

ARCILLA TIPO MONTMORILLONITA PILAREADA CON Ti MODIFICADA CON V: PROPIEDADES ESTRUCTURALES, TEXTURALES Y ÁCIDAS

E. V. Sabre*, A. L. Cánepa y S. G. Casuscelli

Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-UTN-CONICET)

Facultad Regional Córdoba

(Universidad Tecnológica Nacional)

Maestro López esq. Cruz Roja Argentina (5000) Córdoba - Argentina

esabre@frc.utn.edu.ar

Resumen. La montmorillonita posee propiedades fisicoquímicas y mecánicas que pueden modificarse mediante procedimientos simples convirtiéndolas en materiales efectivos para adsorción y catálisis. Así, la intercalación de policationes provenientes de una solución externa, y la posterior calcinación de estos materiales, permiten obtener estructuras estables con espacio entre capas constante incluso a altas temperaturas. En este sentido, se utilizó montmorillonita proveniente de San Juan, la cual fue pilareada con policationes de Ti (Ti-PILC), posteriormente se incorporó vanadio mediante impregnación húmeda.

El espectro DRX evidenció un incremento en el espaciamento basal de los materiales pilareados respecto a Na-mont, dando cuenta de la formación de los pilares que expanden las capas de la arcilla. Asimismo, la superficie específica y porosidad de Ti-PILC son claramente superiores a las de Na-mont. En cuanto a la acidez, se observó un incremento tanto en la de Lewis como la de Brönsted de los materiales pilareados respecto a Na-mont, dando cuenta de que la presencia de los pilares y la interacción de estos con las capas de las arcillas generan nuevos sitios ácidos disponibles. Las muestras con V presentaron mayor acidez de Brönsted que Ti-PILC, aunque la acidez de Lewis disminuyó como consecuencia del bloqueo de los poros originados por los nanoclusters de V_2O_5 .

Así, fue posible incrementar el área específica, espaciamento basal y acidez de la arcilla tipo montmorillonita, mediante el proceso de pilareado con Ti. Además se pudo incorporar un segundo ión metálico como el V, obteniendo así materiales con propiedades adecuadas para su uso en adsorción y catálisis.

Palabras clave: Arcillas pilareadas, Titanio, Acidez, Vanadio, Propiedades texturales.

1. Introducción

Las arcillas minerales son aluminosilicatos hidratados que contienen pequeñas cantidades de otros compuestos tales como partículas de óxidos de hierro o magnesio con tamaños menores a 2 μm , cuarzo, feldespato, yeso y otros minerales. Se clasifican en tres grupos principales: caolín, micas y esmectitas. A su vez, la esmectita conforma una familia de arcillas compuesta de: montmorillonita, saponita, vermiculita, nontronita, hectorita, volkonskoita, sauconita, y beidellita. La montmorillonita es una de las arcillas más estudiadas, ya que sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas pueden modificarse mediante procedimientos simples convirtiéndolas en materiales efectivos para adsorción y catálisis. En esta arcilla,

las especies de Si^{4+} están parcialmente reemplazadas por las especies de Al^{3+} en las posiciones tetraédricas, y las especies de Al^{3+} están parcialmente sustituidas por las especies de Mg^{2+} o Fe^{2+} en las posiciones octaédricas. Este hecho da lugar al desarrollo de cargas negativas en las capas, que se equilibran por la presencia de cationes Na^+ , K^+ o Mg^{2+} fuertemente hidratados ubicados en el espacio de intercapas (Bergaya y Lagaly, 2013). Así, estos materiales pueden adsorber o intercambiar cationes y/o moléculas en la superficie externa o entre sus capas logrando así expandirlas. Sin embargo, una desventaja que presentan es que a altas temperaturas se deshidratan, y disminuye la separación entre sus capas, lo que limita su aplicabilidad. En este sentido, la intercalación de policationes provenientes de una solución externa, y la posterior calcinación de estos materiales, permiten obtener estructuras estables con espacio entre capas constante incluso a altas temperaturas; este proceso se denomina pilareado. Así, las arcillas pilareadas (PILC) tienen buena estabilidad térmica, alta área específica, porosidad adecuada, selectividad de forma y acidez (sitios ácidos de Brønsted y Lewis). La elección de la especie policatiónica que forma el pilar es un factor importante ya que influye en las propiedades texturales, estructurales, catalíticas y adsorbentes de las PILC. En numerosas investigaciones se reporta el uso del ion Keggin $[\text{Al}_{13-x}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ como precursor del pilar. Asimismo, se han informado buenos resultados para otras especies policatiónicas con hierro, titanio y circonio (Chmielarz et al., 2009).

