

## **Estudio y caracterización de una laterita estándar de referencia (VL2), natural y tratada, mediante las técnicas de XPS, DTA y TGA**

**A. Rodríguez<sup>1\*</sup>, F. Rueda<sup>1</sup>, Nataly Herrera<sup>1</sup>, R. Casanova<sup>1</sup>, J. Mendialdua<sup>1</sup>,  
Ela Michelangeli<sup>1</sup>, A. Lobo<sup>1</sup>, I. Taebi<sup>2</sup>, L. Jalowiecki<sup>2</sup>.**

<sup>1)</sup> Laboratorio de Física de Superficies, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

<sup>2)</sup> Laboratoire de Catalyse Hétérogène, U.R.A.C.N.R.S. No 402, Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France.

(\* [alro2005@gmail.com](mailto:alro2005@gmail.com))

Recibido: 02/11/2022

Revisado: 26/12/2022

Aceptado: 20/03/2023

### **Resumen**

Estudios de la superficie y del volumen, con fotoemisión de rayos-X, DTA y TGA, fueron realizados a una muestra laterítica natural (VL2, geológicamente certificada), tratada térmicamente e impregnada con potasio (K). Los resultados de XPS de la superficie de la muestra indican la presencia de especies de aluminosilicatos, tendiendo a estructuras del tipo de caolinita, muy distinta a la composición de óxidos reportados para el volumen. Se proponen formulas del tipo  $\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_7$  para la muestra natural,  $\text{Fe}_{0,6}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$  para la calcinada a 900 °C y  $\text{Fe}_{0,7}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$  la impregnada con K. Los resultados de DTA de la muestra natural realizados en atmósfera de aire, en el rango de ambiente hasta 900 °C, indican tres reacciones endotérmicas a 50 °C, 300 °C y 500 °C, correspondientes a pérdida de agua, deshidroxilación de la gibbsita y la transición de la boehmita a alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los resultados de TGA de la muestra natural igualmente reflejan tres pérdidas de masa. A 50 °C relativas a la pérdida de agua, otra a 300 °C asociadas a dos reacciones; la primera relativa a la deshidroxilación de la gibbsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y la formación de boehmita  $\text{AlOOH}$ , y la segunda a la deshidratación de  $\text{FeOOH}$  y la formación de hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Finalmente, otra pérdida a 500 °C, de agua estructural y la formación de alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Palabras claves:** XPS; DTA; TGA; lateritas; caolinitas

### **Abstract**

**Study and characterization of a standard reference laterite (VL2), natural and treated, using XPS, DTA and TGA techniques.** XPS, DTA and TGA were used to study the surface, as well as the bulk, of a geologically certified natural laterite sample (VL2), when subjected to a thermal treatment and potassium(K) impregnation. XPS results, concerning the surface of the sample, indicated the presence of aluminosilicates and their tendency to form Kaolinite based structures, in total disagreement with the oxides composition of the bulk reported previously.  $\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_7$  type structures are proposed for natural sample  $\text{Fe}_{0,6}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$  when calcinated at 900 °C and  $\text{Fe}_{0,7}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$  after K impregnation. DTA results corresponding to the natural sample, carried out at normal air condition, in the 900 °C range, indicated three endothermic reactions at 50 °C, 300 °C and 500 °C, adjudicated to water loss, the gibbsite dehydroxylation and boehmite to alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) transition. In accordance with DTA observation, TGA shows three mass losses, the first at 50 °C related to the water loss, followed by a second loss at 300 °C, adjudicated to two reactions; the first one related to the gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$  dehydroxylation and the boehmite ( $\text{AlOOH}$ ) formation and the second adjudicated to the dehydration of  $\text{FeOOH}$  and hematite formation. Finally, a mass loss, at 500 °C, related to structural water and alumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formation.

**Keywords:** XPS; DTA; TGA; Laterite; Kaolinite

### **Introducción**

Las preocupantes manifestaciones del cambio climático en los últimos años y las medidas de regulación de contaminantes ambientales ( $\text{S}$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , entre otros)<sup>1-3</sup>, son las normas que rigen los requerimientos de energía proveniente de materiales fósiles. Venezuela, uno de los países del planeta con las mayores reservas de petróleo pesado y extrapesado del mundo<sup>4</sup>, debe participar activamente en el desarrollo de tecnologías que permitan cumplir con lo establecido y así poder ofertar al mercado mundial sus derivados de petróleo.

Las lateritas certificadas de referencia estándar<sup>5</sup> han sido parte del esfuerzo de investigación del Laboratorio de Física de Superficies, en las últimas décadas, dada su importancia como potenciales catalizadores en la industria petrolera<sup>6</sup> y en la industria metalúrgica del aluminio. En varios trabajos se han reportado resultados de investigación relacionados con el tema<sup>7,8</sup>, fundamentalmente su caracterización y aplicación en catálisis. Se ha encontrado una diversidad de óxidos en la composición química de estos materiales, bien sea en diferentes formas cristalográficas o en fases amorfas. El hierro en las estructuras de la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y goetita ( $\text{FeOOH}$ ), aluminio en gibbsita y/o

bohemita ( $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ ,  $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ ), diáspora ( $\beta\text{-AlO}(\text{OH})$ ) y silicio son los más abundantes en estos materiales naturales<sup>9</sup>. Por su potencial aplicación en reacciones catalíticas se han reportado resultados de investigaciones en hidrocraqueo e hidrodismetización<sup>10</sup> con excelentes resultados, así como en la síntesis de hidrocarburos a partir de CO y H<sub>2</sub> en reacciones de Fischer-Tropsch<sup>11</sup>. En el presente trabajo, como parte de la línea de investigación, se muestran resultados de la caracterización de la superficie con fotoemisión de rayos X y se determina el tipo de óxidos en el volumen de la laterita VL2, con las técnicas DTA y TGA.

## Metodología

### *Preparación de las muestras.*

Dado su potencial aplicación en catálisis<sup>12</sup>, se estudió la laterita certificada VL2 natural, la cual tiene una composición volumétrica de: 27,03% (p/p) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 32,28% (p/p) de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20,24% (p/p) de SiO<sub>2</sub>, 3,00% (p/p) de TiO<sub>2</sub> y 16,26% (p/p) (pérdida por ignición, LOI por sus siglas en inglés). Este material laterítico proviene de la serranía Los Guaicas, Estado Bolívar, Venezuela. Se prepararon y estudiaron tres muestras: una en estado natural, denominada VL2-N; otra que se calcinó a 550 °C (VL2-C) y una tercera que se impregnó con K y posteriormente se calcinó a igual temperatura (VL2-CK).

