

Termogravimetría de arcillas pilareadas y organoarcillas pilareadas con TiO₂.

Sofía S. Zacur Vercellone¹, Elsa M. Farfán Torres¹, Edgardo L. Sham¹.

(1) *Instituto de Investigación para la Industria Química (INIQUI), Universidad Nacional de Salta.*

sofiazacur@gmail.com

RESUMEN: Se caracterizaron mediante estudios de termogravimetría dos muestras de arcillas pilareadas con TiO₂ y dos organoarcillas pilareadas también con TiO₂ con introducción simultánea de un surfactante orgánico en la solución de pilareado. Estos materiales fueron sintetizados utilizando dos ácidos diferentes en el proceso de hidrólisis. Se puede observar un máximo, independiente de la capacidad de intercambio catiónico, en la cantidad de surfactante que puede adsorberse sobre arcillas ya pilareadas. Los resultados encontrados fueron coherentes con los análisis de capacidad de intercambio catiónico y de superficie de las muestras.

1 INTRODUCCIÓN

Se denominan arcillas pilareadas, PILCs (Pillared Interlayer clays) a aquellas que han sido modificadas mediante la introducción de cationes inorgánicos u orgánicos con el fin de obtener un material poroso apto para numerosas aplicaciones tales como procesos de catálisis, tamices moleculares, etc.

Las PILCs poseen un tamaño de poro que varía desde de 1 a varios nanómetros, lo cual le otorga a estos materiales propiedades adecuadas para su utilización como catalizadores selectivos. Varios polihidroxocationes han sido intercalados como agentes precursores de pilares (Al, Ti, Ni, Zr, Fe, Cr, Mg, Cu, etc.). Las arcillas pilareadas con pilares de TiO₂ (TiO₂-PILCs) han sido utilizadas para catalizar reacciones de degradación de contaminantes orgánicos en agua (Abdennouri, 2011; Liu, 2007 y 2009; Kun, 2006; Ooka 2003 y 2004; Damardji 2009).

La preparación de las TiO₂-PILCs consiste en el agregado de un sol de TiO₂ preparado en condiciones ácidas a una suspensión de arcilla purificada.

Las técnicas de análisis térmico abarcan un grupo de técnicas de caracterización en las que se mide una propiedad física de un sistema en función de la temperatura cuando un material se somete a un programa de temperatura controlado. La termogravimetría mide cambios en la masa de un material en función de la temperatura.

Empleando termogravimetría se puede conocer de forma muy precisa la cantidad de compuesto orgánico retenido en la arcilla (Naranjo, 2013).

En el presente trabajo se reportan los resultados obtenidos para organoarcillas pilareadas con TiO₂, preparadas en ausencia o en presencia de un surfactante, comparando sus comportamientos. Así mismo se evaluó la introducción de surfactante en una etapa posterior al proceso de pilareado con TiO₂. De este se pudo determinar la cantidad de surfactante orgánico fijado durante el proceso de pilareado lo que afecta a las propiedades finales de estos materiales para su aplicación como posibles adsorbentes y/o fotocatalizadores de contaminantes orgánicos, por ejemplo.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Síntesis de arcillas pilareadas

La arcilla de partida (2MG) proviene de la mina Dos Marías, Chubut, Argentina. Corresponde a la variedad denominada gris, cuya capacidad de intercambio catiónico (CIC) es 93,97 meq/100g. Se purificó separando la fracción menor que 2µm y homoionizándola con sodio según procedimientos estandarizados.

El tetraisopropóxido de Titanio (IV) al 97% fue adquirido de Aldrich Chemical Company, Inc. El ácido nítrico y el ácido acético utilizados son de Cicarelli. El surfactante usado (bromuro de hexadeciltrimetilamonio) fue adquirido de Merck.

2.1.1 Preparación de la solución de pilareado

La solución de pilareado se preparó agregando a una solución de HNO_3 5M, una cantidad determinada de solución de tetraisopropóxido de Ti (IV) 1M disuelta en isopropanol de modo de obtener una relación molar $\text{HNO}_3/\text{Ti} = 4$. La preparación es la misma para el caso del ácido acético variando la relación molar a $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{Ti} = 10$.

