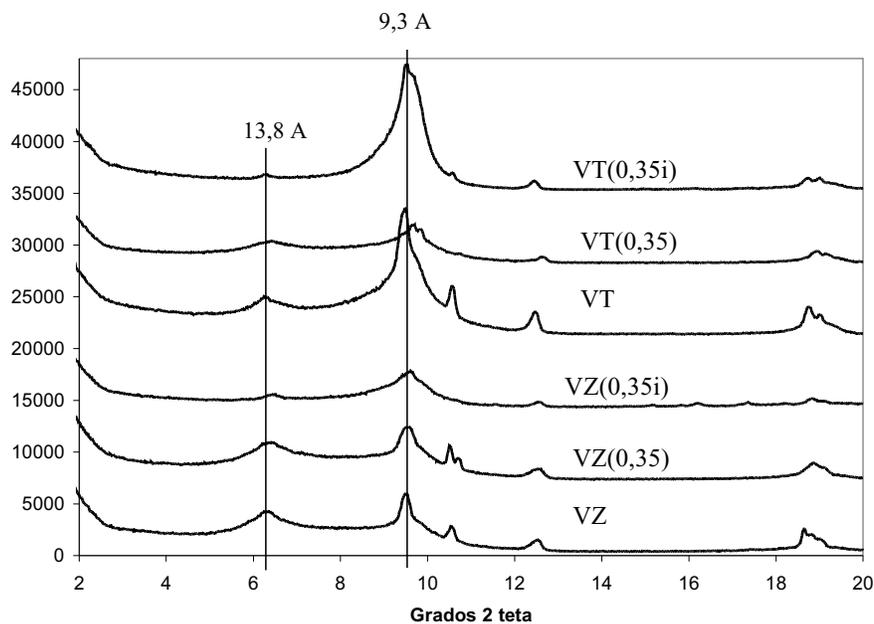
mite establecer si la introducción de pilares ocurre o no; un incremento en su valor indica la introducción de polihidroxocaciones de mayor tamaño que las especies presentes en la arcilla de partida.

En la Figura 2 se presentan los patrones de DRX obtenidos para la vermiculita de partida y los sólidos modificados a partir de los cuatro sistemas de intercalación propuestos. En todos los casos se puede observar el desplazamiento correspondiente al plano  $d_{001}$  de la vermiculita de partida (11,8 Å) hacia menores valores de grados  $2\theta$  sin superar un espaciado interlaminar de 13,8 Å, sugiriendo un sistema de pilares de tamaño pequeño atribuible muy posiblemente, a la intercalación de especies oligoméricas con un bajo grado de polimerización (10,15,24,25). Este re-

sultado está de acuerdo con trabajos previos que han evidenciado que los procesos de intercalación de especies de gran tamaño y con alta carga se ven desfavorecidos en minerales arcillosos donde la sustitución isomórfica de Al por Si en la capa tetraédrica del material es alta, lo cual permite que dichas especies se ubiquen preferencialmente en la superficie de las láminas del mineral, mientras que en el espacio interlaminar se alojan especies con menor tamaño (26).

#### Efecto del método de sulfatación

Con el ánimo de comparar y establecer el efecto que genera la presencia del sulfato en la propiedades estructurales de los sólidos finales y la incidencia del método de



**Figura 3.** Patrones de difracción de rayos X de los sólidos modificados con Ti y Zr, sulfatados por los métodos de intercalación e impregnación.

sulfatación, en la Figura 3 se muestran los patrones de DRX obtenidos para los sólidos modificados con los sistemas sencillos de zirconio y titanio, empleando la mas alta relación sulfato/metal aplicada y teniendo en cuenta los dos métodos de sulfatación propuestos.

