

# La paligorskita de Pontezuela como nanoreactor para obtener materiales carbonáceos tipo grafeno/arcilla

**Edelio Danguillecourt-Alvarez, Nelcy Della Santina-Mohallem\*, Moises Huertemendia-Marin\*\*, Eduardo Pérez-Cappe\*\*\*, Yodalgis Mosqueda-Laffita\*\*\***

Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa. Las coloradas s/n, 83300, Moa, Holguín, Cuba \*Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627 – Pampulha, Belo Horizonte, Minas Gerais 31270-901, Brasil \*\*Centro de Investigaciones para la Industria Minero Metalúrgica, La Habana 1080, Cuba \*\*\*Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad de la Habana, Zapata y G. Vedado. 10400. La Habana, Cuba \*email: yodalgis@imre.oc.uh.cu

Recibido: 1 de abril de 2016.

Aceptado: 9 de agosto de 2016.

Palabras clave: paligorskita de Pontezuela, plantilla nanométrica, compuesto semiconductor, grafeno/arcilla.

Key words: Palygorskite of Pontezuela, nanometric template, semiconducting composite, graphene-like/clay.

**RESUMEN.** Se estudian la composición, estructura, morfología, propiedades térmicas y texturales de la fracción arcillosa ( $< 2 \mu\text{m}$ ) del yacimiento cubano de Pontezuela, Provincia de Camagüey, con el fin de evaluar su empleo como nanoreactor para la obtención de nano-materiales carbonáceos semiconductores de tipo grafeno/arcilla. La muestra tal y como se obtuvo del yacimiento fue triturada y purificada mediante beneficio, separando la fracción arcillosa  $< 2 \mu\text{m}$ . La composición química de esta fracción expresada en forma de óxidos ( $\text{SiO}_2$  52,66 %;  $\text{MgO}$  12,75 %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  11,82 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  7,09 %;  $\text{K}_2\text{O}$  0,8 %;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,27 %,  $\text{CaO}$  0,19 %, con una pérdida por ignición de 14,41 %) revela que la misma se corresponde con el de una mezcla de aluminio-magnesio silicatos hidratados de naturaleza arcillosa, donde la paligorskita ortorrómbica constituye la fase fundamental, acompañada de montmorillonita, clinocloro y cuarzo, identificadas todas como fases minoritarias por la técnica instrumental de difracción de rayos X. Los resultados indican que esta fase arcillosa ( $< 2 \mu\text{m}$ ) presenta una morfología nanofibrosa y área superficial BET de  $156 \text{ m}^2/\text{g}$ . El área superficial BET se incrementa a  $267 \text{ m}^2/\text{g}$  por desarrollo de la mesoporosidad cuando la fase arcillosa es tratada a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , lo cual es propicio para la síntesis de materiales carbonáceos nanométricos semiconductores tipo grafeno/arcilla. Una prueba preliminar demostró que la fase arcillosa de Pontezuela adsorbe abundantes polisacáridos (40 %) cuando es previamente activada a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . La cantidad y la calidad de los sitios de adsorción formados con la activación térmica explican que el compuesto grafeno/arcilla preparado en estas condiciones tiene la más alta conductividad electrónica ( $16 \text{ S/cm}$ ) reportada hasta ahora para este tipo de material.

**ABSTRACT.** The composition, structure, morphology so as the thermal and textural properties of the clayey fraction from Pontezuela Cuban Mineral Deposit in Camagüey province are studied to evaluate its usefulness as nanoreactor for semiconducting carbonaceous nanomaterial Graphene-like/Clay preparation. The pristine Pontezuela mineral deposit was milled and purified through benefit, by separating the fraction  $< 2 \mu\text{m}$ . The elemental chemical composition of the clayey fraction,  $\text{SiO}_2$  52,66 %;  $\text{MgO}$  12,75 %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  11,82 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  7,09 %;  $\text{K}_2\text{O}$  0,8 %;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,27 % and  $\text{CaO}$  0,19 %, indicate that it corresponds to a mixture of aluminum magnesium hydrated silicates of clayey nature, where the orthorhombic palygorskite is the fundamental phase, accompanied by other clay of the smectite group (montmorillonite) and very little quantities of magnesian chlorite (clinochlore) and quartz, identified by X-ray diffraction technique. The results reveal that clayey phase has a nanofibrous morphology and BET surface area of about  $156 \text{ g/cm}^2$ . The BET surface area grows up to  $267 \text{ g/cm}^2$  because of the increase of the mesoporosity when the clayey fraction is heated at  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , being favorable for the semiconducting carbonaceous nanomaterials Graphene-like/Clay synthesis. In a preliminary proof it was possible to demonstrate that the clayey fraction of Pontezuela mine is able to adsorb abundant polysaccharides (40 %) when is previously heated at  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . The quantity and quality of adsorption sites formed in the thermal activation explain that the Graphene-like/clay composite prepared in these conditions shows the highest electronic conductivity ( $16 \text{ S/cm}$ ) reported up to now for this kind of material.