Una etapa previa al proceso de pilareado consiste en modificar la arcilla natural a su forma homoiónica sódica, así, se obtiene un material fácilmente intercambiable y con propiedades uniformes para el pilareado (Romero et al., 2006; Vicente et al., 2013). Esta etapa consiste en colocar la arcilla en contacto con solución de NaCl para que se produzca el intercambio con los iones Na^+ provenientes de esta solución, posteriormente los iones en exceso (incluidos los cloruros) se eliminan mediante diálisis o centrifugación (Bahranowski et al., 2017).

Así, su funcionalización permite utilizarlas como catalizadores heterogéneos en la producción de químicos finos, en reacciones de craqueo, oligomerización, oxidación, acetilación, isomerización, alquilación de hidrocarburos aromáticos, conversión de metanol y descomposición de contaminantes orgánicos (Faghihian y Mohammadi, 2012; Timofeeva et al., 2011; Vogels et al., 2005; Zuo et al., 2012). La actividad catalítica en las arcillas pilareadas puede estar asociada intrínsecamente a los óxidos metálicos que actúan como pilares y/o a especies activas incorporadas postsíntesis. Además pueden utilizarse como adsorbentes selectivos para preparaciones moleculares y remediación ambiental (Reddy et al., 2007).

En este trabajo se estudiaron los cambios estructurales, texturales y de acidez producidos en una arcilla tipo montmorillonita, la cual fue sometida a un proceso de pilareado utilizando policationes de Ti, y posteriormente modificada con V mediante impregnación húmeda.

2. Experimental

2.1 Síntesis de materiales

Se utilizó una arcilla tipo montmorillonita proveniente de San Juan, la cual fue purificada hasta obtener partículas de tamaño inferior a $2 \mu\text{m}$ y se intercambió con iones Na^+ , denominándose Na-mont. Posteriormente, fue sometida a un proceso de pilareado con policationes de Ti, utilizando una solución de $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, luego de la calcinación a 450°C por 2 h se obtuvieron las denominadas Ti-PILC. El vanadio se añadió mediante impregnación húmeda, utilizando una solución de sulfato de vanadilo hidratado como fuente de metal. Finalmente, el sólido seco se calcinó bajo flujo de aire a 450°C durante 3 h, denominándose $\text{V}(x\%)/\text{Ti-PILC}$, donde x indica el % p/p de V en el soporte. Los contenidos de V (%p/p) empleados fueron: 0,1; 0,5 y 1.

2.2 Caracterización de materiales

Se llevó a cabo un análisis semicuantitativo de la composición química de los materiales determinando los elementos mayoritarios por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (FRX). Los patrones de DRX se realizaron en un difractómetro D8 Advance BRUKER con radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). El área específica (A_{BET}), el volumen total de poros (V_{tp}) y el volumen de microporos ($V_{\mu\text{p}}$) fueron determinados de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 usando un equipo Gemini V2.00 Micromeritics. Para evaluar la fuerza y el tipo de sitios ácidos presentes en los materiales se realizaron mediciones espectrales FT-IR de piridina (Py) adsorbida utilizando un espectrofotómetro NICOLET iS10 FTIR. Se prepararon pastillas autosoportadas de las muestras ($\sim 20 \text{ mg}$ y 13 mm de diámetro), se colocaron en una celda termostatzada con ventanas de CaF_2 conectadas a una línea de vacío y se

evacuaron durante 7 horas a 400 °C bajo vacío dinámico; la presión residual fue inferior a 10^{-3} Pa. Después de enfriar a temperatura ambiente, se registró el espectro de cada muestra (espectro de fondo). Posteriormente, la pastilla sólida se expuso a los vapores de piridina hasta que el sistema se saturó a 46 mmHg a temperatura ambiente (tiempo de contacto 12 h). Después de registrar un espectro de IR de la piridina adsorbida a temperatura ambiente, se obtuvieron los espectros de IR subsiguientes después de la desorción de piridina por evacuación durante 1 hora a 150, 250 y 350 °C. Finalmente, el espectro a las diferentes temperaturas se obtuvo al restar es espectro de fondo registrado anteriormente.