2.1.2 Preparación de arcillas pilareadas con TiO_2

Las arcillas pilareadas con TiO_2 (2MG- TiO_2) se sintetizaron agregando la solución de pilareado muy lentamente a una suspensión de 2MG-purificada al 1% m/v bajo agitación con una relación de 15 mmol Ti/ g de arcilla. La mezcla se mantuvo en agitación a 40°C durante 2 horas. El sólido resultante se lavó por centrifugación con agua destilada y posteriormente se secó por liofilización y se calcinó a 400°C durante 2 horas. Las arcillas preparadas según este procedimiento se las denominará 2MG- TiO_2 HNO_3 y 2MG- TiO_2 CH_3COOH correspondientes según se utilice una solución de pilareado preparada con HNO_3 o CH_3COOH respectivamente..

2.1.3 Preparación de organoarcillas pilareadas con TiO_2 (coadsorción de surfactante)

Las organoarcillas pilareadas con TiO_2 (O2MG- TiO_2) se prepararon añadiendo a una suspensión arcillosa de 2MG-Purificada, al 1% m/v, la cantidad necesaria de solución de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA) para obtener una relación HDTMA/ CIC = 0,5. Esta mezcla se diluyó hasta que la suspensión de arcilla alcanzara una concentración de 0,2% m/v. Inmediatamente después se agregó muy lentamente y en agitación la solución de pilareado de modo tal que se obtiene una relación n°meq Ti/ CIC = 5. La suspensión obtenida se agitó a 40°C durante 2 horas. El sólido obtenido siguió el mismo tratamiento que las arcillas pilareadas con TiO_2 . A las arcillas preparadas según este procedimiento se las denominó O2MG-Ti HNO_3 y O2MG-Ti CH_3COOH según se utilice una solución de pilareado preparada con HNO_3 o CH_3COOH respectivamente.

2.1.4 Preparación de organoarcillas pilareadas con TiO_2 (adsorción de surfactante postpilareado)

Las arcillas pilareadas con TiO_2 preparadas según el procedimiento indicado en el inciso 2.1.2 se pusieron en contacto con la cantidad de surfactante (bromuro de hexadeciltrimetilamonio) necesario para alcanzar 0,5 veces, 1,0 veces y 1,5 veces la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de las

arcillas pilareadas con TiO_2 según se detalla en la Tabla 1.

Tabla 1. Capacidad de Intercambio catiónico (CIC)

Muestra	CIC (meq/100g)
2MG purificada	93,97
2MG-Ti HNO_3	36,34
O2MG-Ti HNO_3	30,75
2MG-Ti CH_3COOH	28,53
O2MG-Ti CH_3COOH	26,72

La suspensión obtenida se agitó en la oscuridad durante 2 horas y media. Luego se lavó por centrifugación y se secó en estufa a 60°C. A las arcillas preparadas según este procedimiento se las denominaron 2MG-Ti HNO_3 (O) y 2MG-Ti CH_3COOH (O) según se utilice una solución de pilareado preparada con HNO_3 o CH_3COOH respectivamente. Inmediatamente después del nombre se coloca un número que representa la relación surfactante/ CIC (0,5; 1,0 ó 1,5).

2.2 Caracterización de arcillas y análisis termogravimétrico

Todos los materiales fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X (DRX) en un difractor RIGAKU DENKI D-Max IIC con una emisión Cu-KL de 40V. Se determinó la cantidad de titanio presente en cada muestra por análisis químico. Se realizaron isotermas de adsorción-desorción de N_2 para las muestras 2MG- TiO_2 CH_3COOH y 2MG- TiO_2 HNO_3 en un Sortómetro Micrometrics ASAP 2020. Los análisis de Termogravimetría y Análisis Térmico Diferencial (TG-ATD) fueron realizados simultáneamente en un termoanalizador Rigaku TAS 1100 con calentamiento en aire estático.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de arcillas

Los resultados de la determinación analítica de dióxido de titanio se detallan en la Tabla 2.

Puede observarse un mayor contenido de titanio en las arcillas pilareadas con TiO_2 en ausencia de surfactante a pesar de que en ambos casos el contenido de titanio ofrecido superaba la CIC, esto condice con el hecho de que el catión alquilamonio bloquea parte de los sitios de intercambio impidiendo el ingreso de más cantidad de TiO_2 al espacio interlamina.

