

EVALUACIÓN DE MESOPOROS Y CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS DEL ESTADO DE PUEBLA, MÉXICO

Miguel Ángel HERNÁNDEZ^{1,3}, José Antonio VELASCO^{1,3}, Fernando ROJAS², Víctor Hugo LARA², Martha Alicia SALGADO⁴ y Víctor TAMARIZ³

¹ Departamento de Investigación en Zeolitas, Instituto de Ciencias de la Universidad Autónoma de Puebla. Edif. 76, Complejo de Ciencias, C. U., San Manuel, Puebla 72570 Puebla, México.

² Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Apartado Postal 55-434, México, D.F.

³ Posgrado de Ciencias Ambientales, Instituto de Ciencias de la Universidad Autónoma de Puebla, México.

⁴ Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Puebla, México.

(Recibido enero 2002, aceptado octubre 2003)

Palabras clave: caracterización de arcillas, mesoporos, adsorción, textura, distribución de tamaño de poros, curvas diferenciales de gráficos t

RESUMEN

Las propiedades cristalquímicas que exhiben las arcillas están relacionadas con las diferentes fases cristalinas que las constituyen. Los sustratos a estudiar fueron algunas arcillas seleccionadas de la zona de Tehuacán, Puebla, México, cuyas morfologías fueron evaluadas mediante técnicas de difracción de rayos X, absorción atómica y adsorción de N_2 a 76 K. Los análisis de difracción de rayos X indicaron la presencia de montmorillonita, cuarzo y, en algunos casos, de carbonato de calcio. Las propiedades texturales de estos medios porosos naturales fueron evaluadas por medio de las ecuaciones de BET, de Langmuir, del método del punto único BET y de la regla de Gurvitsch. El estudio de la distribución de tamaño de mesoporos inherente a cada arcilla se realizó con base en los procedimientos de análisis de desarrollados por Kelvin, Barrett, Joyner y Halenda (método BJH), por Kruk, Jaroniec y Safari (método KJS), así como por medio de las llamadas curvas diferenciales de adsorción de Zhu y Lu. Las formas de las isotermas de adsorción de N_2 a 76 K indicaron que el proceso de adsorción ocurre a través de la formación de multicapas de adsorbato sobre la superficie de los sustratos arcillosos. Los ciclos de histéresis de adsorción de las isotermas de adsorción confirmaron la existencia de algunos aspectos cualitativos típicos de este tipo de materiales. Se construyeron curvas del volumen adsorbido versus el espesor estadístico de la capa adsorbida (i.e. curvas t) de N_2 adsorbido en la superficie de las arcillas, encontrándose tres zonas de comportamiento. Cada una de estas zonas representa un mecanismo distinto de ocupación de los mesoporos con adsorbato.

Keywords: clay characterization, mesopores, adsorption, texture, pore-size distribution, differential curves of t -plots

ABSTRACT

The crystalline properties of natural clays are related to the different crystallographic phases that are present in the structure of these substrates. Clays from the zone of Tehuacán, in the state of Puebla, México, have been studied by means of X-Ray Diffraction (XRD), Atomic Absorption (AA), and N_2 Adsorption at 76 K. XRD analysis indicates the presence in the clay adsorbents of montmorillonite, quartz and, in some cases, of calcium carbonate. The textural properties of these porous materials of natural origin have been evaluated through the BET equation, the Langmuir equation, the single point BET method and the Gurvitsch Rule. The mesoporosity that is present in each substrate has been measured via the methods of Kelvin,

Barrett, Joyner, and Halenda (BJH), and Kruk, Jaroniec, and Sayari as well as by the so-called differential curves of t -plots. The N_2 adsorption isotherms at 76 K that were measured on our clay adsorbents indicate that the adsorption process is carried out through a multilayer formation mechanism. The sorption hysteresis loops confirm characteristic aspects of this type of clay materials. Plots of the adsorbed volume versus the statistical thickness (t -plots) of N_2 layers adsorbed on the clay surface were also evaluated. The latter curves comprise three zones of behavior; each zone representing a different filling mechanism of the pore space.

INTRODUCCIÓN

Los sólidos porosos son estructuras no fluidas que están constituidos de una parte hueca y una parte sólida. A las entidades huecas se les ha denominado, en forma artificial, como: poros, huecos, antros, cavidades, u oquedades. En el Modelo Dual de Estructuras Porosas (Mayagoitia *et al.* 1985) los poros han sido clasificados en dos tipos: los sitios (cavidades, antros o cámaras huecas) y los enlaces (cuellos, pasajes, capilares); en este modelo cada sitio está delimitado por un cierto número de enlaces que lo comunican con sitios vecinos. La clasificación de los poros en función de su naturaleza de sitios o enlaces ayuda a anticipar el resultado de algunos fenómenos capilares o de otro tipo que ocurren dentro de las estructuras porosas. Normalmente los poros están siempre ocupados por uno o más fluidos como agua, aire, aceite, etc.

