

UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

**PILARIZACIÓN DE ARCILLAS EN MEDIO CONCENTRADO PARA  
LA OBTENCIÓN DE CATALIZADORES ÁCIDOS**

**Anderson Castro Carreño**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Química  
Bogotá, Colombia  
2018



# PILARIZACIÓN DE ARCILLAS EN MEDIO CONCENTRADO PARA LA OBTENCIÓN DE CATALIZADORES ÁCIDOS

**Anderson Castro Carreño**

Licenciado en Química

Tesis Magistral presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ciencias-Química**

Directora:  
Sonia Moreno Guaqueta  
Químico Ph.D.

Línea de Investigación:  
Catálisis heterogénea  
Grupo de Investigación:  
Estado Sólido y Catálisis Ambiental



Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Química  
Bogotá, Colombia  
2018



*A mi hijita María José, tu haz sido la luz de mis ojos, mi motor,  
cada día me nutres con tu sonrisa y alegría,  
me das lecciones de humildad e inocencia,  
te amo mi pedacito de algodón.*

*A mi madre, María Belén Carreño, y a mi padre, José Efraín Castro.  
Gracias viejitos, por seguir conmigo en cualquier circunstancia, por el amor profundo,  
por la paciencia, el cuidado y la comprensión, por su apoyo siempre lleno de humildad  
por su complicidad silenciosa, y sobre todo por creer siempre en mí.*

*“De qué nos vale el tener inteligencia, si no aprendemos a usar la conciencia”*

**Rubén Blades**

## Agradecimientos

Durante todo este tiempo puedo agradecer tantas cosas lindas e importantes a Dios por brindarme lo mejor para mi vida.

Quiero dar el agradecimiento más profundo a mi directora de tesis, la Profesora Sonia Moreno, quien es un ejemplo de mujer y docente a partir de sus saberes y la disposición amable para de un modo único transmitir su conocimiento. Profesora, gracias por la paciencia, el rigor intelectual, y por ser mi guía durante este trabajo. De igual manera quiero agradecer al profesor Rafael Molina, por su comprensión y confianza, por todo el apoyo que durante estos años me ha brindado, su aporte permanente de tan alta calidad intelectual y humanista que me formo diariamente. Profesores, mil gracias por impulsarme para conquistar una nueva meta en mi vida y por la confianza que pusieron en mí para llevar a cabo esta investigación.

Esta investigación se llevó a cabo gracias al apoyo financiero de Ecopetrol – Colciencias - Universidad de Antioquia - Universidad Nacional de Colombia, Contrato 0405-2013, y quienes facilitaron todos los recursos para la exitosa culminación de este proyecto.

Agradezco muchísimo a mis amigos investigadores Alejandro Pérez, Mauricio Espitia, Juan Carlos Cortes, a Juan Torres y Jahaziel Amaya, quienes han sido y serán siempre amigos y orientadores intelectuales, académicos y de vida. Todas las anécdotas vividas son únicas y están en mi corazón.

Quiero dar mi agradecimiento a los profesores Nancy Sanabria, José Gregorio Carriazo y Mónica Muñoz por su apoyo intelectual y por sus consejos.

A todos mis demás compañeros y las personas que forman parte del grupo ESCA del departamento de Química de la universidad nacional de Colombia, porque gracias a ustedes se fortalece el maravilloso mundo de la investigación.

No puedo olvidarme de la persona más incondicional y maravillosa en mi vida, María Fernanda Basurto “mi chori”, por todos los años que hemos compartido basados en el sacrificio y el afecto mutuo y por los que nos quedan... gracias por todo amor.

A mis hermanas, Nathalia y Andrea por todo el cariño que han dado, no cambien nunca.

A mi familia, porque hacen parte de este trabajo y se lo merecen, gracias por todo.

## Resumen

Este trabajo se enmarca dentro de una línea de investigación del grupo de ESCA (estado sólido y catálisis ambiental) del departamento de química, que busca aportar al conocimiento sobre modificaciones vía pilarización en medio concentrado de arcillas y el empleo de estas como catalizadores ácidos.

Se evaluaron algunos parámetros implicados en la síntesis de catalizadores tipo arcillas pilarizadas modificadas con especies mixtas de Al-Zr, hacia la obtención de catalizadores heterogéneos para reacciones de hidroisomerización de alcanos.

Con el fin de minimizar los volúmenes de agua, el proceso de pilarización se orientó al empleo de suspensiones concentradas, tanto de arcilla como del agente pilarizante. Adicionalmente, para disminuir los tiempos de síntesis se empleó la técnica de ultrasonido.

En este trabajo se sintetizan por primera vez polímeros sólidos de Al-Zr con cantidades variables y crecientes de Zr, para ser empleados en el proceso de pilarización de dos arcillas de naturaleza diferentes. Se obtuvieron sólidos con características comparables a los sintetizados por métodos convencionales, pero empleando tiempos y volúmenes de agua considerablemente menores. Igualmente, la técnica de ultrasonido fue empleada en la síntesis de PILC's, permitiendo mejorar algunas propiedades del sólido obtenido.

Adicionalmente el éxito del proceso de pilarización en medio concentrado es dependiente de la naturaleza del mineral arcilloso de partida. Se encuentra una relación lineal entre las propiedades ácidas de las arcillas pilarizadas y su actividad catalítica en reacciones de hidroconversión de alcanos.

Finalmente el Zr presente en el polímero mixto Al-Zr, aumenta la acidez del sólido final y lo hace más selectivo a productos de craqueo.

Palabras Clave: Bentonita, vermiculita, medio concentrado, ultrasonido, polímero mixto, catalizador ácido, hidroconversión de decano.

## Abstract

This work is part of a line of of the ESCA group research (solid state and environmental catalysis) of the chemistry department, which seeks to contribute to knowledge about modifications via pilarization in clays concentrated medium and the use of these as acid catalysts.

Some parameters involved in the synthesis of catalysts type pilaring clays modified with mixed species of Al-Zr, towards obtaining heterogeneous catalysts for alkane hydroisomerization reactions were evaluated.

In order to minimize water volumes, the pilarization process was oriented to the use of concentrated suspensions, both clay and the pilarizing agent. Additionally, in order to reduce the synthesis times, the ultrasound technique was used.

In this work, for the first time solid polymers of Al-Zr are synthesized with varying and increasing amounts of Zr, to be used in the process of pilarization of two clays of different nature. Solids with characteristics comparable to those synthesized by conventional methods were obtained, but using considerably shorter times and volumes of water. Likewise, the ultrasound technique was used in the synthesis of PILC's, allowing to improve some properties of the obtained solid.

Additionally, the success of the pilarization process in concentrated medium is dependent on the nature of the starting clay mineral. A linear relationship is found between the acid properties of the pillared clays and their catalytic activity in hydroconversion reactions of alkanes.

Finally the Zr present in the mixed polymer Al-Zr, increases the acidity of the final solid and makes it more selective to cracking products.

Keywords: Bentonite, vermiculite, concentrated medium, ultrasound, mixed polymer, acid catalyst, hydroconversion of decane.

# Contenido

	Pág.
1. Estado del arte .....	1
1.1. Introducción .....	2
1.2. Arcillas .....	3
1.2.1. Descripción general.....	3
1.2.2. Arcillas tipo montmorillonita .....	4
1.2.3. Arcillas tipo vermiculita .....	6
1.3. Pilarización de arcillas .....	6
1.3.1. Métodos y especies pilarizantes .....	7
1.3.2. Pilarización de vermiculita: reducción de carga .....	9
1.4. Polímeros modificantes.....	10
1.4.1. Solución modificante de $(Al_{13})^{+7}$ (ion keggin) .....	10
1.4.2. Precursor de circonio.....	12
1.4.3. Precursor mixto Aluminio-Zirconio .....	14
1.5. Acidez de arcillas .....	15
1.6. Hidroconversión de n-decano .....	16
1.7. Catalizador bifuncional.....	19
2. Síntesis de polímeros y modificación de arcillas.....	28
2.1. Arcillas de partida: selección y adecuación.....	29
2.1.1. Materiales de partida.....	29
2.1.2. Disminución de carga interlaminar.....	30
2.1.3. Homoionización .....	32
2.2. Síntesis de las especies pilarizantes $Al_{13}$ y Al-Zr.....	32
2.2.1. Síntesis de $Al_{13}$ en solución .....	33
2.2.2. Síntesis del precursor de $Al_{13}$ y Al-Zr .....	34
2.3. Proceso de intercalación.....	37
2.3.1. Síntesis de Pilc's en medio concentrado .....	38
2.3.2. Pilarización de vermiculitas en solución .....	41
3. Caracterización textural de los polímeros obtenidos y las arcillas pilarizadas.....	47
3.1. Introducción .....	48
3.2. Caracterización de las especies pilarizantes de $Al_{13}$ y Al-Zr.....	48

3.3. Resultados y discusión .....	49
3.3.1. Análisis químico por fluorescencia de rayos X .....	49
3.3.2. Difracción de rayos x de los sólidos de Al y Al-Zr .....	51
3.4. Caracterización de las arcillas pilarizadas. ....	54
3.4.1. Identificación por DRX.....	54
3.4.2. Capacidad de intercambio catiónico y fracción de carga    compensada.....	60
3.4.3. Análisis textural .....	61
3.4.4. Acidez .....	67
4. Actividad catalítica: Hidroconversión de decano sobre arcillas modificadas con Al y Al-Zr .....	86
4.1. Introducción .....	87
4.2. Parte experimental .....	89
4.2.1. Preparación de catalizadores bifuncionales .....	89
4.2.2. Montaje de reacción: .....	89
4.2.3. Protocolo para efectuar el test catalítico.....	90
4.2.4. Análisis de los datos .....	91
4.3. Resultados y análisis .....	92
4.3.1. Bentonitas .....	92
4.3.2. Vermiculitas .....	96
4.4. Correlación entre la acidez de las arcillas y su comportamiento catalítico en la hidroconversión de decano.....	99
5. Conclusiones generales .....	104

## Lista de figuras

- Figura 1-1.** Representación esquemática de la capa tetraédrica y octaédrica.
- Figura 1-2.** Estructura cristalina de los minerales tipo montmorillonita.
- Figura 1-3.** Esquema del proceso de pilarización con polihidroxocaciones de aluminio.
- Figura 1-4.** Estructura del policatión de aluminio Keggin.
- Figura 1-5.** Representación de las especies formadas a partir de una solución de oxiclورو de zirconio.
- Figura 1-6.** Representación del mecanismo de reformado de n-butano en un catalizador bifuncional platino/silica-alúmina.
- Figura 1-7.** Esquema de conversión bifuncional de alcanos.
- Figura 1-8.** Reacciones competitivas hacia productos de isomerización y craqueo en un mecanismo bimolecular
- Figura 1-9.** Mecanismo clásico de la conversión bifuncional n-decano.
- Figura 2-10.** Difractogramas de las arcillas naturales.
- Figura 2-11.** Centros de carga negativa  $AlO_4^-$  localizados en la estructura de una vermiculita.
- Figura 2-12.** Esquema del montaje del proceso THT.
- Figura 2-13.** Esquema de síntesis y metodología para la preparación de polímeros  $Al_{13}$  y  $Al-Zr$ .
- Figura 2-14.** Hidrolisis de la solución de y reacciones involucradas en la síntesis del agente pilarizante de aluminio.
- Figura 2-15.** Procedimiento de pilarización en medio concentrado.
- Figura 2-16.** Diagrama de flujo para la síntesis de arcillas pilarizadas.
- Figura 3-17.** Patrones de difracción reportados en literatura para sulfato de  $Al_{13}$  y patrones DRX obtenidos para los sulfatos de esta investigación. **(c - cúbico y m- monoclinico)**
- Figura 3-18.** DRX de los nitratos de  $Al_{13}$  de literatura, y los nitratos obtenidos.
- Figura 3-19.** Patrón de difracción para la bentonita Colombiana.
- Figura 3-20.** Patrones de difracción de vermiculita colombiana y Señales d001 de vermiculita, pre tratada por homoionización con sodio, después THT y lavado con ácido.
- Figura 3-21.** Difractogramas de las bentonitas modificada con Al y Al-Zr en medio concentrado.
- Figura 3-22.** Difractogramas de vermiculitas modificadas con Al y Al-Zr
- Figura 3-23.** Isotermas de adsorción-desorción de la bentonita natural y pilarizadas con Al y Al-Zr
- Figura 3-24.** Isotermas de adsorción de vermiculita natural y pilarizada con Al y Al-Zr en solución.
- Figura 3-25.** Esquema de los sitios ácidos de Brönsted y Lewis de las de las arcillas
- Figura 3-26.** Modelo de localización de sitios ácidos en una Al-PILC esmectita.
- Figura 3-27.** Perfiles de desorción de amoníaco para bentonitas modificadas.
- Figura 3-28.** Perfiles de desorción de amoniaco de las vermiculitas modificadas
- Figura 3-29.** Interacción del rayo IR en técnicas empleadas para el análisis de catalizadores.
- Figura 3-30.** IR de minerales arcillosos bentonita y vermiculita.

**Figura 3-31.** Espectros DRIFT de B-natural, B Pilc Al( sin US)– B Pilc Al(US) y B Pilc Al<sub>90</sub>-Zr<sub>10</sub>.

**Figura 3-32.** Sitios ácidos Brönsted y Lewis en función de la temperatura para bentonitas modificadas.

**Figura 3-33.** Espectros DRIFT de V-natural, V Pilc Al y V Pilc Al<sub>90</sub>-Zr<sub>10</sub>.

**Figura 3-34.** DRIFT- NH<sub>3</sub> de la vermiculita modificada.

**Figura 3-35.** Sitios ácidos Brönsted y Lewis en función de la temperatura para vermiculitas modificadas

**Figura 4-36.** Mecanismos de  $\beta$ -escisión

**Figura 4-37.** Montaje para la hidroconversión de n-decano.

**Figura 4-38.** Hidroconversión de n-decano

**Figura 4-39.** Conversión total de decano en función de la temperatura de reacción sobre Ni/bentonitas.

**Figura 4-40.** Selectividad a productos de craqueo sobre bentonitas modificadas en medio concentrado.

**Figura 4-41.** Selectividad a Isómeros en bentonitas modificadas en medio concentrado.

**Figura 4-42.** Conversión de decano en función de la temperatura de reacción sobre Ni/vermiculitas.

**Figura 4-43.** Selectividad a craqueo de las vermiculitas modificadas

**Figura 4-44.** Selectividad a Isómeros de las vermiculitas modificadas

**Figura 4-45.** Conversión total en función de la temperatura, productos de isomerización y productos de craqueo para los dos catalizadores más activos.

**Figura 4-46.** Correlación entre las caracterizaciones de Acidez por DRIFTS-NH<sub>3</sub> y Acidez total por TPD-NH<sub>3</sub>.

**Figura 4-47.** Conversión de decano, en función de la acidez total en bentonitas pilarizadas y vermiculitas pilarizadas.

**Figura 4-48.** Selectividad hacia productos de craqueo y de isomerización de n-decano sobre Bentonitas y Vermiculitas pilarizadas, en la temperatura de máxima isomerización.

## Lista de tablas

**Tabla 1:** Clasificación general de las arcillas

**Tabla 2:** Solidos ácidos (tanabe.1989)

**Tabla 3:** Composición química de los materiales de partida

**Tabla 4:** Relaciones molares empleadas en la síntesis de los polímeros de Al, Al-Zr

**Tabla 5:** Condiciones experimentales reportadas en la pilarización de arcillas en medio concentrado.

**Tabla 6:** Análisis químico de los sulfatos y nitratos de Al<sub>13</sub>, Al<sub>13</sub>-Zr.

**Tabla 7:** Relación carga/radio de los cationes y su pKa

**Tabla 8:** Espaciados d001 de las bentonitas pilarizadas

**Tabla 9:** Espaciado d001 de las vermiculitas modificadas

**Tabla 10:** CIC de las arcillas naturales y las arcillas modificadas con Al y Al-Zr.

**Tabla 11:** Propiedades texturales de Bentonitas modificadas.

**Tabla 12:** Propiedades texturales de vermiculitas modificadas

**Tabla 13:** Acidez total por TPD-NH<sub>3</sub> para bentonitas

**Tabla 14:** Acidez total por TPD-NH<sub>3</sub>

**Tabla 15:** Determinación por DRIFT-NH<sub>3</sub> a Temperatura ambiente de la acidez de bentonitas modificadas.

**Tabla 16:** Determinación por DRIFT-NH<sub>3</sub> de la acidez de vermiculitas modificadas

**Tabla 17:** Parámetros de evaluación de la actividad catalítica en Ni/Bentonitas

**Tabla 18:** Parámetros para la evaluación de la actividad catalítica en Ni/Vermiculitas pilarizadas en solución.



## Introducción

Este trabajo se enmarca dentro de una línea de investigación del grupo de ESCA (estado sólido y catálisis ambiental) del departamento de química, que busca aportar al conocimiento sobre modificaciones vía pilarización en medio concentrado de arcillas y el empleo de estas como catalizadores ácidos.

Las arcillas son materiales económicos y abundantes, con propiedades estructurales que permiten mediante procesos químicos apropiados, generar agentes activos con buena distribución y estabilidad y con enorme potencial para ser empleados como catalizadores en innumerables reacciones heterogéneas.

La continua necesidad de desarrollar materiales funcionales y económicos a través de los años ha permitido formular nuevas metodologías de síntesis, rápidas y energéticamente eficientes. En el campo de la catálisis heterogénea, el estudio de rutas de síntesis alternativas ha sido un objetivo que ha permitido el desarrollo de nuevos catalizadores que mejoran sus propiedades frente a los existentes.

En esta investigación, se eligió el proceso de pilarización de arcillas, el cual ha sido ampliamente estudiado y reportado en literatura ya que ofrece valiosas alternativas para potenciar y aprovechar las propiedades intrínsecas de estos materiales en catálisis heterogénea en general, y en reacciones de catálisis ácida en particular <sup>1,2</sup>.

Se evaluaron algunos parámetros implicados en la síntesis de catalizadores tipo arcillas pilarizadas (PILC's por sus siglas en inglés) modificadas con especies mixtas de Al-Zr, hacia la obtención de catalizadores heterogéneos para reacciones de hidroisomerización de alcanos. El método convencional de síntesis de PILC's se fundamenta en la mezcla de una solución pilarizante generalmente 0.1M con una suspensión diluida de arcilla, generalmente al 2 %, proceso que involucra prolongados tiempos de síntesis y elevadas cantidades de agua, lo cual es inconveniente si se quiere llevar el proceso a nivel comercial o industrial <sup>3,4</sup>.

Con el fin de minimizar los volúmenes de agua, el proceso de pilarización de arcillas se puede orientar al empleo de suspensiones concentradas, tanto de arcilla como del agente pilarizante <sup>4</sup>. Adicionalmente, para disminuir los tiempos de síntesis se puede emplear la técnica de ultrasonido <sup>5</sup>.

En este trabajo se sintetizan por primera vez polímeros sólidos de Al-Zr con cantidades variables y crecientes de Zr, para ser empleados en el proceso de pilarización de dos arcillas de naturaleza diferente. Se obtuvieron sólidos con características comparables a los sintetizados por métodos convencionales, pero empleando tiempos y volúmenes de agua considerablemente menores. Igualmente, la técnica de ultrasonido fue empleada en la síntesis de PILC's, permitiendo mejorar algunas propiedades del sólido obtenido.

Este documento inicia con la descripción, en el **capítulo I**, de los conceptos básicos sobre los cuales se desarrolla esta investigación.

En el **capítulo II**, se expone el método de síntesis y la obtención de los polímeros modificantes, además de sus características específicas durante la modificación de las

arcillas tipo bentonita y vermiculita, las cuales son descritas a través de sus características estructurales y sus propiedades físicas y químicas.

El **capítulo III** describe las caracterizaciones fisicoquímicas realizadas tanto sobre el material de partida como sobre los sólidos modificados, empleando técnicas como la fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), capacidad de intercambio catiónico (CIC), sortometría de nitrógeno, TPD-NH<sub>3</sub> y DRIFT con molécula sonda.

El potencial ácido y las propiedades catalíticas de los sólidos modificados se describen y discuten en el **capítulo IV**, empleando la reacción de hidroconversión de n-decano como reacción modelo e ilustrando la correlación que se puede establecer entre las propiedades fisicoquímicas de los materiales y el comportamiento catalítico de los mismos.

## Capítulo 1

---

### 1. Estado del arte



En este capítulo se presenta una breve revisión de literatura con los aspectos fundamentales relacionados con la estructura de las arcillas, la síntesis de arcillas pilarizadas, métodos de pilarización, algunas generalidades sobre los polímeros de Al-Zr y la hidroconversión de alcanos.

Es evidente que la optimización de los procesos de síntesis de arcillas pilarizadas constituye un gran reto para que estas puedan ser empleadas como catalizadores industriales en reacciones de catálisis ácida.

## 1.1. Introducción

En el desarrollo de nuevos materiales se ha venido trabajando con el fin de suministrar alternativas ecológicas limpias, favorecer la disminución de costos y mejorar los procesos industriales. El perfeccionamiento de catalizadores sólidos con propiedades ácidas dentro del campo de la catálisis ambiental ha generado impacto económico, ecológico y ha mejorado los catalizadores en cuanto a su selectividad, actividad y estabilidad.

Dentro de los sólidos ácidos desarrollados se encuentran las arcillas pilarizadas, las cuales son el resultado de la modificación química realizada sobre minerales arcillosos con el fin, entre otras, de generar materiales altamente porosos con una elevada estabilidad hidrotérmica. La diversidad de arcillas existentes en la geografía colombiana y la experiencia específica que sobre estos materiales se ha desarrollado en el grupo ESCA, hacen viable el logro de un catalizador ácido a través de la modificación de arcillas por pilarización con Al y Zr en “estado sólido”.

La pilarización de arcillas es realizada por el intercambio de sus cationes interlaminares por polioxocaciones de metales como el de aluminio  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  (Keggin de Aluminio), o por especies policatiónicas que contienen dos o más metales, los cuales mejoran propiedades térmicas, adsorptivas y/o catalíticas del material final. Estos procesos y la selección de las moléculas pilares permiten generar modulaciones de los sitios activos que favorecen algunas reacciones de interés industrial y ambiental.

Es evidente que para poder desarrollar mejoras en la metodología que favorezcan el diseño y la obtención de nuevos materiales, se deben dirigir los trabajos hacia una mejor comprensión y dominio de las modificaciones químicas presentes en estos procesos.

Durante el desarrollo de esta investigación, dos materiales naturales del territorio nacional se modificaron vía pilarización con Al y Zr. Estos metales han sido estudiados para la obtención de arcillas con propiedades mejoradas y con una acidez modulable, controlable y suficiente para catalizar reacciones de hidroisomerización, la cual será empleada como la reacción modelo en la evaluación del desempeño catalítico de los materiales.

En cuanto a la modificación de arcillas, esta se realiza generalmente en suspensión, lo que implica la necesidad de emplear grandes volúmenes de agua y tiempos prolongados de síntesis, condiciones que no son favorables para un posible escalado del sistema.

La propuesta de este trabajo implica el uso de un método relativamente novedoso, donde la modificación de las arcillas se realiza en suspensión concentrada. Estudios previos del grupo ESCA evalúan dicha aproximación con sistemas diferentes al propuesto (Al, Fe, Ce) y para una reacción de oxidación completa mientras que, en este trabajo, se investiga la factibilidad de modificar vía pilarización en medio concentrado y con sistemas mixtos del tipo Al-Zr en estado sólido, dos arcillas colombianas de naturaleza diferente, una bentonita y una vermiculita.

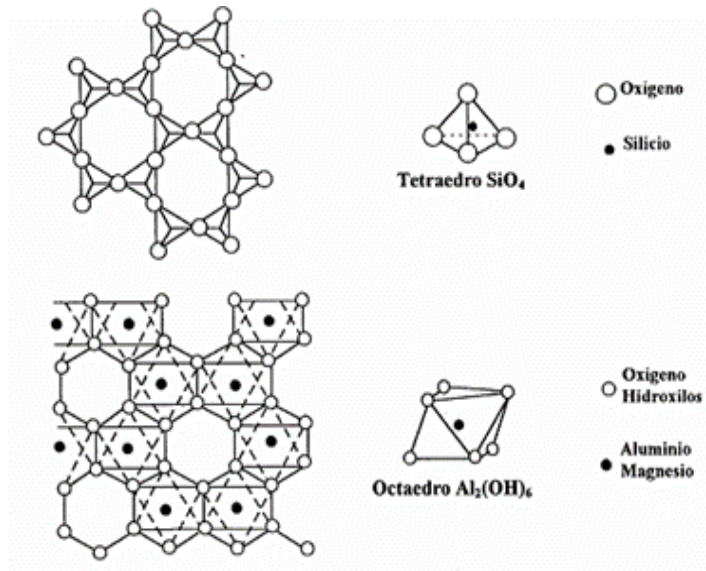
## 1.2. Arcillas

### 1.2.1. Descripción general

La palabra arcilla proviene del latín “argilla” y ésta, del griego “argos” o “argilos” que significa blanco, debido al color del material mayoritariamente empleado en cerámica <sup>6</sup>.

Las arcillas corresponden a una fracción del suelo con tamaño menor a dos micras, constituidas por especies de diferente composición química como son los filosilicatos cristalinos, los aluminosilicatos amorfos, óxidos e hidróxidos metálicos, carbonatos, sulfatos, materia orgánica, entre otros <sup>7</sup>. Están presentes en un 70% de la corteza terrestre <sup>8</sup> y dentro de sus diferentes aplicaciones están la orfebrería, actividades artesanales y como catalizadores en diferentes procesos químicos donde se destacan, el craqueo e hidrocrqueo de hidrocarburos, la hidroisomerización de parafinas lineales en productos ramificados y la transformación de metanol a hidrocarburos, entre muchos otros <sup>9,10,11</sup>.

En la estructura cristalina de las arcillas se tienen dos grupos: grupos de sílice tetraédricos, y grupos de alúmina, octaédricos (figura 1-1). Los grupos del mismo tipo están unidos entre sí hexagonalmente formando capas de tetraedros y de octaedros respectivamente <sup>11,12</sup>.



**Fig. 1-1.** Representación esquemática de la capa tetraédrica (superior) y octaédrica (inferior)

Su estructura está basada en aluminosilicatos laminares resultantes de la asociación de entidades tetraédricas de silicatos y capas octaédricas en las cuales, un catión  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  está rodeado por seis grupos hidroxilos o átomos de oxígeno, con posibles sustituciones isomórficas tanto en la capa octaédrica como en la capa tetraédrica <sup>7, 8</sup>. La manera en que se unen los planos en estos materiales gobierna gran parte de las propiedades de cada tipo de arcilla y permite la clasificación de las mismas <sup>13</sup>. Si el empaquetamiento está formado por un plano tetraédrico y otro octaédrico, se denomina tipo 1:1; de dos tetraédricos y uno octaédrico tipo 2:1. (Figura 1-2).

## 1.2.2. Arcillas tipo montmorillonita

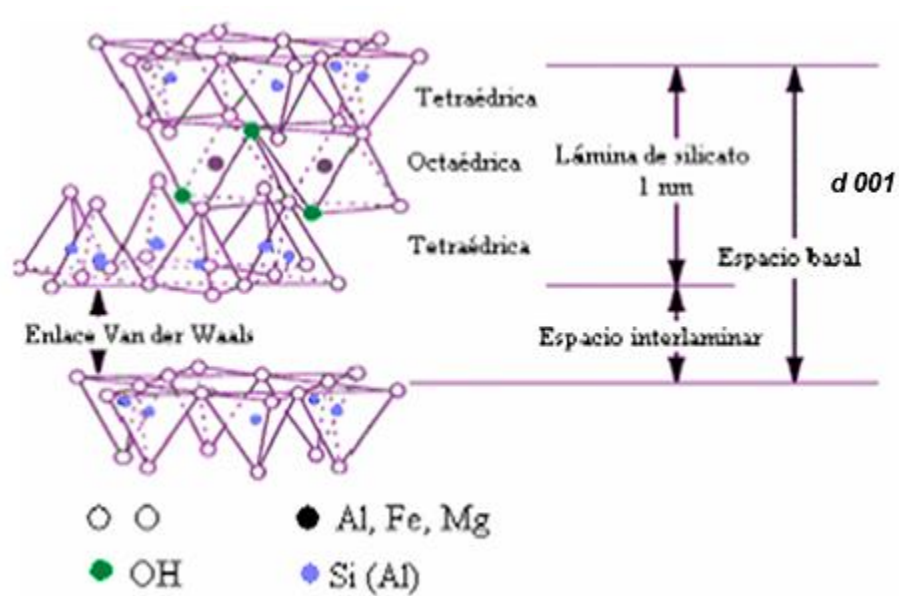
Los minerales de arcilla se clasifican en ocho grupos principales según el tipo de empaquetamiento (1:1) o (2:1), densidad de carga y tipo de cationes interlaminares. Los minerales arcillosos presentan sustituciones isomórficas que permiten el reemplazo del átomo de silicio ( $\text{Si}^{4+}$ ) situado en el centro de los tetraedros, por otro de menor carga como el aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ). Igualmente, se puede reemplazar el aluminio de las capas octaédricas por otros elementos ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ), generando así un exceso de carga negativa en la estructura (carga interlaminar), la cual necesita atraer a otros cationes de intercambio para compensarse, por ejemplo  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  o moléculas polares como el agua, lo que le proporciona propiedades superficiales de acidez e intercambio iónico tan importantes, que a ellas se deben mayoritariamente las propiedades catalíticas de las arcillas <sup>14</sup>.

En la tabla 1 se registra una clasificación general de las arcillas dentro de las cuales se encuentra la vermiculita y la montmorillonita, cuya diferencia fundamental está en la carga interlaminar, la cual es mucho más elevada en la arcilla tipo vermiculita debido al gran número de sustituciones isomórficas de silicio por aluminio en las capas tetraédricas, comparadas con las presentes en la montmorillonita <sup>12,15</sup>. Las vermiculitas poseen una estabilidad térmica y una acidez superior a otros tipos de minerales arcillosos, lo que la convierte en un material muy atractivo a modificar <sup>15,16</sup>.

Tabla 1: Clasificación general de las arcillas <sup>17</sup>

Nombre del grupo	Tipo de lámina	Carga (x)	Tipo de interlamina	Llenado Octaédrico	Subgrupo	Especies
Sepertina, Caolín	1:1	Muy baja o cero ( $x \approx 0$ )	-----	Tri-Di-	Serpentinas Caolines	Crisotila Caolinita
Talco, pirofilita	2:1	Cero	-----	Tri-Di-	Talcos Pirofilitas	Talco Pirofilita
Esmectita	2:1	Baja ( $0,6 < X < 1,2$ )	Catión Hidratado (pueden ser monovalentes)	Tri-Di-	Saponitas Montmorillonitas	Saponita Hectorita Bentonita Beidelita
Vermiculita	2:1	Media ( $1,2 < X < 1,8$ )	Catión hidratado (usualmente Mg)	Tri-Di-	Vermiculita di y tri- octaédrica	Vermiculita di y tri- octaédrica
Mica	2:1	Alta ( $x \approx 2$ )	Catión deshidratado (usualmente K)	Tri-Di-	Micas di y tri- octaédricas	Flogopita, Biotita, Moscovita, Ilita
Mica "brittle"	2:1	Muy Alta ( $x \approx 4$ )	Catión deshidratado (divalente)	Tri-di-	Micas "Brittle" di y tri-Octaédricas	Clintonita Margarita
Clorita	2:1	Variable	Lámina octaédrica	Tri-di-	Cloritas di y tri- octaédricas	Clinoclora Donbasita
Sepiolita paligorskita	2:1	Variable	Ninguna	Tri-di-	Sepiolitas Paligorskitas	Sepiolita Paligorskita

Dentro del grupo de las esmectitas, las montmorillonitas son las más utilizadas en aplicaciones industriales; estos materiales son de gran interés para ser modificados por su fácil disponibilidad y su amplio campo de aplicación en catálisis <sup>17</sup>.



**Fig. 1-2.** Estructura cristalina de los minerales tipo montmorillonita.

Una de las principales características de esta clase de materiales tipo 2:1 es la facilidad de incrementar el espaciado interplanar  $d_{001}$  original, que generalmente se encuentra entre 12 y 14Å, por manipulación química en la interlámina <sup>18,19</sup>.