## INTRODUCCIÓN

Entre los materiales aplicados con más éxito como ánodo en baterías de iones Li se encuentran los nano-carbones semiconductores (grafito natural, coques, fibras de carbono, carbones no grafitizables y carbones pirolíticos.)<sup>1-6</sup>. Estos tipos de ánodos han probado ser muy económicos, ligeros y con alta capacidad de almacenar Li reversiblemente. Sin embargo, se sigue buscando un mejor candidato carbonoso que supere la principal desventaja de los candidatos actuales: su baja conductividad electrónica ( $10^{-4}$ - $10^{-2}$  S/cm) y alto impacto ambiental.<sup>1-6</sup> Ello depende en gran medida de los métodos de síntesis y los precursores empleados para este fin. En este sentido los autores de este trabajo han incursionado con éxito en la preparación y caracterización de compósitos carbonáceos, buenos conductores (conductividad electrónica de 1 S/cm desde -150 °C hasta temperatura ambiente) a partir de sepiolita Pangel Española como nano-reactor y un residual de la industria cañera cubana (melaza de caña) rico en polisacáridos.<sup>7</sup> Estos resultados, unido a la necesidad de obtener un material carbonáceo basado en precursores completamente nacionales, impusieron la búsqueda de una arcilla nacional de semejantes características.

Se conoce que, en Pontezuela, Camagüey, existe un yacimiento que contiene altos niveles de la arcilla paligorskita, que actualmente se encuentra en estudio para su futura explotación y por tales motivos existen muy pocas referencias que permitan dilucidar la factibilidad de emplear tal mineral como nanoreactor en la preparación de un carbón conductor de alto valor agregado semejante al obtenido en el interior de la Sepiolita Pangel Española.

La paligorskita es una arcilla con una composición y estructura cristalina cercana a la Sepiolita.<sup>8,9</sup> Debido a esta especial estructura en túneles y canales de tamaño nanométrico ( $\approx 3,7\text{Å} \times 6,4\text{Å}$ ), la paligorskita en teoría presenta una alta superficie específica (entre 150 - 300 m<sup>2</sup>/g).<sup>10-12</sup> Además posee un elevado contenido en agua zeolítica, coordinada y estructural que sustenta su estructura,<sup>8-12</sup> todo lo cual hace suponer su potencialidad para absorber moléculas grandes y polares tales como los polisacáridos. Sin embargo, hasta el momento la paligorskita no se ha explorado como plantilla para la preparación del material carbonáceo semiconductor grafeno/arcilla.

El objetivo de este trabajo es presentar los hallazgos acerca de las características estructurales, composicionales, térmicas, morfológicas y texturales de la fracción <2 µm del yacimiento paligorskítico de la zona de Pontezuela y a partir de ellos evaluar su uso como nanoreactor para la obtención de materiales carbonáceos semiconductores de tipo grafeno/arcilla.

## MATERIALES Y MÉTODOS

La muestra perteneciente al Yacimiento de Pontezuela (10 Kg), fue primeramente sometida a un proceso de molienda y separación en diferentes fracciones granulométricas (0.72-0.45µm). La fracción de interés (< 2 µm) fue lograda aplicando la separación gravitacional, proceso de beneficio hidrogravimétrico para el procesamiento de minerales, basado fundamentalmente en la densidad del mineral.

La melaza de caña fue suministrada por el central azucarero Cristino Naranjo en la provincia de Holguín.

## PARTE EXPERIMENTAL

Para la caracterización química por espectrometría Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se empleó un espectrofotómetro Perkin Elmer FTIR en la región de 4400 cm<sup>-1</sup> - 400 cm<sup>-1</sup>. El comportamiento térmico se analizó en un equipo Shimadzu-TGA50H en atmósfera de aire a 10°/min desde 30 °C hasta 800 °C. La identificación de las fases cristalinas fue realizada en un equipo de Difracción de Rayos X (DRX) Simens-D5000 con radiación de Cu K $\alpha$  (0,154045 nm) desde 5° hasta 80° (2 $\theta$ ) con velocidad de barrido de 0,02 °/s. La morfología y el tamaño de partícula fueron determinados con un Microscopio Electrónico de Transmisión Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI - 200 kv con detector de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) para análisis multielemental. La isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> fue determinada a 77 K, empleando un equipo Quantachrome Autosorb-1, previamente calibrado, en el intervalo de  $1 \cdot 10^{-4} < p/p^0 < 1$ . La muestra fue previamente desgasificada a 150 °C y 300 °C durante 4h. El área superficial del material fue evaluada por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), utilizando los datos de adsorción adquiridos en el intervalo de presión relativa de 0,01 a 0,3. La determinación de los diferentes elementos químicos presentes en las muestras se realizó utilizando un espectrofotómetro de absorción atómica Hitachi-Z8200. Las curvas de calibración se elaboraron con ayuda de soluciones estándar marca Sigma con lámparas correspondientes al análisis de cada elemento en particular. Todas las muestras estándares y problema fueron analizadas por triplicado.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

