

## PREPARACIÓN Y PROPIEDADES DE UNA ARCILLA MONTMORILLONITA PILAREADA CON POLIHIDROXICATIONES DE ALUMINIO

Sibele B. C. Pergher

Departamento de Química Inorgánica - Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Avd. Bento Gonçalves, 9500 - Campus do Vale - CP 15003 - 91501-970 - Porto Alegre - RS

Avelino Corma y Vicente Fornés

Instituto de Tecnología Química - Universidad Politécnica de Valencia - UPV - CSIC - Avd. de los Naranjos, s/n - 46022 - Valencia - Espanha

Recebido em 17/6/98; aceite em 16/1/99

**PREPARATION AND PROPERTIES OF A MONTMORILLONITE CLAY PILLARED WITH ALUMINIUM POLYHYDROXICATIONS:** Montmorillonite clay from Brazil was pillared with aluminium polyhydroxocations. The influence of Al/Mont ratio and calcination temperature in the properties of the prepared materials was studied. Results showed that the pillarization process increases the basal spaces of the natural clay from 9,7 to 18,5Å and the superficial area from 41 to ~230m<sup>2</sup>/g. The calcination process at different temperatures showed that the pillared material was stable until 600°C but the adequate temperature for calcination was 450°C. Materials prepared with different Al/Mont ratios showed the maximum Al incorporation for ratios >10meq Al/g and a good distribution for ratios >15meq Al/g.

**Keywords:** pillared clays; montmorillonite; aluminium polyhydroxication.

### INTRODUCCIÓN

El aumento del precio del petróleo en 1973 propició un estímulo para la investigación de materiales catalíticos que pudiesen ser utilizados para procesar óleos pesados. Existe un incentivo particular para el desarrollo de "Fluid Cracking Catalysts" (FCC) capaz de convertir las moléculas grandes existentes en las fracciones pesadas de óleos.

Las Zeolitas, el FCC tradicional, contienen poros relativamente pequeños de 6 a 9Å, por tal motivo requieren un preprocesamiento de moléculas grandes antes que puedan ser utilizadas.

Debido a la necesidad de utilizar materiales con poros grandes surgió el interés por Arcillas Pilareadas que pueden tener poros de mayor tamaño que el de las zeolitas.

Las arcillas pilareadas son sintetizadas mediante cambio iónico de cationes de la arcilla, como Ca<sup>++</sup> y Na<sup>+</sup>, por cationes mayores como por ejemplo polihidroxicationes de Al, Zr, Ti y otros. El material resultante, después de la calcinación, contiene óxidos que funcionan como pilares, manteniendo separadas las capas y exponiendo las superficies internas de las arcillas. Las dimensiones de las cavidades pueden ser significativamente mayores que las producidas en zeolitas, y la acidez es suficiente para catalisar reacciones de craqueo. Por la variación del tamaño del pilar y/o del espaciado entre los pilares, se puede tener un tamaño de poro adecuado para una determinada aplicación que no se restringe al craqueo catalítico.

La bibliografía de la preparación y aplicación de las arcillas pilareadas es bastante vasta, algunas revisiones han sido recientemente presentadas<sup>1-6</sup>.

El presente trabajo reporta la viabilidad de la preparación y el estudio de algunas propiedades de una arcilla Montmorillonita paranaense pilareada con oligómeros de aluminio.

### PARTE EXPERIMENTAL

La arcilla utilizada fue una montmorillonita de la región de São Mateus do Sul (Brasil), facilitada por PETROSIX, sin tratamientos adicionales<sup>4</sup>. El material fue pilareado con

oligómeros de aluminio y se estudió la influencia de la relación Al/Mont y la temperatura de calcinación en sus propiedades.

La preparación de las arcillas pilareadas consiste básicamente en tres etapas:

- (i) Preparación de la solución pilareante.
- (ii) Tratamiento de la arcilla con la solución pilareante.
- (iii) Calcinación del material sólido obtenido.

El agente pilareante utilizado fue una solución de oligómeros de aluminio preparada por la adición lenta de NaOH (0,2M) a una solución de AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,2M) en continua agitación, hasta alcanzar una relación molar de OH/Al = 2,0; y envejecida durante 6 días a temperatura ambiente.