La clasificación de las esmectitas se realiza teniendo en cuenta dos aspectos:

El grado de sustitución isomórfica de átomos de distinta carga pero de radio similar al del catión original en las redes de tetraedros o de octaedros

El grado de ocupación en la lámina octaédrica.

Si todas las posiciones de simetría octaédrica se encuentran ocupadas por elementos divalentes, se clasifican como estructuras trioctaédricas, mientras que cuando se ocupan las dos terceras partes de dichas posiciones con átomos trivalentes, se les clasifica como dioctaédricas <sup>20,18</sup>.

Mientras que las esmectitas se caracterizan por tener una baja densidad de carga interlaminar (entre 0.3 y 0.6 por unidad fórmula), lo cual le confiere una alta capacidad para expandir sus láminas, la vermiculita posee una alta densidad de carga interlaminar (entre 0.6 y 0.9 por unidad fórmula) generando en ella una muy baja capacidad de expandirse y por lo tanto, restricción en los procesos de intercambio iónico <sup>21</sup>.

Las montmorillonitas se emplean como catalizadores en diferentes reacciones, pero al trabajar a altas temperaturas sus estructuras laminares colapsan perdiendo sus propiedades. Este obstáculo ha generado la búsqueda de alternativas que permitan dar estabilidad térmica a estos materiales dentro de las cuales, aparece la intercalación de especies poliméricas en los espacios interlaminares del sólido, la cual será presentada más adelante.

### 1.2.3. Arcillas tipo vermiculita

Las vermiculitas son silicatos hidratados de Mg, Fe, y Al cuya composición es variable, dependiendo de los cambios sufridos durante su meteorización<sup>22</sup>. Está constituida por una capa octaédrica insertada entre dos capas tetraédricas de silicatos presentando un empaquetamiento de tipo 2:1. En su capa tetraédrica ocurren sustituciones de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  y en la capa octaédrica, donde se ubican los cationes de hierro y aluminio, ocurren sustituciones de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$ <sup>24,25</sup>. Este tipo de material posee una alta resistencia térmica comparada con otras arcillas como las montmorillonitas lo cual se puede asociar a su estructura y a la distribución Si/Al en sus láminas tetraédricas. Su elevado número de sustituciones isomórficas en las capas tetraédricas<sup>27</sup>, genera un exceso de carga negativa proveniente de los grupos Al-O lo que conduce a sitios potencialmente ácidos, cuando se logra una pilarización exitosa del material<sup>26</sup>.

## 1.3. Pilarización de arcillas

La modificación de arcillas vía pilarización es un método que permite abrir y sostener las láminas del mineral (especialmente en arcillas tipo 2:1) con moléculas voluminosas conocidas como pilares; gracias a esto es posible obtener un material térmicamente estable, poroso y con accesibilidad a los sitios ácidos tipo Brönsted y Lewis, sitios preferenciales seleccionados para una aplicación específica<sup>28-31</sup>. El interés generado por estos materiales ha dado origen a toda un área de investigación fuente de nuevos conocimientos y aplicaciones<sup>32,33,34</sup>.

Barrer y MacLeod fueron los primeros en estudiar hace más de 25 años el concepto de arcilla expandida basados en esmectitas. En las primeras preparaciones usaron cationes orgánicos como agentes o soluciones pilarizantes, como por ejemplo tetralquilamonio, encontrando que el material expandido era capaz de actuar como malla molecular, principalmente para la adsorción de moléculas orgánicas<sup>1</sup>.

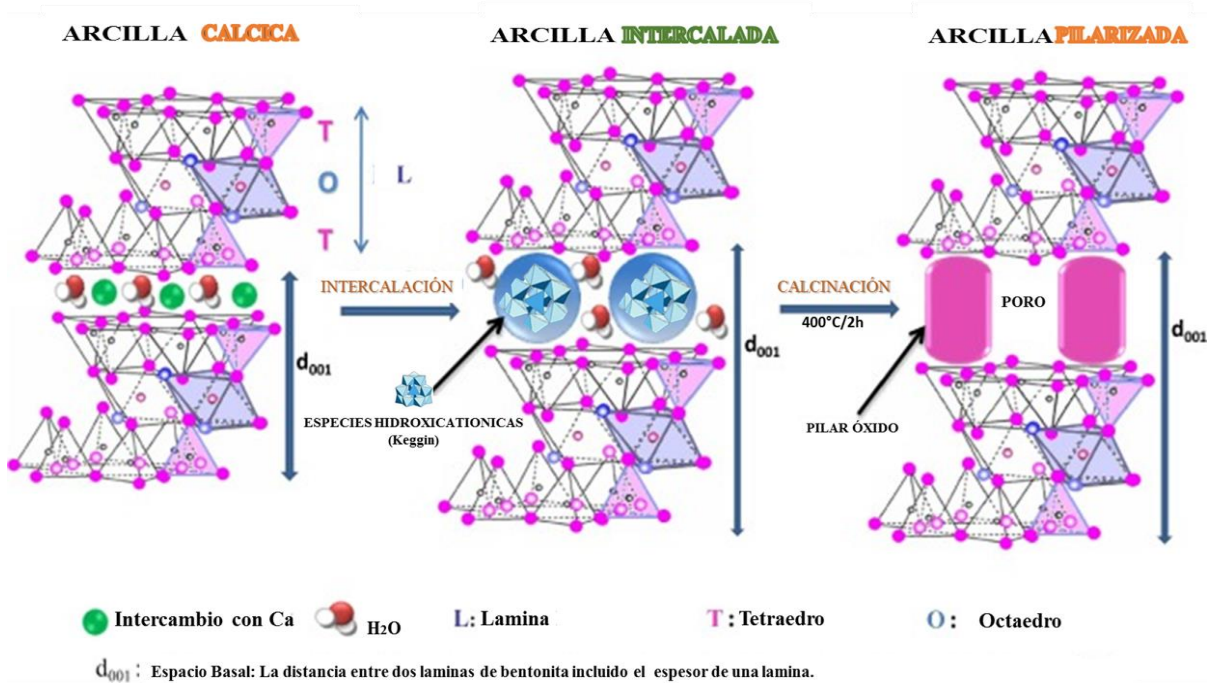
Pinnavaia y col.<sup>35</sup> evaluaron el uso de reactivos inorgánicos en la preparación de este tipo de materiales, ya que las aplicaciones catalíticas de estas arcillas expandidas están limitadas por su baja estabilidad térmica, alcanzando difícilmente los 400 °C. Los primeros usos de arcillas como catalizadores se evidenciaron en el proceso de craqueo hacia los años 30's<sup>23</sup>.

En los años 60's las arcillas fueron reemplazadas por las zeolitas sintéticas debido a que estas últimas, mostraron una mejor actividad y selectividad hacia el craqueo, sin embargo, las arcillas pilarizadas o PILC's llegaron a ser competitivas con las zeolitas en los años 70's<sup>23,36</sup>.

Las propiedades catalíticas de las arcillas, especialmente las arcillas tipo 2:1, son el resultado directo de su elevada superficie específica y localización de centros ácidos debido esencialmente a las modificaciones fisicoquímicas a nivel molecular vía pilarización que generan un incremento de la estabilidad térmica, un aumento en el área superficial y el acceso e incremento de sitios catalíticamente activos. Las arcillas pilarizadas se

caracterizan por un ordenamiento laminar regular tipo cara-cara donde la microporosidad es predominante <sup>37,38</sup>. Estas características de porosidad determinan sus propiedades de adsorción y su comportamiento catalítico, convirtiéndolas en materiales muy activos y selectivos <sup>39,40</sup>.

En la pilarización se busca la introducción mediante intercambio iónico, de especies polihidroxocatiónicas entre las cuales la más reportada es el ión keggin de aluminio:  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ , en los espacios interlaminares del mineral de arcilla (intercalación), que luego de ser lavado, secado, y calcinado, se convierte en un material pilarizado (figura 1-3) <sup>41</sup>. Durante la calcinación los polioxocaciones metálicos producen nano partículas de óxido que separan las láminas y se fijan fuertemente a la superficie del mineral de arcilla. A dicho óxido se le llama “pilar” y al material final “arcilla pilarizada” <sup>41</sup>.



**Fig. 1-3.** Esquema del proceso de **pilarización** con polihidroxocaciones de aluminio (Keggin): **Intercalación** mediante intercambio iónico con los iones Keggin y formación de pilares (nanopartículas de óxido de aluminio) mediante **calcinación**.

### 1.3.1. Métodos y especies pilarizantes

El método convencional de síntesis de PILC's a nivel laboratorio, tiene dos etapas fundamentales. La primera etapa corresponde a la síntesis de las especies pilarizantes en solución por hidrólisis básica de la sal precursora correspondiente y un envejecimiento de la solución resultante durante 2 horas a 60°C y 12 horas a temperatura ambiente.

La segunda etapa corresponde a la adición lenta por goteo de la solución pilarizante a una suspensión de arcilla al 2% p/v, y un posterior proceso de intercalación durante 12 horas a temperatura ambiente.

En los últimos 40 años se han publicado diversos estudios sobre arcillas pilarizadas, destacando algunas aplicaciones industriales; sin embargo, tales materiales no han sido empleados como catalizadores comerciales debido principalmente a la dificultad de extender la síntesis de nivel laboratorio a escala industrial. Con el fin de disminuir el volumen de agua empleado en la síntesis de arcillas pilarizadas, Salerno et ál.<sup>42</sup> utilizaron suspensiones de arcilla en acetona 50% en masa y el agente pilarizante concentrado (disolución acuosa de hidroxocloruro de aluminio al 50% en masa), obteniendo materiales con excelentes propiedades fisicoquímicas. Aouad et ál.<sup>43</sup> desarrollaron un procedimiento para la pilarización de arcillas con aluminio, en el cual se minimiza el tiempo del proceso y la cantidad de agua empleada. Para simplificar la síntesis de Al-PILC se emplea la arcilla natural sin purificación y el agente pilarizante en forma sólida, de modo que la arcilla en polvo y el nitrato de  $Al_{13}$  sólido están contenidos en una membrana de diálisis durante el intercambio, el cual se realiza durante 24 h.

Dentro de las investigaciones realizadas por el grupo ESCA, se planteó un procedimiento para la síntesis de arcillas pilarizadas con sistemas mixtos Al-Fe y Al-Ce-Fe, el cual empleó el agente pilarizante en forma sólida, y se aplicó ultrasonido en el proceso de intercalación, logrando una disminución considerable en el volumen de agua y en los tiempos de síntesis. La intercalación del precursor polimérico en la arcilla se favoreció mediante la aplicación de ultrasonido, disminuyendo los elevados tiempos de contacto requeridos en la síntesis convencional en suspensiones diluidas<sup>44</sup>.

Es importante tener en cuenta que en las arcillas pilarizadas, el área superficial, la porosidad y la estabilidad térmica dependen de los parámetros de síntesis empleados como del tipo de agente modificante, los cationes de intercambio, la temperatura de intercalación y la naturaleza de la deshidroxilación<sup>45, 46</sup>.

Existen reportes de montmorillonita colombiana pilarizada exitosamente con Al para la hidroconversión de heptano<sup>47</sup>. Igualmente, se ha estudiado el efecto del empleo de pilares mixtos (adición de un segundo metal) de Al-Zr y Al-Si en el incremento en la acidez del material final<sup>48</sup>.

Se han reportado algunos trabajos<sup>49,50</sup> sobre arcillas como catalizadores para el hidrocrackeo catalítico, particularmente, para el tratamiento de los fondos de vacío, quienes mediante el uso de arcillas tipo montmorillonita y saponita modificadas con especies de estaño, cromo y aluminio, reportan un buen desempeño comparado con catalizadores comerciales ( $NiMo/Al_2O_3, Mo(CO)_6$ ). Dicho comportamiento se atribuye a la buena adsorción de grandes moléculas en su porosidad y a la presencia de sitios ácidos fuertes, los cuales son adecuados para el hidrocrackeo catalítico. Adicionalmente se reporta una alta eficiencia redox proveniente de los óxidos de los metales presentes en el catalizador<sup>51</sup>.

En el estudio de la modificación de arcillas se han empleado cationes inorgánicos desde hace mucho tiempo, a fin de mejorar las propiedades termoestructurales de las arcillas así como su actividad catalítica. Colín y col entre otros, desarrollaron arcillas modificadas con polihidroxidaciones de aluminio (Al) y zirconio (Zr) siendo usadas como soportes catalíticos de  $MoS_2$  para la hidrogenación (HYD) de naftaleno, donde se compararon con  $MoS_2 / Al-PILC$  y  $MoS_2 / Al_2O_3$ . Se encontró que el orden de actividad es  $MoS_2 / Zr-PILC > MoS_2 / Al-PILC \approx MoS_2 / Al_2O_3$  revelando la eficiencia del soporte ácido<sup>51</sup>.

De otro lado, hay reportes de trabajos pioneros en la generación de metodologías que permiten disminuir la carga interlamina en vermiculitas como etapa previa al proceso de pilarización <sup>47</sup>. El proceso de tratamiento hidrotérmico es aplicado para pilarizar exitosamente vermiculitas con el sistema sencillo de Al y con sistemas mixtos Al-Zr, Al-Ce, Al-Hf y Al-Si, y su potencial catalítico es evaluado en las reacciones de hidroconversión de heptano y de decano <sup>52</sup>, obteniendo resultados comparables a catalizadores comerciales tipo zeolitas USY .

### **1.3.2. Pilarización de vermiculita: reducción de carga**

Debido a la cantidad de sustituciones isomorfas en la lámina tetraédrica de las vermiculitas, estas se convierten en un sólido muy atractivo en catálisis ácida. Sin embargo y debido a la elevada localización de carga negativa en su espaciado interlamina, no es posible una intercalación efectiva de cationes <sup>21</sup>. La densidad de carga interlamina negativa en ellas es mucho mayor que la de las esmectitas, por lo que son considerados minerales intermedios entre las micas y las esmectitas <sup>53</sup>.

En la literatura se encuentran reportadas vermiculitas pilarizadas con aluminio y sistemas mixtos, en los que se realizan tratamientos previos a la pilarización con ácidos inorgánicos para eliminar parte del aluminio localizado en la lámina tetraédrica y de esta manera, disminuir la densidad de carga negativa del material.

En el año 2000 se reportó un primer trabajo para la obtención de vermiculitas y micas pilarizadas con aluminio <sup>27</sup>, aplicando como método de reducción de carga, un tratamiento ácido previo a la pilarización, para eliminar parte del aluminio localizado en la lámina tetraédrica. Sin embargo, el empleo de esta metodología en vermiculita Colombiana mostró una pilarización muy incipiente. Basados en estos reportes se han planteado estudios relacionados con el mejoramiento del método de reducción de carga para así poder mejorar la modulación de sus propiedades <sup>54,55</sup>.

El tratamiento hidrotérmico (THT) es utilizado en el proceso de dealuminización de vermiculitas con notable éxito para reducir la carga y facilitar posteriores procesos de pilarización. El comportamiento catalítico y la estabilidad hidrotérmica exhibida por la vermiculita modificada químicamente, ha generado interés en el estudio de los factores que controlan dicho proceso y en nuevas alternativas para desarrollar en el material mejoras en su potencial tecnológico y de aplicación, particularmente, en el campo de la catálisis ácida <sup>13</sup>.

Durante el THT se trata el material con un flujo controlado de vapor de agua a elevadas temperaturas originando la hidrólisis masiva de átomos de aluminio y su posterior remoción de la red cristalina <sup>52</sup>, los cuales se ubican en la superficie de ésta, generando bloqueo en los poros, canales y sitios activos de la red de la vermiculita. Luego, estos iones pueden ser removidos fácilmente mediante lavados con ácido diluido, el cual neutraliza los grupos hidroxilo de las especies catiónicas de aluminio para formar iones Al, que son intercambiados por iones H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. La remoción de aluminio genera huecos que modifican la porosidad del material y/o una reorganización que involucra la ubicación de átomos de silicio en las vacantes disponibles. Este proceso generalmente provoca pérdida de

cristalinidad de la estructura, sin embargo, cuando el silicio se reorganiza en los sitios disponibles, la variación neta de la cristalinidad es mínima <sup>52</sup>.

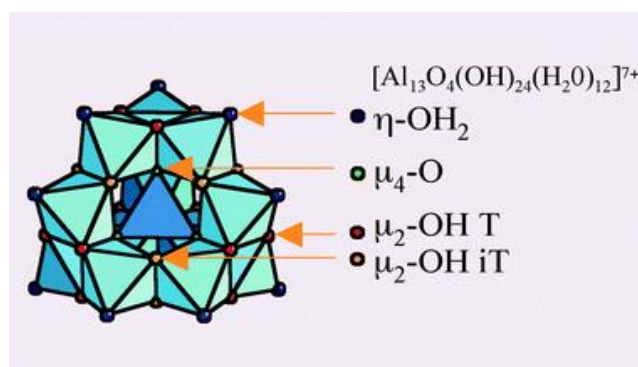
## 1.4. Polímeros modificantes

Debido a la utilidad de los hidróxidos, óxidos y especies policationicas de aluminio en procesos de floculación, tratamiento de aguas residuales y catálisis entre otros, la química en solución del aluminio ha sido ampliamente estudiada en literatura <sup>56,57,43,58,59</sup>. El polímero de Al  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ , ion Keggin, es obtenido por hidrólisis básica de sales de Al. Las soluciones de Al parcialmente hidrolizadas son sistemas que presentan una complejidad debido al gran número de especies presentes durante este proceso, como monómeros, oligómeros, polímeros y/o especies coloidales <sup>58</sup>. La formación de estas especies depende de parámetros como la concentración de las soluciones, grado de hidrólisis, velocidad de hidrólisis, fuerza de la base, temperatura y tiempo de envejecimiento.

Durante la hidrólisis del Al la especie de seis anillos  $Al_6[Al_6(OH)_{12}(H_2O)_{12}]^{6+}$  juega el papel más importante en este proceso y gracias a su continua polimerización y crecimiento bidimensional, actúa como precursor del hidróxido de Al. Por otra parte, algunos autores señalan que el hidróxido de Al cristalino se forma gracias a la agregación y rearreglo estructural del ion Keggin ( $Al_{13}$ ), el cual presenta una estructura altamente simétrica. De esta manera se considera que tanto la especie Keggin como la de seis anillos, se encuentran en las soluciones parcialmente hidrolizadas de Al y que su formación y transformación a hidróxido de Al, sigue diferentes etapas <sup>58</sup>. Aún cuando el ion Keggin es empleado convencionalmente en solución en diferentes procesos y como agente pilarizante, ya se ha reportado la síntesis del polímero en estado sólido <sup>56</sup>.

### 1.4.1. Solución modificante de $(Al_{13})^{+7}$ (ion Keggin)

El ion Keggin de  $Al_{13}$  <sup>60,56</sup> (figura 1-4) consiste en un átomo de aluminio que se ubica en la posición central formando un tetraedro con cuatro oxígenos y doce aluminios restantes que se ubican y ocupan posiciones octaédricas.



**Fig.1-4.** Estructura del polication de aluminio Keggin.

Como se mencionó anteriormente, la composición de la solución pilarizante de aluminio depende ostensiblemente de las condiciones de preparación entre otros, del grado de hidrólisis o basicidad (relación OH/Al) que es un factor importante en el control sobre el pH de la solución, y la naturaleza de las especies de aluminio que se formen<sup>61</sup>. El control en la hidrólisis de las sales de Aluminio da lugar a un número de especies monoméricas tales como  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , así como a la estructura real polimerizada elucidada por difracción de rayos X, correspondiente a la estructura conocida como ion tipo Keggin,  $[\text{AlO}_4\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ . La obtención del polímero de Al en estado sólido, permite tener un material estable que se puede almacenar durante mucho tiempo, inclusive años, sin sufrir alteraciones en su estructura y propiedades.

La formación del ion Keggin en estado sólido a partir del polímero en solución, comprende dos etapas esenciales, la primera es la precipitación del sulfato básico de  $\text{Al}_{13}$ <sup>56,62</sup> y la segunda, la formación del nitrato de  $\text{Al}_{13}$  el cual, a diferencia del sulfato, es soluble en agua y facilita su empleo como agente pilarizante<sup>63</sup>. Con el fin de determinar la estructura del ion Keggin, Johansson et. al.<sup>56,58</sup>, precipitaron cristales macroscópicos de sulfato básico de  $\text{Al}_{13}$  obteniendo dos sulfatos, uno cúbico y otro monoclinico, éste último, ha sido reportado por Aouad et. al.<sup>43</sup> mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Wang et. al.<sup>62</sup> reportan diferentes morfologías para el sulfato básico de  $\text{Al}_{13}$ . El sulfato monoclinico presenta morfología rectangular<sup>62</sup> con distribución de tamaño entre 2000 y 10000 nm, mientras que el sulfato cúbico presenta una morfología tetraédrica. El factor más relevante para la formación de estas estructuras es el tiempo de precipitación, obteniéndose la estructura cúbica al dejar los cristales en el medio de reacción durante cuatro días o más<sup>43</sup>.

En presencia de iones sulfato las especies que conforman las soluciones hidrolizadas de Al, tales como monómeros, polímeros ( $\text{Al}_{13}$ ) y agregados coloidales, se comportan de manera diferente, lo cual permite su precipitación y separación. Así, los monómeros de Al reaccionan con sulfato para formar complejos solubles, las especies polimerizadas como el ion Keggin forman sólidos gradualmente cristalinos y, finalmente, las especies coloidales forman sólidos amorfos<sup>11</sup>.

Las arcillas modificadas con estos tipos de agentes pilarizantes pueden emplearse como catalizadores en reacciones que requieren la presencia de sitios ácidos, tales como la isomerización, alquilación, deshidratación, desintegración, craqueo, polimerización, etc<sup>35</sup>.

Durante los últimos años se han venido modificando los métodos de síntesis de este tipo de materiales con el fin de mejorar las condiciones de preparación. Moreno y col.<sup>48</sup> entre otros, reportan estudios donde la síntesis de arcillas modificadas con aluminio puede ser realizada usando diferentes métodos como el método convencional, aplicación de ultrasonido y radiación de microondas. Estos dos últimos métodos aceleran los procesos de síntesis obteniéndose materiales comparables a los obtenidos por el método convencional<sup>48,64</sup>.

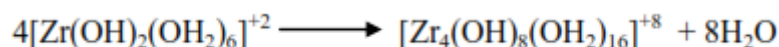
Este polímero en estado sólido ha sido sintetizado siguiendo la propuesta de Furrer et al.<sup>65</sup> a partir del nitrato básico de  $\text{Al}_{13}$ . La relación de hidrólisis OH/metal empleada en la síntesis fue de 2.46 hacia la obtención de la especie  $\text{Al}_{13}$  en solución, acompañada de una mínima cantidad de especies monoméricas de Al. Una vez se finalizó la hidrólisis, las soluciones se envejecieron para obtener los cloruros de  $\text{Al}_{13}$  a los que se les adicionó  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , manteniendo la agitación en 700 rpm por 2 horas y, posteriormente, se dejó en reposo por 36 horas. El sulfato básico se redisolvió en una solución de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , y se sometió a

ultrasonido por 4.5 horas. Finalmente, la solución se separó del sólido ( $\text{BaSO}_4$ ) por centrifugación y se evaporó a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , hasta obtener los cristales del nitrato básico de  $\text{Al}_{13}$ . El nitrato obtenido, fue empleado exitosamente como agente pilarizante en la modificación de las arcillas <sup>36</sup>.

### 1.4.2. Precursor de circonio

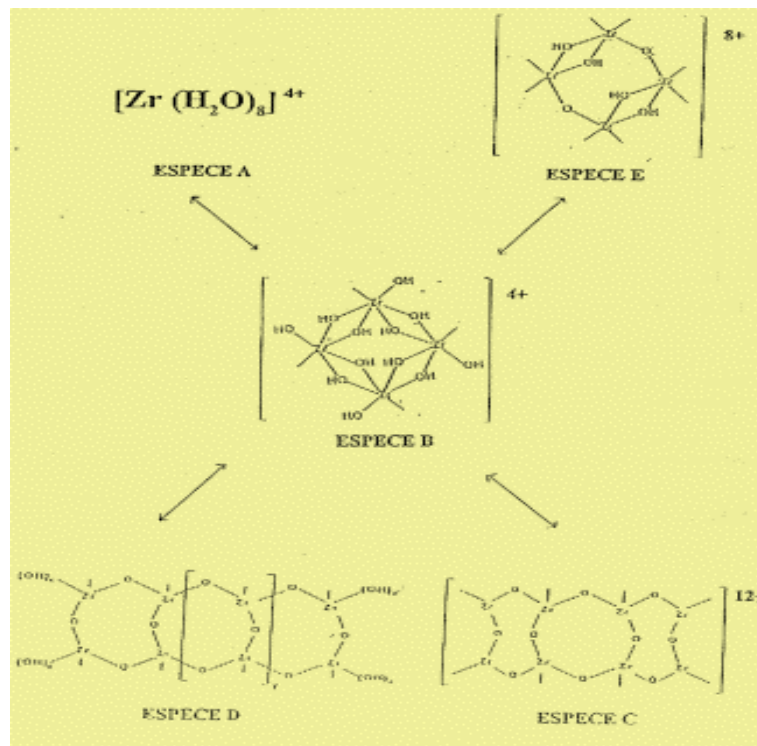
La química del Zr en solución es bien conocida; esta especie se hidroliza con las moléculas de agua que lo rodean para generar especies policatiónicas tetraméricas cuya existencia depende de factores tales como el tiempo de envejecimiento de la solución, concentración y pH, que producen diferentes grados de polimerización <sup>66,67</sup>. Los polioxocaciones de Zr del tipo  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{16-n}(\text{H}_2\text{O})^{n+8}]^{n+}$  o  $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{Cl}, \text{Br})_x]^{(8-x)+}$  han sido formados disolviendo y envejeciendo el cloruro de circonilo en agua ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). El Zr ha sido empleado como precursor para la obtención arcillas pilarizadas en solución, con propiedades ácidas y estabilidad térmica significativamente mayor a las establecidas en Al-PILCs <sup>45,68</sup>. A su vez, se han reportado espaciados basales que van desde los  $13.4\text{ \AA}$  hasta los  $20\text{ \AA}$ , dependiendo del método de obtención del policatión y de la densidad de pilares alcanzada <sup>69</sup>.

En cuanto al comportamiento químico del ión  $\text{Zr}^{+4}$  en solución, este adopta una coordinación de ocho y, como consecuencia de su elevada acidez, da lugar a la formación del ión  $[\text{Zr}(\text{OH}_2)_8]^{+4}$  el cual se hidroliza espontáneamente para formar la especie  $[\text{Zr}(\text{OH})(\text{OH}_2)_7]^{+3}$ . En dicho complejo, la carga del ligante hidroxilo es prácticamente nula facilitando la formación del complejo dihidroxilo  $[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_6]^{+2}$ , el cual se condensa por olación y forma un tetrámero cíclico estable en solución <sup>66</sup>:



Los parámetros experimentales como temperatura y tiempo de envejecimiento, pH y concentración, pueden afectar el grado de polimerización de las especies hidróxido de circonio en la solución acuosa. El aumento del pH de la solución, por la adición de NaOH por ejemplo, favorece la reacción de hidrólisis y aumenta el grado de polimerización. La precipitación de  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  comienza a  $\text{pH} = 3$ . La concentración de la solución de cloruro de circonilo afecta al grado de polimerización y el pH; una solución con menor concentración tendrá un pH más alto y un mayor grado de polimerización. Las concentraciones normalmente utilizadas varían entre 0.1 a 0.33M.

Dichas especies pueden luego unirse y formar otras más complejas tal como lo muestra la (figura 1-5). La especie B, la más común, corresponde a un tetrámero de Zr.  $\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{14}]^{4+}$ . La naturaleza de este ion como agente pilarizante es debatida por la posible formación simultánea de especies  $\text{Zr}_8$  y  $\text{Zr}_{12}$ , dependiendo de las condiciones de síntesis.



**Fig.1-5.** Representación de las especies formadas a partir de una solución de oxiclورو de zirconio <sup>59</sup>

Un aumento de la temperatura de envejecimiento de la solución y un aumento del tiempo de envejecimiento (a cualquier temperatura) proporcionarán un aumento en el grado de polimerización <sup>70</sup>.

Cuando el zirconio hace parte de un pilar mixto, constituido principalmente de Al, la presencia de dicho catión promueve no sólo un incremento del carácter ácido del sólido, sino que mejora las propiedades de estabilidad térmica del mismo <sup>71</sup>.

Si se compara las Zr-PILC's con las Al-PILC's se observan interesantes diferencias como un aumento en el contenido y la fuerza ácida en Zr-PILC respecto a Al-PILC. Sin embargo, los espaciados basales alcanzados en Zr-PILC son menores que en Al-PILC; este efecto aumenta proporcionalmente con el contenido de Zr <sup>45,72</sup>. En estos estudios también se ha concluido que estos sistemas exhiben una mayor selectividad hacia productos de craqueo en reacciones de hidroconversión de hidrocarburos frente a las Al-PILC, debido a un aumento en la fuerza ácida y al número de sitios ácidos Brönsted, como consecuencia de la protonación del enlace Si-O(H)-Al inducido por una disminución del pH característico de soluciones de zirconio <sup>73</sup>.

Para la modificación de minerales arcillosos empleando como especie intercalante el zirconio, se reporta la producción de materiales con un elevado número de sitios ácidos tipo Lewis, atribuidos principalmente al pilar, con propiedades texturales y estructurales semejantes a las obtenidas con arcillas modificadas con policationes de aluminio <sup>70</sup>.

Dentro de las arcillas empleadas en el proceso de intercalación con policationes de zirconio, las esmectitas han sido las más empleadas principalmente montmorillonitas y saponitas <sup>45</sup>. A partir de estos estudios, se han observado diferencias apreciables principalmente en la fuerza ácida de cada uno de estos sistemas, por lo que en este trabajo, al explorar otro tipo de mineral arcilloso como la vermiculita, se busca obtener sólidos con propiedades diferentes a las reportadas hasta ahora para las Zr-PILCs explorando la obtención del precursor mixto de Al-Zr en “estado sólido”, con diferentes contenidos nominales de los metales.

### 1.4.3. Precursor mixto Aluminio-Zirconio

La intercalación de arcillas con soluciones que contienen dos o más cationes ha sido ampliamente estudiada <sup>74</sup>. Usualmente el primer catión es el Al y se adicionan pequeñas cantidades de un segundo catión el cual provee estabilidad térmica (se conserva la estructura a altas temperaturas y se mantiene la acidez tipo Brönsted), aumento de área superficial y mejoras en las propiedades catalíticas del sólido final. Estos sistemas aprovechan las buenas características del Al (pilarización exitosa en general) y las propiedades “interesantes” de los otros cationes.

Los metales que se han reportado se adicionan al Al son generalmente: Si, Ga, Fe, Ti, Cr, entre otros.

La conformación de pilares mixtos de Al-Zr genera sólidos con espaciados basales de 16.8 Å a 17.4 Å, donde la actividad catalítica se modifica debido a que el Zr origina pilares con sitios ácidos Brönsted fuertes, y mejora la estabilidad térmica respecto a la de los materiales pilarizados únicamente con Al. Moreno y colaboradores, entre otros, han reportado esmectitas pilarizadas con Al-Zr y Al-Ce en solución, obteniendo sólidos pilarizados con mayor fuerza y estabilidad en los sitios ácidos que las arcillas modificadas con solo Al <sup>45, 75, 44</sup>. Como se indicó, la presencia de Zr en el pilar mixto aumenta la cantidad y fortaleza de los sitios ácidos Brönsted, lo cual permite obtener sólidos más activos en reacciones de craqueo, con alta selectividad a gasolinas y gases ligeros. Esto puede deberse al incremento de la acidez debida a la disminución del pH del medio de reacción (Zr en solución), lo cual genera una mejor protonación del enlace Si – O – Al y a la producción de sitios ácidos tipo Brönsted asociados al Zr <sup>75</sup>.

Las propiedades químicas del segundo catión son generalmente muy similares a las del primero <sup>70</sup>. En consecuencia, la incorporación del segundo catión al policatione de Al<sub>13</sub> es muy probable para obtener un pilar mixto Al-Mx. Sin embargo, la adición del segundo catión no siempre garantiza que éste haga parte de la estructura del primero.

En el caso específico del Al-Zr, con pequeñas adiciones de Zr se logra una mayor efectividad en la incorporación, mientras que con grandes cantidades (más del 20%) es muy probable que el segundo catión forme sus propios polímeros y no se incorpore y simplemente decore al catión Keggin <sup>76</sup>.