Los medios o sólidos porosos pueden ser de origen natural, como las rocas de la corteza terrestre o las sustancias provenientes de diversos organismos vegetales o animales (e.g. carbones). Esta clase de sustratos también pueden ser creados por el hombre y posteriormente modificados mediante tratamientos térmicos (calcinación, sinterización) o mediante tratamientos químicos. Algunos ejemplos típicos de sólidos porosos son: los materiales de construcción, los filtros, el papel, el cuero, la madera, los adsorbentes, los catalizadores, etc. Dentro de estas dos últimas clases de sólidos porosos se pueden mencionar a los óxidos inorgánicos (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2), los vidrios porosos, los carbones (activado, fibras, tamices moleculares "molecular sieve carbon" denominados MSC por sus siglas en Inglés, fullerenos y nanotubos), las arcillas, las arcillas pilareadas (ArcPIL) o, más recientemente, a un nuevo tipo de materiales llamados "mesoporous crystalline materials" (MCM) y las zeolitas (Corma 1997).

Es muy complicado catalogar a los sólidos porosos dentro de tipos específicos de sustratos debido a las diferentes y complicadas geometrías que éstos pueden presentar. Sin embargo, los sólidos porosos han sido clasificados morfológicamente como corpusculares y esponjosos. Los sólidos corpusculares están formados por corpúsculos sólidos que al empaquetarse de acuerdo a arreglos regulares o al azar originan huecos entre ellos. Los

sólidos esponjosos consisten de huecos diseminados dentro de una matriz sólida; además no se pueden identificar partículas sólidas individuales dentro de ellos. La IUPAC ha recomendado la siguiente clasificación de poros de acuerdo a la amplitud d del hueco en cuestión: microporos ($d < 2$ nm), mesoporos (2 nm $< d < 50$ nm) y macroporos ($d > 50$ nm). Los microporos, a su vez, presentan dos subgrupos llamados ultramicroporos ($d < 0.7$ nm) y supermicroporos ($0.7 < d < 2$ nm). Esta clasificación está basada en análisis de tamaño de poros procedentes de estudios de adsorción de N_2 a su temperatura normal de ebullición (77 K) y en el grosor estadístico t , de las capas de moléculas de N_2 adsorbidas en las paredes de los distintos poros (Kaneko 1997).

Como ejemplos representativos de materiales porosos de origen natural están las arcillas y las zeolitas. El término arcilla, que se considera y define de muchas maneras, es variable y difícil de precisar. Por ejemplo, en edafología y sedimentología frecuentemente se designa a estas sustancias como aquellos materiales heterogéneos compuestos de partículas de tamaños menores a 2 μ m y que están constituidas de minerales propios de la arcilla y otras sustancias, incluyendo fragmentos de roca, óxidos hidratados, geles y sustancias orgánicas. Petrográficamente se llama arcilla a una gran cantidad de materiales sedimentarios de granulometría fina y mineralógicamente poco definidos. Desde un punto de vista tecnológico, los ceramistas llaman arcilla a materiales de textura fina que presentan propiedades plásticas cuando están húmedos, esto es, que pueden ser deformados permanentemente por acción de un esfuerzo cortante y que son refractarios. Químicamente, las arcillas se definen como una serie de sustancias que con frecuencia se identifican con el caolín y son de composición muy variable, incluyendo Si, Al, Fe, elementos alcalinos y alcalinotérreos dentro de su estructura. También a las arcillas se les reconoce como un producto del intemperismo. La imprecisión del término arcilla radica en que conceptualmente es diferente para el edafólogo, ceramista, geólogo o el fabricante de ladrillos (Besoin 1985).

Las zeolitas son sólidos muy cristalinos que están constituidos de microporos como integrantes primarios y de mesoporos como constituyentes secundarios (la mesoporosidad que pueden presentar estos sustratos se

debe a la presencia de impurezas como arcillas y cuarzo en las zeolitas de origen natural y de fases amorfas que no alcanzan a cristalizar durante el periodo de síntesis en el caso de las zeolitas sintéticas) (Hernández y Rojas 2000).

Los materiales zeolíticos y arcillosos existen en grandes extensiones en diferentes zonas del Estado de Puebla y, en este trabajo de investigación se plantea como objetivo primordial el estudio de la mesoporosidad de estos medios porosos de origen natural por medio de diferentes técnicas experimentales con el fin de anticipar su aplicación en procesos de remoción de contaminantes atmosféricos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se seleccionaron cinco muestras de medios porosos de origen natural, obtenidas de arcillas de la zona de Tehuacán, Puebla (designadas como ARCI, ARCII, ARCIII, ARCIV y NaBeCalita), debido a que estudios anteriores sugirieron que en esta zona existen arcillas que presentan alto contenido de montmorillonita y que pertenecen a yacimientos accesibles (Pérez Osorio 2001).