La arcilla fue tratada con la solución pilareante preparada en cantidad equivalente a la relación Al/Mont de 5, 10, 15, 20 ó 25 meq Al/g de arcilla, durante 2 horas a 25°C y en agitación.

El material resultante, después de filtrado, lavado y secado a 80°C, fue calcinado de la siguiente forma: 0,5 horas a 150°C y 2,5 horas a 450°C. También se realizaron calcinaciones a otras temperaturas: 300, 600, 750 y 900°C.

Los métodos utilizados para la caracterización de los materiales sólidos preparados fueron: Análisis Químico, Difracción de Rayos-X, Análisis Termogravimétrico y Termogravimétrico, Propiedades Texturales por Adsorción de Nitrógeno y Espectroscopía Infrarroja. A continuación se hará un resumen de las técnicas, métodos de trabajo y utilidad de las mismas.

Análisis Químico: La composición química de los sólidos se determinó por Espectrofotometría de Absorción Atómica (AAB). Esa técnica se basa en la medida de la radiación absorbida por los átomos en estado fundamental existentes en una llama. La radiación incidente procede de una lámpara cuyo cátodo está constituido por el elemento a determinar (ej: Al, Na, Ca, La y etc).

Para los análisis se toman 50mg de muestra sólida, se calcina a 950°C (calentamiento durante 6 horas, se mantiene a 950°C durante 3 horas y se enfría hasta 200°C), posteriormente, se disgregan con 1cm<sup>3</sup> de HF (48%) y 1cm<sup>3</sup> de HNO<sub>3</sub> (60%) a 40°C en botes de propileno herméticamente cerrados, durante 24 horas, hasta obtener una disolución completa. Posteriormente las

disoluciones son enrasadas con agua miliQ hasta un volumen de 50 ml. El aparato empleado fue un VARIAN SPECTRA A-10plus.

**Difracción de Rayos-X:** Esta técnica se basa en el efecto de difracción de la radiación X por los planos del retículo cristalino de las muestras<sup>7</sup>, siguiendo la ley de Bragg:

$$\lambda = 2d_{(h,k,l)} \sin\theta$$

donde:

$\lambda$ : longitud de onda de la radiación incidente

d: distancia entre los planos de reflexión que poseen índices de Miller (h,k,l)

$\theta$ : ángulo de incidencia

En el caso de materiales laminares, los difractogramas de rayos-X permiten determinar la distancia interlaminares ( $d_{(001)}$ ) y su variación debido al intercambio con moléculas compensadoras de carga (hinchamiento) o pilarización.

El equipo utilizado fue un difractómetro PHILIPS X'PERT PW3719 equipado con un polarizador de grafito, rendijas automáticas con superficie total de barrido constante de 14mm, portamuestras giratorio, cámara de temperatura Anton Parr modelo HTK16 y detector proporcional. Se utilizó la radiación  $K\alpha$  del Cobre ( $\lambda=1.54184$ ), y una potencia de excitación de 2kW. La velocidad angular del goniómetro fue de 0.02°/s, y el intervalo usual de barrido fue de  $2\theta = 1$  a  $40^\circ$ .

**Análisis Termogravimétrico y Termogravimétrico:** El análisis térmico (gravimétrico o diferencial) es una técnica muy útil en la caracterización de sólidos microporosos, ya que permite determinar y relacionar entre sí la pérdida de peso (análisis termogravimétrico - ATG) con la naturaleza endotérmica y exotérmica de los procesos (análisis térmico diferencial - ATD) que tienen lugar durante el calentamiento de la muestra a temperatura programada. De esta manera, podemos determinar no sólo las pérdidas de peso asociadas al agua y al material orgánico (o "template") empleado en la síntesis de los materiales, sino también cambios estructurales de una fase cristalina. Estos últimos son procesos exotérmicos, sin pérdida de peso asociada.