Las preparaciones de las muestras para los estudios de XPS, DTA y TGA se hicieron según el siguiente protocolo:

- VL2-N. Se toma una muestra de la laterita natural y se tritura en un mortero de ágata, limpio de impurezas, hasta lograr obtener un polvo lo suficientemente fino. Luego se soporta sobre una capa de In que se coloca en el porta-muestra de la barra transportadora del equipo de XPS, para su análisis.
- VL2-C. Se toma una muestra de la laterita, previamente pulverizada y se somete a tratamiento térmico en el reactor externo que dispone el equipo, en flujo de aire seco a 550 °C durante 4 horas, luego se monta en el porta-muestra para su análisis respectivo.
- VL2-CK. La impregnación con potasio se realiza preparando en un matraz una solución de KOH en agua destilada, concentración de 3,1% en peso, luego se le coloca en la solución una cantidad de laterita y se somete a agitación continua a una temperatura entre 50 y 60 °C, hasta lograr obtener un gel. Seguidamente, se seca durante 7 horas a 120 °C, se pulveriza en un mortero de ágata y nuevamente se calcina en aire a 550 °C. Finalmente se monta en el porta-muestra para su análisis.

### *Técnicas*

Los experimentos de XPS, DTA Y TGA fueron realizados en la Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, en la Université des Sciences et Technologies de Lille, Francia.

Se utilizó como técnica de análisis de superficies la fotoemisión de rayos-X (XPS). Los experimentos se realizaron en un ESCALAB 220I-XL, de VG Instruments. El equipo cuenta con

barra de transferencia desde el ambiente, pasando por la cámara de tratamiento que tiene condiciones de vacío de 10<sup>-7</sup> mbar, hasta la cámara de análisis con vacío de 10<sup>-9</sup> mbar. La cámara de tratamiento permite calentar la muestra hasta 900 °C. La fuente de rayos-X es un cañón que posee doble ánodo de Al y Mg que permiten haces de energías de 1486,6 y 1253,6 eV, respectivamente, a 300W de potencia fija. Cuenta con un analizador de energía semiesférico de 160 mm de radio, con rendija de entrada de 150 micrones, con el cual se trabaja en el modo FAT, Eo = 40 eV, y función trabajo de 4,4 eV. El equipo dispone de la facilidad para hacer tratamientos térmicos en un reactor externo al espectrómetro, acondicionado con línea de admisión de gases. Las muestras VL2-N, VL2-C y VL2-CK, descrita su preparación anteriormente, fueron analizadas con XPS en el orden respectivo.

Los datos de DTA y TGA se tomaron en el equipo SDT-2960 construido por la empresa TA Instruments, la cual tiene la facilidad para trabajar con las dos técnicas. Este equipo dispone de un horno que trabaja en el rango de ambiente a 1500 °C y con un rango de ratas de temperatura entre 0,1 a 100 °C/min., con termocupla tipo R, una por porta muestra. La microbalanza tiene capacidad de medida entre 0,1 a 200 µg, máximo. Dispone de una línea de admisión de gases que se trabaja con flujos hasta 1 l/min. Para los estudios volumétricos con DTA y TGA de la laterita natural (VL2-N) se coloca una porción de muestra (mg) en la taza de alúmina porta-muestra del equipo. Cuando se realiza el experimento de DTA, en el otro plato de alúmina de la microbalanza se coloca el material de referencia (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Por el contrario, cuando se realiza los experimentos de TGA, el otro plato de alúmina de la microbalanza se deja vacío.

El estudio volumétrico de la muestra VL2-N se realizó con DTA y TGA, cuyo objetivo fundamental fue determinar las diferentes fases en su evolución térmica, los posibles óxidos que se forman en el volumen y contrastar con los resultados de la superficie. Los registros de DTA y TGA de la muestra VL2 natural se realizaron desde temperatura ambiente hasta 900 °C a una rata de 5 °C/min, en atmosfera de aire, con una muestra de 26,2 mg aproximadamente.

## Resultados y discusiones

### *XPS*

El procesamiento de los datos de XPS para su respectivo análisis (eliminación de la línea satélite de rayos X K<sub>alfa 3,4</sub>, filtrado por transformada de Fourier y sustracción de la señal de fondo usando el método de Shirley) fueron realizados con software desarrollado por J.M. Marchal de la Universidad de Lile-Francia. Para la descomposición espectral se usó como parámetros la posición, ancho a media altura y altura del respectivo pico procesado, optimizándose con el respectivo software.

En la figura 1, se muestra un espectro amplio de XPS, de la muestra VL2-CK donde se indican los elementos presentes en la superficie; Al, Fe, Si, Ti, O, K e In, éste último es el soporte de la muestra.

Como referencia se usó el nivel 1s del carbono de contaminación a 285,0 eV. Sin embargo, cuando la intensidad del pico del carbono se hace muy baja se usó la energía de enlace del nivel Al2p a 74,8 eV como referencia interna, la cual es confiable dado que la diferencia de energía entre el nivel Al2p y el O1s, ( $E_k(\text{Al}2p) - E_k(\text{O}1s)$ ), se mantiene constante, es decir independiente del efecto de carga. Ver en la tabla 1

los valores de las diferencias para cada muestra.

Para fines de comparación, discusión e interpretación de los resultados se anexa la tabla 2 donde se reproducen datos de los compuestos patrón:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ , ya estudiadas y reportadas anteriormente<sup>7</sup>.