Tabla 2. Contenido de Titania

Arcilla	% Ti en la arcilla	% TiO ₂ en la arcilla
O2MG-Ti CH ₃ COOH	7,7	12,9
O2MG-Ti HNO ₃	8,3	13,8
2MG-Ti HNO ₃	13,2	22,1
2MG-Ti CH ₃ COOH	15,3	25,6

Por difracción de Rayos X se determinó que las arcillas pilareadas y las organoarcillas pilareadas con TiO₂ poseen pilares de titania en fase anatasa muy poco cristalina. La línea de difracción d001 que normalmente caracteriza el espacio interlaminar de la arcilla esta presente solo en la arcilla purificada de partida. La ausencia de esta difracción en las otras muestras indica que el proceso de intercalación genera estructuras del tipo delaminadas.

Mediante isothermas de adsorción de N₂ se determinaron las siguientes características texturales de las muestras 2MG-TiO₂ CH₃COOH y 2MG-TiO₂ HNO₃ presentadas en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados obtenidos a partir de las isothermas de adsorción de N₂.

Muestra	Superficie BET (m ² /g)	VTP (cm ³ /g)	w _p (Å)
2MG-TiO ₂ HNO ₃	263	0,264	30,6
2MG-TiO ₂ CH ₃ COOH	202	0,322	45,1

La superficie específica de las muestras fue determinada mediante la ecuación BET. El volumen total de poros (VTP) se determinó mediante la ecuación de Gurvitch.

El volumen de microporos determinado utilizando la ecuación de Harkins-Jura-Boer es cercano a 0 cm³/g, por lo que se deduce que el volumen de mesoporos es igual al volumen total de poros de los materiales. La distribución de poros y el tamaño medio de poro, w_p, fueron calculados considerando poros tipo slit.

3.2 Análisis termogravimétrico

3.2.1 Arcillas pilareadas con TiO₂ y organoarcillas pilareadas con TiO₂ (coadsorción)

En la Fig. 1 se presentan las curvas obtenidas en los estudios termogravimétricos de la arcilla de partida, de las arcillas pilareadas con TiO₂ y de las organoarcillas pilareadas con TiO₂.

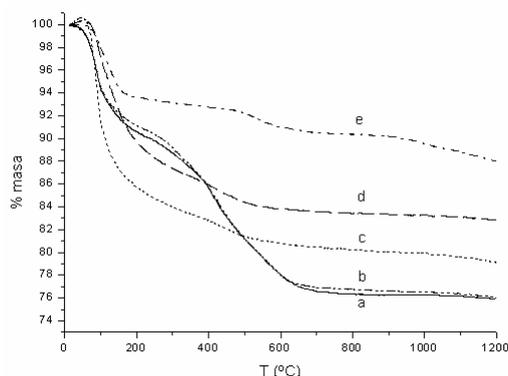


Figura 1. Análisis termogravimétrico. a) O2MG-TiO₂ CH₃COOH. b) O2MG-TiO₂ HNO₃. c) 2MG-TiO₂ HNO₃. d) 2MG-TiO₂ CH₃COOH. e) 2MG purificada.

Las curvas correspondientes al Análisis Térmico Diferencial (ATD) no se presentan en esta figura, y serán analizadas más abajo.

En el caso de la arcilla de partida (2MG purificada) se observa una primera pérdida de masa del 4,9% que ocurre desde temperatura ambiente hasta 140°C, esta pérdida corresponde a la remoción de agua fisisorbida, interlaminar y/o de hidratación de cationes de intercambio (agua no estructural). Este proceso va acompañado en el ATD por un pico endotérmico. Desde 140°C hasta 610°C se observa una segunda pérdida de masa de 4,1% asociada a un pico endotérmico que refleja la deshidroxilación de las láminas de arcilla (grupos OH de los bordes de las láminas). Este proceso según se observa ocurre en dos etapas. Desde 610°C en adelante ocurren reordenamientos estructurales en la arcilla.

En el caso de las arcillas pilareadas con TiO₂ se observa, en el rango correspondiente, un mayor contenido de agua interlaminar, fisisorbida y/o de hidratación respecto al de la arcilla de partida, siendo mayor la pérdida de agua observada para la arcilla pilareada en presencia de ácido nítrico. Lo cual es coherente con su CIC y menor contenido de TiO₂ (ver Tablas 1 y 2), ya que este material debe retener mayor cantidad de cationes en compensación con su correspondiente esfera de hidratación.