Los análisis térmicos se realizaron en un equipo NETZCH STA 409 EP, equipado con crisoles de platino sin tapa para la colocación de las muestras y un termopar de tipo S (Pt 10% Rh-Pt). Los análisis se llevaron a cabo entre 20 y 800°C, con un flujo de aire seco de 100ml/min y una velocidad de calentamiento de 10°C/min, como referencia se utilizó caolín (calcinado a 1100°C). En todos los casos se emplearon 20mg de muestra y la misma cantidad de caolín.

**Propiedades Texturales por Adsorción de Nitrógeno:** En análisis de adsorción pueden ser empleados diversos adsorbatos, aunque los más utilizados son el Nitrógeno y el Argón. A través de los datos de adsorción/desorción de  $N_2$  (isotermas de adsorción) se puede obtener información sobre: el área superficial del material y obtener su distribución de tamaño de poros.

Para la obtención de estos datos de adsorción, se utilizó un aparato MICROMERITCS ASAP 2000. La muestra es pastillada y tamizada, y se utiliza la fracción entre 0.59 - 0.84mm. Para los análisis se utilizan 250mg y las muestras son pretratadas a 400°C y a vacío durante aproximadamente 16 horas. Se realizan medidas de adsorción/desorción.

**Espectroscopía Infrarroja:** La espectroscopía infrarroja se basa en la medida de la absorción de radiación infrarroja por la muestra. La radiación absorbida corresponderá a la frecuencia de vibración de los grupos funcionales presentes en las moléculas de la muestra, a los cuales esté asociada una variación de momento dipolar. Cuando se adquiere el espectro infrarrojo de muestras que contienen moléculas básicas adsorbidas (p.e. piridina,  $NH_3$  y etc) se puede obtener información acerca de la naturaleza de sus centros ácidos. La adsorción de piridina sobre centros ácidos puede ocurrir de dos formas: sobre los centros Brönsted con formación del ión piridinio, o con la coordinación

de la piridina por los centros ácidos de Lewis. Estas dos especies presentan dos bandas de absorción características en el infrarrojo situadas a  $1540\text{ cm}^{-1}$  (Brönsted) y  $1456\text{ cm}^{-1}$  (Lewis), permitiendo la determinación de las concentraciones totales de centros Brönsted y Lewis en la muestra.

El aparato utilizado fue un espectrofotómetro NICOLET 710 FTIR. Antes de la obtención de los espectros, la muestra (pastilla autoconsistente de  $10\text{mg/cm}^2$ ) fue tratada a 400°C y a vacío, hasta la total eliminación del  $H_2O$  y del material orgánico adsorbido sobre el sólido. La adsorción de piridina se realizó a presión de Storr, siendo el exceso retirado a vacío mediante calentamientos consecutivos a 150, 250 y 350°C, cada uno seguido por enfriamiento y adquisición del espectro.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por estudios anteriores<sup>4</sup> se comprobó que la arcilla natural empleada es una montmorillonita en la forma  $Ca^{+2}$  que también contiene Fe, K, Mg y Mn. El material contiene probablemente cuarzo como impureza. Posee un espaciado basal de  $\sim 15,5\text{ \AA}$  cuando está en la forma hidratada, y  $9,7\text{ \AA}$  cuando está calcinada. Este espaciado de  $9,7\text{ \AA}$  es considerado como el espesor de la lámina de arcilla. El material posee  $41\text{ m}^2/\text{g}$  de superficie específica BET y partículas con un amplio tamaño que varían de 20 a  $300\text{ }\mu\text{m}$  (observado por microscopía electrónica).

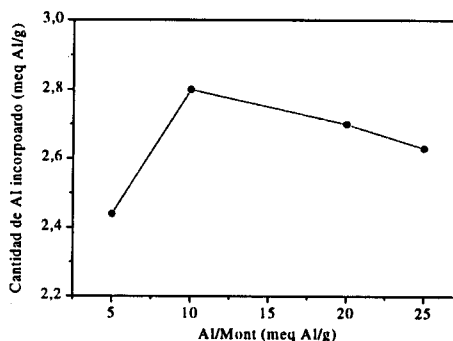
Los materiales fueron denominados AP.x, siendo x el valor de la relación Al/Mont utilizada en la preparación.