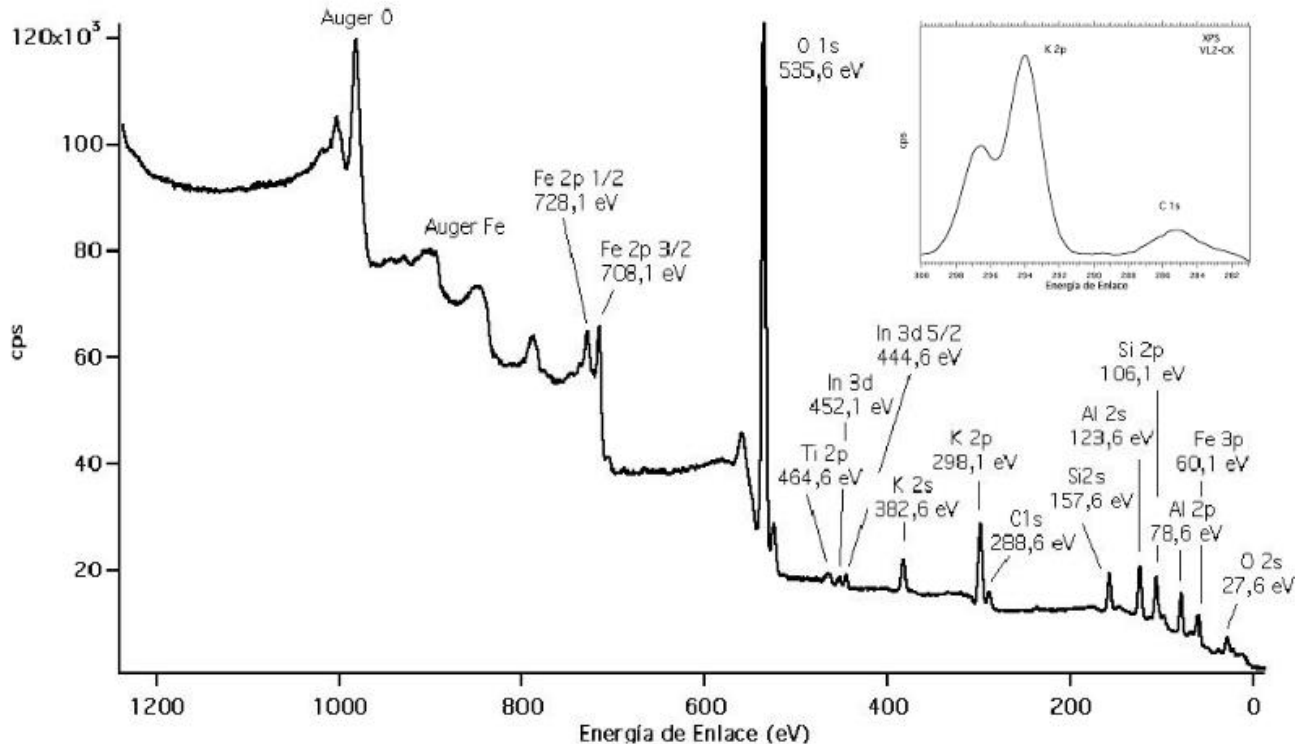
### Espectros del Fe2p

Los espectros de alta resolución del Fe2p de la muestra de laterita natural y con los respectivos tratamientos se muestran en la figura 2, donde se indican con las letras A para la muestra na-

tural, B la calcinada y C la impregnada con K, respectivamente.

A los picos del nivel 2p del Fe no se les hizo una descomposición espectral, en vista de la alta complejidad, producto de las contribuciones de los fotoelectrones  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$  y satélites Shake Up superpuestos en el espectro, tal como se indica en dicha figura.

La energía del nivel  $\text{Fe}2p_{3/2}$  de la muestra natural (curva A) es de 711,5 eV. y se observa que el pico del nivel  $\text{Fe}2p_{3/2}$ , con energía de 711,4 eV no cambia por efecto de la calcinación (curva B), con lo cual se infiere que el hierro, tanto en la muestra natural como calcinada, mantiene el mismo estado de oxidación +3. (corrimiento dentro del error experimental de  $\pm 0,2$  eV.). Igualmente, se observa (curva C), un corrimiento de 0,3 eV hacia mayores energías de enlace, pero aún muy pequeño para la muestra impregnada con K, lo cual indica el mismo estado de oxidación para el hierro, pero influenciado por el nuevo entorno químico.



**Fig. 1:** Espectro amplio XPS de la muestra VL2-CK, obtenido con  $h\nu = 1486,6$  eV. Se identifican la mayoría de los picos. En la parte superior puede observarse el espectro de alta resolución del nivel 2p del potasio y el 1s del carbono.

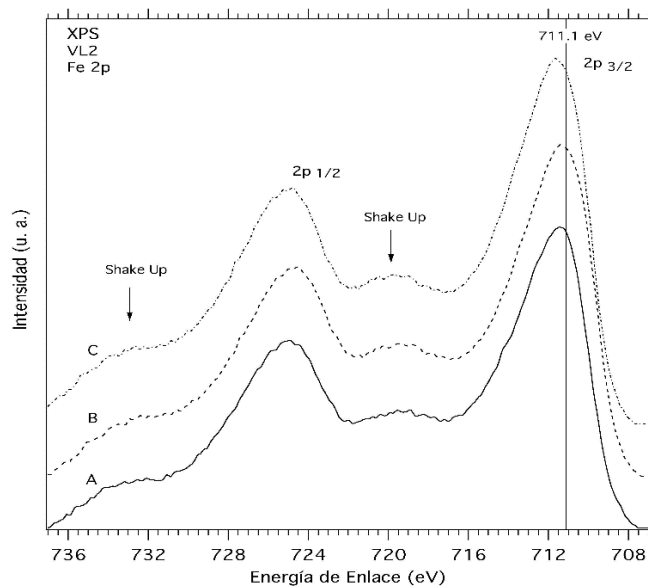
**Tabla 1.** Valores de las diferencias de energía cinética en eV de los picos:  $E_k(\text{Al}2p) - E_k(\text{O}1s)$ ,  $E_k(\text{Si}2p) - E_k(\text{O}1s)$  y  $E_k(\text{O}1s) - E_k(\text{Fe}2p_{3/2})$  para la muestra VL2.

Muestra	$E_k(\text{Al}2p) - E_k(\text{O}1s)$ eV $\pm 0,2$ eV	$E_k(\text{Si}2p) - E_k(\text{O}1s)$ eV $\pm 0,2$ eV	$E_k(\text{O}1s) - E_k(\text{Fe}2p_{3/2})$ eV $\pm 0,2$ eV
V L2-N	457,3	428,9	179,5
V L2-C	457,3	429,3	179,3
V L2-CK	457,4	429,3	179,4

**Tabla 2.** Energía de enlace en eV ( $\pm 0,2$  eV), de diferentes niveles fotoeléctricos en muestras patrón:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ <sup>7,13</sup>.

Muestra	Condición	O1s	Fe2p <sub>3/2</sub>	Al2p	Al2s	Si2p	Si2s
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	AR <sup>o</sup>	530,3	771,4				
	C	530,3	771,1				
	Bomb.	530,3	771,1				
	Re H <sub>2</sub>	530,3	771,1				
$\text{Al}(\text{OH})_3$	AR	532,1	119,3	74,5			
	C	531,4	119,3	74,6			
$\text{Al}_2\text{O}_3$	C	531,3	119,4	74,6			
	Re H <sub>2</sub>	531,1	119,3	74,6			
$\text{SiO}_2$	C	532,7				103,8	154,7
	Re H <sub>2</sub>	533,0				103,8	154,7
	Bomb.	532,8				103,8	154,8
$\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$	AR.	531,9	74,7			102,9	

Notación: AR: como se recibe; C: calcinado; Bomb: Bombardeo iónico ( $\text{Ar}^+$ ); Re H<sub>2</sub>: reducción en H<sub>2</sub>.



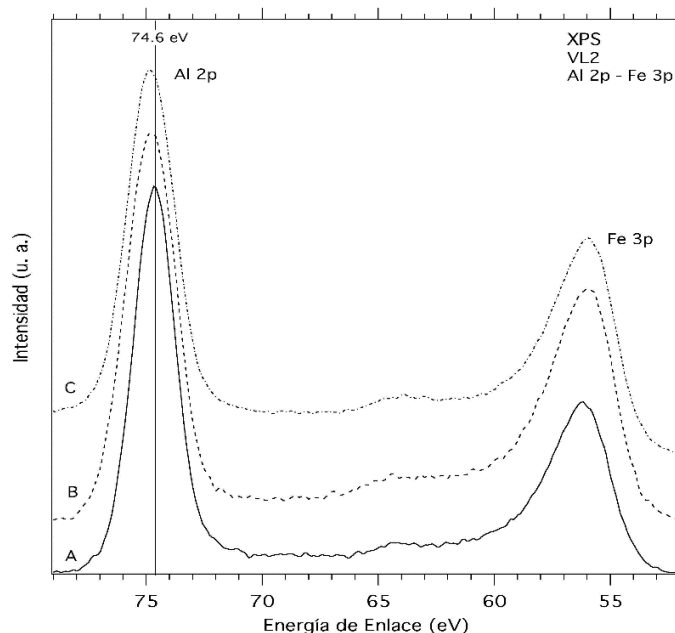
**Fig. 2:** Espectros XPS de alta resolución de la zona Fe2p, obtenidos con  $h\nu = 1486,6$  eV. La curva **A** corresponde a la muestra VL2-N, la **B** a VL2-C calcinada a 550 °C y la **C** a la VL2-K. La barra a 711,1 eV corresponde a la energía de enlace de este nivel para el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ver tabla 2).