Para el caso de los sólidos sulfatados por intercalación, se puede apreciar que, dependiendo del sistema catiónico con el cual se llevó a cabo la intercalación, la presencia del sulfato incide de manera diferente sobre la reflexión del difractograma asociada a la inclusión de especies oligoméricas de tamaño pequeño (13,8 Å). En la Figura 3 se observa que para la arcilla modificada con Zr y sulfatada por intercalación, dicha señal no se ve notoriamente afectada, mientras que en el caso del material modificado con titanio la sulfatación por intercalación provoca una notoria disminución de la intensidad de la señal, acompañada de su ensanchamiento.

Este resultado se puede interpretar en función de la cantidad de azufre fijado en los materiales finales, dependiendo del tipo de interacciones sulfato-metal que se pudieron generar en la solución intercalante. De esta manera, en el caso del material modificado con el sistema sencillo de zirconio (VZ), la baja incorporación de sulfato (0,011 % para VZ(0,35)) no altera significativamente el tipo de especies intercaladas en el material, lo cual se ve reflejado en la prácticamente inalterada reflexión de 13,8 Å. Caso contrario ocurre cuando la modificación se lleva a cabo con titanio (VT), en el que se presenta una cantidad de azufre incorporada superior (0,050 % para VT(0,35)) a la modificación con zirconio, afectando así el tipo de

especies intercaladas y generando muy posiblemente una disminución de las especies oligoméricas de tamaño pequeño en solución debido al favorecimiento de los procesos de polimerización por la presencia del sulfato, además de una distribución más heterogénea en tamaño de las especies intercaladas. Sin embargo, el no aumento del espaciado interlaminar por la ausencia de estas especies altamente polimerizadas sugiere que éstas se alojan preferencialmente en la superficie del material por las razones discutidas anteriormente.

En el caso de los sólidos sulfatados por impregnación, se puede observar que la señal de 13,8 Å prácticamente desaparece, tanto para el sólido modificado con zirconio (VZ(0,35i)) como para el sólido modificado con titanio (VT(0,35i)). Se debe tener en cuenta que los sólidos sulfatados por impregnación sufren un doble proceso de calcinación: el primero a 500 °C para establecer el material de partida para la sulfatación, y el segundo a 650 °C, con el fin de alojar sobre la superficie del material sólo aquellas especies de sulfato con alta estabilidad térmica. Estos tratamientos térmicos realizados sobre el material, en particular el segundo, pudieron inducir el colapso completo de las láminas del mineral arcilloso dada la pobre estabilidad térmica que se espera de las especies oligoméricas preferentemente intercaladas en estos sólidos (15, 24, 25), como ya fue discutido. Este resultado también se ve reflejado en la señal que aparece hacia 9,3 Å, correspondiente al colapso total del material luego de procesos de calcinación superiores a los 500 °C (27, 28), la cual se hace notoriamente más importante en el difractograma, principalmente para el sólido VT(0,35i).

### Análisis textural

Las áreas superficiales reportadas en la Tabla 2 fueron calculadas por el método BET evaluado en un rango de presiones relativas entre 0,05 y 0,25 (29). En el caso de la vermiculita natural se puede observar que, luego de la aplicación del THT para la disminución de su carga interlaminar, se genera un incremento significativo en el área superficial del material. Este comportamiento se encuentra estrechamente ligado al proceso del THT que genera extracción de aluminio estructural del mineral y su posterior remoción con ácidos minerales (12-14).

A partir del análisis de los resultados obtenidos mediante la curva  $t$ , teniendo en cuenta la teoría de Halsey para calcular

**Tabla 2.** Área superficial BET del material de partida y los sólidos modificados

Sólido	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)
Vermiculita nat.	4
VermiculitaTHT	66
VZ	98
VZ(0,25)	107
VZ(0,35)	64
VZ(0,35i)	27
VT	59
VT(0,25)	48
VT(0,35)	39
VT(0,35i)	14
VTZ[9:1]	40
VTZ[9:1] (0,35)	26
VTZ[5:5]	37
VTZ[5:5] (0,35)	48

el espesor estadístico  $t$  (30), se pudo establecer la ausencia de área atribuible a microporosidad para todos los sólidos modificados, por lo cual los resultados son comparados únicamente en función del área superficial BET. Dicha ausencia de microporosidad es atribuible a los pequeños espaciados basales alcanzados luego del proceso de modificación, ocasionando la inaccesibilidad del adsorbato ( $N_2$ ) al espacio interlaminar del sólido.

