

Caracterización microestructural mediante difracción de Rayos X de una Arcilla Pilarizada Co Al13 y dopada con diferentes cargas de platino

Structural characterization by X-Ray diffraction of claydoped pillared platinum with different loads

Mario Barrera^{1*}, Carlos Mendoza¹, Cecilia Caballero¹

Recibido: Enero 30 de 2014 - Aceptado: Abril 22 de 2014

Resumen

En este trabajo se estudia a través de difracción de rayos x la variación de la estructura cristalina de una saponita natural al someterla al proceso de pilarización y posterior dopamiento con diferentes cargas de platino. Se encontró el aumento del espacio laminar en la arcilla pilarizada y la disposición del pilar cada celda unidad. La celda unidad resulto ser monoclinica centrada en las bases para la arcilla natural y pilarizada perteneciendo al grupo espacial C2/m, donde el modelo estructural propuesto explica el aumento del espaciado como se muestra en el difractograma teórico. También se observó el tamaño de los cristalitas de la arcilla natural y pilarizada constituidas por seis láminas además de la disminución de las partículas de platino al aumentar las cargas en la arcilla pilarizada.

Palabras claves: saponita, saponita pilarizada, difracción de rayos x, modelo estructural

Abstract

This work is studied by x-ray diffraction variation of the crystal structure of a natural saponite when subjected to the process and subsequent pillaring with various loads dopeding platinum. We found increased space in the clay pillared to laminate and pillar layout each unit cell. The monoclinic unit cell was found to be the basis for focusing on natural and pillared clay belonging to space group C2/m, where the proposed structural model explains the increase spacing as shown in the theoretical diffractogram. Also observed the crystallite size of the natural and pillared clay consisting of six sheets in addition to the reduction of platinum particles by increasing the loads on the pillared clay.diffracton

Keywords: saponite, pillared saponite, diffraction of x-ray, structural model

¹Grupo ATeMa, Universidad de Córdoba, Carrera 6 No 76-103, Ciudad Universitaria. Montería.
Email: mbarrera@correo.unicordoba.edu.co

Introducción

Arcilla es la denominación que se le da a la fracción mineral del suelo con tamaño de partícula menor a 2 μm , el cual está constituido de minerales de arcilla propiamente dichos, óxidos e hidróxidos, tectosilicatos, entre otros. Los minerales de arcilla son los resultantes de la asociación de capas tetraédricas de silicio-oxígeno con capas octaédricas de aluminio o magnesio-oxígeno/hidroxilo, con posibles sustituciones isomórficas tanto en la capa tetraédrica como octaédrica [1]. La variedad de filosilicatos existentes hace necesaria una clasificación de los mismos basándose en distintos aspectos de estos materiales. Lo más sencillo es diferenciarlos por su estructura, si es laminar o fibrosa; teniendo en cuenta si son bilaminares o trilaminares, dioctaédricos o trioctaédricos y la deficiencia de carga (X) [2]. De especial interés es el grupo de las esméctitas con una deficiencia de carga encontrada en el intervalo de 0.2-0.6 y al cual pertenece la saponita, mineral trilaminar trioctaédrico estudiado en este trabajo (Figuras 1 y 2).