La presencia de satélites Shake Up, bien definidos en los espectros A, B y C inducen a suponer la formación de óxidos y/o hidróxidos de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o  $\text{FeOOH}$ ), en la superficie de la muestra.

#### Espectros del Al2p y Fe3p

Los espectros de XPS de alta resolución para los niveles 2p del aluminio y 3p del hierro se muestran en la figura 3, para la VL2-N (curva A), VL2-C (curva B) y VL2-CK (curva C).

La energía de enlace para la muestra natural (Curva A), del ni



**Fig. 3:** Espectros XPS de alta resolución de la región Al2p y Fe3p de la muestra laterítica en estado natural (curva A), calcinada (curva B) e impregnada con potasio (K) y calcinada nuevamente (curva C). La barra a 74,6 eV corresponde a la energía de enlace para el nivel Al2p en el óxido de aluminio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ver tabla 2, columna cinco).

vel Al2p es de 74,6 eV, y de acuerdo con estudios realizados en otras muestras corresponde al aluminio ligados a grupos OH en la gibbsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$  o al aluminio ligado a caolinitas ( Ver tabla 2). El nivel Fe3p se encuentra con energía de enlace de 56,2 eV al calcar la muestra (Curva B), el nivel Al2p se desplaza a 74,8 eV, valor que se mantiene al hacer el tratamiento de impregnación con K (Curva C). De igual forma, el nivel Fe3p se mantiene sin cambio apreciable en energía de enlace,

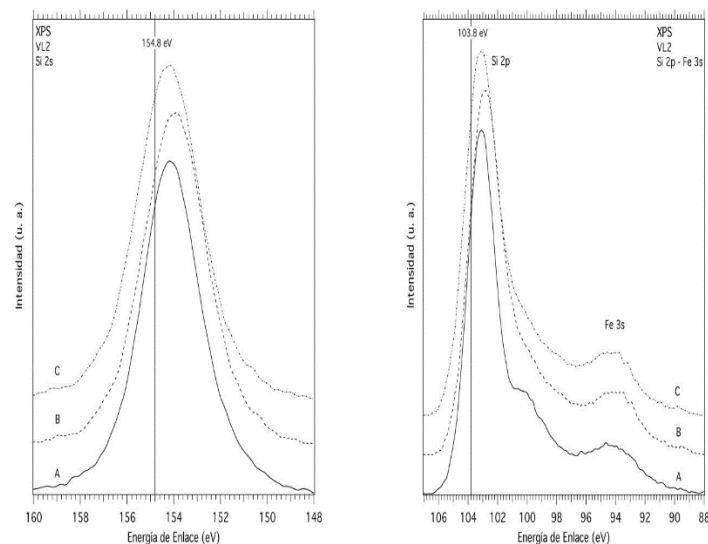
después de los respectivos tratamientos de calcinación e impregnación. No obstante, la calcinación produce un incremento en el ensanchamiento del pico Al2p de 0,4 eV. y para el pico Fe3p de 0,2 eV.

#### *Espectros del Si2p y Si2s.*

Los espectros de XPS de alta resolución para nivel 2s y 2p del silicio se muestran en la figura 4. La energía del nivel Si2s de la muestra en estado natural (curva A), es de 154,2 eV (figura 4, lado izquierdo), lo cual no concuerda con valores obtenidos para la fase SiO<sub>2</sub> en estudios antes reportados (ver Tabla 2). El desplazamiento del pico hacia más bajas energías, 0,7eV respecto a la barra posicionada a 154,8 eV, nos indica que el silicio se encuentra en otro tipo de estructura que no se corresponde con la muestra patrón. Después de calcar e impregnar con potasio la muestra natural (curvas B y C), se observan pequeñas variaciones de la posición de los picos, consideradas dentro del error experimental.

El pico correspondiente al nivel Si2p se muestra en la figura 4, lado derecho, y viene acompañado del nivel Fe3s del hierro. La separación entre estos dos picos es de 8,7 eV.

El comportamiento del pico del nivel Si2p, en las muestras natural (curva A), tiene un desplazamiento hacia menores ener-



**Fig. 4:** Espectro XPS del nivel 2s del Si (panel izquierdo) y espectros de XPS del nivel 2p del Si y 3s del Fe (panel derecho). Los espectros corresponden a la muestra en estado natural A, calcinada B e impregnada con potasio y calcinada nuevamente C. Las barras a 154,8 eV y 103,8 eV corresponden a los valores de cada nivel para la fase SiO<sub>2</sub>.

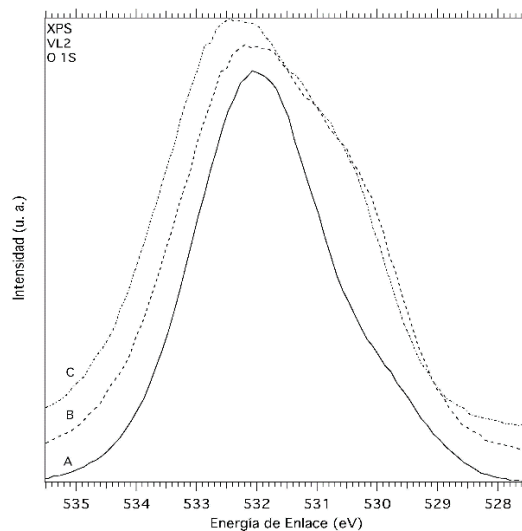
gías, respecto a la barra que corresponde a la energía del nivel Si2p de la fase SiO<sub>2</sub> de energía 103,8 eV, reafirmando lo antes señalado sobre el nivel Si2s. De otra parte, se observa en el pico un hombro en su lado derecho, alrededor de 100 eV, lo cual permite inferir la presencia de dos especies de Si en la muestra laterítica. Por las razones antes señaladas, se descompuso espectralmente esta curva en tres picos lo cual produjo un pico con 103,1 eV de energía para una especie de Si2p, otro con 99,8 eV para la segunda especie de Si2p y finalmente el tercer pico

a 94,3 eV, correspondiente al Fe3s. Los resultados de la descomposición espectral refuerzan la tesis de que el silicio no está en la fase SiO<sub>2</sub> y concuerdan con estudios realizados sobre lateritas con altos contenidos de Si, ya reportados<sup>11</sup>. El pico de 103,1 eV de energía de enlace concuerda, dentro del error experimental, con el valor reportado por Barr y colaboradores<sup>14</sup>, para la especie de silicio en la caolinita (ver Tabla 2, al final en la columna seis).