A través del análisis químico se observa que, al pilarear la arcilla natural, ocurre una pérdida de 96 - 98% del contenido de Ca y aumentos considerables en el contenido de Al, indicio del intercambio de Ca por los oligómeros de aluminio.

En la Tabla 1 se presentan los resultados del análisis químico para las muestras pilareadas, observándose que a partir de 10meq Al/g no ocurre un aumento significativo del contenido de Al, indicando un intercambio muy próximo al máximo. La Figura 1 ilustra la cantidad de Al incorporado en función de la relación Al/Mont, se observa que para la relación Al/Mont = 10 se obtiene la máxima incorporación de Al.

**Tabla 1.** Resultados del análisis químico para muestras pilareadas con diferentes relaciones Al/Mont. (% en peso).

	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%CaO	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%K <sub>2</sub> O	%MgO	%Na <sub>2</sub> O
Arc. Nat.	21,79	2,66	5,57	3,08	4,52	0,160
AP.5	24,90	0,095	4,50	2,18	3,28	0,152
AP.10	25,34	0,059	4,66	2,26	3,29	0,224
AP.20	25,22	0,059	4,31	2,27	3,28	0,170
AP.25	25,14	0,060	4,12	2,09	3,25	0,175



**Figura 1.** Cantidad de aluminio incorporado en función de la relación Al/Mont.

La Figura 2 ilustra los difractogramas de rayos-X (en polvo) de la arcilla natural y de una arcilla pilareada, ambas sin calcinar. Se observa un desplazamiento de la primera banda (001) a valores menores de  $2\theta$ , indicando que el proceso de incorporación de Al en la arcilla natural originó un material con un espaciado basal de  $\sim 18,5\text{\AA}$  que se mantiene después de calcinar a  $450^\circ\text{C}$ . Este aumento del espaciado basal de  $\sim 3\text{\AA}$  ó  $\sim 8,5\text{\AA}$  (si se compara con la arcilla deshidratada) es un indicio de que las láminas del material se encuentran separadas por pilares de Al. Se puede ver que las otras bandas correspondientes a la estructura de la montmorillonita se mantienen confirmando que las láminas no sufren modificaciones durante el proceso.

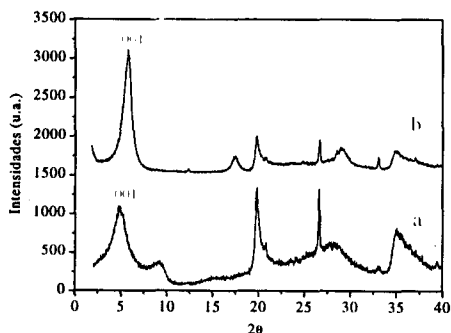


Figura 2. Difractograma de rayos-X de la arcilla pilareada (AP.10) (a) y arcilla natural (escala 0,5)(b), ambas sin calcinar.

Se observa que en la arcilla pilareada aparecen dos bandas a bajos ángulos, una correspondiente al espaciado basal de  $\sim 18,5\text{\AA}$  y otra menos intensa a  $\sim 9,7\text{\AA}$ . En un principio se pensó en la posibilidad de que el material contenga mica como impureza, pues las micas presentan un espaciado de  $\sim 10\text{\AA}$ . Por el hecho de que la arcilla natural posee K, y este intercambia poco, se podría pensar que se trata de illita. Sin embargo, el espaciado de  $\sim 10\text{\AA}$  en micas no cambia con tratamientos con etilenglicol (no hincha) ni por calcinación<sup>8</sup>, por lo que el pico de difracción correspondiente a este espaciado debería ser observado en la arcilla natural sin calcinar. Estudios con montmorillonitas saturadas con K muestran un comportamiento diferente al normalmente esperado (montmorillonitas con otros cationes): los iones  $\text{K}^+$  tienden a fijarse y no son fácilmente intercambiados en una reacción normal de intercambio<sup>8</sup>. Por todo ello, se descartó la posibilidad de contener illita como impureza. Por otro lado, este espaciado de  $\sim 9,7\text{\AA}$  es característico de la arcilla calcinada donde las láminas se encuentran colapsadas. Podría ocurrir que el tratamiento de intercambio de los oligómeros de Al con los cationes interlaminares ( $\text{Ca}^{+2}$ ) formase un material compuesto de dos partes, una pilareada con espaciado de  $18,5\text{\AA}$  y otra colapsada con espaciado de  $9,7\text{\AA}$  (ver Figura 3).