## 1.5. Acidez de arcillas

Los sólidos ácidos, ver tabla 2, son ampliamente utilizados en la industria química y petroquímica y su uso se ha incrementado rápidamente debido a que muchos líquidos ácidos deben ser reemplazados por materiales sólidos que no representen problemas de manejo ambiental. El amplio rango de utilización de los sólidos ácidos obliga a investigar las propiedades estructurales y químicas del mismo, con suficiente detalle para permitir relacionar las propiedades catalíticas con la optimización del proceso.

Tabla 2: Sólidos ácidos (tanabe.1989) <sup>116</sup>

1. Arcillas naturales: caolinita, bentonita, vermiculita, saponita, zeolitas(H,Y,H-ZSM),y arcillas intercambiadas
2. Ácidos soportados: $H_2SO_4$ , $H_3PO_4$ y acético impregnados en sílice, cuarzo, alúmina, etc.
3. Resinas de intercambio catiónico.
4. Carbón vegetal tratado con temperatura.
5. Óxidos metálicos: ZnO, CdO, $Al_2O_3$ , $CeO_3$ , $ThO_2$ , $TiO_2$ , $ZrO_2$ , $SnO_2$ , PbO, $As_2O_3$ , $Bi_2O_3$ , $Sb_2O_5$ , $Cr_2O_3$ , $MoO_3$ , $WO_3$ , CdS.
6. Sales metálicas: $MgSO_4$ , $CaSO_4$ , $SrSO_4$ , $BaSO_4$ , $CuSO_4$ , $FeSO_4$ , $CoSO_4$ , $NiSO_4$ , $KHSO_4$ , $BPO_4$ , $AlPO_4$ , $CrPO_4$ , $FePO_4$ , $Cu_3PO_4$ , $MgPO_4$ , $Ni_3PO_4$ , $ZrPO_4$ , AgCl, CuCl, $AlCl_3$ , $TiCl_3$ , $SnCl_2$ , $CaF_2$ ,
7. Mezclas de óxidos: $SiO_2-Al_2O_3$ . $SiO_2-TiO_2$ . $Al_2O_3-MgO$ . $Al_2O_3-ZnO$ . $TiO_2-MoO_3$ . $Al_2O_3-NiO$ . $Al_2O_3-Fe_2O_3$ .

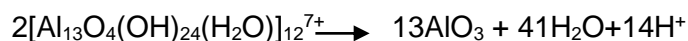
Las arcillas son sólidos ácidos y pueden poseer acidez Brönsted o acidez Lewis; los sitios ácidos Lewis son originados por el aluminio que puede aceptar pares electrónicos, y los sitios Brönsted, están asociados a la presencia de protones que compensan la carga negativa de los aluminios presentes en las láminas tetraédricas. En las arcillas, la acidez tipo Brönsted es generalmente más débil que la Lewis, sin embargo, entre menor sea el contenido del agua y mayor sea la relación de los contenidos de cationes interlaminares como  $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$  o  $Cr^{+3}$  la acidez Brönsted aumenta <sup>77,78</sup>. La desaparición de la acidez tipo Brönsted es atribuida a la calcinación y a la migración de los  $H^+$  del espacio interlaminar hacia la capa octaédrica donde se neutraliza la carga negativa debido a las sustituciones isomórficas.

La acidez Brönsted, resulta de la disociación de las moléculas de agua adsorbidas, la cual es inducida por el campo eléctrico de los cationes de intercambio con los cuales las moléculas de agua están asociadas. También contribuye a la acidez Brönsted la presencia de grupos silanol (Si-OH) superficiales provenientes de la ruptura de uniones Si-O-Si de la capa tetraédrica.

La acidez Lewis por su parte resulta de la baja coordinación de átomos de Al o Mg en el borde del cristal y de la presencia de cationes de intercambio ácidos. Generalmente se admite que los pilares son la mayor fuente de acidez Lewis <sup>71</sup>.

El método de modificación por pilarización permite controlar los sitios ácidos de Brönsted incrementando la fortaleza ácida del material final y proporcionando centros ácidos Lewis gracias a la naturaleza ácida de los componentes químicos del pilar.

Ming-Yuan y col <sup>79</sup> señalan que la acidez Lewis varía significativamente con el tipo de hidroxilación utilizado. Materiales pilarizados con distintos metales mostraron el siguiente orden decreciente de acidez Lewis: Ti>Zr>Al>Fe y Ni. Además, el número de centros ácidos aumenta con la cantidad de pilares, pero decrece con el aumento de la temperatura de calcinación. Entre 300 - 500°C ocurre prácticamente la desaparición de la acidez Brönsted debido a la deshidroxilación de la superficie y/o a la pérdida total de las moléculas de agua <sup>70</sup>. Vaughan y col <sup>78</sup> indicaron que la reacción de deshidratación-deshidroxilación de los cationes poliméricos interlaminares viene dada por la reacción:



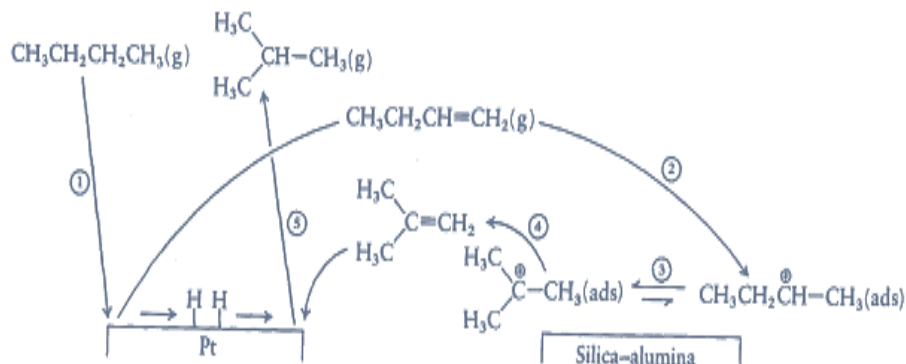
La deshidratación –deshidroxilación de los pilares libera protones que podrían aumentar la acidez Brönsted, pero esto no ocurre ya que a altas temperaturas los protones del espacio interlaminar migran hacia la capa octaédrica donde no están accesibles, desestabilizando la estructura <sup>78</sup> y por lo tanto, cuando se lleva a cabo el proceso de calcinación, los sólidos evidencian principalmente acidez Lewis.

## 1.6. Hidroconversión de n-decano

La acidez de los catalizadores puede ser evaluada haciendo uso de reacciones modelo, donde la selectividad puede ser un indicativo de la acidez y de la porosidad de los catalizadores. Existen muchos alcanos lineales que pueden ser hidroisomerizados o hidrocraqueados entre ellos se destacan el butano, pentano, hexano, heptano, octano y el decano <sup>80, 81,82</sup>. Las características de estas moléculas es que permiten evaluar fuerza y distribución de los sitios ácidos <sup>83</sup>.

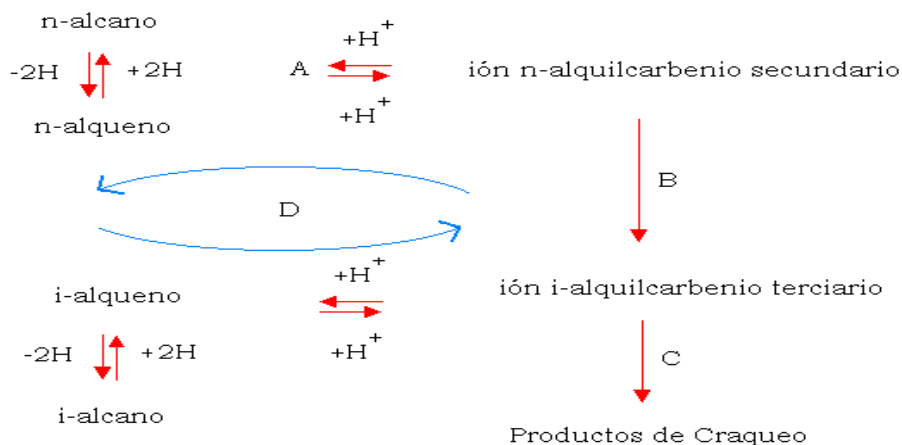
La hidroisomerización es uno de los procesos más importantes en la industria moderna de refinado de petróleo ya que ha sido ampliamente aplicado en la producción de gasolina de alto octanaje <sup>84,85</sup>. La hidroconversión de alcanos es un proceso frecuentemente presente en los esquemas de la refinería de petróleo dado que constituye la alternativa más importante no sólo para la producción de alcanos ramificados con alto índice de octano sino además, porque se llevan a cabo las reacciones de apertura de anillo aromático a partir de materias primas <sup>85</sup>. En estos procesos las moléculas de hidrocarburos son craqueadas o isomerizadas, lo cual se ha considerado una alternativa ambientalmente aceptable, comparada con otras soluciones para aumentar el índice de octano como las mezclas con compuestos oxigenados o aromáticos <sup>86</sup>. La reacción de isomerización de alcanos que tienen un elevado índice de octano, puede llevarse a cabo sobre varios catalizadores bifuncionales que cumplen con la función hidrogenación-deshidrogenación sobre un metal y la formación de un carbocatión para un rearreglo de la molécula sobre un sitio ácido

aportado por el soporte en su forma cristalina. Un esquema general de este proceso se ilustra con el n-butano en la figura 1-6.



**Fig.1-6.** Representación del mecanismo de reformado de *n*-butano en un catalizador bifuncional platino/silica-alúmina. Los pasos son (1) quimisorción de *n*-butano sobre el platino y deshidrogenación, (2) y (4) difusión de butenos y formación de iones carbenio por acción de sitios ácidos Brönsted, (3) isomerización de los iones carbenio y (5) hidrogenación de los isobutenos formados.

De acuerdo al mecanismo clásico de reacciones bifuncionales, el metal deshidrogena el alcano hasta el alqueno correspondiente. El alqueno es protonado luego sobre los sitios ácidos Brönsted para dar iones tipo alquilcarbenio o carbocationes. Posteriormente, estos sufren reacciones de isomerización y escisión y son finalmente desorbidos desde los sitios ácidos. Para terminar, los productos insaturados son hidrogenados nuevamente sobre la fase metálica (Figura 1-7).



**Fig.1-7.** Esquema de conversión bifuncional de alcanos A) Protonación-desprotonación sobre los sitios ácidos. B) Rearreglos de los iones alquilcarbenio. C) Craqueo de iones alquilcarbenio. D) Adsorción-desorción competitiva de alquenos sobre sitios ácidos <sup>115</sup>.

La isomerización de heptano como hidrocarburo modelo sobre catalizadores bifuncionales puede ocurrir por cualquiera de estos dos mecanismos (mono o bimolecular) o por una combinación de estos. La diferenciación del mecanismo es posible, teniendo en cuenta la formación de isoheptanos específicos <sup>86</sup>.

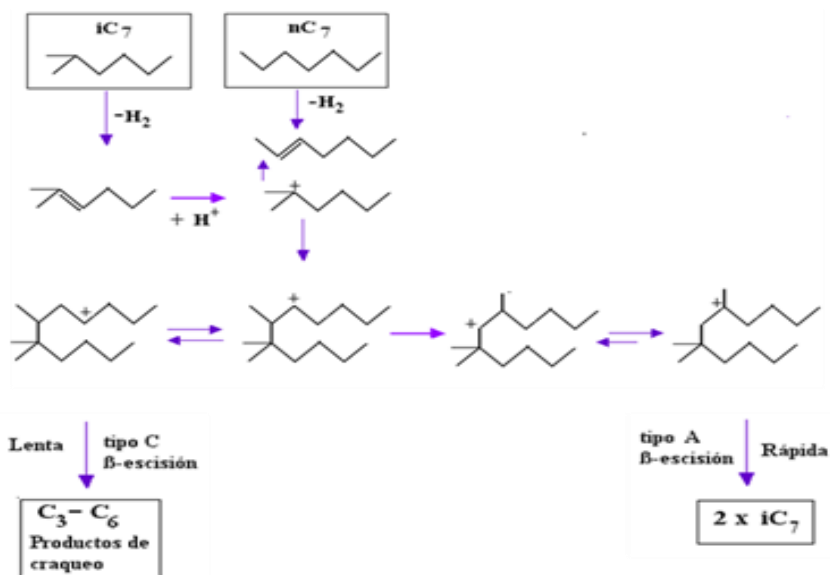
Numerosos estudios de transformación de heptano en presencia de catalizadores bifuncionales muestran que los productos principales pueden ser divididos en tres familias:

MONORAMIFICADOS: Metil hexanos (2MH y 3 MH) y Etilpentano (3EP)

MULTIRAMIFICADOS: Dimetilpentanos (2,2 DMP; 2,3 DMP; 2,4 DMP y 3,3 DMP)

PRODUCTOS DE CRAQUEO: De C1 a C6. Fracciones de butano y propano en cantidad equimolar <sup>87</sup>.

El mecanismo de isomerización bimolecular involucra una rápida reacción del ión alquilcarbenio comparada con la del mecanismo monomolecular. Un ejemplo de la reacción bimolecular competitiva entre productos de craqueo e isomerización de heptano se indica a continuación en la figura 1-8:



**Fig.1-8.** Reacciones competitivas hacia productos de isomerización y craqueo en un mecanismo bimolecular.

Las siguientes reglas pueden ser establecidas para una isomerización bimolecular de heptano:

1. Para ser susceptible a isomerización bimolecular, el doble enlace en el alqueno debe estar localizado entre dos carbonos secundarios. Así, entre los isómeros del hepteno, únicamente hepten-2-eno, hepten-3-eno, 2-metilhep-4-eno, 2-metilhepten-3-eno, 3-metil-4-eno, y 2,2-dimelihex-3-eno, son susceptibles a este tipo de isomerización.

2. La posición del doble enlace en el alqueno determina la posición de la ramificación generada. 2-alquenos son ramificados en C<sub>2</sub>, 3-alquenos en C<sub>3</sub>, etc.

3. Si la isomerización bimolecular procede vía β-escisión tipo A, isómeros con una ramificación etil o dimetil no pueden ser generados. Los isómeros mono y diramificados que pueden ser generados por el mecanismo bimolecular son: 2MHX, 3MHX, 2,3-DMP, 2,4-DMP, y 2,2,3-TMB.

Por otro lado, el decano es una de las moléculas más representativas para este tipo de reacciones<sup>88,89</sup>, y permite evaluar las características del sólido, así como la distribución del tamaño de poro<sup>90,91</sup>. Para ello, un conocimiento del mecanismo de la reacción y un cuidadoso y riguroso estudio de la selectividad, se convierten en elementos fundamentales para tener información relacionada con la accesibilidad de los sitios ácidos durante la reacción de hidro craqueo<sup>92,93</sup>. Los posibles productos de la hidroconversión del decano, se listan a continuación:

Productos de craqueo del decano<sup>94-96</sup>:

**Provenientes de isómeros diramificados:** C<sub>3</sub> + metilhexano, C<sub>4</sub> + metilpentano, nC<sub>5</sub> + isopentano, nC<sub>6</sub> + isobutano, productos C<sub>1</sub>

**Provenientes de isómeros Triramificados:** isobutano+ metilpentano, 2 isopentano, productos C<sub>2</sub><sup>125</sup>.

Los isómeros del decano son<sup>91,97</sup>:

**Isómeros monoramificados:** 2-metilnonano, 3-metilnonano, 4-metilnonano, 5-metilnonano.

**Isómeros diramificados:** 2,2-dimetiloctano, 2,3-dimetiloctano, 2,4-dimetiloctano, 2,6-dimetiloctano, 2,7-dimetiloctano, 2,5-dimetiloctano, 3,4-dimetiloctano, 3,5-dimetiloctano, 3,3-dimetiloctano, 3,6-dimetiloctano, 4,4-dimetiloctano, 4,5-dimetiloctano.

**Isómeros Triramificados:** metil-etilheptano.

La distribución de estos isómeros da una idea de la distribución del tamaño de poro y de las características texturales del catalizador, las cuales pueden favorecer isómeros monoramificados, en caso de tener una microporosidad, o isómeros di o tri ramificados en el caso de sistemas meso y macro porosos<sup>96</sup>. La obtención de isómeros di o tri ramificados también da una idea de la fuerza de los sitios ácidos del catalizador, debido a que la misma molécula puede experimentar varias veces los procesos de deshidrogenación-reordenamiento de los iones carbenio e hidrogenación, dando lugar a isómeros más ramificados y productos de craqueo.

## 1.7. Catalizador bifuncional

Los catalizadores bifuncionales son aquellos en los cuales tanto el soporte como la fase soportada actúan como sitios activos en diferentes pasos elementales de la reacción química, siguiendo esquemas catalíticos diferentes<sup>49</sup>. Como se ha venido registrando, en la industria del petróleo los catalizadores están compuestos principalmente por dos funciones,

una de craqueo y una de hidrogenación/deshidrogenación. La función de craqueo es proporcionada por un soporte ácido, mientras que la función de hidrogenación/deshidrogenación es proporcionada por los metales activos. La hidroconversión bifuncional de alcanos es una reacción que requiere catalizadores con una relación metal/ácido correctamente balanceada, la cual es empleada como prueba de actividad catalítica en sólidos previamente impregnados con un metal de actividad hidrogenante-deshidrogenante como el platino, Ni y otros. El comportamiento de estos catalizadores depende en gran medida de la naturaleza y la actividad de cada una de las funciones, además del balance entre los sitios <sup>49</sup>.

De acuerdo a esto, las siguientes situaciones son típicas dependiendo de la fuerza ácida del soporte:

1. Con catalizadores de elevada fuerza ácida, la isomerización ocurre sobre los sitios ácidos y la función del metal es limitar la formación de coque y la desactivación de los sitios ácidos. Esto ocurre por ejemplo en platino/alúmina (tratada con cloro). En este tipo de sólidos, la isomerización es aniquilada por el craqueo.
2. Con catalizadores de muy baja acidez, la isomerización ocurre únicamente sobre sitios metálicos y el mecanismo depende del tamaño de los cristales.
3. Con catalizadores de acidez media tales como platino/ sílica-alúmina, la isomerización ocurre a través de un mecanismo bifuncional: los sitios metálicos catalizan la formación de olefinas intermediarias y los sitios ácidos su isomerización. La relación del metal y del sitio ácido es determinante como paso limitante de velocidad en la reacción <sup>98,99</sup>.

La fuerza ácida del catalizador determina el grado de estabilidad de los iones, su tiempo de residencia sobre la superficie, y el tipo de reacción que experimentará el reactivo <sup>100</sup>.

Weisz y colaboradores <sup>101</sup> proponen una teoría general para catalizadores bifuncionales y definen los requisitos para la relación entre función ácida y metálica en catalizadores bifuncionales, dependiendo del grado de conversión de los hidrocarburos, proponiendo un esquema dividido en las siguientes etapas:

- a) Deshidrogenación de la parafina en la función metálica.
- b) Transporte de las olefinas desde los centros metálicos, donde se han generado, hasta los centros ácidos.
- c) Isomerización y/o craqueo de las olefinas en los centros ácidos, a través de carbocationes como intermedios de reacción.
- d) Transporte de las olefinas obtenidas en c) desde los centros ácidos a los metálicos.
- e) Hidrogenación de las olefinas en los centros metálicos.

En la etapa c) la olefina llega al centro ácido donde se protona el doble enlace, con la consiguiente formación de un ión carbenio. El ión carbenio puede generarse también directamente a partir de una parafina por separación de un ión hidruro en un centro ácido de Lewis. El ión carbenio originado puede evolucionar por migración de un ión hidruro o de un metilo para formar una especie más estable (isomerización) <sup>102</sup>.

En el esquema de reacción bifuncional clásico descrito Weiz (figura 1-9), se puede explicar el mecanismo de isomerización y craqueo de n-alcenos sobre catalizadores ácidos bifuncionales. Según este esquema, el hidro craqueo y la isomerización son reacciones consecutivas mientras que el paso determinante en el mecanismo de reacción es el tiempo de vida media de los carbocationes por lo cual, la selectividad estará establecida por el tiempo de residencia de dichas especies. Esta última característica del catalizador será gobernada principalmente por el carácter ácido de sus sitios ácidos Brönsted. Sin embargo, otras características del catalizador como su porosidad <sup>114</sup> tienen incidencia en la difusión de los reactivos y productos, lo cual define igualmente su selectividad. Por ello, es conveniente y necesario que la acidez y la porosidad sean evaluadas en conjunto <sup>103-113</sup>.

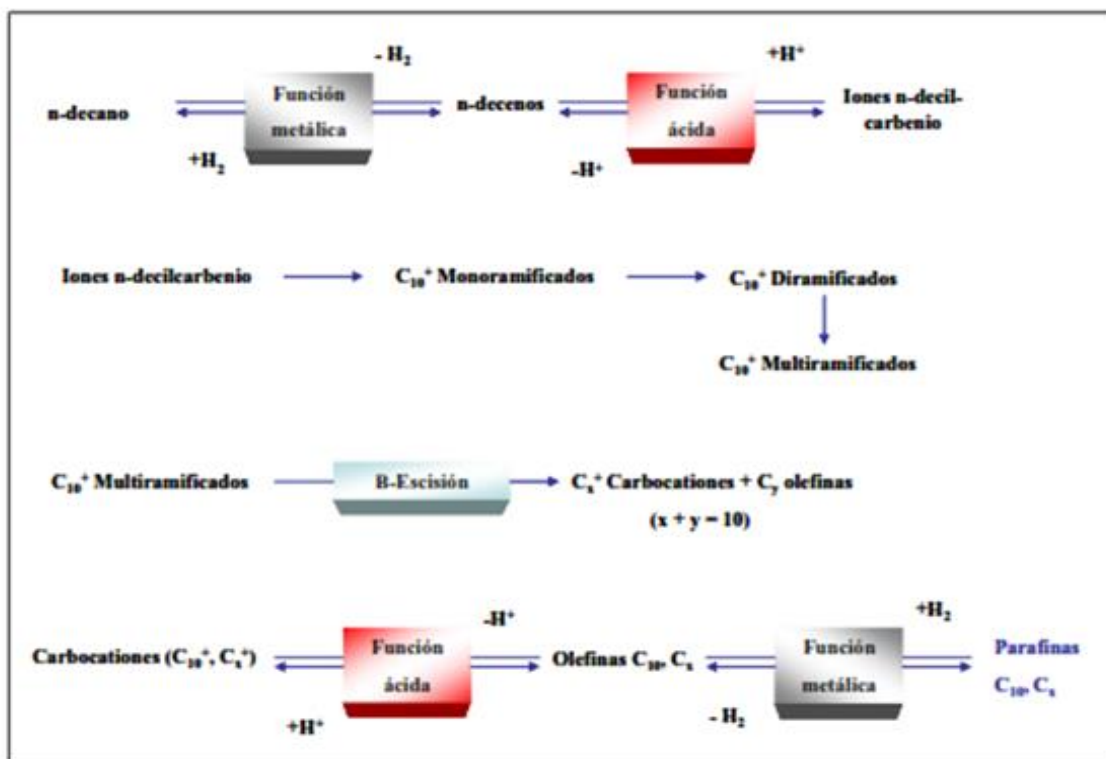


Fig. 1-9. Mecanismo clásico de la conversión bifuncional n-decano <sup>101</sup>

## Conclusiones

Las arcillas son minerales que pueden ser modificados vía pilarización hacia la obtención de materiales bidimensionales con incremento de la porosidad.

Las vermiculitas son arcillas potencialmente más ácidas cuando se logra la modificación exitosa por pilarización.

El empleo de polímeros modificantes con especies de naturaleza ácida permite la síntesis de sólidos que pueden ser empleados en reacciones de catálisis ácida.

La pilarización con especies mixtas del tipo Al-Zr, no ha sido reportada en medio concentrado, así como tampoco, la obtención del polímero mixto sólido.

## Bibliografía

1. Schoonheydt, R.A., Pinnavaia, T., Lagaly, G. & Gangas, N. Pillared clays and pillared layered solids. *Pur. Appl. Chem.* **71**, 2367-2371(1999).
2. Moreno, S., Sun Kou, R., & Poncelet, G. Synthesis, characterization and catalytic evaluation of zirconia-pillared montmorillonite for linear alkylation of benzene. *J. Catal.* **162**, 198–208 (1996).
3. Fetter, G., Heredia, G., Velazquez, L. A., Maubert A. M., & Bosch, P. Synthesis of aluminum-pillared montmorillonites using highly concentrated clay suspensions. *Appl. Catal.*, **162**, 41–45 (1997).
4. Molina, R., Moreno, S., & Poncelet G. Al-pillared hectorite and montmorillonite from concentrated clay suspensions: structural, textural and catalytic properties. *Stud. Surf. Sci. Catal. Elsevier.*, **130**, 983–988 (2000).
5. Perez, A., Centeno, M., Odriozola, J., Molina, R., & Moreno S. The effect of ultra- sound in the synthesis of clays used as catalysts in oxidation reactions. *Catal.Today.* **133–135**, 526–529 (2008).
6. Dominguez., J. & I, Shchifter. *Las arcillas: El barro noble.* Fondo de Cultura Económica. **5-23.** Mexico (1992).
7. Besoain, E. *Mineralogía de arcillas de suelos.* Inst. Interam. Coop. para la Agric. Costa Rica, (1985).
8. Laszlo, P. *Las arcillas en la química organica.* Mundo Científico. **102.** España (1990).
9. Matsuda, T., Asanuma, M. & Kikuchi, E. Effect of high-temperature treatment on the activity of montmorillonite pillared by alumina in the conversion of 1, 2, 4-trimethylbenzene. *Appl. Catal.* **38**, 289–299 (1988).
10. Elmchaouri, A. & Mahboub, R. Effects of preadsorption of organic amine on Al-PILCs structures. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **259**, 135–141 (2005).
11. Gino Picasso, M. & Sun Kou, R. *Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas.* Soc. Quím. **74.** Perú, (2008).
12. Tokarz, M. & Shabtai, J. Cross-linked smectites. IV. Preparation and properties of hydroxy/aluminium-pillared Ce and La-montmorillonites and fluorinated NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - montmorillonites. *Clays. Clay. Miner.* **33**, 89–98 (1985).
13. Campos, A., Gagea, B. C., Moreno, S., Jacobs, P. & Molina, R. in *From Zeolites to Porous MOF Materials - The 40th Anniversary of International Zeolite Conference.* *Stud. Surf. Sci. Catal. Elsevier.* **170**, 1405–1410 (2007).
14. Vaccari, A. *Clays and catalysis: A promising future.* *Appl. Clay Sci. Elsevier.* **14**, 161–198 (1999).
15. Campos, A., Gagea, B., Moreno, S., Jacobs, P. & Molina, R. Decane hydroconversion with Al-Zr, Al-Hf, Al-Ce-pillared vermiculites. *Appl. Catal. A Gen.* **345**, 112–118 (2008).
16. Belkhadem, F., Clacens, J.-M., Bengueddach, A. & Figueras, F. Acidity and catalytic properties for the alkylation of aromatics of PILCs with mixed oxide pillars prepared from two different bentonites. *Appl. Catal. A Gen.* **298**, 188–193 (2006).
17. M. Adams & R. W. M. C. Cabe, "Clay minerals as catalysis," in *Handbook of Clay Science*, 1st ed. **1**, 541–581(2006)
18. Rubio, M. A. T. *Catalizadores de arcillas pilareadas con complejos mixtos de Al-La: síntesis por irradiación de microondas, caracterización y evaluación en la obtención del Tame.* Tesis Maest. en ciencias con Espec. en Ing. química Inst. Politec. Nac. (2006).
19. Tomlinson, A. A. G. Characterization of Pillared Layered Structures. *J. Porous. Mater.* **5**, 259–274 (1998).
20. Choy, J. H., Choi, S.J., Oh, J.M. & Park, T. Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. *Appl. Clay Sci.* **36**, 122–132 (2007).
21. Dixon J, W. S. *Minerals in soil environments.* United States (1989).
22. Molu Z. B. & Yurdakoc, K. Preparation and characterization of aluminum pillared K10 and KSF for adsorption of trimethoprim. *Micropor. Mesopor. Mater.* **127**, 50–60 (2010).
23. Centi, G. & Perathoner, S. *Catalysis by layered materials: A review.* *Micropor. Mesopor. Mater.* **107**, 3–15 (2008).

24. Gruner, J. W. The structures of vermiculites and their collapse by dehydration. *American Mineralogist*. **19**, 557-575 (1934).
25. Hendricks, S. B. & Jefferson, M. E. Crystal structure of vermiculites and mixed vermiculite-chlorites. *American Mineralogist*. **23**, 851-862 (1938).
26. Mendoza, H. *Minerales Industriales: Competitividad y Oportunidad. Caso Vermiculita*. Publicación INGEOMINAS. VII Congreso Geológico Nacional. Manizales, Colombia. 2001.
27. Del Rey-Perez-Caballero, F. J. & Poncelet, G. Microporous 18 Å Al-pillared vermiculites: Preparation and characterization. *Micropor. Mesopor. Mater.* **37**, 313–327 (2000).
28. Jones, W. The structure and properties of pillared clays. *Catal. Today*. **2**, 357-367 (1988).
29. Ho Jeong Chae, et al., “Physicochemical characteristics of pillared interlayered clays”, *Catal. Today*. **68**, 31-40 (2001).
30. Thomas J. & Thomas W. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim VCH.Germany. (1997).
31. Ding, Z., Klopogge, J. T., Frost, R. L., Lu, M. G. & Zhu, H. Y. Porous clays and pillared clays-based catalysts. Part 2: A review of the catalytic and molecular sieve applications. *J. Porous. Mater.* **8**, 273-293 (2001).
32. Bergaya, F. & Lagaly, G. General introduction: clays, clays minerals, and clay science. *Developments in clay science*, in *Handbook of clay science*. Elsevier. **1-18** (2006).
33. Binitha, N. N. & Sugunan, S. Preparation, characterization and catalytic activity of titania pillared montmorillonite clays. *Micropor. Mesopor. Mater.* **93**, 82–89 (2006).
34. Gil, A., Vicente, M. A. & Korili, S. A. Effect of the Si/Al ratio on the structure and surface properties of silica-alumina-pillared clays. *J. Catal.* **229**, 119–126 (2005).
35. Pinnavaia, T.J., Landau, S.D., Tzou, M.S. & Johnson, I.D., Lipsicas, M. Layer cross-linking in pillared clays. *J. American Chemical Society*. **107**, 7222-7224 (1985).
36. Sanabria, N. Evaluación de los efectos fisicoquímicos y catalíticos en el proceso de síntesis de arcillas pilarizadas (pilc's) en estado sólido y su viabilidad en la obtención de extrusados. tesis Dr. Univ. Nac. Colomb. Bogotá (2009).
37. Oliveira, L. C. A., Lago, R. M., Fabris, J. D. & Sapag, K. Catalytic oxidation of aromatic VOCs with Cr or Pd-impregnated Al-pillared bentonite: Byproduct formation and deactivation studies. *Appl. Clay Sci.* **39**, 218–222 (2008).
38. Yuan, P. Investigation on the delaminated-pillared structure of TiO<sub>2</sub>-PILC synthesized by TiCl<sub>4</sub> hydrolysis method. *Micropor. Mesopor. Mater.* **93**, 240–247 (2006).
39. Chen, J. P., Hausladen, M. C. & Yang, R. T. Delaminated Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pillared Clay: Its Preparation, Characterization, and Activities for Selective Catalytic Reduction of No by NH<sub>3</sub>. *J. Catal.* **151**, 135–146 (1995).
40. Meynen, V., Cool, P. & Vansant, E. F. Synthesis of siliceous materials with micro- and mesoporosity. *Micropor. Mesopor. Mater.* **104**, 26–38 (2007).
41. Carriazo, J. G., Saavedra, M.J. & Molina, M.-F. XRD study on the intercalation-pillaring of a 2:1 clay mineral with aluminum polyoxocationic species. *Rev. Mex. Ing. Quim.* **8**, 299–305 (2009).
42. Salerno, P. & Mendioroz, S. Preparation of Al-pillared montmorillonite from concentrated dispersions. *Appl. Clay Sci.* **22**, 115–123 (2002).
43. Aouad A., Pineau A., Tchoubar D., & B. F. Al pillared montmorillonite obtained in concentrated media. Effect of the anions (nitrate, sulfate and chloride) associated with the Al species. *Clay Clay Miner.* **54**, 626–637 (2006).
44. Moreno, S., Molina, R., Sanabria, N.R. & González, A. J. O. A. Procedimiento para la modificación de arcillas con el sistema mixto Al-Fe y Al-Ce-Fe. Pat. 07-116819 (2007).
45. Molina, M. F., Molina, R. & Moreno, S. Hydroconversion of heptane over a Colombian montmorillonite modified with mixed pillars of Al–Zr and Al–Si. *Catal. Today*. **107–108**, 426–430 (2005).
46. Fetter, G., Heredia, G., Velázquez, L. A., Maubert, A. M. & Bosch, P. Synthesis of aluminum-pillared montmorillonites using highly concentrated clay suspensions. *Appl. Catal. A Gen.* **162**, 41–45 (1997).