Simultáneamente a la deshidroxilación de las láminas ocurre un proceso de pérdida de OH de los pilares de TiO₂ (en el mismo rango de temperaturas que la deshidroxilación de láminas de la arcilla de partida). En el análisis de ATD se observa asimismo el mismo pico endotérmico correspondiente.

Para las organoarcillas pilareadas con TiO₂ ambas muestras presentan curvas casi coincidentes siendo el contenido de agua interlaminar,

fisisorbida o de hidratación mayor que el correspondiente de la arcilla de partida pero menor que el de las arcillas pilareadas solo con TiO_2 . Este resultado es coherente con la disminución de hidrofiliidad característica de las organoarcillas. En el rango de 140°C a 640°C aproximadamente, además de observarse el fenómeno de deshidroxilación de láminas y de pilares de TiO_2 también se aprecia la pérdida de masa correspondiente a la combustión del surfactante. En este rango de temperaturas el ATD muestra una mezcla compleja de varios picos exotérmicos y endotérmicos. Se deben notar también dos etapas en la pérdida de masa de surfactante (diferenciadas por un cambio de pendiente). La primera desde 140°C hasta 390°C (rango 1) y la segunda desde 390°C a 640°C (rango 2). Para analizar mejor este fenómeno se considerarán dos sectores 1 y 2 tal que contemplen los dos rangos de temperatura antes mencionados.

Considerando como base de cálculo 100g de arcilla de partida (masa de arcilla hidratada, $w_{arcilla\ hidratada}$) se obtiene, a partir de los datos proporcionados por el gráfico, la masa de arcilla seca sin OH de acuerdo a la ecuación (1):

$$w_{arcilla\ seca\ sin\ OH} = w_{arcilla\ hidratada} - w_{H_2O} - w_{OH\ láminas} \quad (1)$$

Donde w_{H_2O} es la masa de agua de hidratación y $w_{OH\ láminas}$ es la masa de agua estructural o grupos OH de los bordes de las láminas. Se definen entonces los factores:

$$f_1 = \frac{w_{OH\ láminas\ (1)}}{w_{arcilla\ seca\ sin\ OH}} \quad (2)$$

$$f_2 = \frac{w_{OH\ láminas\ (2)}}{w_{arcilla\ seca\ sin\ OH}} \quad (3)$$

En las arcillas pilareadas con TiO_2 en el rango considerado desde 140°C a 640°C las pérdidas de masa por deshidroxilación, $w_{OH\ total}$ resultan de la suma entre la masa de agua estructural (correspondiente a la arcilla en si misma), $w_{OH\ láminas}$ y la masa de agua de los pilares de TiO_2 ,

Tabla 4. Resultados del análisis termogravimétrico

	2MG purificada	2MG- TiO_2 HNO ₃	2MG- TiO_2 CH ₃ COOH	O2MG- TiO_2 HNO ₃	O2MG- TiO_2 CH ₃ COOH
% OH láminas	4,1	2,8	2,8	2,9	2,9
% OH TiO_2	-	3,5	3,6	2,3	1,9
% Orgánico 1	-	-	-	3,6	2,7
% Orgánico2	-	-	-	6,8	7,4
% Orgánico total	-	-	-	10	10
meq(C ₁₉ H ₄₇ N ⁺)/CIC	-	-	-	0,5	0,5

$w_{OH\ TiO_2}$, así ésta última se obtiene de la ecuación (4):

$$w_{OH\ TiO_2} = w_{OH\ total} - w_{OH\ láminas} \quad (4)$$

Por lo tanto, para cada rango de temperatura estudiado:

$$w_{OH\ TiO_2} = w_{OH\ total} - f^* w_{arcilla\ seca\ sin\ OH} \quad (5)$$

Sin embargo, $w_{arcilla\ seca\ sin\ OH}$ se calcula ahora de acuerdo a la ecuación (6):

$$w_{arcilla\ seca\ sin\ OH} = w_{arcilla\ hidratada} - w_{H_2O} - w_{OH\ total} - w_{TiO_2} \quad (6)$$