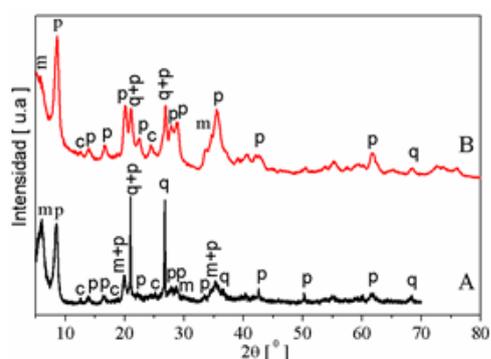
Las fases minerales presentes en las muestras del yacimiento paligorskítico de Pontezuela sin beneficiar y la fracción < 2 µm separada de ella, fueron determinadas por DRX (Fig. 1 A y B, respectivamente). Como puede ser apreciado en ambos difractogramas, la paligorskita cuya reflexión más intensas se observan en 8,45° (2 $\theta$ ), correspondiente a la distancia interplanar (*d*) de 1,03 nm de su espacio basal, está presente como fase predominante. Asimismo, son visibles las señales menos intensas de esta fase a 14,05° (*d* = 0,64 nm); 16,5° (*d* = 0,54 nm); 20,01 ° (*d* = 0,45 nm) y 35, 44 ° (*d* = 0,37 nm), en total concordancia con el reporte de PDF 82-1873 para la paligorskita ortorrómbica. También se puede inferir la presencia de fases minoritarias acompañando la paligorskita como: montmorillonita (PDF 13-0135), cuarzo (PDF 46-1045), clorita magnésial (PDF 24-0506) y material amorfo (sílice amorfa) dado por la elevación discreta del fondo del difractograma en el intervalo angular (2 $\theta$ )15<sup>0</sup>-50<sup>0</sup>. La

arcilla montmorillonita es detectable por su máximo más intenso a  $5,96^\circ$  ( $d = 1,564$  nm), además de otros adicionales de esta fase solapados en el registro de polvos:  $19, 66^\circ$  ( $d = 0,446$  nm) y  $34, 78^\circ$  ( $d = 0,256$  nm). Las señales más intensas del cuarzo se observan en  $26,77^\circ$  ( $d = 0,335$  nm) y  $20,92^\circ$  ( $d = 0,424$  nm) y las de la arcilla clorita (clinocloro) se aprecian en  $12,44^\circ$  ( $d=0,698$  nm);  $18,67^\circ$  ( $d = 0,471$  nm) y  $25,04^\circ$  ( $d = 3,56$  nm).

Comparando ambos difractogramas se aprecia que el contenido de fases colaterales minoritarias que acompañan la muestra paligorskítica de Pontezuela, no pueden ser eliminadas por completo mediante el proceso de beneficio realizado. Por otro lado, no se observan difracciones características de fases asociadas al hierro, por lo que podemos plantear, que el hierro determinado por análisis químico, podría estar formando parte de la composición de la paligorskita y/o de la montmorillonita, lo que resulta posible por sustitución de Al en este tipo de arcillas, o en su defecto en alguna otra fase en proporción inferior al 3% del total de la muestra, lo cual no es detectable por DRX convencional.

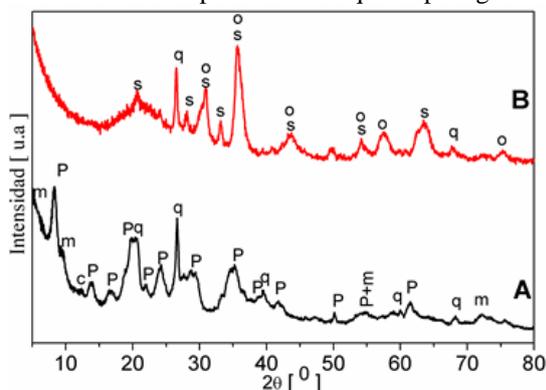
Debido a que durante la etapa de obtención del material carbonáceo de interés la matriz inorgánica sufre varios procesos de calentamiento térmico hasta  $800^\circ\text{C}$ , se estudiaron los cambios producidos tanto en el difractograma como al espectro de FTIR de la fracción  $< 2\mu\text{m}$  al ser tratada hasta  $900^\circ\text{C}$ .

Cuando se calcina la fracción  $< 2\mu\text{m}$  hasta  $350^\circ\text{C}$ , se continúan observando las difracciones características de la paligorskita aunque con una disminución de la intensidad y un ensanchamiento de los máximos de difracción lo que podría relacionarse con modificaciones estructurales que comprometen su cristalinidad (Fig. 2A). Como veremos más adelante mediante FTIR y ATD, el calentamiento de la paligorskita hasta  $350^\circ\text{C}$ , provoca un proceso de deshidratación en dos etapas, donde primero se pierde agua de hidratación y luego el agua intercalada en los canales.



**Fig. 1.** Difractogramas del mineral paligorskítico de Pontezuela sin purificar (A) y de la fracción  $<2\mu\text{m}$  (B). Se señalan los máximos de las fases presentes con letras: paligorskita (p), montmorillonita (m), clorita (c) y cuarzo (q).

Luego de calcinar la muestra a  $900^\circ\text{C}$  durante 2 h ocurre la completa deshidratación de la fracción arcillosa ( $< 2\mu\text{m}$ ), lo que provoca el colapso de la estructura de gran parte de las fases que la componen (Fig. 2B). Es notorio que desaparece por completo el máximo de difracción correspondiente a la paligorskita en  $1,04$  nm ( $2\theta = 8,45^\circ$ ), lo que indica un cambio estructural drástico del material. Se pueden identificar otras fases, además de cuarzo, que se forman producto a la descomposición de las fases arcillosas identificadas anteriormente. Las nuevas fases identificadas mediante la comparación de las difracciones con la base de datos PDF, corresponden al silicato de magnesio y aluminio  $(\text{Mg,Al})\text{SiO}_3$  (PDF 35-310), acompañada del óxido de magnesio aluminio-hierro  $(\text{Mg (Al, Fe)}_2\text{O}_4$  (PDF 21-540). La deshidratación a  $900^\circ\text{C}$  produce cambios significativos en la estructura cristalina del mineral, lo que deber tenerse en cuenta para los fines que se persiguen en este trabajo.