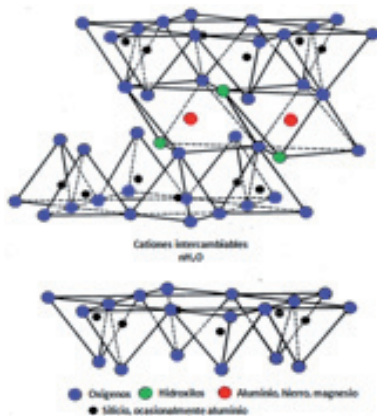


Figura 1. Estructura del mineral de arcilla trilaminar

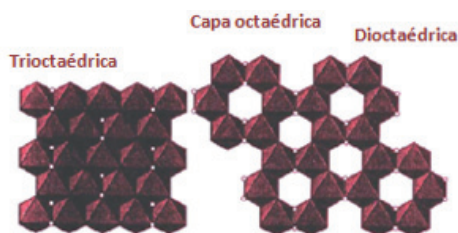


Figura 2. Capa trioctaédrica y dioctaédrica

Esta deficiencia de cargas positivas intermedia hace posible que a este grupo de minerales se les puedan intercalar especies polihidrocationicas grandes, convirtiéndose el mineral en un material de alta aplicación tecnológica específicamente en la catálisis heterogénea debido a la microporosidad generada y a la estabilidad con respecto a la temperatura que adquiere este material al ser calcinado, arcilla pilarizada (Figura 3). La pilarización de arcilla más común consiste en la inserción del polihidroxocación de aluminio en la estructura interlaminar. El polihidroxi catión se produce por la hidrólisis básica de una sal de aluminio de forma tal que se genere el ion tipo keggin $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}\cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{7+}$ como ión principal mediante el control de la relación OH/Al^{3+} y el pH de la solución. La estructura de este ion consiste de un átomo de aluminio en posición central coordinado tetraédricamente por átomos de oxígeno y doce restantes átomos de aluminio en coordinación octaédrica rodeado por grupos hidroxilos y moléculas de agua (Figura 4) [3].

La difracción de rayos x (DRX) es la técnica por excelencia para caracterizar este tipo de materiales, sin embargo la mayor parte de la información

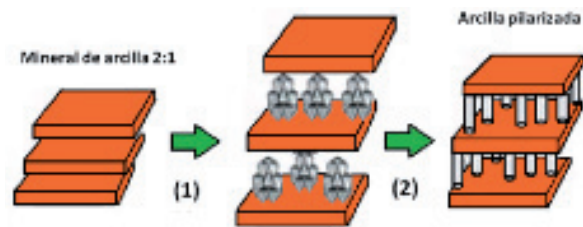


Figura 3. Representación esquemática de la pilarización.

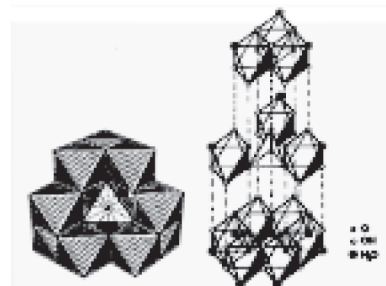


Figura 4. Estructura del ion Al_{13} tipo keggin

contenida en un difractograma es desechada y sólo se limita a la observación del desplazamiento del pico basal hacia distancias mayores que demuestra que el proceso de pilarización.

El propósito del presente trabajo tiene como objetivo por lo tanto obtener la mayor cantidad de información posible a partir de los difractogramas experimentales para proponer modelos estructurales, los cuales representen la evolución de un mineral de arcilla al ser pilarizado y dopado con diferentes cargas de platino esto con el fin de ilustrar y entender mejor estos materiales cuya síntesis tiene como finalidad la utilización de estos como catalizadores en la oxidación de monóxido de carbono.

Materiales y Métodos

El material de partida es una arcilla natural de procedencia española, específicamente de la región de Yuncillos, Toledo. La composición química se determinó mediante FRX de los elementos principales en forma de óxidos.

Para la modificación de la arcilla se prepara mediante hidrólisis una solución intercalante, adicionando una disolución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 95%) al 0.1M a una disolución de NaOH (Merck, 99%) a la misma concentración, en agitación vigorosa. La relación OH/Al^{3+} empleada es de 2.0 con un pH final de 4.0, se deja en agitación durante 2h y en posterior reposo durante 48h. Se suspende previamente cierta cantidad de arcilla en un volumen de agua destilada (suspensión 1%) con el fin de proporcionar el hinchamiento de la estructura, durante 5 días. La solución intercalante se añade lentamente con agitación continua a 40°C, continuando la agitación durante 2h a la misma temperatura para iniciar el envejecimiento. Posteriormente se enfría y se continua la agitación a 700r.p.m. durante 48h para luego dejar en reposo durante 24h. Transcurrido este periodo de tiempo se introduce la suspensión en membranas para lavar la suspensión mediante diálisis. El material

resultante se secó en un baño de vapor hasta que se observó tan solo humedad. A continuación el sólido se coloca en una estufa a 80°C durante 4h para completar el secado e iniciar en una mufla el proceso de calcinación con una rampa de calentamiento de 5°C/min. La temperatura inicial de calcinación es de 100°C, siendo la temperatura final de 400°C durante un período de 5h [4].

