

UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA-UPTC

FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE POSGRADOS
MAESTRÍA EN QUÍMICA



FUNCIONALIZACIÓN DEL SILICATO LAMINAR DE ALTA CARGA (Na-2-Mica)
PARA LA LIBERACIÓN CONTROLADA DE LOS HERBICIDAS MCPA Y
PARAQUAT

Lisette Dyanna Ruiz Bravo

Tunja, 2018

UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA-UPTC

FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE POSGRADOS
MAESTRÍA EN QUÍMICA



FUNCIONALIZACIÓN DEL SILICATO LAMINAR DE ALTA CARGA (Na-2-Mica)
PARA LA LIBERACIÓN CONTROLADA DE LOS HERBICIDAS MCPA Y
PARAQUAT

Trabajo de Investigación como requisito parcial para optar al grado de
Magíster en Química

Lisette Dyanna Ruiz Bravo

Directora:
Dra. Mery Carolina Pazos Zarama

Tunja, 2018

NOTA DE ACEPTACIÓN

Según el acta de sustentación No. 022 para **LISETTE DYANNA RUIZ BRAVO**, fue aprobada y calificada esta tesis de Maestría como nota final del trabajo de grado igual a **4.7 (cuatro punto siete)**, correspondiente a la escala cualitativa de **Meritorio**, por la escuela de Posgrados de la Facultad de Ciencias de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

Para constancia de lo anterior, firman:

PhD. GABRIEL PATARROYO MORENO
Decano Facultad de Ciencias

PhD. SEGUNDO AGUSTIN MARTINEZ
Director Escuela de Posgrados

PhD. ESPERANZA PAVÓN GONZALES
Jurado 1

PhD. GLORIA ASTRID PRIETO S.
Jurado 2

PhD. JAIRO ANTONIO CUBILLOS L.
Delegado Comité Currículo
Maestría en Química

PhD. MERY CAROLINA PAZOS Z.
Directora del Trabajo de Grado

LISETTE DYANNA RUIZ BRAVO
Autora

DEDICATORIA

Al apoyo incondicional de mi familia, quienes con su comprensión, cariño y paciencia, han motivado el alcance de todos los objetivos que hasta ahora me he planteado. ¡Gracias!

AGRADECIMIENTOS

Agradezco de forma muy sincera a mi directora la Dra. Carolina Pazos por su valiosa y constante orientación, paciencia y dedicación...! Muchas gracias por la confianza, respaldo incondicional, palabras de aliento y consejos para el planteamiento, desarrollo y culminación de este trabajo.

Agradezco a Colciencias por el apoyo financiero de esta investigación a través del Convenio – Contrato 627 – 2014 Colciencias – UPTC con el proyecto “Aplicación de materiales organosilicatos para el control de la lixiviación de agroinsumos en el suelo” SGI 1657.

Agradezco a la Dirección de Investigaciones por el apoyo financiero para el desarrollo parcial de esta investigación a través de la convocatoria 15 de 2016 “Apoyo a Estudiantes de Maestrías en Investigación y Doctorados Segunda Corte” con el proyecto titulado “Funcionalización de un Silicato Laminar de Alta Carga (Na-2-Mica) para la Liberación Controlada de Herbicidas”.

Agradezco a la Dirección de Investigaciones por la concesión del “Estímulo Económico para Jóvenes Investigadores – UPTC” a través de la convocatoria 019 – 2016 con el proyecto “Caracterización de una mica Sintética Pilareada y Funcionalizada con grupos Silanoles y su Comportamiento en la Liberación Controlada del Herbicida ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA) en una columna de suelo”.

Agradezco a cada uno de los integrantes del grupo de Investigación Desarrollo y Aplicación de Nuevos Materiales – DANUM de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia – UPTC.

Agradezco de manera especial a la profesional Química de Alimentos María del Carmen Camargo, encargada del laboratorio de Análisis de Alimentos, quien de forma incondicional

ha apoyado el desarrollo de esta investigación a través de la disposición de materiales y equipos.

RESUMEN

En esta investigación se ha modificado una mica sintética de alta carga (Na-2-Mica) a través de la intercalación y pilarización con el polication de Keggin de Al y la funcionalización con grupos tiol y silanoles y se evaluó su potencial aplicación como soportes en la liberación controlada de los herbicidas ácido 4-cloro-2-metilfenoxiacético (MCPA) y 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo (PARAQUAT). Las técnicas de caracterización (DRX, FTIR, Análisis Elemental, FRX, TG – ATD e isothermas de N₂) permitieron determinar que los materiales pilareados obtenidos presentaron un espaciado basal expandido (hasta 2,05 nm) aun después del tratamiento térmico a 400 °C por 2 horas, indicando la incorporación efectiva de pilares de Al₂O₃ enlazados covalentemente a las láminas de la estructura formando una red de poros con un aumento del área superficial específica 40 veces mayor que el material de partida (79,246 Vs. 2,562 m²/g). La funcionalización con grupos silanoles se realizó a través de la reacción de hidrólisis de un compuesto organosilano, el tetraetoxisilano (TEOS) sobre la mica intercalada con el catión de Keggin de Al, a través de la formación de un catión oligomérico mixto de Al – Si que después de un tratamiento térmico a 550 °C por 6 horas generó pilares mixtos Al₂O₃ – SiO₂ y el incremento de grupos silanoles (SiOH) favoreciendo el carácter hidrófobo del material; la caracterización por DRX, FTIR e isothermas de N₂ permitió corroborar que la estructura de la mica Al – Si pilareada se conserva expandida, manteniendo un espaciado basal de 2,03 nm y presentando un aumento significativo del área superficial específica 100 veces mayor que la Na-2-Mica de partida, alcanzando valores de 274,125 m²/g. La funcionalización de la mica Al – Si pilareada a través del grafting usando 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS) permitió la obtención de un material poroso con las moléculas del organosilano enlazadas covalentemente al pilar de Al – Si incrementando sus propiedades hidrofóbicas respecto del material funcionalizado con TEOS.

El conjunto de materiales sintetizados se estudiaron para su aplicación en el diseño de formulaciones de liberación controlada de herbicidas MCPA y Paraquat a través de isothermas de adsorción de soluciones acuosas medidas en un rango de concentraciones de soluto entre 0,075 – 1,000 mM y el estudio de la lixiviación en columnas de suelo. El estudio de adsorción

de los materiales y los herbicidas reveló que la mica Al-pilareada y la mica funcionalizada con grupos tiol presentaron mayor afinidad para la adsorción del herbicida aniónico, MCPA, mientras que la mica funcionalizada con grupos silanoles presentó mayor afinidad de adsorción por el herbicida Paraquat. El estudio de lixiviación en columnas de suelo demostró que las formulaciones obtenidas a través de la formación de los complejos material – herbicida permitieron la reducción de la lixiviación de los herbicidas MCPA y Paraquat sobre el perfil del suelo; es así como los complejos mica pilareada – MCPA y mica funcionalizada con grupos tiol – MCPA permitieron la reducción de la lixiviación en un 54,6 y 19,0 % respectivamente en comparación con una formulación comercial de MCPA y el complejo mica funcionalizada con silanoles – Paraquat permitió la reducción de un 21,8 % en comparación con la formulación comercial de Paraquat.

PALABRAS CLAVE: catión de Keggin, grafting, herbicidas, lixiviación, Na-2-Mica, pilarización, silanol, tiol.

ABSTRACT

In this work, a high charge synthetic mica (Na-2-Mica) has been modified through of intercalated and pillaring process with the Keggin's polycation and the functionalization with thiol and silanol groups were successfully obtained. Their potential application in controlled release of 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (MCPA) and N,N'-dimethyl-4,4'-bipyridinium dichloride (PARAQUAT) was investigated. The characterization techniques (XRD, FTIR, Elemental Analysis, XRF, TG - DTA and N₂ isotherms) allowed to determine that the pillared materials had an expanded basal spacing (2.05 nm) even after the thermal treatment at 400 ° C for 2 hours, indicating effective incorporation of Al₂O₃ pillars covalently bonded to the sheets of the structure building pore networks with 40-fold higher specific surface than that of the starting material (79.246 Vs. 2.562 m²/g). Intercalated mica was treated with tetraethyl orthosilicate (TEOS) followed by calcination at 550 ° C for 6 hours generated mixed pillars Al₂O₃ - SiO₂ and increasing the amount of silanol groups (SiOH) promoted to the hydrophobic character of this material; the characterization by XRD, FTIR and isotherms of N₂ allowed to corroborate that the structure of the mica Al - Si pillared exhibited a basal spacing of 2.03 nm with a significant increase in the specific surface area 100-fold higher than that Na-2-Mica of the order of 274.125 m²/g . Functionalization of mica Al/Si pillared carried out via grafting using 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS) allowed the obtaining of a material with molecules of organosilane covalently bonded to the Al - Si pillar improving its hydrophobic properties in comparison with the intercalated mica functionalized with TEOS.

The set of synthesized materials were studied for their application in the design of controlled release formulations of MCPA and Paraquat herbicides through adsorption isotherms from aqueous solutions measured over a range of solute concentrations of 0.075 – 1.000 mM and leaching in soil columns. Adsorption equilibrium Isotherm of MCPA onto the Al-pillared mica and the functionalized with thiol groups - mica showed greater affinity than the functionalized with silanol groups – mica. While the last showed greater affinity adsorption by the herbicide Paraquat. The leaching study in soil columns showed that the formulations

obtained through material - herbicide complexes allowed the reduction of the leaching of MCPA and Paraquat herbicides on the soil profile; in such a way that complexes of pillared mica - MCPA and functionalized with groups thiol mica - MCPA allowed the reduction of leaching in 54.6 and 19.0 % respectively compared to a commercial formulation of MCPA and the complex functionalized with silanols mica - Paraquat allowed the reduction of 21.8 % compared to the commercial formulation of Paraquat.

KEYWORDS: Keggin's cation, grafting, herbicide, leaching, Na-2-Mica, pillaring, silanol, thiol.

ÍNDICE DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. EXPERIMENTAL	13
2.1 Síntesis de la Na-2-Mica	13
2.2. Intercambio con cationes octilamonio (organofilización)	13
2.3 Preparación de la solución intercalante	13
2.4 Pilarización	14
2.5 Funcionalización de micas intercaladas con grupos silanoles Si – OH	15
2.6 Funcionalización de micas pilareadas con grupos tiol	15
2.7 Adsorción y Desorción del MCPA y Paraquat sobre los materiales adsorbentes	15
2.8 Prueba en columnas de lixiviación de suelo de las formulaciones soportadas de MCPA y Paraquat	17
2.9 Caracterización	19
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
3.1 Organofilización	21
3.2 Pilarización de la C8-2-Mica: efecto del método de envejecimiento de la suspensión mica orgánica/ solución intercalante con tratamiento hidrotermal	26
3.3 Evaluación del efecto de la densidad de pilares en la pilarización de la C8-2-Mica.	29
3.4 Calcinación de los materiales intercalados a diferentes densidades de pilares	35
3.5 Funcionalización de micas intercaladas con grupos silanoles (Si-OH), seguida de calcinación y funcionalización con grupo tiol (SH)	41
3.6 Adsorción y Desorción de herbicidas MCPA y Paraquat	47
3.7 Formulaciones soportadas de MCPA y Paraquat y su Aplicación en Columnas de Lixiviación de Suelo	55
4. CONCLUSIONES	57
RECOMENDACIONES	59
BIBLIOGRAFÍA	60
PRODUCTOS DE DIVULGACIÓN CIENTÍFICA	69

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.</i>	Estructura propuesta para el polication de Keggin [AlO ₄ Al ₁₂ (OH) ₂₄ (H ₂ O) ₁₂] ⁷⁺	5
<i>Figura 2.</i>	Estructura propuesta para el modelo del polication mixto Al – Si derivado del catión de Keggin (Al ₁₃) ⁷⁺ y la sustitución parcial de grupos –OH por grupos –Si(OH) ₃	8
<i>Figura 3.</i>	Moléculas de MCPA y Paraquat.	9
<i>Figura 4.</i>	Tipos de isotermas de adsorción según la clasificación de Giles y Col. (1960)	11
<i>Figura 5.</i>	Análisis por difracción de rayos X (DRX) de la organofilización de la mica. (a) Mica precursora Na-2-mica y (b) mica orgánica C8-2-Mica	22
<i>Figura 6.</i>	Arreglos de los cationes alquilamonio en la interlámina de los silicatos (a) Conformación en monocapa y (b) Conformación parafínica.	22
<i>Figura 7.</i>	Espectro infrarrojo de la organofilización de la mica. (a) mica de partida Na-2-Mica y (b) mica organofilizada C8-2-Mica	24
<i>Figura 8.</i>	Análisis termogravimétrico de la mica organofilizada C8-2-Mica.	25
<i>Figura 9.</i>	Análisis de Difracción de rayos X en la región de las reflexiones 00l en el proceso de pilarización de la mica. (a) Na-2-Mica; (b) organofilización C8-2-Mica; (c) intercalación Al ₁₃ /EC (envejecimiento convencional 4 h, 80 °C); (d) intercalación Al ₁₃ /HT (envejecimiento hidrotermal 4 h, 80 °C); (e) mica pilareada calcinada convencional AlPil/EC y (f) mica pilareada calcinada hidrotermal AlPil/HT	26
<i>Figura 10.</i>	Análisis por difracción de rayos X de la intercalación de la organomica variando la densidad de pilar (a) C8-2-Mica (b) 3,3 mmol Al ³⁺ /g de mica (c) 6,7 mmol Al ³⁺ /g de mica (d) 10 mmol Al ³⁺ /g de mica y (e) 19,3 mmol Al ³⁺ /g de mica	29
<i>Figura 11.</i>	Espectros Infrarrojos del material de la intercalación de la mica a diferentes densidades de pilares. (a) C8-2-Mica; (b) 3,3 mmol Al ³⁺ /g de mica (c) 6,7 mmol Al ³⁺ /g de mica (d) 10 mmol Al ³⁺ /g de mica y (e) 19,3 mmol Al ³⁺ /g de mica	32
<i>Figura 12.</i>	Curvas TG-ATD de la intercalación de la mica a diferentes densidades de pilares. (a) Material de partida Na-2-Mica; (b) C8-2-Mica; (c) 3,3 mmol Al ³⁺ /g de mica (d) 6,7 mmol Al ³⁺ /g de mica (e) 10 mmol Al ³⁺ /g de mica y (f) 19,3 mmol Al ³⁺ /g de mica	34
<i>Figura 13.</i>	Análisis por difracción de rayos X (DRX) de las micas pilareadas a diferentes densidades de pilares (a) 3,3 mol Al ³⁺ /g de mica (b) 6,7 mmol Al ³⁺ /g de mica (c) 10 mmol Al ³⁺ /g de mica y (d) 19,3 mmol Al ³⁺ /g de mica	35

<i>Figura 14.</i>	Espectros Infrarrojos de las micas pilareadas (a) C8-2-Mica calcinada a 400 °C por 2 horas (b) 3,3 mol Al ³⁺ /g de mica (c) 6,7 mmol Al ³⁺ /g de mica (d) 10 mmol Al ³⁺ /g de mica y (e) 19,3 mmol Al ³⁺ /g de mica	37
<i>Figura 15.</i>	Isotermas de adsorción de N ₂ de los materiales modificados a diferentes densidades de pilares (a) Na-2-Mica; (b) 3,3 mol Al ³⁺ /g de mica (c) 6,7 mmol Al ³⁺ /g de mica (d) 10 mmol Al ³⁺ /g de mica y (e) 19,3 mmol Al ³⁺ /g de mica	39
<i>Figura 16.</i>	Proceso de funcionalización con grupos silanoles y tiol de una mica intercalada con cationes de Keggin de aluminio	42
<i>Figura 17.</i>	Análisis por Difracción de Rayos X del proceso de funcionalización con grupos tiol y silanoles (a) mica Al-intercalada (b) mica intercalada y funcionalizada con TEOS (c) mica pilareada (calcinada) y (d) mica pilareada/funcionalizada con grupos tiol	43
<i>Figura 18.</i>	Espectro Infrarrojo de (a) mica Al-Si pilareada y (b) Al-Si pilareada/funcionalizada con grupos tiol	44
<i>Figura 19.</i>	Curvas TG-ATD de las micas funcionalizada con grupos silanoles y tiol (a) mica Al – Si pilareada (b) mica Al – Si pilareada/funcionalizada con SH	46
<i>Figura 20.</i>	Isoterma de adsorción/desorción de N ₂ de la mica Al – Si pilareada	47
<i>Figura 21.</i>	Isotermas de adsorción de MCPA (■) y Paraquat (▲) sobre los materiales adsorbentes (a) mica Al pilareada (b) mica Al- Si pilareada y (c) mica Al – Si pilareada/funcionalizada con SH	49
<i>Figura 22.</i>	Isotermas de adsorción de MCPA (■) y Paraquat (▲) sobre los materiales adsorbentes (a) mica Al pilareada (b) mica Al- Si pilareada y (c) mica Al – Si pilareada/funcionalizada con SH, ajustadas a los modelos de Sips y Dubinin Radushkevich	50
<i>Figura 23.</i>	Porcentajes de desorción del (a) MCPA y (b) Paraquat sobre los materiales adsorbentes pilareados y pilareado/funcionalizado	54
<i>Figura 24.</i>	Curvas de elución o lixiviación para (a) MCPA y (b) Paraquat	56

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1.</i>	Relación entre la densidad de pilar, CIC y cantidades de precursores necesarias para preparar las soluciones intercalantes.	14
<i>Tabla 2.</i>	Concentración y pH inicial de las soluciones utilizadas para la isoterma de adsorción de los herbicidas MCPA y Paraquat	16
<i>Tabla 3.</i>	Propiedades Fisicoquímicas del suelo de la reserva forestal protectora el Malmo en la región de Boyacá	17
<i>Tabla 4.</i>	Volumen de poro de las columnas de lixiviación de suelo estudiadas	18
<i>Tabla 5.</i>	Espaciado basal y parámetros de empaquetamiento Na-2-Mica y C8-2-Mica	22
<i>Tabla 6.</i>	Porcentajes de pérdida de peso obtenidos mediante análisis termogravimétrico	25
<i>Tabla 7.</i>	Espaciados basales (d_{001}) y parámetros de empaquetamiento de los materiales modificados en el proceso de pilarización	28
<i>Tabla 8.</i>	Espaciados basales (d_{001}) y parámetros de empaquetamiento de los materiales intercalados a diferentes densidades de pilares	30
<i>Tabla 9.</i>	Contenido de Carbono determinado por análisis elemental de la mica orgánica y las micas intercaladas con diferentes densidades de pilares	31
<i>Tabla 10.</i>	Porcentaje de aluminio incorporado en las micas pilareadas determinado por fluorescencia de rayos X	38
<i>Tabla 11.</i>	Propiedades texturales de las micas pilareadas a diferentes densidades de pilares	40
<i>Tabla 12.</i>	Prueba preliminar de adsorción – desorción de MCPA sobre los materiales intercalados a diferentes densidades de pilares	41
<i>Tabla 13.</i>	Parámetros de Sips y Dubinin Radushkevich determinados a partir de las isotermas de adsorción de MCPA y Paraquat	52
<i>Tabla 14.</i>	Comparación entre la cantidad adsorbida de MCPA y Paraquat por las micas funcionalizadas con tioles y silanoles y la cantidad adsorbida por otros materiales	53

1. INTRODUCCIÓN

Los productos fitosanitarios o agroquímicos son compuestos clave en la agricultura moderna para mejorar el rendimiento de los cultivos y aumentar los niveles de producción del suelo. La obtención de cantidades adecuadas de productos agrícolas requiere el uso de herbicidas para mantener un equilibrio aparente entre las especies vegetales deseadas y sus competidores. Sin embargo, la cantidad aplicada de herbicidas en el suelo no solo se limita a la cantidad recomendada para generar su efecto biocida, sino también, a la adición de cantidades en exceso para compensar las pérdidas que se producen cuando estas sustancias son arrastradas por las lluvias o por el agua de riego, que inevitablemente causarán contaminación en el suelo y aguas subterráneas generando un problema que se está incrementando gradualmente y en especial si los herbicidas son muy solubles y móviles. En adición, existe una pérdida de la eficacia del herbicida durante la aplicación de las formulaciones de agroquímicos convencionales debido en gran parte a la liberación inmediata del compuesto activo conduciendo al uso de agroquímicos en cantidades mayores.

En este contexto y con el fin de minimizar los efectos contaminantes ocasionados por el aumento en la cantidad de agroinsumos y mejorar la efectividad durante la aplicación, se han desarrollado tecnologías que reducen la movilidad del ingrediente activo de los herbicidas en el suelo liberándolo de forma gradual desde una matriz o soporte que mantienen la concentración efectiva local del ingrediente activo en sistemas de liberación controlada. El principal objetivo de este tipo de formulaciones está centrado en proteger el suministro del biocida, permitir la liberación automática del componente activo controlando su velocidad y mantener la concentración del biocida dentro de los límites óptimos sobre un periodo de tiempo específico. Las ventajas de su uso incluyen: (a) prolongación de la actividad biocida al suministrar cantidades de ingrediente activo en niveles suficientes para potencializar la función sobre un largo periodo; (b) reducción en el número de aplicaciones y costos y (c) reducción de la contaminación ambiental [1]. En el desarrollo de esta tecnología, la comunidad científica se ha enfocado en el mejoramiento de pesticidas amigables con el medio ambiente que conduzcan a una práctica sostenible de la agricultura. En esta vía se han

empleado diferentes tipos de materiales útiles para liberación controlada que se incluyen en la formulación del pesticida, entre ellos se encuentran: materiales poliméricos modificados con grupos funcionales activos, minerales de arcilla, hidróxidos laminares, fibras de celulosa, quitosano, nanocomposites, almidón, entre otros [2]. Los minerales de arcilla son compuestos que se encuentran en el suelo y tienen un tamaño menor a 2 μm , se utilizan frecuentemente como adsorbentes de compuestos iónicos, son biocompatibles y no tienen efectos tóxicos en el medio y en los últimos años se han empleado para controlar la difusión de pesticidas, mejorando la efectividad mediante la liberación gradual. Los minerales de arcilla se modifican a través de la incorporación de cationes orgánicos; logrando adsorber de manera reversible el ingrediente activo de los herbicidas [3-8]. Sin embargo, la estabilidad química y térmica de estas organoarcillas se ven amenazadas a lo largo del tiempo por las condiciones subcríticas a las que puede someterse la matriz del suelo; por otra parte los espacios interlaminares de estos materiales están ocupados en su mayoría por surfactantes catiónicos que limitan el espacio para la adsorción del herbicida por efectos estéricos [9]. Por lo tanto, es necesario desarrollar nuevos soportes, que ofrezcan mayor estabilidad química y térmica a lo largo del tiempo y óptimas propiedades de porosidad e hidrofobicidad.

Para solventar esta dificultad se propone en este trabajo, la síntesis de materiales híbridos órgano-inorgánicos que posean estabilidad química y térmica, elevada porosidad y lipofilidad; usando procesos de pilarización con cationes de Keggin de Al y modificaciones con grupos silanoles y tiol. Estos métodos se han estudiado en la aplicación en la remoción de metales pesados, separación de gases inorgánicos y otros usos que involucran remediación ambiental [10-12]. Los materiales pilareados sin modificar presentan baja hidrofobicidad que limita la adsorción de compuestos orgánicos como los herbicidas; sin embargo, esta desventaja se supera mediante procesos de funcionalización de los pilares. En este trabajo se utiliza dos procesos consecutivos: (1) la incorporación de pilares de Si en una mica sintética intercalada y posterior de la calcinación (2) el anclaje en la superficie de grupos tiol.

En la actualidad, existe una gran cantidad de materiales naturales y sintéticos que han sido probados como soportes en la liberación controlada de herbicidas, para esta aplicación

especialmente se han utilizado silicatos laminares, en especial los del tipo 2:1 que tienen elevadas propiedades adsorbentes debido a su pequeño tamaño de partícula y alta reactividad de sus superficies; sin embargo, su capacidad de adsorción que ocurre por reacciones de intercalación para herbicidas hidrofóbicos es usualmente baja [13, 14]. Algunas de las propiedades que controlan la capacidad adsorbente en este tipo de materiales son la capacidad de intercambio iónico y expansión de la interlámina, que son propias del silicato laminar precursor. Recientemente, entre los silicatos laminares sintéticos se ha destacado la familia conocida como micas sintéticas de alta carga, Na-n-micas, que poseen una estructura del tipo 2:1, en donde el magnesio es el catión de coordinación de la capa octaédrica, que está presente en todos los sitios disponibles por lo que se clasifican como trioctaédricas, al tiempo que las sustituciones isomórficas de Si^{4+} por Al^{3+} se producen en la capa tetraédrica generando cargas negativas, normalmente compensadas por cationes que residen entre las láminas [15, 16]. Las Na-n-Micas tienen una fórmula química $\text{Na}_n[\text{Si}_{8-n}\text{Al}_n]\text{Mg}_6\text{O}_{20}\text{F}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, en donde n puede tomar valores entre 2 y 4 y representa la carga nominal por celda unidad, presentan características estructurales similares a las arcillas naturales tipo 2:1, tales como su conformación laminar que es el resultado de la condensación de dos capas tetraédricas con una capa octaédrica. Estos materiales, son altamente cristalinos y presentan alta capacidad de expansión y de intercambio iónico (entre 247 a 468 meq/100g de mica) lo que las convierte en materiales únicos por su potencial para la eliminación de contaminantes nocivos [16-18].

Para la aplicación bajo estudio, se tiene interés en utilizar el material Na-2-Mica y se pretende como objetivo general pilarizar con aluminio para posteriormente funcionalizar a través del grafting con grupos silanoles y tioles que permitan mejorar algunas propiedades fisicoquímicas. Se evaluará la capacidad de adsorción/desorción de los materiales resultantes con herbicidas de diferente naturaleza química (catiónica y aniónica) y finalmente se realizarán tests de lixiviación en columna de suelo empleando los materiales obtenidos en las formulaciones de agroquímicos.

Estado del Arte: Pilarización y Funcionalización

En cuanto a sus propiedades estructurales, las Na-n-Micas presentan un patrón de difracción de rayos X (DRX) que en su mayoría corresponden a la fase mica sódica hidratada ($\text{Na}_2\text{Si}_6\text{Al}_2\text{Mg}_6\text{F}_4\text{O}_{20}\cdot\text{XH}_2\text{O}$) y una cantidad menor es atribuida a impurezas. La reflexión 001 correspondiente al espaciado basal se encuentra entre 12,00 - 12,24 Å [16]. La presencia de la fase anhidra es despreciable (la reflexión principal aparece alrededor de $8,91^\circ 2\theta$, con un espaciado basal de 9,90 Å [16]). Las impurezas que se observan en menor grado corresponden a la fase forsterita (Mg_2SiO_4 , PDF¹ N° 00-034-0189) y la fase aluminosilicato de sodio ($\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{17}$, PDF N° 00-0-49-0004). Las micas sintéticas de alta carga con cationes sodio como cationes de intercambio presentan áreas superficiales menores a los minerales de arcilla. Las áreas superficiales específicas son del orden de 2,5 a 7,0 m²/g, medidas por adsorción de N₂ [16].

Debido a su alta capacidad de hinchamiento e intercambio iónico que se ha observado en las Na-n-micas, en este trabajo se evalúa la capacidad de intercalación de complejos catiónicos de gran tamaño tipo oligocaciones hidroxilados y su funcionalización, que tras la calcinación dan lugar a óxidos estables que actúan como “pilares” de la estructura, mejorando significativamente sus propiedades texturales y catalíticas. Al respecto, algunos autores reportan que estos pilares logran abrir el espaciado interlaminar del aluminosilicato, manteniendo una estructura estable incluso a temperaturas superiores a 200 °C [19]. El espacio interlaminar del material pilarizado presenta una red de microporos, con una distribución usualmente muy homogénea de diámetros entre 4,0 – 9,0 Å, dependiendo de la naturaleza de los pilares, en los que se pueden adsorber y transformar diferentes tipos de moléculas. El tipo de pilar, es decir, si está conformado por un sistema único como en el caso de los pilares de Al₂O₃ o si es un sistema combinado como los pilares formados por el sistema Al₂O₃ – SiO₂, influye sobre el espaciado interlaminar (con d_{001} entre 1,8 – 2,2 nm), mientras que la distribución y carga de pilares controla el diámetro de poro [10, 20].

¹ Powder Diffraction file (PDF)

El polication de Keggin (Al_{13})⁷⁺ es el oligómero intercalante más usado en la pilarización de aluminosilicatos. Este polication se prepara en disolución por varios métodos, los cuales tienen en común la hidrólisis de disoluciones de una sal soluble de Al^{3+} (usualmente AlCl_3 o $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ hidratados) por adición de una base hasta alcanzar relaciones molares $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ de 2,0 a 2,5, dependiendo de la concentración inicial del metal. Varios estudios realizados mediante ²⁷Al-RMN, DRX de ángulo bajo y análisis térmico [21-23], evidenciaron que la composición más probable para el complejo es el tridecámero $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, que coincide con la estructura tipo Keggin esquematizado en la Figura 1 previamente descrita por Johansson en 1960 [24] para el sulfato básico de aluminio en estado sólido. El complejo consiste en un catión Al^{3+} en coordinación tetraédrica rodeado por 12 octaedros del mismo elemento, en donde las posiciones de los sustituyentes están ocupadas por O^{2-} , OH^- o moléculas de H_2O .