En las curvas B y C, correspondientes a la muestra calcinada e impregnada con K, del nivel Si2p se observa la disminución apreciable del hombro a 100 eV, aun cuando se mantiene la asimetría de los picos con un aumento del ensanchamiento de 0,5 eV, en consecuencia, se hizo una descomposición en dos picos para cada una de las curvas B y C, obteniéndose la segunda especie del Si un pico a 99,4 eV y otro a 99,6 eV, respectivamente.

#### *Espectros del O1s*

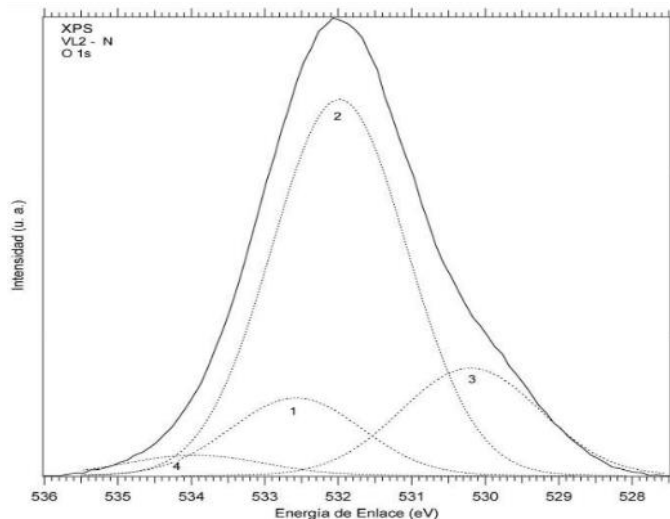
Los espectros de XPS del nivel 1s del oxígeno se presentan en la figura 5, donde se han superpuesto los resultados de las tres muestras (VL2-N, VL2-C y VL2-CK). Para la muestra natural, (curva A), el pico se ubica a 532,0 eV y un ancho a media altura de 2,6 eV. Al calcar (curva B), el ancho se incrementa en un electronvoltio, aproximadamente, persistiendo en la muestra impregnada con K. Los picos de las muestras VL2-C y VL2-CK, toman una forma muy similar y cambia respecto a la que exhibe la curva de la muestra VL2-N.



**Fig. 5:** Espectro XPS del nivel 1s del oxígeno de la muestra VL2-N, (curva A), calcinada (curva B) e impregnada con potasio (curva C).

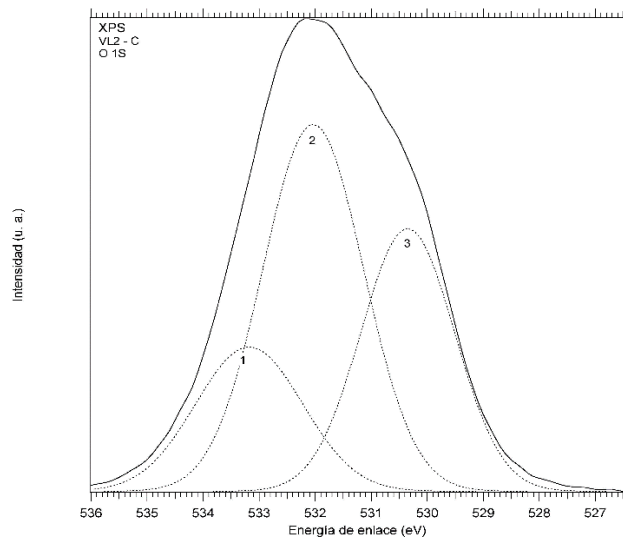
En el espectro de la muestra natural (VL2-N), se observa un hombro alrededor de 530 eV hacia bajas energías y un ancho relativamente importante con lo cual se le descompuso espectralmente en cuatro picos gaussianos (ver figura 6). Estos picos representan las contribuciones del oxígeno de los diferentes compuestos presentes en la muestra VL2. El pico indicado con el número 1, con un ancho a media altura de 2,2 eV y energía a  $532,6 \pm 0,2$  eV, se asignó al O ligado a Si. El número 2, con 2,1 eV de ancho a media altura y energía a  $532,0 \pm 0,2$  eV se asignó

al oxígeno del grupo OH<sup>-</sup> ligados al Al(OH)<sub>3</sub> y, posiblemente, a FeOOH, resultados que coinciden, dentro del error experimental aceptado, con el valor de energía de ligadura del oxígeno de la muestra patrón Al(OH)<sub>3</sub> a 531,8 eV. El tercer pico, número 3, con 2,2 eV de ancho a media altura y energía a 532,2 ± 0,2 eV se asignó a oxígeno del hierro. Finalmente, el pico número 4, con 2,1 eV de ancho a media altura y energía a 534,0 ± 0,2 eV es atribuido a oxígeno del agua fisisorbida en la muestra, que es altamente higroscópica.



**Fig. 6:** Espectro XPS de alta resolución de la zona O1s, obtenido con  $h\nu = 1486,6$  eV para la muestra VL2-N. La descomposición del espectro se ha hecho en cuatro picos gaussianos: 1 con FWHM = 2,2 eV a 532,6 ± 0,2 eV; 2 con FWHM = 2,1 eV a 532,0 ± 0,2 eV; 3 con FWHM = 2,2 eV a 530,2 ± 0,2 eV; y 4 con FWHM = 2,1 eV a 534,0 ± 0,2 eV.

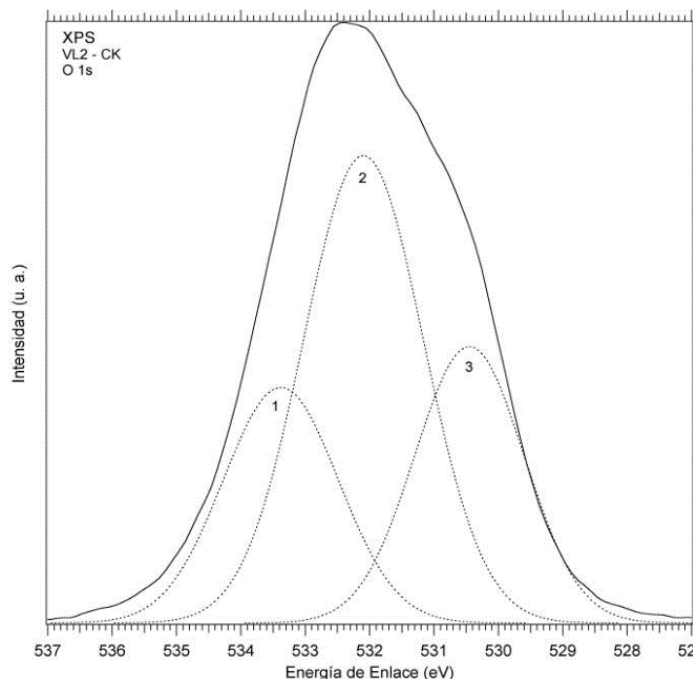
Al espectro de la muestra calcinada a 550°C (VL2-C), se descompuso espectralmente en tres curvas gaussianas, dado que el agua fisisorbida ha sido removida por el tratamiento térmico (ver figura 7). El pico 1 con ancho a media altura de 2,2 eV y