Para la síntesis de los materiales dopados se coloca cierta cantidad de arcilla pilarizada, se somete a vacío a una temperatura de 80°C durante 2h con el fin de desalojar el agua adsorbida físicamente. Posteriormente el soporte se coloca en contacto con una disolución de concentración adecuada de acetilacetato de Pt (AldrichChem.Co., 97%) en dioxano para generar tres materiales, dopados con 0.4, 1.79 y 2.32% p/p de platino. Las disoluciones así preparadas se ponen en contacto con el sólido durante 24h a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo se separa el disolvente a 50°C. El secado se realiza a 80°C y la calcinación en rampa de calentamiento partiendo de una temperatura de 100°C hasta 500°C permaneciendo en esta temperatura durante 12h [4].

Los análisis de DRX se realizaron en un difractómetro Phillips 1150/90, con un anticátodo de Cu (radiación $K\alpha$, $\lambda=1.54056\text{\AA}$), en geometría 2θ y configuración Bragg-Brentano, utilizando la técnica de polvo desorientado. Por otra parte los espaciados interplanares (d) se determinaron mediante la ecuación de Bragg ($n\lambda=2d\sin\theta$), la indexación se realizó con los programas Treor y Dicvol contenido en el paquete Crysfire, la determinación del grupo espacial se ejecutó con Checkcell, la aplicación del método Rietveld se llevó a cabo con el programa Fullprof, el análisis de partícula se efectuó con Xpowder y por último se visualizaron las estructuras con el programa CrystalMaker.

Resultados

La composición química de la saponita natural y pilarizada está dada en la tabla 1. La fórmula

estructural tentativa de la saponita encontrada es $(\text{Si}_{3.40}\text{Al}_{0.60})\text{T}(\text{Al}_{0.49}\text{Fe}_{0.09}\text{Mg}_{2.26})\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{Na}^{+}_{0.24}\text{K}^{+}_{0.06}\text{Ca}^{2+}_{0.025})$ utilizando el método de Ross y Hendricks [5]. La carga total de cationes interlaminares es de 0.35 el cual se encuentra en el intervalo de 0.2-0.6 para minerales esmécticos. La cantidad de cationes octaédricos es de 2.84 muy cercano al valor ideal de 3 para minerales trioctaédricos.

En la muestra pilarizada con Al_{13} se observa un aumento en el $\%\text{Al}_2\text{O}_3$. De la tabla 1 un valor de 1.005 fue determinado para la relación $\text{Si}_{\text{sp}}/\text{Si}_{\text{sn}}$. Desde esta relación y los datos de composición química de la saponita pilarizada se encontró que un pilar (Al_{13}) está presente cada 16 celdas unidad.

En la figura 5 se muestran los difractogramas de la saponita natural y pilarizada, el primer pico correspondiente a la distancia basal (d_{001}) se desplazó desde una distancia desde 15.3856Å para la saponita natural a 18.2659Å. Esta distancia es propia de esméctitas pilarizadas con el policación Al_{13} toda vez que el tamaño reportado para este ion es de $\approx 9\text{Å}$ [6]. También se observa un segundo pico con una distancia interplanar media con respecto a la basal (d_{002}) y cuyo desplazamiento guarda la misma relación

anterior. El proceso de pilarización sin embargo solo ocasiono cambios en el patrón de difracción a ángulos bajos perteneciente a distancias mayores, indicando que la estructura de la arcilla solo se ve modificada en el aumento del espacio interlaminar.