Caracterización por absorción atómica

La determinación de los diferentes elementos presentes en las muestras se hizo utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica, VARIAN AA-20. La mezcla de combustión acetileno-aire (INFRA, AA) proporciona una temperatura de 1000 °C. Las curvas de calibración se elaboraron con ayuda de soluciones estándar marca Sigma con lámparas correspondientes al análisis de cada elemento en particular. Las muestras fueron preparadas de la siguiente manera: se pesaron 0.5 g de muestra y se realizó la digestión con una mezcla ácida de HNO₃, H₂SO₄ y HCl, concentrados, llevando a digestión a 350 °C y manteniéndola durante 3 horas. Al cabo de este proceso se llevó el producto obtenido a dilución con agua bidestilada hasta un volumen de 50 mL; la concentración de elementos metálicos fue entonces leída en el equipo de AA. Los patrones fueron de Accu Trace Reference Standard fabricados por la compañía Accu Standard Inc. y preparados de la misma forma que las muestras problema utilizando las mismas proporciones de mezcla ácida y de agua bidestilada. Todas las muestras estándares y problema fueron analizadas por triplicado y los valores obtenidos en este trabajo corresponden al promedio de las 3 repeticiones.

Caracterización por difracción de rayos X

La cristalinidad de los sólidos fue determinada por difracción de rayos X usando un difractor SIEMENS D-500 acoplado a un tubo de rayos X, utilizando como blanco un ánodo de cobre. La monocromatización a $K\alpha$

se logra mediante un monocromador de haz difractado. Los compuestos presentes en las muestras sometidas a estudio se identificaron con ayuda de tarjetas del Comité Conjunto de Estándares de Difracción (JCPDS por sus siglas en Inglés, Joint Committee of Powder Diffraction Standards) (Treacy *et al.* 1996).

Propiedades texturales

Todas las isotermas de adsorción de N₂ fueron determinadas a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (76 K en la Ciudad de México), usando un sistema de adsorción volumétrico totalmente automatizado (ASAP 2000 de MICROMERITICS). Este sistema fue calibrado previamente con muestras de referencia. Las isotermas de adsorción fueron determinadas en el intervalo de presiones relativas, $p/p^0 \in [10^{-3}, 1]$; p siendo la presión de vapor del N₂ y p⁰ la presión de saturación del mismo adsorbible, que fue registrada continuamente durante todo el intervalo de las mediciones de adsorción-desorción. Se usó un tamaño de malla específico (malla 60-80) para el tamaño de gránulo de todas las muestras. Previamente a las corridas experimentales de sorción de N₂, cada muestra se desgasificó por medio de un tratamiento térmico a 350 °C durante 20 horas bajo un vacío de 10⁻⁶ Torr.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización por absorción atómica

La **tabla I** presenta los análisis de composición química que indican la siguiente secuencia de la relación Si/Al: ARCI > ARCIV > ARCIII > ARCII > NaBeCaLita. En esta tabla se se nota la ausencia de óxidos de hierro (Fe₂O₃), óxidos de magnesio (MgO) u óxidos de potasio (K₂O) en la muestra ARCIII. El hecho de que la suma de las masas porcentuales no dé el 100 % se debe a que no fueron determinados elementos, tales como Mn y Be entre otros.

TABLA I COMPOSICIÓN QUÍMICA (% EN PESO) DE ARCILLAS DE TEHUACÁN, PUEBLA, MÉXICO

	ARCI	ARCII	ARCIII	ARCIV	NaBeCaLita
SiO ₂	71.80	59.70	74.228	64.65	48.18
Al ₂ O ₃	10.50	19.10	17.642	13.10	24.90
Fe ₂ O ₃	3.80	2.50	-	1.25	0.11
MgO	2.00	3.10	-	0.60	0.34
CaO	2.30	2.00	1.021	2.01	2.30
Na ₂ O	1.20	0.30	5.176	0.70	14.66
K ₂ O	2.20	0.10	-	5.10	-
PxC	6.2	-	-	11.93	9.21
Si/Al	6.2	3.12	3.709	4.93	1.20

PxC pérdidas por calcinación

Caracterización por difracción de rayos X

Los análisis de los difractogramas de DRX para las muestras (ARCI, ARCII y ARCIV) indican fundamentalmente la presencia de montmorillonita y cuarzo. La muestra ARCIII resultó ser α -cuarzo y la NaBeCaLita es una mezcla de carbonato de calcio (CaCO_3), montmorillonita y cuarzo (**Fig.1**). En la **tabla II** están citadas la fuente y la mineralogía de los sólidos empleados en este trabajo.