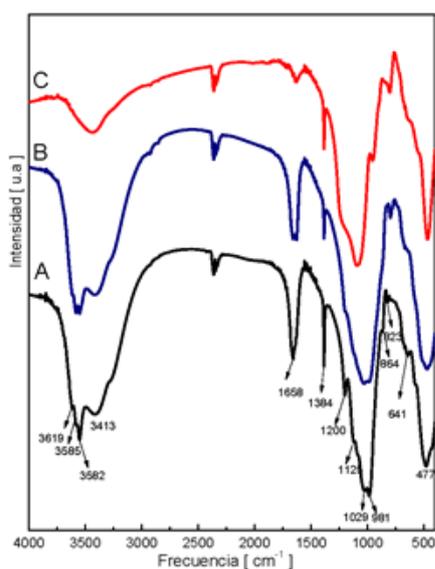


**Fig. 2.** Difractogramas de la fracción  $<2\mu\text{m}$  calcinada a  $350^\circ\text{C}$  (A) y  $900^\circ\text{C}$  (B). Se indican las fases predominantes: paligorskita (p), montmorillonita (m), clorita (c), cuarzo (c),  $(\text{Mg, Al})\text{SiO}_3$  (s) y  $\text{Mg(Al,Fe)}_2\text{O}_4$  (o).

La determinación de la composición química de la fracción arcillosa de la mena paligorskítica de Pontezuela, se hace difícil y está afectada por la presencia de impurezas, como se pudo constatar del análisis de fase realizado por DRX. No obstante, a partir de los resultados el análisis químico realizado por Absorción Atómica a la fracción arcillosa (<2  $\mu\text{m}$ ), se determinó que la composición química de los elementos presentes expresada en forma de óxidos es:  $\text{SiO}_2$  52,66 %;  $\text{MgO}$  12,75 %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  11,82 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  7,09 %;  $\text{K}_2\text{O}$  0,8 %;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,27 %;  $\text{CaO}$  0,19 %. La pérdida por ignición es de 14,41 %.

Del análisis de la composición anterior, se evidencia que el contenido de  $\text{SiO}_2$  disminuye y los contenidos de  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{CaO}$  superan los reportados para la paligorskita pura ( $\text{SiO}_2$  55,03 %;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10,24 %;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3,53 %;  $\text{MgO}$  10,49 %;  $\text{K}_2\text{O}$  0,47 %).<sup>13</sup> Este resultado confirma que existen otras fases que aportan tales elementos lo que es coherente con los resultados de DRX.

En los espectros FTIR de la fracción arcillosa (< 2  $\mu\text{m}$ ), como en las muestras resultantes de su tratamiento térmico a 350 °C y 900 °C, son visibles las vibraciones de los enlaces Si-Si, Si-O, Si-OH, Al-O y Mg-O típicos de las arcillas (Fig. 3).<sup>5-12</sup> Las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los grupos OH del agua zeolítica ( $\nu\text{OH}$ ), que forma parte de la estructura de la paligorskita, aparecen entre 3 500-3 400  $\text{cm}^{-1}$ , así como la banda asignada a la vibración de deformación del agua de coordinación ( $\delta\text{HOH}$ ), que aparece a 1 630  $\text{cm}^{-1}$ . También están presentes las vibraciones de tensión en la región de 3 640-3 500  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a los enlaces  $\text{Mg}_3\text{OH}$  (3 619  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{Al}_2\text{OH}$  (3 585  $\text{cm}^{-1}$ ) y (Mg,Fe) OH (3 582  $\text{cm}^{-1}$ ), así como las vibraciones de tensión en la región entre 1500-400  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a los enlaces ( $\nu\text{Si-O}$ ) en 1200, 1125 y 981  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{Al}(\nu\text{Si-O})$  en 1029  $\text{cm}^{-1}$ ; ( $\nu\text{Si-O-Si}$ ) en 864 y 823  $\text{cm}^{-1}$  y ( $\nu\text{Mg-OH}$ ) en 477  $\text{cm}^{-1}$ , características de las arcillas.<sup>5-12</sup>



**Fig.3.** Espectro FTIR de la fracción arcillosa < 2  $\mu\text{m}$  (A), fracción arcillosa < 2  $\mu\text{m}$  calcinada a 350 °C (B) y a 900 °C (C).