Para los materiales modificados se puede apreciar que únicamente los sólidos VZ y VZ(0,25) presentan un área superficial superior a la de la arcilla de partida, lo cual puede atribuirse principalmente al aporte en área externa que generan las especies de zirconio probablemente bien distribuidas en la superficie del sólido, favorecida por la baja cantidad de las mismas.

En el caso de los sólidos modificados y sin sulfatar, se puede observar que el área superficial disminuye de acuerdo con el siguiente orden:  $VZ > VT > VTZ[9:1] \approx VTZ[5:5]$ , lo cual sugiere un comportamiento diferente en la capacidad de distribución de las especies de zirconio y/o titanio fijadas en los mismos. Este comportamiento, a excepción del sólido VZ, permite confirmar lo discutido anteriormente para los sólidos sulfatados por impregnación acerca de la eficiencia en la fijación de azufre como consecuencia del área superficial del material de partida.

Para los sólidos sulfatados por intercalación se puede observar que, excepto los sólidos de la serie VTZ[5:5], en todos los demás se presenta una clara tendencia a disminuir el área superficial conforme aumenta la relación sulfato/metal. Este comportamiento ha sido previamente es-

tablecido para minerales arcillosos tipo esmectita pilarizados y sulfatados con esta metodología (7-10), teniendo en cuenta que la presencia del sulfato en la solución intercalante favorece la formación de especies poliméricas de gran tamaño ocasionando el bloqueo de la porosidad del material.

Para los sólidos sulfatados por impregnación (VZ(0,35i) y VT(0,35i)), la disminución en el área superficial es mucho mayor que para los sólidos sulfatados por intercalación, lo cual es atribuible a la gran cantidad de azufre fijada en el material, además de la promoción del colapso total de las láminas de la arcilla por efecto del doble proceso de calcinación aplicado en estos sólidos, tal y como se observó por DRX.

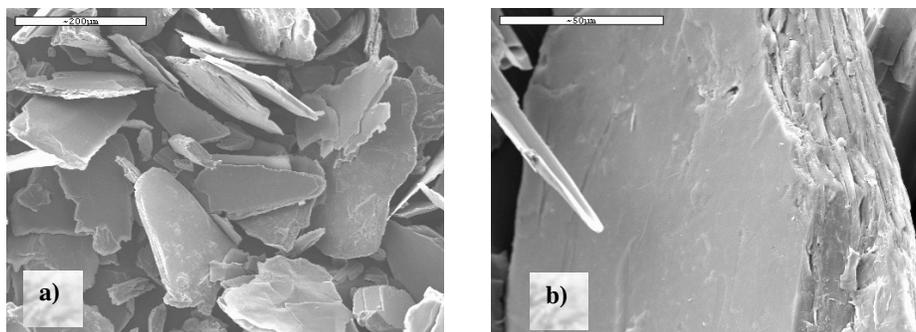
#### Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los análisis SEM y de EDX se llevaron a cabo con el fin de caracterizar morfológicamente los materiales sintetizados, teniendo en cuenta que las modificaciones estructurales analizadas antes sugieren la

presencia de especies principalmente en la superficie del material.

En la Figura 4 se muestran micrografías SEM a varias resoluciones para la vermiculita de partida, observándose agregados de partículas con morfología y tamaño variado (generalmente menor a  $200 \mu\text{m}$ ), producto del proceso de molienda y tamizado previo a la modificación (imagen a). Estos agregados se caracterizan por presentar una estructura compacta de macrocristales (imagen b) en donde predomina el apilamiento de escamas (o láminas) en asociaciones principalmente de tipo cara a cara (31), que, de acuerdo con lo propuesto por algunos autores, ocurre debido a la alta densidad de carga negativa en las caras del material (32, 33).