47. Campos, A. M., Moreno, S. & Molina, R. Relationship between hydrothermal treatment parameters as a strategy to reduce layer charge in vermiculite, and its catalytic behavior. *Catal. Today*. **133–135**, 351–356 (2008).
48. Moreno, S., Kou, R. S., Molina, R. & Poncelet, G. Al, Al-Zr, and Zr-Pillared Montmorillonites and Saponites: Preparation, Characterization, and Catalytic Activity in Heptane Hydroconversion. *J. Catal.* **182**, 174–185 (1999).
49. Bodman, S. D. Metal-ion pillared clays as hydrocracking catalysts (I): Catalyst preparation and assessment of performance at short contact times. *Fuel*. **81**, 449–459 (2002).
50. Bodman, S. D. et al. Metal-ion pillared clays as hydrocracking catalysts (II): effect of contact time on products from coal extracts and petroleum distillation residues. *Fuel*. **82**, 2309–2321 (2003).
51. Colín, L., J. A., De Los Reyes, J. A., Vázquez, A. & Montoya, A. Pillar effects in MoS<sub>2</sub> catalysts supported on Al and Zr pillared clays in a hydrotreatment reaction A preliminary study. *Appl. Surf. Sci.* **240**, 48–62 (2005).
52. Campos, A. M. Estudio del efecto de disminución de carga interlamina de una vermiculita y su aplicación como catalizadores ácidos tipo arcilla pilarizada. Tesis Dr. Univ. Nac. Colomb. Bogotá (2006).
53. Michot, L.J., Tracas, D., Lartigues, B.S., Lhote, F. & Pons, C. Partial Pillaring of Vermiculite by Aluminium Polycations. *Clay Miner.* **29**, 133–136 (1994).
54. Campos, A. M., Moreno, S. & Molina, R. Acidez e hidroisomerización de heptano en una vermiculita colombiana modificada con aluminio. *Rev. Colomb. Quím.* **34**, 79–92 (2005).
55. Traa, Y., Burger, B. & Weitkamp, J. Zeolite-based materials for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with hydrocarbons. *Micropor. Mesopor. Mater.* **30**, 3–41 (1999).
56. Johansson, G., Lundgren, G., Sillen, L.G., & S. R. On the crystal structure of a basic aluminium sulfate and corresponding selenate. *Acta Chem Scand* (1960).
57. Allouche, L., Huguenard, C. & Taulelle, F. 3QMAS of three aluminum polycations: space group consistency between NMR and XRD. *J. Phys. Chem. Solids*. **62**, 1525–1531 (2001).
58. Baoyou S., Guohong, L., Dongsheng, W., & H. T. Separation of Al<sub>13</sub> from polyaluminium chloride by sulfate precipitation and nitrate methatesis. *Sep. Purif. Technol.* **54**, 88–95 (2007).
59. Hananes, S., Bertin, F., Bouix, J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **50**, 127, (1990).
60. Pinnavaia, T. J., Tzou, M. S., Landau, S. D. & Raythatha, R. H. On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxo cations of aluminum. *J. Mol. Catal.* **27**, 195–212 (1984).
61. Bergaya, F., Aouad, A. & Mandalia, T. Chapter 7.5 Pillared Clays and Clay Minerals. *Developments in Clay Science*. **1**, 393–421 (2006).
62. Wang, M. & Muhammed, M. Novel synthesis of Al<sub>13</sub>-cluster based alumina materials. *Nanostructured Mater.* **11**, 1219–1229 (1999).
63. Sanabria, N., Álvarez, A., Molina, R. & Moreno, S. Synthesis of pillared bentonite starting from the Al-Fe polymeric precursor in solid state, and its catalytic evaluation in the phenol oxidation reaction. *Catal. Today*. **133–135**, 530–533 (2008).
64. Chaabene, S. B., Bergaoui, L. & Ghorbel, A. Zirconium and sulfated zirconium pillared clays: A combined intercalation solution study and solid characterization. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **251**, 109–115 (2004).
65. Furrer, G., Ludwig, C. & Schindler, P. W. On the chemistry of the Keggin Al<sub>13</sub> polymer. I. Acid-base properties. *J. Colloid Interface Sci.* **149**, 56–67 (1992).
66. Gil, A., Massinon, A. & Grange, P. Analysis and comparison of the microporosity in Al-Zr- and Ti-pillared clays. *Microporous Mater.* **4**, 369–378 (1995).
67. Gopal, M. B. & Ranga, R. G. Physicochemical and catalytic properties of Zr-pillared montmorillonite with varying pillar density. *Micropor. Mesopor. Mater.* **70**, 43–50 (2004).
68. Valencia., S. B. C. P. A. C. y V. *Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades.* España (1998).
69. Perez, A. Efecto de la adición de cerio en una vermiculita colombiana. *Trab. Grado. Dep. Química. Univ. Nac. Colomb. Bogotá.* (2004).
70. Molina, M. F. Estudio de la Acidez de Montmorillonitas Pilarizadas con Al, Zr, Al-Zr y Al-Si y su Correlación con la Actividad Catalítica en la Hidroconversión de Heptano. *Trab. Magíster. Univ. Nac. Colomb. Dep. Química* (2003).

71. Laguna O.H. Efecto del ultrasonido en la modificación de una vermiculita colombiana con Al y Al-Zr. Trab. Grado. Dep. Química. Univ. Nac. Colomb. Bogotá (2004).
72. Molina, R., Moreno, S. & Poncelet, G. Al-pillared hectorite and montmorillonite prepared from concentrated clay suspensions: structural, textural and catalytic properties. *Stud. Surf. Sci. Catal. Elsevier*. **130 part 2**, 983–988 (2000).
73. Katdare, S. P., Ramaswamy, V. & Ramaswamy, A. V. Ultrasonication: a competitive method of intercalation for the preparation of alumina pillared montmorillonite catalyst. *Catal. Today*. **49**, 313–320 (1999).
74. Benito, I., del Riego, A., Martõ Áñez, M. Blanco, C. Pesquera, C. Gonzalez F. Toluene methylation on Al<sub>13</sub>- and Ga Al<sub>12</sub>-pillared clay catalysts. *Appl. Catal.* **180** 175-182 (1999).
75. Carvalho, A. P. Characterization of the acidity of Al- and Zr-pillared clays. *Clays Clay Miner.* **51**, 340–349 (2003).
76. Tichit, D., Fajula, F., Figueras, F., Gueguen, C. & Bousquets. Sintering of montmorillonites pillared by hydroxy-aluminum species. *J. Clays Clay Miner.* **36**, 369-375 (1988).
77. Fernandes, S. Pt/carbon materials as bi-functional catalysts for n-decane hydroisomerization. *Micropor. Mesopor. Mater.* **163**, 21–28 (2012).
78. Vaughan, D.E W., Lussier, R. & Magee, J.S. US patente 1981-4248739.
79. Ming-Yuan, H., Zhonghui, L. & Enze, M. Acidic and hydrocarbon catalytic properties of pillared clay. *Catal. Today*. **2**, 321–338 (1988).
80. Baburek, E. & Nováková, J. Isomerization of n-butane over acid zeolites: Role of Brønsted and Lewis acid sites. *Appl. Catal. A Gen.* **185**, 123–130 (1999).
81. Elkhalfi, E. & Friedrich, H. B. Oxidative dehydrogenation and aromatization of n-octane over VMgO catalysts obtained by using different MgO precursors and different precursor treatments. *J. Mol. Catal.* **392**, 22–30 (2014).
82. Verheyen, E. Molecular shape-selectivity of MFI zeolite nanosheets in n-decane isomerization and hydrocracking. *J. Catal.* **300**, 70–80 (2013).
83. Chica, A. & Corma, A. Hydroisomerization of Pentane, Hexane, and Heptane for Improving the Octane Number of Gasoline. *J. Catal.* **187**, 167–176 (1999).
84. Mériaudeau, P. SAPO-11, SAPO-31, and SAPO-41 Molecular Sieves: Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties in n-Octane Hydroisomerization. *J. Catal.* **169**, 55–66 (1997).
85. Ramos, M. J., de Lucas, A., Jiménez, V., Sánchez, P. & Valverde, J. L. Hydroisomerization of different refinery naphtha streams by using a beta zeolite catalyst. *Fuel Process. Technol.* **89**, 721–727 (2008).
86. Molina, M. F. “Síntesis y Caracterización de Esmectitas Pilarizadas con Aluminio y su Evaluación en la Hidroconversión de Heptano”. Tesis de Pregrado. Univ. Nac. Colomb. Dep. Química. Bogotá. (2000).
87. Ribeiro F., Marcilly C. & Guisnet, M. Hydroisomerization of n-hexane on platinum zeolites. *J. Catal.* **78**, 267-280 (1982).
88. Jin, H. Influence of H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> loading on hydrocracking activity of non-sulfide Ni-H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> catal. *Fuel*. **89**, 1953–1960 (2010).
89. Corma, A. Hydrocracking-hydroisomerization of n-decane on amorphous silica-alumina with uniform pore diameter. *Appl. Catal.* **152**, 107–125 (1997).
90. Gagea, B. C., Lorgouilloux, Y., Altintas, Y., Jacobs, P. A. & Martens, J. A. Bifunctional conversion of n-decane over HPW heteropoly acid incorporated into SBA-15 during synthesis. *J. Catal.* **265**, 99–108 (2009).
91. Verheyen, E. Molecular shape-selectivity of MFI zeolite nanosheets in n-decane isomerization and hydrocracking. *J. Catal.* **300**, 70–80 (2013).
92. Cristiano, D. V., Campos, A. M. & Molina, R. Charge reduction in a vermiculite by acid and hydrothermal methods: A comparative study. *J. Phys. Chem.* **109**, 19026–19033 (2005).
93. Hernández, W. Y., Centeno, M. A., Odriozola, J. A., Moreno, S. & Molina, R. Acidity characterization of a titanium and sulfate modified vermiculite. *Mater. Res. Bull.* **43**, 1630–1640 (2008).
94. Jin, H. Hydrocracking of n-decane over non-sulfided Ni-CsxH<sub>3</sub>-xPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Fuel Process. Technol.* **97**, 52–59 (2012).

95. Rezgui, Y. & Guemini, M. Effect of acidity and metal content on the activity and product selectivity for n -decane hydroisomerization and hydrocracking over nickel – tungsten supported on silica – alumina catalyts. **282**, 45–53 (2005).
96. Corma, A., Martinez, A., Pergher, S., Peratello, S. & Perego, C. Hydrocracking-hydroisomerization of n-decane on amorphous silica-alumina with uniform pore diameter. **152**, 107–125 (1997).
97. Alvarez, F., Ribeiro, F., Perot, G., Thomazeau, C. & Guisnet, M. Hydroisomerization and Hydrocracking of Alkanes: 7. Influence of the Balance between Acid and Hydrogenating Functions on the Transformation of n-Decane on PtHY. *J. Catal.* **162**, 179–189 (1996).
98. Guisnet, M. & Fouche V. Applied Catalysis. Isomerization of n-hexane on platinum dealuminated mordenite catalyts III. Influence of hydrocarbon impurities. **71**, 307-317 (1991).
99. Coming, K., Wojciechowski W. Catalysis Review-Sci-Eng. 1996., P. B. Polyfunctional Heterogeneous Catalysis. *Advances in Catalysis* **13**, 137–190 (1962).
100. Blomsma, E., Martens, J. A. & Jacobs, P. A. Mechanisms of heptane isomerization on bifunctional Pd/H-beta zeolites. *J. Catal.* **159**, 323–331 (1996).
101. Coonradt, H. L. & Garwood, Weisz. E. Mechanism of hydrocracking: Reactions of paraffins and olefins. *Ind EC Process Des.* **3**, 38–45 (1964).
102. Maesen, T. L. M., Calero, S., Schenk, M. & Smit, B. Alkane hydrocracking: Shape selectivity or kinetics? *J. Catal.* **221**, 241–251 (2004). Pope, T. D., Kriz, J. F., Stanculescu, M. & Monnier, J. A study of catalyst formulations for isomerization of C7 hydrocarbons. *Appl. Catal.* **233**, 45–62 (2002).
103. Corma, A. Hydrocracking-hydroisomerization of n-decane on amorphous silica-alumina with uniform pore diameter. *Appl. Catal.* **152**, 107–125 (1997).
104. Gagea, B. C., Lorgouilloux, Y., Altintas, Y., Jacobs, P. A. & Martens, J. A. Bifunctional conversion of n-decane over HPW heteropoly acid incorporated into SBA-15 during synthesis. *J. Catal.* **265**, 99–108 (2009).
105. Verheyen, E. et al. Molecular shape-selectivity of MFI zeolite nanosheets in n-decane isomerization and hydrocracking. *J. Catal.* **300**, 70–80 (2013).
106. Hernández, W. Y., Centeno, M. A., Odriozola, J. A., Moreno, S. & Molina, R. Acidity characterization of a titanium and sulfate modified vermiculite. *Mater. Res. Bull.* **43**, 1630–1640 (2008).
107. Rezgui, Y. & Guemini, M. Effect of acidity and metal content on the activity and product selectivity for n -decane hydroisomerization and hydrocracking over nickel – tungsten supported on silica – alumina catalyts. **282**, 45–53 (2005).
108. Rezgui, Y. Hydroisomerization of n -Octane over Nickel - Tungsten Supported on Silica - Alumina Catalyts. 602–609 (2006).
109. Ren, X., Li, N., Cao, J. & Wang, Z. Hydroisomerization of n -decane over Pt/SAPO-41 catalyst. **298**, 144–151 (2006).
110. Rezgui, Y. & Guemini, M. Applied Catalysis A: General Hydroisomerization of n -decane over Ni–Pt–W supported on amorphous silica – alumina catalyts. **374**, 31–40 (2010).
111. Corma, A., Martinez, A., Pergher, S., Peratello, S. & Perego, C. Hydrocracking-hydroisomerization of n-decane on amorphous silica-alumina with uniform pore diameter. **152**, 107–125 (1997).
112. Ma, Y., Li, N., Ren, X., Xiang, S. & Guan, N. Synthesis of SAPO-41 from a new reproducible route using H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> as the phosphorus source and its application in hydroisomerization of n -decane. **250**, 9–14 (2006).
113. Alvarez, F., Ribeiro, F., Perot, G., Thomazeau, C. & Guisnet, M. Hydroisomerization and Hydrocracking of Alkanes: 7. Influence of the Balance between Acid and Hydrogenating Functions on the Transformation of n-Decane on PtHY. *J. Catal.* **162**, 179–189 (1996).
114. Lugstein, A., Jentys, A. & Vinek, H. Hydroconversion of n-heptane over bifunctional HZSM5 zeolites influence of the metal concentration and distribution on the activity and selectivity. *Appl. Catal.* **166**, 29–38 (1998).
115. Martens J., Jacobs P. & Weitkamp J. Attempts to rationalize the distribution of hydrocracked products. I qualitative description of the primary hydrocracking modes of long chain paraffins in open zeolites. *Appl. Catal.* **20**, 239-281(1986).

116. Tanabe K., et al. New Solid Acids and Bases. Their Catalytic Properties. Elsevier. 1989

## Capítulo 2

---

# 2. Síntesis de polímeros y modificación de arcillas



En este capítulo se describe la síntesis para la obtención de los sulfatos y nitratos de  $Al_{13}$ , y  $Al_{13}+Zr$  en estado sólido, y se expone la metodología empleada para la modificación de dos arcillas colombianas vía pilarización (Bentonita y Vermiculita), con los pilares simples y mixtos. El procedimiento de síntesis empleado para la obtención tanto de sulfatos y nitratos de  $Al_{13}$  permite, a partir del control de las variables de síntesis, la precipitación y posterior separación de las especies poliméricas en estado sólido.

En cuanto a la obtención de las PILC's, se subraya la importancia de los parámetros de síntesis empleados: material de partida, el tipo de agente modificante, los cationes de intercambio y la temperatura de intercalación, como factores que inciden en las propiedades finales del material.

Para minimizar los volúmenes de agua se realizó el proceso de pilarización de las arcillas empleando suspensiones concentradas, tanto de la arcilla como del agente pilarizante, y con el objetivo de disminuir los tiempos de síntesis, se empleó el ultrasonido durante la preparación.

## 2.1. Arcillas de partida: selección y adecuación

### 2.1.1. Materiales de partida

Basados en la literatura y en la experiencia del grupo Estado Sólido y Catálisis Ambiental, se planteó el uso de arcillas naturales como soportes ácidos. Se seleccionaron dos arcillas, una bentonita y una vermiculita, con características de acidez significativamente diferentes en cuanto a la naturaleza, cantidad, fuerza y accesibilidad de los sitios. La vermiculita material de elevada carga interlamilar, proveniente de Santa Marta (Colombia), es suministrada por la empresa “Electrofumigación Toro Ltda. FUMITORO”. La bentonita proveniente del Valle del Cauca es suministrada por la empresa “Bentonitas de Colombia”.

La tabla 3 registra la composición química de los minerales de partida, la cual se determinó empleando un espectrómetro de fluorescencia Philips MagiX Pro PW2440, equipado con un tubo de Rh con 4KW de potencia y 3 detectores (Centelleo, Flujo y Duplex). Los materiales en polvo se secaron a 95°C durante 12 h; posteriormente se colocaron sobre una cera espectrofotométrica (marca Merck) y se prensaron para obtener pastillas de 36 mm de diámetro. Los sólidos sin diluir se analizaron con la aplicación SEMIQ-20-07. Este espectrómetro de fluorescencia de rayos X tiene una sensibilidad de 200 ppm (0,02%) en la detección de metales pesados.

Tabla 3: Composición química de los materiales de partida

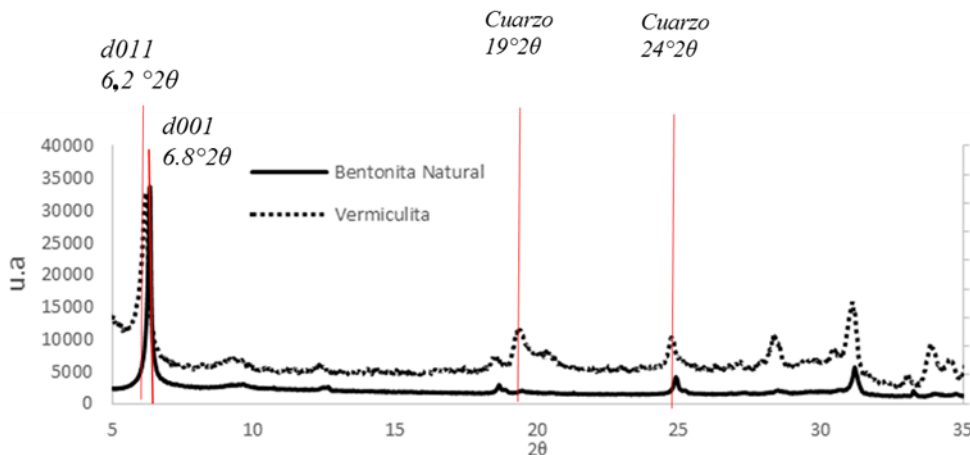
% de óxido Sólido	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Si/Al
	Vermiculita	15,48	42,55	9,21	25,26	0,07	0,83	0,46	0,24	0,65	0,11
Bentonita	20,84	62,01	9,55	2,62	0,06	0,83	0,69	2,26	0,92	0,06	2,97

Para el caso de la vermiculita se puede apreciar una menor relación Si/Al con respecto a la bentonita, lo que explica que en este material exista una mayor carga interlamilar y lo que es coherente con una alta capacidad de intercambio catiónico en este mineral. Por otro lado, también se observa un mayor contenido de Mg, el cual está ocupando la lámina octaédrica de la arcilla y generando la elevada carga estructural del mineral.

Las arcillas como materiales granulares y muy finos pueden ser estudiados por DRX empleando la técnica de polvo. Los estudios de DRX han jugado un papel primordial en la investigación de minerales arcillosos desde 1945 y los minerales arcillosos han sido caracterizados por los espaciados en 7, 10-15 y 17 Å.

Los difractogramas en polvo de las arcillas para esta investigación, fueron tomados en un difractor X'Pert PRO MPD panalytical equipado con un ánodo de cobre ( $\lambda = 1,5406$  Å), utilizando una velocidad angular de  $1^\circ\theta/\text{min}$  y un tamaño de paso de  $0.02^\circ\theta$ .

En la figura 2-10 se muestran los difractogramas de las arcillas en estado natural en los que se identifica claramente la reflexión en la región propia de los materiales expandibles ( $d001$ ). Este es mayor para la bentonita ( $6.8^\circ 2\theta$ ) que para la vermiculita ( $6.2^\circ 2\theta$ ) sugiriendo que la montmorillonita exhibe un mayor ordenamiento. De otro lado, las señales a  $19^\circ 2\theta$  y  $24^\circ 2\theta$  son atribuidas al cuarzo, el cual se presenta en las arcillas como la única impureza<sup>1,2</sup>.

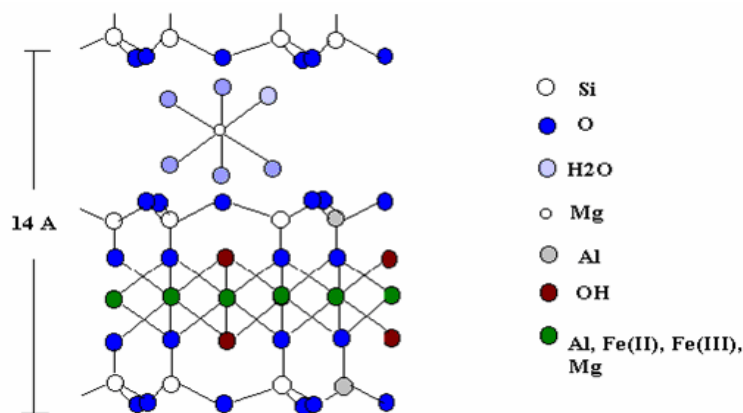


**Fig.2-10.** Difractogramas de las arcillas naturales

En el proceso de adecuación del material de partida lo primero que se realiza es la disminución del tamaño de agregado aplicando un proceso de tamizado y separación en suspensión en cilindros Attenberg hasta obtener una fracción menor a 150 micrómetros. Basados en reportes anteriores<sup>3,4</sup> en donde se ha concluido que el tamaño de agregado no afecta el proceso de modificación realizado, en éste trabajo se eligió un tamaño de mineral arcilloso entre 125 y 130  $\mu\text{m}$ .

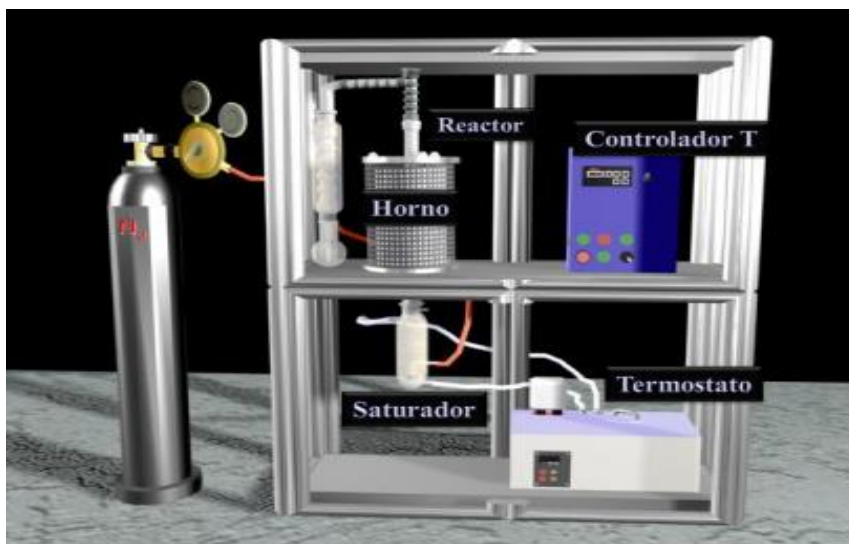
### 2.1.2. Disminución de carga interlaminar

Con el fin de disminuir la carga interlaminar de la vermiculita de partida y poder llevar a cabo el proceso de intercalación con las especies policatiónicas elegidas, en ésta arcilla se aplica un tratamiento hidrotérmico (THT) cuya efectividad ha sido establecida trabajos anteriores<sup>54,60</sup>. Las variables elegidas para llevar a cabo este procedimiento han sido el resultado de los estudios previos realizados por el grupo ESCA sobre este material, donde se ha considerado que la estabilidad térmica intrínseca en la estructura de la vermiculita es superior a las demás arcillas de tipo esmectítico, como resultado del tipo de distribución Si/Al en sus láminas tetraédricas. Esta arcilla posee un elevado número de sustituciones isomórficas en las capas tetraédricas<sup>5,6</sup>, propia de la sustitución de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Si}^{4+}$ . La tetracoordinación de silicio que es el elemento mayoritario, se impone en toda la estructura generando un exceso de carga negativa proveniente de los grupos  $\text{AlO}^-$  (figura 2-11), y ocasionando un exceso de carga negativa en las láminas tetraédricas de la arcilla.



**Fig.2-11.** Centros de carga negativa  $AlO_4^-$  localizados en la estructura de una vermiculita.

De acuerdo a lo expuesto, el tratamiento hidrotérmico THT de uso común en la dealuminización de zeolitas, ha sido utilizado con notable éxito como método de reducción de carga en arcillas para facilitar posteriores procesos de modificación por pilarización<sup>7-11</sup>.



**Fig.2-12.** Esquema del montaje del proceso THT

El proceso THT (figura 2-12) comprende los siguientes pasos: se carga el material en un reactor de lecho fijo (3 g de arcilla) y se somete a la temperatura de trabajo con una velocidad de calentamiento de  $5^{\circ}C/min$ . Una vez alcanzada la temperatura seleccionada se hace pasar durante seis horas un flujo de nitrógeno saturado con vapor de agua, que es generado a través de un saturador termostataado, en el que se encuentra agua destilada a la temperatura necesaria para obtener una determinada presión parcial de vapor de agua en nitrógeno<sup>11</sup>.

La remoción de las especies extra-red generadas durante el THT y que muy probablemente se encuentran alojadas en la superficie del material, se realiza posteriormente con ácido nítrico 0.25M (10ml/g arcilla). Luego, el sólido se somete a varios lavados hasta alcanzar

una conductividad cercana a la del agua destilada y para finalizar, se seca a 60 °C durante toda la noche <sup>11</sup>.

### 2.1.3. Homoionización

Con el fin de garantizar la mayor eficiencia durante el proceso de inserción del polication dentro de las láminas de la arcilla, se realiza la homoionización del mineral con un catión de intercambio. Se ha establecido la importancia de la naturaleza del catión de intercambio puesto que este puede influir en el comportamiento reológico del material en suspensión y en los resultados de estabilidad térmica e hidrotérmica del sólido, así como en la resistencia que presenta la estructura frente a la presencia del ultrasonido. El efecto benéfico que genera la presencia del catión de intercambio como sodio o calcio alojado en la interlámina de la arcilla, ha sido descrito en trabajos anteriores <sup>12, 13, 14</sup>.

Por otra parte, las arcillas homoionizadas con calcio presentan un mejor comportamiento al aumentar el tiempo del efecto sónico <sup>16, 17</sup>. Basados en estos reportes, en este trabajo se llevó a cabo la aplicación de ultrasonido sobre la Bentonita homoionizada con iones divalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ) <sup>17, 18</sup>.

Teniendo en cuenta lo anterior, las arcillas se sometieron al procedimiento de homoionización con una solución salina de  $\text{Ca}^{2+}$  para la bentonita y otra de  $\text{Na}^+$  para la vermiculita, empleando para cada caso una solución 3 M con una relación al 5% P/V de suspensión de arcilla y a una temperatura de 80°C, manteniendo agitación constante de 750 rpm durante 24 horas para la bentonita, y de 1 hora haciendo 3 intercambios en la vermiculita. Cabe resaltar que para llevar a cabo este procedimiento en la vermiculita, obviamente fue primero sometida al proceso de reducción de carga interlamina (THT). Luego se realizaron lavados con agua desionizada y se centrifugó hasta disminución de la conductividad y finalmente, se secaron a 60 °C. Luego se trituran en un mortero y son tamizadas en malla 125.

## 2.2. Síntesis de las especies pilarizantes $\text{Al}_{13}$ y Al-Zr.

La IUPAC define el agente pilarizante como “*un compuesto que puede ser intercalado en una estructura laminar y mantiene el espaciado entre láminas adyacentes después de la remoción del solvente y por consiguiente, induce a la formación de una estructura porosa*” <sup>19</sup>. En la mayoría de los casos la fórmula química de los oligómeros inorgánicos empleados como agentes pilarizantes es desconocida, y se emplean nombres generales como polihidroxycación (forma hidratada) y polioxocación (forma deshidratada). Para el caso específico de la especie polimérica de aluminio, se emplea el término polihidroxialuminio (forma hidratada) y polioxoaluminio (forma deshidratada) <sup>19</sup>.

La hidrólisis del aluminio ha sido estudiada por más de 150 años y durante los últimos 40 la investigación se ha enfocado en el complejo de  $\text{Al}_{13}$ . Este complejo tridecamérico de aluminio es una estructura tipo *Keggin*, cuya fórmula general es  $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{+7}$  <sup>(20)</sup>. Este polímero se obtiene a partir de la hidrólisis de soluciones de  $\text{Al}^{3+}$  con la adición de una solución básica de NaOH o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  <sup>20</sup>.

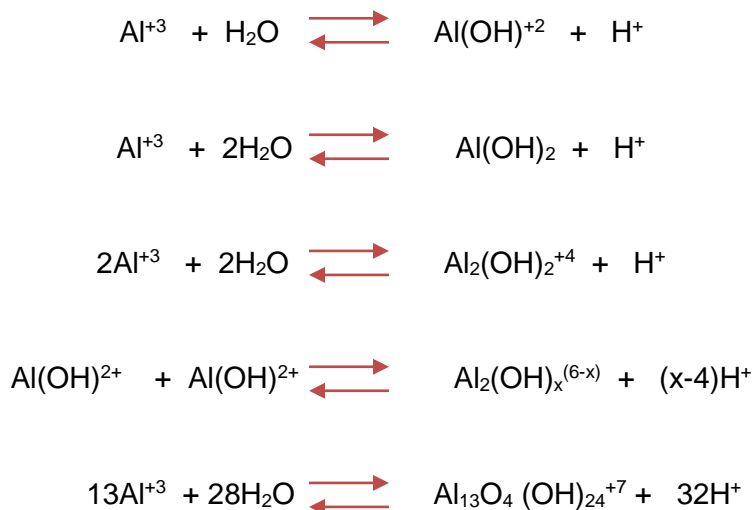
La estructura del complejo de  $Al_{13}$  en estado sólido, fue estudiada por primera vez mediante difracción de rayos X por Johansson quien precipitó el sulfato básico de aluminio y determinó que este compuesto presentaba un sistema cristalino cúbico <sup>21</sup>, mientras que Klopogge et al. lo describen como un sistema cristalino monoclinico <sup>22</sup>. Igualmente, la formación de este complejo ha sido estudiada por titulación potenciométrica, <sup>27</sup>Al-RMN en solución y en estado sólido <sup>25,26</sup>, espectroscopía de infrarrojo cercano, espectroscopía Raman <sup>23,24</sup>, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) <sup>26</sup> y análisis térmico <sup>22</sup>.

La organización estructural de los polihidroxidaciones que posteriormente forman los pilares ha sido ampliamente investigada particularmente para el aluminio se cuenta con estudios detallados, y para algunos polihidroxidaciones multimetálicos en estado sólido, en donde la forma como el segundo metal se encuentra dentro del ion Keggin de aluminio ha sido evaluada.