En la medida que se deshidrata la fracción arcillosa rica en paligorskita, cuando es calcinada a 350°C, disminuye la intensidad de las bandas ubicadas entre 3500-3400  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a las vibraciones de tensión de los grupos OH del agua zeolítica ( $\nu\text{OH}$ ), lo que corresponde con el proceso de deshidratación de la arcilla.<sup>5-12</sup> Se mantienen casi inalterables las vibraciones asignadas a los enlaces  $\text{Mg}_3\text{OH}$  (3616  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{Al}_2\text{OH}$  (3587  $\text{cm}^{-1}$ ) y (Mg,Fe) OH (3543  $\text{cm}^{-1}$ ) y ( $\delta\text{HOH}$ ) a 1623  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual indica que a esta temperatura no han sido afectados considerablemente los grupos funcionales que sustentan la estructura cristalina del mineral (Fig. 3B).<sup>5-12</sup> Una vez alcanzada la temperatura de 900 °C, solo predominan las señales características de los grupos silicatos y óxidos formados:  $\text{Al}(\nu\text{Si-O})$  en 1032  $\text{cm}^{-1}$ ; ( $\nu\text{Si-O}$ ) en 920  $\text{cm}^{-1}$  y ( $\nu\text{Mg,Al-O}$ ) en 794 y 428  $\text{cm}^{-1}$ , características del esqueleto magnesio-silicato de las arcillas (Fig. 3C).<sup>5-12</sup> Este resultado indica la deshidratación total, con la pérdida del agua de constitución y la modificación significativa de su estructura, como se pudo observar por DRX.

Como ya se viene discutiendo, la fracción arcillosa <2  $\mu\text{m}$  sufre un proceso de deshidratación progresiva bajo tratamiento térmico. En el estudio termogravimétrico de esta muestra, cuando se calienta desde 30 °C hasta 750 °C en presencia de aire dinámico, se puede observar que se producen varias etapas de transformación térmica (curvas TG y ATD) acompañadas de pérdida de masa (Fig.4).

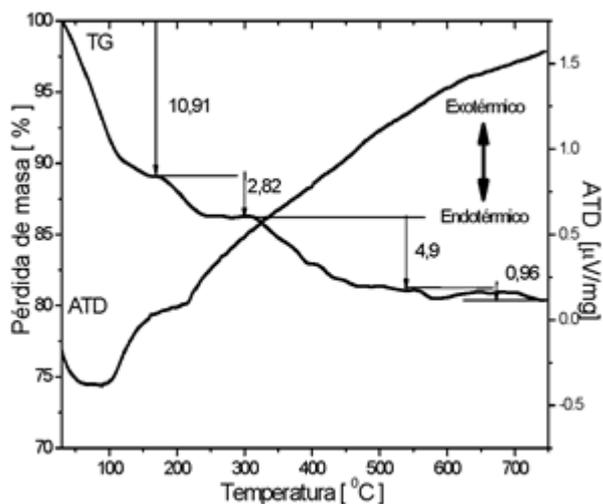


Fig.4. Curvas de TG y DTG de la fracción arcillosa  $< 2\mu\text{m}$  del depósito paligorskítico de Pontezuela

La curva ATD muestra un primer efecto endotérmico entre  $30\text{ }^\circ\text{C}$  y  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , el cual se acompaña de una pérdida de masa de  $10,91\%$ . Este proceso se asigna a la pérdida de agua de humedad del mineral. Luego un segundo efecto endotérmico entre  $160\text{ }^\circ\text{C}$  y  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , donde se pierden aproximadamente  $2,82\%$  de la masa inicial, lo cual se asocia a la evolución del agua zeolítica contenida en los canales de la estructura de la arcilla paligorskita. A mayores temperaturas no se observan otros cambios significativos en la curva de ATD y la curva TG muestra procesos continuos de pérdida de masa ( $5,86\%$  en total) que corresponden a pérdida del agua de constitución en forma de grupos oxidrilos (OH). La remoción del agua de constitución provoca el colapso de la estructura cristalina, con la destrucción de los túneles y canales y la formación de nuevas fases cristalinas como pudo apreciarse del DRX. La pérdida de masa total es de  $19,6\%$ .

Teniendo en cuenta las pérdidas de masa por evolución de diferentes tipos de agua en esta fracción arcillosa y la composición química total expuesta anteriormente, tanto para la paligorskita pura reportada en la literatura<sup>13</sup> como para la determinada en este trabajo, se puede inferir que la fase paligorskita se encuentra en un  $80\%$  de la fracción arcillosa ( $< 2\mu\text{m}$ ) del depósito paligorskítico de Pontezuela y un  $20\%$  se encuentra repartido entre las cuatro fases minoritarias detectadas por DRX convencional.

La distribución de tamaño de partícula, la porosidad y la superficie activa juegan un papel importante en los procesos de sorción de los sólidos y determinan que se puedan emplear como matrices nanoreactoras para preparación de nuevos materiales.<sup>5</sup> Por este motivo se realizó el análisis de adsorción-desorción con nitrógeno a  $77\text{ K}$  a la fracción arcillosa ( $< 2\mu\text{m}$ ) del depósito paligorskítico de Pontezuela desgasificada a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  (Pal150) y a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (Pal300), (Fig.5).

