

# Modificación Estructural de Bentonitas por Intercalación de Polihidroxidaciones de aluminio

## Structural Modification of Bentonites by Intercalation of Aluminum Polyhydroxidations

Rogelio Di Santo<sup>1</sup>, Laura Lucero<sup>1</sup>, Irene Carbajal<sup>1</sup>, Marina Debernardi<sup>1</sup>, Olivia López<sup>2</sup>, Gisela A. Quiroga<sup>1</sup>, Mario D. Ninago<sup>1</sup>.

1. Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria-UNCUYO. 2. Universidad Nacional del Sur.  
rdisanto@fcai.uncu.edu.ar

### Resumen

Mediante un proceso de intercalación seguido de radiación por microondas, se realizó la modificación estructural de una bentonita de calidad enológica. A partir de técnicas complementarias de caracterización se demostró que el proceso de pilarización induce cambios estructurales, modificando la distribución de tamaño de las partículas y su estabilidad térmica. En tal sentido a través de microscopía electrónica de barrido, se observó que las bentonitas modificadas presentaron una mayor porosidad con la presencia de cavidades y poros de mayor tamaño. A partir de ensayos de difracción laser, se observaron incrementos en el tamaño promedio final de las partículas luego del proceso de pilarización. Por otra parte, mediante difracción de rayos X, se corroboró el desplazamiento del plano basal (001) hacia ángulos menores y se observó incrementos en el espaciado interlamina de las láminas de la bentonita modificada. Finalmente, por análisis termogravimétrico, se corroboró la formación de pilares a través de la observación de nuevas etapas de degradación, presentes en las bentonitas pilarizadas.

Palabras clave: Bentonita, polihidroxidaciones de aluminio, radiación de microondas, caracterización estructural.

### Abstract

Through a process of intercalation followed by microwave radiation, the structural modification of an oenological quality bentonite was performed. From complementary characterization techniques it was shown that the pillarization process induces structural changes, modifying the particle size distribution and its thermal stability. In this sense, through scanning electron microscopy, it was observed that the modified bentonites presented a greater porosity with the presence of larger pockets and pores. From laser diffraction tests, increases in the final average particle size were observed after the pillarization process. On the other hand, by X-ray diffraction, the displacement of the basal plane (001) towards smaller angles was corroborated and increases in the interlamina spacing of the modified bentonite sheets were observed. Finally, by thermogravimetric analysis, the formation of pillars was corroborated through the observation of new stages of degradation, present in pillarized bentonites.

Keywords: Bentonite, aluminum polyhydroxidations, microwave radiation, structural characterization.

### 1. Introducción

La bentonita es una arcilla que puede ser definida como un silicato de alúmina hidratado que posee iones intercambiables (principalmente calcio, sodio, magnesio y potasio). Está conformada principalmente por minerales filosilicatos, y otras sustancias incluyendo fragmentos de roca, óxidos hidratados, geles y sustancias orgánicas. Físicamente es un sistema multicomponente, de partículas pequeñas de superficie lisa, pudiendo presentar sustitución parcial o total de aluminio por magnesio, hierro y/o elementos alcalinos o alcalinotérreos, y diversas coloraciones según las impurezas que contiene. Desde el punto de vista industrial, las bentonitas son ampliamente usadas en la industria alimenticia como agente floculante durante la etapa de clarificación del vino. En farmacia se las emplea como excipiente de fármacos debido a su inocuidad y fácil purificación, además es empleada en la

elaboración de papel. Debido al elevado grado de hidratación e hinchamiento que presentan en agua, son usadas como agente de sellado durante la construcción de pozos de extracción de petróleo. En tal sentido, las arcillas naturales y modificadas representan una alternativa promisoría para ser empleadas en la remediación de efluentes líquidos debido a su inocuidad y amplia disponibilidad, siendo atractivas tanto desde el punto de vista económico, como así también del ambiental (Tan & Ting, 2014, Zhou et al., 2014).