3. Resultados y discusión

La composición química de la montmorillonita fue (% masa): 79,3 SiO₂, 0,76 Na₂O, 0,44 MgO, 9 Al₂O₃, 0,024 P₂O₅, 0,008 SO₃, 0,62 K₂O, 0,51 CaO, 0,52 TiO₂, 0,025 MnO, 2,5 Fe₂O₃ y la de Ti-PILC (% masa): 64,2 SiO₂, 1,2 Na₂O, 0,42 MgO, 7,89 Al₂O₃, 0,024 P₂O₅, 0,42 K₂O, 0,35 CaO, 14,89 TiO₂, 0,02 MnO, 2,53 Fe₂O₃. Observándose para Ti-PILC un importante incremento del contenido de Ti, cercano al 15 %, expresado como TiO₂, al mismo tiempo una disminución del contenido de algunos cationes como K⁺, Na⁺ y Ca²⁺, debido al intercambio de los mismos con los elementos pilareantes.

El espectro DRX de Na-mont (Fig. 1 A) evidenció una reflexión a $2\theta \approx 7,2$, asignada al espaciamiento basal $d_{001} = 12,27$ Å, dicho valor representa la distancia entre dos capas de la arcilla. Luego del proceso de pilareado, la reflexión 001 surge a un valor menor de $2\theta \approx 5,2$, incrementando el espaciamiento basal de las capas de la arcilla a $d_{001} = 17$ Å, originado por los policationes de Ti con diferentes grados de polimerización. Una posterior incorporación de V produjo un decrecimiento del mismo a 16 Å, asociado al desorden estructural generado en la arcilla durante el proceso de impregnación del V en el soporte Ti-PILC. Los patrones de DRX en el rango de 2θ entre 24 y 70° se presentan en la Fig. 1 B. La muestra Na-mont presenta un pico aproximadamente a 26,7° característico del SiO₂ (cuarzo), el mismo decrece notablemente para Ti-PILC y todas las muestras que contienen vanadio (Zang et al., 2016). Para los materiales pilareados, se observa además una reflexión a $2\theta \approx 25,2$ asignada a la fase anatasa del TiO₂.

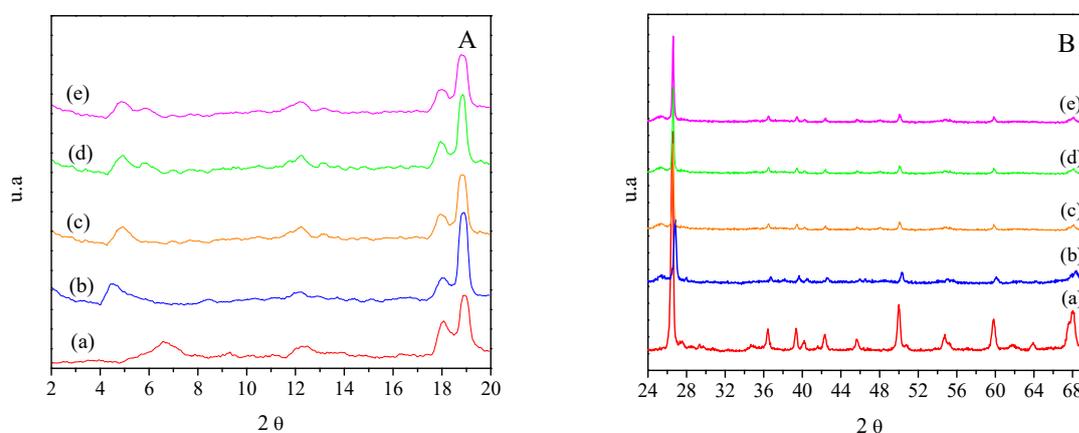


Fig. 1: Espectros de DRX: (a) Na-mont, (b) Ti-PILC, (c) V(1%)/Ti-PILC, (d) V(0,5%)/Ti-PILC, (e) V(0,1%)/Ti-PILC.

Los resultados de las propiedades texturales de los materiales se presentan en la Tabla 1, donde se observa que la superficie específica y porosidad de Ti-PILC son claramente superiores que las del Na-mont. Esto concuerda con la formación de los pilares que expanden las capas de las arcillas, verificado por DRX. En todos los materiales que contienen V, tanto la superficie específica como el volumen de microporos disminuyeron respecto a Ti-PILC, dando cuenta del bloqueo que genera la presencia de V en los poros más pequeños.

Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores sintetizados.

| Catalizador | $A_{\text{BET}}^{\text{a}}$ (m^2/g) | V_{tp}^{b} (cm^3/g) | V_{mp}^{c} (cm^3/g) |
|------------------|--|--|--|
| Na-mont | 31 | 0,055 | 0,004 |
| Ti-PILC | 175 | 0,131 | 0,003 |
| V(0,1%)/Ti-PILC | 125 | 0,131 | 0,001 |
| V(0,5%)/ Ti-PILC | 118 | 0,101 | 0,001 |
| V(1%)/ Ti-PILC | 105 | 0,091 | 0,001 |

^aÁrea específica calculada a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno utilizando la ecuación de BET.

^bVolumen total de poros calculado a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno.

^cVolumen de microporos calculado a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno.

La acidez es una propiedad importante que se requiere en los materiales para ser utilizados como catalizadores o adsorbentes. En este sentido, se evaluó la acidez en las muestras por adsorción y posterior desorción de Py a diferentes temperaturas, utilizando espectroscopia FT-IR. Las bandas características de absorción de Py entre $1444\text{-}1456\text{ cm}^{-1}$, $1490\text{-}1494\text{ cm}^{-1}$ y $1540\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ se utilizaron para diferenciar entre los sitios ácidos de Brönsted y Lewis (Fig. 2). Entre $1444\text{-}1456\text{ cm}^{-1}$, la absorción se asocia a la interacción de la piridina con sitios ácidos de Lewis, mientras que la banda comprendida entre $1540\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ se origina debido a la interacción de estas moléculas con los sitios ácidos de Brönsted. La banda comprendida entre $1490\text{-}1494\text{ cm}^{-1}$ se produce por la adsorción de Py tanto en sitios ácidos de Lewis como de Brönsted (Bagshaw et al., 1993). Asimismo, se calculó la acidez como μmol de Py adsorbida/g de material para diferentes temperaturas de desorción, 150, 250 y 350 °C (Tabla 2). Para Na-mont los μmol de Py retenida por g material luego de desorberla a 150 °C, fue similar tanto para los sitios ácidos de Brönsted ($15,02\ \mu\text{mol/g}$ material) como los de Lewis ($16,7\ \mu\text{mol/g}$ material). A temperaturas de calentamiento superiores estos valores disminuyeron, alcanzando a 350 °C valores cercanos a 0 y 3,8 respectivamente. La presencia de acidez de Lewis puede asociarse a los cationes intercambiables naturalmente presentes en la arcilla, mientras que el agua interlaminar coordinada a cationes intercambiables, los grupos hidroxilos y los silanoles terminales de la arcilla contribuyen a la acidez de Brönsted. El grado en que los sitios ácidos retienen la piridina adsorbida a temperaturas elevadas refleja la fuerza ácida de los mismos.

Para los materiales pilareados, se observó un incremento en la acidez tanto de Lewis como de Brönsted, esto puede deberse a que el proceso de pilareado deja más accesible los sitios ácidos del material para la adsorción de Py. Además la presencia de los pilares y la interacción de estos con las capas de las arcillas generan nuevos sitios ácidos disponibles (Bagshaw et al., 1993). Asimismo, en Ti-PILC a 350 °C la Py se retuvo adsorbida en los sitios ácidos de Lewis, evidenciando el carácter fuerte de los mismos comparados con Na-mont. El espectro de Ti-PILC muestra las bandas características de adsorción de la Py en sitios ácidos de Lewis y Brönsted (Fig. 2).

Si se compara los $\mu\text{mol/g}$ de Py adsorbida en sitios ácidos de Brönsted luego de la desorción a 150 °C para las muestras que poseen V respecto a Ti-PILC, se observa que los mismos aumentan. Además, al incrementar el contenido de V la acidez de Brönsted débil incrementa ligeramente. Esto probablemente se deba a la presencia de nanoclusters de V_2O_5 , observados por UV-vis-RD (no presentado en este trabajo) (Sabre et al., 2017) en la superficie de la arcilla. Por otra parte la disminución en la acidez de Lewis respecto a Ti-PILC podría deberse al bloqueo de los poros originados por los nanoclusters de V_2O_5 , lo cual es coincidente con la disminución del área específica observada con el incremento del contenido de V, lo que dificultaría el acceso de la Py. Cuando se incrementa la temperatura de desorción a 350°C se observa que queda Py retenida en los sitios ácidos de Brönsted confiriéndole una mayor acidez a las muestras con V respecto a la Ti-PILC. Por otra parte la acidez de Lewis disminuye, lo cual es asociado al bloqueo provocado por los nanoclusters de V_2O_5 como se explicó anteriormente para 150°C.