**Fig. 7:** Espectro XPS de alta resolución de la zona O1s, obtenido con  $h\nu = 1486,6$  eV para la muestra VL2-C. Descomposición espectral: 1 con FWHM = 2,2 eV a 533,1 ± 0,2 eV; 2 con FWHM = 2,1 eV a 532,0 ± 0,2 eV y 3 con FWHM = 2,0 eV a 532,3 ± 0,2 eV.

posición de energía de 533,1 ± 0,2 eV se atribuyó al oxígeno ligado al silicio, y se desplazó 0,5 eV respecto al pico número 1 del oxígeno 1s de la muestra natural (VL2-N). El pico 2 con ancho de 2,1 eV y posición 532,0 ± 0,2 eV, corresponde a la contribución del oxígeno de los grupos OH<sup>-</sup>, disminuye su intensidad y conserva su posición. Finalmente, el pico 3, con 2,0 eV de ancho y 532,3 ± 0,2 eV, corresponde al oxígeno enlazado con el hierro y experimentó un corrimiento de 0,3 eV. Es notorio el incremento de las intensidades de los picos 1 y 3 de la muestra calcinada respecto a la muestra natural, lo cual conduce a pensar que por efecto de la calcinación elementos del volumen migran incrementado la formación de los compuestos de la superficie.

Al espectro de la muestra impregnada con K y calcinada a 550°C, se le realizó igual descomposición espectral (ver figura 8). Se observan los picos 1 y 3 asociados al oxígeno ligados al Si y al Fe, respectivamente, experimentando un corrimiento de 0,2 eV hacia mayores energías de enlace con respecto a la muestra VL2-C.



**Fig. 8:** Espectro XPS de alta resolución de la zona O1s, obtenido con  $h\nu = 1486,6$  eV para la muestra VL2-CK. Descomposición espectral: 1 con FWHM = 2,1 eV a 533,4 ± 0,2 eV; 2 con FWHM = 2,0 eV a 532,1 ± 0,2 eV y 3 con FWHM = 2,1 eV a 530,5 ± 0,2 eV.

En la tabla 3, se muestra un resumen para las tres muestras (VL2-N, VL2-C y VL2-CK), de los elementos encontrados en la superficie.

#### Resultados cuantitativos de XPS

Una vez realizada la cuantificación de las concentraciones atómicas relativas para los elementos Fe, Al y Si, junto con las relaciones estequiométricas en la superficie, para cada una de las muestras estudiadas, se encontraron los resultados que se muestran en la Tabla 4. Igualmente se indican las relaciones atómicas para el volumen, reportadas<sup>13</sup>.

**Tabla 3.** Energía de enlace ( $\pm 0,2$  eV) de los niveles O1s, F e2p<sub>3/2</sub>, Al2p, Al2s, F e3p, F e3s, Si2p y Si2s luego de cada tratamiento para la muestra VL2; entre paréntesis se presenta el ancho a media altura (FWHW).

Elementos	O1s	F e2p <sub>3/2</sub>	Al2p	Al2s	F e3s	F e3p	Si2p	Si2s
Muestra								
VL2-N	532,0 (2,6)	711,5 (4,5)	74,7 (2,1)	119,5 (2,6)	94,4 (4,7)	56,2 (3,1)	103,1 (2,4)	154,2 (2,9)
							99,8 (3,3)	
VL2-C	532,1 (3,7)	711,4 (4,7)	74,8 (2,5)	119,6 (3,1)	94,2 (4,2)	56,0 (3,2)	102,8 (2,9)	154,0 (3,1)
							99,4 (3,5)	
VL2-CK	532,3 (3,6)	711,7 (4,7)	74,8 (2,4)	119,8 (2,9)	94,2 (4,3)	56,0 (3,2)	103,0 (2,7)	154,2 (3,1)
							99,6 (3,5)	

**Tabla 4.** Reporte de las concentraciones relativas en la superficie de los diferentes elementos presente en la muestra VL2-N, natural y posterior a cada tratamiento, junto con las relaciones estequiométricas. También se presentan las relaciones atómicas en volumen.

	nFe/nAl	nFe/nSi	nSi/nAl	nO/nAl*	Superficie
VL2 – Volumen	1,58	2,34	0,67		
VL2-N	0,25	0,27	0,94	5,93	Fe <sub>0,24</sub> Al <sub>1</sub> Si <sub>0,93</sub> O <sub>5,93</sub>
VL2-C	0,31	0,35	0,81	3,44	Fe <sub>0,29</sub> Al <sub>1</sub> Si <sub>0,81</sub> O <sub>3,44</sub>
VL2-CK	0,34	0,43	0,80	3,38	Fe <sub>0,35</sub> Al <sub>1</sub> Si <sub>0,80</sub> O <sub>3,38</sub>

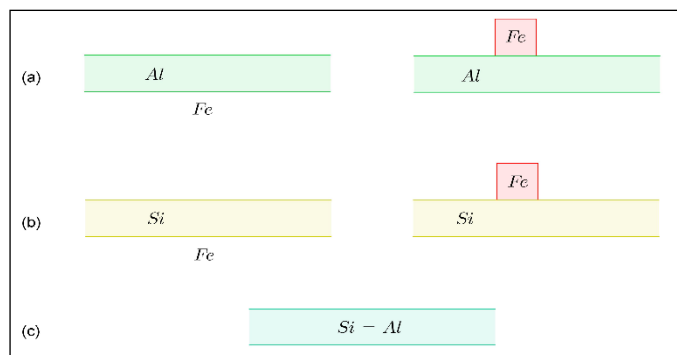
\*Relación de concentración respecto al oxígeno total.

Para el oxígeno asociado con cada especie presente en la superficie, los resultados de la cuantificación se muestran en la tabla 5. De los resultados cuantitativos obtenidos y mostrados en la tabla 5, al observar los valores relativos que se reportan para los diferentes elementos en el volumen, suponiendo que son óxidos, y los de la muestra VL2 natural y tratada, se infiere que las especies que se forman en la superficie no se corresponden con las que se reportan para el volumen.

A título de ejemplo, para el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en el volumen la relación nO/nAl su valor debe ser 1,5 mientras que en este trabajo se encuentran para la superficie 2,94, 1,27 y 1,38 en la muestra natural y tratada. Es decir, las especies en las superficies no están en la forma de óxidos como se reporta para el volumen. Visto lo anterior, se proponen tres modelos para la estructura morfológica de la muestra en la superficie en función de las relaciones obtenidas en la tabla 4, ver figura 9.