Los sólidos modificados con los sistemas sencillos de Zr y Ti, y los sistemas mixtos Ti-Zr presentan una morfología similar a la vermiculita de partida; sin embargo, la heterogeneidad en tamaño y forma de los agregados es mucho mayor como consecuencia de los procedimientos de modificación aplicados, en donde los procesos de suspensión del material, agitación mecánica y bajos valores de pH

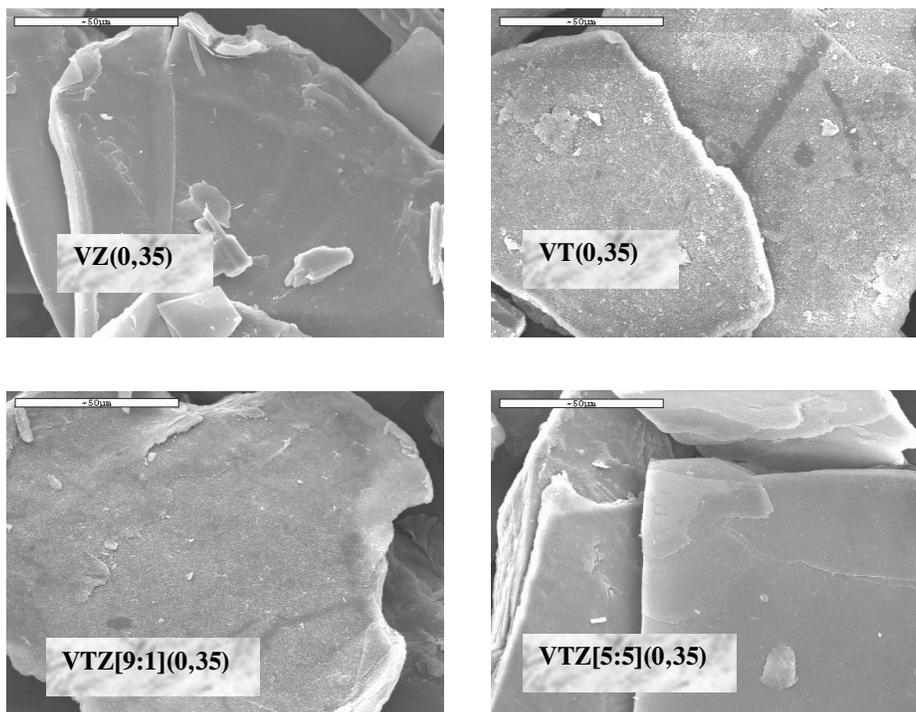


**Figura 4.** Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) para la vermiculita de partida.

en la solución intercalante pueden inducir segregación de los agregados de partículas arcillosas.

En la Figura 5 se presentan las micrografías correspondientes a los sólidos sulfatados con la más alta relación nominal sulfato/metal empleada, donde se pueden apreciar diferencias claras en la morfología del material teniendo en cuenta el sistema de cationes con el cual se llevó a cabo la intercalación. Así, para los materiales que mostraron los índices más altos de incorporación tanto de metal como de azufre luego de los procesos de modificación (sólidos VT(0,35) y VTZ[9:1](0,35)), se observa