A los materiales dopados con platino obtenidos a partir de la saponita pilarizada con porcentajes de bajo, medio y alto platino se les presentan sus difractogramas en la figura 6, en esta figura se observa la aparición de 5 picos que no corresponden a la saponita pilarizada y cuyas intensidades aumentan a medida el contenido de platino aumenta. A partir de la identificación de fases realizado con el programa XpertHighScore se encontró que estos picos corresponden al platino en fase cúbica compacta con ficha JCPDS 087-0640 de la base de datos PDF 2.

En la tabla 2 se resume los parámetros de red para la saponita natural determinados utilizando las posiciones de los picos del difractograma, el grupo espacial estimado a partir de las ausencias sistemáticas y por último las posiciones atómicas recalculadas a partir del modelo 3 de Tspursky y Drits [7].

Tabla 1. Composición química de la saponita natural (Sn) y saponita pilarizada (Sp).

Muestra	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%MgO	%Na ₂ O	%CaO	%K ₂ O
Sn	55.09	15.0	1.89	24.26	1.97	0.38	0.74
Sp	54.80	20.5	1.86	20.43	1.81	0.22	0.15

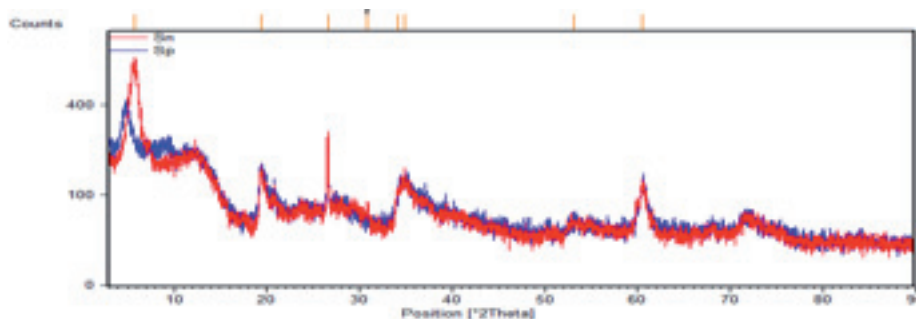


Figura 5. Comparación entre los patrones de difracción de la Sn y Sp

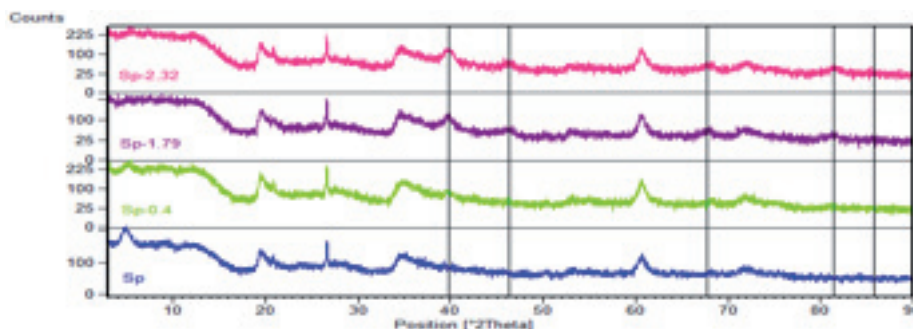


Figura 6. Picos correspondiente al platino en fase cúbica compacta.

Tabla 2. Coordenadas atómicas en la celda de la Sn.

a = 5.3206 b = 9.1576 c = 15.492 $\beta = 96.518^\circ$ GE = C2/m				
Sitios	Atm.	x/a	y/b	z/c
M1	Mg ²⁺	0.0000	0.5000	0.0000
	Al ³⁺	0.0000	0.5000	0.0000
	Fe ³⁺	0.0000	0.5000	0.0000
M2	Mg ²⁺	0.0000	0.1666	0.0000
	Al ³⁺	0.0000	0.1666	0.0000
	Fe ³⁺	0.0000	0.1666	0.0000
O1	O ²⁻	0.3561	0.5000	0.0688
O2	O ²⁻	0.3561	0.1667	0.0688
T	Si ⁴⁺	0.3902	0.1667	0.1720
	Al ³⁺	0.3902	0.1667	0.1720
O3	O ²⁻	0.4028	0.0000	0.2102
O4	O ²⁻	0.1528	0.2500	0.2102