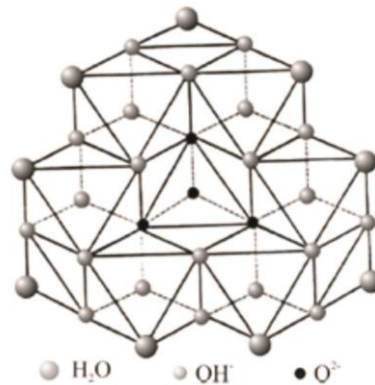


Figura 1. Estructura propuesta para el polication de Keggin $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ [24].

En cuanto al proceso de pilarización es importante tener en cuenta algunos factores determinantes, dentro de los cuales se destacan: (i) estabilidad térmica del aluminosilicato, es decir la temperatura a la cual el material puede ser sometido dependiendo del proceso, sin que se afecte su estructura cristalina; (ii) la capacidad de expansión y la carga laminar del sólido; (iii) densidad de pilares, asociado a la cantidad de Al^{3+} suministrados como $(\text{Al}_{13})^{7+}$ por gramo de arcilla; (iv) naturaleza de los pilares y (v) estabilidad química de los pilares.

Estudios recientes acerca de la pilarización de la Na-2-Mica con un método convencional [25, 26] concluyen que existe una fuerte tendencia de hidrólisis del catión de Keggin al

ponerse en contacto con el material, atribuido a la acidez intrínseca de la mica y a la fuerte tensión entre las láminas; en consecuencia la hidrólisis provocó la intercalación parcial de especies monoméricas de Al^{3+} hidratadas con una expansión de la interlámina de 1,4 nm. La calcinación que se realizó posterior a la etapa de intercalación, provocó la formación de partículas de Al_2O_3 entre las láminas y la pérdida de la estructura laminar. En este mismo estudio también se evaluó el efecto del intercambio con cationes hexadecilamonio previo al proceso de pilarización; esta estrategia permitió la expansión interlaminar hasta 4,5 nm, sin embargo, la posterior intercalación con el polication de Keggin y calcinación a 500 °C en atmosfera oxidante, causó tanto la eliminación del surfactante orgánico como la pérdida de la estructura laminar [26]; de modo que uno de los retos de esta investigación es definir un procedimiento de pilarización donde se conserve la estructura laminar.

Algunos autores han estudiado la pilarización de micas sintéticas expansibles, modificándolas previamente con agentes surfactantes con cadenas orgánicas que permitan la expansión del espaciado basal acorde con el tamaño del oligómero a intercalar, de esta manera se contrarresta el efecto de la tensión en las láminas debido a la carga. Los surfactantes utilizados para la expansión previa de la interlámina incluyen al polivinil alcohol PVA en una mica sintética expansible de formula $\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ [27] y octilamina en micas sintéticas de alta carga Na-3-Mica y Na-4-Mica [28].

La funcionalización de los materiales pilarizados se ha realizado para promover la hidrofobicidad. Uno de los métodos utilizados es el grafting con moléculas de organosilanos que se unen a la estructura del material intercalado mediante enlaces covalentes entre los grupos hidroxilos del polication de Keggin; introduciendo grupos funcionales activos que potencializan la interacción con moléculas orgánicas [9]; en estudios previos acerca de la intercalación entre silanos y silicatos laminares expansibles se han propuesto tres tipos de grafting dependiendo del sitio de funcionalización: (i) interlaminar y que conlleva a un incremento prominente del espaciado basal convirtiendo la superficie interlaminar hidrofílica en una superficie organofílica [13, 29]; (ii) de superficie externa [30] y (iii) grafting en los bordes “broken” de la estructura de la arcilla [31].

Algunos autores han estudiado la funcionalización con organosilanos sobre silicatos laminares pilareados en donde se ha combinado la elevada porosidad de los materiales pilareados y la lipofilidad de las organoarcillas. Zhu y *Col.*, [32] prepararon materiales híbridos funcionalizando una montmorillonita pilareada con el polioxocación de aluminio mediante grafting con trimetilclorosilano (TMCS) y octadeciltriclorosilano (OTS) e investigaron su capacidad de adsorción para la remoción de compuestos orgánicos volátiles (VOCs). Los mismos autores [33] sintetizaron arcillas órgano-inorgánicas usando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) y el mismo polioxocación de aluminio $(Al_{13})^{7+}$, intercalados usando diferentes métodos sobre una montmorillonita. Los resultados reportados en este estudio probaron que el área específica superficial de los materiales híbridos decrecen significativamente, al menos es un 60 % más pequeño que las arcillas pilareadas sin modificación orgánica. También se atribuye a la incompatibilidad entre las cadenas alquílicas y el polication de Keggin, el hecho de presentar espaciados basales heterogéneos y el efecto “bloqueo” que existe cuando previamente se intercala una cantidad de catión de Keggin superior a 4 mmol por gramo, para la cual se restringe la intercalación del catión orgánico.

Otro método para la funcionalización del material intercalado, consiste en utilizar el polioxocación hidroxil-silicoaluminio $[(Al - Si)_{13}]^{7+}$ como agente intercalante usado para la síntesis de materiales pilareados con sistemas mixtos $Al_2O_3 - SiO_2$. Este polication presenta una estructura basada en el catión de Keggin (Figura 2); su formación se lleva a cabo a través de la reacción entre el catión de Keggin de $(Al_{13})^{7+}$ y moléculas que representan la fuente de grupos silanoles, como el tetraetoxisilano – TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$. Las condiciones de reacción, el pH y la relación Al/Si modifican la acidez del polication de Al – Si, los productos de condensación y en consecuencia las características del material $Al_2O_3 - SiO_2$ pilareado, mejorando propiedades como estabilidad térmica, acidez y crea una superficie activa para la introducción de grupos funcionales. Uno de los métodos para obtener este polication consiste en la formación y envejecimiento del polication de Keggin de Al, seguido de la intercalación en el silicato laminar y la posterior reacción con TEOS [20]. Wada y Wada [34] propusieron

que existe una sustitución parcial de los grupos -OH del polication $(Al_{13})^{7+}$ por grupos $-Si(OH)_3$ de acuerdo a dos posibles reacciones:

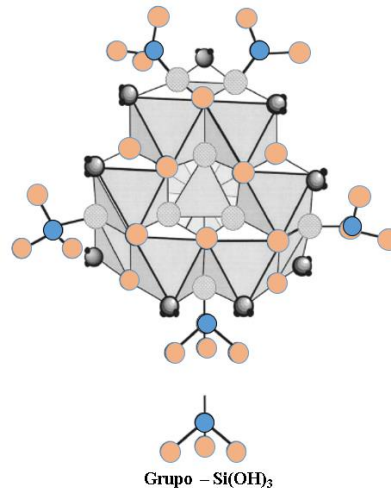
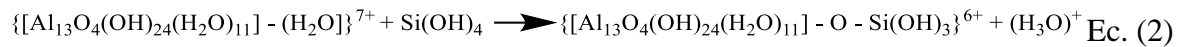
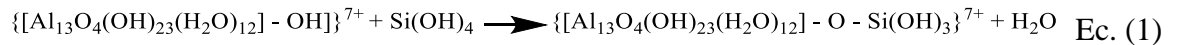


Figura 2. Estructura propuesta para el modelo del polication mixto Al – Si derivado del catión de Keggin $(Al_{13})^{7+}$ y la sustitución parcial de grupos $-OH$ por grupos $-Si(OH)_3$. Fuente: Figura adaptada de Sterte y Shabtai (1987) [35].

En el estudio de Qin y Col. [9] se realiza la funcionalización con aminopropil trietoxi silano (APTES) formando enlaces covalentes con los grupos hidróxilos OH de la superficie del catión de Keggin. El grupo funcional activo del organosilano, desarrolla un papel importante que determina las propiedades del material funcionalizado, en este sentido, los derivados funcionalizados con grupos tiol retienen una estructura porosa abierta permitiendo el enlace de moléculas en sitios acomplejantes; esta modificación aumenta la afinidad en función a la naturaleza catiónica de las moléculas.

Los materiales pilarizados han sido utilizados en la potencial aplicación de formulaciones de herbicidas de liberación controlada, entre los cuales se destacan los trabajos de Gerstl y Col., [36], Nennmena y Col., [7] y Li y Col., [37] entre otros [38, 39], quienes pudieron comprobar que la liberación del herbicida ocurría más lentamente en comparación con las formulaciones

comerciales, sin embargo los autores también concluyen que es necesario realizar una investigación más profunda para determinar las condiciones adecuadas para la formulación de sistemas de liberación controlada de herbicidas usando arcillas pilareadas.

Los herbicidas son productos químicos fitosanitarios que inhiben o interrumpen el crecimiento y desarrollo de una planta. Estos productos químicos se usan extensivamente en la agricultura, en la industria y en zonas urbanas para el control eficiente de plantas acompañantes indeseadas que compiten por los nutrientes del cultivo principal [40]. En esta investigación se estudia la obtención de formulaciones de liberación controlada del herbicida ácido 2-cloro-4-metoxifenoxiacético (MCPA) y el 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo (Paraquat); estos herbicidas pertenecen a las familias químicas de los fenoxiácidos y bipiridilos respectivamente. El MCPA (Figura 3.a) es aplicado principalmente al follaje pero también puede ser absorbido por las raíces; controla muchas malezas de hoja ancha en cultivos gramíneos como el maíz, sorgo, trigo, cebada, avena, centeno, arroz, caña de azúcar y pastos; persiste en suelo cálido y húmedo durante un mes aproximadamente y hasta seis meses en situaciones secas. El Paraquat (Figura 3.b) es un herbicida de contacto, no selectivo y de acción rápida; penetra el follaje rápidamente y es resistente a la lluvia transcurridos 10 minutos después de la aplicación en la mayoría de situaciones [41].

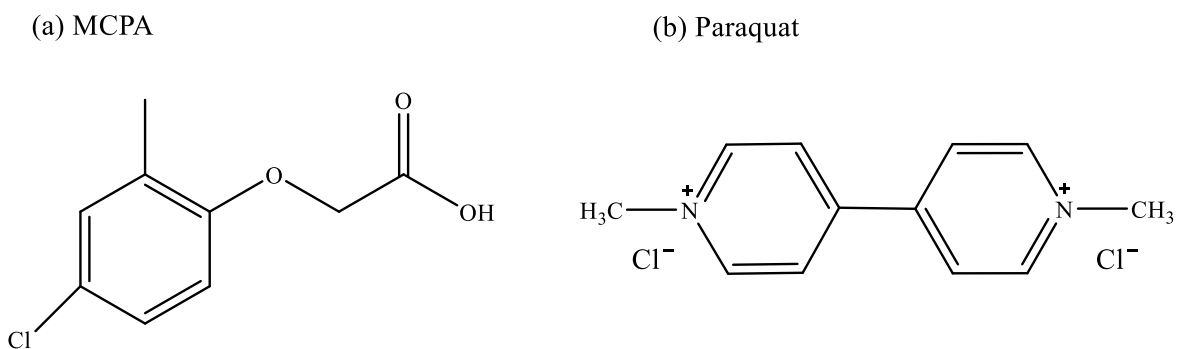


Figura 3. Moléculas de MCPA y Paraquat. Fuente: Esta Investigación.

Algunos materiales utilizados como soportes para el diseño de formulaciones de liberación controlada de MCPA, incluyen a los hidróxidos laminares dobles de Mg y Al o hidrotalcitas (HDLs) en donde la adsorción se ha llevado a cabo a través de mecanismos de intercambio y reconstrucción de la hidrotalcita calcinada y se debe fundamentalmente a interacciones

electrostáticas [42]; otros estudios utilizando estos mismos materiales demostraron que la cantidad de MCPA lixiviado después de ser soportado disminuyó en un 68 % [43]. También se ha utilizado arcillas naturales modificadas con diferentes cationes orgánicos en donde la adsorción del MCPA resultó ser tres veces mayor en comparación a la adsorción sobre la arcilla de partida y el mecanismo de adsorción es netamente por hidrofobicidad [44, 45]. Un reciente estudio relacionado utilizando micas sintéticas modificadas con cationes hexadecilamonio (C16-2-Mica) permitió determinar que hubo una disminución del herbicida lixiviado del 10 % en comparación con una formulación comercial [46].

En cuanto a los materiales utilizados para la adsorción de Paraquat, se encuentran los polímeros naturales aniónicos, carbón activado [47], nanopartículas de quitosan/tripolifosfato [48], montmorillonitas intercaladas con Paraquat [49], zeolita Y [50] e hidrogeles de alcohol polivinílico [51].

Los procesos de adsorción – desorción son fundamentales en el comportamiento de los herbicidas en el suelo, debido a que afecta la movilidad de los herbicidas y su persistencia. Estos procesos determinan la accesibilidad de los herbicidas para ejercer su efecto biocida. El proceso de adsorción está íntimamente relacionado con la interacción con las partículas del suelo y el proceso inverso, de desorción, con la disponibilidad para su transporte y procesos de degradación.

Los procesos de adsorción y desorción sobre la superficie de un sólido son dinámicos y se llevan a cabo de manera continua a lo largo del tiempo en donde las moléculas orgánicas se adsorben y desorben alcanzando un estado final denominado equilibrio dinámico de la adsorción e implica una relación entre la concentración de adsorbato en el disolvente o fase líquida (C_e , concentración en equilibrio del soluto en disolución) y la concentración en el sólido ó fase sólida (C_s , cantidad de soluto adsorbida por unidad de masa del sólido) como se describe en la Ec. (3):

$$C_e \rightleftharpoons C_s \quad \text{Ec. (3)}$$

Estos procesos de adsorción-desorción se estudian típicamente a través de la construcción de isotermas que describen el equilibrio entre la fase sólida o estado adsorbido (C_s) y la fase acuosa o estado disuelto (C_e) en un tiempo determinado y temperatura constante. La determinación de la cantidad de herbicida adsorbido C_s puede ser calculada como la diferencia entre la cantidad de adsorbato inicial y la cantidad de herbicida en la disolución final C_e , tras alcanzar el tiempo de equilibrio.

Giles y *Col.*, [52] propusieron cuatro tipos generales de isotermas de adsorción, dependiendo de su forma, a partir de las cuales se obtiene información del mecanismo de adsorción. (Figura 4).

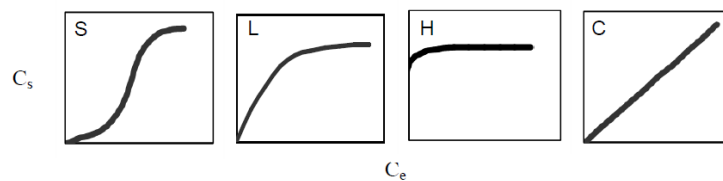


Figura 4. Tipos de isotermas de adsorción según la clasificación de Giles y *Col.* (1960) Fuente: [52].

La isoterma tipo S presenta una baja intensidad de adsorción en concentraciones de equilibrio bajas, y aumenta exponencialmente a medida que avanza la adsorción indicando atracción entre las moléculas adsorbidas y las moléculas disueltas por lo que se favorece su adsorción. La forma de las isotermas tipo L, indican que existe alta afinidad entre el adsorbato y el adsorbente en bajas concentraciones, sin embargo a medida que progresa la adsorción los sitios se agotan rápidamente y el sólido alcanza su punto de saturación (se alcanza el *plateau*). En la isoterma tipo H el adsorbato presenta una alta afinidad por el adsorbente y la adsorción es prácticamente total en bajas concentraciones de adsorbato; el punto de saturación se alcanza rápidamente. Finalmente la isoterma tipo C o de reparto constante se caracteriza por presentar una relación lineal y proporcional entre la cantidad de soluto adsorbido y la concentración del mismo en la disolución de equilibrio.

El comportamiento e interpretación de las isotermas de adsorción de los herbicidas se realiza a través del ajuste a modelos de adsorción en donde se evalúan diferentes parámetros; entre

los modelos más utilizados se encuentran los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin Sips, Dubinin Radushkevich y Toth entre otros. En esta investigación se ha estudiado el ajuste de las isothermas con los modelos de Sips y Dubinin Radushkevich.

El modelo de Sips describe la heterogeneidad de la superficie de adsorción [53], es un modelo combinado entre la ecuación de Langmuir y Freundlich, Ec. (4):

$$CS = \frac{Cs_{max} * K * Ce^n}{1 + K * Ce^n} \quad \text{Ec. (4)}$$

En donde CS_{max} es la cantidad máxima adsorbida de adsorbato por unidad de masa de adsorbente (mmol/g), K (L/g) representa la capacidad de adsorción y n representa la intensidad de adsorción y es adimensional.

El modelo de Dubinin Radushkevich se aplica generalmente para mecanismos de distribución Gaussiana en superficies heterogéneas [54], Ec. (5):

$$CS = CS_{max} * \exp \left\{ -B_{DR} (RT)^2 * \ln \left[1 + \left(\frac{1}{Ce} \right) \right]^2 \right\} \quad \text{Ec. (5)}$$

En donde B_{DR} ($\mu\text{mol}^2/\text{kJ}^2$) es una constante del modelo de Dubinin Radushkevich, R la constante de los gases y T la temperatura.

A través de la constante del modelo de Dubinin Radushkevich B_{DR} se puede calcular la energía de adsorción E utilizando la siguiente ecuación:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}} \quad \text{Ec. (6)}$$

2. EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de la Na-2-Mica. Se realizó un procedimiento similar al descrito por Alba y *Col.*, [16] en donde las cantidades de cada uno de los precursores se determinaron a partir de la estequiometría nominal de la mica ($\text{Na}_2[\text{Si}_6\text{Al}_2]\text{Mg}_6\text{O}_{20}\text{F}_4$). Los materiales de partida empleados para la síntesis fueron SiO_2 (CAS No. 112945-52-5, 99,8 % de pureza, Sigma – Aldrich), $\text{Al}(\text{OH})_3$ (CAS No. 21645-51-2, 83,33 % de pureza, Sigma – Aldrich), MgF_2 (CAS No. 7783-40-6, 97 % de pureza, Aldrich) y NaCl (CAS No.131659, 99,5 % de pureza, Panreac). Los precursores se molturaron vigorosamente y se calcinaron a 900 °C por 15 h a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en un crisol de Pt. Finalmente se lavaron con agua destilada y se secaron a temperatura ambiente.

2.2. Intercambio con cationes octilamonio (organofilización). La preparación de la organomica se realizó en base al procedimiento reportado por Alba y *Col.*, [55]. Se disolvieron 4,92 mmol octilamina (CAS No. 111-86-4, 99 % de pureza, Aldrich) proporcionando 2 veces la CIC teórica de la mica de partida (247 meq/100 g mica), en 49 mL de HCl 0,1 M (CAS No. 7647-01-0, 37,5 % de pureza, JT. Baker) agitando constantemente la disolución de HCl antes de usarla. La mezcla anterior se agitó durante 3 horas controlando la temperatura a 80 °C en baño maría. Posteriormente, se adicionó 1 g de Na-2-mica y se agitó durante 3 horas manteniendo la temperatura a 80 °C. Seguidamente se lavó mezclando con 50 mL de agua, se agitó por 30 minutos más, manteniendo la temperatura a 50 °C. Se centrifugó a 4000 rpm durante 30 minutos. El precipitado se mezcló con 50 mL de una mezcla agua: etanol (1:1 v/v) a 50 °C, y se dejó en agitación durante toda la noche con el fin de eliminar cualquier exceso de catión orgánico, al final del proceso, se centrifugó a 4000 rpm por 30 min, se eliminó el sobrenadante y el sólido se secó a temperatura ambiente.

2.3 Preparación de la solución intercalante. Se preparó en base a la metodología reportada por Del Rey y *Col.*, [56] en donde se evaluó la influencia de la relación metal/arcilla (densidad de pilar) en función a la capacidad de intercambio catiónica (CIC) teórica de la

Na-2-Mica (247 meq/100 g); la densidad de pilar y las cantidades de precursores necesarias se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Relación entre la densidad de pilar, CIC y cantidades de precursores necesarias para preparar las soluciones intercalantes.

Densidad de pilar (mmol Al ³⁺ /g de mica)	Veces que compensa la CIC de la Na-2- Mica	Volumen de NaOH 0,4 M (mL)	Volumen de AlCl ₃ .6H ₂ O 0,4 M (mL)
3,3	4	20	8,3
6,7	8	40	16,7
10,0	12	60	25,0
19,3	23	115	48,3

Se realizó un proceso de hidrólisis, que consistió en adicionar lentamente (1gota / 10 s aproximadamente) una solución de NaOH 0,4 M (CAS No.1310732, 98 % de pureza, Sigma – Aldrich) sobre una solución de AlCl₃.6H₂O 0,4 M (CAS No. 7784-13-6 99 % de pureza, Sigma – Aldrich), en las cantidades que se describen en la Tabla 1, agitando constantemente y controlando la temperatura a 80 °C, en baño de aceite. En todos los experimentos se mantiene una relación de hidrólisis (OH⁻/Al³⁺) de 2,4. Al finalizar la adición se dejó en envejecimiento por 24 h a temperatura ambiente.

2.4 Pilarización. Se preparó una suspensión al 2,0 % p/v de organomica/H₂O agitando constantemente a 500 rpm por 24 h a temperatura ambiente. Seguidamente se adicionó la solución intercalante lentamente (1gota / 10 s aproximadamente) sobre la suspensión anterior, manteniendo en agitación a 80 °C en baño de aceite. Cuando terminó la adición de la solución intercalante, la mezcla se sometió a tratamiento hidrotermal durante 4 horas a 110 °C. Transcurrido este tiempo se dejó en reposo hasta que la suspensión se enfrió y el sólido se depositó en el fondo. Los materiales resultantes se lavaron en membrana de diálisis por 4 días y se secaron a 60 °C. Las micas intercaladas obtenidas se calcinaron a 400 °C por 2 horas en una velocidad de calentamiento de 1 °C/min, en atmósfera de aire.

2.5 Funcionalización de micas intercaladas con grupos silanoles Si – OH. La síntesis del material se llevó a cabo en base al procedimiento reportado por Kooli [57] en donde 0,3 g de mica intercalada con 10 mmol de Al^{3+} / g de material ($Al_{13}10$) se pusieron en contacto con 12,05 mL de TEOS (CAS No. 78-10-04, 99% de pureza, Sigma - Aldrich) proporcionando una relación molar $Al_{13}10/TEOS$ de 1/150. La mezcla se agitó por 4 horas a temperatura ambiente, se centrifugó por 20 minutos a 4000 rpm, se eliminó el sobrenadante y el sólido se secó al aire por 12 horas. El material obtenido se nombró $(Al-Si)_{13}10$. Finalmente el sólido se calcinó a 550 °C por 6 horas en una velocidad de calentamiento de 1 °C/min y se nombró $(Al-Si)Pil10$.

2.6 Funcionalización de micas pilareadas con grupos tiol. Se desarrolló en base al procedimiento reportado por Tran y Col. [58] en donde 1 g de $(Al-Si)Pil10$ se puso en contacto con 20 mL de agua destilada y se sometió a ultrasonido por 10 minutos a temperatura ambiente; seguidamente se adicionó una cantidad equivalente a 10 mmol de 3-mercaptopropiltrimetoxisilano – MPTMS (CAS No. 4420-74-0, 95 % de pureza, Sigma – Aldrich) ajustando el pH a 4 con HCl o NaOH 0,1 M. La mezcla resultante se agitó en baño de agua a 30 °C por 24 horas. Transcurrido el tiempo de reacción, la suspensión se centrifugó durante 20 minutos a 4000 rpm, se eliminó el sobrenadante y se lavó tres veces con etanol (CAS No. 64-17-5, absoluto, Panreac). El material se secó por rotaevaporación y se nombró $(Al-Si)Pil10/SH$.

2.7 Adsorción y Desorción del MCPA y Paraquat sobre los materiales adsorbentes. Se realizó un análisis a través de isotermas de adsorción y evaluación del porcentaje de desorción usando la técnica de adsorción por lotes (batch); de los materiales pilarizados y funcionalizados con grupos silanoles y tioles, $AlPil/10$, $(Al-Si)Pil10$ y $(Al-Si)Pil10/SH$ y los herbicidas. Cada material adsorbente se mezcló con soluciones de los herbicidas preparadas en un rango de concentraciones iniciales (C_i) de 0,075 mM – 1,000 mM ajustadas a pH cercano a 3 para el caso del ácido 4- cloro-2-metilfenoxiacético – MCPA (CAS No. 94-74-6, 95 % de pureza, Sigma – Aldrich) y pH cercano a 6 para el caso del 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridilo – Paraquat (CAS No. 4685-14-7, 200 g/L de concentración, Gramafin) (Tabla 2).

La relación adsorbente/solución de herbicida fue de 5 mg/ 4 mL en base a lo reportado por Bruna [42]. La agitación se realizó utilizando un agitador orbital (Orbit 1900 de Labnet International Inc.) a 230 rpm por 24 horas a temperatura ambiente y protegido de la luz. Las suspensiones obtenidas se extrajeron con una jeringa de 1 mL y se pasaron por un filtro de 0,4 μm ; las concentraciones en equilibrio (C_e) se midieron por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés) con un detector UV-VIS (Especificaciones en el apartado 2.9). La cantidad de herbicida adsorbido por cada material (C_s), se calculó teniendo en cuenta la siguiente ecuación:

$$C_s = \frac{C_i - C_e}{m} * V \quad \text{Ec. (7)}$$

En donde m es la peso en g del material adsorbente y V el volumen en L de solución de herbicida.

Tabla 2. Concentración y pH inicial de las soluciones utilizadas para la isoterma de adsorción de los herbicidas MCPA y Paraquat.

Concentración inicial mM (C_i)	pH inicial disoluciones de MCPA	pH inicial disoluciones de Paraquat
0,075	3,108	6,015
0,100	3,218	6,120
0,150	3,129	6,167
0,200	2,996	6,098
0,250	2,994	6,250
0,300	3,064	6,109
0,500	3,079	5,998
0,750	3,160	6,110
1,000	3,112	6,143

Una vez extraídas las soluciones en equilibrio en la etapa de adsorción, los tubos se secaron a 60 °C, se pesaron y a cada uno de ellos se le adicionaron 4 mL de H₂O destilada,

seguidamente se pusieron en el agitador orbital por 24 horas. Transcurrido este tiempo se extrajo el sobrenadante, se filtró y se determinó la concentración en equilibrio en la desorción (C_{e-D}) por HPLC. La cantidad de herbicida remanente después del proceso de desorción (C_{s-D}) y el porcentaje de desorción se calcularon teniendo en cuenta las Ec. 8 y 9 respectivamente:

$$C_{s-D} = \frac{(C_i - C_e) - (C_{e-D})}{m} * V \quad \text{Ec. (8)}$$

$$\text{Desorción (\%)} = \left(\frac{C_{s-D}}{C_s} \right) * 100 \quad \text{Ec. (9)}$$

2.8 Prueba en columnas de lixiviación de suelo de las formulaciones soportadas de MCPA y Paraquat

La evaluación de la lixiviación en el suelo de las formulaciones de MCPA y Paraquat soportadas en los materiales estudiados, se realizó en columnas de vidrio pirex de 3 cm de diámetro interno y 6 secciones continuas de 5 cm de altura, empacadas manualmente con muestras de suelo fraccionadas previamente caracterizadas (Tabla 3) pertenecientes a la reserva forestal protectora el Malmo en la región de Boyacá, en donde el suelo no ha sido tratado con ningún tipo de plaguicidas ni afectado por actividades agrícolas.

Tabla 3. Propiedades Fisicoquímicas del suelo de la reserva forestal protectora el Malmo en la región de Boyacá.

Muestra de suelo	Profundidad (cm)	pH	% Materia	Textura (%)
			Orgánica	Arena/Limo/Arcilla
A	0 – 20	4,33	21,06	49/40/11
B	20 – 40	4,64	20,34	65/28/7
C	40 – 60	4,62	12,86	71/24/5
D	60 – 80	4,79	7,65	71/22/7

Con el fin de comparar el comportamiento de lixiviación del herbicida, se realizaron 5 pruebas en columnas de lixiviación de suelo; 2 ensayos utilizando formulaciones comerciales con una dosis de 2,25 kg/ha (0,16 mg) correspondiente a los herbicidas MCPA y Paraquat (Blancos) y 3 ensayos con las formulaciones del herbicida soportado (complejo material adsorbente – herbicida). Cada columna de suelo se empaquetó con la cantidad de suelo descrita en la tabla 4 en el orden D – A de abajo hacia arriba y cada extremo se cubrió con 15 g de arena. Después cada columna se saturó con agua destilada y se dejó drenar por 24 horas para determinar el volumen de poro (Tabla 4). Posteriormente se realizó la adición del herbicida con formulación comercial y formulación soportada y se adicionaron diariamente 15 mL de agua destilada por 16 días recuperando los percolados para su filtración y análisis por HPLC.

Tabla 4. Volumen de poro de las columnas de lixiviación de suelo estudiadas.