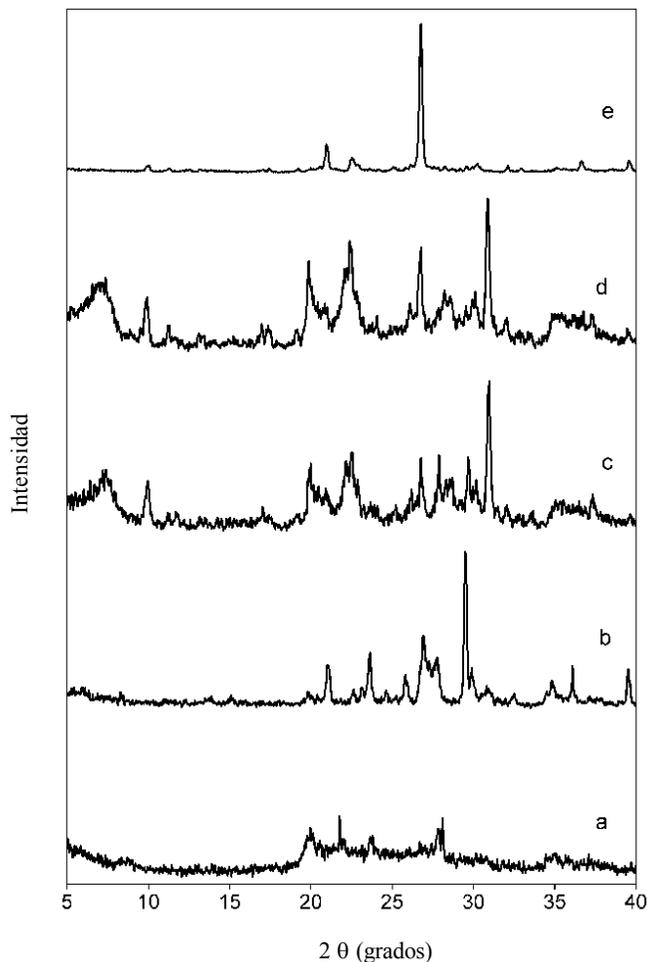


Fig. 1. Difracción de rayos X en arcillas de Puebla, México: a. ARCI; b. NaBeCaLita; c. ARCIV, d. VHL, que es una arcilla de referencia, e) ArcIII

Propiedades texturales

Los resultados texturales (áreas superficiales y volúmenes de poro) obtenidos del análisis de las isothermas N_2 a 76 K han sido evaluadas por medio de: i) La ecuación BET de Brunauer, Emmett y Teller (Brunauer 1945), ii) la ecuación de Langmuir (Gregg y Sing 1967), iii) el método BET de un sólo punto (Lowell y Shields 1991) y iv) la regla de Gurvitsch (Gregg y Sing 1982). Los resul-

TABLA II. ORIGEN Y COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DE ARCILLAS DE TEHUACÁN, PUEBLA, MÉXICO

Arcilla	Procedencia	Composición mineralógica
ARCI	Tehuacán, Puebla	montmorillonita parcialmente destruida y cuarzo
ARCII	Tehuacán, Puebla	montmorillonita y cuarzo
NaBeCaLita	Sierra del Tenzo, Puebla	CaCO_3 , montmorillonita en pequeñas proporciones y cuarzo
ARCIV	Tehuacán, Puebla	montmorillonita
ArcIII	Tehuacán, Puebla	α -cuarzo

tados de estas estimaciones están listados en la **tabla III**. A su vez, la distribución de tamaño de mesoporos ha sido evaluada por: i) el método de Kelvin (K) (aquel en el que no se considerará el grosor de la película adsorbida t) (Dullien 1979); ii) el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) (procedimiento en el que sí se considera este factor) (Barret *et al.* 1951); iii) el método de Kruk-Jaroniec-Sayari (KJS) (en el que se considera, además del espesor de la capa adsorbida, un factor de corrección de 0.3 nm en el grosor de la película adsorbida) (Kruk *et al.* 1997) y por iv) curvas diferenciales de adsorción CDI y CDII (Zhu y Lu 2000), respectivamente. Estas curvas diferenciales CDI y CDII proceden de calcular la derivada dV/dt de gráficos t (i.e. un gráfico t consiste en graficar el volumen adsorbido en función del espesor t de la capa adsorbida). La curva CDI se obtiene de calcular el espesor de la capa adsorbida por medio de la ecuación de Harkins-Jura (Broekhoff y Linsen 1970), mientras que la curva CDII proviene de obtener el espesor t a través del procedimiento KJS. Los resultados de estas estimaciones se encuentran en la **tabla IV**, en donde se reportan los valores de t en donde se alcanzan los valores máximos de la derivada dV/dt correspondientes a las curvas CDI y CDII, respectivamente.