**Tabla 5.** Concentraciones relativas respecto al oxígeno asociado a cada especie presente en las muestras VL2.

Muestras	O1s/Al	O1s/F e	O1s/Si
VL2-N	2,94	4,93	1,28
VL2-C	1,27	3,48	0,90
VL2-CK	1,38	3,46	0,67

**Fig. 9:** Modelos estequiométricos propuestos, basados en la comparación de las relaciones atómicas en el volumen y en la superficie de la muestra en estado natural. En (a) representa el modelo para la concentración nFe/nAl, (b) nFe/nSi y (c) nSi/nAl.

Para la muestra VL2-N, modelo (a), los átomos de Al migran a la superficie y forman una estructura de capas o el hierro se encuentra en bloques soportado por el Al pero sin cubrirlo. En el modelo (b), similar al anterior, el Fe puede encontrarse en bloques sobre el Si sin cubrirlo o se organizan en capas donde la capa de Si es más externa que la del Fe. Y, finalmente, para la concentración relativa nSi/nAl, en el modelo (c), se supone una distribución homogénea en la superficie dado que la relación es 1:1, aproximadamente.

Luego del tratamiento de la muestra natural (tabla 4), de los valores del  $n\text{Fe}/n\text{Al}$  y  $n\text{Fe}/n\text{Si}$  se observa un aumento marcado del hierro en la superficie; sin embargo, la proporción  $n\text{Si}/n\text{Al}$  no presenta modificaciones apreciables y, podemos observar, que las relaciones de concentración de los elementos Al, Fe y Si, respecto del oxígeno no se corresponden con óxidos reportados para el volumen. En consecuencia, se pueden plantear algunas hipótesis sobre los compuestos que se pueden formar en la superficie. La estequiometría para la muestra natural se reescribió, al multiplicar por dos, aproximadamente, de la siguiente forma:



o



De la fórmula 2, podemos inferir la posibilidad de la formación de caolinita (ver figura 10), que es un aluminosilicato, lo cual es factible dada la alta ocurrencia de la unión del catión  $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$  y el anión  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ .

Para la muestra calcinada, VL2-C, se propone la siguiente fórmula:



y para la tratada con potasio, VL2-CK,



De las fórmulas 3 y 4, podemos notar una disminución del grupo OH respecto a la muestra natural y un incremento de la presencia de hierro en la superficie producto del tratamiento.

#### Resultados de DTA

La laterita de referencia estándar, de acuerdo con lo reportado por LaBrecque y colaboradores<sup>9</sup>, está constituida a nivel del volumen por gibbsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , goetita  $\text{FeOOH}$  y sílice  $\text{SiO}_2$ , es decir por óxidos. Resultados de DTA para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}(\text{OH})_3$  reportados para estos compuestos fueron realizados por Rueda<sup>13</sup> y se muestran en la figura 11, para fines de comparación.

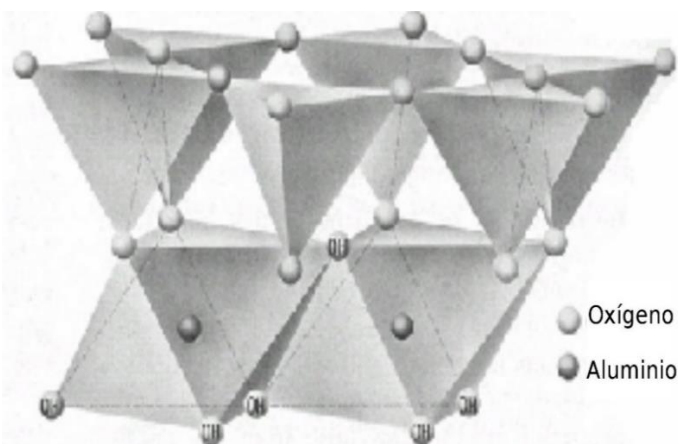


Fig. 10: Estructura en el volumen de la caolinita  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ <sup>15</sup>.

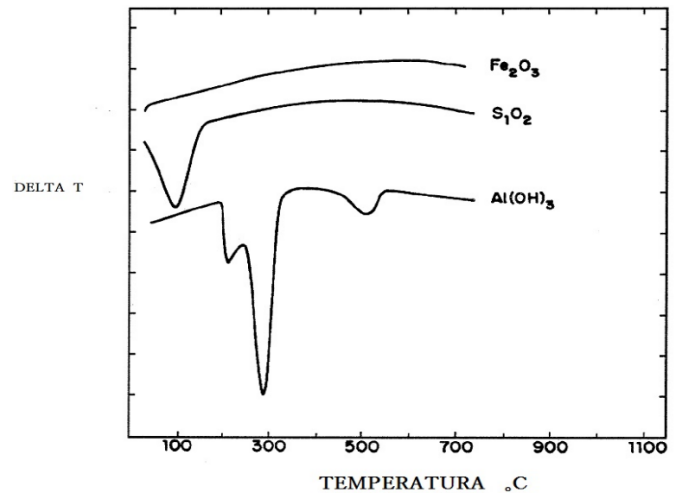


Fig. 11: Análisis térmico diferencial para las muestras  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{SiO}_2$  (gel) y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>13</sup>.

Los resultados del termograma para la laterita VL2-N, realizada en atmósfera de aire para el intervalo de temperatura de ambiente a 900 °C, se muestran en la figura 12. En este gráfico, se observan tres reacciones endotérmicas: la primera a 53,7 °C, la cual se atribuye a pérdidas de agua adsorbida a la muestra, luego a 291,7 °C hay un pico más pronunciado y se asocia a la deshidroxilación de la gibbsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y formación de la boehmita  $\text{AlOOH}$ , y, finalmente, a 485,8 °C, correspondiente a la transición boehmita a alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . También se puede considerar en el segundo pico contribuciones debidas a la goetita ( $\text{FeOOH}$ ). Estas conclusiones están soportadas por los reportes, para muestras patrón y laterita venezolanas no estandarizadas, dados por Rueda y colaboradores y por los diagramas de transiciones térmicas para el Al<sup>16</sup>.