No. Columna	Descripción Columna	Cantidad de Suelo empaquetado (g)	Volumen de Poro (mL)
1	Formulación Comercial MCPA	80,0570	35
2	Formulación Comercial Paraquat	80,0367	34
3	Formulación Soportada AlPil/10 – MCPA	80,0260	42
4	Formulación Soportada (Al-Si)Pil10 – Paraquat	80,0333	41
5	Formulación Soportada (Al-Si)Pil10/SH – MCPA	80,0201	41

2.9 Caracterización

DRX. Los sólidos obtenidos se caracterizaron mediante análisis de difracción de rayos X en un difractómetro marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci operando a 40 kV y 30 mA, con una rendija divergente de 0,6 mm, empleando como fuente la radiación Cu K α 1, con un filtro de níquel y un tiempo de muestreo de 0,4 segundos. El equipo pertenece al laboratorio de rayos X de la Universidad Industrial de Santander – UIS.

Análisis Térmico (TG-ATD). Se realizó en un equipo SDT Q600, TA instruments. El análisis se realizó en una rampa de 10 °C/min comenzando desde temperatura ambiente hasta 1000 °C en atmósfera de aire. El equipo pertenece al Instituto para la Investigación e Innovación en Ciencia y Tecnología de Materiales – INCITEMA de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia – UPTC.

FT-IR. Se realizó en un espectrómetro FT-IR Nicolet modelo IS50-Thermo Scientific, en un rango entre 4000 - 400 cm⁻¹, usando pastilla de KBr. El equipo pertenece al grupo de investigación Catálisis de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia – UPTC.

Análisis Textural. Se determinaron isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C, a partir de las cuales se calculó el área superficial mediante el método BET y área de mesoporos con el método t-plot. El equipo que se utilizó es un analizador de superficie de alto rendimiento, 3Flex de Micromeritics, en un amplio rango de presiones relativas (alrededor de 1,0x10⁻⁴ -1,0 mm Hg) en muestras (100 – 200 mg) previamente desgasificadas a 300 °C/12 horas. El equipo pertenece al grupo de investigación en Materiales Funcionales y Catálisis de la Universidad de Nariño.

Fluorescencia de Rayos X. Mediante esta técnica se obtuvo un reporte elemental semicuantitativo de las muestras sólidas. La medida se realizó en un equipo marca Panalitical, modelo MiniPal 2, con ánodo de Rh como fuente de rayos X, con detector de ángulo fijo que mide desde Na hasta U. El equipo pertenece al Instituto para la Investigación

e Innovación en Ciencia y Tecnología de Materiales – INCITEMA de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia – UPTC.

Análisis Elemental. La técnica de análisis se basó en la combustión completa de la muestra, en condiciones óptimas (950 a 1300 °C y atmósfera de oxígeno puro), para convertir los elementos (CHN) en gases simples (anhídrido carbónico, nitrógeno y agua). Estos gases, después de ser separados con distintas técnicas, son medidos y procesados teniendo en consideración el peso de la muestra y los datos proporcionados por una muestra patrón, obteniéndose de este modo el contenido porcentual de cada elemento en la muestra. Los análisis se realizaron en un Analizador Elemental LECO TruSpec CHN. El equipo pertenece al Instituto de Ciencia de los Materiales de Sevilla - ICMSE.

Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC por sus siglas en inglés). La concentración de los herbicidas en las disoluciones se determinó con un equipo de Cromatografía Líquida de alta resolución (HPLC) con detector ultravioleta visible, marca Agilent Technologies serie S1200, con bomba cuaternaria, provisto de un sistema de muestreo manual y un desgasificador incorporado. La fase estacionaria empleada fue una columna silicachrom C18 de 100 mm de longitud y 4,6 mm de diámetro interno. El análisis se realizó a temperatura ambiente utilizando un volumen de inyección de 25 μL y un flujo de 0,5 mL min^{-1} en modo isocrático. La fase móvil que se empleó fue una mezcla Metanol:Ácido fosfórico en una relación 60:40. Las medidas se realizaron a una longitud de onda de 230 nm con un tiempo de retención de 5 minutos para el MCPA y 280 nm con tiempo de retención de 7 minutos para el Paraquat. El equipo cuenta con el software EZChrome, que permite realizar el análisis cuantitativo de áreas. El equipo pertenece a la Escuela de Ciencias Químicas de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia – UPTC.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Organofilización

El análisis por difracción de rayos X de la mica sódica precursora Na-2-Mica muestra una fase cristalina principal correspondiente a la mica sódica hidratada cuya señal intensa indica que posee un espaciado basal de 1,22 nm asociado con cationes de sodio Na^+ interlaminares rodeados de una pseudomonocapa de agua [16], también se observa una señal de baja intensidad en $9,17^\circ$ 2θ que corresponde a una pequeña contribución de la fase anhidra, la cual es considerada como impureza (Figura 5.a). El intercambio entre los cationes de sodio de la Na-2-mica y los cationes de octilamonio (Figura 5.b) produce la expansión de la interlámina hasta adquirir un espaciado basal de 2,79 nm y una serie de reflexiones $00l$ a ángulos bajos que indican la presencia de varias familias de planos con diferente altura de la galería interlaminar (Tabla 5); la señal más intensa con una altura igual a 1,85 nm es compatible con una conformación parafínica (Figura 6), mientras que las reflexiones con una altura de galería interlaminar 1,37 nm y 1,12 nm son compatibles con una conformación en monocapa [59]. La reflexión con un espaciado de 1,40 nm (altura 0,46 nm) corresponde al plano $d_{001/2}$, un armónico de la señal principal.

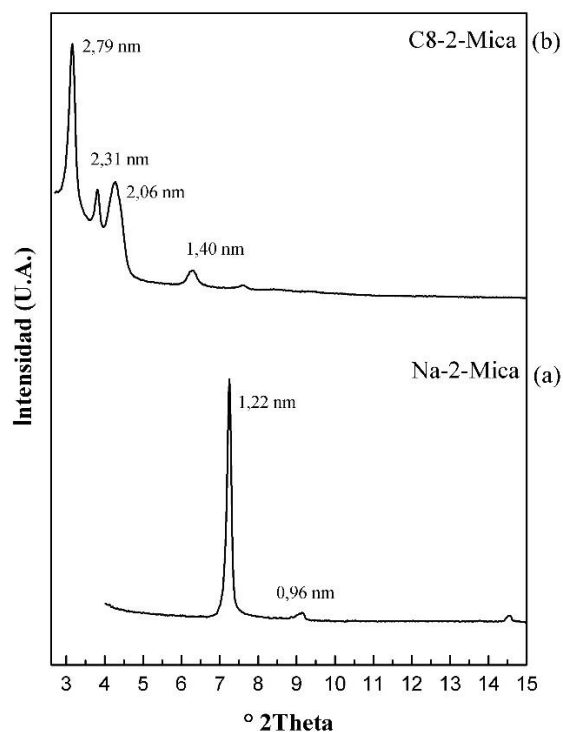


Figura 5. Análisis por difracción de rayos X (DRX) de la organofilización de la mica. (a) Mica precursora Na-2-mica y (b) Mica orgánica C8-2-Mica. Fuente: Esta investigación.

La Tabla 5 incluye algunos parámetros geométricos que se han calculado a partir del espaciado basal $d_{001}(nm)$. La altura de la galería se determina como la diferencia entre el valor del d_{001} y el espesor de la capa de silicato de la mica igual a $0,940 nm$. El ángulo de inclinación se calcula a partir del valor experimental del valor de la altura de la galería interlaminar y teniendo en cuenta la longitud de la cadena alquílica [17].

Tabla 5. Espaciado basal y parámetros de empaquetamiento Na-2-Mica y C8-2-Mica.

Muestra	$^{\circ} 2\theta$	Espaciado basal d_{001} (nm)	Altura de la galería interlaminar h (nm) ^[a]	Angulo de inclinación de la cadena alquílica (α) ^[b]
Na-2-Mica	7,25	1,22	0,28	-
	9,17	0,96	-	-
C8-2-Mica	3,11	2,79	1,85	65,9 $^{\circ}$
	3,77	2,31	1,37	-
	4,37	2,06	1,12	-
	6,19	1,40	0,46	-

^[a] $h = d_{001}(nm) - 0,940 nm$; ^[b] $h = 2 * (7 * 0,126 + 0,131) \text{ sen } \alpha$

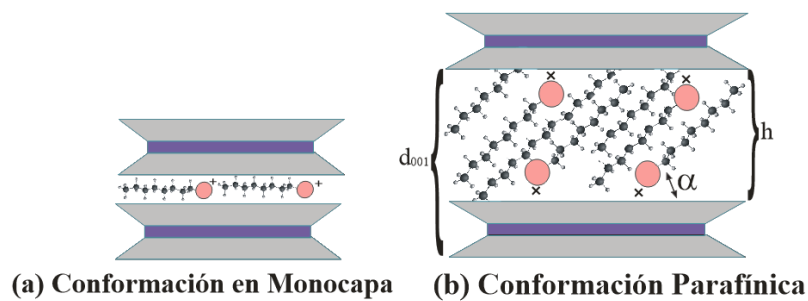


Figura 6. Arreglos de los cationes alquilamonio en la interlámina de los silicatos (a) Conformación en monocapa y (b) Conformación parafínica. Fuente: esta investigación.

En la Figura 7 se compara el espectro infrarrojo de la Na-2-Mica y la mica organofilizada (C8-2-Mica). La mica sódica (Figura 7.a) presenta bandas de absorción relacionadas con vibraciones de tensión y de flexión del grupo OH^- del agua (3478 y 1629 cm^{-1} respectivamente); la ausencia de la banda alrededor de 3478 cm^{-1} en la C8-2-Mica (Figura 7.b) está relacionada con la hidrofobicidad del material como consecuencia del intercambio con los cationes de octilamonio. Los dos materiales presentan bandas de vibración relacionadas con: (i) modos de vibración de tensión asimétrica y simétrica del enlace Si-O-Si de la capa tetraédrica (1004 cm^{-1} y 692 cm^{-1} , respectivamente); (ii) vibración de flexión de la red Si-O-Si (473 cm^{-1}) y (iii) vibraciones de flexión del enlace Al-Si-O (812 cm^{-1}) [60, 61]. La mica orgánica presenta además, bandas de vibración de tensión asimétricas $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ y simétricas $\nu_s(\text{CH}_2)$ del grupo metileno ubicadas en 2925 y 2854 cm^{-1} [62], también se observa la banda de absorción en 2959 cm^{-1} producido por la vibración de tensión asimétrica del grupo metilo, $\nu_s(\text{CH}_3)$.

La banda de vibración de flexión en tijera del grupo metileno $\delta(\text{CH}_2)$ se encuentra alrededor de 1468 cm^{-1} [63]; esta banda se relaciona también con fases parcialmente ordenadas en donde las cadenas son móviles mientras mantienen algún orden orientacional [62].

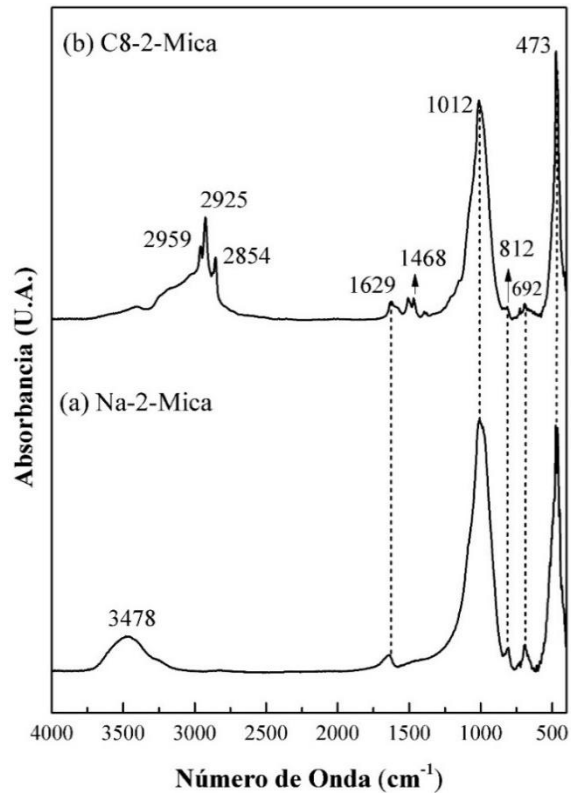


Figura 7. Espectro infrarrojo de la organofilización de la mica. (a) mica de partida Na-2-Mica y (b) mica organofilizada C8-2-Mica. Fuente: Esta investigación.

El análisis térmico gravimétrico permitió determinar la cantidad de catión orgánico incorporado durante el intercambio (Figura 8, Tabla 6); para estos cálculos se atribuyen las pérdidas de masa que se llevan a cabo antes de los 150 °C a la pérdida de agua de hidratación, en el rango entre 150 y 700 °C a la descomposición térmica de los cationes de octilamonio y las pérdidas a temperaturas entre los 700 °C y 900 °C a la deshidroxilación estructural del aluminosilicato [64].

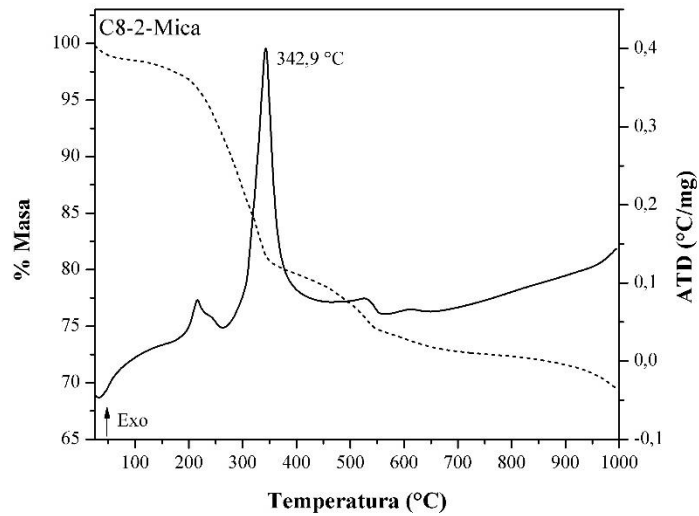


Figura 8. Análisis termogravimétrico de la mica organofilizada C8-2-Mica. TG (línea punteada), ATD (línea sólida). Fuente: Esta investigación.

La organomica obtenida, pertenece al grupo de las fluoromicas por lo que la contribución de los grupos hidroxilos es despreciable, en este sentido para los cálculos se ha considerado únicamente la cantidad de moléculas de octilamonio adsorbidas. La base del cálculo se realiza teniendo en cuenta el peso molecular de los cationes octilamonio y la mica deshidratada. A partir de lo anterior se determinó que la mica intercambió 1,98 moles de cationes octilamonio equivalentes al 99 % de la capacidad de intercambio iónico teórico (247 meq/100 g). Para los cálculos se tuvo en cuenta los cambios de peso del material precursor Na-2-Mica en los mismos rangos de temperatura.

Tabla 6. Porcentajes de pérdida de peso obtenidos mediante análisis termogravimétrico

Perdida de masa (%)			
Temperatura (°C)	22 – 150	150 – 700	700-900
Na-2-Mica	5	1,22	0,41
C8-2-Mica	0,4182	25,23	2,311

3.2 Pilarización de la C8-2-Mica: efecto del método de envejecimiento de la suspensión mica orgánica/ solución intercalante con tratamiento hidrotermal

La obtención de los materiales pilareados se realiza convencionalmente mediante 3 etapas: intercalación con especies polihidroxidatónicas de aluminio, envejecimiento de la suspensión mica orgánica/ solución intercalante y calcinación. En la Figura 9 se observan los cambios en la estructura cristalina que se producen en cada una de las etapas incluyendo la organofilización. Durante el proceso se evaluó el efecto del tratamiento hidrotermal durante el envejecimiento, con el fin de promover en esta etapa la oligomerización completa de la solución pilareante cuyo proceso es función del tiempo y la temperatura [65, 66]. Las Figura 9.a y 9.b, representan las características de la mica sódica y organofílica descritas en el apartado anterior. La Tabla 7 se muestra los valores de las reflexiones producidas en cada etapa.

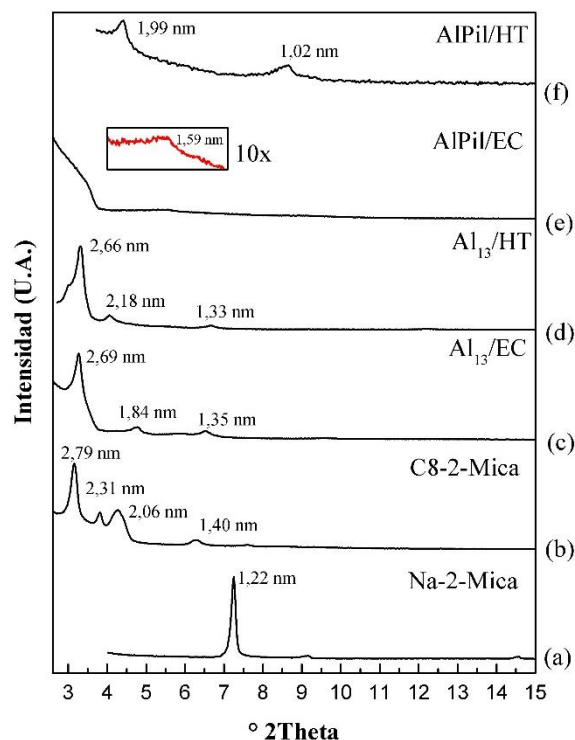


Figura 9. Análisis de Difracción de rayos X en la región de las reflexiones 001 en el proceso de pilarización de la mica. (a) Na-2-Mica; (b) organofilización C8-2-Mica; (c) intercalación Al_{13}/EC (envejecimiento convencional 4 h, 80 °C); (d) intercalación Al_{13}/HT (envejecimiento hidrotermal 4 h, 80 °C); (e) mica pilareada calcinada convencional $AlPi/EC$ y (f) mica pilareada calcinada hidrotermal $AlPi/HT$. Fuente: Esta investigación.

La intercalación con el catión de Keggin de aluminio, con una densidad de 19,3 mmol de Al^{3+} /g de mica con un envejecimiento convencional se observa en la Figura 9.c y con envejecimiento hidrotermal en la Figura 9.d. Las señales más intensas correspondientes al conjunto de planos ordenados del catión alquilamonio se denotó como $d_{001}(I)$. Las micas intercaladas Al_{13}/EC y Al_{13}/HT presentan espaciados $d_{001}(I) = 2,69$ nm y $d_{001}(I) = 2,66$ nm respectivamente, para estas muestras el valor de la altura de la galería interlaminar es compatible con el arreglo del catión orgánico en configuración parafínica con ángulos de inclinación de $59,7^\circ$ y $58,1^\circ$ respectivamente para cada material; también se observa el segundo armónico de la señal principal con $d_{001}(I)/2 = 1,35$ nm y $d_{001}(I)/2 = 1,33$ nm. La presencia de estos cationes orgánicos persiste aunque la cantidad de catión de aluminio suministrada supera la capacidad de intercambio catiónico. Los dos materiales intercalados también presentan una nueva señal denominada en esta investigación como $d_{001}(II)$ en donde la Al_{13}/EC tiene un $d_{001}(II) = 1,84$ nm y una altura de la galería interlaminar de 0,90 nm y la Al_{13}/HT un $d_{001}(II) = 2,18$ nm y una altura de la galería interlaminar de 1,24 nm (Tabla 7); ambas alturas son consistentes con el tamaño aproximado del polihidroxidación de aluminio $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{OH}_2)_{12}]^{7+}$, sin embargo la altura de la galería de la Al_{13}/HT indica un aumento de tamaño en las especies inorgánicas intercaladas promovido por polimerización favorecida en condiciones hidrotermales.

Tabla 7. Espaciados basales (d_{001}) y parámetros de empaquetamiento de los materiales modificados en el proceso de pilarización.

Material	° 2θ	Espaciado basal d_{001} (nm)	Altura de la galería interlaminar h (nm) ^[a]	Angulo de inclinación de la cadena alquílica (α) ^[b]
Al₁₃/EC	3,28	2,69 d_{001} (I)	1,75	59,7°
	4,80	1,84 d_{001} (II)	0,90	-
	6,53	1,35 d_{001} (I)/2	-	-
Al₁₃/HT	3,33	2,66 d_{001} (I)	1,72	58,1°
	4,06	2,18 d_{001} (II)	1,24	-
	6,65	1,33 d_{001} (I)/2	-	-
AlPil/EC	5,54	1,58	0,64	-
AlPil/HT	4,42	1,99	1,05	-
	8,65	1,02	-	-

$$^{[a]} h = d_{001}(nm) - 0,940 \text{ nm}; \quad ^{[b]} h = 2 * (7 * 0,126 + 0,131) \text{ sen } \alpha.$$

Durante la etapa de calcinación a 400 °C, el catión orgánico se elimina casi por completo y las especies polioxicatiónicas de aluminio sufren procesos de deshidroxilación y deshidratación permitiendo la consolidación del pilar que está constituido por partículas de óxido de aluminio en una conformación tipo clúster [20]. En estos resultados se observó que el método usado en la etapa de envejecimiento, previo a la calcinación, conducen a diferentes características de los materiales. En las Figuras 9.e y 9.f, se compara el efecto de la etapa de envejecimiento convencional versus el realizado con tratamiento hidrotermal en el espaciado basal después de la calcinación el cual está relacionado directamente con la cantidad de oligómeros de aluminio incorporados [67]. Los resultados muestran que el material calcinado obtenido utilizando tratamiento hidrotermal (Figura 9.f) alcanza un espaciado basal de 1,99 nm que es típico de las arcillas pilareadas con aluminio (Al-PILC) [10], sin embargo el material calcinado que proviene de la mica intercalada con envejecimiento en condiciones convencionales (Figura 9.e), presenta un espaciado basal igual a 1,58 nm con un notable deterioro de la cristalinidad.

3.3 Evaluación del efecto de la densidad de pilares en la pilarización de la C8-2-Mica.

Se estudió la pilarización con tratamiento hidrotérmal evaluando el efecto de la relación mmol de Al^{3+}/g de C8-2-Mica, variando la cantidad de solución intercalante en contacto con el material desde 3,3 hasta 19,3 mmol de Al^{3+}/g de órgano mica. En los difractogramas de las micas intercaladas (Figura 10) se observa que la reflexión $d_{001}(I)=2,79$ nm atribuidas al catión orgánico se modifica ligeramente con el aumento de la densidad de pilar hasta obtener valores de $d_{001}(I)=2,66$ nm, debido a cambios en el ángulo de inclinación de las cadenas orgánicas (Tabla 8) como consecuencia del reordenamiento de las mismas tras la incorporación del catión de Keggin. En todos los casos el espacio interlaminar se conserva expandido. Los materiales intercalados presentan también la señal $d_{001}(I)/2$, que corresponde al segundo armónico de la señal principal. El proceso de intercalación produce en cada material una nueva reflexión con espaciados basales $d_{001}(II)$ entre 1,90 – 2,22 nm, con una intensidad que para el rango de estudio es independiente de la densidad de pilar.

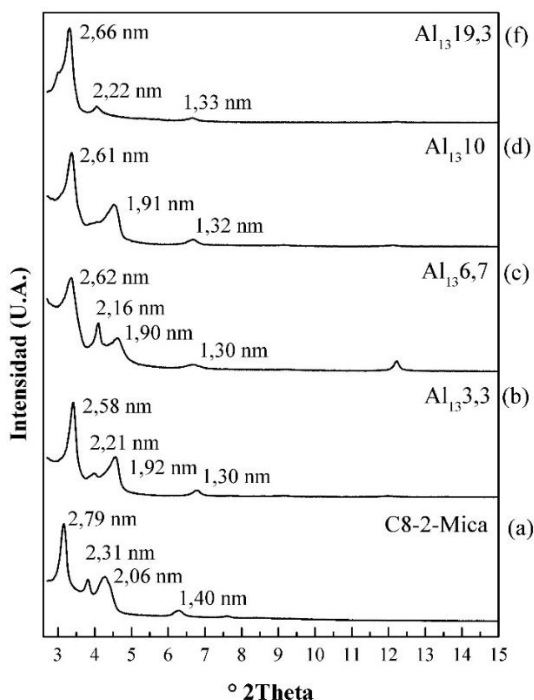


Figura 10. Análisis por difracción de rayos X de la intercalación de la organomica variando la densidad de pilar (a) C8-2-Mica (b) 3,3 mmol Al^{3+}/g de mica (c) 6,7 mmol Al^{3+}/g de mica (d) 10 mmol Al^{3+}/g de mica y (e) 19,3 mmol Al^{3+}/g de mica. Fuente: Esta investigación.

Tabla 8. Espaciados basales (d_{001}) y parámetros de empaquetamiento de los materiales intercalados a diferentes densidades de pilares.

Material	° 2θ	Espaciado basal d_{001} (nm)	Altura de la galería interlaminaar h (nm) ^[a]	Angulo de inclinación de la cadena alquílica (α) ^[b]
Al₁₃3,3	3,42	2,58 d_{001} (I)	1,64	54,0°
	3,99	2,21	-	-
	4,60	1,92 d_{001} (II)	0,98	-
	6,82	1,30 d_{001} (I)/2	-	-
Al₁₃6,7	3,38	2,62 d_{001} (I)	1,68	56,0°
	4,10	2,16	-	-
	4,64	1,90 d_{001} (II2)	0,96	-
	6,75	1,31 d_{001} (I)/2	-	-
Al₁₃10	3,38	2,61 d_{001} (I)	1,67	55,5°
	4,62	1,91 d_{001} (II)	0,97	-
	6,68	1,32 d_{001} (I)/2	-	-
Al₁₃19,3	3,33	2,66 d_{001} (I)	1,72	58,1°
	4,06	2,22 d_{001} (II)	1,28	-
	6,65	1,33 d_{001} (I)/2	-	-

$$^{[a]} h = d_{001}(nm) - 0,940 nm; \quad ^{[b]} h = 2 * (7 * 0,126 + 0,131) \text{ sen } \alpha.$$

El análisis elemental de la mica orgánica y las micas intercaladas preparadas con diferentes densidades de pilares indican una disminución no monótona del contenido de carbono con respecto a la mica orgánica conforme aumenta la cantidad de cationes de Keggin proporcionados (Tabla 9). La mica intercalada con la mayor densidad de pilar (Al₁₃19,3) presenta el menor contenido de carbono producto del intercambio casi completo entre los cationes octilamonio y el catión de Keggin. Las muestras intercaladas contienen diferentes cantidades de catión orgánico con porcentajes que toman valores de 7,88, 35,68 y 60,38 % con respecto al contenido inicial. Estos resultados indican que el intercambio de las micas orgánicas con el catión de Keggin depende de la densidad de pilar, mmol de Al³⁺ por gramo

de mica, y permite mantener una organofilización conveniente para el tratamiento de contaminantes de naturaleza orgánica.

Tabla 9. Contenido de Carbono determinado por análisis elemental de la mica orgánica y las micas intercaladas con diferentes densidades de pilares.

Material	Carbono (% p/p)	Desviación Estándar^[a]
C8-2-Mica	18,855	0,064
Al ₁₃ 3,3	11,385	0,021
Al ₁₃ 6,7	6,729	0,059
Al ₁₃ 10	11,610	0,198
Al ₁₃ 19,3	1,487	0,001

^[a] Repeticiones por triplicado

El análisis por FT-IR muestra cambios en la intensidad de las bandas en 2959, 2925 y 2854 cm⁻¹ (Figura 11) que como se mencionó antes, se relacionan con vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del grupo metilo y metileno de las cadenas orgánicas; en este sentido a medida que se proporciona una mayor densidad de pilar, la intensidad de estas bandas disminuye haciéndose casi imperceptibles cuando el material se modifica con la mayor densidad (Figura 11.e). Lo anterior es una consecuencia del intercambio iónico entre los cationes de octilamonio y el catión de Keggin.

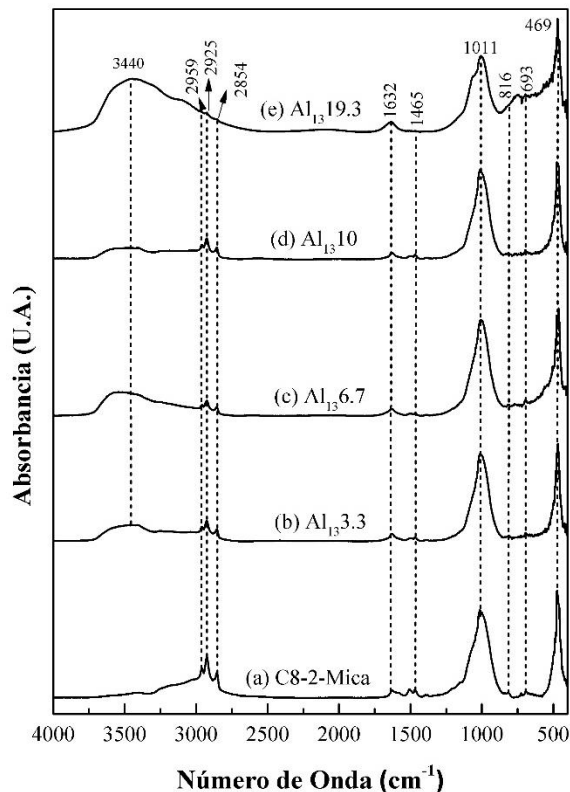
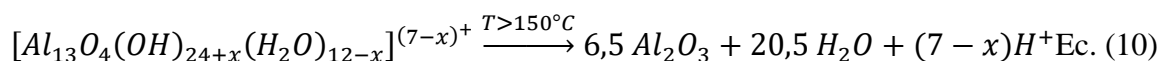


Figura 11. Espectros Infrarrojos del material de la intercalación de la mica a diferentes densidades de pilares. (a) C8-2-Mica; (b) 3,3 mmol Al^{3+}/g de mica (c) 6,7 mmol Al^{3+}/g de mica (d) 10 mmol Al^{3+}/g de mica y (e) 19,3 mmol Al^{3+}/g de mica. Fuente: Esta investigación.