Por otra parte, el proceso de pilarización consiste en la intercalación de complejos catiónicos de gran tamaño que son insertados entre las láminas de la arcilla y que luego de ser sometidos a procesos de calcinación conforman estructuras estables (pilares) que mantienen separadas dichas láminas (Manohar et al 2006). En este sentido, el uso de radiación de

microondas en condiciones suaves es un proceso menos investigado que podría ser usado para reemplazar la calcinación de arcillas minerales, siendo, por lo tanto, una alternativa más amigable con el medio ambiente (Olaya et al 2009). Así, las arcillas pilarizadas forman estructuras porosas, donde la longitud y frecuencia de los pilares, modifican tanto el espaciado interlamiar, como así también, el ancho de poro conduciendo a la formación de estructuras de mayor tamaño. En este trabajo se realizó la intercalación de polihidroxidaciones de aluminio y su posterior tratamiento térmico de microondas en condiciones suaves. La efectividad del proceso de pilarización se determinó a partir del análisis estructural de las bentonitas modificadas empleando técnicas complementarias de caracterización. En tal sentido, mediante Microscopía Electrónica de Barrido, SEM, se estudió la morfología desarrollada. A partir de ensayos de Dispersión Laser, LD se determinó el tamaño promedio final de las partículas. Finalmente, mediante Difracción de Rayos X, DRX y análisis Termogravimétrico (TGA) se estudió la estructura cristalina y la estabilidad térmica de las bentonitas con y sin tratamiento de pilarización.

## 2. Materiales y métodos

Se empleó una bentonita nacional de calidad enológica (Gabriel Bouillard & Cia.), utilizada en procesos de clarificación de vinos debido a su capacidad para formar flóculos con material en suspensión. La solución pilareante usada se obtuvo a partir de la hidrólisis de una solución de  $AlCl_3$  (0,4 M) mediante adición lenta de NaOH (0,4 M) a 60 °C manteniendo una relación molar OH/Al= 2,2. Finalizada la adición de la base, se realizó el envejecimiento de la solución (2 h a 80° C y 24 h a temperatura ambiente). La solución pilareante fue agregada a una dispersión de bentonita en agua destilada al 2% (m/v) a 60°C, manteniendo una relación de 12 mmoles Al/g de arcilla. Finalizada la adición del agente pilareante, se procedió al proceso de intercalación para lo cual se mantuvo la solución a 80 °C durante 2 h.

Las bentonitas intercaladas fueron exhaustivamente lavadas con agua destilada para remover los agentes sin reaccionar. Finalmente, las arcillas intercaladas y secas fueron sometidas a irradiación por microondas (100 W, 10 min) como una alternativa que permita el desarrollo de los pilares reduciendo los tiempos de calcinación.

### 2.1 Caracterización de las bentonitas

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La morfología y microestructura de las bentonitas fue observada con un microscopio electrónico de barrido (SEM515 Philips Electron Microscope).

Difracción Laser (LD). La distribución de tamaño de partícula de las muestras fue estudiada a través de un analizador de tamaño de partículas Horiba LA-950.

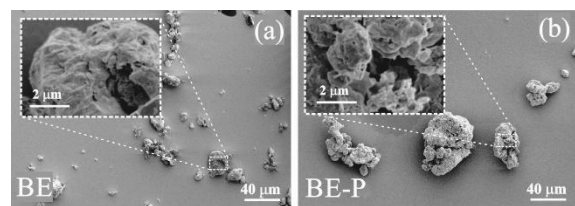
Difracción de Rayos X (DRX). Los ensayos de Difracción de Rayos X (XRD) se realizaron en un difractómetro Philips PW1710 con ánodo de cobre y monocromador curvo de grafito, operado a 45KV y 30 mA. Los difractogramas se tomaron con un paso de 0.025° y tiempo de conteo de 1s.

Análisis Termogravimétrico (TGA). Los ensayos termogravimétricos se realizaron en una balanza de la serie Discovery TGATM. Se registró la variación de masa entre 35 y 700 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno.