TABLA III. PARÁMETROS TEXTURALES DE LAS MUESTRAS DE ARCILLAS DE TEHUACÁN, PUEBLA, MÉXICO

Arcilla	$As_{(B)}$ m^2/g	$As_{(L)}$ m^2/g	C	$As_{(0.1)}$ m^2/g	$V\Sigma$ cm^3/g
ARCI	325	230	18	186	0.334
ARCII	303	247	19	175	0.235
NaBeCaLita	45.9	36.3	13	23.60	0.025
ArcIII	14.5	12.9	18	8.18	0.014
ARCIV	21.6	20.2	11	10.40	0.028

$As_{(B)}$, es la superficie específica BET; $As_{(L)}$, superficie específica evaluada por la ecuación Langmuir; C, es la constante de la ecuación BET; $As_{(0.1)}$, es la superficie específica evaluada a una presión relativa, $p/p^0 = 0.1$ (método BET de un sólo punto) y $V\Sigma$ es el volumen total de poro, se representa como el volumen adsorbido cercano a la saturación ($p/p^0 \sim 0.95$), calculado como volumen de líquido (regla de Gurvitsch).

TABLA IV. DISTRIBUCIONES DE RADIO DE PORO (nm) EN ARCILLAS DE TEHUACÁN, PUEBLA, MÉXICO

Arcilla	K	BJH	KJS	CDI	CDII
ARCI	1.19 7.43	1.79 7.52	2.09 7.84	0.57 1.20	0.89 1.50
ARCII	1.40	1.98	2.27	0.57 1.04	0.90 1.34
ARCIII	1.24	1.79	2.10	0.56	0.87
NaBeCaLita	1.26	1.83	2.11	0.58	0.90
ARCIV	3.10	4.16	4.37	0.82	1.12

K corresponde al método de Kelvin, BJH es el método de Barret-Joyner-Halenda, KJS es el método de Kruk-Jaroniec-Sayari, CDI es la curva diferencial de adsorción, que contempla el grosor *t* de la capa adsorbida evaluado con la ecuación de Harkins y Jura y CDII es la curva diferencial de adsorción, que contempla el grosor *t* evaluado vía el procedimiento KJS.

Las isothermas de adsorción de nitrógeno (presión relativa, p/p^0 versus volumen adsorbido en cm^3 , a condiciones estándar de temperatura y presión (STP por sus siglas en inglés) por gramo de arcilla, a 76 K en los sólidos estudiados describen isothermas de adsorción del tipo IV, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (Fig. 2) (Sing *et al.* 1985). Las características distintivas de estas isothermas son sus ciclos de histéresis tipo H3, que se relacionan con sólidos que presentan agregados de partículas en forma de placas paralelas, lo que da lugar a poros en forma de rendijas. La parte inicial ($p/p^0 = 0.1 - 0.4$), de este tipo de isothermas se atribuye a la formación de multicapas de adsorción, ya que sigue el mismo curso correspondiente a una isoterma tipo II obtenida con el gas adsorbible dado. En esta zona de la isoterma, la adsorción se realiza en las paredes de los poros y es similar a la forma clásica que se observa en sólidos porosos reales o con estructuras donde predominan mesoporos. A $p/p^0 = 0.45$ se observa el efecto tensil en las muestras ARCIII y NaBeCaLita, atribuible al rompimiento de la capa adsorbida del adsorbato líquido. Con base en la forma de las isothermas (Tipo IV) que presentan este tipo de sólidos y que describen la formación de multicapas, se aplicó en forma satisfactoria la transformada lineal de la ecuación de BET, obteniéndose los valores de área superficial listados en la tabla III. En donde se observa que los valores de la constante BET (C_{BET}) son similares y mayores que 1, lo cual confirma que no están presentes los microporos. En esta misma tabla, a manera de comparación, están listados los valores experimentales de área superficial que se obtuvieron usando la transformada lineal de la ecuación de Langmuir y los valores correspondientes a la estimación del volumen total de poro $V\Sigma$, a $p/p^0 = 0.95$, evaluado por la regla de Gursvtich. De la tabla III se observa el establecimiento de la siguiente secuencia