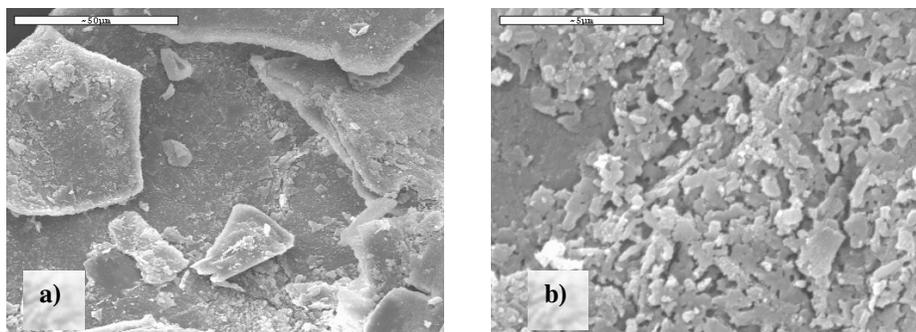
una evidente rugosidad sobre la superficie de los agregados arcillosos, lo cual indica, según los análisis EDX (no mostrados aquí), la presencia de una gran cantidad de titanio preferentemente como *clusters* de óxidos de dicho metal con tendencia a formar partículas de gran tamaño en la superficie del material. Para los sólidos VZ(0,35) y VTZ[5:5](0,35) no se evidencia este tipo de cambios morfológicos con la presencia del sulfato dentro de la solución intercalante, posiblemente por una alta dispersión de las especies fijadas favorecida por una baja cantidad de las mismas, tal y como se sugirió a partir de los análisis texturales.



**Figura 5.** Imágenes obtenidas por SEM para los sólidos modificados, sulfatados por intercalación ( $\text{SO}_4^{2-} / \text{metal} = 0,35$ ).

Estos resultados confirman los análisis discutidos anteriormente, y permiten establecer que la presencia del sulfato dentro de las soluciones intercalantes donde predomina el titanio como especies intercambiable favorece los procesos de polimerización de especie de titanio en solución formando estructuras que, por su tamaño y carga, no pueden ser alojados en la interlámina del mineral arcilloso, y se ubican principalmente en la superficie del material, influenciando el tamaño de los *clusters* de óxidos metálicos formados luego del proceso de calcinación.

Las micrografías presentadas en la Figura 6 para el sólido VT(0,35i) muestran que, al igual que para algunos de los sólidos sulfatados por intercalación, el método de sulfatación por impregnación genera una morfología rugosa en la superficie del material con una distribución de agregados bastante heterogénea. Sin embargo, cuando se detalla el aumento sobre una de estas superficies (Figura 6b), se puede apreciar que las estructuras alojadas se presentan en forma de pequeñas láminas apiladas al azar asociadas como especies de sulfato altamente estables térmicamente (calcinación a 650 °C).



**Figura 6.** Imágenes obtenidas por SEM para el sólido VT(0,35i).

## CONCLUSIONES

A la luz de los resultados obtenidos en las caracterizaciones de los sólidos modificados respecto a la vermiculita de partida, es evidente que todos ellos sufrieron cambios tanto físicos como químicos. Los resultados en su conjunto muestran que, a partir de los dos métodos de sulfatación empleados, se consigue fijar azufre en los sólidos finales, siendo el método de impregnación mucho más eficiente pero a la vez el que afecta en mayor medida las propiedades estructurales y texturales de los sólidos finales, generando colapso de las láminas del material y áreas superficiales bastante bajas, pero con una elevada estabilidad térmica de las especies de azufre fijadas. Para los materiales sulfatados por el método de intercalación se observa que, dependiendo del catión presente en la solución intercalante, se favorecen los procesos de polimerización con la presencia del oxoanión sulfato, siendo el titanio la especie cationica que promueve la generación de especies de mayor tamaño y con un mayor índice de fijación de azufre en los sólidos finales.

Se estableció igualmente que en el proceso de intercambio catiónico de las espe-

cies intercambiables de la vermiculita de partida con las especies intercalantes de zirconio y/o titanio, se ve claramente favorecida la incorporación de especies oligoméricas de tamaño pequeño, lo cual genera materiales con microporosidad despreciable y con espaciados basales de 13,8 Å estables a temperaturas de calcinación de 500 °C.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los proyectos N° 20201007579 y N° 20201008671 financiados por la VRI y la DIB de la Universidad Nacional de Colombia y al profesor Miguel Ángel Centeno del Instituto de Materiales de Sevilla, por su valioso apoyo en algunas caracterizaciones a través del convenio CSIC-Colciencias.