## 3. Resultados y Discusión

En la figura 1 se observan las micrografías SEM de partículas de bentonita enológica (a) y bentonita enológica pilarizada (b). Para ambas partículas, en la región ampliada de las micrografías (Figuras 1 a y b) se observa una microestructura asociada a arcillas con morfologías de tipo “corn-flake” (Modabberi et al 2015, Sun et al. 2015, Choo & Bai 2015). Para BE se observaron dos poblaciones de partículas con tamaños promedio de  $\sim 3,5\mu\text{m}$  y

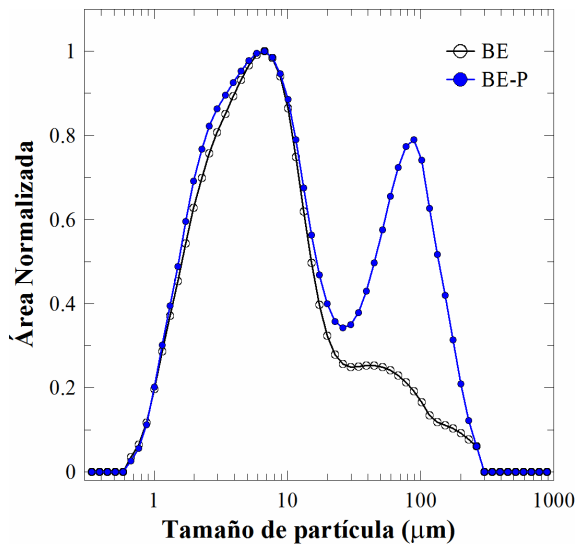
$\sim 13\mu\text{m}$  (Figura 1a). En el caso particular de la bentonita pilarizada (Figura 1b), se observó una mayor cantidad de poros, intersticios, cavidades. En este sentido, aunque se evidenció una distribución de tamaño de partícula bimodal, se observó una población predominante de  $\sim 84\mu\text{m}$ . Este aumento en el tamaño de las partículas podría estar relacionado con la conformación de pilares entre las capas de arcilla, en este sentido Sanabria et al (2008), reportó similares resultados en arcillas modificadas por intercalación y posterior calcinación.



**Figura 1. Micrografía SEM a 1000x de partículas de bentonita enológica (a) y bentonita enológica pilarizada (b). Región ampliada (25000x).**

En la Figura 2, se muestran las distribuciones de tamaño de partículas estimadas por difracción láser (LD) de BE y BE-P. En el caso de BE se observó una distribución bimodal de partículas, con tamaños promedio de  $\sim 5,8\mu\text{m}$  y  $\sim 35,2\mu\text{m}$ . En este sentido,

es importante destacar que para BE, las partículas más pequeñas representaron hasta el 90% del total de muestra ensayada. Por otra parte, en las bentonitas pilarizadas se observó un incremento en el tamaño final de las partículas, alcanzando valores de  $\sim 72 \mu\text{m}$  y que representaron hasta un 60% de la muestra ensayada. Así, los procesos de intercalación seguidos de radiación de microondas corroboraron la efectividad del proceso de pilarización, siendo estos resultados equivalentes a los observados por SEM.

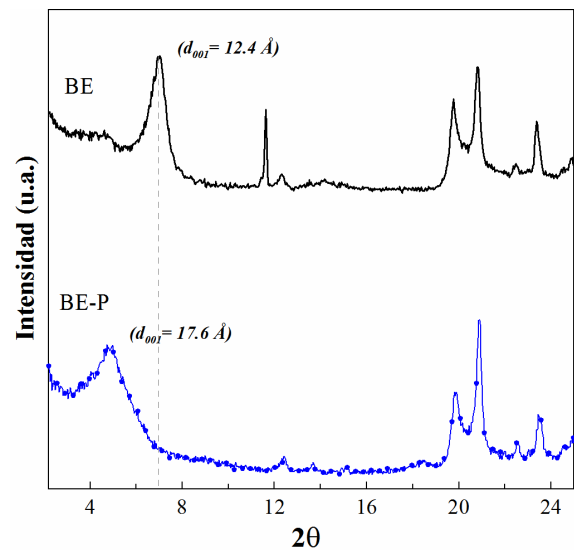


**Figura 2. Distribución de tamaño de partículas de bentonita enológica (BE) y bentonita enológica pilarizada (BE-P) determinados por D.L.**