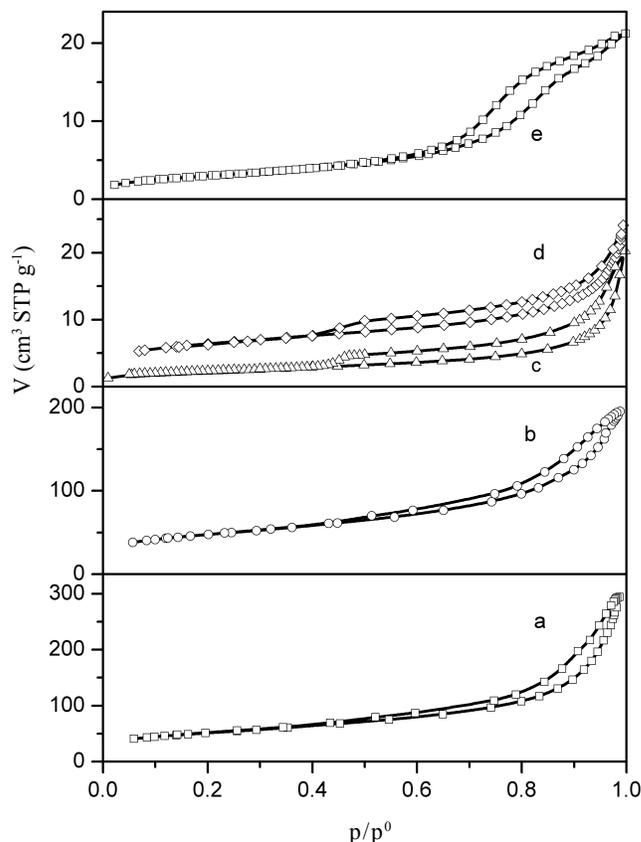


Fig. 2. Isothermas de adsorción de N_2 a 76 K en arcillas de Tehuacán, Puebla, México: a. ARCI, b. ARCII, c. ARCIII, d. NaBeCaLita y e. ARCIV. El volumen adsorbido se expresa en condiciones estándar de temperatura y presión (STP)

en las propiedades de textura: ARCI > ARCII > NaBeCaLita > ARCIV > ARCIII, siendo la ARCI la que tiene los valores mayores en superficie específica evaluada por la ecuación de BET ($A_{\text{s(BET)}}$), volumen de poros ($V\Sigma$), sin embargo esta arcilla no presenta un tamaño de poros predominante, como se mostrará más adelante.

La figura 3 muestra los gráficos *t* para la adsorción de N_2 a 76 K en las arcillas mencionadas. En esta figura pueden observarse dos zonas de comportamiento para las arcillas ARCI, ARCII, NaBeCaLita y ARCIII y tres zonas para la arcilla ARCIV. La etapa inicial representa la formación de multicapas de adsorción sobre las paredes en los poros y la etapa final corresponde a la adsorción en la superficie externa. En el caso de la arcilla ARCIV, además de las etapas iniciales y finales se observa una etapa intermedia, en forma escalonada, que se asocia al proceso de condensación capilar en mesoporos, causado por el incremento en la curvatura de la interfase entre la fase adsorbida y la fase gaseosa.

Muchos de los métodos desarrollados para el cálculo de la distribución del tamaño de poro están basados en

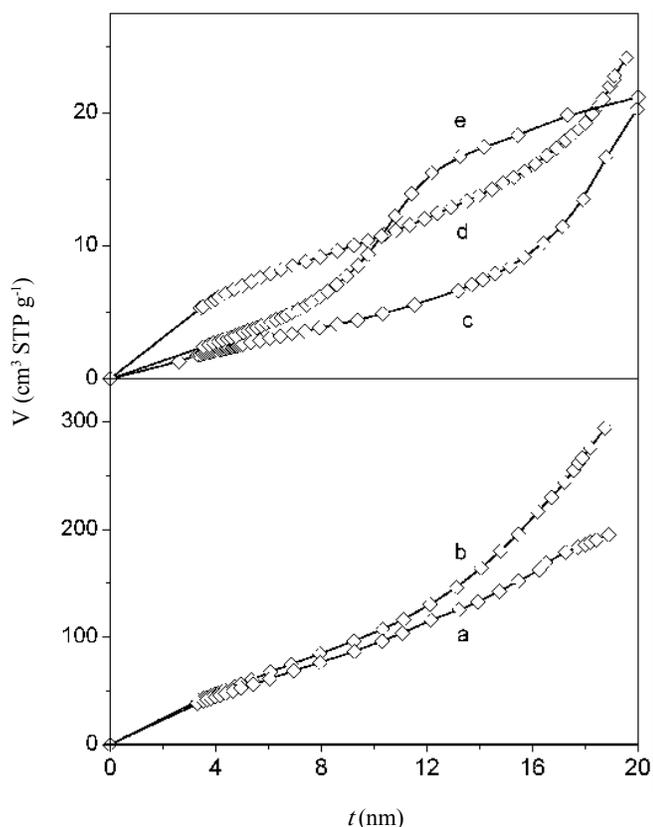


Fig. 3. Gráficos t para la adsorción de N_2 a 76 K en arcillas de Tehuacán, Puebla, México: a. ARCII, b. ARCI, c. ARCIII, d. NaBeCaLita y e. ARCIV. El volumen adsorbido se expresa en condiciones estándar de temperatura y presión (STP)

ciertas teorías, tales como las muy conocidas ecuaciones de Kelvin (K), de Dubinin-Raduskevich (DR) (Dubinin 1975) ó de Horvath-Kawazoe (HK) (Horvath y Kawazoe 1983). Sin embargo, las suposiciones de una teoría o de una ecuación en particular invariablemente imponen limitaciones en sus aplicaciones. Así por ejemplo, se sabe que la aplicación de la ecuación de Kelvin a los microporos no es razonable; de la misma manera la aplicación del método DR ó del HK a mesoporos no es adecuada (Maglara *et al.* 1997).