En el espectro de infrarrojo también se destaca un cambio en la región entre 3500 - 3400 cm^{-1} y una señal menos intensa entre 1630 - 1636 cm^{-1} , debido a las vibraciones de tensión y flexión respectivamente de los grupos hidroxilos que provienen del polimerización de Keggin y de moléculas de agua fisisorbidas en el proceso de pilarización; estas bandas son mucho más intensas a medida que se aumenta la densidad del pilar debido al aumento en la cantidad de cationes de Keggin incorporados. Todos los materiales obtenidos conservan las bandas de vibración de los enlaces Si - O - Si y Al - Si - O estructurales del silicato laminar descritas en el apartado 3.1.

Las curvas TG-ATD de la Na-2-Mica (Figura 12.a) presentan un pico endotérmico agudo en 81,8 °C asociado con pérdidas de moléculas de agua de los cationes interlaminares hidratados y desorción del agua fisisorbida; por encima de esta temperatura las pérdidas de masa son

insignificantes debido a la gran estabilidad térmica que presenta este material. El termograma de la mica orgánica C8-2-Mica (Figura 12.b) se había descrito en el apartado 3.1. Las micas intercaladas (Figura 12 c-f) presentan dos picos endotérmicos; el primero por debajo de los 150 °C en donde se llevan a cabo pérdidas de agua fisisorbida, y el segundo entre los 222 – 258 °C en donde empieza la deshidroxilación parcial del catión de Keggin [68]. El mecanismo de descomposición térmica del catión de Keggin para la formación de pilares se describe en la Ec. (10); según el cual la descomposición se produce en temperaturas superiores a 150 °C.



Los materiales intercalados al igual que la C8-2-Mica, presentan un pico exotérmico entre 331 – 337 °C asociado con la descomposición de las cadenas orgánicas del surfactante; sin embargo la intensidad del pico disminuye gradualmente a medida que al material se le proporciona una mayor densidad de pilar, corroborando que los cationes octilamonio son intercambiados parcialmente por los cationes de Keggin incorporados, tal como se ha analizado por DRX e FTIR.

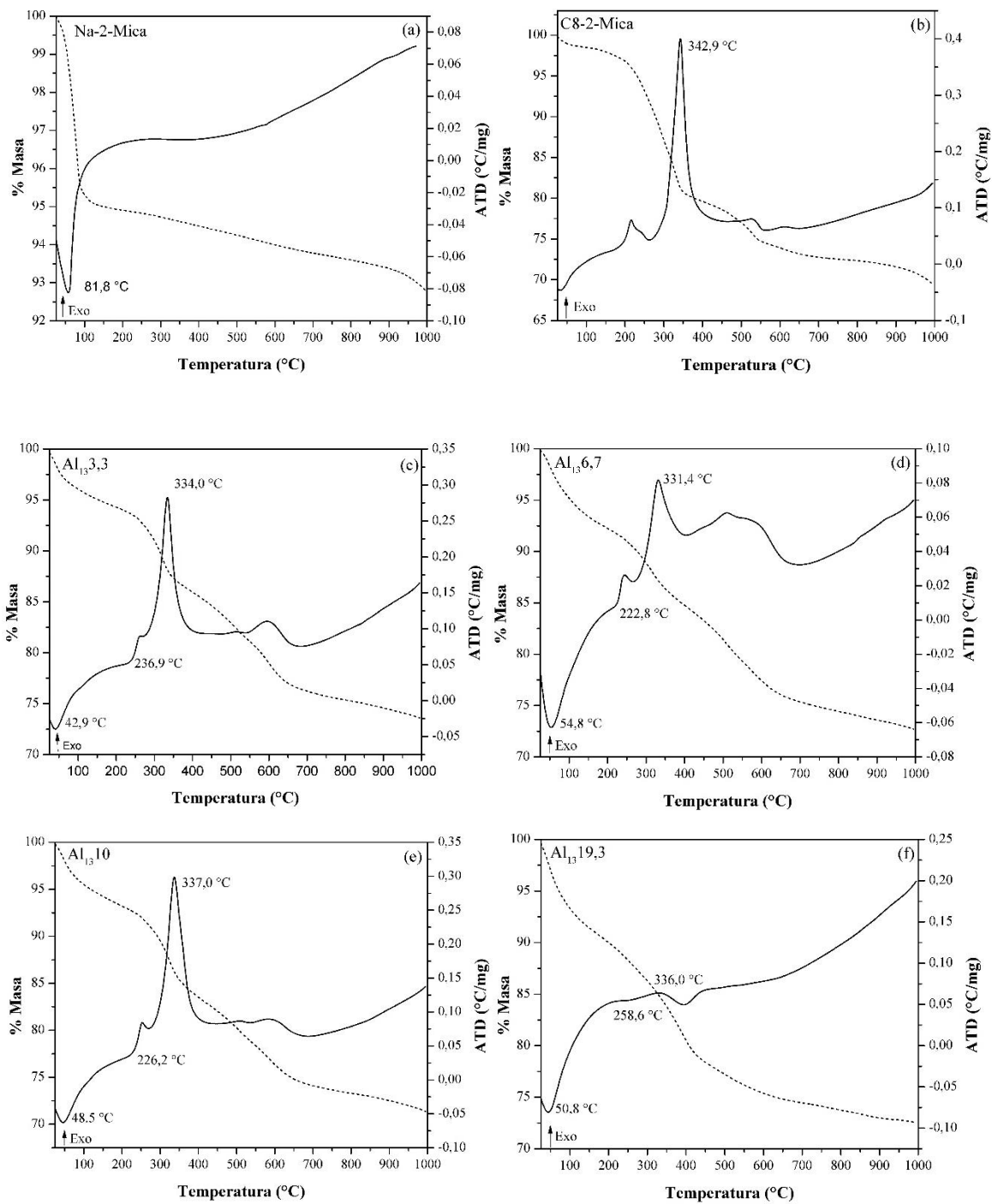


Figura 12. Curvas TG-ATD de la intercalación de la mica a diferentes densidades de pilares. (a) Material de partida Na-2-Mica; (b) C8-2-Mica; (c) 3,3 mmol Al³⁺/g de mica (d) 6,7 mmol Al³⁺/g de mica (e) 10 mmol Al³⁺/g de mica y (f) 19,3 mmol Al³⁺/g de mica. Fuente: Esta investigación.

3.4 Calcinación de los materiales intercalados a diferentes densidades de pilares.

El análisis por difracción de rayos X de los materiales calcinados (Figura 13 a – d) presentan una señal en ángulos bajos con espaciados basales entre 1,99 y 2,05 nm (Tabla 8) asociados con la presencia de pilares de Al_2O_3 en una conformación tipo clúster, ubicados en la interlámina [69]. Los materiales pilareados también exhiben una reflexión de baja intensidad alrededor de $8,5^\circ 2\theta$ con un espaciado basal correspondiente al plano $d_{001}/2$, el segundo armónico de la señal principal que está relacionado con una distribución de carga uniforme. En esta etapa, la naturaleza del enlace cambia de iónica a covalente lo que permite la estabilización de la red de poros; el enlace covalente entre los pilares y la superficie de la estructura es del tipo Al-O-Al y se da entre los átomos de aluminio octaédricos del pilar y el Al tetraédrico invertido de la lámina de la arcilla [10].

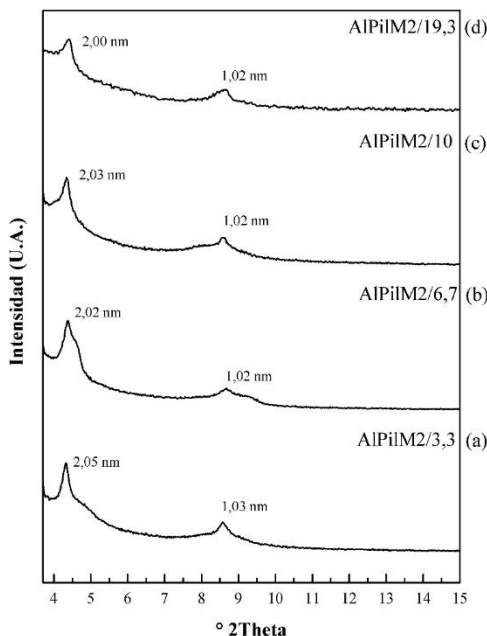


Figura 13. Análisis por difracción de rayos X (DRX) de las micas pilareadas a diferentes densidades de pilares (a) 3,3 mol Al^{3+}/g de mica (b) 6,7 mmol Al^{3+}/g de mica (c) 10 mmol Al^{3+}/g de mica y (d) 19,3 mmol Al^{3+}/g de mica. Fuente: Esta investigación.

A pesar de que la posición de los picos asociados con la formación de pilares en la interlámina no varía significativamente entre los materiales pilareados obtenidos a las diferentes densidades de pilares, la intensidad de la señal en la mica pilareada a 19,3 mmol

de Al^{3+}/g es menor en comparación con las micas pilareadas con densidades entre 3,3 y 10 $\text{mmol Al}^{3+}/\text{g}$; lo anterior está propiciado por la pérdida de catión orgánico (92,11%) en comparación con los otros materiales causando un colapso de la interlámina y por consiguiente es probable que algunas de las láminas del material pierdan su estructura cristalina.

El análisis por espectroscopía infrarroja (Figura 14) indica que después del tratamiento térmico los materiales pilareados exhiben vibraciones de tensión del grupo OH que provienen de moléculas de agua adsorbidas/coordinadas con los cationes interlaminares hidratados residuales; este comportamiento es característico en los espectros infrarrojo de arcillas pilareadas [70-75]. Adicionalmente, el espectro infrarrojo muestra bandas débiles asociadas con vibraciones de tensión y flexión alifáticas (Figura 14 b- e); el espectro infrarrojo de la C8-2-Mica calcinada en las mismas condiciones empleadas para la obtención de micas pilareadas (Figura 14.a) exhibe estas mismas bandas débiles, también el termograma de este material mostró que la descomposición del catión orgánico se prolonga hasta temperaturas que alcanzan los 600 °C. El comportamiento anteriormente descrito sugiere que el tiempo de calcinación empleado no ha permitido eliminar completamente el componente orgánico del material.

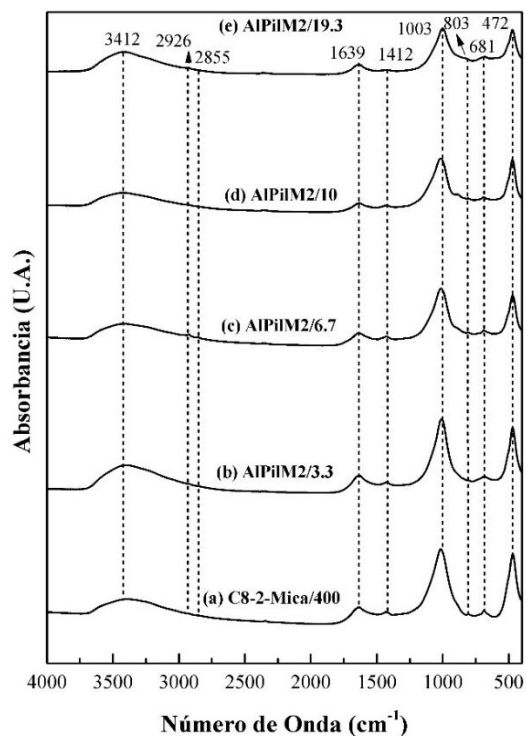


Figura 14. Espectros Infrarrojos de las micas pilareadas (a) C8-2-Mica calcinada a 400 °C por 2 horas (b) 3,3 mol Al³⁺/g de mica (c) 6,7 mmol Al³⁺/g de mica (d) 10 mmol Al³⁺/g de mica y (e) 19,3 mmol Al³⁺/g de mica. Fuente: Esta investigación.

Por medio de fluorescencia de rayos X (FRX) se determinó el porcentaje de óxidos de aluminio incorporados estabilizados como pilares en el conjunto de materiales modificados (Tabla 10). Los resultados indican que cuando se pilariza el material con 3,3 y 6,7 mmol de Al³⁺/g de mica (compensa 4 y 8 veces respectivamente la CIC de la Na-2-Mica) el porcentaje de óxido de aluminio estabilizado alcanza valores hasta del 36,09 % (4,3 veces la CIC del material de partida); sin embargo cuando se pilariza con una densidad de pilar mayor que supera en exceso la CIC de la Na-2-Mica (entre 12 y 23 veces) entre 10 y 19,3 mmol de Al³⁺/g de mica la cantidad de aluminio estabilizado disminuye.

Tabla 10. Porcentaje de aluminio incorporado en las micas pilareadas determinado por fluorescencia de rayos X.

Porcentaje	Na-2-Mica	AIPiM2/3,3	AIPiM2/6,7	AIPiM2/10	AIPiM2/19,3
% Al ₂ O ₃	35,33	65,37	71,42	56,11	47,42
% Al ₂ O ₃ incorporado ^[a]	-	30,04	36,09	20,78	12,09

$$^{[a]} \% \text{ Al}_2\text{O}_3\text{incorporado} = \% \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ AIPiM2} - \% \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ Na-2-Mica}$$

La Figura 15 muestra las isothermas de adsorción/desorción de N₂ de la mica de partida (Na-2-Mica) y de las micas pilareadas obtenidas a las diferentes densidades de pilares. La Na-2-Mica (Figura 15.a) presenta una isoterma tipo III (típica de materiales no porosos o macroporosos) según la clasificación BDDT [76]. Los materiales pilareados a las diferentes densidades de pilares (Figura 15 b – e) presentan isothermas tipo IV según la clasificación BDDT [76]; caracterizadas por un loop de histéresis que indican mesoporosidad. El loop de histéresis corresponde a un tipo H4 según la clasificación de la IUPAC que describe la forma de los poros en este caso corresponde a tipo hendidura [76]; este loop crece a medida que el material es modificado con una mayor densidad de pilar (Figura 15.e).

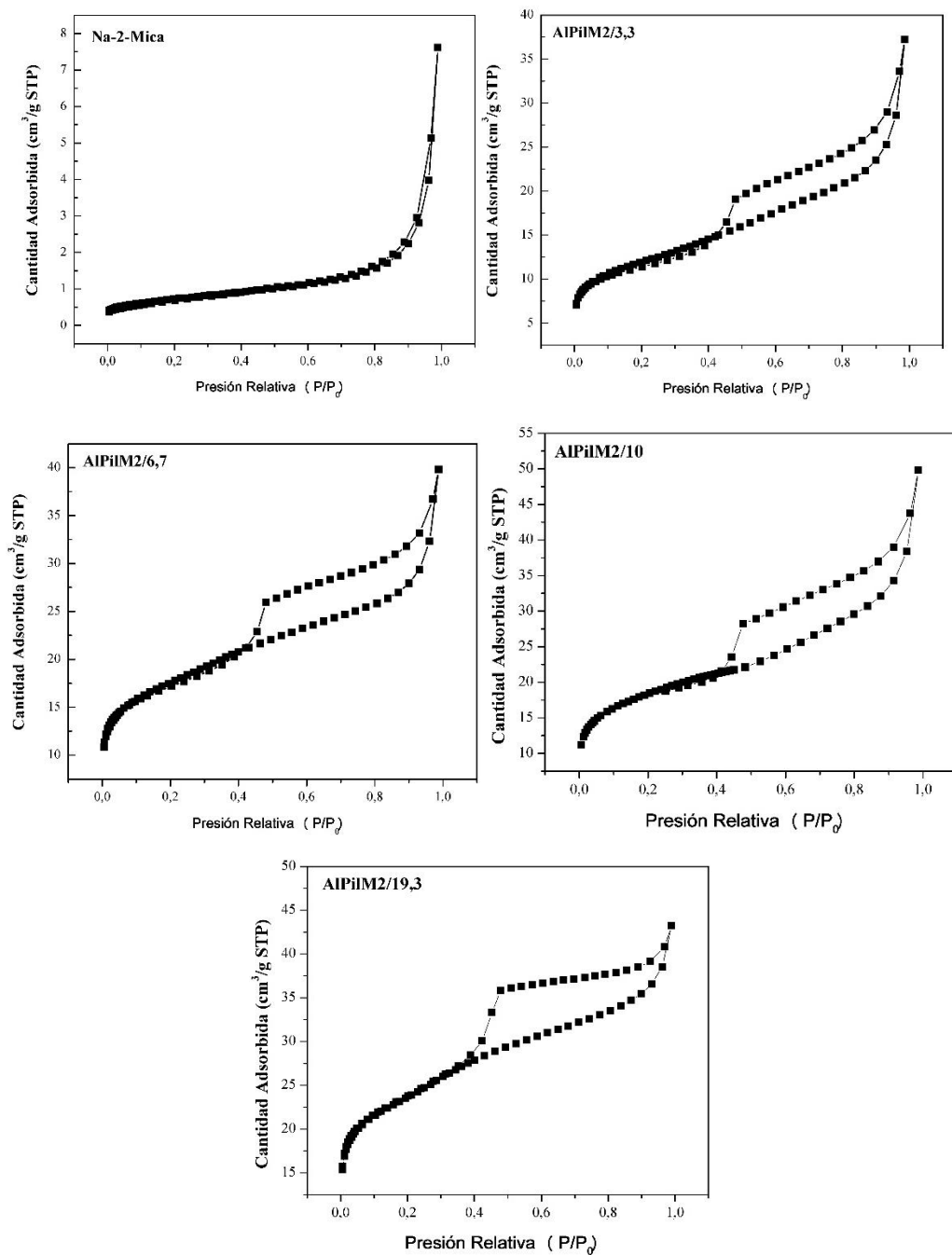


Figura 15. Isothermas de adsorción de N₂ de los materiales modificados a diferentes densidades de pilares (a) Na-2-Mica; (b) 3,3 mol Al³⁺/g de mica (c) 6,7 mmol Al³⁺/g de mica (d) 10 mmol Al³⁺/g de mica y (e) 19,3 mmol Al³⁺/g de mica. Fuente: Esta investigación.

La pilarización sobre la Na-2-Mica permitió el aumento del área superficial específica y microporosa a medida que se proporciona una mayor densidad de pilar (Tabla 11). Cuando

el material es modificado con una mayor cantidad de pilares, la distancia interpilar disminuye lo que genera tamaños de poros más pequeños aumentando el área superficial microporosa y consecuentemente el volumen total de poros aumenta.

Tabla 11. Propiedades texturales de las micas pilareadas a diferentes densidades de pilares.

Material	Área Superficial Específica (m²/g)	Área Superficial Microporosa (m²/g)*	Volumen de Poro (x10⁻³ cm³/g)*	Tamaño de Poro (Å)
Na-2-Mica	2,562	0,684	0,322	72,350
AlPilM2/3,3	40,555	12,776	6,349	39,871
AlPilM2/6,7	59,017	33,619	16,975	31,491
AlPilM2/10	66,632	26,487	10,744	45,830
AlPilM2/19,3	79,246	49,523	25,126	28,857

*Observados por el método t-plot

Se realizaron pruebas preliminares de adsorción - desorción del herbicida aniónico MCPA sobre los materiales intercalados y se observó que el material con mayor afinidad corresponde a la densidad de 10 mmol de Al³⁺/g de organomica (Tabla 12). Por esta razón se seleccionó este valor de densidad de pilar como el más adecuado para la etapa de funcionalización y aplicación.

Tabla 12. Prueba preliminar de adsorción – desorción de MCPA sobre los materiales intercalados a diferentes densidades de pilares.

Material	Cs(mmol MCPA/g de material)*	% Adsorción	% Desorción
Al ₁₃ 3,3	0,103	13	13
Al ₁₃ 6,7	0,189	24	42
Al ₁₃ 10	0,298	37	23
Al ₁₃ 19,3	0,085	11	32

* La cuantificación se realizó por espectroscopía UV – Vis a una longitud de onda de 280 nm. $C_i=1,000$ mM.

3.5 Funcionalización de micas intercaladas con grupos silanoles (Si-OH), seguida de calcinación y funcionalización con grupo tiol (SH)

En la Figura 16 se muestra el proceso de funcionalización que se llevó a cabo para introducir silanoles (Si-OH) y grupos tiol (SH) a partir de una mica intercalada con cationes Keggin. En la primera etapa, se insertan por reacción de hidrólisis moléculas de tetraetoxisilano (TEOS) que reacciona con los grupos hidroxilo de la estructura intercalada. En la segunda etapa de calcinación, se descomponen los cationes orgánicos y se deshidroxila el Keggin, hasta la estabilización de pilares mixtos de Al-Si. Estos pilares mixtos poseen grupos silanoles (SiOH) disponibles para la tercera etapa en la que se realiza la funcionalización con grupos tiol.

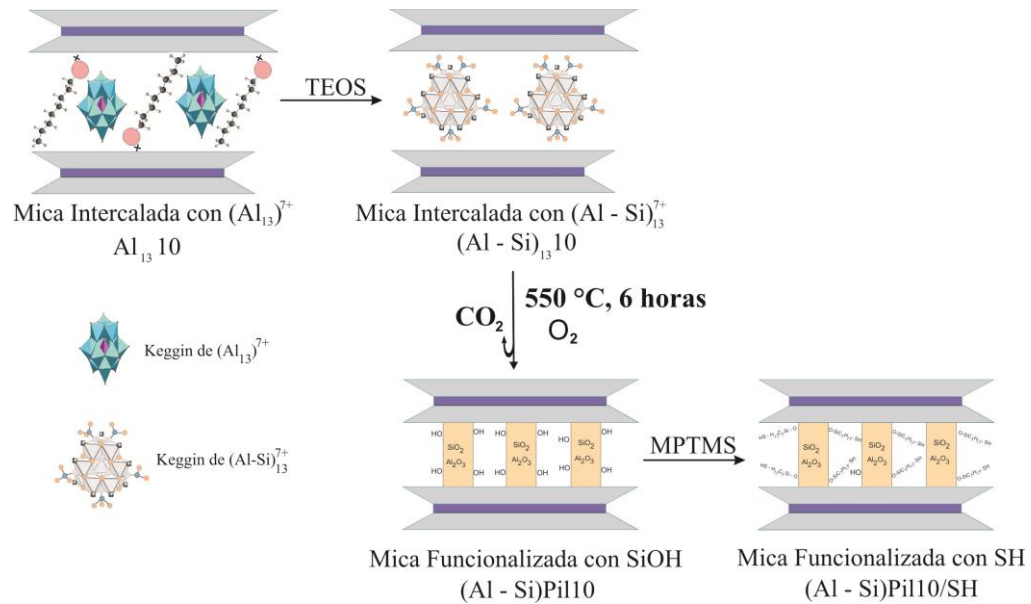


Figura 16. Proceso de funcionalización con grupos silanoles y tiol de una mica intercalada con cationes de Keggin de aluminio.

En la Figura 17 se muestran las señales de difracción de cada uno de los materiales del proceso de funcionalización. La incorporación de silicio en la interlámina de la mica previamente intercalada con aluminio y cationes de alquilamonio produce un material con tres reflexiones en ángulos bajos con una pequeña expansión del espaciado basal de hasta 2,78 nm, (Figura 17.b) en comparación con su contraparte Al - intercalada (Figura 17.a). Esta pequeña expansión está relacionada con la formación de cationes oligoméricos hidroxisilicoaluminio que retienen la estructura tipo Keggin (sistema Al - Si) y son producto de la reacción entre el catión de Keggin de Al y el TEOS (Ec. 1 y 2). Esta reacción se lleva a cabo por la sustitución parcial de los grupos hidroxilos del catión de Keggin de Al por grupos silanoles Si(OH)₃ que provienen de la hidrólisis del TEOS favorecida por los cationes de octilamonio que mantienen la interlámina expandida en el material Al- intercalado (Al₁₃10) [20]. En este punto, es importante resaltar el carácter innovador de la ruta de síntesis “*in situ*” del sistema mixto Al - Si sobre una mica sintética Na-2-Mica, reportado por primera vez en esta investigación.

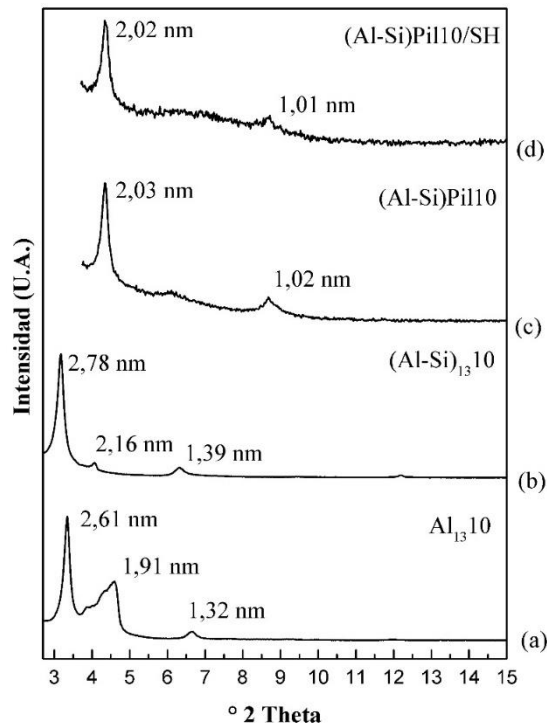


Figura 17. Análisis por Difracción de Rayos X del proceso de funcionalización con grupos tiol y silanoles (a) mica Al-intercalada (b) mica intercalada y funcionalizada con TEOS (c) mica pilareada (calcinada) y (d) mica pilareada/funcionalizada con grupos tiol. Fuente: Esta investigación.

Después del tratamiento térmico, el material pilareado con el sistema Al-Si presenta dos reflexiones y una pequeña elevación de la línea base que está relacionada con la presencia de compuestos de silicio amorfos; la reflexión principal presenta un espaciado basal de $2,03\text{ nm}$ (Figura 18.c), lo cual indica que tras el tratamiento térmico y las consecuentes reacciones de deshidroxilación y deshidratación del catión de Keggin de Al – Si, la interlámina se mantiene expandida como sucede típicamente en materiales pilareados [20]. En esta etapa se han formado pilares mixtos de $Al_2O_3 - SiO_2$ estabilizados a través de enlaces covalentes con las capas tetraédricas de la mica. La segunda reflexión con un espaciado de $1,02\text{ nm}$ corresponde a un armónico $d_{001}/2$.

La Figura 17.d muestra el difractograma de la mica Al-Si pilareada/funcionalizada con grupos tiol sobre la superficie del pilar que posee grupos silanol (Si-OH). El material muestra dos reflexiones principales en ángulos bajos, la primera con un espaciado basal de $2,02\text{ nm}$ en donde se encuentran los pilares funcionalizados con grupos tiol ($Al_2O_3-SiO_2-SH$) y la

segunda correspondiente a un armónico $d_{001}/2$. A pesar de la funcionalización con grupos tiol la estructura se mantiene expandida; sin embargo la cristalinidad si se ve afectada.

En la Figura 18 se muestran los espectros infrarrojos de la mica funcionalizada con grupos silanoles (Al-Si pilareada) y funcionalizada con grupos tiol. La mica Al-Si pilareada (Figura 19.a) presenta bandas características de tensión (3438 cm^{-1}) y flexión (1639 cm^{-1}) del grupo hidroxilo tanto de los grupos silanoles de los pilares como de agua fisisorbida; también presentan bandas de vibración relacionadas con tensión asimétrica y simétrica y flexión del enlace Si-O-Si (1026 , 686 y 475 cm^{-1} respectivamente) y vibraciones de flexión del enlace Al-Si-O (808 cm^{-1}) [60, 61].