### 2.2.1. Síntesis de $Al_{13}$ en solución

Durante el desarrollo experimental para la obtención del precursor polimérico de  $Al_{13}$  en solución, el grado de hidrólisis de la especie  $Al^{+3}$  depende del método empleado en la preparación de la misma. La relación OH/Al hace referencia al estado de hidrólisis, reacción por la cual se forman las diferentes especies iónicas. Así mismo, a diferentes valores de pH el ión hidrolizado proveniente del cloruro de aluminio  $AlCl_3$ , produce formas polinucleares más o menos solubles llamadas hidrozoo complejos, policationes ó hidroxoo polímeros. Para entender un poco este comportamiento, Raush y Bale usando diferentes métodos químicos de identificación <sup>28</sup>, y después de calentar la solución hidrolizante por 1 hora a 70 °C y con relaciones OH/Al entre 1.5 y 2.25, encontraron un polímero de formula  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{+7}$  (keggin de Al), el cual ha sido propuesto igualmente por otros autores <sup>29,30</sup>.

La formación de esta especie de acuerdo a resultados experimentales <sup>20,30</sup>, se origina como sigue:



Donde es evidente la presencia de diferentes especies polimericas:  $Al(H_2O)_6^{+3}$ ,  $Al(OH)(H_2O)_5^{+2}$ ,  $Al(OH)_2(H_2O)_4^{+1}$ ,  $Al_2(OH)_x(H_2O)_{10-x}^{(6-x)+}$ ,  $Al_2(OH)_2(H_2O)_8^{+4}$  y  $Al(OH)_{24}O_4(H_2O)_{12}^{+7}$ , dependiendo del grado de hidrólisis del aluminio.

Este tipo de reacciones de condensación frecuentemente ocurren a altas concentraciones y proceden vía ataque nucleofílico de grupos  $\text{OH}^-$  sobre los cationes metálicos  $\text{M}^+$ . Especies polinucleares se forman vía eliminación de moléculas de agua de la esfera de coordinación del metal que contiene por lo menos, un grupo M-OH.

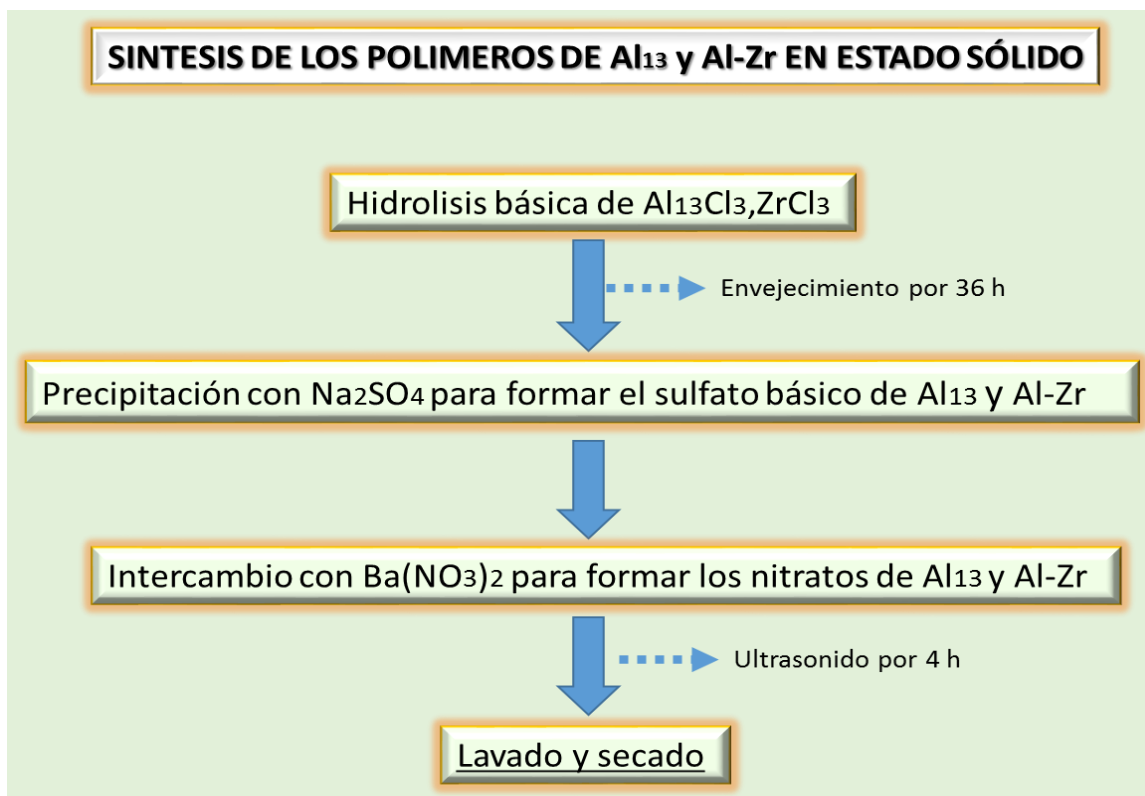
De acuerdo a lo anterior, para la síntesis de las especies oligoméricas de  $\text{Al}_{13}$  en solución, en esta investigación se preparó una solución acuosa de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y posteriormente se adicionó, gota a gota,  $\text{NaOH}$  0.25 M en solución hasta alcanzar la relación  $\text{OH}/\text{Al} = 2.46$ , relación ideal, que permite encontrar la mayor formación de las especies poliméricas de aluminio  $\text{Al}_{13}$ (Keggin)  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{+7}$ , manteniendo la temperatura a  $60^\circ\text{C}$  bajo agitación constante a 700 rpm. Luego de la hidrólisis la solución agitada se envejeció a  $70^\circ\text{C}$  durante 1 hora y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

### 2.2.2. Síntesis del precursor de $\text{Al}_{13}$ y Al-Zr

Para la síntesis de las especies oligoméricas en solución acuosa se utilizaron como sales precursoras el  $\text{AlCl}_3$  para los polímeros de  $\text{Al}_{13}$ , y la combinación de  $\text{AlCl}_3$  con oxiclورو de zirconio  $\text{ZrOCl}_2$  para el polímero de Al-Zr variando entre 3 y 10 moles el contenido del segundo catión, Zr (ver tabla 4).

La solución pilarizante se preparó a partir de la hidrólisis de las soluciones precursoras por adición lenta de  $\text{NaOH}$  0.25M, hasta alcanzar una relación molar de  $\text{OH}/\text{metal}$  igual a 2.46 para el caso del  $\text{Al}_{13}$  y de 2.0 - 2.2 para los sólidos de Al-Zr en sus diferentes composiciones nominales de Al y Zr. Durante estas preparaciones se controlaron factores que afectan la formación de las especies oligoméricas como la temperatura, el pH, las velocidades de agitación y adición y el tiempo de envejecimiento de las soluciones.

La síntesis de las especies poliméricas en “estado sólido” se llevó a cabo en tres pasos: en la primera etapa se realizó la síntesis de las soluciones oligoméricas en medio acuoso tal como se describió arriba, en la segunda, se formaron los sulfatos para posterior precipitación y secado y en la tercera, formación de los nitratos correspondientes empleando ultrasonido (figura 2-13).



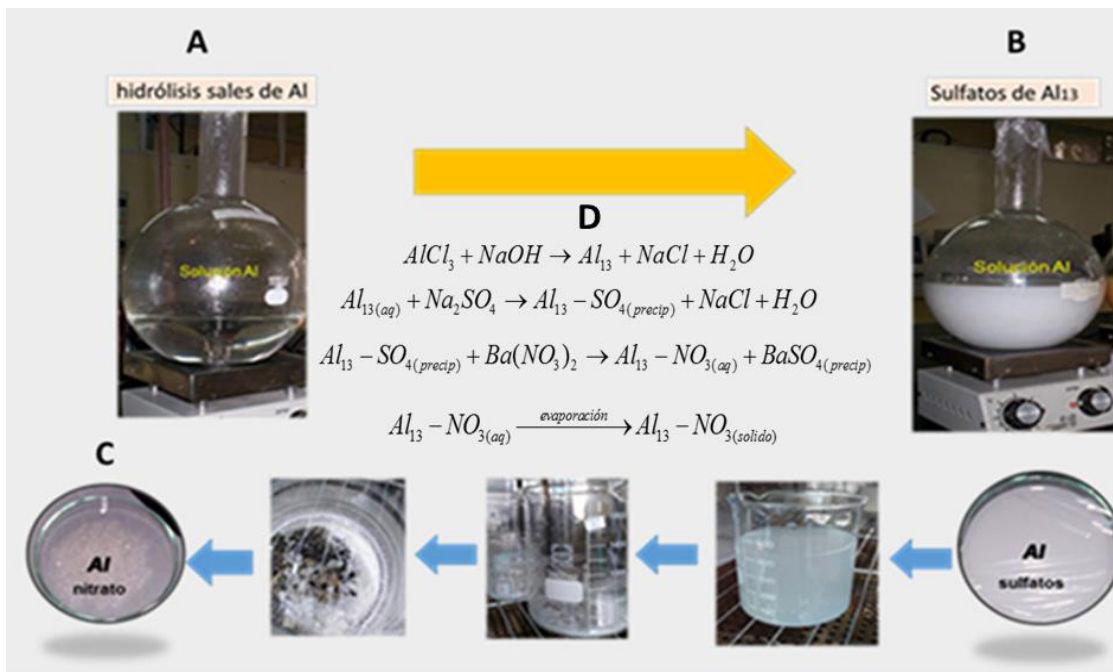
**Fig.2-13.** Esquema de síntesis y metodología para la preparación de polímeros  $Al_{13}$  y Al-Zr.

### 2.2.2.1. Obtención de los sulfatos de $Al_{13}$ y Al-Zr

Después de realizar la hidrólisis de la solución precursora, la precipitación de los sulfatos de  $Al_{13}$  se llevó a cabo adicionando gota a gota una solución de  $Na_2SO_4$  0.1 M a la solución oligomérica. Las moles de  $Na_2SO_4$  adicionadas son iguales a las moles de  $AlCl_3$  empleadas en la síntesis del precursor polimérico más un exceso del 20%. Esta adición se hace gota a gota bajo agitación vigorosa (750 rpm) durante 2 horas. La suspensión obtenida se deja envejecer durante 36 h a temperatura ambiente. Posteriormente, el sulfato del precursor polimérico obtenido se separa por centrifugación y se lava con agua destilada hasta conductividad cercana a la del agua destilada y se seca a  $60^\circ C$ .

### 2.2.2.2. Obtención de los nitratos $Al_{13}$ Y Al-Zr

La síntesis de los nitratos se realizó por disolución de los sulfatos obtenidos en una solución diluida de  $Ba(NO_3)_2$ , y se sometió a ultrasonido por 4 horas no continuas, empleando intervalos de tiempo de 30 minutos hasta completar el tiempo total. Pasado este tiempo, la solución obtenida se separa del sólido por centrifugación y se evapora a  $60^\circ C$  hasta obtener los cristales del nitrato del precursor polimérico correspondiente. El precursor sólido obtenido se trituro y tamizó en malla 100.



**Fig.2-14. A)** Hidrolisis de la solución de Al<sub>13</sub> **B)** Precipitado de Al<sub>13</sub>-SO<sub>4</sub> lavado y secado a 60°C, **C)** Cristales de los nitratos obtenidos de Al<sub>13</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, luego de secado a 60°C **D)** Reacciones involucradas en la síntesis del agente pilarizante de aluminio.

Las reacciones involucradas en la síntesis del agente pilarizante de aluminio se exponen en la figura 2-14<sup>31,32</sup>. La hidrolisis de la solución de AlCl<sub>3</sub> forma una solución translúcida incolora lo cual indica que las variables implicadas favorecieron esta reacción. Al adicionar el sulfato de sodio a las soluciones oligoméricas se forma un precipitado al cabo de los 5 minutos de adición del sulfato; este precipitado corresponde al sulfato básico de Al<sub>13</sub> y Al<sub>13</sub>-Zr. La separación de los sulfatos Al<sub>13</sub> y Al<sub>13</sub>-Zr de la solución se llevó a cabo por centrifugación.

Posterior a la obtención de los sulfatos se sintetizan los nitratos ya que estas especies poliméricas son solubles en agua y además, por que los nitratos se remueven fácilmente por calcinación. Adicionalmente se ha establecido que el nitrato básico de Al<sub>13</sub> sólido es estable y se puede almacenar por largos periodos de tiempo sin que se degrade<sup>33</sup>.

Tabla 4: Relaciones molares empleadas en la síntesis de los polímeros de Al, Al-Zr.

Precursor polimérico	Al (% molar)	Zr (%molar)
Al <sub>13</sub>	100	0
Al <sub>13</sub> +Zr(3)	97	3
Al <sub>13</sub> +Zr(5)	95	5
Al <sub>13</sub> +Zr(10)	90	10

Nota-Los precursores poliméricos asociados a los aniones sulfato y nitrato fueron designados como Al<sub>13</sub>-SO<sub>4</sub> y Al<sub>13</sub>-NO<sub>3</sub>, respectivamente, seguido del elemento Zr en el caso del sistema mixto.

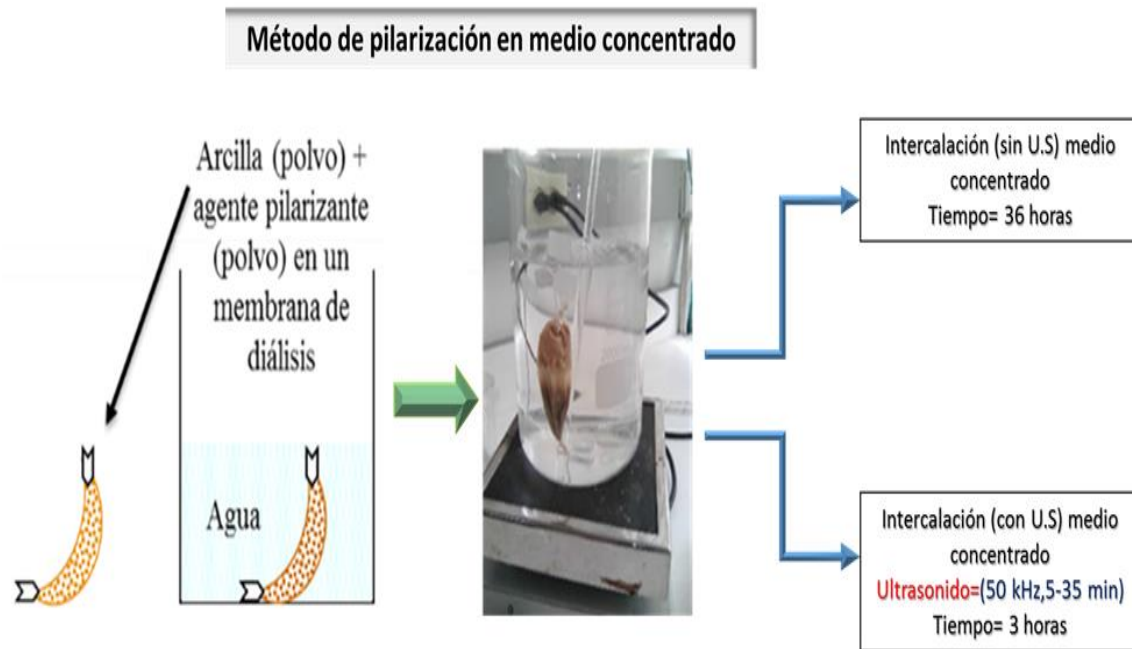
## 2.3. Proceso de intercalación

El método común de pilarización se realiza a partir de la adición del precursor polimérico en solución sobre la dispersión del mineral arcilloso (intercalación) y un tratamiento térmico posterior del mineral arcilloso intercalado. Frente a esto y a las variables correspondientes en cuanto a la cantidad de volumen de agua y a los altos tiempos de intercalación en el método convencional, se encamino esta investigación con el fin de disminuir el volumen de agua y los tiempos de síntesis durante este proceso, basados en estudios previos exitosos del grupo ESCA e incluyendo los reportes donde se ha logrado disminuir el volumen de agua con el empleo de suspensiones concentradas, tanto de arcilla (10, 15, 20, 40, 50 y 100 %) como de agente pilarizante <sup>34,35</sup>. También se ha logrado reducir el tiempo de intercalación de montmorillonita cálcica con clorhidrol, mediante la aplicación de ultrasonido por unos minutos, obteniendo *Al-PILC* con elevada estabilidad térmica y propiedades texturales superiores a las de arcillas modificadas con tiempos de intercambio de 24 horas <sup>36</sup>.

Aouad et al <sup>37</sup> desarrollaron un procedimiento para la pilarización de arcillas con aluminio el cual minimiza el tiempo del proceso y la cantidad de agua empleada en la síntesis de *Al-PILC* empleando la arcilla natural sin purificación y el agente pilarizante en forma sólida, de modo que la arcilla en polvo y el nitrato de  $Al_{13}$  se encuentran en contacto contenidos en una membrana de diálisis <sup>37</sup>.

Como ya se mencionó, la capacidad de hinchamiento de las arcillas tipo esmectita depende en gran medida de los cationes asociados al espacio interlaminar. En un medio diluido (2 % de suspensión de arcilla homoionizada en agua), las láminas del mineral arcilloso se encuentran completamente dispersas, mientras que en medio concentrado (> 2 % de arcilla), se favorecen las asociaciones cara-borde y borde-borde, lo que conduce a estructuras tipo tactoide y gelificación de la suspensión <sup>38,39</sup>.

Durante el desarrollo de esta investigación se planteó un procedimiento para la síntesis de arcillas pilarizadas empleando una membrana de diálisis que contiene la mezcla formada por la arcilla en polvo y el agente pilarizante sólido tanto de  $Al_{13}$  como de Al-Zr. Adicionalmente y durante este proceso, la intercalación del agente polimérico de  $Al_{13}$  en estado sólido con la arcilla tipo bentonita, se realizó haciendo uso del ultrasonido, con el fin de evaluar la contribución de esta aplicación en la disminución de los tiempos de síntesis requeridos (figura 2-15).



*Fig.2-15. Procedimiento de pilarización en medio concentrado.*

### 2.3.1. Síntesis de Pilc's en medio concentrado

El procedimiento convencional de intercalación emplea grandes volúmenes de agua y elevados tiempos de contacto de acuerdo a las siguientes etapas implicadas en el proceso <sup>40</sup>:

1. Dispersión e hinchamiento de la arcilla (1 o 2 %) en agua (12-24 h).
2. Preparación de la solución pilarizante (1-24 h).
3. Adición lenta de la solución pilarizante sobre la suspensión de la arcilla (4-12 h).
4. Intercambio entre la suspensión de arcilla y el agente pilarizante (3-48 h).
4. Lavados sucesivos de la arcilla intercalada por centrifugación y/o diálisis.
5. Secado de la arcilla intercalada.
6. Tratamiento térmico de la arcilla intercalada hasta obtener la arcilla pilarizada.

Como se explicó anteriormente, con el fin de disminuir el volumen de agua se han modificado las condiciones experimentales de síntesis empleando suspensiones concentradas de arcilla o arcilla en polvo, así como el empleo de agente pilarizante en estado sólido. Algunos de los principales trabajos se resumen en la tabla 5.

Tabla 5: Condiciones experimentales reportadas en la pilarización de arcillas en medio concentrado.

Arcilla	OH/Al	[Al]	Arcilla/agua	Tiempo de intercambio	Lavado	ref.
Mt	1.6	0.1 M	40 % MD	24 y 48 h	2 D	<b>20</b>
Mt	2.0	0.1 M	10 % MD	1, 3 y 7 días	1 D	<b>60</b>
Mt	2.0	ND	10 % y arcilla (P)	24 h	4 L	<b>61</b>
Mt	2.0	Al-Cu M Al <sup>3+</sup> M Cu <sup>2+</sup>	33 % MD y arcilla (P)	48 h	5 D	<b>47</b>
Mt	ND	Clorh 50 % Clorh 50 % + Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1 M	50 % en acetona/agua	17 h	4 L	<b>38</b>
Mt	2.0	Clorh 50 %	10, 15, 20, 40 y 50 %	7 min (MO)	L – Cl <sup>-</sup>	<b>62</b>
Mt Sap	1.9	Clorh 50 %	Arcilla (P) y 11.4 %	12 h	Filtro-prensa	<b>63</b>
Mt	ND	Locron 50 %	50 % en acetona	2 h	D – Cl <sup>-</sup>	<b>64</b>
Mt	2.4	Al <sub>13</sub> sólido	Arcilla (P) en MD	ND	5 D	<b>37</b>
Ben	2.0	Al <sub>13</sub> +Fe sólido	Arcilla (P) en MD	60 h	6 L	<b>65</b>
Ben	2.0	0.2 M Al <sup>3+</sup>	2 %, 30 % y Arcilla (P)	10 min (MO)	L – Cl <sup>-</sup>	<b>66</b>

Mt: Montmorillonita Ben: Bentonita ND: No definido Clorh: Clorhidrol MD: membrana de diálisis P: Polvo MO: Microondas D: Diálisis L: Lavado D-Cl<sup>-</sup>: Diálisis hasta libre de Cl<sup>-</sup> L-Cl<sup>-</sup>: Lavado hasta libre de Cl<sup>-</sup>.

De otro lado, está bien establecido que el ultrasonido es una vibración mecánica que se transmite a través de un medio físico. El origen del efecto químico del ultrasonido en los líquidos es el fenómeno de cavitación acústica mediante el cual el sonido se transporta a través de un líquido como una onda, con ciclos alternados de compresión y expansión. Si la onda de expansión es lo suficientemente poderosa pueden generarse presiones negativas y las moléculas se separan formando “micro-burbujas” o cavidades. Durante los ciclos de expansión, la presión negativa que se ejerce sobre las burbujas hace que en ellas se acumulen pequeñas cantidades de gases disueltos y vapor del solvente, y durante los ciclos de compresión, los diámetros de estas burbujas aumentan <sup>41,42,43</sup>. Las burbujas van aumentando el tamaño gradualmente durante los ciclos hasta llegar a un “tamaño crítico” donde colapsan violentamente generando gran cantidad de energía. Este colapso establece un ambiente inusual para las reacciones químicas.

Los factores más importantes para el éxito de la aplicación del ultrasonido son: frecuencia, características de solvente, temperatura, presión externa e intensidad <sup>41,42</sup>. En la modificación de arcillas el empleo del ultrasonido se ha explorado como una alternativa

para reducir el tiempo de síntesis, en especial, el tiempo de intercalación entre la arcilla y el agente pilarizante, proceso que normalmente implica entre 3 y 48 h <sup>44,45</sup>.

Sivakumar et al. realizaron la intercalación de bohemita (sol) en montmorillonita sódica (10 %), aplicando ultrasonido (50 kHz) durante 20 minutos, generando la delaminación de la arcilla y la formación de una estructura tipo “castillo de naipes” <sup>46</sup>.

Katdare et al.<sup>15</sup> modificaron montmorillonita cálcica con clorhidrol y asistieron la intercalación con ultrasonido (50 kHz, 20 minutos) obteniendo Al-PILC con elevada estabilidad térmica y propiedades texturales superiores a las de la arcilla modificada con el polihidroxidación de aluminio con tiempos de intercambio de 24 h. Además, la intercalación con ultrasonido no alteró propiedades como la acidez o la actividad catalítica<sup>16,17</sup>. Posteriormente analizan los factores que afectan la preparación de montmorillonita pilarizada con aluminio empleando ultrasonido; esto incluye: el efecto de los cationes intercambiables en la arcilla ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ), los diferentes precursores pilarizantes ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  y soluciones comerciales ACH® y Takibin®), la concentración de la suspensión de arcilla (5, 10 y 20 % en agua) y la relación de los meq  $\text{Al}^{3+}/\text{g}$  arcilla <sup>47,48</sup>. Independientemente del precursor de aluminio, las propiedades texturales de la arcilla se conservan; sin embargo, el tiempo de sonicación es dependiente del catión de intercambio así: 5 minutos para  $\text{Na}^+$ -montmorillonita, 20 minutos para  $\text{Ca}^{2+}$ -montmorillonita y 80 minutos para  $\text{La}^{3+}$ -montmorillonita.

Las Zr-PILC's han sido igualmente sintetizadas empleando ultrasonido (10 y 20 minutos) en la intercalación de montmorillonita sódica. Los sólidos obtenidos presentan espaciados basales de 22.1 Å y la actividad catalítica se ha probado exitosamente en la acilación de dioles y alquilación de benceno <sup>49,50</sup>.

Pérez et al, emplearon ultrasonido en el envejecimiento de la solución pilarizante de Al-Ce y Al-Ce-Fe (10 minutos) y en la intercalación del agente pilarizante en una bentonita (20 minutos). El uso de ultrasonido reveló un efecto benéfico disminuyendo el tiempo del proceso y obteniendo arcillas pilarizadas con características fisicoquímicas y actividad catalítica en reacciones de oxidación similares a las obtenidas mediante la metodología convencional <sup>51</sup>.

En general, el ultrasonido en la etapa de intercalación se aplica con el fin de mejorar el transporte de materia (intercambio de especies), dispersar y/o desaglomerar los sólidos en suspensión, reducir el tamaño de partícula (por efecto de colisión) y homogenizar la mezcla.

El procedimiento general para la síntesis de arcillas en medio concentrado se resume en el diagrama de flujo de la figura 2-16. El proceso de intercalación del polímero sólido en la arcilla en medio concentrado (relación de 20 meq metal total /g de arcilla), se lleva a cabo en una membrana de diálisis (Spectra/Por 4) donde se introduce la cantidad establecida de los polímeros (Al, Al-Zr) y la arcilla homoionizada en polvo. La membrana con la mezcla es sellada en los extremos y cubierta con una mínima cantidad de agua destilada. Luego se agita durante 36 horas sin ultrasonido y 3 horas de agitación cuando es sometida al baño de ultrasonido (50 kHz) durante intervalos de 30 minutos. La selección del tiempo de aplicación de ultrasonido se realizó con base en la literatura disponible y trabajos previos del grupo de investigación ESCA <sup>52,53</sup>. El material modificado es retirado de la membrana, lavado por centrifugación hasta conductividad cercana a 20 S/cm y secado a 60 °C. La

calcinación de los sólidos intercalados se realizó con el fin de convertir los polihidroxidaciones en óxidos los cuales se fijan fuertemente a la arcilla (pilares) calcinando durante 2 horas a 400 °C (2 °C/min) <sup>54</sup>.

Los sólidos obtenidos se denominaron de la siguiente forma: B-nat para la bentonita de partida, pilarizada con solo Al en presencia de ultrasonido B-Pilc Al<sub>13</sub>US, B-Pilc Al<sub>13</sub> (sin US), pilarizada con polímero mixto Al-Zr señalando con los subíndices las cantidades nominales de Al y Zr presentes en el polímero, B-Pilc Al<sub>97</sub> Zr<sub>3</sub>, B-Pilc Al<sub>95</sub> Zr<sub>5</sub>, B-pilc Al<sub>90</sub> Zr<sub>10</sub>.

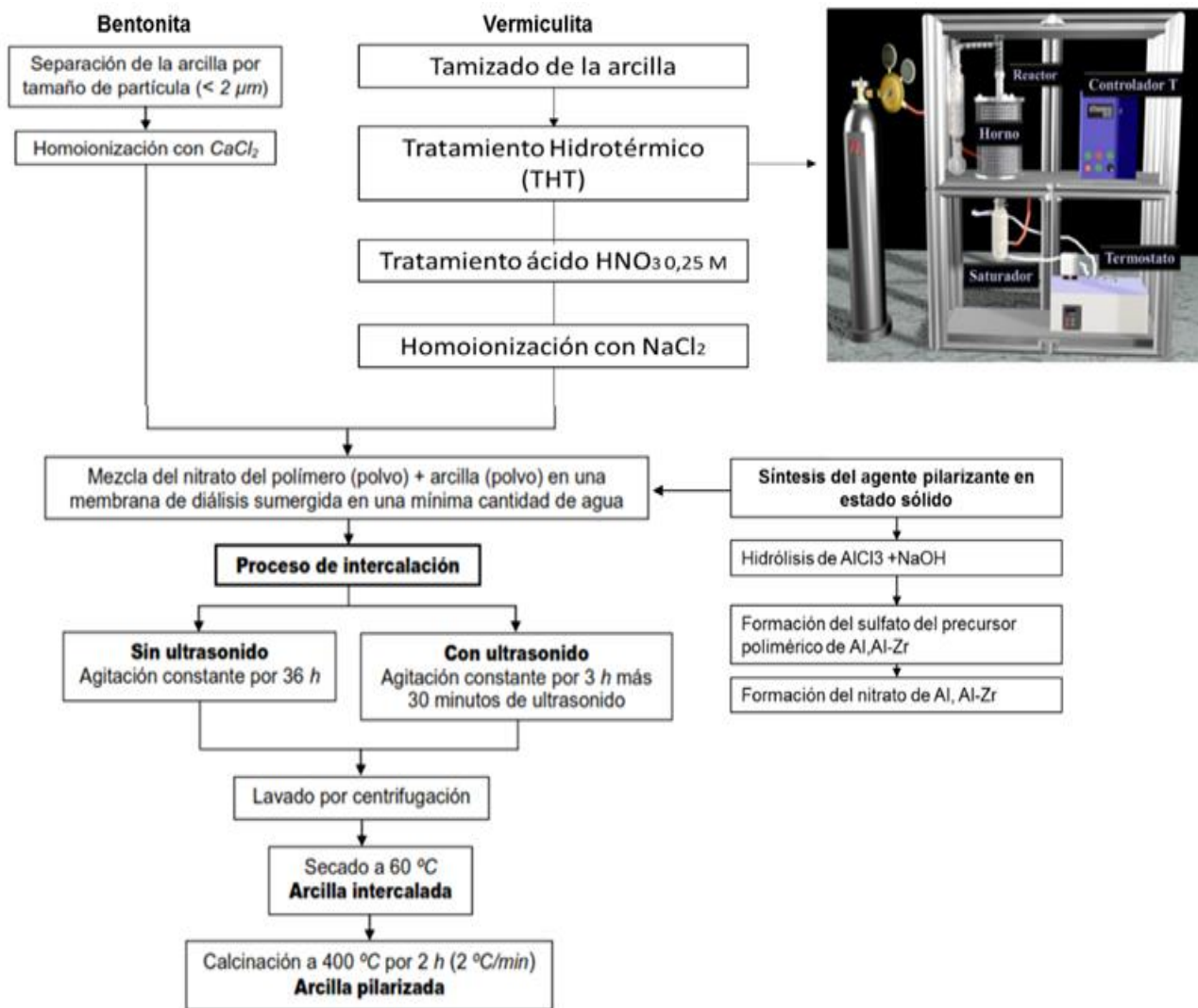


Fig.2-16. Diagrama de flujo para la síntesis de arcillas pilarizadas.

### 2.3.2. Pilarización de vermiculitas en solución

En el capítulo siguiente se ilustra, a partir de las caracterizaciones, la razón de porqué fue necesario pilarizar la vermiculita siguiendo el método convencional en solución. El mayor inconveniente para pilarizar una vermiculita radica en su elevada localización de carga

negativa en el espaciado interlaminar, lo cual no permite una intercalación efectiva de cationes del tipo Keggin- $\text{Al}_{13}$ <sup>53</sup>. Como ya se ha mencionado, en las vermiculitas su densidad de carga negativa interlaminar es mucho mayor que la de las esmectitas, por lo que son considerados minerales intermedios entre las micas y las esmectitas<sup>55</sup>.

En la literatura se encuentran pocos reportes de vermiculitas pilarizadas con aluminio<sup>55</sup> y en todos ellos se reporta la necesidad de tratamientos de acondicionamiento del material para poder lograr su modificación. También se han reportado vermiculitas pilarizadas con especies poliméricas de aluminio, circonio, titanio, hafnio, y con sistemas mixtos de Al-Zr<sup>53,54,56</sup>. La adición de cationes metálicos con fuerte carácter ácido a la solución polimérica de aluminio, promueve significativamente las propiedades ácidas de los materiales respecto a los sistemas simples de aluminio<sup>56</sup>.

En este trabajo, la vermiculita natural de elevada carga laminar caracterizada previamente, fue sometida a un proceso hidrotérmico de reducción de carga a 400°C bajo una mezcla de vapor de agua- $\text{N}_2$  al 75%, de acuerdo a las condiciones seleccionadas<sup>57,58</sup> y descritas en el capítulo I.