En cuanto a la saponita pilarizada se plantea un modelo en donde sólo se modifica el eje cristalográfico c debido a que como se planteó anteriormente los patrones de difracción son iguales en todo el intervalo excepto a la correspondiente en la distancia basal. Así el valor $d_{001sp} = c \sin \beta$ corresponde a un c de 18.1319 Å en donde β es 96.518. En la tabla x se condensan entonces el modelo para la saponita pilarizada observándose el cambio en c y de manera inversa en la posición z únicamente.

El modelo es mejorado considerando el ión Al₁₃ en el espacio interlamilar en una supercelda de 4a_u4b_uc_u. (16 celdas unidad como fue encontrado en el análisis químico). Las posiciones atómicas del ion Al₁₃ esta basado en el trabajo realizado por V. Dimov et. al. donde sólo se consideran los

átomos de aluminio en la estructura, de forma que el anillo hexagonal de átomos de aluminio se localiza sobre el anillo hexagonal de átomos de silicio [8].

Para darle validez física a los modelos anteriormente propuestos utilizamos el método Rietveld el cual ajusta el patrón de difracción teórico con el experimental utilizando la ecuación $y_{cal} = \sum_k L_{k|} |F_{k|} |^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_{k'}) O_{k'} A + y_{br}$. Para evaluar la "bondad del ajuste" se utiliza el factor χ donde un valor menor a 1.3 se considera satisfactorio [9]. En la figura 6 se muestra en rojo el patrón experimental de difracción para la saponita natural y pilarizada y sus correspondientes difractogramas teóricos en negro. La bondad del ajuste que se obtiene para la saponita natural es de 0.196 y 1.17 para la pilarizada.

Tabla 3. Coordenadas atómicas en la celda de la Sp.

a = 5.3206 b = 9.1576 c = 18.1369 β = 96.518° GE = C2/m				
Sitios	Atm.	x/a	y/b	z/c
M1	Mg ²⁺	0.0000	0.5000	0.0000
	Al ³⁺	0.0000	0.5000	0.0000
	Fe ³⁺	0.0000	0.5000	0.0000
M2	Mg ²⁺	0.0000	0.1666	0.0000
	Al ³⁺	0.0000	0.1666	0.0000
	Fe ³⁺	0.0000	0.1666	0.0000
O1	O ²⁻	0.3561	0.5000	0.0588
O2	O ²⁻	0.3561	0.1667	0.0588
T	Si ⁴⁺	0.3902	0.1667	0.1469
	Al ³⁺	0.3902	0.1667	0.1469
O3	O ²⁻	0.4028	0.0000	0.1795
O4	O ²⁻	0.1528	0.2500	0.1795

Tabla 4. Coordenadas atómicas del pilar Al₁₃ en la supercelda.

4a = 21.2824 4b = 36.6304 c = 15.492 β = 96.518°				
Sitios	Atm.	x/a	y/b	z/c
Hexágono (H)	Al ₁	0.3657	0.4583	0.3348
	Al ₂	0.3657	0.5417	0.3348
	Al ₃	0.4907	0.4167	0.3348
	Al ₄	0.4907	0.5833	0.3348
	Al ₅	0.6157	0.4583	0.3348
	Al ₆	0.6157	0.5417	0.3348
Triángulo grande (TG)	Al ₇	0.3817	0.4583	0.5000
	Al ₈	0.5067	0.5833	0.5000
	Al ₉	0.6317	0.4583	0.5000
	Al ₁₀	0.5067	0.5000	0.5000
Triángulo pequeño (TP)	Al ₁₁	0.4602	0.5208	0.6652
	Al ₁₂	0.5227	0.4583	0.6652
	Al ₁₃	0.5852	0.5208	0.6652