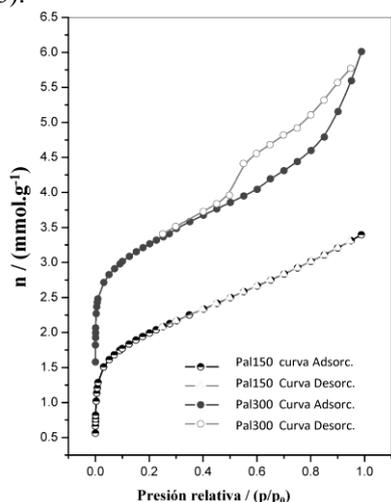


Fig. 5. Isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a  $77\text{ K}$  de la fracción arcillosa ( $< 2\mu\text{m}$ ) del depósito paligorskítico de Pontezuela desgasificada a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  (Pal150) y a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (Pal300). Se inserta la distribución de poros de la muestra Pal300 (A).

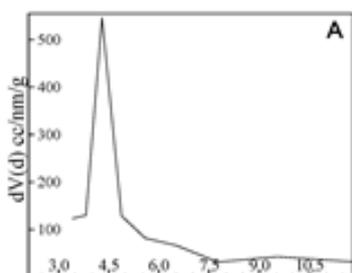


Fig 5.1 Distribución de poros /nm.

La isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K de la muestra Pal150 corresponde al tipo II, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, lo cual es típico de materiales macroporosos o no porosos.<sup>14</sup> Sin embargo, la isoterma de adsorción de nitrógeno de la muestra Pal300 muestra una curva de adsorción tipo IV característica de los materiales predominantemente mesoporosos. En este caso se observa, la formación de un lazo histéresis en la curva de desorción, característico de procesos de condensación capilar en materiales mesoporosos. El lazo de histéresis es del tipo de H3, distintivo del predominio de grupos de partícula con forma de placas paralelas que dan lugar a mesoporos con forma de rendija.<sup>14</sup> La distribución de poros en la fracción arcillosa desgasificada en 300 °C (Pal300) indica que en esta muestra existe una distribución de mesoporos estrecha entre 3 y 5 nm, a pesar de la naturaleza heterogénea de la muestra donde además de la paligorskita existen otras dos arcillas. Esta distribución de mesoporos, es muy conveniente para el uso de la fracción arcillosa del depósito paligorskítico de Pontezuela como una plantilla nanométrica.

Este estudio también muestra que la temperatura de desgasificación para caracterizar correctamente por BET la textura de la fracción arcillosa es 300 °C. Por debajo de este valor la información es incompleta y por encima sufre cambios composicionales y estructurales irreversibles.

Se presentan los resultados de áreas superficiales y volúmenes de poros obtenidos mediante la aplicación de los métodos de Brunauer, Emmet y Teller (BET) y de Dubinin-Raduskevich (DR) a los datos de adsorción de N<sub>2</sub> a 77K. Se incluye además la porosidad expresada de manera porcentual con respecto al volumen total de poros (Tabla 1)

**Tabla 1.** Área superficial específica ( $S_{BET}$ ) y volumen de poros de la fracción arcillosa (< 2  $\mu\text{m}$ ) del depósito paligorskítico de Pontezuela desgasificada a 150 °C (Pal150) y 300 °C (Pal 300)

Muestra	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	C	$V_0$ (DR) ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{macro}}$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_T$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Microporo Total (%)	Mesoporo Total (%)	Meso + macrop Total (%)
Pal150	158	382	0.0630	0.05174	0.00296	0.1173	53.55	43.94	46,45
Pal300	267	916	0.0992	0.0947	0.01449	0.2085	47.61	45.44	52.39

En general el tratamiento térmico provoca la creación de poros de todas las dimensiones como puede observarse del mayor volumen de microporos obtenidos por el método de Dubinin-Raduskevich para la muestra tratada a 300 °C (Pal 300) así como de los volúmenes de mesoporos correspondientes. Los valores de las áreas microporosas también evidencian lo anteriormente expuesto. La relación volumen de mesoporos/volumen de microporos en la muestra Pal150 es de 0,82 mientras que para Pal300 este valor asciende a 0,95.

EL volumen de macroporos es bajo (sobre los  $10^{-2}$  a  $10^{-3}$   $\text{cm}^3/\text{g}$ ), indicando que el área externa corresponde a los mesoporos. Tanto, los volúmenes de mesoporos como de macroporos es superior en la muestra desgasificada a la temperatura más alta (Pal300), lo que demuestra el desarrollo de la superficie externa con el tratamiento térmico. Esto también es demostrado a partir del valor del área superficial ( $S_{BET}$ ) de la muestra desgasificada en 300 °C (Pal300), que es casi el doble del obtenido para la muestra Pal150.

Se obtuvieron los parámetros texturales al ajustar los datos experimentales usando diferentes métodos.

Aunque los valores de tamaño de microporos promedio obtenidos según el método del Funcional de la densidad (DFT) no difieren en ambas muestras, la energía característica correspondiente al ajuste de los datos de adsorción según el modelo de DR de la muestra Pal300 es notoriamente superior al valor de la tratada a 150 °C lo que corresponde a un tamaño medio de microporos menor calculado a partir de la expresión planteada por Stoeckli para este intervalo de microporos, como se muestra en la tabla anterior. El ajuste de los datos según el modelo DR ocurre en un intervalo de presiones relativas más amplio para la muestra Pal300 lo que también evidencia una mayor homogeneidad del sistema microporoso en dicha muestra en comparación con la Pal150.