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Vaughan, D. Pillared clays - a historical perspective. *Catal. Today*. 1988. **2**: 187-198.
2. He, M.-Y.; Lin, Z. and Min, E. Acidic and hydrocarbon catalytic properties of pillared clay. *Catal. Today*. 1988. **2**: 321-338.
3. Auer, H. and Hofmann, H. Pillared clays: characterization of acidity and catalytic properties and comparison with some zeolites. *Appl. Catal. A*. 1993. **97**: 23-38.
4. Ohtsuka, K. Preparation and Properties of Two-Dimensional Microporous Pillared Interlayered Solids. *Chem. Mater*. 1997. **9**: 2039-2050.
5. Campos, A.; Moreno, S.; Molina, R. Acidez e hidroisomerización de heptano en una vermiculita colombiana modificada con aluminio. *Rev. Col. Quím.*, 2005. **34** (1): 79-92.
6. Bodardo, S.; Figueras, F. and Garrone, J. IR Study of Brønsted Acidity of Al-Pillared Montmorillonite. *J. Catal.* 1994. **147**: 223-230.
7. Ben Chaabene, S.; Bergaoui, L.; Ghorbel, A.; Lambert, J. F.; Grange, P. Acidic properties of a clay prepared from the reaction of zirconyl chloride solution containing sulfate ions with montmorillonite. *Appl. Catal. A: General*. 2003. **252**: 411-419.
8. Ben Chaabene, S.; Bergaoui, L.; Ghorbel, A.; Lambert, J.F.; Grange, P. *In situ* preparation of zirconium sulfate pillared clay: study of acidic properties. *Appl. Catal. A: General*. 2004. **268**: 25-31.
9. Khalfallah Boudali, L.; Ghorbel, A.; Grange, P. Selective catalytic reduction of NO by NH<sub>3</sub> on sulfated titanium-pillared clay. *Catal. Letters*. 2003. **86**: 251-256.
10. Del Castillo, H. L.; Gil, A.; Grange, P. Preparation and characterization of sulfated titanium-modified pillared montmorillonite. *Catal. Letters*. 1997. **43**: 1053.
11. Jiang, Yue-Xiu; Xiao-Mei, Chen; Yun-Fen, Mo; Zhang-Fa, Tong. Preparation and properties of Al-PILC supported SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub> superacid catalyst. *J. Mol. Catal. A*. 2004. **213**: 231-234.