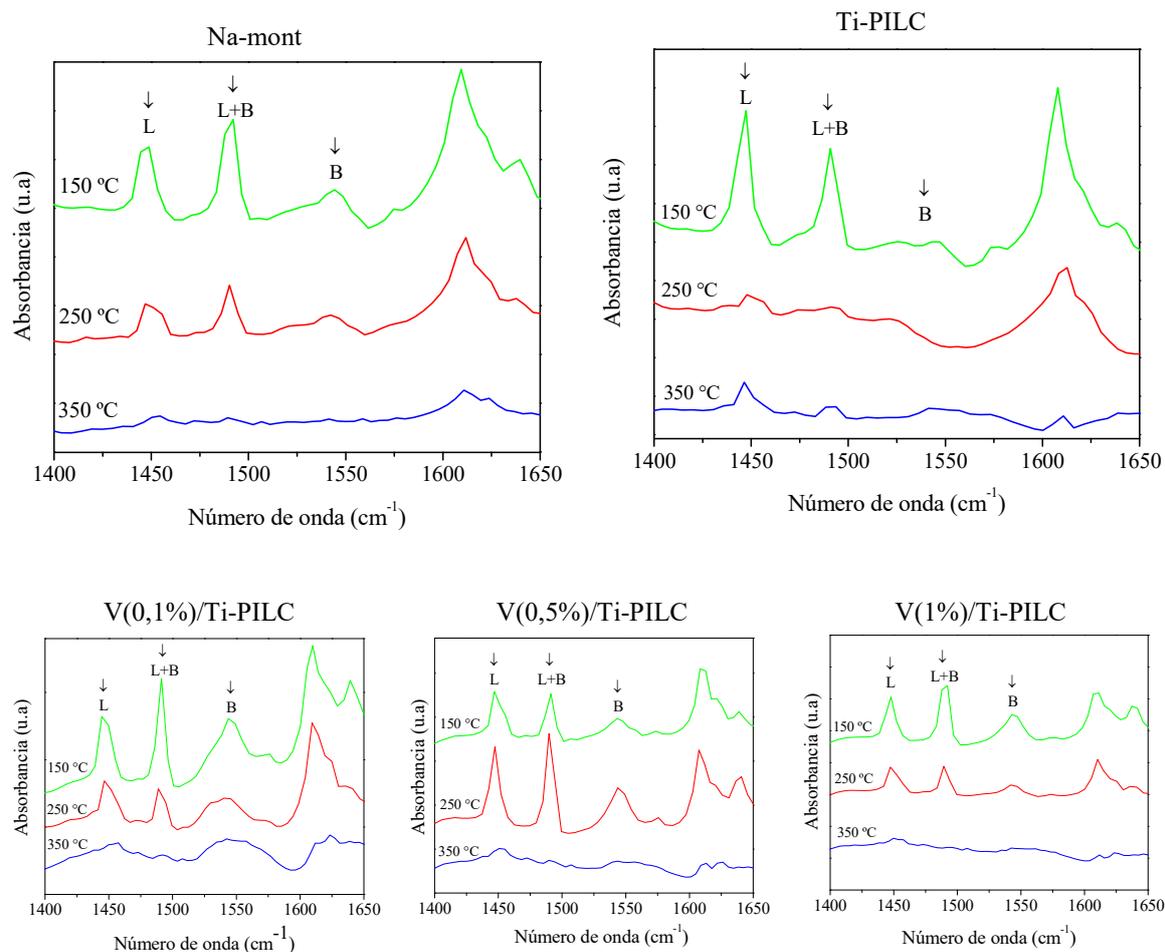


Fig. 2. Espectros FT-IR de las muestras luego de la desorción de la piridina a diferentes temperaturas.

Tabla 2. Acidez ($\mu\text{mol/g}$) de Brönsted (B) y Lewis (L) de las muestras, luego de la desorción de la piridina a diferentes temperaturas de calentamiento.

| Muestra | 150 °C | | 250 °C | | 350 °C | |
|-----------------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| | B | L | B | L | B | L |
| Na-mont | 14,92 | 16,70 | 6,67 | 10,64 | 0,07 | 3,74 |
| Ti-PILC | 35,22 | 70,48 | 4,99 | 17,35 | 0,00 | 15,11 |
| V(0,1%)/Ti-PILC | 46,35 | 28,41 | 31,20 | 13,17 | 6,25 | 7,25 |
| V(0,5%)/Ti-PILC | 50,14 | 40,01 | 21,70 | 25,33 | 7,96 | 5,63 |
| V(1%)/Ti-PILC | 52,15 | 32,44 | 19,00 | 21,94 | 3,90 | 7,26 |