Donde w_{TiO_2} es la masa de dióxido de titanio obtenida de la Tabla 2 considerando una base de cálculo de 100g de arcilla de partida. Así, con la ecuación (7) y (8) pueden calcularse entonces los factores:

$$g_1 = \frac{w_{OH\ TiO_2\ (1)}}{w_{TiO_2}} \quad (7)$$

$$g_2 = \frac{w_{OH\ TiO_2\ (2)}}{w_{TiO_2}} \quad (8)$$

A partir de los termogramas de las organoarcillas pilareadas con TiO_2 , por un razonamiento análogo al anterior, puede establecerse que la masa de surfactante orgánico total en cada rango de temperaturas $w_{orgánico\ total}$ de acuerdo a la ecuación (9) y (10):

$$w_{orgánico\ total\ (1)} = w_{org + OH\ (1)} - w_{OH\ láminas\ (1)} - w_{OH\ TiO_2\ (1)} \quad (9)$$

$$w_{orgánico\ total\ (2)} = w_{org + OH\ (2)} - w_{OH\ láminas\ (2)} - w_{OHTiO_2\ (2)} \quad (10)$$

Donde $w_{org + OH}$ es toda la pérdida de masa comprendida en el rango de estudio (ya sea rango 1 ó 2) Para calcular $w_{OH\ láminas}$ (en el rango 1 y 2) despejando de las ecuaciones (2) y (3) se debe considerar que la masa de arcilla seca sin OH, $w_{arcilla\ seca\ sin\ OH}$ se calcula de acuerdo a la ecuación (11):

$$w_{arcilla\ seca\ sin\ OH} = w_{arcilla\ hidratada} - w_{H_2O} - w_{org + OH\ total} - w_{TiO_2} \quad (11)$$

Donde $w_{org + OH total}$ es toda la pérdida de masa comprendida entre 140°C y 640°C.

En la Tabla 4 se detallan los resultados de este análisis en porcentaje en peso. Se calcula también la relación de miliequivalentes de orgánico ($C_{19}H_{47}N^+$) sobre la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla purificada (CIC). Como se puede observar todo el surfactante ofrecido fue intercalado en la arcilla.

3.2.2 Organoarcillas pilareadas con TiO_2 (adsorción postpilareado de surfactante)

En la Figura 2 se observan los termogramas de las organoarcillas pilareadas con TiO_2 donde la intercalación con surfactante se realizó posteriormente al proceso de pilareado con ácido nítrico, mientras que en la Figura 3 se muestra el caso análogo con ácido acético.

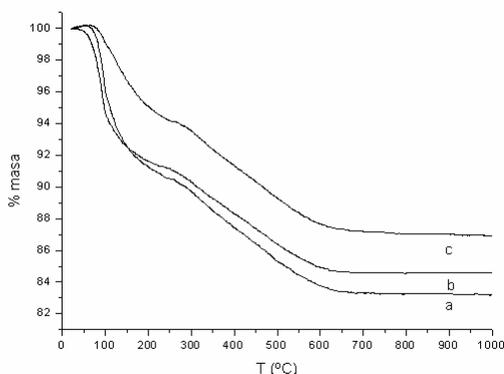


Figura 2. Análisis termogravimétrico. a) 2MG- TiO_2 HNO_3 (O) 1,5. b) 2MG- TiO_2 HNO_3 (O) 1,0 c) 2MG- TiO_2 HNO_3 (O) 0,5

En los 6 casos se observa pérdida de agua en dos etapas, las temperaturas final e inicial de cada etapa a es variable entre cada una de ellas. Para las arcillas 2MG- TiO_2 HNO_3 (Figura 2) el porcentaje de surfactante tomado es aproximadamente el mismo en las tres muestras y equivale a aproximadamente 0,5 veces la CIC de la arcilla de partida (2MG- TiO_2 HNO_3), es decir por más que crezca la carga de surfactante no se aumenta el porcentaje tomado por la arcilla. Para las arcillas 2MG- TiO_2 CH_3COOH el porcentaje de surfactante tomado equivale aproximadamente 0,6 veces la CIC (salvo para la muestra 2MG- TiO_2 CH_3COOH (O) 0,5 que toma todo lo que se le ofrece). Este porcentaje mayor respecto a las arcillas preparadas con HNO_3 puede ser consecuencia del mayor volumen de mesoporos y mayor ancho de poros que presentan las primeras respecto a las segundas, lo cual favorece

la entrada de mayor número de moléculas de surfactante (ver Tabla 3).