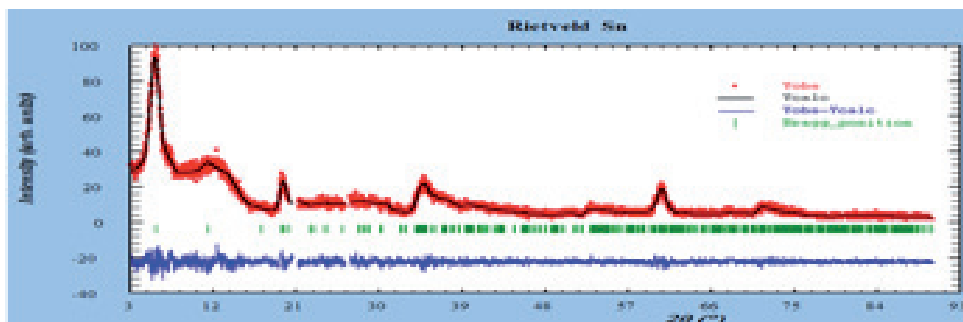


Figura 7. Refinamiento Rietveld del modelo para la Sn

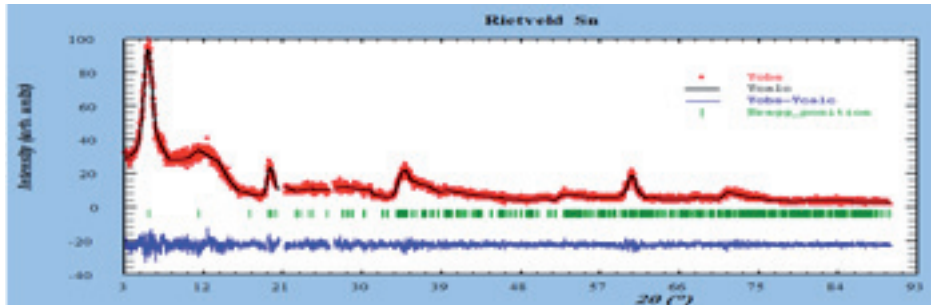


Figura 8. Refinamiento Rietveld del modelo para la Sp

El tamaño promedio de partícula se estimó por medio de la ecuación de Scherrer. $dp = 0.89\lambda / \beta \cos\theta$ donde β es la anchura del pico a altura media. A Partir de los modelos estructurales para la saponita natural y pilarizada se generan las figuras 6 observándose que el aumento de tamaño de la saponita pilarizada se debe únicamente a la inserción del pilar en la interlamina (6 láminas en

ambas). En cuanto a las partículas de platino en los materiales dopados se observa en la figura x que los tamaños de las partículas de platino disminuyen al aumentar su porcentaje en la arcilla pilarizada. Esto se debe a la generación de muchos más nucleas de platino debido al aumento de la sobresaturación del precursor que evita el crecimiento del platino [10].

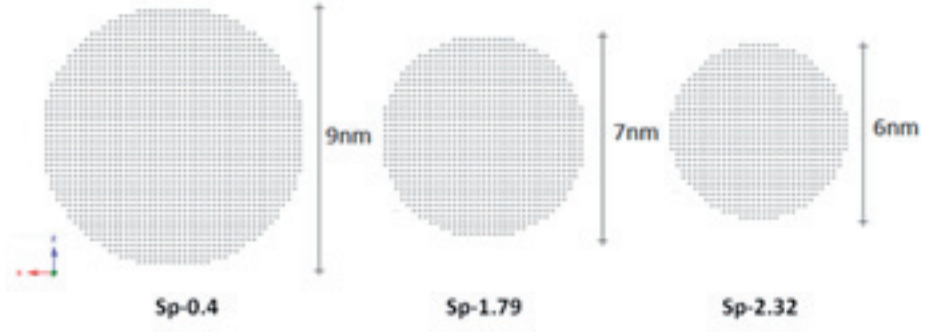


Figura 9. Ilustración de los tamaño de la Sn y Sp a partir de los modelos estructurales.