#### Resultados de termogravimetría

Los resultados de TGA, se muestran en la figura 13, donde, para fines de análisis, se han superpuesto los resultados de DTA. Claramente se observa que, en el rango de temperatura

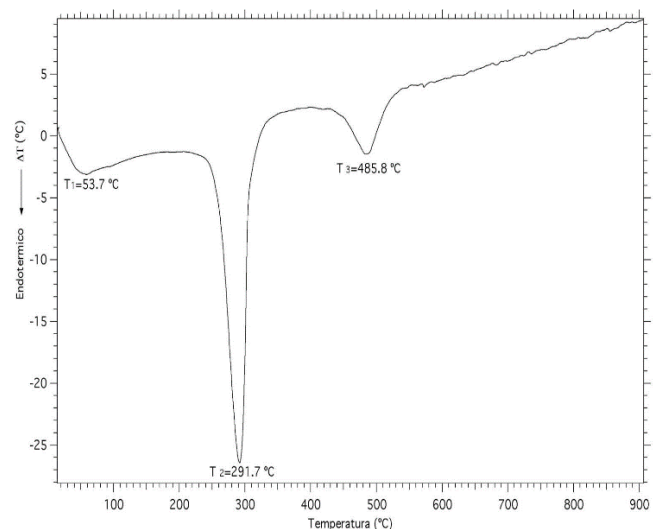
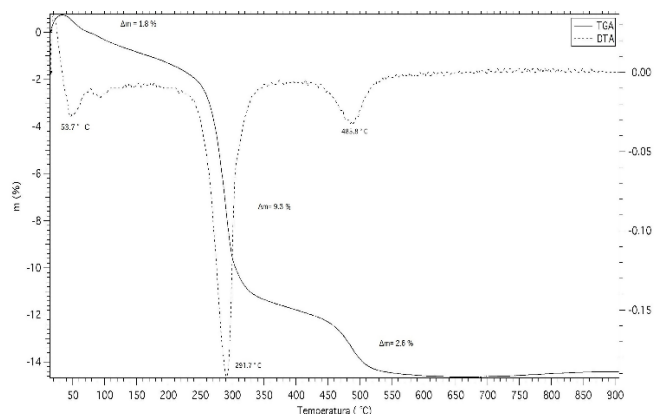


Fig. 12: Análisis térmico diferencial de la muestra VL2-N en atmósfera de aire.





**Fig. 13:** Curvas TGA obtenidas para la muestra laterítica VL2 en estado natural, en aire. El rango de temperatura del experimento fue desde ambiente a 900 °C. Se Superpone curva de DTA para fines de análisis.

ambiente a 900 °C, la muestra VL2-N experimenta tres pérdidas de masa: la primera alrededor de 50 °C, corresponde a pérdida de agua de hidratación; la segunda alrededor de 300 °C, la cual se asocia a dos reacciones ya indicadas anteriormente (deshidroxilación de  $\text{Al}(\text{OOH})_3 \rightarrow \text{AlOOH}$  y deshidroxilación de  $\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ ); y, la tercera, alrededor de 500 °C pérdida de agua y la formación de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Suponiendo que todo el aluminio presente en la muestra, inicialmente, se encuentra en la forma de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y que en la primera etapa (alrededor de 300°C), de la descomposición se transforma completamente en  $\text{AlOOH}$ , y luego en la segunda etapa, alrededor de 500 °C, correspondiente al cambio de fase de  $\text{AlOOH}$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se debería experimentar una pérdida teórica de un 4,6%. Sin embargo, se encuentra experimentalmente que la pérdida es la mitad de lo previsto.

Al comparar los resultados de la figura 11 con los resultados de la figura 13, de TGA y DTA, de la muestra de laterita natural se infiere que está compuesta por una mezcla de las siguientes fases:  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeOOH}$  y  $\text{SiO}_2$ , teniendo en cuenta que la calcinación conduce a la generación de óxidos. Los cálculos basados en estas hipótesis son coherentes ya que la suma de estas fases es 92%. Estos resultados concuerdan con los reportados en otras investigaciones relacionadas con material laterítico<sup>16</sup>.

### Conclusiones finales

Los resultados TGA y DTA para las lateritas de referencia estándar, la natural y la calcinada, sugieren que la muestra masiva está compuesta de las fases  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeOOH}$  y  $\text{SiO}_2$ , mientras que los resultados de XPS para la superficie sugieren que son aluminosilicatos con estequiometría  $\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_3$  y alta posibilidad de formar caolinitas, dada su alto nivel higroscópico.

### Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a Ecos-Nord, al FONACIT, al CDCHTA-ULA, y en particular al Dr. LaBreque por proveer las muestras geológicamente certificadas. Igualmente se agradece la cola-

boración de los Señores J.C. Marchal, M. Clement y al equipo del Laboratoire de Catalyse Hétérogène de la Université de Lille I (Francia).

### Referencias

- 1 L Salinas-Palafox. Importancia del estudio de catalizadores para la reducción de compuestos orgánicos de azufre en gasolinas y diésel. **Publicaciones Semestrales Pádi, Vol 8(16)**, 48-53 (2021).
- 2 MA Álvarez-Amaparán, L Cedeño-Caero. Análisis y relevancia de los procesos catalíticos para la remoción de azufre en los combustibles fósiles. **Mundo Nano**, **14**, 26 (2021).
- 3 A Stanislaus, A Marafi, MS Rana. Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production. **Catalysis Today**, **153**, 1-68 (2010).
- 4 E. Oviedo. Desarrollo de catalizadores de hidrotreamiento utilizando hidrotalcitas modificadas como soportes. Tesis Doctoral, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela (2018).
- 5 H Schorin and JJ LaBrecque. A Laterite Standard Reference Material: Venezuelan Laterite, VL-1. **Geostandards Newslett**, **7**, 233 (1983).
- 6 JJ Garcia, RE Galiasso, MM Ramírez de Agudelo, L Rivas, J Hurtado. **US Patent 4701435 (1987)**.
- 7 J Mendialdua, R Casanova, F Rueda, A Rodríguez, J Quiñones, L Alarcón *et al.* X-Ray photoelectron spectroscopy studies of laterite standard reference material. **Journal of Molecular Catalysis A**, **228**, 151-162 (2005).
- 8 R Rueda, J Mendialdua, A Rodríguez, R Casanova, Y Barbaux, L Gengembre, et al. Characterization of Venezuelan laterites by X-ray photoelectron spectroscopy. **J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.**, **82**, 225 (1996).
- 9 JJ LaBrecque, H Schorin. Certification of SBL-1, a Suriname laterite bauxite material as a standard reference material. **Fresenius J. Anal. Chem.**, **342**, 306 (1992).
- 10 **Technical Report of ECOS-Nord**, Project PI99000235 (2001).
- 11 F Rueda, J Mendialdua, A Rodríguez, R. Casanova, Y Barbaux, L Gengembre *et al.* Quantitative XPS studies of a natural catalyst. **J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.**, **70**, 225-231 (1995).
- 12 MM Ramírez de Agudelo, B Arias, JJ Gracia, NP Martínez. **Rev. Tec. INTEVEP**, **10**, 81 (1990).
- 13 F Rueda. Caracterisation et proprietes superficielles de laterites venezueliennes soumises a diefferents traitements. Tesis Doctoral. Université des Sciences et Technologies de Lille, Francia (1994).
- 14 TL Barr, S Seal. X-ray photoelectron spectroscopic studies of kaolinite and montmorillonite. **Vacuum**, **46(12)**, 1391-1395 (1995).
- 15 D Hurlbut. Manual de mineralogía. 2da. edición, editorial Reverté, pág. 450 (1960).
- 16 RS Zhou, RL Snyder. Structures and Transformation Mechanisms of the  $\eta$ ,  $\gamma$  and  $\theta$  Transition Aluminas. **Acta Cryst.**, **B47**, 167 (1991)