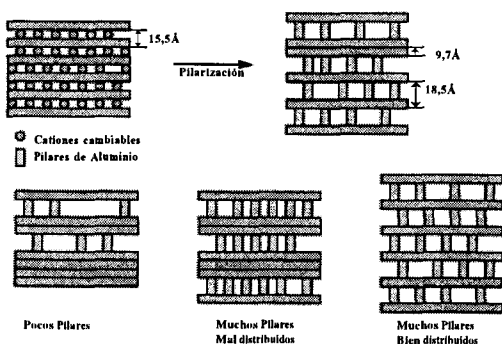


Figura 3. Esquema de la estructura de arcillas pilareadas con diferentes cantidades y distribución de pilares.

A través de los difractogramas de rayos-X se puede observar también el grado de distribución de los pilares mediante la intensidad y anchura de la banda correspondiente al plano (001). En la Figura 4 se observa que con el aumento de la relación Al/Mont tiene lugar un aumento de la intensidad de la banda 001 hasta la relación Al/mont = 15, después de la cual se mantiene. Esto significa que para obtener una buena distribución de pilares, la relación Al/Mont mínima requerida es 15.

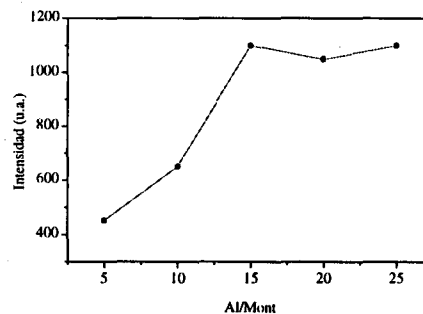


Figura 4. Intensidad de la banda 001 del difractograma de rayos-X en función de la relación Al/Mont.

La Figura 5 ilustra la banda 001 para una muestra con Al/Mont = 20 calcinada a varias temperaturas. Se observa que la temperatura de calcinación influye en el grado de pilarización del material. Con el aumento de la temperatura de calcinación, tiene lugar una disminución de intensidad de la banda 001, a  $750^\circ\text{C}$  la estructura ya presenta señales de ruptura, y a  $900^\circ\text{C}$  está totalmente destruida. Estos resultados sugieren que una correcta temperatura de calcinación sería  $450^\circ\text{C}$ .

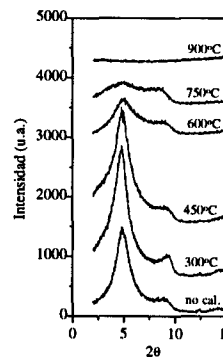


Figura 5. Difractogramas de rayos-X de una muestra AP.20 calcinada a diferentes temperaturas.

Los resultados del análisis termogravimétrico y termofe-  
rencial de la arcilla natural y de una arcilla pilareada son re-  
presentados en la Figura 6. En el caso de la arcilla natural se  
observa que hasta  $200^\circ\text{C}$  aparecen dos picos endotérmicos cor-  
respondientes al agua adsorbida intercalada entre las láminas y  
al agua coordinada a los cationes de intercambio. La forma y  
la posición del pico dependen tanto de la naturaleza del catión  
adsorbido como del mineral arcilloso; Na y K dan un único  
pico mientras que Ca y Mg dan un pico doble o triple<sup>9</sup>. Por lo  
tanto, se confirma que la arcilla montmorillonita posee cationes  
Ca. Entre  $400$  y  $700^\circ\text{C}$  tiene lugar la pérdida de hidróxilos  
estructurales. En las montmorillonitas ricas en hierro, el pico  
aparece cerca de  $500$ - $550^\circ\text{C}$ , mientras que montmorillonitas sin  
hierro, el pico aparece a  $700^\circ\text{C}$ <sup>9</sup>. La arcilla natural estudiada  
presenta un pequeño pico endotérmico de  $\sim 500^\circ\text{C}$  que indica la  
presencia de hierro (5,6% por AQ). El pico exotérmico obser-  
vado a  $\sim 540^\circ\text{C}$  podría ser de cuarzo. Entre  $200$  y  $400^\circ\text{C}$ , el

pico exotérmico que se observa está normalmente asociado a materia orgánica y sulfatos. La pérdida de agua observada (hasta 200°C) es de 13,46%; y la pérdida total observada (hasta 800°C) es de 20%.