En contraste, existen métodos empíricos (curvas diferenciales, CDI y CDII) que han sido aplicados recientemente con mucho éxito a gran número de sólidos porosos heterogéneos como las arcillas. La heterogeneidad mostrada por estos medios porosos se atribuye a la presencia de diferentes fases cristalinas, desorden cristalino local, rugosidad de la superficie o a la presencia de impurezas. Estos aspectos son el origen de la existencia de poros de varias formas y tamaños (Zhu y Lu 2000).

Debido a la heterogeneidad mostrada por las arci-

llas es más conveniente realizar los estudios de la distribución de tamaño de poros sin contemplar un mecanismo específico, pero que ilustre en forma fenomenológica el proceso de llenado de mesoporos y la diferencia entre el proceso de adsorción sobre superficies no porosas. El proceso de llenado en sólidos de estas características siempre está acompañado de un escalonamiento, en los gráficos t ó de comparación con desviaciones hacia arriba muy notorias, como la mostrada para la ARCIV en la **figura 3**.

Con el fin de evaluar la distribución de mesoporos presente en estas arcillas se realizó el análisis de la curva límite descendente o de desorción por medio de curvas diferenciales, como las CDI y CDII. Estas curvas diferenciales proceden de obtener la derivada de los gráficos t , i.e. obtener dV/dt versus t de las curvas mostradas en la **figura 3**. La distribución del tamaño de poro, presentada en la **figura 4**, indica que en la ARCI existen tres grupos principales de mesoporos con radios en

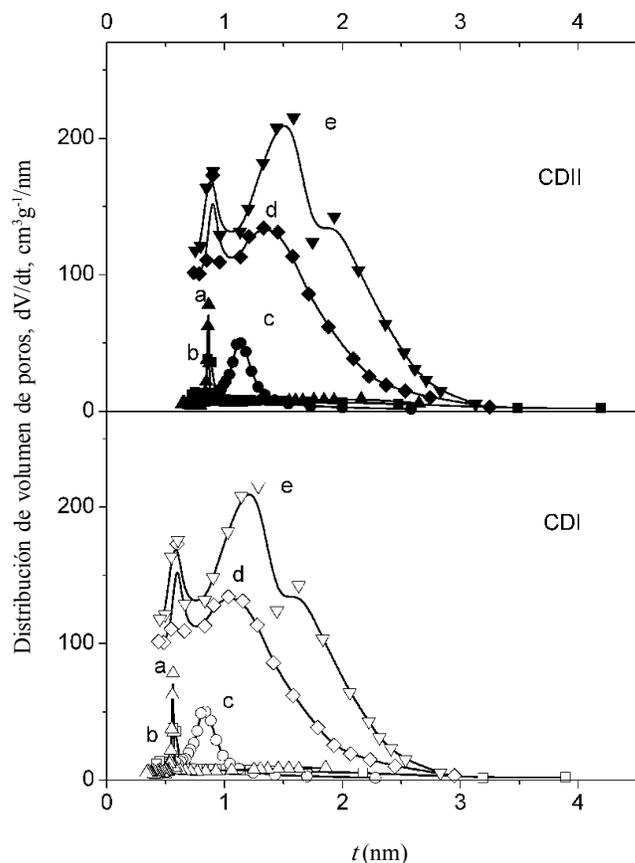


Fig. 4. Distribuciones de tamaño de poro obtenidas de las curvas diferenciales dV/dt (CDI resulta de utilizar un espesor de la capa adsorbida calculada por la ecuación de Harkins-Jura; CDII procede de emplear un espesor de capa adsorbida tipo Kruk-Jaroniec-Sayari) de las arcillas de Tehuacán, Puebla, México en: a. ARCIII, b. NaBeCaLita, c. ARCIV, d. ARCII y e. ARCI. El volumen adsorbido se expresa en condiciones estándar de temperatura y presión (STP)

el intervalo de 0.57-1.93 nm; predominando los poros con radios entre 1.2 y 1.5 nm. Para la ARCII se presentan dos grupos prominentes de poros. Los radios de estos poros se ubican en el intervalo de 0.57-1.34 nm, predominando los de mayor tamaño. Las grandes amplitudes entre los picos de estos gráficos confirman la existencia de estructuras porosas desordenadas o heterogéneas.

Los análisis de las ARCI, ARCIV y la NaBeCaLita indican la presencia de una estructura porosa predominante. Los radios de estas arcillas están comprendidos en el intervalo de 0.56-1.12 nm. Señales estrechas, en este tipo de comportamientos, indican que la ocupación de los mesoporos se realiza a presiones relativas similares, manifestando cierta homogeneidad en poros de estas dimensiones. Con fines de comparación se realizaron las estimaciones de radio de poros respectivas, considerando los métodos de Kelvin (K), de Barret-Joyner-Halenda (BJH) y de Kruk-Jaroniec-Sayari (KJS). Los resultados de estas evaluaciones están listados en la **tabla IV**.