En la figura 3, se muestran los patrones de difracción de bentonita enológica y bentonita pilarizada, respectivamente. A partir de este análisis se determinó que las bentonitas estudiadas están compuestas básicamente por montmorillonita. En este sentido, se detectó el reflejo del plano basal (001) en  $2\theta = 7.1^\circ$  con una distancia de separación interlamina de  $d_{001} = 12,4 \text{ \AA}$ . Por otra parte, en las arcillas modificadas se detectaron minerales adicionales, tales como cuarzo y feldespato. Es importante destacar que luego del proceso de pilarización, el plano basal (001) se desplazó hacia ángulos más bajos y por consiguiente se produjo un aumento en el espaciado interlamina  $d_{001} = 17,6 \text{ \AA}$ .

De acuerdo a lo reportado por Bertella y Pergher (2015), este aumento en el espaciado basal respecto a la de la arcilla sin modificar indica que los cationes de la arcilla fueron intercambiados por otros polihidroxilaciones. Estos resultados demostraron la idoneidad de la utilización de radiación de

microondas a baja potencia para favorecer la exfoliación de la arcilla como una alternativa a los métodos convencionales, tales como calcinación (H. Jobstmann et al. 2001, Bertella y Pergher 2015).



**Figura 3. Espectros DRX de bentonita enológica (BE) y bentonita pilarizada (BE-P).**

La figura 4 muestra las curvas de TGA de pérdida de peso de bentonita enológica y bentonita pilarizada. Como se puede observar, el perfil de descomposición térmica de la BE, presenta diferencias respecto a la BE-P. En la curva TGA se observó una pérdida inicial de peso de 5,2% para BE y 9,6% para BE-P, respectivamente. Este evento térmico, que se amplió hasta  $\sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$ , es característico de las arcillas minerales y se asocia a un proceso de deshidratación por la eliminación de moléculas de agua adsorbidas entre las láminas de la arcilla (Tomul 2012).

El hecho de que en la bentonita modificada se evidencie un mayor porcentaje de pérdida de agua podría estar asociada a los cambios estructurales inducidos por los procesos de intercalación y tratamientos térmicos. Así, la BE-P podría adsorber físicamente una mayor cantidad de moléculas de agua que BE. Por otro lado, en ambas arcillas se observó un segundo evento de descomposición térmica a  $456 \text{ }^\circ\text{C}$  para BE y  $420 \text{ }^\circ\text{C}$  para BE-P, el cual podría atribuirse a la eliminación de los grupos hidroxilo presentes en las capas de silicato.

En el caso de las bentonitas modificadas, esta pérdida de peso resultó más evidente debido a la deshidroxilación de los pilares que ocurre en esta etapa de degradación. En este sentido, Soliman et al

(2014), reportó similares comportamientos térmicos en arcillas modificadas por procesos de pilarización.