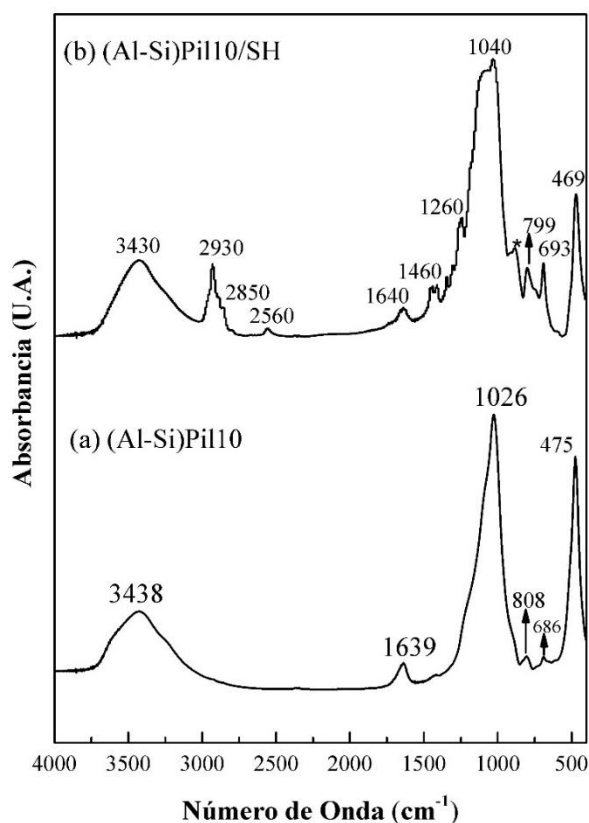


Figura 18. Espectro Infrarrojo de (a) mica Al-Si pilareada y (b) Al-Si pilareada/funcionalizada con grupos tiol. Fuente: Esta investigación.

En la Figura 19.b se encuentra el espectro infrarrojo de la mica Al-Si pilareada/funcionalizada con SH que al igual que su contraparte Al-Si pilareada (Figura 19.a) presenta

las bandas relacionadas con vibraciones del grupo hidroxilo y de los enlaces Si-O-Si y Al-Si-O descritos anteriormente. Adicionalmente, este material funcionalizado exhibe bandas de vibración de tensión asimétrica y simétrica del grupo metileno (2930 y 2850 cm^{-1} , respectivamente) y de flexión en tijera del grupo metileno (1460 cm^{-1}) [63] correspondiente a la parte alifática del organosilano (MPTMS) que se ha incorporado en la interlámina a través del grafting con los grupos silanoles de los pilares proporcionándole al material hidrofobicidad; este material presenta también bandas de vibración relacionadas con los enlaces S – H y C – S ubicadas en 2560 y 1260 cm^{-1} respectivamente. La banda marcada con * no pudo ser identificada.

La Figura 19 muestra los termogramas de la mica funcionalizada con grupos silanoles (Al-Si pilareada) y funcionalizada con el grupo SH. Los dos materiales presentan un pico endotérmico en 76 °C y 82 °C para la (Al-Si)Pil10 (Figura 19.a) y (Al-Si)Pil10/SH (Figura 19.b) respectivamente, correspondiente a moléculas de agua fisisorbida producto del proceso de síntesis. La (Al-Si)Pil10 presenta un pico exotérmico ancho en el rango entre $200 - 700\text{ °C}$ relacionado con procesos de combustión del componente orgánico remanente que no se ha eliminado por completo a pesar del tratamiento térmico prolongado. La (Al-Si)Pil10/SH presenta dos etapas exotérmicas en el rango entre $300 - 800\text{ °C}$, uno de ellos alrededor de 329 °C asociado con la oxidación del grupo SH [77] y el otro relacionado con la combustión de la parte orgánica de la molécula del MPTMS y el remanente orgánico que proviene del surfactante. Finalmente por encima de los 800 °C en ambos materiales ocurren procesos de deshidroxilación de los grupos OH de los silanoles presentes en los pilares del material.

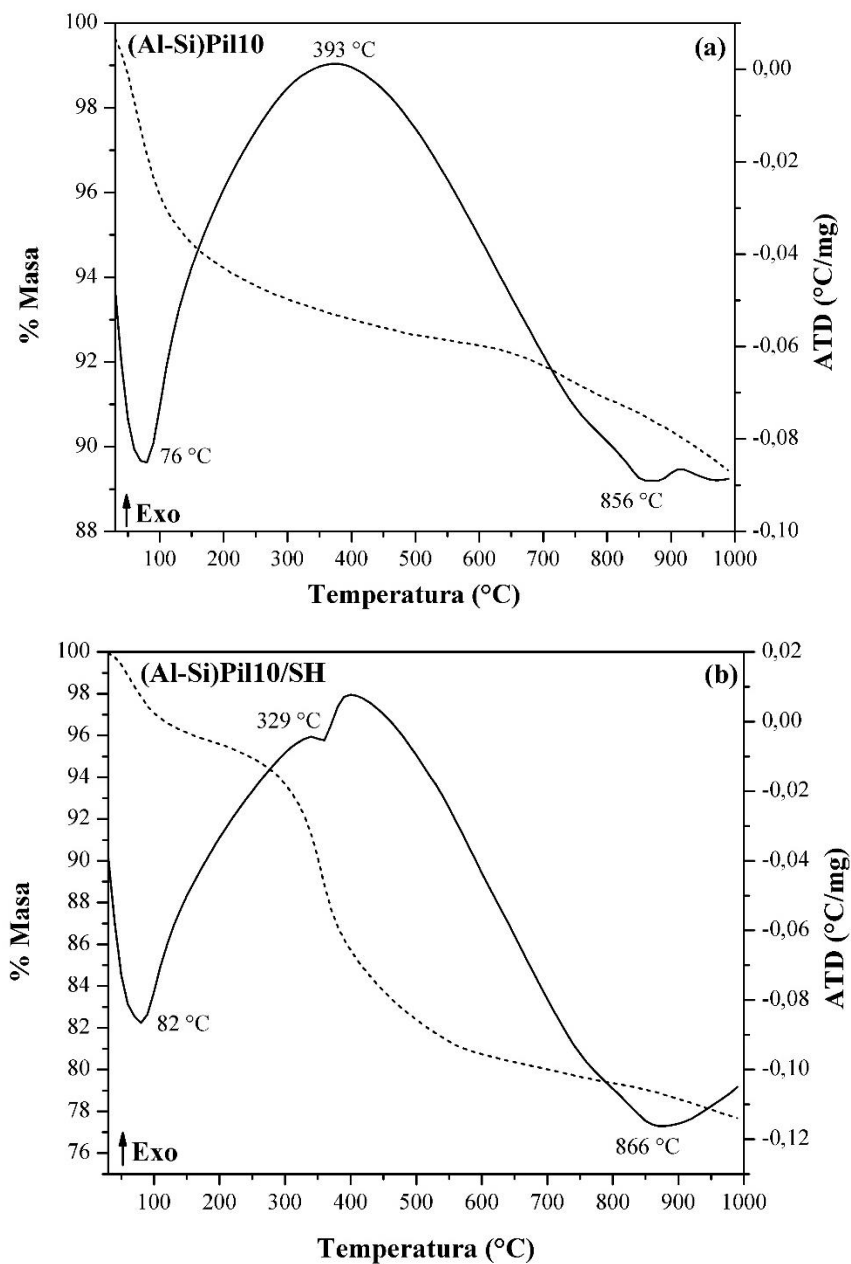


Figura 19. Curvas TG-ATD de las micas funcionalizada con grupos silanoles y tiol (a) mica Al – Si pilareada (b) mica Al – Si pilareada/funcionalizada con SH. Fuente: Esta investigación.

La Figura 20 muestra la isoterma de adsorción/desorción de N_2 de la mica pilareada con el sistema Al – Si; esta isoterma es del tipo IV según la clasificación BDDT [76]; este tipo de isoterma indica que el material obtenido es mesoporoso. El loop de histéresis corresponde a un tipo H4 según la clasificación de la IUPAC [76]. Este material presenta un área superficial

calculada por el método BET de 274,125 m²/g, 100 veces mayor a la mica de partida y 10 veces con respecto a la micas pilareadas sintetizadas en esta investigación.

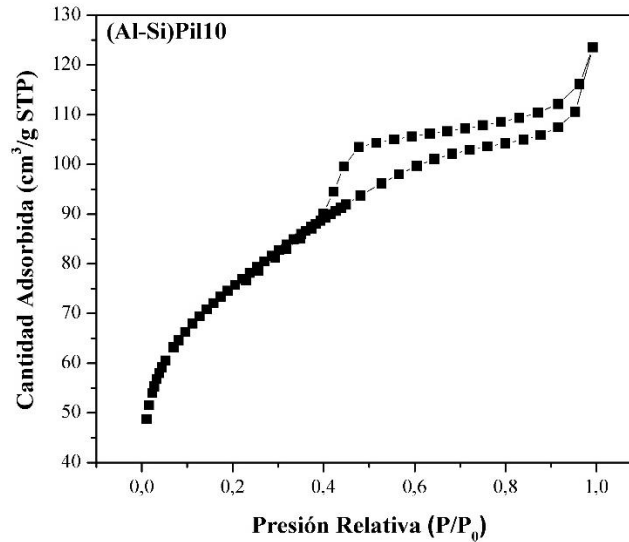


Figura 20. Isoterma de adsorción/desorción de N₂ de la mica Al – Si pilareada. Fuente: Esta investigación.

3.6 Adsorción y Desorción de herbicidas MCPA y Paraquat

En la Figura 21 se representan las isotermas de adsorción de los herbicidas MCPA y Paraquat sobre los materiales objetivo de estudio: pilareados (AlPil10), pilareados - funcionalizados con grupos silanoles (Al-Si)Pil10 y pilareados - funcionalizados con grupos tiol (Al-Si)Pil10/SH.

Las isotermas de adsorción de MCPA y Paraquat sobre la mica Al pilareada (AlPil/10), Figura 21.a, indican que en bajas concentraciones existe poca afinidad adsorbato-soluto, sin embargo, se observa un punto de inflexión en la concentración $C_e = 0,3 \text{ mmol L}^{-1}$ donde la adsorción aumenta en particular hacia el herbicida aniónico (MCPA), mientras que el Paraquat se adsorbe hasta una concentración constante y mucho menor, aproximadamente la mitad.

Por el contrario, las isotermas de adsorción sobre la mica Al pilareada modificada con silanoles (Al-Si)Pil/10, Figura 21.b, muestra una preferencia en la adsorción hacia el

herbicida catiónico (Paraquat), en todo el rango de concentraciones estudiado. Este material tiene poca afinidad en bajas concentraciones para el MCPA, hasta un punto de inflexión en $C_e = 0,4 \text{ mmol L}^{-1}$ donde la adsorción aumenta aunque con valores menores de los alcanzados con el Paraquat.

El material obtenido por la funcionalización con grupos tiol (Al-Si)P110/SH, Figura 21.c, mejora la adsorción hacia el herbicida aniónico aún en bajas concentraciones. Lo opuesto ocurre para el herbicida catiónico sobre el cual se observa muy baja afinidad.

La mayoría de las isothermas; la de MCPA y Paraquat sobre material pilareado (Figura 21.a); Paraquat sobre el material pilareado-funcionalizado con silanoles (Figura 21.b) y MCPA sobre el material pilareado-funcionalizado con grupos tiol (Figura 21.c) presentaron una forma tipo S según la clasificación de Giles [52]. Este tipo de isoterma, ocurre en sistemas donde se presenta un efecto de adsorción cooperativo a medida que se aumenta la concentración y las moléculas de adsorbato en la solución se asocian lado a lado con las que ya se encuentran adsorbidas en el sólido promoviendo su fijación en la superficie [52].

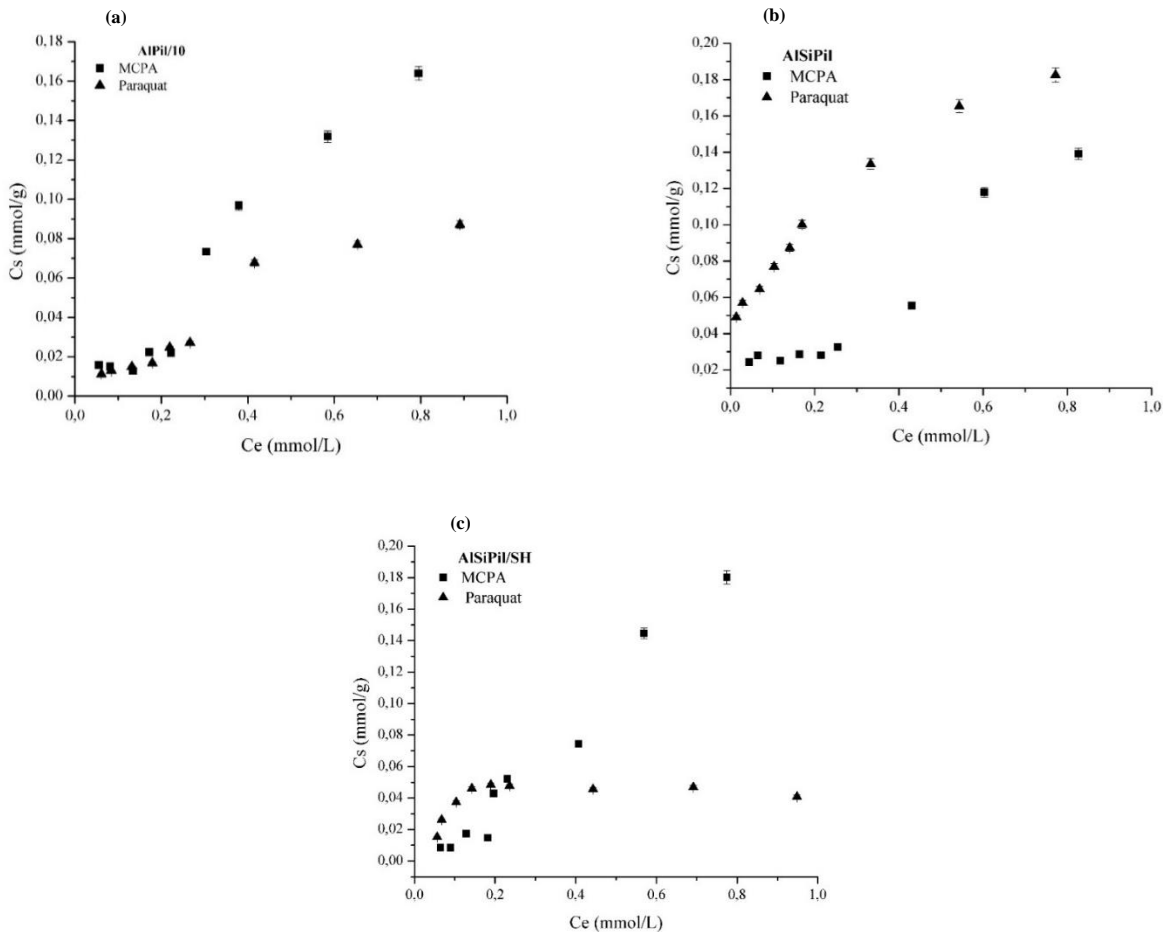


Figura 21. Isothermas de adsorción de MCPA (■) y Paraquat (▲) sobre los materiales adsorbentes (a) mica Al pilareada (b) mica Al- Si pilareada y (c) mica Al – Si pilareada/funcionalizada con SH. Fuente: Esta investigación.

La isoterma derivada de la adsorción de MCPA sobre el material pilareado-funcionalizado con silanoles (Al-Si)Pil10 (Figura 21.b) es del tipo L según la clasificación de Giles [52]; este tipo de isoterma indica que existe afinidad entre las moléculas del herbicida y el material adsorbente y existe además una baja competencia entre las moléculas del adsorbato y las moléculas del disolvente; la máxima concentración de adsorbato en el sólido se alcanza gradualmente con el aumento de la concentración del adsorbato en el líquido hasta alcanzar un *plateau* donde permanece constante.

El material pilareado-funcionalizado con grupos tiol (Al-Si)Pil10/SH (Figura 21.c) cuyo adsorbato es el Paraquat, presenta una isoterma del tipo H según la clasificación de Giles

[52], en donde el proceso de adsorción se desarrolla por completo a bajas concentraciones hasta que alcanza su punto de saturación.

Los datos de las isotermas mostradas en la Figura 21 se ajustaron a los modelos de Sips y Dubinin – Radushkevich (Figura 22), a través de los cuales se determinaron los valores de máxima capacidad de adsorción (C_{smax}), la constante de equilibrio de adsorción que está relacionada con la afinidad adsorbato-adsorbente (K), intensidad de adsorción (n) y energía de adsorción (E), calculados a través de un ajuste matemático no lineal utilizando el programa Origin 8.0 (Tabla 13). No todas las isotermas de los materiales se ajustaron adecuadamente a los modelos propuestos, tal y como se indica en la Tabla 13.

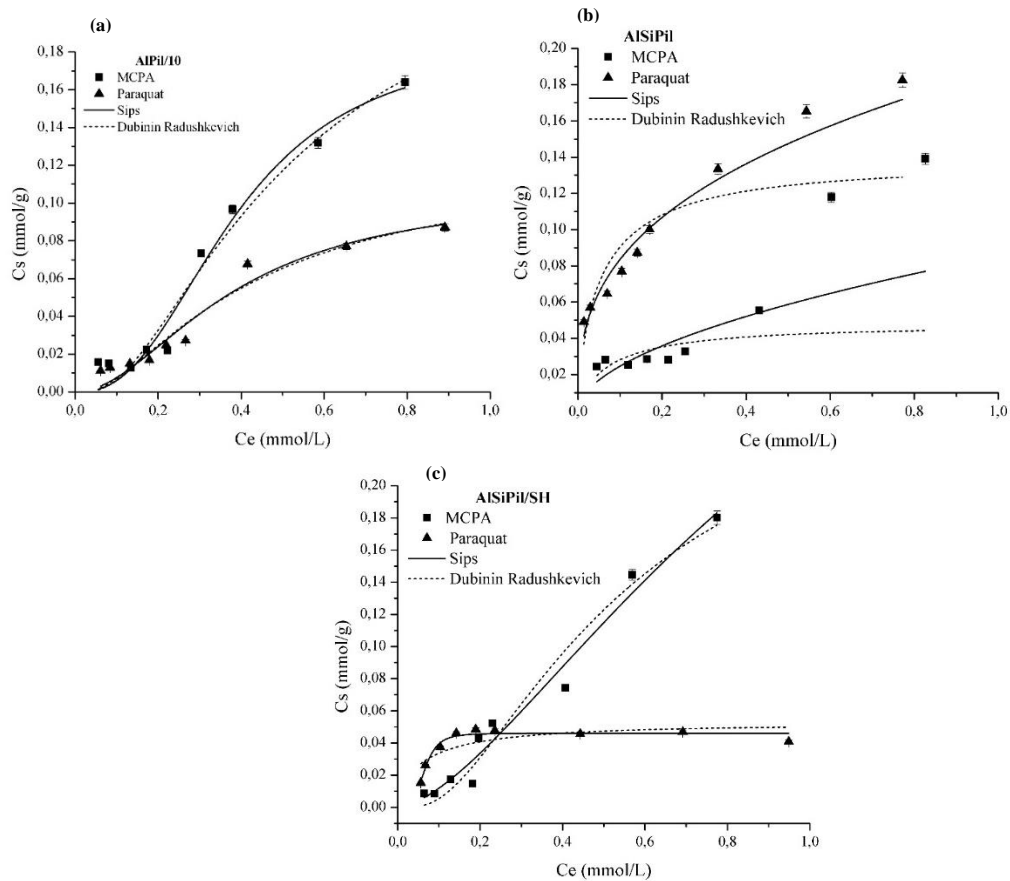


Figura 22. Isotermas de adsorción de MCPA (■) y Paraquat (▲) sobre los materiales adsorbentes (a) mica Al pilareada (b) mica Al- Si pilareada y (c) mica Al – Si pilareada/funcionalizada con SH, ajustadas a los modelos de Sips y Dubinin Radushkevich. Fuente: Esta investigación.

La determinación de los parámetros de adsorción obtenidos del ajuste a los modelos de Sips y Dubinin – Radushkevich permitieron estimar algunas de las propiedades de la superficie y la afinidad del adsorbente por el MCPA y el Paraquat. No todas las isothermas de los materiales se ajustaron a los modelos propuestos tal y como se describe en la Tabla 13.

El ajuste con el modelo de Sips permitió comparar la intensidad de adsorción utilizando el valor de la constante n . Los materiales pilareado AIPil/10 y pilareado-funcionalizado con grupos tiol (Al-Si)Pil10/SH, presentan valores de n entre 2 – 10, es decir presentan adsorción favorable de MCPA; sin embargo estos mismos materiales poseen una dificultad moderada para la adsorción de Paraquat (n , entre 1 – 2) [78]; por su parte, el material pilareado-funcionalizado con silanoles (Al-Si)Pil10 presenta una intensidad de adsorción favorable para el Paraquat ($n = 4$). Los valores de K permite ordenar los materiales de acuerdo a su afinidad por los adsorbatos, indicando que el MCPA presenta mayor afinidad por la mica pilareada que por los materiales funcionalizados, aunque la mica pilareada-funcionalizada con grupos tiol también presenta alto grado de afinidad. En cuanto al Paraquat la afinidad sobre el conjunto de materiales presenta el siguiente orden de mayor a menor como: (Al-Si)Pil10 > AIPil/10 > (Al-Si)Pil10/SH (8,95 > 1,41 > 8,95 veces mayor en orden respectivo)

La máxima capacidad de adsorción ($C_s \max$) es un valor muy importante en el diseño de materiales adsorbentes y un parámetro necesario para el diseño de la formulación de herbicidas, esta se calculó mediante los dos modelos. Los valores obtenidos tanto por el modelo de Sips como por Dubinin - Radushkevich, indican que la cantidad máxima adsorbida ($C_s \max$) para el caso del MCPA, mejora a medida que se modifica la hidrofobicidad de la superficie del material; en el caso del Paraquat la $C_s \max$ mejora notablemente cuando el material utilizado como adsorbente es el (Al-Si)Pil10, lo cual indica que la adsorción de esta molécula más grande, se rige principalmente por efectos estéricos influenciados por el área superficial más que por hidrofobicidad.

Tabla 13. Parámetros de Sips y Dubinin Radushkevich determinados a partir de las isotermas de adsorción de MCPA y Paraquat.

Material	Sips							
	MCPA				Paraquat			
	Cs_{max} (mmol/g)	K (L/g)	n	R^2	Cs_{max} (mmol/g)	K (L/g)	n	R^2
AlPi/10	0,187 ±	10,884 ±	2,513 ±	0,964	0,106 ±	6,361 ± 0,783	1,913 ±	0,942
	0,030	0,789	0,615		0,023		0,569	
(Al-Si)Pi10	-----	-----	-----	-----	0,129 ±	8,950 ± 0,569	4,147 ±	0,926
					0,088		0,376	
(Al-Si)Pi10/SH	0,457 ±	8,358 ±	3,026 ±	0,966	0,0463 ±	0,999 ± 0,182	1,573 ±	0,932
	0,020	0,158	0,202		0,001		0,435	
Material	Dubinin Radushkevich							
	MCPA				Paraquat			
	Cs_{max} (mmol/g)	B_{DR} ($\mu\text{mol}^2/\text{kJ}^2$)	E (kJ/mol)	R^2	Cs_{max} (mmol/g)	B_{DR} ($\mu\text{mol}^2/\text{kJ}^2$)	E (kJ/mol)	R^2
AlPi/10	0,252 ±	0,103 ±	2,199 ±	0,964	0,117 ±	0,079 ± 0,010	2,518 ±	0,941
	0,022	0,011	0,122		0,010		0,166	
(Al-Si)Pi10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
(Al-Si)Pi10/SH	0,281 ±	0,112 ±	2,114 ±	0,959	-----	-----	-----	-----
	0,029	0,014	0,133					

La determinación de la energía de adsorción (E) a través del modelo Dubinin – Radushkevich para las isotermas de MCPA indica que se encuentran dentro del rango de un mecanismo de adsorción física (fisisorción, 1 – 8 kJ/mol [79]); en este contexto, la interacción entre el MCPA y los materiales adsorbentes es principalmente debida a las propiedades de hidrofobicidad.

De acuerdo con los modelos de adsorción estudiados el material que mostró mejores propiedades adsorbentes para el herbicida aniónico, MCPA, es la mica funcionalizada con

tioles, alcanzando una máxima capacidad de adsorción de 0,457 mmol/g comparable con la capacidad de adsorción que presentan algunos materiales usados para la misma aplicación (Tabla 14). Mientras que para la adsorción del Paraquat, el material que mostró mejores propiedades adsorbentes fue la mica funcionalizada con silanoles alcanzando una máxima capacidad de adsorción de 0,117 mmol/g; sin embargo esta adsorción es baja en comparación con otros materiales (Tabla 14).

Tabla 14. Comparación entre la cantidad adsorbida de MCPA y Paraquat por las micas funcionalizadas con tioles y silanoles y la cantidad adsorbida por otros materiales.

Material	C_s MCPA (mmol/g)	C_s Paraquat (mmol/g)	Fuente
C16-2-Mica	0,800	-	[46]
Hidrotalcitas	0,450	-	[42]
HDLs			
Organomontmorillonita	0,284	-	[44]
DDTMA			
Organomontmorillonita	0,004	-	[45]
SAHDTMA			
Carbón Activado	-	189,559	[47]
Alginato	-	19,054	[47]
Nanopartículas de quitosan/tripolifosfato	-	7,462	[48]
(Al-Si)Pil10/SH	0,457	-	Esta investigación
(Al-Si)Pil10	-	0,117	Esta investigación

La Figura 23, muestra los porcentajes de desorción de los materiales AlPil/10, (Al-Si)Pil10 y (Al-Si)Pil10/SH para el MCPA y Paraquat. Todos los materiales presentaron un porcentaje

de desorción con respecto al MCPA entre el 55 – 80 %. Para el caso del Paraquat los materiales AlPil/10 y (Al-Si)Pil10 presentaron porcentajes de desorción entre el 60 – 80 % y porcentajes menores al 5 % cuando el adsorbente fue (Al-Si)Pil10/SH, que de acuerdo con el análisis anterior también mostró baja capacidad de adsorción.

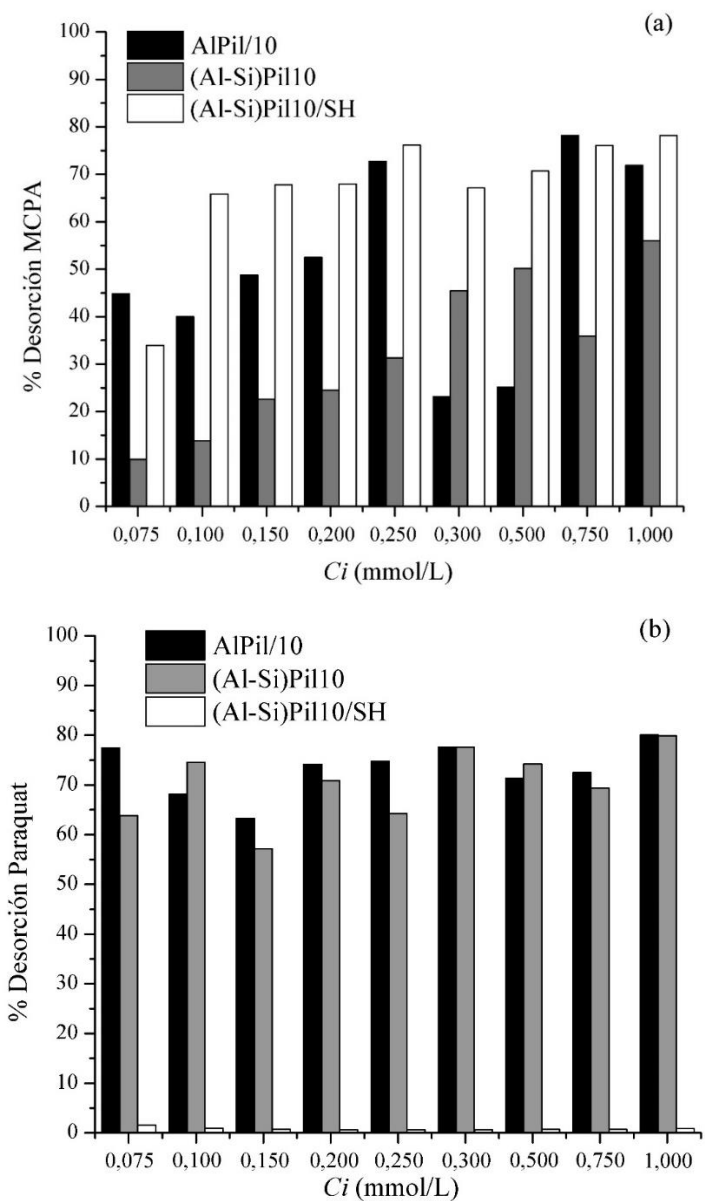


Figura 23. Porcentajes de desorción del (a) MCPA y (b) Paraquat sobre los materiales adsorbentes pilareados y pilareado/funcionalizado. Fuente: Esta investigación.

3.7 Formulaciones soportadas de MCPA y Paraquat y su Aplicación en Columnas de Lixiviación de Suelo.

Teniendo en cuenta las propiedades estructurales, texturales y de adsorción – desorción de los materiales AlPil/10, (Al-Si)Pil10 y (Al-Si)Pil10/SH con el MCPA y Paraquat analizadas anteriormente, se determinó que las formulaciones para los ensayos en columnas de lixiviación en suelo tanto para el MCPA como para el Paraquat, con mayor potencial para la liberación lenta, estarían conformadas de la siguiente forma:

Formulación 1: Complejo AlPil/10 – MCPA

Formulación 2: Complejo (Al-Si)Pil10 - Paraquat

Formulación 3: Complejo (Al-Si)Pil10/SH – MCPA

Teniendo en cuenta la concentración máxima de adsorción de los materiales que se usaron como soportes de los herbicidas MCPA y Paraquat, se determinó la cantidad de Complejo que se adicionaría a las columnas de suelo teniendo en cuenta la dosis normal recomendada de MCPA y Paraquat que corresponde a 2,25 kg/ha (0,16 mg, dosis en masa) para el uso en campo [80]. Así fue necesario adicionar 7,2 mg de la formulación 1; 3,6 mg de la formulación 2 y 4,4 mg de la formulación 3 [80].