**Tabla 2.** Parámetros texturales: Energía característica ( $E_0$ ), ancho medio de microporos ( $L$ ) y áreas de microporos

Muestra	$E_0$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )	$L$ (nm) <sup>1</sup>	$L$ (DFT) (nm)	Área Microporo (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>2</sup>
Pali150	14.85	-	1.178	113.5
Pali300	22.81	0.947	1.178	209.6

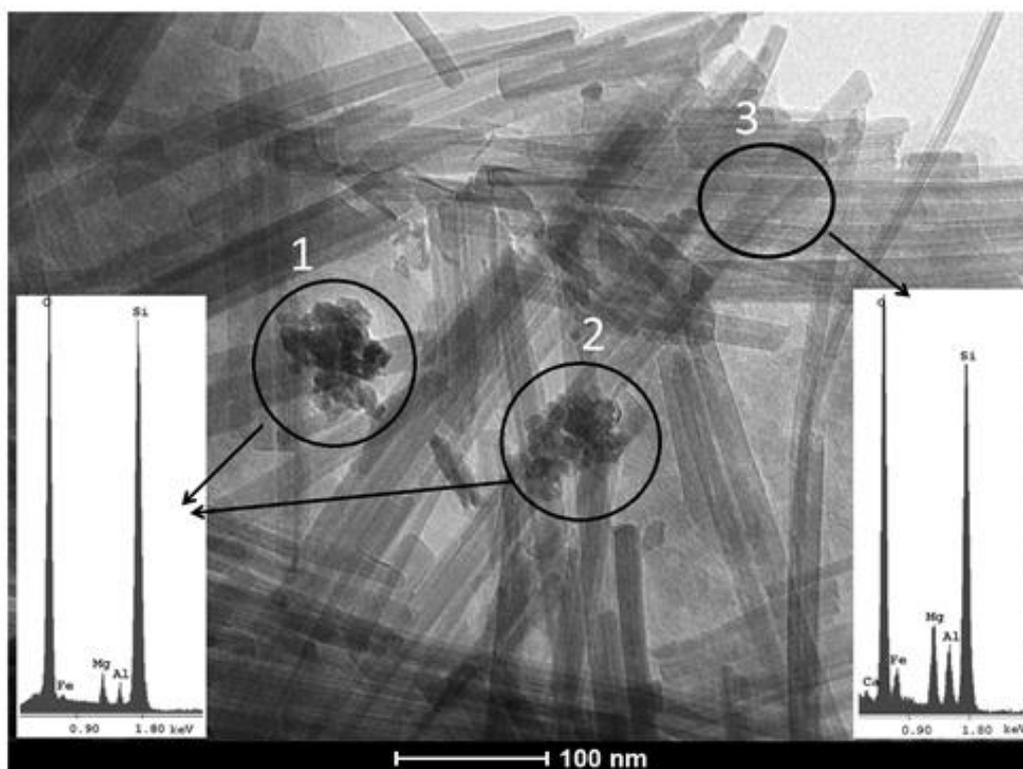
<sup>1</sup> Calculada como  $L = 10,8/(E_0-11,4)^{15}$

<sup>2</sup> Calculada como  $S_{mi}=2000V_0/L^{15}$

Las ecuaciones empleadas para el cálculo de  $L$  y del área microporosa han sido planteadas por Stoeckli. <sup>15</sup> La primera es una correlación empírica entre la  $E_0$  obtenida de la ecuación DR y el tamaño medio de los poros asociados a la misma. La segunda se basa en consideraciones geométricas bajo el postulado de que los poros analizados son del tipo de rendija (como es el caso analizado).

Estos resultados avalan la posibilidad de empleo de la fracción arcillosa (< 2  $\mu$ m) del depósito paligorskitico de Pontezuela tratada térmicamente a 300 °C para la síntesis de materiales carbonáceos de tipo grafeno/arcilla.

El estudio morfológico y del tamaño de las fibras de la fracción arcillosa (< 2  $\mu$ m) del depósito paligorskitico de Pontezuela fue realizado mediante TEM-EDX (Fig. 6). Las imágenes de TEM muestran fibras agrupadas y orientadas en diferentes direcciones. El tamaño de los agregados fibrosos oscila en 10-20 nm de diámetro y de 150-200 nm de longitud. También se aprecian en menor proporción agregados de partículas de morfología semiesféricas (señalados con los círculos 1 y 2) que podrían pertenecer a la fase de cuarzo detectada por DRX. Estos dos tipos de partículas (fibras y semiesferas) fueron analizados con una sonda de EDX que permite explorar cualitativamente la composición multielemental sobre las mismas. Este estudio mostró la presencia de Si, Mg, Al, Fe, Ca y K en las fibras y para las partículas semiesféricas se detectó Si y O como elementos predominantes. Las relaciones atómicas O/Si, Si/Al, Si/Mg, Si/Fe, Mg/Fe, Mg/Al, Al/Fe obtenidas en las fibras y de O/Si obtenidos en las partículas semiesféricas unido al resultado de elementos totales determinado por adsorción atómica permite estimar que la fracción <2  $\mu$ m del depósito paligorskitico de Pontezuela está compuesto de paligorskita como fase mayoritaria y entre las minoritarias contiene cuarzo. El hecho de que las partículas nanométricas de cuarzo estén ocluidas entre las fibras de la paligorskita explica la dificultad en eliminarla totalmente durante la purificación.