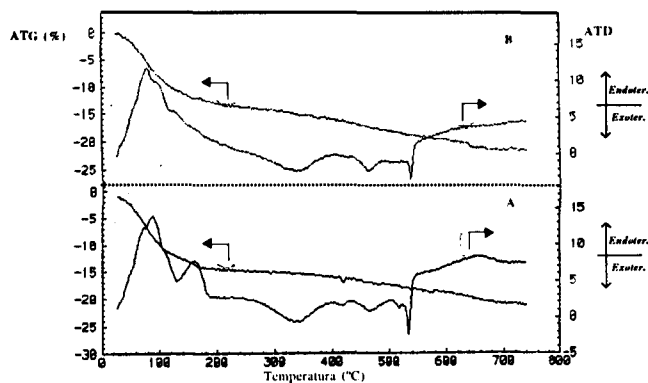
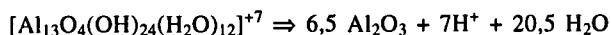


Figura 6. Curvas de análisis termogravimétrico y termogravimétrico de la arcilla natural(A) y pilareada(B).

Las curvas del análisis de la arcilla pilareada son muy similares a las de la arcilla natural, la diferencia se encuentra a temperaturas menores de 200°C donde aparece un pico endotérmico para la arcilla pilareada, en cuanto que en la arcilla natural se observan dos picos. Se sabe que la forma y la posición de estos picos dependen de la naturaleza del catión adsorbido, como el Ca fue intercambiado por oligómeros de aluminio sólo se observa un pico. Este pico se encuentra a temperaturas más bajas probablemente por la mayor facilidad de remoción del agua debido a la expansión de la estructura laminar ocasionada por el proceso de pilarización. En este intervalo de temperaturas ocurre la conversión del oligómero de Al a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con pérdida de agua:



La pérdida de peso es muy similar a la de la arcilla natural. Hasta 200°C, se asocia una pérdida de ~13 - 13,5%; y en total, hasta 800°C, una pérdida de 20 - 23%.

Las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> de la arcilla natural y de una arcilla pilareada son representadas en la Figura 7. La isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> corresponde a una isoterma del tipo IV<sup>10</sup>, característica de materiales mesoporosos pudiendo o no contener microporos. El ciclo de histeresis es del tipo B<sup>10</sup>, típico de poros tipo hendidura ("Slit-Shape Pores"). En este tipo de poros, la adsorción ocurre por la formación de multicapas, mientras que la desorción ocurre por evaporación capilar.

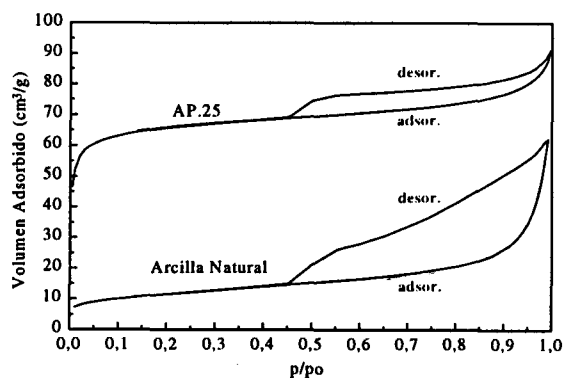


Figura 7. Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> de las muestras: arcilla natural y AP. 25.

A partir de los datos de la isoterma se calculan la superficie específica y el volumen de poro<sup>10</sup>. La superficie específica total se calcula según el método BET y el volumen total es calculado a una presión parcial p/po=0,98. La superficie específica y volumen de microporo se calculan por el método t-plot. La superficie externa es la diferencia entre la BET y la del microporo, que comprende la contribución de meso y macroporos. El volumen de mesoporos se calcula por el método BJH.