Este sólido fue empleado como material de partida en la síntesis. Posteriormente, y con el fin de garantizar la mayor eficiencia durante el proceso de inserción de las especies pilarizantes dentro de las láminas de la arcilla, se realizó la homoionización con sodio, para lo cual a una suspensión del sólido al 5% p/v se le adicionó una solución de cloruro de sodio 3M; la temperatura se llevó a 80°C y se mantuvo una hora bajo agitación constante. Este procedimiento se repitió tres veces renovando la solución de cloruro de sodio. Finalmente las arcillas fueron lavadas y secadas a 60°C.

Para la síntesis de la solución polimérica de Al-Zr, se preparó una solución de  $\text{AlCl}_3$  0.1 M a la que se le adicionó  $\text{ZrOCl}_2$  0.1 M hasta obtener la relación 2.2 (mmol Al+mmol de Zr)/g de arcilla (los volúmenes se determinan de acuerdo a la cantidad de sólido a modificar). Posteriormente se adicionó gota a gota una solución de NaOH 0.25 M hasta alcanzar la relación  $\text{OH}/(\text{Al}+\text{Zr}) = 2$  (relación que permite que no se formen especies que precipiten), manteniendo la temperatura a 60 °C. La solución permaneció durante 2h a la misma temperatura.

Después de ser envejecida durante 36h a temperatura ambiente la solución pilarizante fue adicionada lentamente a una suspensión de arcilla (2% p/v), manteniendo una agitación vigorosa a 80°C. Una vez finalizada la adición, dicha temperatura se mantuvo durante 4h adicionales. La suspensión final de arcilla fue envejecida durante 12h adicionales a temperatura ambiente. Posteriormente, el exceso de sal fue excluido por lavados con agua destilada. Finalmente los materiales fueron secados a 60°C y calcinados a 400°C (2°C/min) durante 2h.

Las relaciones de los metales fueron seleccionadas teniendo en cuenta el valor óptimo de metal/gramo de arcilla para la pilarización de vermiculita con aluminio y de otro lado, asegurando que la concentración del segundo metal no fuera muy elevada para favorecer su probable inserción en la estructura Keggin de aluminio<sup>59</sup>.

## Conclusiones

La síntesis de los sulfatos y nitratos de  $Al_{13}$ ,  $Al_{13}$ -Zr mediante un procedimiento similar al descrito por Furrer et al. y Shi et al.<sup>23-32</sup> y al propuesto por el grupo de investigación ESCA<sup>31</sup>, permite la eficiente precipitación y separación de las especies poliméricas de Al y Al-Zr en estado sólido para ser empleadas como especies modificantes en la pilarización de bentonita.

La vermiculita presenta dificultades para la modificación en medio concentrado (elevada carga interlamina) por lo que debe ser pilarizada en solución diluida.

## Bibliografía

1. Cristiano, D. V., Campos, A. M. & Molina, R. Charge reduction in a vermiculite by acid and hydrothermal methods: A comparative study. *J. Phys. Chem.* **109**, 19026–19033 (2005).
2. Carriazo, J. G., Centeno, M. A., Odriozola, J. A., Moreno, S. & Molina, R. Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions. *Appl. Catal.* **317**, 120–128 (2007).
3. Picasso, Gino & Sun Kou, M.R. Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas. *Rev. de la Sociedad Química del Perú.* **74**, 57-74 (2008).
4. Sanabria, N. R., Centeno, M. A., Molina, R. & Moreno, S. Pillared clays with Al-Fe and Al-Ce-Fe in concentrated medium: Synthesis and catalytic activity. *Appl. Catal.* **356**, 243–249 (2009).
5. Del Rey-Perez-Caballero F.J., Poncelet G., Microporous 18 Å Al-pillared vermiculites: preparation and characterization. *Micropor. Mesopor. Mater.* **37**, 313-327 (2000)
6. Del Rey-Perez-Caballero F.J., Poncelet G., Preparation and characterization of microporous 18 Å Al-pillared structures from natural phlogopite micas. *Microporous and Mesoporous. Mater.* **41**, 169-181 (2000).
7. Molina, M.F., Molina, R. & Moreno, S. Hydroconversion of Heptane Over a Colombian Montmorillonite Modified with Mixed Pillars of Al-Zr and Al-Si. *Catal. Today*, **107–108**, 426–430 (2005).
8. Laguna, O.H. Efecto del ultrasonido en la modificación de una vermiculita colombiana con Al y Al-Zr. *Trab. de Grado. Dep. de Química. Univ. Nac. de Colomb. Bogotá*, (2004).
9. Saboya O.V. Aplicación del ultrasonido en la disminución de tamaño de partícula de una vermiculita colombiana. *Trab. de Grado. Dep. de Química. Univ. Nac. de Colomb. Bogotá*, 2005.
10. Campos, A. M. Estudio del efecto de disminución de carga interlamina de una vermiculita colombiana sobre sus características estructurales y ácidas y su aplicación como catalizadores ácidos tipo arcilla pilarizada, Tesis de Doctorado. *Dep. de Química, Univ. Nacional de Colomb. Bogotá*, (2006).
11. Campos A.M. Relación entre parámetros del tratamiento hidrotérmico como método de reducción de carga interlamina de una vermiculita y su comportamiento catalítico. *XX Simposio Iberoamericano de Catálisis, Brasil*, 2006.
12. Jiang Yue-Xiu., Xiao-Mei Chen., Yun-Fen Mo. & Zhang-Fa Tong. Preparation and properties of Al-PILC supported  $SO_4^{2-}/TiO_2$  superacid catalyst. *J. Mol. Catal. A.* **213**, 231-242 (2004).
13. Moreno, S., Kou, R. S., Molina, R. & Poncelet, G. Al, Al-Zr, and Zr-Pillared Montmorillonites and Saponites: Preparation, Characterization, and Catalytic Activity in Heptane Hydroconversion. *J. Catal.* **182**, 174–185 (1999).

14. Klopogge J.T. Review J. Porous Mater. **5**, 5. (1998).
15. Katdare, S.P., V. Ramaswamy. & A.V. Ramaswamy. Ultrasonication: a competitive method of intercalation for the preparation of alumina pillared montmorillonite catalyst. Catal. Today. **49**, 313-320. (1999).
16. Katdare, S.P., V. Ramaswamy, & A.V. Ramaswamy. Factors affecting the preparation of alumina pillared montmorillonite employing ultrasonics. Micropor. Mesopor. Mater. **37**, 329-336 (2000).
17. Perez-Rodriguez, J.L. The influence of ultrasound on the thermal behaviour of clay minerals. J. Europ. Ceram. Socie. **26**, 747-753 (2006).
18. Laguna, O.H. Efecto de los tratamientos de purificación en la modificación y propiedades catalíticas de las esmectitas colombianas. XIV Congreso Colombiano de Química. Armenia. (2006).
19. Schoonheydt, R.A., Pinnavaia, T., Lagaly, G. & Gangas, N. Pillared clays and pillared layered solids. Pure and Applied Chemistry. **71**, 2367-2371 (1999).
20. Molina, R., Vieira-Coelho, A. & Poncelet, G., Hydroxy-Al pillaring of concentrated clay suspensions. Clays. Clay. Miner. **40**, 480-482 (1992).
21. Klopogge, J.T., Ruan, H. & Frost, R.L. Near-infrared spectroscopic study of basic aluminum sulfate and nitrate. J. Mater. Sci. **36**, 603-607 (2001).
22. Furrer, G., Ludwig, C. & Schindler, P.W. On the chemistry of the Keggin Al<sub>13</sub> polymer: I. Acid-base properties. J. Colloid and Interface Science, **149**, 56-67 (1992).
23. Klopogge, J.T. & Frost, R.L. Raman microscopy study of basic aluminum sulfate. J. Mater. Sci. **34**, 4199-4202. (1999)
24. Klopogge, J.T. & Frost, R.L. Raman microscopy study of basic aluminum sulfate. Part II. Raman microscopy at 77 K. J. Mater. Sci. **34**, 4367-4374 (1999).
25. Akitt, J.W. & Farthing, A. New <sup>27</sup>Al NM studies of the hydrolysis of the aluminum ( III) cation. J. of Magnetic Resonance. **32**, 345-352 (1969), 1978.
26. Klopogge, J.T., Seykens, D., Jansen, J.B.H. & Geus, J.W. A <sup>27</sup>Al nuclear magnetic resonance study on the optimalization of the development of the Al<sub>13</sub> polymer. J. of Non-Crystal. Solids. **142**, 94-102 (1992)
27. Duong, L.V., Wood, B.J., & Klopogge, J.T. XPS study of basic aluminum sulphate and basic aluminium nitrate. Mater. Letters. **59**, 1932-1936 (2005).
28. Rausch W. & Bale H. J. Chem. Phys. **40**, 3891 (1964)
29. Akitt, J.W., Greenwood N.N. & Lester G.D. Aluminium-27 nuclear magnetic resonance studies of acidic solutions of aluminium salts. J. Chem. Soc. **0**, 803-807 (1969).
30. Bottero J., Cases J., Fiessinger F. & Poirier J. Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. 1. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions J. Phys Chem. **84**. 2933 (1980).
31. Sanabria, N. Evaluación de los efectos fisicoquímicos y catalíticos en el proceso de síntesis de arcillas pilarizadas (pilc's) en estado sólido y su viabilidad en la obtención de extrusados. tesis Dr. Univ. Nac. Colomb. Bogotá (2009).
32. Shi, B.; Li, G., Wang, D. & Tang, H., Separation of Al<sub>13</sub> from polyaluminum chloride by sulfate precipitation and nitrate metathesis. Separation and Purification Technology. **54**, 88-95 (2007).
33. Wong-Ng, W., McMurdie, H.F., Hubbard, C.R. & Mighell, A.D. JCPDS-ICDD research Associateship -cooperative program with NBS/NIST. J. of Research of the National Institute of Standards and Technology. **106**, 1013-1028. (2001).
34. Diano, W., Rubino, R. & Sergio, M. Al-pillared montmorillonite: preparation from concentrated slurries of homoionic Ca clay, characterization and thermal stability. Micropor. Mater. **2**, 179-184 (1994).

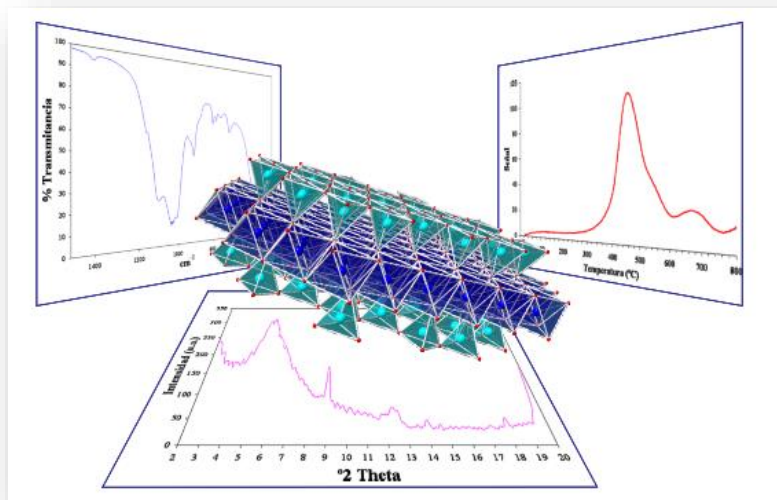
35. Sánchez, A. & Montes, M. Influence of the preparation parameters (particle size and aluminium concentration) on the textural properties of Al-pillared clays for a scale-up process. *Micropor. Mesopor. Mater.* **21**, 117-125 (1998).
36. Pérez-Zurita, M.J., Pérez-Quintana, G.J., Alfonso J. H., Maldonado, A., Urbina de Navarro, C., De Abrisqueta, A. & Scott, and C.E. Synthesis of Al-PILC assisted by ultrasound: Reducing the intercalation time and the amount of synthesis water. *Clays. Clay. Miner.* **53**, 528-535 (2005).
37. Aouad, A., Mandalia, T. & Bergaya, F. A novel method of Al-pillared montmorillonite preparation for potential industrial up-scaling. *Appl. Clay. Sci.* **28**, 175-182 (2005).
38. Storaro, L., Lenarda, M., Ganzerla, R. & Rinaldi, A. Preparation of hydroxy Al and Al/Fe pillared bentonites from concentrated clay suspensions. *Micropor. Mater.* **6**, 55-63 (1996).
39. Tombácz, E. & Szekeres, M. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Appl. Clay. Sci.* **27**, 75-94 (2004).
40. Bergaya, F., Aouad, A. & Mandalia, T. Chapter 7.5 Pillared Clays and Clay Minerals. *Developments in Clay Science, in Handbook of Clay Science.* 393-421 (2006)
41. Mason, T.J. & Lorimer, P.J. *Sonochemistry: Theory, applications and uses of ultrasound in chemistry.* Prentice Hall. New York (1989).
42. Ultrasonido. Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química - INTEC (CONICET- UNL). 2007: Available from: [www.qcaambiental.ceride.gov.ar/transferecia/Ultrasonido/ultrasonido.html](http://www.qcaambiental.ceride.gov.ar/transferecia/Ultrasonido/ultrasonido.html).
43. Ley, S.V. & Low, C.M.R. *Ultrasound in synthesis.* Springer-Verlag. New York (1989).
44. Carriazo, J., Guélou, E., Barrault, J., Tatibouët, J.M., Molina, R. & Moreno, S. Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity. *Catalysis Today.* **107-108**, 126-132 (2005).
45. Barrault, J., Bouchoule, C., Echachoui, K., Frini-Srasra, N., Trabelsi, M. & Bergaya, F. Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed (Al-Cu)-pillared clays. *Applied Catalysis B. Environmental.* **15**, 269-274 (1998).
46. Sivakumar, S., Damodaran, A.D. & Warriar, K.G.K. Delamination through sonication for hydroxy metal oxide sol intercalation of montmorillonite. *Ceramics International.* **21**, 85-88 (1995).
47. Giesse, R.F. & Van Oss, C.J. *Colloid and surface properties of clays and related minerals.* Edit. Marcel Dekker, INC. New York (2002).
48. Frini, N., Crespin, M., Trabelsi, M., Messad, D., Van Damme, H. & Bergaya, F. Preliminary results on the properties of pillared clays by mixed Al-Cu solutions. *Appl. Clay. Sci.* **12** 281-292 (1997).
49. Awate, S.V., Waghmode, S.B. & Agashe, M.S. Synthesis, characterization and catalytic evaluation of zirconia-pillared montmorillonite for linear alkylation of benzene. *Catal. Communications.* **5**, 407-411 (2004).
50. Singh, V., Sapehiya, V., Srivastava, V. & Kaur, S. ZrO<sub>2</sub>-pillared clay: An efficient catalyst for solventless synthesis of biologically active multifunctional dihydropyrimidinones. *Catalysis Communications.* **7**, 571-578 (2006).
51. Pérez, A., Centeno, M.A., Odriozola, J.A., Molina, R. & Moreno, S. The effect of ultrasound in the synthesis of clays used as catalysts in oxidation reactions. *Catal. Today.* **133-135**, 526-529 (2008).
52. Gil Bernal, O.L. Efecto del precursor de pilarización en la modificación de una bentonita con Al en medio concentrado y con ultrasonido. *Dep. Química. Tesis de pregrado. Univ. Nac. Colomb. Bogotá* (2006)
53. Laguna, O.H. Efecto del ultrasonido en la modificación de una vermiculita colombiana con Al y Al-Zr, *Dep. Química. Tesis de pregrado, Univ. Nac. de Colomb. Bogotá* (2003).
54. Gil A.; Gandía L & Vicente M. A. Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays. *Catal. Reviews-Science and Engineering.* **42**, 145-212 (2000).

55. Michot, L.J., Tracas, D., Lartigues B.S., Lhote F. & Pons C. Partial Pillaring of Vermiculite by Aluminium Polycations. *Clay. Miner.* **29**,133-136 (1994).
56. Gamboa L., Puentes F., Pérez A., Moreno S. & Molina R. XIV Congreso Colombiano de Química. *Noticias Químicas* **28**, 34. (2017).
57. Campos, A. M., Moreno, S. & Molina, R. Relationship between hydrothermal treatment parameters as a strategy to reduce layer charge in vermiculite, and its catalytic behavior. *Catal. Today* **133–135**, 351–356 (2008).
58. Campos, A. M., Moreno, S. & Molina, R. Acidez e hidroisomerización de heptano en una vermiculita colombiana modificada con aluminio. *Rev. Colomb. quím.* **34**, 79–92 (2005).
59. Bottero, J., Cases, J., Flessinger, F. & Poirier, J. Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. 1. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions *J. Phys. Chem.* **84**, 2933-2939 (1980)
60. Del Riego, A., Herrero, I., Pesquera, C., Blanco, C., Benito, I. & González, F. Preparation of PILC-Al through dialysis bags: a comparative study. *Appl. Clay Sci.* **9**,189-197 (1994).
61. Sánchez, A., Montes, M., Influence of the preparation parameters (particle size and aluminium concentration) on the textural properties of Al-pillared clays for a scale-up process. *Micropor. Mesopor. Mater.* **21**,117-125 (1998).
62. Fetter, G., Heredia, G., Velázquez, L.A., Maubert, A.M. & Bosch, P. Synthesis of aluminum-pillared montmorillonites using highly concentrated clay suspensions. *Appl. Catal.* **162**,41-45 (1997).
63. Moreno, S., Gutierrez, E., Alvarez, A., Papayannakos, N.G. & Poncelet, G. Al-pillared clays: From lab syntheses to pilot scale production characterisation and catalytic properties. *Appl. Catal.* **165**, 103-114 (1997).
64. Salerno, P. & Mendioroz, S. Preparation of Al-pillared montmorillonite from concentrated dispersions. *Appl. Clay Sci.* **22**,115-123 (2002).
65. Sanabria, N., Álvarez, A., Molina, R. & Moreno, S. Synthesis of pillared bentonite starting from the Al-Fe polymeric precursor in solid state, and its catalytic evaluation in the phenol oxidation reaction. *Catal. Today.* **133-135**, 530-533 (2008).
66. Olaya, A., Moreno, S. & Molina, R. Synthesis of pillared clays with aluminum by means of concentrated suspensions and microwave radiation. *Catal. Communications.* **10**, 697-701. (2009).

## Capítulo 3

---

### 3. Caracterización textural de los polímeros obtenidos y las arcillas pilarizadas



En este capítulo se ilustran las caracterizaciones básicas realizadas a los sulfatos y nitratos de  $Al_{13}$  y  $Al_{13}+Zr$  obtenidos en estado sólido, así como las de las arcillas naturales colombianas pilarizadas con estos sistemas empleando mínimos volúmenes de agua y menores tiempos de intercalación mediante la aplicación de ultrasonido. Los sólidos se caracterizaron mediante análisis químico (FRX), difracción de rayos X (DRX), capacidad de intercambio catiónico (CIC), análisis textural- (fisiadsorción de  $N_2$ ), y análisis de la acidez por TPD- $NH_3$  y DRIFT- $NH_3$ . Estas caracterizaciones se realizaron con el fin de evaluar las principales características estructurales y texturales de los materiales obtenidos y sus propiedades ácidas. En general todas caracterizaciones confirman el éxito de la pilarización de bentonita en medio concentrado con pilares simples de Al y mixtos de Al-Zr y la pilarización de la vermiculita en solución.

### 3.1. Introducción

La síntesis del ión Keggin en estado sólido a partir de la obtención del polímero en solución ha sido reportado en literatura <sup>1,2</sup>. Este se obtiene a partir de la precipitación del sulfato básico de  $Al_{13}$  por adición de sulfato de sodio a la solución hidrolizada de Al y luego la formación del nitrato de  $Al_{13}$  por intercambio de sulfato con nitrato. El nitrato de  $Al_{13}$  a diferencia del sulfato es soluble en agua <sup>3,4</sup>, lo cual facilita su uso como agente pilarizante en solución concentrada.

Una gran ventaja del uso de este polímero en estado sólido frente al uso del polímero de  $Al_{13}$  como agente pilarizante en solución, es que el ión Keggin es más estable como sólido (nitrato) y permite su almacenamiento durante mucho tiempo, sin sufrir alteraciones en su estructura y propiedades. Debido a esto, permite la disminución del empleo de grandes volúmenes de agua durante el proceso de pilarización de arcillas. Por otro lado y como se mencionó en los capítulos anteriores, la síntesis de los polímeros de  $Al_{13}$  y  $Al_{13}$ -Zr y su utilización como agentes pilarizantes en solución ha sido reportada<sup>5</sup> obteniendo arcillas exitosamente pilarizadas con espaciados basales cercanos a los 17.5Å; no obstante, el polímero Al-Zr no ha sido sintetizado en estado sólido .

La determinación de la estructura del sulfato de ión Keggin de Al mediante DRX ha sido reportada en literatura, donde se explica que éste puede cristalizar en dos fases cristalinas, monoclinica <sup>6,7,8</sup> y cúbica <sup>6,9,10</sup> dependiendo del tiempo de precipitación y las condiciones de síntesis. El sistema cúbico presenta la fórmula:  $Na[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}](SO_4) \times H_2O$  mientras que el sistema monoclinico corresponde a la formula química  $Al_{13}O_4(OH)_{25}(H_2O)_{11}(SO_4) \times H_2O$  cuya diferencia fundamental está en los parámetros de celda.

### 3.2. Caracterización de las especies pilarizantes de $Al_{13}$ y Al-Zr

Con el fin de obtener información relacionada con la composición y estructura de las especies que posteriormente permitirán la formación de los pilares, los sulfatos y nitratos de  $Al_{13}$ ,  $Al_{13}$ +Zr fueron caracterizados a través de diversas técnicas.

#### *FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)*

La técnica de fluorescencia de rayos X se fundamenta en la excitación de los electrones de los elementos que constituyen la muestra, de tal manera que algunos de ellos abandonan los niveles orbitales originales para ser posteriormente ocupados por otros emitiéndose un fotón con una energía característica para cada elemento. La concentración de cada elemento se determina midiendo la intensidad de la energía asociada a cada transición electrónica <sup>11</sup>. El campo de aplicación de fluorescencia de rayos X es muy amplio y la simplicidad de este método reside en que el espectro de emisión de rayos X es sencillo de obtener y de interpretar. En general, el método de análisis químico cuantitativo por fluorescencia de rayos X tiene como finalidad evaluar la concentración de un elemento

contenido en una muestra dada, basado en las mediciones de la intensidad de la radiación fluorescente emitida por los átomos del mismo elemento <sup>12</sup>.

El análisis químico de los sulfatos y nitratos de Al<sub>13</sub>, Al<sub>13</sub>-Zr se realizó en un equipo Philips MagiX Pro PW-2440 provisto de un tubo de rodio con una potencia máxima de 4 kW. Las muestras fueron homogenizadas por agitación y se prepararon en forma de perla fundida, luego fueron prensadas sobre una base de cera marca Merck a 120 kN por minuto para obtener pastillas prensadas de 37 mm de diámetro que posteriormente se midieron bajo una aplicación semicuantitativa.

### *DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)*

Cuando un haz monocromático de rayos X llega a un cristal con un ángulo de incidencia  $\theta$ , para que la radiación reflejada esté en concordancia de fase y por lo tanto dé lugar a la difracción, es necesario que la diferencia de recorrido de dos rayos sea múltiplo de la longitud de onda ( $\lambda$ ). Sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición  $\text{sen}\theta = n\lambda/2d$ , la interferencia es constructiva <sup>11</sup>.

Para encontrar los distintos ángulos de incidencia en los que la radiación reflejada está en fase, la muestra se gira lentamente y el registro de la radiación es el patrón de difracción o difractograma. Generalmente para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción disponibles en la base de datos JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Sources) de la ICDD (International Center for Diffraction Data) <sup>13</sup>.

Para caracterizar y definir los patrones de difracción de rayos X de los polímeros sintetizados y para su respectivo análisis por DRX se empleó un difractómetro X'Pert PRO MPD PANalytical equipado con un ánodo de cobre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), tamaño de paso de 0.01 °2 $\theta$  y tiempo de paso de 2 s en el rango de 2-80° 2 $\theta$ . Previo al análisis, los polímeros fueron triturados y tamizados en malla 100 ASTM.

## **3.3. Resultados y discusión**

La hidrólisis de la solución de AlCl<sub>3</sub> generó una solución translúcida incolora. Al adicionar sulfato de sodio a las soluciones oligoméricas, se formó un precipitado que decantó fácilmente y posteriormente se separó. Durante este apartado se discutirá la caracterización estructural de los sólidos obtenidos, donde se establece que dicho precipitado corresponde al sulfato básico de Al<sub>13</sub> y de Al<sub>13</sub>-Zr.

### **3.3.1. Análisis químico por fluorescencia de rayos X**

En la Tabla 6 se encuentran los resultados de análisis químico elemental de los polímeros sólidos. Por medio de estos análisis se puede hacer una aproximación de la estructura del oligocatión en su forma de sulfato, ya que si la relación molar entre aluminio y sodio es de 13:1 el sulfato de Al<sub>13</sub> tendrá una estructura cúbica y si es de 13:0.1 la estructura es monoclinica. Klopogge et al. <sup>7</sup> analizaron la composición del sulfato de Al<sub>13</sub> con sistema

crystalino monoclinico y establecieron una relación atómica Al:Na:S en 13:0.1:3.55, acorde con la fórmula  $\text{Na}_{0.1}[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_{3.55} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . De otro lado, el sulfato de  $\text{Al}_{13}$  con sistema cristalino cúbico descrito por Johansson <sup>6</sup> y posteriormente indexado por Parker et al.<sup>10</sup> con fórmula  $\text{Na}[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y con un número de moléculas de agua de hidratación igual a 10 tiene una relación Al:Na:S de 13:1:4 <sup>12</sup>.

Tabla 6: Análisis químico de los sulfatos y nitratos de  $\text{Al}_{13}$ ,  $\text{Al}_{13}\text{-Zr}$ .

SULFATOS	Al (%)	Zr (%)	S (%)	Na (%)	Rel. Atómica	
					Al/Na	S/Na
$\text{Al}_{13}\text{-SO}_4$	32.40	----	12.55	2.2	12.54	3.84
$\text{Al}_{13}\text{-SO}_4\text{+Zr(97-3)}$	27.29	2.34	10.23	1.79	13.00	4.10
$\text{Al}_{13}\text{-SO}_4\text{+Zr(95-5)}$	25.52	12.38	10.05	1.74	12.49	4,12
$\text{Al}_{13}\text{-SO}_4\text{+Zr(90-10)}$	25.23	16.04	9.95	1.77	12.14	4.03
NITRATOS						
$\text{Al}_{13}\text{-NO}_3$	30.32	----	0.11	2.06		
$\text{Al}_{13}\text{-NO}_3\text{+Zr(97-3)}$	29.27	1.46	0.16	2.01		
$\text{Al}_{13}\text{-NO}_3\text{+Zr(95-5)}$	29.62	10.69	0.11	1.79		
$\text{Al}_{13}\text{-NO}_3\text{+Zr(90-10)}$	28.54	11.89	0.12	1.86		

(%): Porcentaje en masa.

Como se observa en la tabla 6 el elemento mayoritario en los polihidroxicationes es el Al cuyo valor oscila entre 25.23 y 32.40 %. De acuerdo con los valores de la tabla, las relaciones atómicas Al/Na y S/Na para algunos sulfatos sintetizados en este trabajo son parecidas que las obtenidas por Klopogge <sup>7</sup> y cercanas a las reportadas por Parker et al <sup>10</sup>. Los productos de la hidrólisis del aluminio incluyen numerosas especies de las cuales 11 son conocidas: 5 monómeros,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{aq})$  y  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ; un dímero,  $(\text{Al}_2(\text{OH})_2)^{4+}$ ; un trímero,  $(\text{Al}_3(\text{OH})_4)^{5+}$ ; dos polímeros tipo Keggin,  $(\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})^{7+}$  y  $(\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{24})^{18+}$  y otros dos polímeros,  $(\text{Al}_{13}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{24})^{15+}$  y  $(\text{Al}_8(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{18})^{10+}$ . Para las condiciones de síntesis empleadas en este trabajo se reporta que la especie Keggin de  $\text{Al}_{13}$  debe encontrarse en mayor proporción en todos los casos. La adición de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a la solución que contiene los productos de la hidrólisis del Al, permitió separar las especies poliméricas ya que estas forman complejos insolubles, mientras que las especies de Al de menor peso molecular (monómeros, dímeros y trímeros) forman complejos solubles.

El contenido de azufre en los nitratos básicos de  $\text{Al}_{13}$ ,  $\text{Al}_{13}\text{-Zr}$  es muy bajo, indicando un intercambio exitoso de las especies polihidroxicationicas de la forma sulfato a nitrato. Teniendo en cuenta la cantidad nominal de Zr empleada en la síntesis para cada uno de

los casos, la incorporación de este metal tanto en los sulfatos como en los nitratos de las especies poliméricas es correspondiente a la cantidad nominal prevista, aunque se observa una disminución en el contenido de Zr en las especies poliméricas al pasar de la forma sulfato a nitrato debido probablemente a que parte del Zr que hidroliza de forma independiente, no se retira completamente con el lavado y puede permanecer ocluido en el precipitado y después de la redisolución en  $Ba(NO_3)_2$  su exceso se elimina.

### 3.3.2. Difracción de rayos x de los sólidos de Al y Al-Zr

Como se mencionó anteriormente, no existen reportes en la literatura de un sistema mixto Al-Zr en estado sólido para la modificación de minerales arcillosos vía pilarización en medio concentrado. El planteamiento del mismo, se basó en la extrapolación de las condiciones de estabilidad que deben cumplir los sistemas mixtos Al-M y de las propiedades fundamentales de cada uno de los cationes involucrados en solución. Por lo tanto, se establecieron las condiciones para obtener una estructura en la que predomine un pilar de  $Al_{13}$  y se desfavorezca la hidrólisis natural del zirconio para formar especies poliméricas, lo cual dificulta su acoplamiento en la estructura del complejo de  $Al_{13}$  (keggin)<sup>14</sup>.

El otro factor que hay que tener en cuenta para que se forme el sistema mixto Al-Zr, es la relación carga/radio de los cationes y su  $pK_a$  (Tabla 7).

Tabla 7: Relación carga/radio de los cationes y su  $pK_a$ <sup>15</sup>

Ion	Radio iónico	$Z^2/r^3$	$pK_a$
$Al^{+3}$	0.54 Å	0.134	5.0
$Zr^{+4}$	0.84 Å	0.186	-0.3

Como se puede apreciar en la tabla, ambos cationes no presentan el mismo estado de oxidación ( $3^+$  y  $4^+$ ) por lo que se genera una desestabilización del sistema por descompensación de carga. Además, los radios iónicos difieren en más de un 15 % lo que no permitiría una posible sustitución isomorfa del zirconio en la estructura del Al Keggin, pero puede generar una distorsión significativa en la estructura. Cuando se tiene mayor relación molar Al:Zr es muy probable que el Zr forme sus propios polímeros y haga parte de la estructura Keggin únicamente decorando el catión de  $Al_{13}$  al unirse con los oxígenos de este.

#### *Sulfatos de $Al_{13}$ y Al-Zr*

El patrón de difracción de rayos X reportado por Klopogge et al.<sup>7</sup> y posteriormente por Aouad et al.<sup>8</sup> para el sulfato de  $Al_{13}$  corresponde al grupo espacial Pa o P2/a, sistema cristalino monoclinico y fórmula  $Na_{0.1}[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}](SO_4)_{3.55}.xH_2O$ , en tanto que el sulfato de  $Al_{13}$  sintetizado por primera vez por Johansson y luego descrito por Parker et al.<sup>10</sup>

tiene un grupo espacial F-43m, sistema cristalino cúbico y fórmula  $\text{Na}[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{S O}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Los difractogramas de los sulfatos de Al y Al-Zr obtenidos en esta investigación fueron comparados con los resultados obtenidos en literatura y con resultados de estudios previos del grupo ESCA, con el fin de poder clasificar la estructura cristalina correspondiente a cada sólido sintetizado en esta investigación.

La figura 3-17 corresponde a los difractogramas obtenidos para los sulfatos de este trabajo. En la figura A,B,C se registran igualmente los DRX reportados en literatura para los sulfatos de  $\text{Al}_{13}$  en estado sólido <sup>6,7,9</sup>.