12. Cristiano, D. V.; Campos, A. M.; Molina, R. Charge Reduction in a Vermiculite by Acid and Hydrothermal Methods: A Comparative Study. *J. Phys. Chem. B*. 2005. **109**: 19026-19033.
13. Campos, A.; Moreno, S.; Molina, R. Relationship between hydrothermal treatment parameters as a strategy to reduce interlamellar charge in vermiculite, and its catalytic behavior. Aceptado en *Catal. Today*. 2007.
14. Campos, A. M.; Gagea, B.; Moreno, S.; Jacobs, P.; Molina, R. Hydroisomerization of decane on Pt/Al,Ce-pillared vermiculite, 15th International Zeolite Conference, China, Aceptado en 2007.
15. Valverde, J. L.; Sánchez, P.; Dorado, F.; Molina, C. B.; Romero, A. Influence of the synthesis conditions on the preparation of titanium-pillared clays using hydrolyzed titanium ethoxide as the pillaring agent. *Microp. and Mesop. Mater.* 2002. **54**: 155-165.
16. Cotton and Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text.*, Fourth Ed., United States of America, John Wiley & Sons, Inc. 1980, pp. 696, 697, 824-829.
17. Jolivet, J.; Henry, M.; Livage, J. *De la solution à l'oxyde*. Paris, 1994, pp. 97-99.
18. Bartley, G. J. J.; Burch, R. Zr-containing pillared interlayer clays. Part III. Influence of method of preparation on the thermal and hydrothermal stability. *Appl. Catal.* 1985. **19**: 175-185.
19. Miehé-Brendlé, J.; Khouchaf, L.; Baron, J.; Le Dred, R.; Tuilier, M. H. Zr-exchanged and pillared beidellite: preparation and characterization by chemical analysis, XRD and Zr K EXAFS. *Microp. Mater.* 1997. **11**: 171-183.
20. Grau, J. M.; Yori, J. C.; Vera, C.; Lovey, F.; Condó, A.; Parera, J. Crystal phase dependent metal-support interactions in Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for hydroconversion of *n*-alkanes. *Appl. Catal. A: General*. 2004. **265**: 141-152.
21. Vera, C.; Pieck, C.; Shimizu, K.; Parera, J. Tetragonal structure, anionic vacancies and catalytic activity of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ZrO<sub>2</sub> catalysts for *n*-butane isomerization. *Appl. Catal. A: General*. 2002. **230**: 137-151.
22. Arata, K.; Matsushashi, H.; Hino, M.; Nakamura, H. Synthesis of solid superacids and their activities for reactions of alkanes. *Catal. Today*. 2003. **81**: 17-30.
23. Kiyomi Noda, L.; Monteiro de Almeida, R.; Sanches Gonçalves, N.; Dias Probst, L. F.; Sala, O. TiO<sub>2</sub> with a high sulfate content-thermogravimetric analysis, determination of acid sites by infrared spectroscopy and catalytic activity. *Catal. Today*. 2003. **85**: 69-74.
24. d'Espinose de la Caillerie, J. B.; Fripiat, J. J. Dealumination and aluminum intercalation of vermiculite.

- Clays and Clay Miner.* 1991. **39**: 270-280.
25. del Rey-Pérez-Caballero, F. J.; Poncelet, G. Microporous 18<sup>a</sup> Al-pillared vermiculites: preparation and characterization. *Microp. and Mesopor. Mater.* 2000. **37**: 313-327.
26. Johnson, J. W.; Brody, J. F.; Soled, S. L.; Gates, W. E.; Robbins, J. L.; Marucchi-Soos, E. Controlling the chemistry of the micropore volume in pillared clays and micas. *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 1996. **107**: 67-73.
27. Jiménez de Haro, M. C.; Pérez-Rodríguez, J. L.; Poyato, J.; Pérez-Maqueda, L. A.; Ramírez-Valle, V.; Justo, A.; Lerf, A.; Wagner, F. E. Effect of ultrasound on preparation of porous materials from vermiculite. *Appl. Clay Sci.* 2005. **30**: 11-20.
28. Mendoza, H. Minerales industriales: competitividad y oportunidad. Caso Vermiculita. Publicación Ingeominas. VII Congreso Geológico Nacional. Manizales, Colombia, 2001.
29. Remy, M. J.; Vieira Coelho, A. C.; Poncelet, G. Surface area and microporosity of 1.8 nm pillared clays from the nitrogen adsorption isotherm. *Microp. Mater.* 1996. **7**: 287-297.
30. Ertl, G.; Közinger, H.; Weitkamp, J. Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol 2, VCH. London, 1997.
31. Ocelli, M. L.; Lynch, J.; Sanders, J. V. TEM analysis of pillared and delaminated hectorite catalysts. *J. Catal.* 1987. **197**: 557-565.
32. Molinard, A. Physicochemical and Gas adsorption properties of ion exchanged alumina pillared clays, Doctoral Thesis, University of Antwerp (UIA), 1994.
33. Van Olphen, H. An Introduction to Clay Colloid Chemistry, second ed. New York, Wiley, 1977.