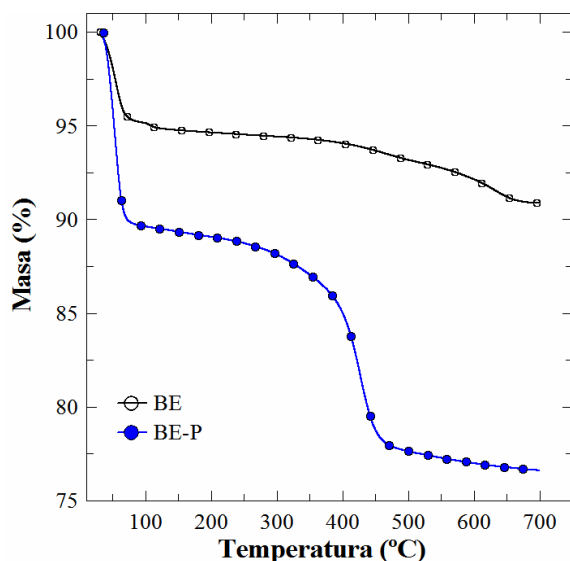


Figura 4. Curvas TGA correspondientes a bentonita enológica (BE) y bentonita enológica pilarizada (BE-P).

#### 4. Conclusiones

A partir de procesos de intercalación seguidos de radiación de microondas, se obtuvo una bentonita modificada con pilares de aluminio. La efectividad del proceso empleado se evidenció mediante técnicas analíticas complementarias. A partir de ensayos SEM y LD se observó un incremento en el tamaño promedio de las partículas obteniéndose materiales de mayor porosidad. Por otra parte, mediante DRX y TGA se corroboró la formación de pilares a través del aumento del espaciado interlamilar y la presencia de nuevos eventos de degradación en las arcillas pilarizadas.

#### 5. Referencias

Bertella, F.; Pergher, S. B. C. (2015). *Pillaring of bentonite clay with Al and Co. Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 201(C), 116–123.

Choo, K. Y.; Bai, K. (2015). *Effects of bentonite concentration and solution pH on the rheological properties and long-term stabilities of bentonite suspensions*. *Applied Clay Science*, Vol. 108, 182–190.

Jobstmann, H.; Singh, B. (2001). *Cadmium sorption by hydroxy-aluminium interlayered montmorillonite*. *Water, Air, and Soil Pollution*, Vol. 131, 203–215.

Manohar, D. M.; Noeline, B. F.; Anirudhan, T. S. (2006). *Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase*. *Applied Clay Science*, Vol. 31(3-4), 194–206.

Modabberi, S.; Namayandeh, A.; Lopez-Galindo, A.; Viseras, C.; Setti, M.; Ranjbaran, M. (2015). *Characterization of Iranian bentonites to be used as pharmaceutical materials*. *Applied Clay Science*, Vol. 116-117, 193–201.

Olaya, A.; Moreno, S.; Molina, R. (2009). *Synthesis of pillared clays with aluminum by means of concentrated suspensions and microwave radiation*. *Catalysis Communications*, Vol. 10(5), 697–701.

Sanabria, N.; Álvarez, A.; Molina, R.; Moreno, S. (2008). *Synthesis of pillared bentonite starting from the Al-Fe polymeric precursor in solid state, and its catalytic evaluation in the phenol oxidation reaction*. *Catalysis Today*, Vol. 133-135, 530–533.

Soliman, E. A.; Furuta, M. (2014). *Influence of Phase Behavior and Miscibility on Mechanical, Thermal and Micro-Structure of Soluble Starch-Gelatin Thermoplastic Biodegradable Blend Films*. *Food and Nutrition Sciences*, 05(11), 1040–1055.

Sun, Z.; Qu, X.; Wang, G.; Zheng, S.; Frost, R. L. (2015). *Removal characteristics of ammonium nitrogen from wastewater by modified Ca-bentonites*. *Applied Clay Science*, Vol. 107, 46–51.

Tan, W. S.; Ting, A. S. Y. (2014). *Alginate-immobilized bentonite clay: Adsorption efficacy and reusability for Cu(II) removal from aqueous solution*. *Bioresource Technology*, Vol. 160, 115–118.

Zhou, K.; Zhang, Q.; Wang, B.; Liu, J.; Wen, P.; Gui, Z.; Hu, Y. (2014). *The integrated utilization of typical clays in removal of organic dyes and polymer nanocomposites*. *Journal of Cleaner Production*, Vol. 1–9. Grado, Dpto. Ing. Mecánica, Universidad de La Serena, La Serena, Chile.