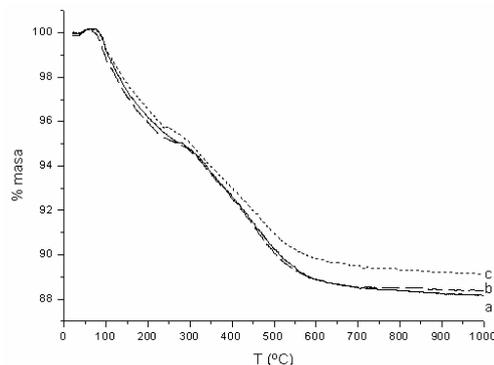


Figura 3. Análisis termogravimétrico. a) 2MG- TiO_2 CH_3COOH (O) 1,0. b) 2MG- TiO_2 CH_3COOH (O) 1,5 c) 2MG- TiO_2 CH_3COOH (O) 0,5

Las arcillas con una carga de surfactante igual a 1,5 y 1,0 presentaron el mismo porcentaje de pérdida de agua aproximadamente, mientras que para la muestra 2MG- TiO_2 CH_3COOH (O) 0,5 el porcentaje es ligeramente inferior a éstas dos. Lo mismo se observa en las muestras de 2MG- TiO_2 HNO_3 (O).

Cabe destacar que la pérdida de masa correspondiente al surfactante en las muestras 2MG- TiO_2 CH_3COOH (O) 1,0 y 2MG- TiO_2 CH_3COOH (O) 1,5 se realiza en dos etapas.

4 CONCLUSIONES

Se estudió mediante análisis termogravimétrico muestras de arcillas pilareadas con TiO_2 y organoarcillas pilareadas con TiO_2 . En estas últimas se probó introducir un surfactante simultáneamente a la solución de pilareado y también introducirlo luego del proceso de pilareado. Los resultados encontrados fueron coherentes con los análisis de CIC y de superficie de las muestras. Se constató que en el caso de las organoarcillas pilareadas en las que el surfactante se introdujo después del proceso de pilareado, la cantidad de surfactante que puede introducirse es menor a la CIC y se encuentra, más bien, relacionado a características superficiales. Así mismo se observa en varios casos la adsorción de surfactante y de agua en dos etapas respectivamente.

5 REFERENCIAS

Abdennouri M., M. Baâlala, A. Galadi, M. El Makhfouk, M. Bensitel, K. Nohair, M. Sadiq,

- A. Boussaoud & N. Barka, Photocatalytic degradation of pesticides by titanium dioxide and titanium pillared purified clays, *Arabian Journal of Chemistry*, doi:10.1016/j.arabjc.2011.04.005.
- Damardji B., H. Khalaf, L. Duclaux & B. David, Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst Part II: Photocatalytic degradation of a textile azo dye, *Applied Clay Science*, 45, 98-104, 2009.
- Kun R., K. Mogyorósi & I. Dékány, Synthesis and structural and photocatalytic properties of TiO₂/ montmorillonite nanocomposites, *Applied Clay Science*, 32, 99-110, 2006.
- Liu J., X. Li, S. Zuo & Y. Yu, Preparation and photocatalytic activity of silver and TiO₂ nanoparticles/ montmorillonite composites, *Applied Clay Science*, 37, 275-280, 2007.
- Liu J., M. Dong, S. Zuo & Y. Yu, Solvothermal preparation of TiO₂/montmorillonite and photocatalytic activity, *Applied Clay Science*, 43, 156-159, 2009.
- Naranjo P.M., *Organoarcillas. Preparación, Caracterización y Aplicaciones* (Tesis Doctoral), Universidad Nacional de Salta, 2013.
- Ooka C., H. Yoshida, M. Horio, K. Suzuki & T. Hattori, Adsorptive and photocatalytic performance of TiO₂ pillared montmorillonite in degradation of endocrine disruptors having different hydrophobicity, *Applied Catalysis B: Environmental*, 41, 313-321, 2003.
- Ooka C., H. Yoshida, K. Suzuki & T. Hattori, Highly hydrophobic TiO₂ pillared clay for photocatalytic degradation of organic compounds in water, *Microporous and Mesoporous Materials*, 67, 143-150, 2004