4. Conclusiones

Se logró funcionalizar una arcilla natural con propiedades adecuadas para su uso en adsorción y catálisis. En este sentido, fue posible incrementar el área específica, espaciamento basal y acidez de la arcilla tipo montmorillonita, mediante el proceso de pilareado con Ti. Además se pudo incorporar un segundo ión metálico como el V mediante impregnación húmeda. Los materiales V(x)/Ti-PILC presentaron una mayor acidez de Brönsted respecto a la Ti-PILC, en cambio la acidez de Lewis tuvo una tendencia diferente. Este último comportamiento se podría explicar por la presencia de nanoclusters de V_2O_5 que bloquean los poros del material, disminuyendo el área específica y volumen de microporos, y dificultando consecuentemente el acceso de la Py. Asimismo, para las materiales con V, la presencia de

Py retenida sobre los sitios ácidos de Brønsted a 350 °C, indica que estos sitios son de carácter más fuerte respecto a los de Ti-PILC.

Reconocimientos

Los autores agradecen a UTN-FRC, a CONICET y al MINCYT Córdoba por el apoyo económico recibido.

Referencias

- Bagshaw, S. A., Cooney, R. P. (1993). FTIR Surface Site Analysis of Pillared Clays Using Pyridine Probe Species. *Chem. Mater.*, 5, 1101.
- Bahranowski, K., Gawel, A., Klimek, A., Michalik-Zym, A., Napruszewska, B. D., Nattich-Rak, M., Rogowska, M. E., Serwicka, M. (2017). Influence of purification method of Na-montmorillonite on textural properties of clay mineral composites with TiO₂ nanoparticles. *Appl. Clay Sci.*, 140, 75.
- Bergaya, F., Lagaly, G. (2013). General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science, Developments in Clay Science, Elsevier, 1.
- Chmielarz, L., Gil, B., Kuśtrowski, P., Piwowarska, Z., Dudek, B., Michalik, M. (2009). Montmorillonite based porous clay heterostructures (PCHs) intercalated with silica-titania pillars synthesis and characterization. *J. Solid State Chem.*, 182, 1094.
- Faghihian, H., Mohammadi, M. H. (2012). A novel catalyst for alkylation of benzene. *C. R. Chim.*, 15, 962.
- Reddy, C. R., Nagendrappa, G., Prakash, B. S. J. (2007). Surface acidity of Mⁿ⁺ montmorillonite clay catalysts by FTIR spectroscopy: Correlation with esterification activity. *Catal. Commun.*, 8, 241.
- Romero, A., Dorado, F., Asencio, I., Garcia, P. B., Valverde, J. L. (2006). Ti-pillared clays: synthesis and general characterization. *Clay Clay Miner.*, 54, 737.
- Sabre, E. V., Cánepa, A. L., Amaya, M. G., Sapag, K., Herrero, E. R., Casuscelli, S. G. (2017). Síntesis de arcillas pilareadas con Ti e impregnadas con V. Evaluación catalítica en la oxidación del alcohol bencílico. *XX CAC 2017 Congreso Argentino de Catálisis. Córdoba, Argentina.*
- Timofeeva, M. N., Panchenko, V. N., Gil, A., Yu, A., Chesalov, A., Sorokina, T. P., Likhobobov, V. A. (2011). Synthesis of propylene glycol methyl ether from methanol and propylene oxide over alumina-pillared clays. *Appl. Catal. B*, 102, 433.
- Vicente, M.A., Gil, A., Bergaya, F. (2013). Pillared clays and clay minerals. In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science 2013*. Elsevier Ltd., Amsterdam, Oxford, 523.
- Vogels, R. J., Kloprogge, J. T., Geus, J.W. (2005). Catalytic activity of synthetic saponite clays: effects of tetrahedral and octahedral composition. *J. Catal.*, 23, 443.
- Zang, S., Zhang, G., Qiu, W., Song, L., Zhang, R., He, H. (2016). Resistance to SO₂ poisoning of V₂O₅/TiO₂-PILC catalyst for the selective catalytic reduction of NO by NH₃. *Chinese J. Catal.*, 37, 888.
- Zuo, S., Liu, F., Zhou, R., Qi, C. (2012). Adsorption/desorption and catalytic oxidation of VOC on montmorillonite and pillared clays. *Catal. Commun.*, 22, 1.