El sulfato de  $\text{Al}_{13}$  presenta una alta de cristalinidad con respecto a algunos reportados en literatura para el sistema cubico, mientras que para los sulfatos de  $\text{Al}_{13}\text{-Zr}$  (3) y  $\text{Al}_{13}\text{-Zr}$  (5) existe una pérdida de cristalinidad respecto al sulfato de  $\text{Al}_{13}\text{-Zr}$  (10), el cual exhibe mayor cristalinidad revelando planos correspondientes al sistema monoclinico. Esto puede atribuirse a que la modificación con Zr con cantidades nominales crecientes de 0.3-0.5 y 10 mmol y el pH de la solución pilarizante, juegan un papel importante modificando la estructura. Adicionalmente, para los sulfatos el tiempo de precipitación varió (fue más lento para los sulfatos con menor relación nominal) y así mismo su cristalinidad, lo que permite proponer que la acidez de la solución es clave puesto que permite se formen especies poliméricas de diverso tamaño, favoreciendo su acoplamiento a la estructura keggin de Aluminio <sup>15</sup>. Se observa igualmente un ligero corrimiento de algunas señales de difracción de los sulfatos obtenidos hacia valores  $^{\circ}2\theta$  mayores respecto al sulfato de  $\text{Al}_{13}$ , lo cual podría indicar que el Zr decora o se incorpora a la estructura del Al por medio de especies no tan voluminosas, indicando una leve modificación en el parámetro de celda de la red de Aluminio Keggin posiblemente asociándose a los oxígenos de la estructura Keggin.

Como se mencionó anteriormente, se obtuvieron en el caso de los sulfatos de  $\text{Al}_{13}$  señales características similares a las del sulfato de  $\text{Al}_{13}$  cristalizado en el sistema cúbico <sup>7</sup>, mientras que los sulfatos sintetizados con el sistema  $\text{Al}_{13}\text{-Zr}$  presentan planos característicos del sistema cristalino monoclinico <sup>7,16</sup>.

Las intensidades de las señales de los sulfatos sintetizados con Al-Zr indican diferencias tales como la disminución de los planos (011) y en la señales en 19.1 y 31.6  $^{\circ}2\theta$  con espaciados de 4.4Å y 2.6Å propios de la estructura monoclinica en los sulfatos de  $\text{Al}_{13}\text{-Zr}$  (3) y  $\text{Al}_{13}\text{-Zr}$  (5) respecto a los sulfatos de  $\text{Al}_{13}\text{-Zr}$  (10). En este último, se puede observar la señal en el plano (011) más intensa y la aparición de señales en 10.1 y 27.3  $^{\circ}2\theta$ , correspondientes a los espaciados de 8.8 Å y de 3.4 Å característicos, según reportes de literatura, de una estructura monoclinica para el sulfato de  $\text{Al}_{13}$ . Por otro lado, se pudo observar que para el sulfato de  $\text{Al}_{13}$  casi todos los planos son correspondientes a los reportados para la estructura cúbica cristalina <sup>17</sup>.

Es necesario subrayar que no existen reportes para los sulfatos de Al-Zr en estado sólido, y que lo obtenido en este trabajo describe una síntesis exitosa y característica que confirma que la presencia del zr, genera señales amorfas y cambios en la estructura cristalina del  $\text{Al}_{13}$  Keggin según la cantidad de metal incorporado.

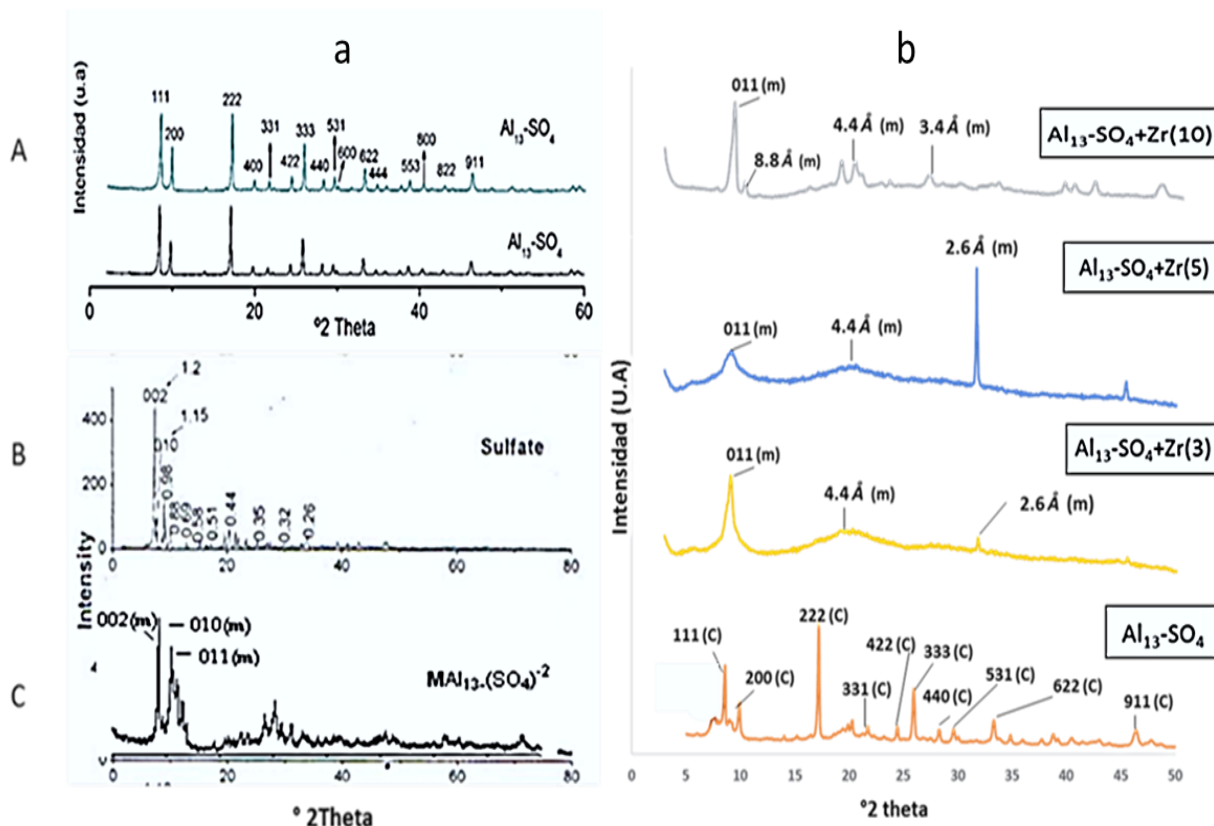


Fig.3-17. a) Patrones de difracción reportados en literatura para A) sulfato de  $Al_{13}$  en sistema cúbico<sup>19</sup>. B). sulfato de  $Al_{13}$  en sistema monoclinico. C) sulfato  $Al_{13}$  en sistema monoclinico obtenido con microondas y ultrasonido<sup>18</sup>. Figura 17 b. Patrones DRX obtenidos para los sulfatos de esta investigación. (c - cúbico y m- monoclinico)

### Nitratos de $Al_{13}$ y Al-Zr

La figura 3-18 presenta los difractogramas de los nitratos de  $Al_{13}$  obtenidos por el intercambio de los sulfatos correspondientes con nitrato de bario. Los nitratos sintetizados registran señales con un pico en espaciado interplanar de baja cristalinidad, ubicados entre 11.4 y 12.3 Å comparables con los valores reportados en la literatura para dicho complejo<sup>4,9</sup>. El hecho de que el nitrato de  $Al_{13}$  presente diferente intensidad en la señal correspondiente 11.4 y 12.3 Å con respecto a los nitratos de  $Al_{13}-Zr$ , indica una ligera pérdida de cristalinidad por la presencia de Zr. Las señales bien definidas encontradas en todos los nitratos a mayores grados  $2\theta$ , corresponden al nitrato de bario que queda como impureza en el polímero. Tal como lo reporta la literatura, en este medio de síntesis y por la adición de  $Ba(NO_3)_2$  (JCPDS 76-0920 24-1305) la contaminación asociada a este compuesto está siempre presente.

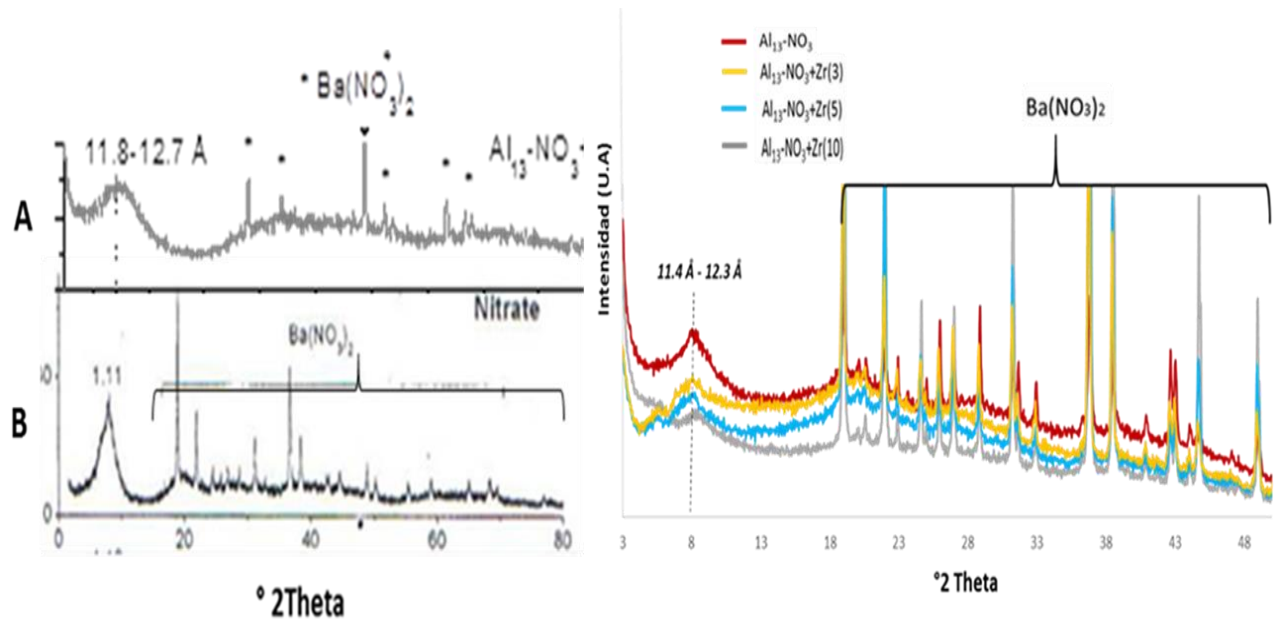


Fig.3-18. DRX de los nitratos de  $Al_{13}$  de literatura<sup>5,9</sup>, y los nitratos obtenidos en esta investigación.

### 3.4. Caracterización de las arcillas pilarizadas.

Luego de llevar a cabo el proceso de identificación de las especies poliméricas precursoras, se realizó la pilarización de las arcillas en medio concentrado para la bentonita, y en medio diluido para la vermiculita. Esta última se pilarizó empleando metodología convencional debido a que, a pesar de haber obtenido una reducción de carga mediante el tratamiento hidrotérmico y posterior lavado con ácido, no se logró verificar una pilarización exitosa con las especies precursoras tanto del  $Al_{13}$  como de las especies mixtas Al-Zr en las diferentes relaciones de Al-M.

#### 3.4.1. Identificación por DRX

En el estudio de arcillas la reflexión d001 en DRX es la más importante ya que es el plano que corresponde al espaciado basal de la interlámina. El cambio en este espaciado, entre la arcilla de partida y la arcilla pilarizada, es quien permite la determinación directa de si el proceso de intercalación-pilarización sobre el sólido se llevó a cabo de manera exitosa<sup>18</sup>.

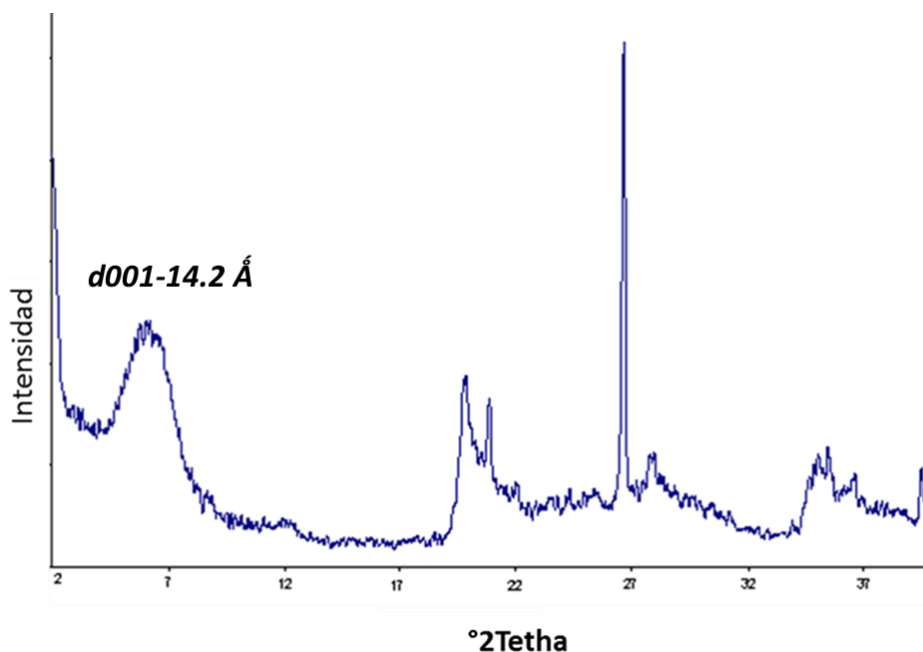
Las señales asociadas con la difracción de planos específicos en un sólido cristalino están determinadas por la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{ Sen } \theta$$

donde  $n$  es el orden de la reflexión,  $\lambda$  la longitud de onda del tubo de R-X empleado,  $d$  el espaciado del plano y  $\theta$  el ángulo de difracción <sup>19</sup>.

En el caso de la bentonita y de la vermiculita sin modificar, el espaciado varía de acuerdo a la naturaleza de los cationes presentes y a su estado de hidratación. Para las esmectitas pilarizadas esta reflexión permite establecer si la introducción de pilares fue efectiva, puesto que su valor aumenta considerablemente respecto al del material de partida.

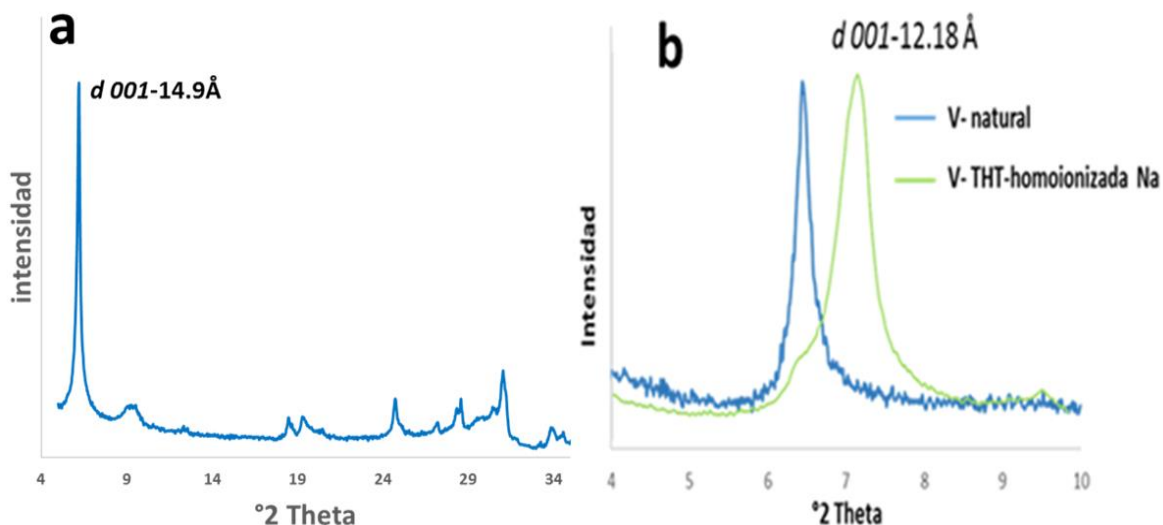
En cuanto a la Bentonita que es una esmectita octaédricamente cargada, ésta carga se encuentra distribuida sobre todos los oxígenos de su estructura lo que posiblemente implica una menor definición de señales en el difractograma como puede observarse en la figura 3-19. La bentonita cálcica de partida usada en esta investigación reporta una señal con un espaciado en  $d_{001}$  de 14.2 Å. Adicionalmente y como se mostró en el capítulo 2 de este trabajo, este material presenta las reflexiones 4.26 Å y 3.34 Å que corresponden al cuarzo, el cual se encuentra como principal impureza en esta arcilla <sup>20</sup>. Todas las demás reflexiones confirman que la bentonita cálcica de partida es un mineral arcilloso tipo montmorillonítico.



**Fig.3-19.** Patrón de difracción para la bentonita Colombiana.

En el caso de la vermiculita el difractograma típico muestra una fuerte reflexión a 14.9 Å, que es muy definida y de intensidad elevada lo que la distingue de otro tipo de arcillas como las cloritas o montmorillonitas <sup>21</sup>. Las reflexiones características de vermiculitas y las encontradas para la vermiculita Colombiana del presente estudio (figura 3-20), se describieron en el capítulo anterior. Los resultados obtenidos muestran la gran pureza del material de partida y su elevado grado de cristalinidad a pesar de haber sido sometido a un proceso THT y lavado con ácido, lo que probablemente explica el corrimiento hacia valores mayores  $^{\circ}2\theta$  (figura 3-20b). La reflexión  $d_{001}$  del material sin calcinar corresponde a un espaciado basal de 14.9 Å el cual es característico de la estructura con alta densidad de

carga que conserva los cationes de compensación hidratados. Sin embargo, después de someter la vermiculita al tratamiento hidrotérmico de reducción de carga interlaminar, se disminuye el espaciado basal del material a valores entre 12 y 13 Å correspondientes al colapso o “cierre” completo de las láminas, como se observa en los difractogramas de la figura 20.



**Fig.3-20.** a) Patrón de difracción de vermiculita colombiana Figura. 20b. Señales d001 de vermiculita, pre tratado por homoionización con sodio, después THT y lavado con ácido.

### 3.4.1.1. Bentonitas pilarizadas en medio concentrado

Las arcillas modificadas vía pilarización con los polímeros sólidos previamente sintetizados muestran el evidente corrimiento del espaciado basal del plano d001 hacia menores valores  $^{\circ}2\theta$  (figura 3-21) confirmando la inserción efectiva de las especies polioxocatiónicas en el espacio interlaminar de la arcilla (tabla 8). Los resultados muestran que a medida que se aumenta el contenido de zirconio, el espaciado d001 disminuye aunque su valor siempre es mayor que el del material de partida.

La muestra modificada con solo Al da un pico bien definido con una intensidad elevada después de la pilarización y un espaciado basal que es superado por el sólido pilarizado con Al en presencia de ultrasonido. La forma del pico indica, según autores como Michot<sup>25</sup>, el “orden” de los pilares dentro de las láminas de la arcilla. El uso del ultrasonido favorece la formación de pilares de mayor tamaño y de distribución más homogénea permitiendo a su vez, para el sólido modificado en presencia de esta técnica, la obtención del mayor espaciado basal<sup>22,23</sup>. En general, el ultrasonido en la etapa de intercalación se aplica con el fin de mejorar el transporte de materia y el intercambio de especies además de dispersar y desaglomerar los sólidos en suspensión y permitir reducir el tamaño de partícula (por efecto de colisión) y homogeneizar la mezcla.

Tabla 8: Espaciados d001 de las bentonitas pilarizadas

Sólido	Espaciado d001 (Å)
B-natural	14.2
B-Pilc Al <sub>13</sub> US	18.6
B-Pilc Al <sub>13</sub> (sin US)	17.0
B-Pilc Al <sub>97</sub> Zr <sub>3</sub>	17.7
B-Pilc Al <sub>95</sub> Zr <sub>5</sub>	17.5
B-Pilc Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	16.0

En cuanto a los espaciados interlaminares del mineral de arcilla pilarizada con las especies polioxocatiónicas de Al-Zr, la señal *d001* (figura 3-21) es un poco irregular sugiriendo la probable presencia de fracciones pilarizadas y no pilarizadas en el material, que pueden ser consecuencia del efecto de las condiciones de pH al pilarizar con especies mixtas de Al-Zr. Se ha reportado que procesos de pilarización que involucran pHs bajos, degradan la estructura de la arcilla como resultado del ataque ácido a las láminas de silicato <sup>24</sup>. Sin embargo y como se aprecia en la figura, para los sólidos Al<sub>95</sub>Zr<sub>5</sub> y Al<sub>97</sub>Zr<sub>3</sub> la pilarización ocurre de manera parcial ya que se observan señales en 4.9°2θ y 6.1°2θ, evidenciando una inserción de especies polioxocatiónicas de menor y mayor tamaño en medio concentrado, probablemente por las limitantes en el proceso difusivo de los polímeros hacia la arcilla o por cambios como los mencionados de pH por el polímero que contiene Zr, respecto al que sólo contiene Al.

De otro lado, la señal d001 relativamente más simétrica del pilar del sólido Al<sub>90</sub>-Zr<sub>10</sub> sugiere que el catión dopante Zr se incorpora a la estructura Keggin de Al permitiendo obtener una mayor homogeneidad de los pilares.

Aunque se ha establecido que la adición de zirconio en la solución pilarizante puede incrementar la distribución de especies generadas, los resultados muestran que se logra la inclusión de especies de gran tamaño que mantienen las láminas de la arcilla separadas. A pesar de tener cambios importantes en por ejemplo el pH y de realizar el intercambio en medio concentrado, se verifica igualmente una pilarización exitosa con especies de Al-Zr en estado sólido sobre lo cual, a nuestro conocimiento, no existen reportes de literatura.

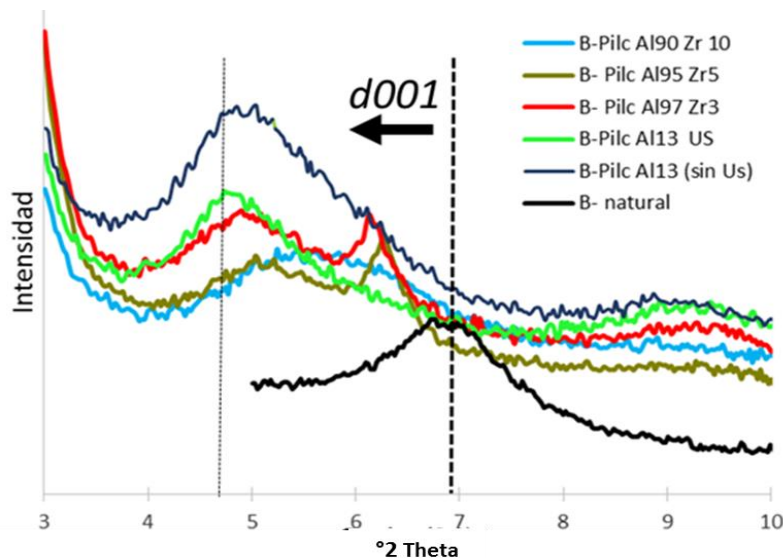


Fig. 3-21. Difractogramas de las bentonitas modificada con Al y Al-Zr en medio concentrado.

### 3.4.1.2. Vermiculita pilarizada en solución (método tradicional)

Los espaciados  $d_{001}$  de las vermiculitas pilarizadas en esta investigación son reportados en la tabla 9 donde es evidente que todos los sólidos sufrieron una modificación estructural, puesto que el espaciado basal  $d_{001}$  muestra un corrimiento hacia menores valores  $^{\circ} 2\theta$  respecto a la vermiculita de natural de partida.

Tabla 9 Espaciado  $d_{001}$  de las vermiculitas modificadas

Sólido	Espaciado $d_{001}$ (Å)	*Fracción pilarizada / Fracción no pilarizada
V-natural	14.9	-----
V-THT	12.18	-----
V-Pilc Al <sub>13</sub>	17.04	0.33
V-Pílc Al <sub>97</sub> Zr <sub>3</sub>	17.38	0.34
V-Pílc Al <sub>95</sub> Zr <sub>5</sub>	18.01	0.78
V- pilc Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	17.83	0.32

\*medida a través de la intensidad de las señales características.

Los difractogramas de las vermiculitas pilarizadas (figura 3-22), exhiben señales en  $^{\circ}2\theta$  diferentes. El valor de 17.0 Å corresponde al pilar de solo aluminio intercambiado entre las láminas de la arcilla y el de 12.18 Å corresponde al espaciado basal de vermiculita de partida es decir, que existe una fracción de arcilla que no fue intercambiada por iones Keggin. Este resultado, igualmente reportado por Michot.et.al.<sup>25</sup>, sugiere que la vermiculita no tiene un espaciado interlamina característico de un material completamente pilarizado.

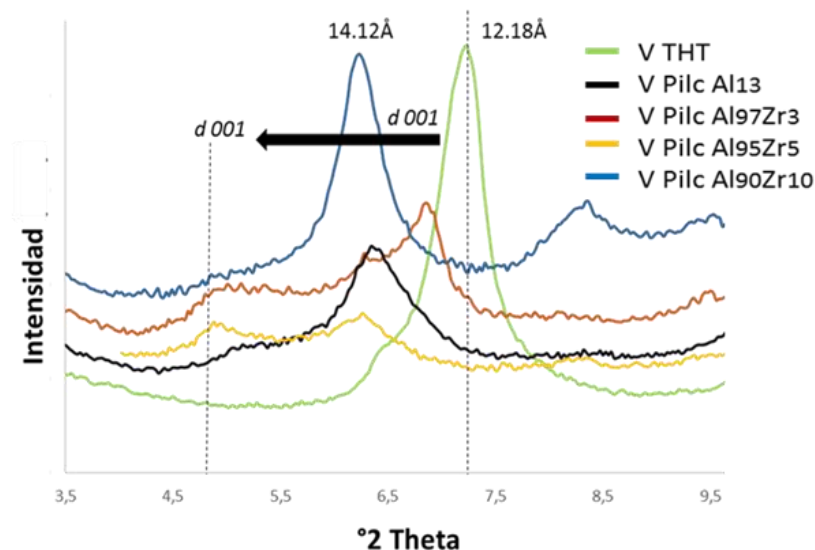


Fig. 3-22. Difractogramas de vermiculitas modificadas con Al y Al-Zr

A pesar de que no todos los materiales presentan una fracción similar de fase no modificada, la aparición de señales a espacios  $d_{001}$  menores así como la mejor definición de dichas reflexiones en los sólidos, sugiere que la inclusión de especies de Al y Al-Zr fue exitosa y probablemente, una inserción de especies de Al-Zr de mayor tamaño es muy probable.

Puede apreciarse igualmente una tendencia al aumento del ancho a altura media de la señal con el incremento del contenido de circonio. Este comportamiento es consistente con la acidez intrínseca de cationes  $Zr^{4+}$  que pueden causar deformación en la estructura del pilar de aluminio debido a su influencia en las condiciones óptimas de síntesis del polímero y generar una disminución en la intensidad del espaciado basal respecto a las esmectitas pilarizadas únicamente con aluminio <sup>26</sup>.

La relación entre las fracciones pilarizadas y no pilarizadas del mineral son fácilmente distinguibles y pueden ser estimadas por la relación entre las intensidades de las señales correspondientes (tabla 9). La coexistencia de las fracciones pilarizadas y no pilarizadas pueden indicar una mezcla entre Al-M-pilarizado y Al-M-intercambiado con especies de menor tamaño o distribuidas en los alrededores de las partículas. En este sentido, las relaciones de estas fracciones encontradas para la serie con Zr, indican una disminución en la fracción pilarizada respecto a la vermiculita modificada con solo Al, manifestando que la introducción del Zr en mayor concentración afecta las condiciones óptimas de formación del polímero de aluminio y en consecuencia, llevan a un menor grado de pilarización.

Los resultados obtenidos para las dos arcillas pilarizadas permite evidenciar que en la bentonita este proceso es más efectivo, razón por la cual aparece una única reflexión, excepto para los sólidos B-pilc  $Al_{97}Zr_3$  y B-pilc  $Al_{95}Zr_5$  que muestran una pilarización con especies menos voluminosas. En el caso de la vermiculita, dada la dificultad de llevar a cabo el proceso de intercambio, aparecen señales que indican la presencia de pilar y de

una fracción de arcilla sin modificar. Esta dificultad propia de la naturaleza especial de la vermiculita, es lo que no permite llevar a cabo la modificación vía pilarización en medio concentrado con este mineral.

### **3.4.2. Capacidad de intercambio catiónico y fracción de carga compensada**

La capacidad de intercambio catiónico permite aproximar el valor de la fracción de carga compensada es decir, la fracción de carga de la arcilla que fue intercambiada irreversiblemente por agentes precursores de pilar como Al y Zr. Se puede igualmente establecer de forma aproximada, la efectividad de la reducción de carga interlaminar para el caso de la vermiculita por medio del tratamiento Hidrotérmico (THT) y evidenciar la eficacia de los procesos difusivos de las especies pilarizantes cuando se emplea el ultrasonido.

La capacidad de intercambio catiónico (C.I.C.) inicial y residual antes y después de la modificación respectivamente, se realizó mediante el análisis micro-Kjeldahl, utilizando una técnica estandarizada previamente por el grupo ESCA<sup>27,28,29</sup>. Inicialmente las muestras se deben poner en contacto con una solución de acetato de amonio 2M durante 24 horas a temperatura ambiente; posteriormente las muestras se lavan hasta obtener un valor de conductividad similar a la del agua destilada. Luego, las muestras se someten al análisis micro-Kjeldahl en el cual el NH<sub>3</sub> (g) desprendido se recoge en una solución de ácido bórico al 4% (p/v). Finalmente, esta solución se titula con HCl 0.02 N previamente estandarizado utilizando un indicador de referencia.

Como ya se ha comentado en los capítulos anteriores, el grado de intercalación depende en gran medida de la naturaleza de los cationes interlaminares. Una medida de la capacidad de intercambio iónico en la arcilla natural será un indicativo de la disposición de empleo del material para el proceso de pilarización. Así mismo, la determinación de la CIC después de la modificación es un indicativo aproximado del grado de pilarización o de intercambio obtenido ya que es una medida de la fracción de carga interlaminar que no es compensada por la especie catiónica pilarizante<sup>30,31</sup>. Por lo tanto, una disminución en la CIC de una arcilla pilarizada, es un indicativo de la efectividad del proceso de intercambio.

En general, en literatura se muestra que en las arcillas tipo montmorillonita, la CIC varía entre 80 y 100 meq/100g y en las montmorillonitas pilarizadas dicho valor se encuentra entre 30 y 40<sup>31,32</sup>. Para la vermiculita, la CIC se reporta que puede tener valores entre 100-150 meq/100g<sup>33</sup>.

La vermiculita empleada en este estudio tiene una CIC de 97.6 meq/100g, valor mucho mayor que el de la bentonita 44.4 meq/100g y que como ya se mencionó es debido a que la vermiculita posee una mayor carga interlaminar es decir mayor cantidad de cationes de compensación

Los resultados obtenidos después de realizar duplicados del análisis son indicados en la tabla 10, donde se puede analizar que la CIC de las arcillas modificadas con y sin ultrasonido durante la intercalación presenta una disminución significativa respecto al material de partida, permitiendo confirmar un intercambio iónico exitoso. En los sólidos modificados, la fracción de carga compensada para la bentonita oscila entre 59 y 68 % y para la vermiculita de 42 a 52%.

Tabla 10: CIC de las arcillas naturales y las arcillas modificadas con Al y Al-Zr.

Sólido	CIC meq/100 g	Fracción de carga compensada (%)
B-nat	44.4	----
B-Al sin US	18.3	59
B-Al con US	14.1	68
B-Pílc Al <sub>97</sub> Zr <sub>3</sub>	17.5	61
B-Pílc Al <sub>95</sub> Zr <sub>5</sub>	16.7	62
B-Pílc Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	16.1	64
V-natural	97.6	-----
V-THT	80.2	-----
V- Pílc Al <sub>13</sub>	52,7	46
V- Pílc Al <sub>97</sub> Zr <sub>3</sub>	47.0	52
V- Pílc Al <sub>95</sub> Zr <sub>5</sub>	49.1	50
V-Pílc Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	56.4	42

Estos valores de fracción de carga compensada indican que se dio efectivamente el intercambio de iones por aluminio y por especies mixtas de Al-Zr, los cuales deben encontrarse compensando carga en el espaciado interlamilar y ocupando una posición dentro de la estructura del material.