El volumen de mesoporos se calcula a partir de la curva de desorción de la isoterma, mientras que el volumen total se calcula en el tramo de adsorción. Debido a la ausencia de "plateau" cuando p/po tiende a 1, el volumen de mesoporos en la arcilla natural da un valor mayor que el volumen total (ver Tabla 2). Pero eso no significa que el volumen de mesoporos sea realmente mayor que el volumen total.

Tabla 2. Superficie específica y volumen de poro calculados a partir de la isoterma de adsorción para las muestras preparadas.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>micro</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>Ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>Total</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>BJH</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
Arcilla Natural	41	19	22	0,0781	0,0092	0,0892
AP.5	185	166	19	0,1328	0,0829	0,0515
AP.10	228	174	54	0,1446	0,0872	0,0398
AP.20	203	185	18	0,1369	0,0927	0,0475
AP.25	214	193	21	0,1411	0,0948	0,0496

Comparando las dos isotermas, se observa que el tratamiento de la arcilla natural con la solución oligomérica de Al da lugar a un aumento considerable en la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbido. Para p/po ~ 0,2; la cantidad de N<sub>2</sub> adsorbido por la arcilla natural es de 11,4 cm<sup>3</sup>/g, mientras que para la arcilla pilareada es 65,5 cm<sup>3</sup>/g, es decir, un aumento de ~ 6 veces.

De los análisis anteriores, se observa que al tratar la arcilla natural con la solución oligomérica de Al ocurre una incorporación de Al y un aumento en el espaciado basal de 9,7Å a 18,5Å. Estos resultados evidencian que los oligómeros actúan como pilares separando las láminas en cerca de 8,8Å, proporcionando un mayor acceso de moléculas menores a la superficie interna de estos materiales, como es el caso del N<sub>2</sub>, cuyo tamaño puede ser evaluado en 3,64Å (diámetro cinético) o en 4,09Å (diámetro molecular máximo)<sup>11</sup>. Este espaciado interlamilar de 8,8Å es característico de materiales microporosos, lo que justifica la gran adsorción de N<sub>2</sub> para bajos valores de p/po.

En la Tabla 2 se presentan los resultados de superficie específica y volumen de poro calculados para las diferentes arcillas pilareadas preparadas.

Se observa un gran incremento en la superficie específica (S<sub>BET</sub>) al pilarear la arcilla debido al aumento del volumen de microporo (y consecuentemente superficie de microporo). La Figura 8 sugiere que con el aumento de la relación Al/Mont se obtienen materiales con mayor microporosidad, probablemente debido a que, con una mayor cantidad de pilares, una mayor proporción de láminas estarán separadas.

La superficie externa (S<sub>Ext</sub> = S<sub>BET</sub> - S<sub>micro</sub>) comprende la contribución de meso y macro poros. Se observa que sus valores se mantiene constante en la mayoría de los materiales, exceptuándose en el caso del material AP.10. Esto podría ser explicado por una formación de una pequeña mesoporosidad o macroporosidad durante el proceso de pilarización debido al grande espaciado de pilares o a una cierta deslaminación donde se tendría zonas de láminas desordenadas.

La Figura 9 muestra el espectro infrarrojo en la zona de 1750 a 1350 cm<sup>-1</sup> para la muestra AP.20 después de la adsorción de piridina y sucesivos calentamientos a 150, 250 y 350°C. Se observa esencialmente acidez Lewis (1622 y 1454 cm<sup>-1</sup>) y algo

de acidez Brönsted ( $1548$  y  $1639\text{ cm}^{-1}$ ), siendo esta última muy débil, pues por encima de  $250^\circ\text{C}$  ya no se aprecia. Todas las muestras pilareadas muestran este mismo comportamiento, indicando que se trata de materiales con poca y débil acidez Brönsted, mientras que poseen una apreciable acidez Lewis.