En la Figura 24 se muestran las curvas de elución o lixiviación acumuladas de las formulaciones de MCPA y Paraquat seleccionadas, las curvas se obtuvieron a través de la determinación del porcentaje en masa de herbicida cuantificado diariamente frente al volumen de agua adicionado. Las curvas de elución acumulada muestran que los complejos de MCPA y Paraquat permiten una evidente reducción en la cantidad de herbicida lixiviado en comparación con las formulaciones comerciales. Para el caso del MCPA (Figura 24.a), el complejo formado con la mica pilareada AlPil/10 presenta un 54,6 % menos de MCPA lixiviado comparado con la formulación de MCPA comercial (95 % de pureza), mientras que el complejo formado con el material funcionalizado con grupos tiol (Al-Si)Pil10/SH presenta un 19,0 % menos de MCPA lixiviado. En el caso del Paraquat (Figura 24.b), el

complejo formado con el material funcionalizado con grupos silanoles (Al-Si)Pil10 lixivia un 21,8 % menos de Paraquat que la formulación comercial (200 g/L de compuesto activo).

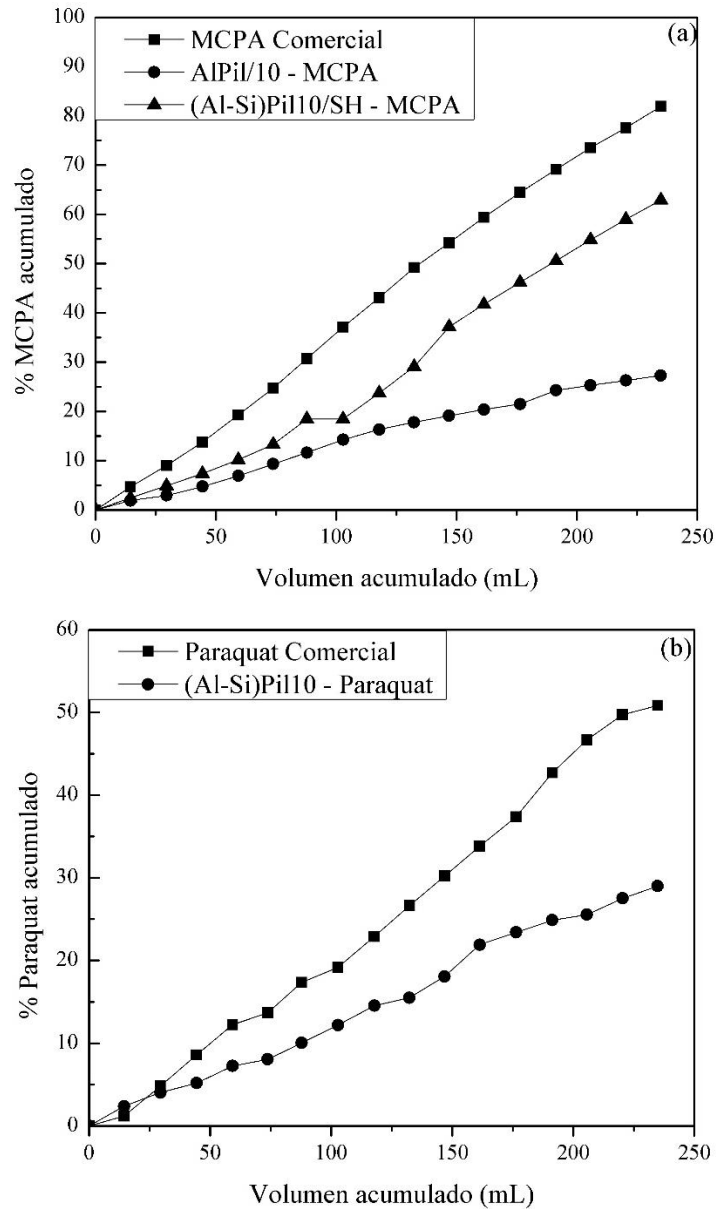


Figura 24. Curvas de elución o lixiviación para (a) MCPA y (b) Paraquat.

Finalmente, los resultados obtenidos indican que los materiales sintetizados para su aplicación en columnas de lixiviación de suelo disminuyen las concentraciones de MCPA y Paraquat en el medio evitando el arrastre y percolación a lo largo del perfil del suelo; demostrando su utilidad en la disminución de la movilidad de estos herbicidas.

4. CONCLUSIONES

La ruta de pilarización con previa expansión de la interlámina utilizando cationes octilamonio y la novedosa inclusión de una etapa de tratamiento hidrotérmal durante el envejecimiento con la solución intercalante, desarrollada en esta investigación, permitió la obtención exitosa de micas sintéticas de alta carga pilareadas usando diferentes densidades de pilares (3,3 – 19,3 mmol Al³⁺/g).

El estudio reveló que a medida que se aumenta la densidad del pilar, los cationes orgánicos son intercambiados parcialmente por los cationes de Keggin en el espacio interlaminar. Las micas pilareadas a densidades de pilares que compensan entre 4 y 12 veces la capacidad de cambio de la Na-2-Mica (3,3 – 10 mmol Al³⁺/g de mica) no muestran diferencias significativas en sus propiedades estructurales, sin embargo cuando se proporciona una densidad de pilar que supera en exceso la capacidad de cambio del material de partida (23 veces la CIC, 19,7 mmol Al³⁺/g de mica) algunas de las láminas pierden su estructura cristalina.

En cuanto a las propiedades texturales, las micas pilareadas obtenidas presentan un aumento del área superficial y microporosa específica (40 – 79 m²/g en área superficial y 12 -49 m²/g en microporosidad) conforme se aumenta la densidad de pilar debido a la reducción de la distancia interpilar lo que genera tamaños de poro más pequeños y un volumen total de poros mayor.

La funcionalización con grupos silanoles sobre las micas intercaladas, se realizó a través de la reacción de hidrólisis *in situ* que ocurre entre los grupos hidroxilos del catión de Keggin y los grupos silanoles del tetraetoxisilano (TEOS) permitiendo la obtención de un material con pilares mixtos Al₂O₃ – SiO₂ que contienen grupos silanoles en la superficie. El material Al – Si pilareado presenta un área superficial específica 100 veces mayor que la Na-2-Mica (274,125 m²/g).

La funcionalización con grupos tiol, se realizó a través de reacciones de grafting entre el compuesto 3-mercaptopropil trimetoxisilano. (MPTMS) que aporta el grupo funcional tiol y los grupos silanoles de la mica Al – Si pilareada, logrando aumentar la hidrofobicidad del material.

Las isotermas de adsorción de la mica pilareada con aluminio AlPil/10 reveló que existe mayor afinidad de adsorción por el herbicida aniónico MCPA, mientras que la mica funcionalizada con grupos silanoles (Al-Si)Pil10 por el herbicida catiónico Paraquat y la mica funcionalizada con grupos tiol (Al – Si)Pil10/SH por el MCPA. El análisis a través de los modelos de Sips y Dubinin Radushkevich y la estimación de sus parámetros permitieron determinar que la interacción entre el material y los herbicidas son principalmente de tipo hidrofóbicas.

Los resultados de las pruebas de lixiviación de los herbicidas MCPA y Paraquat sobre columnas de suelo muestran que existe una disminución en la cantidad de herbicida lixiviado en comparación con las formulaciones comerciales, cuando se utilizan las formulaciones soportadas en micas funcionalizadas. El material pilareado con el Keggin de Al (AlPil/10) presento el mejor comportamiento en la disminución de la cantidad de MCPA lixiviado (54, 6 % menos que la formulación comercial); y el material (Al-Si)Pil10 lixivió un 21,8 % menos de Paraquat que la formulación comercial.

RECOMENDACIONES

Con el fin de realizar un seguimiento más estricto a la cantidad de aluminio estabilizado en las micas pilareadas a diferentes densidades de pilares, es importante determinar la cantidad de aluminio incorporado en la etapa de intercalación (antes de la calcinación) y relacionar con los datos de análisis elemental CHN en esta misma etapa.

Realizar un estudio del efecto en las propiedades estructurales y texturales de la variación de la relación Si/Al en la funcionalización con grupos silanoles sobre micas intercaladas con el catión de Keggin de Al.

Determinar el comportamiento de las propiedades texturales del material funcionalizado con grupos tiol.

Determinar a través de cromatografía de gases acoplada a masas, la cantidad adsorbida y lixiviada de los herbicidas MCPA y Paraquat.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Akelah, "Novel utilizations of conventional agrochemicals by controlled release formulations," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 4, no. 2, pp. 83-98, 1996.
- [2] S. Yusoff, A. Kamari, and N. Aljafree, "A review of materials used as carrier agents in pesticide formulations," *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 13, no. 12, pp. 2977-2994, 2016.
- [3] R. Celis, M. C. Hermosín, M. J. Carrizosa, and J. Cornejo, "Inorganic and organic clays as carriers for controlled release of the herbicide hexazinone," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 50, no. 8, pp. 2324-2330, 2002.
- [4] M. Cruz-Guzmán, R. Celis, M. C. Hermosín, and J. Cornejo, "Adsorption of the herbicide simazine by montmorillonite modified with natural organic cations," *Environmental science & technology*, vol. 38, no. 1, pp. 180-186, 2004.
- [5] B. Gámiz, R. Celis, M. a. C. Hermosín, and J. Cornejo, "Organoclays as soil amendments to increase the efficacy and reduce the environmental impact of the herbicide fluometuron in agricultural soils," *Journal of agricultural and food chemistry*, vol. 58, no. 13, pp. 7893-7901, 2010.
- [6] M. C. Hermosin, M. J. Calderón, J. P. Aguer, and J. Cornejo, "Organoclays for controlled release of the herbicide fenuron," *Pest management science*, vol. 57, no. 9, pp. 803-809, 2001.
- [7] A. Nennemann, Y. Mishael, S. Nir, B. Rubin, T. Polubesova, F. Bergaya, H. Van Damme, and G. Lagaly, "Clay-based formulations of metolachlor with reduced leaching," *Applied Clay Science*, vol. 18, no. 5, pp. 265-275, 2001.
- [8] T. Undabeytia, S. Nir, and B. Rubin, "Organo-clay formulations of the hydrophobic herbicide norflurazon yield reduced leaching," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 48, no. 10, pp. 4767-4773, 2000.
- [9] Z. Qin, P. Yuan, J. Zhu, H. He, D. Liu, and S. Yang, "Influences of thermal pretreatment temperature and solvent on the organosilane modification of Al 13-intercalated/Al-pillared montmorillonite," *Applied Clay Science*, vol. 50, no. 4, pp. 546-553, 2010.
- [10] F. Figueras, "Pillared clays as catalysts," *Catalysis Reviews Science and Engineering*, vol. 30, no. 3, pp. 457-499, 1988.

- [11] L. A. Galeano, "Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn," Tesis de Doctorado, Universidad de Salamanca, 2011.
- [12] J. T. Klopogge, "Pillared clays: Preparation and characterization of clay minerals and aluminum-based pillaring agents," Doctoral Thesis, Faculteit Aardwetenschappen der Rijksuniversiteit Utrecht, 1992.
- [13] W. Jaynes and G. Vance, "BTEX sorption by organo-clays: cosorptive enhancement and equivalence of interlayer complexes," *Soil Science Society of America Journal*, vol. 60, no. 6, pp. 1742-1749, 1996.
- [14] M. Mortland, "Clay-organic complexes and interactions," *Advances in agronomy*, vol. 22, pp. 75-117, 1970.
- [15] R. Ravella, "Swelling mica-type clays of variable charge: synthesis, characterization and cation exchange properties," Doctoral Thesis, The Pennsylvania State University, United State 2006.
- [16] M. D. Alba, M. A. Castro, M. Naranjo, and E. Pavón, "Hydrothermal reactivity of Na-n-micas (n= 2, 3, 4)," *Chemistry of materials*, vol. 18, no. 12, pp. 2867-2872, 2006.
- [17] M. C. Pazos, "Estructura y actividad de solidos porosos: Efecto de surfactantes sobre la superficie de materiales basados en silicatos laminares" Tesis de Doctorado, Universidad Nacional de Colombia, 2010.
- [18] M. C. Pazos, M. A. Castro, A. Cota, F. J. Osuna, E. Pavón, and M. D. Alba, "New insights into surface-functionalized swelling high charged micas: Their adsorption performance for non-ionic organic pollutants," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 52, pp. 179-186, 2017.
- [19] S. Arrellano, T. Gallardo, and G. Osorio, "Obtención, caracterización y estudio de la estabilidad térmica de arcillas pilarizadas de aluminio," *Revista de la Sociedad Química de México*, vol. 44, no. 3, pp. 204-208, 2000.
- [20] A. Gil, L. M. Gandia, and M. A. Vicente, "Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays," *Catalysis Reviews*, vol. 42, no. 1-2, pp. 145-212, 2000.
- [21] J. Bottero, S. Partyka, and F. Fiessinger, "Differential calorimetric study of the polymer Al₁₃O₄(OH)₂₈(H₂O)₃₊₈ and an amorphous aluminium trihydroxide gel in aqueous solution," *Thermochimica Acta*, vol. 59, no. 2, pp. 221-229, 1982.

- [22] J. Bottero, D. Tchoubar, J. Cases, and F. Fiessinger, "Investigation of the hydrolysis of aqueous solutions of aluminum chloride. 2. Nature and structure by small-angle X-ray scattering," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 86, no. 18, pp. 3667-3673, 1982.
- [23] J. Y. Bottero, J. Cases, F. Fiessinger, and J. Poirier, "Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. 1. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 84, no. 22, pp. 2933-2939, 1980.
- [24] G. Johansson, "On the crystal structures of some basic aluminum salts," *Acta Chem. Scand*, vol. 14, no. 3, pp. 771-773, 1960.
- [25] A. C. Perdigón, F. González, C. Pesquera, D. Li, and C. Blanco, "Novel acidic solids from high charge Na-micas by mild hydrothermal treatment," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 133, no. 1, pp. 100-105, 2010.
- [26] L. Ruiz Bravo, "Estudio del crecimiento in - situ de nanoclusters de Mn intercalados en una mica sintética de alta carga (Na-2-Mica) " Tesis de Pregrado, Departamento de Química, Universidad de Nariño, Colombia 2015.
- [27] T. Yamaguchi, K. Kitajima, E. Sakai, and M. Daimon, "Properties of ZrO₂-pillared fluorine micas synthesized using poly (vinyl alcohol) as a template agent," *Nippon seramikusu kyokai gakujiutsu ronbunshi*, vol. 111, no. 8, pp. 567-571, 2003.
- [28] K. Shimizu, Y. Nakamuro, R. Yamanaka, T. Hatamachi, and T. Kodama, "Pillaring of high charge density synthetic micas (Na-4-mica and Na-3-mica) by intercalation of oxides nanoparticles," *Microporous and mesoporous materials*, vol. 95, no. 1, pp. 135-140, 2006.
- [29] G. Lagaly, "Pesticide-clay interactions and formulations," *Applied Clay Science*, vol. 18, no. 5, pp. 205-209, 2001.
- [30] M. Park, I. Shim, E. Jung, and J. Choy, "Modification of external surface of laponite by silane grafting," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 65, no. 2, pp. 499-501, 2004.
- [31] N. N. Herrera, J.-M. Letoffe, J.-L. Putaux, L. David, and E. Bourgeat-Lami, "Aqueous dispersions of silane-functionalized laponite clay platelets. A first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites," *Langmuir*, vol. 20, no. 5, pp. 1564-1571, 2004.
- [32] L. Zhu, S. Tian, J. Zhu, and Y. Shi, "Silylated pillared clay (SPILC): a novel bentonite-based inorgano-organocomposite sorbent synthesized by integration of pillaring and silylation," *Journal of colloid and interface science*, vol. 315, no. 1, pp. 191-199, 2007.

- [33] R. Zhu, T. Wang, F. Ge, W. Chen, and Z. You, "Intercalation of both CTMAB and Al 13 into montmorillonite," *Journal of colloid and interface science*, vol. 335, no. 1, pp. 77-83, 2009.
- [34] S. I. Wada and K. Wada, "Formation, composition and structure of hydroxy-aluminosilicate ions," *European Journal of Soil Science*, vol. 31, no. 3, pp. 457-467, 1980.
- [35] J. Sterte and J. Shabtai, "Cross-linked smectites. V. Synthesis and properties of hydroxy-silicoaluminum montmorillonites and fluorhectorites," *Clays and Clay Minerals*, vol. 35, no. 6, pp. 429-439, 1987.
- [36] Z. Gerstl, A. Nasser, and U. Mingelgrin, "Controlled release of pesticides into water from clay-polymer formulations," *Journal of agricultural and food chemistry*, vol. 46, no. 9, pp. 3803-3809, 1998.
- [37] J. Li, Y. Li, and H. Dong, "Controlled release of herbicide acetochlor from clay/carboxymethylcellulose gel formulations," *Journal of agricultural and food chemistry*, vol. 56, no. 4, pp. 1336-1342, 2008.
- [38] M. Brown and J. Luis, "Adsorción de picloram sobre minerales arcillosos," Tesis de Doctorado, Universidad de Buenos Aires, Argentina 2011.
- [39] L. R. Sartor and A. C. d. Azevedo, "Pillaring of clays and perspective of agronomic and environmental application and research," *Ciência Rural*, vol. 44, no. 9, pp. 1541-1548, 2014.
- [40] M. A. Peterson, S. A. McMaster, D. E. Riechers, J. Skelton, and P. W. Stahlman, "2, 4-D past, present, and future: a review," *Weed Technology*, vol. 30, no. 2, pp. 303-345, 2016.
- [41] J. Cárdenas, J. D. Doll, and C. Romero, "Clasificación de herbicidas," Manual ICA - CIAT, Bogotá, Colombia 1975.
- [42] F. Bruna, "Aplicación de hidrotalcitas como adsorbentes para la reducción de la contaminación por plaguicidas de aguas y suelos," Tesis de Doctorado, Universidad de Córdoba, España 2010.
- [43] L. Cardoso, R. Celis, J. Cornejo, and J. Valim, "Formulaciones de liberación lenta para la prevención de la contaminación de suelos y aguas por herbicidas ácidos," in *Tendencias Actuales de la Ciencia del Suelo* N. Bellinfante & A. Jordán ed. Sevilla, 2007.
- [44] C. C. Santiago, M. A. Fernández, and R. M. Torres Sánchez, "Adsorption and characterization of MCPA on DDTMA-and raw-montmorillonite: Surface sites

- involved," *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, vol. 51, no. 4, pp. 245-253, 2016.
- [45] C. Trigo, R. Celis, G. Facenda, and J. Cornejo, "Formulaciones basadas en organoarcilla para reducir el impacto producido por el uso de herbicidas en suelos de olivar," *Revista de Ciências Agrárias*, vol. 33, no. 1, pp. 299-306, 2010.
- [46] S. Ramos, "Síntesis y Caracterización de Sistemas de Liberación Lenta del Herbicida Ácido 4- cloro 2- metilfenoxiacético (MCPA) Usando Silicatos Laminares Sintéticos como Soportes," Tesis Pregrado, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Colombia 2017.
- [47] R. Lebrón, "Adsorción de paraquat con polímeros naturales," Tesis de Pregrado, Universidad de Catalunya, España 2007.
- [48] R. Grillo, A. Pereira, C. Nishisaka, R. De Lima, K. Oehlke, R. Greiner and L. Fraceto "Chitosan/tripolyphosphate nanoparticles loaded with paraquat herbicide: an environmentally safer alternative for weed control," *Journal of hazardous materials*, vol. 278, pp. 163-171, 2014.
- [49] Y. Han, S. Lee, J. Yang, H. S. Hwang, and I. Park, "Paraquat release control using intercalated montmorillonite compounds," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 71, no. 4, pp. 460-463, 2010.
- [50] H. Zhang, Y. Kim, and P. K. Dutta, "Controlled release of paraquat from surface-modified zeolite Y," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 88, no. 1-3, pp. 312-318, 2006.
- [51] I. Alemzadeh and M. Vossoughi, "Controlled release of paraquat from poly vinyl alcohol hydrogel," *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 41, no. 8, pp. 707-710, 2002.
- [52] C. Giles, T. MacEwan, S. Nakhwa, and D. Smith, "A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnoses of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids," *Journal of the Chemical Society*, vol. 4, pp. 3973-3993, 1960.
- [53] S. Loganathan, M. Tikmani, and A. K. Ghoshal, "Pore-expanded MCM-41 for CO₂ adsorption: experimental and isotherm modeling studies," *Chemical Engineering Journal*, vol. 280, pp. 9-17, 2015.
- [54] A. Dada, A. Olalekan, A. Olatunya, and O. Dada, "Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk," *IOSR Journal of Applied Chemistry*, vol. 3, no. 1, pp. 38-45, 2012.

- [55] M.D. Alba, M. A. Castro, M. M. Orta, E. Pavón, M. C. Pazos, and J. S. Valencia Rios, "Formation of organo-highly charged mica," *Langmuir*, vol. 27, no. 16, pp. 9711-9718, 2011.
- [56] F. Del Rey-Pérez-Caballero and G. Poncelet, "Preparation and characterization of microporous 18 Å Al-pillared structures from natural phlogopite micas," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 41, no. 1-3, pp. 169-181, 2000.
- [57] F. Kooli, "Porous clay heterostructures (PCHs) from Al 13-intercalated and Al 13-pillared montmorillonites: properties and heptane hydro-isomerization catalytic activity," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 184, pp. 184-192, 2014.
- [58] L. Tran, P. Wu, Y. Zhu, L. Yang, and N. Zhu, "Highly enhanced adsorption for the removal of Hg (II) from aqueous solution by Mercaptoethylamine/Mercaptopropyltrimethoxysilane functionalized vermiculites," *Journal of colloid and interface science*, vol. 445, pp. 348-356, 2015.
- [59] M. C. Pazos, A. Cota, F. J. Osuna, E. Pavón, and M. D. Alba, "Self-Assembling of Tetradecylammonium Chain on Swelling High Charge Micas (Na-Mica-3 and Na-Mica-2): Effect of Alkylammonium Concentration and Mica Layer Charge," *Langmuir*, vol. 31, no. 15, pp. 4394-4401, 2015.
- [60] M. Gregorkiewz and J. Rausell-Colom, "Characterization and properties of a new synthetic," *American Mineralogist*, vol. 72, pp. 515-527, 1987.
- [61] P. Laoot, K. Rangriwatananon, and A. Chaisena, "Synthesis of sodium-type fluorophlogopite mica from perlite and diatomite," *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 12, pp. 273-278, 2011.
- [62] D. R. Scheuing, *Fourier transform infrared spectroscopy in colloid and interface science*. ACS Publications, United State 1990.
- [63] S. Yariv, "IR spectroscopy and thermo-IR spectroscopy in the study of the fine structure of organo-clay complexes," *Organo-clay complexes and interactions*, vol. 345, p. 462, CRC Press, United State 2002.
- [64] W. Xie, Z. Gao, W.-P. Pan, D. Hunter, A. Singh, and R. Vaia, "Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite," *Chemistry of Materials*, vol. 13, no. 9, pp. 2979-2990, 2001.
- [65] Z. Chen, Z. Luan, J. Fan, Z. Zhang, X. Peng, and B. Fan, "Effect of thermal treatment on the formation and transformation of Keggin Al 13 and Al 30 species in hydrolytic polymeric aluminum solutions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 292, no. 2, pp. 110-118, 2007.

- [66] M. Timofeeva, S. T. Khankhasaeva, Y. A. Chesalov, S. Tsybulya, V. Panchenko, and E. T. Dashinamzhilova, "Synthesis of Fe, Al-pillared clays starting from the Al, Fe-polymeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 88, no. 1, pp. 127-134, 2009.
- [67] S. B. C. Pergher and R. Sprung, "Pillarization of a brazilian clay with aluminium polyhydroxocations: preparation, characterization and catalytic properties," *Química Nova*, vol. 28, no. 5, pp. 777-782, 2005.
- [68] J. Pires, M. B. de Carvalho, and A. Carvalho, "Aluminum-pillared clays: Decomposition of the intercalating species and textural properties," *Zeolites*, vol. 19, no. 2, pp. 107-113, 1997.
- [69] D. Vaughan and R. Lussier, "Proc. 5th Int. Conf. on Zeolite," by *LVC Ress*, p. 94, 1980.
- [70] I. Fatimah, N. Narsito, and K. Wijaya, "Effect of Aluminium Content in Aluminium Pillared Montmorillonite on Its Surface Acidity Properties," *Journal of Mathematical and Fundamental Sciences*, vol. 43, no. 2, pp. 123-138, 2011.
- [71] M. P. Gashti and S. Eslami, "Structural, optical and electromagnetic properties of aluminum–clay nanocomposites," *Superlattices and Microstructures*, vol. 51, no. 1, pp. 135-148, 2012.
- [72] A. Gil, S. Korili, and M. Vicente, "Recent advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalysts," *Catalysis Reviews*, vol. 50, no. 2, pp. 153-221, 2008.
- [73] H. Guo, X. Jing, L. Zhang, and J. Wang, "Preparation of inorganic–organic pillared montmorillonite using ultrasonic treatment," *Journal of materials science*, vol. 42, no. 16, pp. 6951-6955, 2007.
- [74] M. Kurian and S. Sugunan, "Characterisation of the acid–base properties of pillared montmorillonites," *Microporous and mesoporous materials*, vol. 83, no. 1, pp. 25-34, 2005.
- [75] I. Okoye and C. Obi, "Synthesis and Characterization of Al-Pillared Bentonite Clay Minerals," *Research Journal of Applied Sciences*, vol. 6, no. 7, pp. 447-450, 2011.
- [76] J. B. Condon, *Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory*. Elsevier, United State 2006.
- [77] I. K. Tonle, E. Ngameni, D. Njopwouo, C. Carteret, and A. Walcarius, "Functionalization of natural smectite-type clays by grafting with organosilanes:

physico-chemical characterization and application to mercury (II) uptake," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 5, no. 21, pp. 4951-4961, 2003.

- [78] H. Chen, J. Zhao, J. Wu, and G. Dai, "Isotherm, thermodynamic, kinetics and adsorption mechanism studies of methyl orange by surfactant modified silkworm exuviae," *Journal of hazardous materials*, vol. 192, no. 1, pp. 246-254, 2011.
- [79] M. S. Onyango, Y. Kojima, O. Aoyi, E. C. Bernardo, and H. Matsuda, "Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 279, no. 2, pp. 341-350, 2004.
- [80] C. R. Worthing and R. Hance, "The Pesticide manual. 9th Ed," *A World Compendium. The British Crop Protection Council. Surrey UK*, pp. 763-764, 1991.

PRODUCTOS DE DIVULGACIÓN CIENTÍFICA

EFFECTO DEL TIPO DE CATION INTERLAMINAR SOBRE LA CAPACIDAD DE PILARIZACIÓN DE LA MICA SINTÉTICA Na-2-Mica Y LA FORMACIÓN *in – situ* DE NANOCLUSTERS DE MnS

EFFECT OF INTERLAMINAR CATION TYPE ON THE PILLARING CAPACITY OF THE SYNTHETIC MICA Na-2-Mica AND THE *in – situ* FORMATION TO MnS NANOCLUSTERS

Resumen

En este trabajo se sintetizó la Na-2-mica por el método sol – gel y se estudió el efecto del intercambio catiónico con litio y hexadecilamonio, previo al proceso de pilarización con el polication de Keggin de Al, el estudio se realizó variando la densidad de pilares (10, 20 y 30 meq. Al^{3+} /g. de mica). El intercambio previo con cationes de hexadecilamonio garantizó la expansión de la interlámina; sin embargo el estudio reveló que después del tratamiento térmico en el proceso de pilarización, la interlámina no se mantiene expandida como lo hacen típicamente los minerales de arcilla pilareados, debido a la elevada carga laminar y a los sitios fuertemente ácidos de la mica. La mayoría de los materiales obtenidos formaron partículas de alúmina (Al_2O_3) en la interlámina, en donde el contenido de aluminio y el % CC aumentó al proporcionar la mayor densidad de pilar. Adicionalmente se estudió la formación de nanoclusters de MnS incorporados en los materiales resultantes de la pilarización, cuya incorporación se vio restringida respecto al contenido de Al, posiblemente porque la fase alúmina interlamina impidió el acceso del $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ y por ende el crecimiento de los nanoclusters, por lo que se depositaron sobre la superficie del sólido. Todos los materiales se caracterizaron principalmente por DRX, análisis elemental, estimación de la capacidad de intercambio catiónico CIC y porcentaje de carga compensada - % CC.