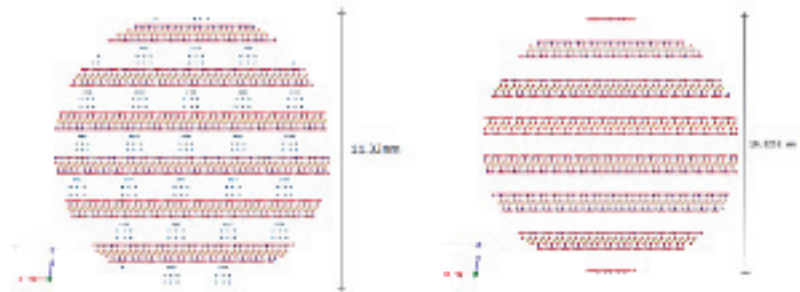


Figura 10. Comparación de los diámetros de partícula del Pt para las cargas de 0.4, 1.79 y 2.32%p/p

Discusión

La fórmula estructural determinada a partir de las composiciones atómicas pertenece al grupo de las arcillas esmécticas y muy especialmente a la saponita. La caracterización cristalográfica de la saponita condujo a una celda monoclinica centrada en las bases y de grupo espacial C2/m. La formación de la saponita pilarizada queda en evidencia al desplazarse el pico basal hacia ángulos menores correspondiente a una distancia interlamina mayor. Los materiales dopados con Pt no presentan cambios apreciables con respecto a la saponita pilarizada pero se observa la formación de la fase cubica del Pt. El modelo estructural para la saponita y saponita pilarizada presenta un alto grado de acuerdo con la realidad debido al buen ajuste observado en el refinamiento Rietveld entre el patrón teórico con el experimental. Los tamaños de partículas son muy pequeños y esta alrededor de los 10nm para la saponita natural, el cual aumenta en 1nm para la saponita pilarizada debido a la inserción de los pilares y aproximadamente 1 nm mas en los materiales dopados independientemente de la carga de platino indicando la rigidez que adquiere la arcilla por la pilarización.

Bibliografía

- [1] Moore D. M., Reynolds R. C. (1997). *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. New York, Oxford University Press. p.p. 16, 146-157, 229-258.
- [2] J. M. Domínguez; I. Schifter. Las arcillas: el barro noble. Fondo de Cultura Económica. México, 1995.
- [3] S. Pherger; A. Corma; V. Fornes. Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades; *Química Nova*, 22, 1-43, 1999.
- [4] M. Barrera. Contribución al estudio de la modificación textural de una saponita pilarizada con Al_{13} como soporte de catalizadores de Pt y Pt-Ce. Bogotá D.C. Universidad Nacional de Colombia, 2006.
- [5] Ross, C. S; Hendricks, S. B.; Minerals of the montmorillonite group their origin and relation to soils and clays; Professional Paper 205-B; U.S. Geological Survey; Washington; 1945.
- [6] Vicente M. A., Lambert J. F. (2003). Al-pillaring of saponites with the Al polication $[Al_{13}(OH)_{24}(H_2O)_{24}]^{15+}$ using a new synthetic route. *Clays and Clay Minerals* 51, 169-172.
- [7] S.I. Tsipursky, V. A Drita,. The distribution of octahedral cations in the 2:1 layers of dioctahedralsmectite studied by oblique-texture electron diffraction. *Clay Minerals*, 19, 177-193, 1984.
- [8] V.I. Dimov, A.V. Ilieva, N.G. Khaltakova, L.D. Filizova. Structural model of Al_{13} -pillared montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 48, 1-9, 2000.
- [9] S. Petrick, R. Castillo .Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. Universidad Nacional de Ingeniería, 2004.
- [10] D. Harris. Análisis químico cuantitativo. Reverte, 2da edición, 772-773, 2001