**Fig.6.** Imagen de TEM de la fracción < 2  $\mu$ m del depósito paligorskitico de Pontezuela. Los círculos 1, 2 y 3 indican las zonas donde se realizó el análisis de EDX: 1 y 2 sobre las partículas semiesféricas y 3 sobre las fibras.

En pruebas preliminares de adsorción de melaza de caña en la paligorskita de Ponzuela activada a 300 °C, aplicando la misma técnica reportada por nosotros para la sepiolita<sup>7</sup> se pudo comprobar que es capaz de adsorber abundante melaza (40% de C fue detectado mediante análisis multielemental de CHN) dando como resultado un nanocompósito grafeno/arcilla con una conductividad electrónica de 16 S/cm a temperatura ambiente. Este valor es incluso superior al que se obtiene cuando se utiliza la sepiolita Pangel Española como nanoreactor.<sup>6-7</sup>

### CONCLUSIONES

La fracción <2 µm del depósito paligorskítico de Ponzuela está compuesta de una mezcla de aluminio-magnesio silicatos hidratados de naturaleza arcillosa, donde la paligorskita ortorrómbica constituye la fase fundamental (80 %) y se acompaña fundamentalmente de un 20 % de fases minoritarias: montmorillonita, clorita, cuarzo y sílice amorfa. El hecho de que las partículas nanométricas de cuarzo estén ocluidas entre las fibras de la paligorskita explica la dificultad en eliminarla totalmente durante la purificación. La fase de paligorskita de la fracción arcillosa preserva su estructura tunelada y desarrolla una estrecha mesoporosidad cuando es activada térmicamente a 300 °C, lo que resulta útil para su empleo como plantilla nanométrica en la síntesis de nuevos materiales. La fracción arcillosa del depósito de Ponzuela activada térmicamente adsorbe abundante cantidad de melaza de caña lo que da lugar a un material carbonáceo semiconductor cuya conductividad electrónica es la más alta reportada hasta el momento para los materiales compuestos de tipo grafeno/arcilla.

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue sufragado por un proyecto CAPES/MES# 212/13 y un proyecto nacional # P211LH003-035.

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Penki T, Shanmughasundaram D, Kishore B, handraiah NM. High rate capability of coconut kernel derived carbon as an anode material for lithium-ion batteries. *Adv Mat Lett*. 2014;5(4):184-190.
2. Zhang M, Gao B, Li Y, Zhang X, Hardin IR. Graphene-coated pyrogenic carbon as an anode material for lithium battery. *Chem. Eng. J*. 2013;229:399-403.
3. Mukherjee R, Krishnan R, Lu TM. Nanostructured electrodes for high power lithium ion batteries. *Nano Energy*. 2012;1:518-533.
4. Casas C, Li W. A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material. *J. Power Sources*. 2012;208:74-85.
5. Ruiz-Hitzky E, Darder M, Fernandez F M, Zatile E, Palomares FJ and Aranda P. Supported Graphene from Natural Resources: Easy Preparation and Applications. *Adv Mater*. 2011; 23:5250-5255.
6. Gómez A. Multifunctional materials based on graphene-like/sepiolite nanocomposites. *Applied Clay Science*. 2010;47:203-211.
7. Danguillecourt E, Mosqueda Y, Reguera Ruiz E, Aguilar Frutis M, E. Pérez Cappe. High conducting sepiolite-graphenelike carbon nanocomposite from sugar residual as carbon source. *Advances in Applied Ceramics*. 2012;111(8):508-511.
8. García-Romero E, Suárez M, Santarén J, Alvarez A. Crystallochemical characterization of the palygorskite and sepiolite from the allou kagne deposit Senegal. *Clays and Clay Minerals*. 2007;55(6):606-617.
9. Garcia-Romero E, Suarez M. On the chemical composition of sepiolite and palygorskite. *Clays and Clay Minerals*. 2010;58(1):1-20.
10. Xavier KCM, Silva EC, Santos MSF, Santos MR e Luz AB. Caracterização Mineralógica, Morfológica e de Superfície da Atapulgita de Guadalupe-Pi. *HOLOS*. 2012;5(8):60-70.
11. Zhang J, Wang Q, Chen H, Wang A. XRF and nitrogen adsorption studies of acid-activated palygorskite. *Clay Minerals*. 2010;45(2):145-156.
12. Chen H, Zhao J, Zhong A.G, Jin YX. Removal capacity and adsorption mechanism of heat-treated palygorskite clay for methylene blue. *Chemical Engineering Journal*. 2011; 174(1):143-150.
13. Anthony JW, Bideaux R A, Bladh KW Nichols MC. *Handbook of Mineralogy. Palygorskite*. Mineralogical Society of America. 2001; digital versión 1.2.
14. Rouquerol J, Rouquerol F, Sing KSW, LLewellyn P, Maurin G. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, 2<sup>nd</sup> ed. London: Academic Press:1994;p.159-189.
15. Stoeckli HF. *Characterization of Microporous Carbons by Adsorption and Immersion Techniques*. En: JW. Patrick and E. Arnold, editors. *Porosity in Carbons. Characterization and Applications*, 1<sup>era</sup> ed, London: Wiley:1995;p. 67-92.