Palabras clave: Keggin, mica sintética pilarizada, Na-2-mica, nanoclusters de MnS.

Abstract

In this work the Na-2-mica was synthesized by the sol-gel method and the effect of the cation exchange with lithium and hexadecylammonium, prior to the pillaring process with the Al Keggin's polycation, was studied. The study was done by varying the density of pillars (10, 20 and 30 meq. Al^{3+} per gram of mica). The cation exchange with hexadecylammonium cations ensured the expansion of the interlayer; however, the study revealed that after the heat treatment in the pillaring process, the interlayer is not kept expanded, due to the high layer charge and the strongly acidic sites of mica. Most materials obtained formed particles of alumina (Al_2O_3) in the interlayer spacing, where the aluminum content and % CC increased as higher pillar density is provided. In addition, the formation of MnS nanoclusters in the pillared Al-2-mica was studied and the results indicated a limited growth of the nanoclusters respect to the Al content, due to amount interlayer alumina phase prevented

proper diffusion of $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ so they were deposited on the surface of the solid. All materials were mainly characterized by XRD, elemental analysis, analysis of the cation exchange capacity CEC and percentage of compensated charge -% CC.

Key words: Keggin, pillared mica, Na-2-mica, MnS nanoclusters.

1. Introducción

El método de pilarización es ampliamente utilizado para mejorar la estabilidad química y las propiedades texturales de los materiales tipo arcilla, puesto que logra aumentar el área superficial y proporcionar una porosidad uniforme. La pilarización de un material depende en gran medida de la estabilidad térmica del aluminosilicato, la capacidad de expansión y la carga laminar del sólido, la acidez intrínseca del material y la densidad de pilares definida como la relación de meq Al^{3+} por gramo de arcilla. La mayoría de estudios relacionados con la pilarización de arcillas se han realizado sobre materiales naturales, siendo muy escasos los reportes en silicatos sintéticos a pesar de sus ventajas sobre el control de propiedades desde la síntesis como la pureza y la carga del material. Entre los filosilicatos laminares sintéticos, las micas sintéticas de alta carga y de composición química $\text{Na}_n[\text{Si}_{8-n}\text{Al}_n]\text{Mg}_6\text{F}_8\text{O}_{20}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, presentan ventajas con respecto a los minerales de origen natural como por ejemplo la alta pureza, la elevada capacidad de expansión, capacidad de intercambio iónico y control de la carga laminar desde la síntesis [1]. Estos materiales que se nombran en forma abreviada como Na-n-mica (donde n representa la carga nominal por celda unidad), tienen una estructura laminar 2:1 trioctaédrica con alta carga, producida por las sustituciones isomórficas en la capa tetraédrica de Si^{4+} por Al^{3+} . El sodio es el tipo de catión interlaminar que se utiliza en la síntesis.

Los silicatos laminares Na-n-micas se han obtenido por diferentes métodos como por ejemplo el método hidrotérmico [2], el método de estado sólido [3] y el método por sol – gel [4]. El método sol – gel, consiste en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidos a través de dos reacciones químicas simultáneas que son la hidrólisis y condensación. Entre las ventajas más importantes del método sol – gel se destaca, la obtención de materiales con alta porosidad tanto amorfos como nanocristalinos y el buen control para la modificación química en función del tipo de precursor.

Diferentes tipos de estudios muestran el interés científico que existe en torno a revelar la naturaleza de la capacidad de pilarización en los silicatos laminares sintéticos. Yamaguchi y Col., [5] pilarizaron una mica sintética expansible de fórmula $\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ empleando un polihidroxidación de cloruro de zirconilo como agente pilarizante con el fin de aumentar el tamaño del poro. Las micas fueron previamente modificadas hidrotermicamente con un agente director de estructura (template) de polivinil alcohol PVA para expandirla obteniendo mayor área superficial y un espaciado basal de hasta aproximadamente 27 Å en comparación con el método convencional (pilarización con el policatión de Keggin) que logró una expansión hasta 21 Å.

La familia de las micas sintéticas de alta carga, Na-4-mica y Na-3-mica, también se han pilarizado con óxidos de hierro, expandiendo previamente la interlámina con la

intercalación de cationes de octilamonio para facilitar el reemplazo por cationes voluminosos formados por polihidroxidaciones de Fe^{3+} . La calcinación a 773 K y modificaciones del sol – gel de Fe^{3+} con tetraortosilicato dio lugar a la formación de pilares a base de Fe_2O_3 o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en las micas y el aumento de área superficial (57 a 130 m^2/g), al igual que incrementó la porosidad y estabilidad térmica. En particular se observó que la pilarización de la mica Na-4-mica con Fe_2O_3 o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ provocó un aumento significativo en la acidez del material. En cuanto a la estructura, este estudio indicó que las micas pilarizadas resultantes consisten en pilares fragmentados formando la estructura comúnmente conocida como "castillo de naipes" [6].

Hasta el momento no se ha reportado la pilarización de la Na-2-mica con el agente de intercalación Keggin $(\text{Al}_3)^{7+}$. Este material tiene una alta carga laminar y por lo tanto la etapa de intercambio con el polihidroxidación de Keggin estará condicionado por el tipo de catión interlaminar, lo cual afecta el grado de hidratación cuando se trata de cationes inorgánicos y el grado de expansión que puede modificarse cuando se intercambia con cationes alquilamonio.

El estudio de la síntesis de materiales funcionalizados a escala nanométrica utilizando arcillas como precursores de la matriz inorgánica, en donde se intercalan especies químicas dentro de la estructura laminar porosa, ha sido un tema de gran interés y desarrollo en las últimas décadas, debido a sus potenciales aplicaciones como catalizadores en fase heterogénea [7], dispositivos ópticos, opto-electrónicos, magnéticos y aplicaciones electroquímicas [8].

Los nanoclusters metálicos, son agregados polinucleares que contienen desde unos pocos hasta miles de átomos, y pueden cambiar su estructura alrededor de uno o más átomos metálicos. Los nanoclusters metálicos adoptan las propiedades intrínsecas del metal de partida, potencializando sus características. Es así como por ejemplo, los nanoclusters a base de manganeso muestran interesantes propiedades catalíticas [9] debido al potencial redox variable que puede presentar este metal [10].

La inmovilización de nanoclusters metálicos dentro de la estructura interlaminar de los filosilicatos laminares, permite controlar las propiedades del material funcionalizado, como por ejemplo el tamaño de los "clusters", las propiedades químicas que le confieren los metales específicos y la estabilidad química tanto de los compuestos intercalados como de la arcilla precursora [11].

La funcionalización con nanoclusters de MnS, depende en gran medida de la cantidad de manganeso intercambiado por el material, cuya fijación se relaciona con el pH, condiciones de humedad y de secado; en este sentido, algunos estudios muestran que el manganeso se adsorbe débilmente en minerales de arcilla y que su movilidad provoca a la vez baja estabilidad del material que se demuestra por el colapso de la interlámina después del tratamiento térmico a 200 °C [12,13]. En el caso de micas sintéticas de alta carga, el intercambio con cationes Mn^{2+} es reversible debido a que la estructura hidratada de la mica

presenta un espacio interlamilar abierto que se retiene durante la reacción de intercambio iónico, lo que provoca la lixiviación del metal [14].

Galeano y *Col.*, [15] comprobaron el crecimiento *in-situ* de nanoclusters metálicos de MnS dentro de las láminas de filosilicatos naturales, mediante el tratamiento con una corriente de sulfuro de hidrógeno en fase gaseosa y se evidenció la influencia de la temperatura en el crecimiento de los compuestos. También encontraron que con temperaturas superiores a 200 °C se presentaba un colapso parcial del material, por lo que se determinó que se requerían estudios más profundos para mejorar la estabilidad química de los nanoclusters intercalados, siendo la pilarización, una de las estrategias recomendadas para este fin.

En este trabajo se estudió el efecto del catión interlamilar (sodio, litio y hexadecilamonio) durante el intercambio con el policatión de Keggin y el efecto de la densidad de pilares variando la carga de Al³⁺ suministrados como cationes (Al₁₃)⁷⁺ entre 10, 20 y 30 meq. Al³⁺ por gramo de mica. Adicionalmente se estudió la formación *in-situ* de nanoclusters de MnS sobre los materiales modificados previamente con aluminio, evaluando la influencia que ejerce la densidad de pilares y la temperatura de sulfidización (50, 100 y 150 °C) en la formación de nanoclusters de MnS.

2. Metodología

Se sintetizó la Na-2-mica vía sol-gel (Na-MSG) como material precursor de los materiales que se sometieron a intercambio con cationes litio (Li-M) y hexadecilamonio (Cl6-M). Previamente se hicieron algunos experimentos utilizando una mica obtenida mediante método de estado sólido (Na-2-MES) sintetizada por el grupo Química de Estado Sólido FQM-212 de la Universidad de Sevilla (España), con el fin de determinar la influencia de la fase completamente hidratada obtenida por este método y la contribución de fases anhidras como producto del método de sol-gel.

2.1. Síntesis de Na-2-mica vía sol-gel (Na-MSG)

El material se sintetizó en base al procedimiento realizado por Paulus y *Col.*, [4] las cantidades de cada uno de los precursores se determinaron a partir de la estequiometría nominal de la mica (Na₂[Si₆Al₂]Mg₆O₂₀F₄). Se sintetizaron 8 lotes de 10 g. cada uno y se mezclaron. Previamente a esta etapa se verificó la homogeneidad de todos los lotes por DRX. Cada lote se preparó a partir de un gel monofásico disolviendo 12 mmol de Al(NO₃)₃·9H₂O (Carlo – Erba, pureza 99 %) y 12 mmol de Mg(NO₃)₂·6H₂O (Carlo – Erba, CAS 13446-18-9, pureza 99 %), cada uno por separado en la mínima cantidad (5 mL aproximadamente) de etanol absoluto (Mallinckrodt, pureza 99.9 % p/v). Posteriormente, se adicionó 12.6 mmol del precursor de silicio M₃S (Metiltrietoxisilano – Acros Organics, pureza 95 %). La mezcla se agitó constantemente por tres horas a 20 °C. La preparación del gel se realizó bajo condiciones de reflujo manteniendo un control de la temperatura a 60 °C por tres días. El gel, se secó en estufa a 100 °C y se molió en un mortero de ágata hasta conseguir un polvo fino. Con el fin de eliminar los nitratos remanentes, cada uno de los sólidos se calcinó a 475 °C en atmósfera oxidante por 18 horas. Al polvo resultante se le adicionaron 10 g. (238 mmol)

de NaF (Baker Analyzed, pureza 99 %), correspondiente a una cantidad en exceso con respecto al sodio aproximado del 100 % y se mezcló vigorosamente en un mortero de ágata.

El material se calcinó a 900 °C en un crisol de platino con tapa por 18 horas con una rampa de 10 °C/min. Finalmente se molió, se lavó en agua desionizada y se secó a temperatura ambiente. Con el fin de eliminar el exceso de fluoruros, se realizó una etapa adicional donde se lavó el material obtenido con una solución de ácido bórico al 4.0 % p/v, agitando constantemente por una hora. Después se dejó el material por tres días, en una solución de cloruro de sodio al 24.0 % p/v (10 veces la CIC teórica de la mica) para compensar el sodio interlaminar que pudo haberse lixiviado durante la eliminación de los fluoruros remanentes.

Los cloruros remanentes se eliminaron lavando la mica en membrana de diálisis hasta obtener una conductividad cercana al agua inicial de lavado.

2.2. Síntesis de Li-2-mica (Li-M)

Se realizó el intercambio catiónico entre el Na⁺ por el Li⁺ en base al procedimiento realizado por Pavón y Col., [16] en donde la Na-MSG se sometió a intercambio con una solución de LiCl 0,2 N (Merck, pureza 98 %) en una cantidad en exceso igual a 10 veces la CIC teórica a la mica (247 meq/100 g de mica); la mezcla se agitó por 8 horas a 20 °C repitiendo el procedimiento 3 veces. La Li-M obtenida se lavó con agua destilada en agitación por 6 horas, repitiendo 3 veces el proceso. Finalmente se dejó secar a 60 °C. Los cloruros remanentes se eliminaron lavando la mica en membrana de diálisis hasta obtener una conductividad cercana al agua inicial de lavado.

2.3. Síntesis de organomica C16-2-mica (C16-M)

La preparación de la órgano - mica, se realizó en base al procedimiento reportado por Alba y Col., [17]. Se disolvió 5.4 mmol n-hexadecilamina (Alfa - Aesar, pureza 90 %) satisfaciendo 2 veces la CIC teórica de la mica de partida (247 meq/100 g mica) en 50 mL de HCl 0.1 M (Panreac, pureza 36.5 %) agitando constantemente la disolución de HCl antes de usarla. La mezcla anterior se agitó a 80 °C durante 3 horas controlando la temperatura en baño maría. Posteriormente, se adicionó 1 g. de mica y se agitó a 80 °C por 3 horas. Seguidamente se lavó con 50 mL. de agua caliente a 50 °C y se agitó por 30 minutos más. Se centrifugó a 15000 r.p.m. a 6 °C durante 30 minutos y se desechó el sobrenadante. Se mezcló el sólido centrifugado con 50 mL. aproximadamente de una mezcla agua: etanol (1:1 v/v) a 50 °C, durante toda la noche con el fin de eliminar cualquier exceso de catión orgánico, al final del proceso, se centrifugó a 15000 r.p.m. por 30 min. y secó a temperatura ambiente.

2.4. Preparación de la solución intercalante

Se preparó mediante un método estándar publicado previamente por Galeano y Col., [15]. Se fijó una cantidad de aluminio expresada como meq. de aluminio por gramo de material, en este caso, se usaron tres valores para evaluar el efecto de la densidad de pilares correspondiente a 10, 20 y 30 meq. de Al³⁺/g. de mica. Se realizó un proceso de hidrólisis, que

consistió en adicionar lentamente (1 gota / 5 s aproximadamente) una solución de NaOH 0.2 M (Panreac, pureza 99 %) sobre una solución de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.2 M (Sigma – Aldrich, pureza 99 %), agitando constantemente hasta obtener una relación de hidrólisis ($\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$) de 2.4 en todos los casos. Al finalizar la adición se dejó en calentamiento a 70 °C por 2 horas.

2.5. Proceso de Pilarización

Se adicionó lentamente y gota a gota la solución intercalante sobre una suspensión al 2,0 % p/v de mica (Na-2-mica-ss, Li-2-mica o Cl6-2-mica) en agua destilada en agitación constante por 2 horas a temperatura ambiente. Una vez terminada la adición se dejó en agitación por 12 horas más. Transcurrido el tiempo se dejó en reposo hasta que el sólido se depositó en el fondo, seguidamente se eliminó el sobrenadante. El sólido obtenido se lavó con agua destilada, centrifugando hasta que la conductividad del sobrenadante fue cercano a la conductividad del agua. El material resultante se calcinó a 500 °C por dos horas en aire.

2.6 Homoionización con Mn^{2+}

Se realizó en base al procedimiento realizado por Pavón y Col., [16]. A 1 g. de cada Al_2O_3 -mica se le adicionó 10 mL. de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 2.47 N (Sigma – Aldrich, 99.5 %). Para asegurar el máximo nivel de intercambio con Mn^{2+} posible, se agitó constantemente durante 8 horas a temperatura ambiente. Una vez finalizada la agitación se dejó reposar la suspensión y se retiró el sobrenadante. Se repitió el ciclo descrito 3 veces más. Al final se lavaron los sólidos 3 veces con agua destilada en agitación por 6 horas cada vez y se centrifugó hasta que la conductividad del sobrenadante fue cercano a la conductividad del agua de lavado. Se dejó secar a 60 °C.

2.7 Sulfidización con H_2S generado in - situ.

Para el proceso de sulfidización, se empleó un horno tubular provisto con control electrónico de temperatura; los materiales previamente homoionizados con Mn se sometieron a un tratamiento con flujo de sulfuro de hidrógeno generado in - situ, tras una adición lenta y gota a gota, bajo agitación continua de un exceso de HCl (Panreac, pureza 36.5 %) concentrado sobre una solución saturada de Na_2S . El tratamiento se realizó durante 8 horas continuas.

Debido a la necesidad de utilizar un exceso de S^{2-} (ion sulfuro) constante para asegurar la formación de los agregados polinucleares de sulfuro del metal (MnS), se fijó un flujo constante de H_2S con una relación $\text{S}^{2-}/\text{Mn}^{2+} = 50$, establecida a partir de la información del trabajo previos donde se evaluaron diferentes relaciones Mn/S con valores de 5, 50 y 500 [18] y se pudo comprobar que la relación Mn/S = 50 permitía la formación de agregados polinucleares (verificado por la expansión de la interlámina) y al mismo tiempo, permitía conservar la estructura laminar puesto que el ataque ácido al que se sometió no fue tan prolongado. En consecuencia y con el fin de satisfacer la relación Mn/S = 50, se determinó la cantidad de manganeso presente en el material (%p/p) mediante espectrofotometría de absorción atómica. A partir de esta información y de acuerdo al procedimiento desarrollado

por Iacomiy *Col.*, [19], se determinaron las mmoles de H₂S necesarias (mmol H₂S = 50 mmol Mn) teniendo en cuenta que tras ensayos experimentales se determinó que la reacción para la generación in – situ del ácido tiene un rendimiento del 60.3 %. Se evaluaron diferentes temperaturas para el tratamiento químico con H₂S (50, 100 y 150 °C), bajo atmósfera de nitrógeno, posteriormente se sometieron a un tratamiento térmico final a 200 °C en atmósfera de nitrógeno por 2 horas.

2.6. Caracterización

Los sólidos obtenidos se caracterizaron mediante análisis de difracción de rayos X en un difractómetro marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci operando a 40kV.y 30 mA., con una rendija divergente de 0.6 mm., empleando como fuente la radiación CuK α 1, con un filtro de níquel y un tiempo de muestreo de 0.4 segundos.

La Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) de las muestras se determinó por el método de saturación previa con acetato de amonio [20], en donde se pesaron 0,5 g. de muestra suspendiéndolos en agua destilada al 2 % ajustando el pH a 7.0 aproximadamente agitando toda la noche. Después, la muestra se suspendió en 75 mL. de CH₃COONH₄ (Panreac, pureza 97 %) 2.0 M agitando por 8 horas, tiempo después del cual se centrifugó y se realizaron 2 ciclos más adicionando 50 mL de CH₃COONH₄ 2.0 M en cada uno. El exceso de iones amonio se eliminó mediante una suspensión al 2 % en agua destilada y agitación durante toda la noche. Al final del proceso se centrifugó, desechando el sobrenadante y se secó la muestra a 60 °C. Por último, se valoró el contenido de amonio retenido por micro - Kjeldahl. Esta técnica se empleó para determinar el porcentaje de carga compensada (% CC) de cada sólido después de la modificación asociando tal compensación a la formación de los nanoclusters.

Se determinó el porcentaje de óxido de aluminio mediante técnica de absorción atómica; para este fin los materiales se sometieron a un protocolo de digestión ácida HF/HNO₃ [21], en donde se pesaron 0.010 g. de muestra en un frasco plástico, se adicionaron 4.0 mL de HF (Panreac, pureza 40 % p/v) con una pipeta plástica y 1 mL. de HNO₃ (J.T. Baker, pureza 63 % p/v), se dejó reaccionar por una noche agitando fuertemente en la mañana. Después se calentó en baño maría por 30 minutos (T_{aproximada}= 60 °C), dejando enfriar el frasco parcialmente tapado, seguidamente se adicionó 50 mL.de H₃BO₃ (Carlo Erba, pureza 99.5 %) al 4 %, agitando y dejando reposar por una hora. Al final se añadieron 45 mL. de agua destilada agitando vigorosamente. Las muestras se midieron en el espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 2380 de la Universidad de Nariño.

3. Resultados y Discusión

3.1 Síntesis de las Na-2-mica, Li-2-mica y Cl6-2-mica.

La figura 1 muestra la señal d_{001} de los patrones de difracción de rayos X (DRX) de los materiales precursores que se emplearon en el proceso de pilarización. La Na-MES sintetizada por el método de estado sólido (Fig.1a), Na-MSG por el método sol – gel (Fig.1b),

la Li-M preparada por intercambio catiónico con Li^+ (Fig.1c) y la Cl6-M preparada por intercambio catiónico con cationes de hexaldecilamonio (Fig.1d). El espaciado basal es similar, aproximadamente 12 Å. excepto en la organomica donde se observa un gran espaciado de 45.35 Å. (Tabla 1).

Las micas sintéticas obtenidas, exhiben señales de DRX correspondientes a la fase cristalina de la mica fluoroflogopita de sodio hidratada. En particular se destaca la señal d_{001} para cada uno de los materiales obtenidos: $d_{001}=12.33$ Å. (Fig. 1a), $d_{001}=12.10$ Å. (Fig. 1b) y $d_{001}=12.08$ Å. (Fig. 1c). Este espaciado basal depende del tipo de catión interlaminar y la cantidad de moléculas de agua de hidratación. La reflexión de aproximadamente 12 Å. está asociada a cationes de compensación de carga rodeados por una monocapa de agua en la interlámina [17]. La comparación entre los métodos de estado sólido y sol – gel, muestra que en la Na-MSG se obtiene también la fase anhidra de la Na-2-mica $d_{001}=9.89$ Å., y otras fases acompañantes minoritarias: forsterita (Mg_2SiO_4 JCPDS No. 34-0189), aluminosilicato sódico ($\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{17}$ JCPDS No. 49-0004) y cristobalita (SiO_2 , JCPDS No. 29-0085).

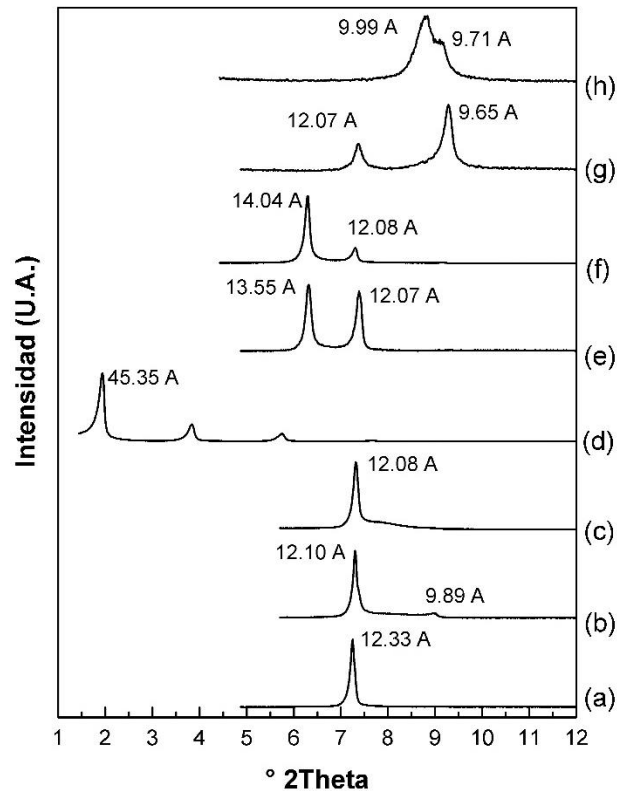


Figura.1. Difracción de rayos-X de (a) Na-MES, (b) Na-MSG, (c) Li-M, (d) Cl6-M, (e) Al_{13} -(20)MES (sin calcinar), (f) $\text{Al}_{13}\text{Li}(20)$ (sin calcinar), (g) Al_{13} -(20)500MES y (h) Al_{13} -Li(20)500.

La Na-2-mica presentó una capacidad de intercambio catiónico (CIC) teórica de 248 meq. / 100 g. de mica [22], así la determinación experimental de la CIC permite realizar un seguimiento a la cantidad de cationes residuales disponibles para el proceso de intercambio.

La CIC experimental para las Na-MES y Na-MSG fueron respectivamente 238 y 270 meq. / 100 g. de mica. El exceso de cationes en la Na-MSG está relacionada con la última etapa de la síntesis por vía sol-gel en la cual se excede la cantidad estequiométrica de NaCl (Tabla 1).

3.2 Modificación de la Na-2-mica con $(Al_{13})^{7+}$.

La Na-MES fue modificada con una solución oligomérica en donde se encuentra el catión de Keggin $(Al_{13})^{7+}$ con una densidad de pilar de 20 meq. de Al^{3+} suministrados como $(Al_{13})^{7+}$ por gramo de mica. La intercalación con la solución intercalante directamente sobre la mica (Fig. 1e), produjo que una fracción del material consiguiera expandirse hasta $d_{001} = 13.55 \text{ \AA}$. cuyo espaciado basal está asociado a la intercalación parcial de monómeros de aluminio hidratados [16]. Otra fracción del material conservó el $d_{001} = 12.07 \text{ \AA}$. que está relacionado con la señal característica del material de partida. Pinnavaia y Col., [23] observaron que existe una relación inversamente proporcional entre la cantidad de aluminio intercalado y la carga laminar y los sitios ácidos del material a modificar, favoreciendo la hidrólisis del catión de Keggin desde su forma oligomérica hasta la obtención de monómeros o dímeros de aluminio. La pequeña expansión lograda tras el proceso de intercalación, sugiere una hidrólisis parcial del polihidroxidación, influenciada por los sitios ácidos de la mica [22] y la elevada carga laminar que a la vez pudo contribuir al impedimento estérico sufrido por el Keggin para ingresar a la zona interlaminar de la mica.

Debido a que la modificación con el catión de Keggin directamente sobre la mica no rindió los resultados esperados, se evaluó la influencia de la expansibilidad del material de partida que en gran medida depende de la naturaleza del catión interlaminar y su grado de hidratación, así el radio iónico del catión inorgánico es inversamente proporcional al número de moléculas de agua que puede tener en su esfera de hidratación [16]. Siendo así, se esperaba que el intercambio de Na^+ con Li^+ aumentara el espaciado interlaminar de la mica debido a que posee un radio iónico menor que el sodio ($r_{Na^+} = 95 \text{ pm.}$; $r_{Li^+} = 90 \text{ pm.}$) y aumentara en consecuencia el radio de hidratación. Este intercambio se realizó sobre la Na-MSG, obteniendo la Li-M (Fig. 1c) que presentó una mayor homogeneidad en el grado de hidratación que se puso en evidencia con la ausencia de la señal asociada a la fracción anhidra del material de partida (Na-MSG) y la mayor contribución de la fase hidratada ($d_{001} = 12.08 \text{ \AA}$). La intercalación con la solución que contiene el Keggin sobre la Li-M (Fig. 1f) condujo a un leve aumento en la expansión pasando de $d_{001} = 12.08 \text{ \AA}$. hasta $d_{001} = 14.04 \text{ \AA}$ vs. $d_{001} = 13.55 \text{ \AA}$. conseguida con la intercalación sobre la Na-MES directamente (Fig. 1e). A pesar de la ventaja conseguida frente a la estrategia de homoinización previa con litio, la expansión no satisface el requerimiento para ser considerado como un material intercalado con el catión de Keggin en la región interlaminar como en las esmectitas pilarizadas que alcanzan un $d_{001} \approx 18 \text{ \AA}$. [24], obteniendo así una aluminio – mica hidratada [16].

En ambos casos el tratamiento térmico del material intercalado (Al_{13} -(20)500MES y Al_{13} -Li(20)500 respectivamente; Fig. 1g y h) en atmosfera oxidante a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, condujo a la formación de fases colapsadas, $d_{001} = 9.65 \text{ \AA}$. (Fig. 1g) y $d_{001} = 9.71 \text{ \AA}$. (Fig. 1h) producidas por la deshidratación total del Al^{3+} hidratado en la etapa anterior (Fig. 2a). Debido al tratamiento térmico es posible que el Al^{3+} tenga el radio iónico apropiado para ubicarse en los agujeros

ditrigonales de la capa tetraédrica de la mica (Fig. 2b). Por otra parte, la $Al_{13}-(20)500MES$ (Fig. 1g) se produjo una deshidratación parcial, reteniendo una fracción de mica monohidratada y otra fracción de Al_2O_3 - mica como capa de alúmina ($d_{001} = 9.99 \text{ \AA}$) y no como pilar que es lo que esperaba.

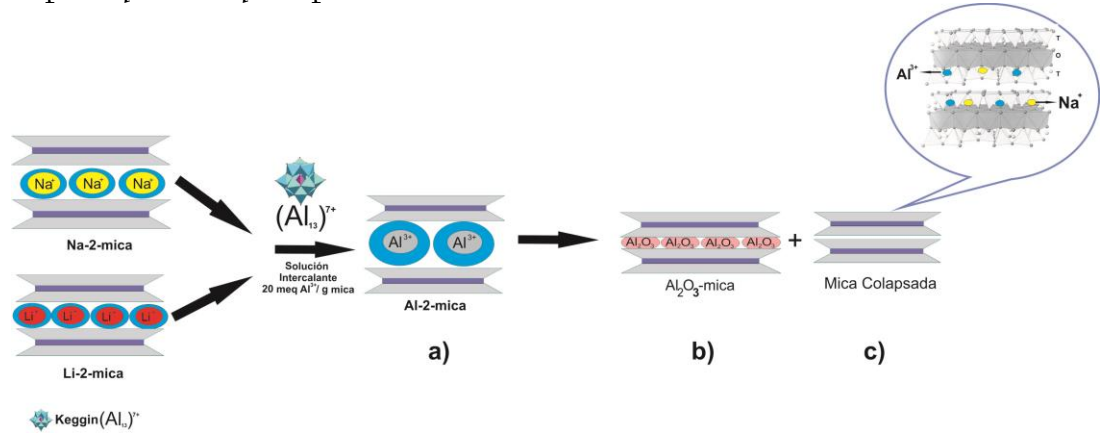


Figura.2. Resumen gráfico de la modificación de una mica sintética de alta carga con el catión de Keggin (Al_{13})⁷⁺.