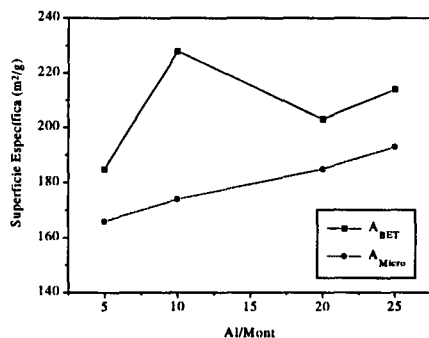


Figura 8. Superficie específica BET y de microporo en función de la relación Al/Mont.

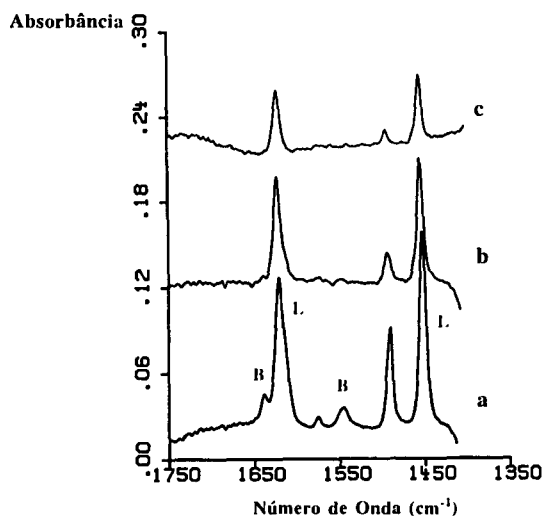


Figura 9. Espectro infrarrojo de la arcilla pilareada después de adsorber piridina y desorberla a (a)  $150^\circ\text{C}$ , (b)  $250^\circ\text{C}$  y (c)  $350^\circ\text{C}$ .

## CONCLUSIÓN

El proceso de pilarización proporcionó materiales con mayores contenidos de Al y un aumento del espaciado basal de  $9,7\text{Å}$  a  $18,5\text{Å}$ , indicando la formación de un material con sus láminas separadas por pilares. Esta separación de las láminas proporciona una microporosidad adicional y; consecuentemente, un aumento de la superficie específica de  $41$  a  $\sim 230\text{m}^2/\text{g}$ . La calcinación del material pilareado a diferentes temperaturas demostró que el material es estable hasta  $600^\circ\text{C}$  y que la temperatura más indicada de calcinación es la de  $450^\circ\text{C}$ . Materiales preparados con diferentes relaciones Al/Mont mostraron que la mayor incorporación de aluminio se obtiene a partir de  $10\text{ meq Al/g}$  de arcilla y que se obtiene una mejor distribución de los pilares a partir de  $15\text{ meq Al/g}$  de arcilla. El área de microporo aumenta con la relación Al/Mont, indicando que con mayores relaciones Al/Mont se obtiene un material mejor pilareado y con una distribución más uniforme de los pilares.

## REFERENCIAS

- Santos, P. S.; Coelho, A. C. V.; *B. Téc. Petrobrás* 1988, 31, 143.
- Burch, R. In *Pillared Clays; Catalysis Today* 1988, 2, 185.
- Mitchell, I. V.; *Pillared Layered Structures - Current Trends and Applications*; Elsevier Applied Science; London 1990.
- Pergher, S. B. C.; *Dissertação de Mestrado*; U.E.M.; Maringá, PR 1993.
- Pergher, S. B. C.; *Tese de Doutorado*; UPV - ITQ - CSIC; Valencia, Espanha 1997.
- Pergher, S. B. C.; Corma, A.; Fornés, V.; *Quím. Nova* 1999, In press.
- Gallego, M. R.; *La Difracción de los Rayos X*; Alhambra; Madrid 1982.
- Brindley, G. W.; Brown, G.; *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*; Mineralogical Society; New York 1980.
- Santos, P. S.; *Tecnologia de Argilas Vol. 1 - Fundamentos*; USP - Edgard Blöcher Ltda.; São Paulo 1975.
- Gregg, S. I.; Sing, K. S. W.; *Adsorption, Surface Area and Porosity*; Academic Press; London 1982.
- Breck, D. W.; *Zeolites Molecular Sieves*; John Wiley & Sons, New York 1974.