Debido a que, tanto ARCI, ARCIV como NaBaCaLita, presentan distribuciones uniformes de poros, estas arcillas son apropiadas para realizar los estudios de adsorción de compuestos orgánicos volátiles futuros. Sin embargo la estabilidad mecánica, su accesibilidad y la cantidad de poros mostrada por las ARCI y ARCIV limitaron su aplicación. Debido a estos factores se eligió a la NaBeCaLita para realizar los estudios de adsorción posteriores.

CONCLUSIONES

En esta investigación se caracterizaron una serie de arcillas porosas de la zona de Tehuacán, Puebla, México, dentro de las que sobresalen, por su misma naturaleza y por el gran potencial que representan en aspectos de tipo ambiental, las arcillas del tipo montmorillonita. Los estudios de difracción de rayos X y de adsorción de N₂ a 76 K confirman estructuras porosas distintas, atribuibles a fases cristalinas que constituyen las arcillas respectivas.

Se propone la evaluación de los mesoporos por curvas diferenciales de adsorción (lo que tiene la ventaja de no considerar ningún mecanismo o teoría en particular de llenado o vaciado de poros) lo que puede ser una alternativa para la evaluación de sólidos de estas características

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo financiero del CONACYT, México, a través del proyecto "Caracterización y Usos de Sólidos Porosos Naturales", Ref. 960502003.

REFERENCIAS

- Barret E. P., Joyner L. J. y Halenda P. P. (1951). The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373-380.
- Besoain E. (1985). *Mineralogía de arcillas de suelos*. Centro Interamericano de Documentación e Información Agrícola, San José, Costa Rica, pp. 7-37.
- Broekhoff J. C. P. y Linsen B. G. (1970). Studies on pore systems in adsorbents and catalysts in physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts (B. G. Linsen, Ed.), Academic Press, Londres, p. 47
- Brunauer S. (1945). The adsorption of gases and vapors. Princeton university press, Princeton, EUA, pp. 148-162.
- Corma A. (1997). From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem. Rev.* 97, 2373-2419.
- Dubinin M. M. (1975). Physical adsorption of gases and vapors in micropores. En *progress in surface and membrane science* (D. A. Cadenhead, J. F. Danielli y M. D. Rosenberg Eds), Academic Press, New York, 9, pp. 1-70.
- Dullien F. A. L. (1979). *Porous media, fluid transport and pore structure*. Academic Press, New York, pp. 108-113.
- Gregg S. J. y Sing K. S. W. (1967). *Adsorption, surface area, and porosity*. Academic Press, Londres, pp. 198-202.
- Gregg S. J. y Sing K. S. W. (1982). *Adsorption, surface area, and porosity*. Academic Press, Londres, p. 113.
- Hernández M. A. y Rojas F. (2000). Nitrogen sorption characterization of the microporous structure of zeolite clinoptilolite. *J. Porous Solids* 7, 443-452.
- Horvath, G. y Kawazoe, K. (1983). Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *J. Chem. Eng. Japan* 6, 470-475.
- Kaneko, K. (1997). Heterogeneous surface structure of adsorbents. En: *Equilibria and dynamics of gas adsorption on solid surface*, studies in surface science and catalysis (W. Rudzinski, W. Steele y G. Zgrablich, Eds.), Elsevier Science, Amsterdam, 104, pp. 679-714.
- Kruk M., Jaroniec M. y Sayari A. (1997). Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements. *Langmuir* 13, 6267-6273.
- Lowell S. y Shields J. E. (1991). Powder surface area and porosity. Chapman y Hall, 3a. Ed. Londres, pp. 30-34.
- Maglara E., Kaminsky R. y Conner W. C. (1997). Analysis of HRADS. En: *Characterization of porous solids IV* (B. McEnaney, T. J. Mays, J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K. S. W. Sing y K. K. Unger Eds.), The Royal Soc. of Chem., Cambridge, pp. 25-32
- Mayagoitia V. Rojas F. y Kornhauser I. (1985). *Principles and applications of pore structural characterization* (J. M. Hynes y P. Rossi-Doria, Eds.), Arrowsmith, Bristol, pp. 15-26.
- Pérez Osorio G. (2001). Estudio de degradación fotoquímica de compuestos organoclorados en catalizadores zeolíticos. Tesis de Maestría. Posgrado en Ciencias Ambientales.

- Instituto de Ciencias. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México.
- Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierrotti R. A., Rouquerol J. y Siemienieswka T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure Applied Chemical*, 57, 603-609.
- Treacy M. M. J., Higgins J.B. y Ballmoos R. von (1996). Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. *Zeolites*, 16, 323-802.
- Zhu H. Y. y Lu G. Q. (2000). Estimating pore size distribution from the differential curves of comparison plots. En: *Characterization of porous solids V*. Studies in surface science and catalysis (K. K. Unger, G Kreysa y J. P. Baselt, Eds.) Elsevier Science, Amsterdam, 92, pp. 243-250.