El seguimiento a la cantidad de Al (% p/p de Al_2O_3 - óxido más estable) presente en los materiales modificados tras la calcinación $Al_{13}-(20)MES500$ y $Al_{13}-Li(20)500$ (Tabla 1), proporcionó evidencias que apoyaron la estrategia de previa homoionización con litio, reportando un mayor contenido de Al en comparación a la $Al_{13}-(20)MES500$ y un porcentaje de compensación de carga laminar (%CC) similar a la $Al_{13}-(20)MES500$ provocado por el enlace covalente Al - O - Al entre el aluminio que proviene de la fase alúmina interlaminar y el aluminio de la capa tetraédrica. A partir de estos resultados, se usó la Li-M como material de partida para los siguientes estudios.

Tabla 1. Capacidad de intercambio catiónico, carga compensada y contenidos de Al y Mn en los materiales obtenidos.

Muestra	CIC ^{a,b} (meq./100 g.)	CC ^c (%)	Al ₂ O ₃ ^{a,d} (% p/p)	Mn ^{a,d} (% p/p)
Na-MES	238	-	14.2	-
Na-MSG	270	-	17.4	-
Li-M	-	-	12.9	-
Al ₁₃ -(20)MES500	110	54	19.4	-
Al ₁₃ -Li(20)500	128	52	71.4	-
Al ₁₃ -Li(10)500-70	146	46	59.9	-
Al ₁₃ -Li(20)500-70	121	55	66.7	-
Al ₁₃ -Li(30)500-70	131	51	31.9	-
C16-M	186	31	7.6	-
Al ₁₃ -(10)500C16	252	7	10.2	-
Al ₁₃ -(20)500C16	249	8	45.8	-
Al ₁₃ -(30)500C16	243	10	50.6	-
MnAl ₁₃ -Li(10)	-	-	-	16.2
MnAl ₁₃ -Li(20)	-	-	-	13.5
MnAl ₁₃ -Li(30)	-	-	-	11.2
MnS(100)Al ₁₃ -Li(10)	161	40	33.2	15.7
MnS(100)Al ₁₃ -Li(20)	148	45	31.7	13.4
MnS(100)Al ₁₃ -Li(30)	47	82	34.2	11.1
MnS(100)Al ₁₃ -Li(20)	142	47	31.9	13.3
MnS(100)Al ₁₃ -Li(30)	151	44	31.5	13.4
MnS(50)Al ₁₃ -Li(20)				
MnS(150)Al ₁₃ -Li(20)				

^aMedidas en base seca.

^bCIC: Capacidad de intercambio catiónico.

^c CC: Porcentaje de carga compensada definida por: $CC(\%) = \frac{CEC_0 - CEC_x}{CEC_0} * 100$; CIC₀: CIC material de partida, CIC_x: CEC material x después de la modificación.

^d Valor estimado por espectroscopía de adsorción atómica (EAA).

3.3 Modificación de la Li-M a diferentes densidades de pilares de (Al₁₃)⁷⁺ (10, 20 y 30 meq Al³⁺/g de mica).

Uno de los factores importantes a considerar para pilarizar un material es la cantidad de aluminio incorporado, teniendo en cuenta la cantidad de Al³⁺ suministrados como (Al₁₃)⁷⁺ que se desea proveer por gramo de mica. Otro factor determinante, es la influencia de la temperatura en la etapa de intercalación, ya que se espera que la energía térmica proveniente del calentamiento junto con la mecánica proveniente de la agitación ayuden a vencer la barrera energética que supone la elevada carga laminar del material impidiendo la efectiva intercalación de oligómeros de gran tamaño como lo es el catión de Keggin (Al₁₃)⁷⁺. Así se evaluó conjuntamente el efecto de la temperatura de intercalación a 70 °C y la variación en

la densidad de pilares. Los Difractogramas de los materiales a 10, 20 y 30 meq. en la etapa de intercalación (Fig. 3b, c y d), mostraron una tendencia favorable en cuanto a la fracción de material intercambiado a medida que aumenta la densidad de pilares, siendo el sólido $\text{Al}_{13}\text{-Li}(30)70$ (Fig. 3d) el que presentó una única reflexión con un $d_{001} = 13,45 \text{ \AA}$. relacionado como en el caso anterior, con aluminio – mica hidratada. Los sólidos calcinados, presentaron señales de colapso (Fig. 3e y f) y formación de Al_2O_3 -mica $d_{001} = 10,06 \text{ \AA}$. (Fig. 3g). Como se esperaba, la mayor cantidad de Al presente en los materiales calcinados y mayor %CC, corresponde a la $\text{Al}_{13}\text{-Li}(30)500\text{-}70$ (Tabla 1).

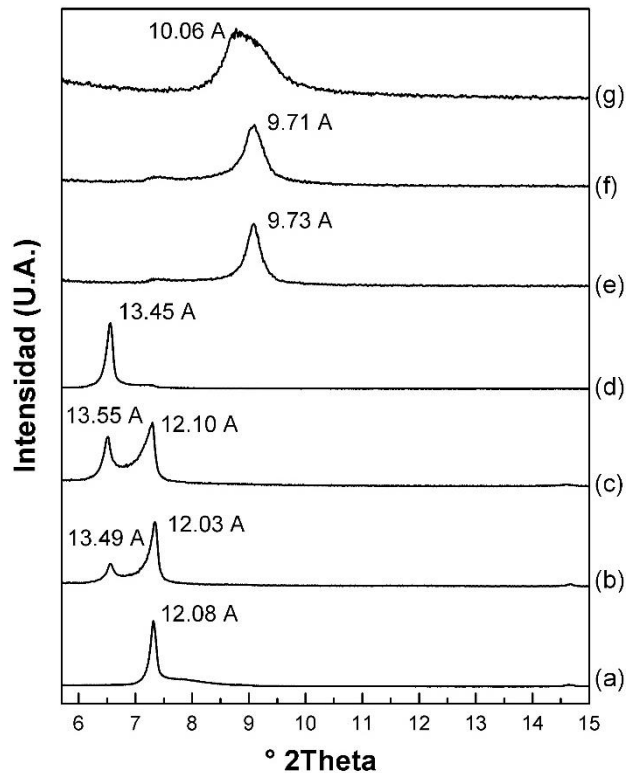


Figura.3. DRX de (a) Li-M, (b) $\text{Al}_{13}\text{-Li}(10)\text{-}70$ (sin calcinar), (c) $\text{Al}_{13}\text{-Li}(20)\text{-}70$ (sin calcinar), (d) $\text{Al}_{13}\text{-Li}(30)\text{-}70$ (sin calcinar), (e) $\text{Al}_{13}\text{-Li}(10)500$, (f) $\text{Al}_{13}\text{-Li}(20)500\text{-}70$, (g) $\text{Al}_{13}\text{-Li}(30)500\text{-}70$.

3.4 Estudio de la pilarización de la Na-MSG previamente organofilizada (C16-M) a diferentes densidades de pilares de $(\text{Al}_{13})^{7+}$ (10, 20 y 30 meq. Al^{3+}/g de mica).

Debido a la elevada densidad de carga que existe entre las láminas de la mica y a que esta característica afecta directamente la expansión del material y la intercalación de oligómeros que se pretenden alojar en el espacio interlamilar, se ideó una estrategia alternativa para incrementar la expansión de la Na-2-mica, en aras de posteriormente, intercalar el oligocación de Keggin. Esta estrategia consistió en expandir previamente la mica usando cationes hexadecilamonio como surfactante. El intercambio catiónico entre los iones Na^+ y hexadecilamonio (Fig. 4b) provocó un incremento en el espaciado basal desplazando la señal 001 hasta ángulos bajos, con un $d_{001} = 45.35 \text{ \AA}$. La mica organofilizada presentó una serie única y bien ordenada de reflexiones (tres reflexiones en total) que sugiere una distribución

homogénea de carga entre las láminas [17]. El proceso de intercambio con el catión de Keggin no provocó cambios significativos en la expansión y el conjunto de armónicos de la organomica (Fig. 4c, d y e) de forma independiente a la densidad de pilares que se estuviera proporcionando; esta ausencia de cambio en el d_{001} puede sugerir que los oligocaciones (polares) no fueron capaces de desplazar o al menos no significativamente, las cadenas externas apolares del hexadecilamonio. Es posible que en la etapa de intercalación se genere repulsión entre los cationes con carácter polar y las cadenas alquílicas que tienen un carácter apolar, impidiendo la efectiva intercalación de los mismos.

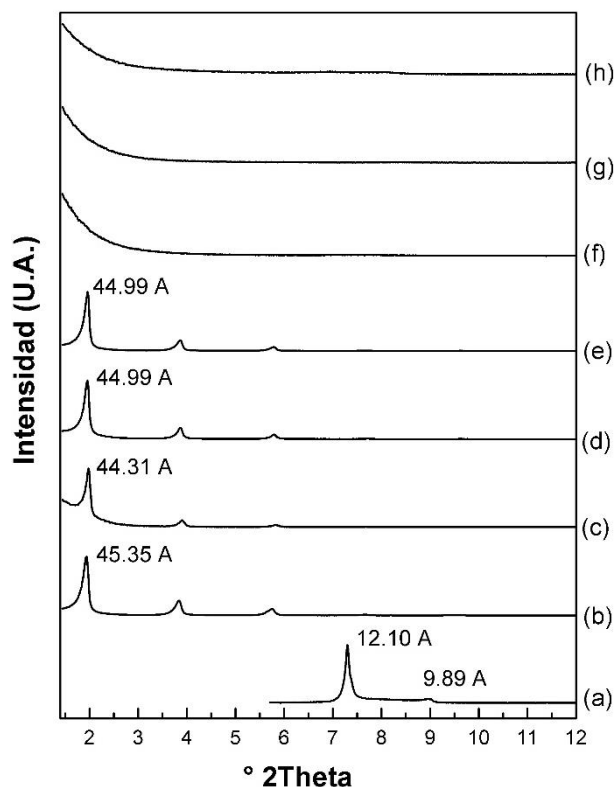


Figura.4. DRX de (a) Na-MSG, (b) C16-M, (c) Al₁₃-(10)C16 (sin calcinar), (d) Al₁₃-(20)C16 (sin calcinar), (e) Al₁₃-(30)C16 (sin calcinar), (f) Al₁₃-(10)500C16, (g) Al₁₃-(20)500C16, (h) Al₁₃-(30)500C16.

Tras la calcinación de estos materiales a 500 °C en atmosfera oxidante (Fig. 4f, g y h), se observó una pérdida total del conjunto de señales 00l tanto de las reflexiones asociadas a la expansión por la cadena carbonada (C16), como sus armónicos. Lo anterior debido a que a 500 °C y en atmósfera oxidante las cadenas carbonadas que mantenían la expansión, se oxidaron, produciendo la pérdida de la estructura cristalina del material, es decir la delaminación de la mica. La estructura resultante más probable es la conocida como “casa de naipes” (Fig. 5c), propia de filosilicatos del tipo 2:1 delaminados [25] con partículas de Al₂O₃ como producto del proceso de pilarización.

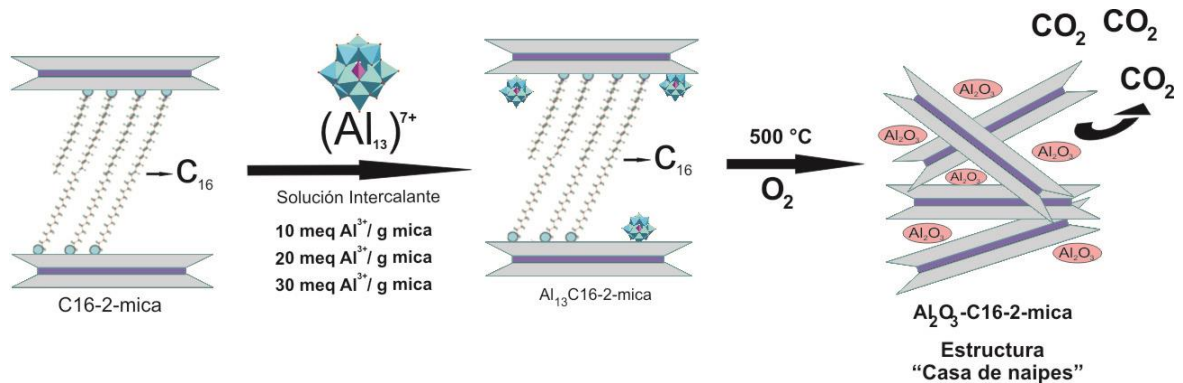


Figura.5. Resumen gráfico del estudio de la pilarización de una mica de alta carga previamente organofilizada con cationes hexadecilamonio.

La CIC de los materiales posteriormente modificados con aluminio a diferentes densidades de pilares 10, 20 y 30 meq. Al^{3+} /g. de mica, tuvieron valores que superan la CIC del C16-M que fue el material de partida (Tabla 1). Este comportamiento se relaciona con la pérdida de la estructura laminar del material tras el tratamiento térmico a 500 °C. Existe una pequeña tendencia entre los valores de CIC de los materiales resultantes, que puede estar asociada de manera inversa a la cantidad de Al_2O_3 y que fue adicionado en la solución intercalante, siendo el material que presentó la menor CIC el que mayor contenido de Al_2O_3 logró estabilizar (Tabla 1).

3.5 Formación *in situ* de nanoclusters de MnS en las Al_2O_3 -micas.

Después de la modificación de las micas con el catión de Keggin, se estudió la formación de nanoclusters de MnS sobre los materiales modificados, teniendo en cuenta en primer lugar el efecto de la densidad del pilar (10, 20 y 30 meq. Al^{3+} / g. de mica) y en segundo la temperatura de sulfidización (50, 100 y 150 °C). Todas las muestras se sometieron a tratamiento térmico final a 200 °C en atmósfera inerte (N_2).

La formación y crecimiento de nanoclusters de MnS en la interlámina del conjunto de Al_{13} -micas calcinadas requiere el previo intercambio de cationes interlaminares residuales por iones Mn^{2+} . Las $MnAl_{13}$ -Li(10) y $MnAl_{13}$ -Li(20) presentan una expansión parcial del espacio interlaminar con respecto al material de partida (Fig. 7 a y b) de aproximadamente 13.58 Å.; esta señal se ha relacionado con la presencia de cationes Mn^{2+} con una doble capa de hidratación que presentan además diferentes arreglos y que coexisten en el espacio interlaminar de las micas [14]. Al confrontar el % Al_2O_3 del material de partida vs. % Mn de las muestras Mn-homoionizadas (tabla 1) se evidencia que en cuanto mayor es el contenido de Al, la cantidad de Mn intercambiada es menor; así la $MnAl_{13}$ -Li(30) (que procede de la muestra con mayor contenido de Al) presenta el menor porcentaje de Mn intercambiado, adicionalmente el análisis por DRX muestra que es el único material del conjunto analizado, que no expande su interlámina con respecto al material de partida. Lo anterior sugiere que los materiales $MnAl_{13}$ -Li(10) y $MnAl_{13}$ -Li(20) el ion Mn^{2+} se ha intercambiado en la interlámina y en la $MnAl_{13}$ -Li(30) es probable que se haya adsorbido en su superficie.

El tratamiento con H₂S generado in-situ, provocó en todo el conjunto de materiales, una pérdida significativa del grado de cristalinidad producto de la lixiviación del aluminio en las capas octaédricas [26,27] y/o de las partículas de Al₂O₃ interlaminares, lo cual está relacionado con la disminución del contenido de Al (% Al₂O₃) con respecto a los materiales de partida (tabla 1). Los difractogramas de las MnS(100)Al₁₃-Li(10) y MnS(100)Al₁₃-Li(20) (Fig. 6 a y b) muestran picos anchos con un d_{001} de 10.59 Å. y 10.61 Å respectivamente. A pesar de la búsqueda exhaustiva en la literatura para intentar explicar estas señales, no se ha podido relacionar con ningún trabajo en el área hasta ahora reportado, poniendo en relieve el carácter innovador de esta investigación.

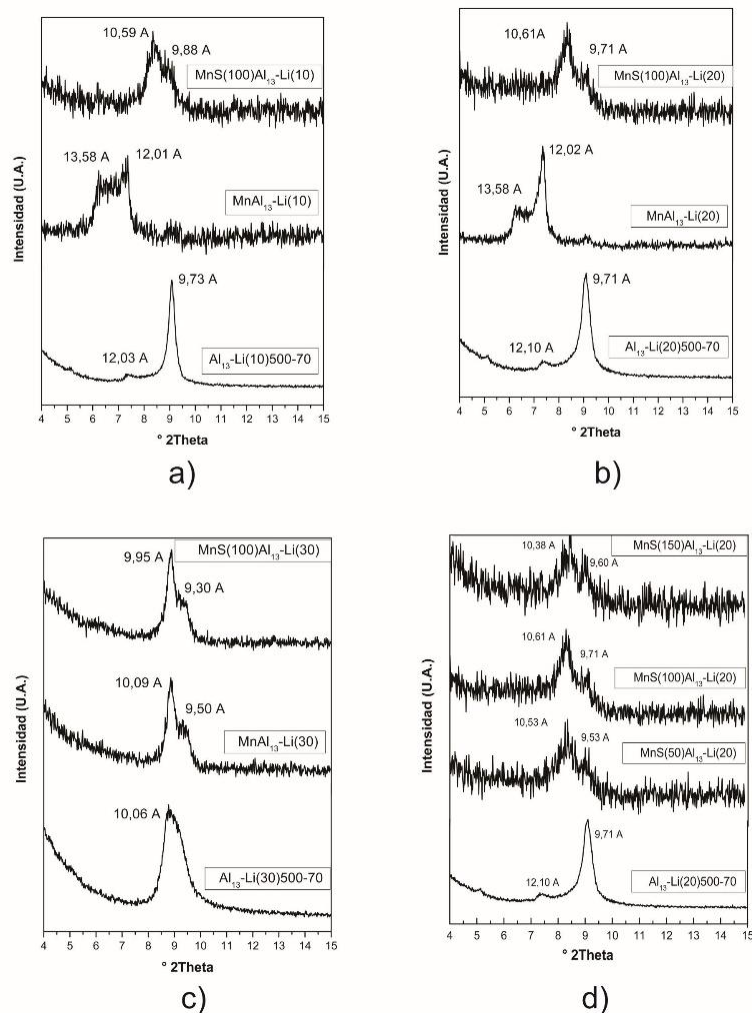


Figura.6. Difractogramas de Al₁₃-micas con diferentes densidades de pilares, homoionizadas con Mn²⁺ y sulfidizadas con H₂S a diferentes temperaturas: a) 10 meq. de Al³⁺/g. de mica, H₂S/100 °C; b) 20 meq. de Al³⁺/g. de mica, H₂S/100 °C; c) 30 meq. de Al³⁺/g. de mica, H₂S/100 °C. d) 20 meq. de Al³⁺/g. de mica, H₂S/50, 100 y 150 °C. Todos los sólidos se calcinaron finalmente a 200 °C en atmósfera de N₂.

Sin embargo es posible que en este espacio interlaminar se hayan formado nanoclusters de MnS de tamaño limitado debido al impedimento estérico, la alta tensión electrostática de esta mica de tan elevada carga y la coexistencia con partículas de Al₂O₃ interlaminares. Por otra parte la MnS(100)Al₁₃-Li(30) presenta un comportamiento diferente consistente con la limitada Mn²⁺-homoionización en comparación con los otros materiales debido a que la Al₁₃-mica de partida tiene una fase anhidra homogénea (Fig. 6c) ocupada en su totalidad por una capa de Al₂O₃ que al impedir el efectivo intercambio catiónico con el Mn²⁺, restringe la posterior formación de nanoclusters de MnS en la interlámina lo que posibilita que los nanoclusters formados se encuentren en la superficie del material. No existe una pérdida significativa del contenido de Mn en el conjunto de MnS Al₁₃-micas sintetizadas, lo que indica que la mayoría del metal se ha estabilizado probablemente por la formación de nanoclusters de MnS.

El análisis por DRX de la evaluación del efecto de la temperatura de tratamiento químico con H₂S (50, 100 y 150 °C) en la formación *in situ* de nanoclusters de MnS en la Al₁₃-Li(20)500-70, reveló la presencia de señales con d_{001} de 10.53 – 10.61 – 10,38 Å. para los sólidos tratados a 50, 100 y 150 °C respectivamente (Fig. 6c) asociados como se mencionó anteriormente a la posible formación de nanoclusters de MnS en la interlámina. El seguimiento al contenido de Mn y el %CC indica que por un lado, el metal quedó estabilizado completamente con respecto a la cantidad de Mn que logró intercambiar y por otro que la temperatura de tratamiento químico con H₂S no influye de forma significativa en la posible formación de nanoclusters de MnS en la interlámina.

4. Conclusión

Se reporta por primera vez el estudio de la pilarización con el catión de Keggin como agente pilarizante sobre una mica sintética de alta carga Na-2-mica y sobre esta mica pre-expandida con cationes hexadecilamonio. El estudio reveló que la elevada carga laminar y los sitios fuertemente ácidos de la mica provocaron la hidrólisis del catión de Keggin, por lo que la intercalación de este tipo de especies voluminosas en la interlámina se vio restringida. La calcinación al final del proceso, formó una capa de Al₂O₃ entre las láminas en la mayoría de los casos. Por otro lado, el intercambio con cationes hexadecilamonio previo a la modificación con (Al₁₃)⁷⁺ provocó que el espacio interlaminar se expandiera satisfactoriamente; sin embargo, la polaridad de las cadenas carbonadas interlaminares en la organomica, generó posiblemente un efecto negativo que limitó el alojamiento del catión de Keggin en esta región; posterior a la calcinación a 500 °C como etapa final en el proceso de pilarización, el material se delaminó por completo presentando una estructura tipo “casa de naipes”.

El proceso de formación y crecimiento de nanoclusters de MnS en la Na-2-mica previamente modificados con el catión de Keggin, afectó la elevada cristalinidad típica en los materiales de origen sintético, debido posiblemente al ataque ácido ejercido por los protones liberados en la etapa de sulfidización con H₂S, que condujo a la lixiviación del aluminio estructural en la capa octaédrica del filosilicato. A pesar de los efectos en la elevada cristalinidad, la estructura del material no se delaminó, demostrando una alta estabilidad química aún bajo altas temperaturas.

Agradecimientos

Los autores expresan sus agradecimientos a la Vicerrectoría de Investigaciones, Relaciones exteriores y Postgrados de la Universidad de Nariño (VIPRI), por el soporte financiero a través del proyecto con código 557 del 2012 titulado “Formación in – situ de nanoclusters metálicos intercalados en arcillas naturales y sintéticas”. También agradecen al grupo de Química de Estado Sólido FQM-212 de la Universidad de Sevilla (España) por su colaboración la cual permitió comparar el estudio de la mica sintetizada mediante método de estado sólido (Na-2-MES) y método sol – gel, propuesto en este trabajo.

Referencias

- [1] ALBA, M., CASTRO, M., NARANJO, M., PAVON, E., (2006). Hydrothermal reactivity of Na-n-micas (n=2, 3, 4). *Chemistry of Materials*, 18(1), 2867-2872.
- [2] CARRADO, K., DECARREAU, A., PETIT, S., BERGAYA, F., LAGALY, G., (2006). Synthetic clay minerals and purification of natural clays. En *Developments in Clay Science. Handbook of Clay Science*
- [3] KOMARNENI, S., RAVELLA, R., PARK, M., (2005). Swelling mica-type clays: synthesis by NaCl melt method, NMR characterization and cation exchange selectivity. *Journal of Materials Chemistry*, 15(1), 4241-4245.
- [4] PAULUS, W., KOMARNENI, S., ROY R., (1992). Bulk synthesis and selective exchange of strontium ions in Na₄Mg₆Al₄Si₄O₂₀F₄ -mica. *Nature*, 357(1), 571-573.
- [5] YAMAGUCHI, T., KITAJIMA, K., SAKAI, E., DAIMON, M., (2003). Properties of ZrO₂-Pillared Fluorine Micas Synthesized Using Poly (vinil alcohol) as a Template Agent. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 111(1), 567-571.
- [6] SHIMIZU, K., NAKAMURO, Y., YAMANAKA, R., HATAMACHI, T., KODAMA, T., (2006). Pillaring of high charge density synthetic micas (Na-4-mica and Na-3-mica) by intercalation of oxides nanoparticles. *Microporus and Mesoporus Materials*, 95(1), 135-140.
- [7] PRAUS, P., MATYS, J., KOZÁK, O., (2012). Critical evaluation of montmorillonite catalytic activity by means of photodecomposition of phenol. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(1), 1900-1906.
- [8] SHIBATA J, SHIMIZU K, TAKADA Y, SHICHI A, YOSHIDA H, SATOKAWA S., (2004). Structure of active Ag clusters in Ag zeolites for SCR of NO by propane in the presence of hydrogen. *Journal of Catalysis*, 227(2), 367-74.
- [9] NOVAK, T., (2008). Manganese-modified porous silicates. *National institute of chemistry*. 19(1), 1000.

- [10] HOUSECROFF C., SHARPE A., (2006). *Química Inorgánica*, 1(1). Pearson Prentice Hall.
- [11] RUIZ. L.,(2015). Estudio del Crecimiento in – situ de nanoclusters de Mn intercalados en una mica sintética de alta carga (Na-2-mica). En Trabajo de Grado. Universidad de Nariño.
- [12] Reddy, M. R., and Perkins, H. F. (1976). FIXATION OF MANGANESE BY CLAY MINERALS. *Soil science*, 121(1), 21-24.
- [13] McBride, M., Pinnavia, T. J., and Mortland, M. M. (1975) Electron spin relaxation and the mobility of manganese (II) exchange ions in smectites: *American Mineralogist* 60, 66-72.
- [14] KODAMA, T., KOMARNENI, S., (1999). Na-4-mica: Cd²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ and Zn²⁺ ion Exchange. *Journal of Materials Chemistry*, 9(1), 533–539.
- [15] GALEANO, L., (2011). Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn. En Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca.
- [16] PAVÓN, E., CASTRO, M., NARANJO, M., ORTA, M., PAZOS, C., ALBA, M., (2013). Hydration properties of synthetic high-charge micas saturated with different cations: An experimental approach. *American Mineralogist*, 98(1), 394–400.
- [17] ALBA, M., CASTRO, M., ORTA, M., PAVÓN, E., PAZOS, C., VALENCIA J., (2011). Formation of Organo- HighlyCharged Mica. *Langmuir*, 27(1), 9711-9718.
- [18] Muñoz, J. (2015). Crecimiento in-situ de nanoclusters metálicos de Fe o Mn intercalados en una bentonita previamente pilarizada con Al. Trabajo de Grado. Universidad de Nariño
- [19] IACOMI, F., VASILESCU, M., SIMON, S., (2006). Studies of MnS cluster formation in laumontite zeolite. *SurfaceScience*, 600(1), 4323–4327.
- [20] Ingeominas (1999). *Manual de Métodos Analíticos: Subdirección de ensayos y servicios tecnológicos, laboratorio de Geoquímica*. Bogotá.
- [21] GÓMEZ, S.P., (2007). Estudio de la influencia de la carga interlaminar de esmectitas, sobre las propiedades fisicoquímicas de arcillas pilarizadas con el sistema Al/Fe. En Trabajo de Grado en Química, Universidad de Nariño.
- [22] PERDIGÓN, A., DEFENG, L., PESQUERA, C., GONZÁLES, F., ORTIZ, B., AGUADO, F., BLANCO, C., (2013). Synthesis of porous clay heterostructures from high charge mica – type aluminosilicates. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(1), 1213 – 1219.

[23] PINNAVAIA, T. J., TZOU, M. S., LANDAU, S. D., RAYTHATHA, R. H., (1984). On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxocations of aluminum. *Journal of Molecular Catalysis*, 27(1), 195–212.

[24] VAUGHAN D.E.W., LUSSIER R.J., (1980). Preparation of molecular sieves based on pillared interlayered clays. *Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites*, Naples, Rees L.V.C. Heyden, London.

[25] FIGUERAS, F., (1988). Pillared clays and catalysis. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 30, 471.

[26] STEUDEL A., BATENBURG L.F., FISCHER H.R., WEIDLER P.G., EMERICH K., (2009). Alteration of non-swelling clay minerals and magadiite by acid activation. *Applied Clay Science*, 44(1), 95–104.

[27] TORANZO R., VICENTE M.A., BAÑARES - MUÑOZ M.A, GANDIA L.M., GIL A., (1998). Pillaring of saponite with zirconium oligomers. *Microporous and Mesoporous Materials*, 24(1), 173–188.