La diferencia más significativa en las bentonitas pilarizadas se obtiene en la arcilla donde la intercalación se asistió con ultrasonido comprobando una vez más, el efecto favorable del mismo hacia una mayor introducción del agente pilarizante en la estructura laminar del sólido.

El sólido obtenido a partir de la vermiculita natural y después del tratamiento THT revela una disminución de carga lo cual es un resultado importante, ya que demuestra la efectividad del tratamiento para hacer este material más susceptible de intercambio iónico.

De otro lado, se comprueba la efectividad de la pilarización puesto que se obtiene un importante porcentaje de carga compensada en todos los sólidos. Los resultados de esta caracterización confirman que en todas las arcillas se dio la inclusión de especies presentes en la solución pilarizante las cuales quedaron fuertemente enlazadas a las láminas seguramente en su forma de óxido después de la calcinación.

### 3.4.3. Análisis textural

La textura de los materiales en general y el área superficial en particular son propiedades muy importantes de estudio y en catálisis heterogénea, se convierten en un factor determinante de la accesibilidad hacia los sitios activos. Dependiendo de estas propiedades un catalizador heterogéneo controla los fenómenos de transporte y gobierna la selectividad en una reacción determinada.

La técnica de fisisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaños de poro de catalizadores. Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre el volumen de las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se recoge en una isoterma de adsorción; esta técnica de caracterización permite junto con otras caracterizaciones como la difracción de rayos X comprobar si la modificación de los materiales arcillosos fue exitosa.

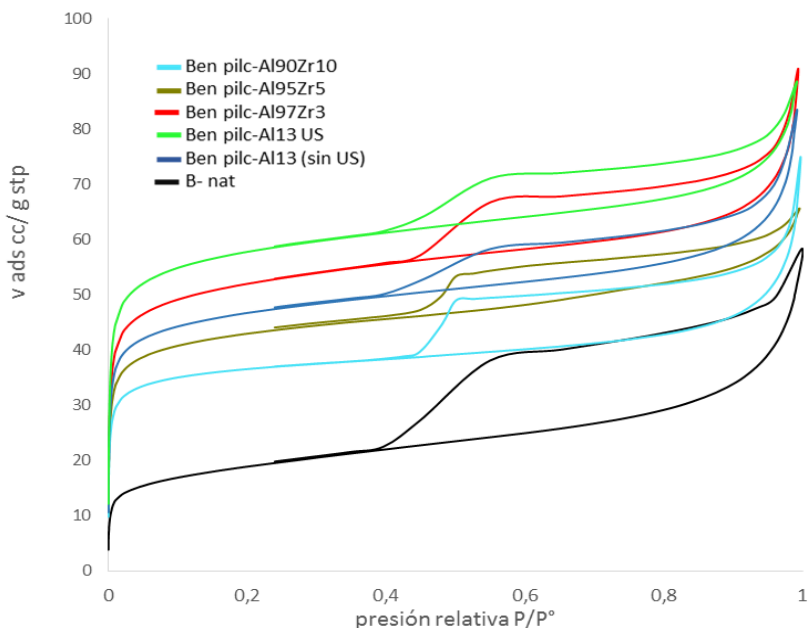
Según la clasificación IUPAC <sup>34,35</sup>, las arcillas tipo montmorillonita y en general los sólidos que contienen micro y mesoporos, corresponden a isotermas combinadas tipo II-IV. Los minerales arcillosos como la montmorillonita tienen la capacidad de adsorber moléculas polares situándose entre las láminas que conforman su estructura. Se ha demostrado que el factor clave en la adsorción de estos materiales es la polaridad de las moléculas de adsorbato, por lo tanto si estas son polares la adsorción en el espacio interlaminaar ocurre rápidamente formándose una gran variedad de complejos entre el adsorbato y los cationes interlaminaares.

La histéresis de adsorción y desorción es producida por las diferencias entre la evaporación restringida del adsorbato a partir del menisco del líquido que llena los poros en desorción, y la construcción del sistema monocapa/multicapa en adsorción que aumenta el grosor al llenarse los poros. Las ecuaciones usadas para el cálculo del espesor de la capa adsorbida ( $t$ ) cuando el adsorbato es nitrógeno, son las de *Halsey y Harkins-Jura* <sup>35, 36,37,38</sup>.

Las características texturales de los sólidos en esta investigación fueron analizadas desde las isotermas de adsorción-desorción de las arcillas y se realizaron con un sortómetro micromeritics ASAP 2020 que opera a la temperatura del N<sub>2</sub> líquido. Para la determinación del área superficial de las arcillas naturales y las pilarizadas se emplearon los modelos *BET* y *BET* modificado; el área superficial externa y el volumen de microporo se determinó mediante las curvas  $t$  (espesor estadístico  $t$  entre 3.5 y 5.0 Å) empleando la ecuación de *Harkins-Jura* <sup>39,40</sup>.

#### 3.4.3.1. Análisis textural de Bentonita

La figura 3-23 revela que después de la pilarización se obtienen sólidos mayoritariamente microporosos con isoterma tipo IV y bucle de histeresis tipo H3 cuya superficie específica fue evaluada empleando el modelo BET y corregida según Remy.et.<sup>41</sup>. La isoterma correspondiente a la bentonita natural muestra en la región de baja presión relativa ( $P/P_0$ ) que el comportamiento se asemeja a la isoterma tipo IV mostrando poca cantidad de microporos en el material, característico por la poca cantidad de gas adsorbido. El incremento a  $P/P_0$  0.4-0.85 es debido al llenado de los mesoporos en el material y por encima de  $P/P_0$  0.9, el volumen adsorbido aumenta considerablemente debido a la condensación en la región interlaminaar de la estructura de la bentonita.



**Fig.3-23.** Isotermas de adsorción-desorción de la bentonita natural y pilarizadas con Al y Al-Zr.

Una de las características de las arcillas pilarizadas es el incremento importante en el volumen adsorbido lo que se refleja en un aumento en la microporosidad del material. En la tabla 11 se resumen los valores correspondientes a las principales propiedades texturales de las Bentonitas.

Tabla 11: Propiedades texturales de Bentonitas modificadas.

Sólido	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{Total\ BET-Remy}$ ( $m^2/g$ )	$S_{Externa - BET-Remy}$ ( $m^2/g$ )	$S_{microp}$ ( $m^2/g$ )	$V_{microp}$ ( $cm^3/g$ )
B-natural	38	39	38	1	0.0052
B Pilc Al <sub>13</sub> sin US	114	120	39	81	0.0293
B Pilc Al <sub>13</sub> US	143	160	22	138	0.0486
B Pílc Al <sub>97</sub> Zr <sub>3</sub>	136	141	36	105	0.0373
B Pílc Al <sub>95</sub> Zr <sub>5</sub>	109	113	38	75	0.0271
B Pilc Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	103	109	39	70	0.0252

Es evidente que la pilarización provoca un aumento importante del área superficial y del volumen de microporo del material, lo que confirma la modificación exitosa por pilarización de las arcillas en medio concentrado. El aumento del contenido de Zr en el polímero

mixto, provoca una disminución del área específica y del volumen de microporo del sólido donde probablemente la acidez intrínseca del Zr causa deformación en la estructura del pilar y lo que explicaría la disminución del área y del volumen de microporo. Este resultado está en concordancia con la ligera disminución del espaciado basal de los sólidos modificados con zirconio respecto a los sólidos donde solo se tiene el aluminio. Es evidente que el sólido con mayor área superficial corresponde a la arcilla modificada con aluminio en presencia de ultrasonido, lo que confirma que su intervención favorece la homogeneidad y distribución de los pilares generando una mayor microporosidad en el sólido final

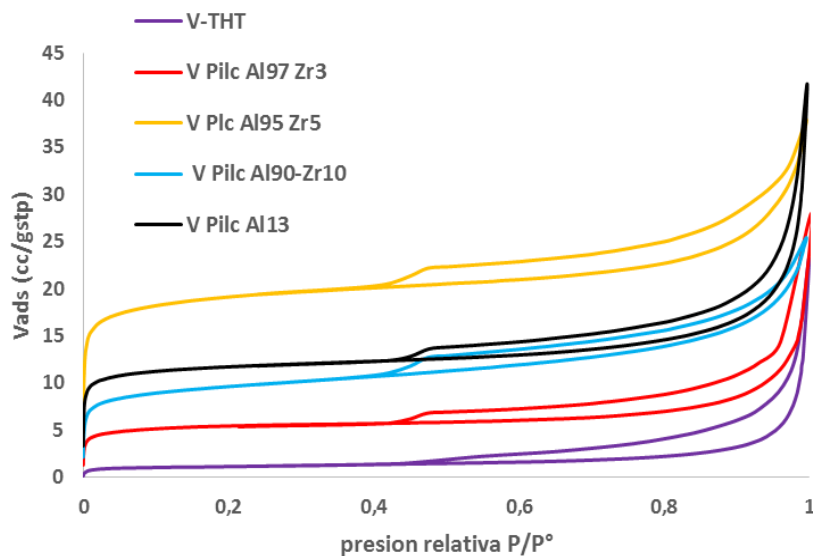
En cuanto a las arcillas modificadas con el pilar mixto de Al-Zr se puede observar que existe una mayor microporosidad en el material modificado con la menor cantidad de zirconio respecto a las modificadas con un mayor contenido de este elemento, y con respecto a la del pilar simple de Al sin presencia de ultrasonido. Evidentemente la adición de un segundo catión afecta la calidad de los pilares que se forman y va en contra de una pilarización óptima que genere mayor volumen microporoso.

Los resultados de la caracterización textural de la bentonita pilarizada con Al y Al-Zr muestran el éxito del empleo de suspensiones concentradas de arcilla-agente pilarizante y ponen de manifiesto igualmente el beneficio del empleo del ultrasonido en la etapa de intercalación, logrando una disminución considerable en el volumen de agua y en los tiempos de síntesis para la obtención de sólidos con excelentes propiedades texturales. Es importante resaltar que el área superficial de todos los sólidos modificados está determinada casi en su totalidad, por el área de microporos, lo que demuestra la formación de estructuras microporosas estables como consecuencia de la pilarización exitosa.

Estos análisis permiten concluir de manera complementaria a la DRX y la CIC que se logró con éxito la pilarización de los materiales en medio concentrado con precursores mixtos de Al-Zr en estado sólido, obteniendo resultados comparables a los reportados por pilarización empleando el método convencional.

#### **3.4.3.2. Análisis textural de vermiculita**

La figura 3-24 muestra los resultados de las isotermas obtenidas para vermiculita natural e hidrotatada y las pilarizadas en solución con especies de Al<sub>13</sub> y de Al-Zr empleando las mismas reacciones molares que para la bentonita.



**Fig.3-24.** Isothermas de adsorción de vermiculita natural y pilarizada con Al y Al-Zr en solución.

Las isothermas de adsorción de nitrógeno obtenidas exhiben un comportamiento típico de sólidos microporosos y corresponden a isothermas tipo I con bucle de histéresis tipo H4. Este resultado indica la presencia de mesoporosidad, que es frecuente en agregados de partículas laminares o en adsorbentes que contienen poros en forma de rendijas entre laminas paralelas. Los perfiles de las isothermas de los sólidos después del proceso de pilarización con Al y Al-Zr, revelan diferencias en cuanto a la cantidad de nitrógeno adsorbido y un notable incremento en la región de adsorción de microporos respecto al mineral de partida V-THT que son característicos de arcillas pilarizadas <sup>39</sup>.

La generación de microporosidad en las vermiculitas pilarizadas se inicia durante el THT y es favorecido por el tratamiento ácido, ya que hay remoción de especies estructurales y no estructurales durante el THT y luego solubilización durante del lavado ácido lo cual crea un aumento en la porosidad.

Las áreas superficiales de la vermiculita THT y de las vermiculitas pilarizadas fueron calculadas mediante el método BET <sup>37</sup>. Sin embargo, los resultados registraron bajos coeficientes de correlación lineal y valores negativos para la constante C, lo cual indicó que este método no es adecuado para la determinación de las áreas superficiales de estas arcillas modificadas.

A pesar de que las vermiculitas modificadas presentan características correspondientes a isothermas tipo I, la teoría de Lagmuir para la evaluación de estos solidos tampoco es adecuada dado que en los perfiles se puede observar la contribución importante de superficie mesoporosa. En el contexto anterior, para una apropiada evaluación del área BET en PILC's Remy et al <sup>41</sup> plantean: *i)* la determinación del volumen microporoso y su posterior transformación en área de microporo y *ii)* la evaluación del área superficial externa por la metodología BET convencional, en la cual la formación de multicapa es posible pero sin considerar el volumen de la región microporosa obtenido en *i)*. De esta manera, el área

total del sólido es igual a la contribución del área superficial externa y el área de la región microporosa.

La evaluación del volumen de microporo se llevó a cabo con las curvas t y con el método de Dubinin-Raduskevich (DR). En el rango de 10-18(log P/Po<sup>2</sup>), donde el coeficiente de correlación lineal es superior o igual a 0.998. El área total de los sólidos ( $S_{total\ BETremy}$ ) corresponde a la sumatoria del área  $S_{BEText}$  y el área  $S_{microp}$ , ésta última obtenida a partir del volumen de microporo calculado por la metodología Dubinin-Raduskevich (DR). valores que fueron consignados en la tabla 12.

Tabla 12: Propiedades texturales de vermiculitas modificadas

Sólido	$S_{Total\ BET-Remy}$ ( $m^2/g$ )	$S_{Externa\ -BET-Remy}$ ( $m^2/g$ )	$S_{microp}$ ( $m^2/g$ )	$V_{microp}$ ( $cm^3/g$ )
V-THT	6	4	2	0.001
V Pilc Al <sub>13</sub>	97	61	36	0.020
V Pílc Al <sub>97</sub> Zr <sub>3</sub>	48	29	19	0.014
V Pílc Al <sub>95</sub> Zr <sub>5</sub>	132	85	47	0.026
V Pilc Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	68	40	28	0.017

La modificación de la vermiculita colombiana produjo un importante cambio en el área superficial respecto a la arcilla de partida. Durante el proceso de pilarización la expansión de láminas y la inclusión las especies poliméricas contribuyen al aumento de la porosidad en la vermiculita modificada, donde se pueden observar áreas entre 68 y 132 m<sup>2</sup>/g, respecto a sólo de 6 m<sup>2</sup>/g en el mineral de partida V-THT.

La influencia del zirconio en la solución de aluminio para la síntesis de las vermiculitas pilarizadas registra inicialmente una disminución respecto al material modificado únicamente con Al. Sin embargo, las mayores contribuciones al volumen de microporo y al área superficial encontradas en la serie Zr no presentan una tendencia lineal respecto al contenido de metal incorporado puesto que el incremento más notable se obtiene en el sólido V Pilc Al<sub>95</sub>Zr<sub>5</sub>.

Justamente es este sólido el que muestra en el difractograma de rayos X una señal más homogénea en comparación con los demás sólidos, lo que podría indicar una mayor distribución y homogeneidad de los pilares.

Estos resultados confirman nuevamente el logro de la pilarización de vermiculita Colombiana con cantidades de circonio importantes en el polímero mixto de Al-Zr.

### 3.4.4. Acidez

El concepto de acidez en el estado sólido tiene como base fundamental las interacciones intermoleculares ácido-base que se pueden presentar en una fase o a través de una interfase, como resultado de la donación-aceptación de protones o electrones entre moléculas vecinas o grupos funcionales, permitiendo la formación de complejos. Dos definiciones ácido-base han sido las más aplicadas al estado sólido: *i)* Brönsted y *ii)* Lewis. La funcionalidad ácido-base de la superficie de un sólido está asociada a la presencia de grupos funcionales en la superficie del mismo que pueden afectar el ambiente químico de los elementos que conforman el material <sup>41</sup>. La acidez o basicidad depende tanto de ambientes covalentes (atados a) como de estados coordinados (rodeados por) incluyendo la interacción con especies adsorbidas <sup>42</sup>.

En el capítulo 1 se describe que la acidez Brönsted en una arcilla natural puede tener dos orígenes: (i) Los cationes de compensación pueden polarizar las moléculas de agua coordinadas y convertirlas en “donoras” de protones. (ii) Sitios específicos en los bordes de las láminas de arcilla. La terminación de una lámina deja como resultado un enlace roto el cual puede compensarse con la formación de grupos OH. Por ejemplo, el rompimiento de un enlace =Si-O-Si= en la lámina tetraédrica origina la formación de un sitio ácido Brönsted o grupo silanol=Si-OH. Igualmente, pueden formarse grupos aluminol o magnesol que generalmente son menos ácidos.

De otro lado, Al<sup>3+</sup> y Mg<sup>2+</sup> con coordinación insaturada se forman fácilmente en los bordes de las láminas siendo generadores de centros ácidos Lewis. Solomon y Rosser <sup>43</sup> proponen que los Al<sup>3+</sup> octaédricos localizados en los bordes actúan como un sitio ácido Lewis después de sufrir una deshidratación. Los iones de aluminio pueden ser aceptores de pares de electrones lo que les confiere propiedades de sitio ácido Lewis. Una vez el agua se une (una base de Lewis) a dicho sitio, lo convierte en un sitio ácido Brönsted limitando el estudio de los sitios ácidos Lewis en sistemas anhidros. Las configuraciones del Al<sup>3+</sup> son indicadas en la figura 3-25 <sup>44</sup>.

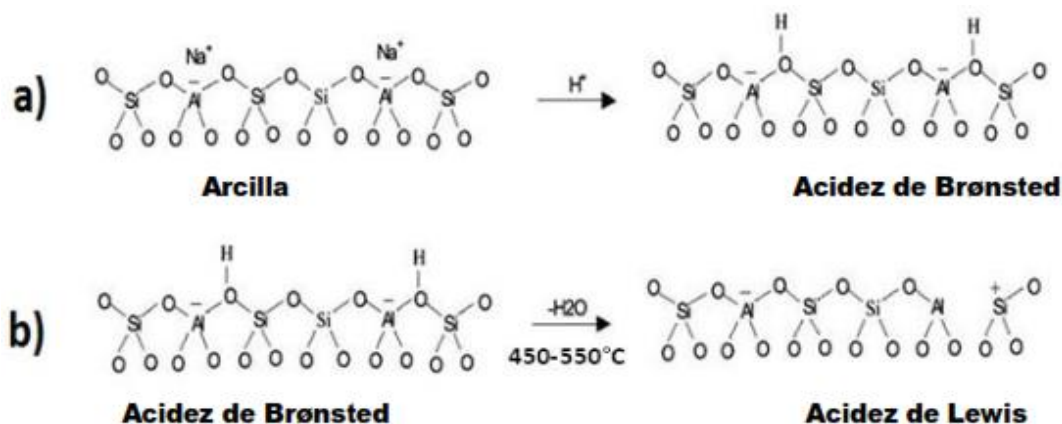


Fig.3-25. Esquema de los sitios ácidos de Brönsted y Lewis de las arcillas <sup>44</sup>.

Cuando se lleva a cabo la modificación de un mineral arcilloso vía intercalación-pilarización a partir de especies policatiónicas de naturaleza variada, la acidez del material se incrementa principalmente en su carácter Lewis debido al tipo de estructuras incorporadas (tipo óxidos) en el material y a la naturaleza química de las especies constituyentes<sup>43,44,45,46</sup>. Sin embargo, un incremento en la acidez tipo Brönsted puede ser atribuida a la presencia de grupos OH asociados al pilar o incluso, presentes en el espacio interlaminar o en superficie como iones compensadores de carga.

La relación entre el número y la fuerza de los de sitios ácidos en PILC's, y la naturaleza de la arcilla ha sido evaluada. En efecto, cuando se compara la acidez en una arcilla dioctaédrica pilarizada con aluminio con su análoga en estructura trioctaédrica (saponita), se observa una mayor acidez en esta última debido a que no hay sitios vacantes disponibles en la lámina octaédrica que permitan la migración de protones; por esta razón, arcillas del segundo género son más atractivas en la síntesis de sólidos ácidos. Para el caso de las vermiculitas, estas exhiben igualmente esta característica debido a que poseen un elevado número de sustituciones isomórficas en las capas tetraédricas, al igual que las beidelitas y las saponitas, sinónimo de sitios potencialmente ácidos a los cuales se tendría acceso al lograr una pilarización exitosa.

Se ha establecido que el polímero  $Al_{13}$  es un poliácido Brönsted (Furrer y col)<sup>9</sup> que al ser sometido a calentamiento después de la intercalación en la arcilla puede proveer protones incrementando la acidez Brönsted presente en la intercapa del material. Tennakoon y colaboradores<sup>47</sup> estudiaron la aparición de protones durante la calcinación, los cuales siguen rutas diferentes de acuerdo a la naturaleza de la arcilla. Así, en una arcilla dioctaédrica como la montmorillonita hay presentes vacantes en el octaedro y se asume, que los protones migran a estos sitios donde son estabilizados.

Teniendo en cuenta la complejidad que puede encontrarse en la superficie de un sólido ácido, las medidas de la acidez deben permitir una clara distinción entre los diferentes sitios ácidos del material. En este sentido, diversas metodologías han sido utilizadas para la determinación de las propiedades ácidas del sólido tales como su naturaleza, cantidad, fuerza y distribución. Al contrario de los sistemas homogéneos, la determinación de acidez en sólidos presenta principalmente dos dificultades: *i*) los sólidos ácidos no pueden ser representados por una fuerza ácida única, dado que generalmente exhiben sitios ácidos con diferentes ambientes generando distribuciones de fuerza ácida variable y *ii*) la determinación de esta distribución no es simple y en las estructuras porosas el nivel de interpretación es más elevado<sup>48</sup>.

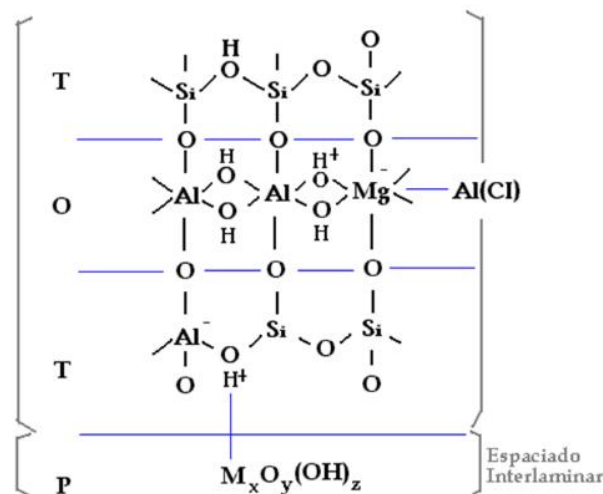
La localización de los sitios ácidos sobre arcillas pilarizadas se puede sintetizar con el modelo propuesto por Ming-Yuan<sup>70</sup> (figura 3-26) donde el Al (VI) y Al (IV) corresponden al Al octaédrico y tetraédrico respectivamente. El pilar es simbolizado como  $MxOy(OH)_z$ . O-T y T-P corresponden a los enlaces entre láminas tetraédricas y octaédricas y de éstas con los pilares donde:

**a. Lámina Octaédrica.** El Al(IV), expuesto en los bordes o defectos de la estructura, puede actuar como sitio Brönsted (Al protonado) o como sitio Lewis (Al aceptor de pares de electrones).

**b. Lámina tetraédrica.** Cuando un ion aluminio de valencia tres reemplaza a un silicio enlaza a cuatro átomos de oxígeno por tanto, un protón es requerido para balancear la carga.

Este protón es fácilmente donable y convierte a este sitio Al(IV) protonado en un sitio ácido Brönsted. De igual forma los grupos silanol tienen carácter ácido. La acidez en dicha lámina es principalmente debida a la presencia de aluminio, y puede ser mejorada por activación ácida. En este proceso se incrementa el número de sitios ácidos Brönsted particularmente por la introducción de protones <sup>49,50</sup>.

**c. Pilares.** En arcillas pilarizadas calcinadas el pilar es la forma oxidada del metal y su contribución a la acidez en la estructura es generalmente de tipo Lewis.



**Fig. 3-26.** Modelo de localización de sitios ácidos en una Al-PILC esmectita.

### CARACTERIZACIÓN DE LOS SITIOS ACIDOS

Una variedad de técnicas se emplea para determinar la acidez de sólidos incluyendo el uso de indicadores, la cuantificación de bases gaseosas adsorbidas a diversas temperaturas, el uso de reacciones específicas y la cualificación y cuantificación mediante técnicas espectroscópicas como el IR de bases quimiadsorbidas.

Los métodos de caracterización de la acidez por adsorción de bases se pueden clasificar en dos grandes categorías:

- (i) Caracterización global de la acidez
- (ii) Distinción entre sitios ácidos Brönsted y sitios ácidos Lewis.

La determinación de acidez total permite comparar los valores de acidez obtenidos para los sólidos modificados utilizando como molécula sonda el amoníaco, contra el valor de acidez para el material de partida (Bentonita natural y vermiculita natural). En relación al número y fuerza de los sitios ácidos, al igual que la exploración de su localización ambiente y accesibilidad, la temperatura de desorción programada (TPD) de una molécula básica

absorbida como el amoníaco, es un método apropiado para la determinación de este grupo de propiedades a partir del área del pico de desorción, su posición y forma. Sin embargo, empleando el análisis convencional TPD-NH<sub>3</sub> no es posible determinar directamente la naturaleza de los sitios de adsorción o la estructura del amoníaco adsorbido. La espectroscopia IR utilizando moléculas básicas adsorbidas en la superficie es una técnica de caracterización que permite hacer una efectiva identificación de los sitios ácidos a partir de las vibraciones características de la molécula sonda asociada a cada tipo de sitio ácido. No obstante, la cuantificación de la acidez total y de la fuerza ácida es en algunos casos difícil por medio de una sola técnica. Es por esto que la combinación entre IR y TPD con moléculas básicas como el NH<sub>3</sub> generan información complementaria entre las dos técnicas.

#### **3.4.4.1. Estudio de la acidez de las arcillas pilarizadas por desorción de amoníaco (TPD-NH<sub>3</sub>)**

La determinación de la acidez total de la muestra constituye una de las principales caracterizaciones del material. El número y fuerza de los sitios ácidos depende principalmente del metal elegido como precursor del pilar (Al-Zr) y de las condiciones experimentales de síntesis, además de la naturaleza de la arcilla de partida.

Para caracterizar los sitios ácidos el método más simple es la adsorción de moléculas “sonda”, moléculas que poseen un carácter básico y funcionan como sondas de acidez las cuales interactúan con los sitios ácidos del material. Generalmente son empleadas en estado gaseoso sobre los catalizadores activos (desgasificados, para eliminar las moléculas preadsorbidas sobre su superficie).

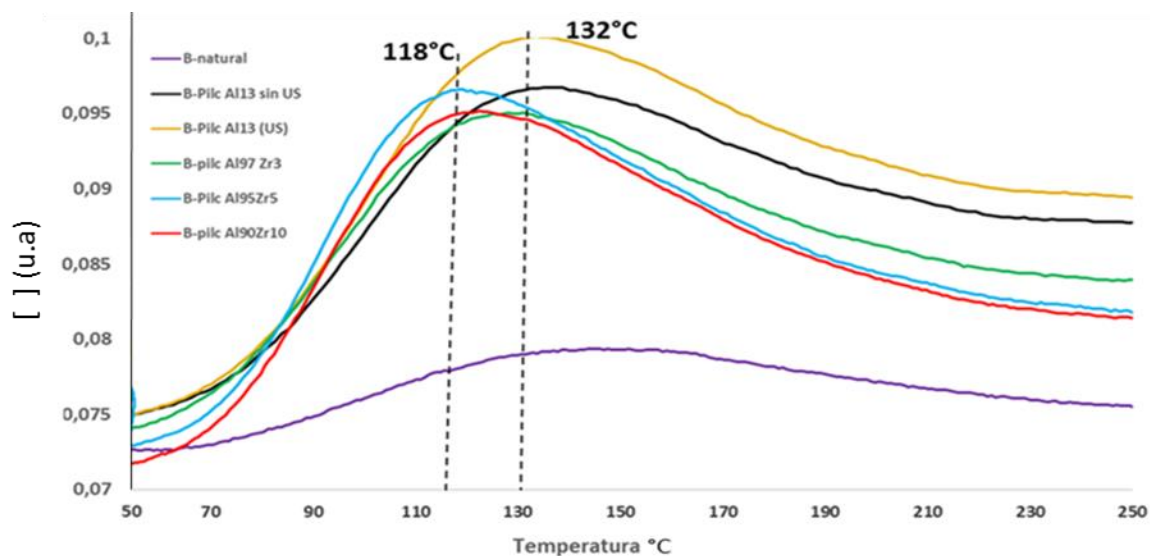
El principio de la termodesorción programada (TPD) se basa en que si la temperatura de desorción aumenta, la interacción entre el adsorbato y el adsorbente es más importante. El uso de NH<sub>3</sub> en este tipo de análisis permite gracias a sus pequeñas dimensiones (3.7 x 3.9 x 3.1 Å), el acceso a sitios ácidos en poros con un tamaño mayor a 4 Å<sup>51</sup>.

### **Bentonita**

Los resultados fueron analizados de manera cualitativa estableciendo la temperatura a la cual se llevó a cabo la desorción de amoníaco y estableciendo una relación semicuantitativa entre éste y el área bajo la curva. La acidez total de los sólidos fue obtenida a partir de la integración del área total del perfil de desorción mediante el programa Origin PRO.

Estos análisis se realizaron en un equipo Micromeritics AutoChem 2920 donde se cargaron 200 mg de muestra y con un TCD como detector. Se realizó una desgasificación en helio por 30 min a 350°C, en una rampa de temperatura de 10°C/min y un flujo de 30mL/min. Posteriormente, se dejó enfriar a 50°C y se adsorbió el amoníaco durante 30min en una mezcla al 5% NH<sub>3</sub>/He. Luego se purgo el montaje con helio por 1 hora y por último, se llevó a cabo la desorción hasta 700°C empleando una rampa de 10°C por minuto.

En la figura 3-27 se muestran los perfiles de desorción de amoníaco en función de la temperatura para la bentonita modificada en medio concentrado con Al con y sin presencia de Ultrasonido y las pilarizadas con especies mixtas de Al-Zr.



**Fig.3-27.** Perfiles de desorción de amoníaco para bentonitas modificadas.

Se puede observar que todos los sólidos presentan una señal de desorción de amoníaco entre 100 y 200 °C aproximadamente, la cual ha sido reportada para arcillas modificadas vía intercalación-pilarización<sup>52,53,54</sup>. Los sólidos B-Pilc Al<sub>13</sub>, B-Pilc Al<sub>13</sub> (US) y B-Pilc Al<sub>97</sub>Zr<sub>3</sub> son los que presentan las mayores temperaturas de desorción (125 y 131 °C respectivamente), constituyéndose en los materiales cuya “fuerza ácida” podría ser mayor que la de los sólidos B-Pilc Al<sub>95</sub>Zr<sub>5</sub> y B-PilcAl<sub>90</sub>-Zr<sub>10</sub>. Los sólidos pilarizados con solo Al presentan características similares en sus perfiles, aunque el sólido que fue tratado con ultrasonido presenta un aumento en la temperatura de desorción de cerca de 6°C lo que podría sugerir una mayor fuerza ácida.

Se puede observar que la incorporación de zirconio al pilar en sus diferentes cantidades nominales genera una ligera disminución en las temperaturas de desorción.

En cuanto al valor de acidez total los resultados obtenidos para la Bentonita natural y los sólidos modificados se encuentran reportados en la tabla 13, donde se evidencian cambios en acidez si la modificación se hace en presencia de ultrasonido o si se involucra Zr en polímero modificante.

Tabla 13: Acidez total por TPD-NH<sub>3</sub> para bentonitas

SÓLIDO	T Máx.* (°C)	Acidez total (μmol/g)
B-natural	143.4	56
B Pilc Al <sub>13</sub> (sin US)	125.0	127
B Pilc Al <sub>13</sub> Us	132.0	138
B Pilc Al <sub>97</sub> -Zr <sub>3</sub>	125.6	129
B Pilc Al <sub>95</sub> -Zr <sub>5</sub>	118.4	141
B Pilc Al <sub>90</sub> -Zr <sub>10</sub>	122.5	156

\*TMax: (temperatura a la cual se obtuvo el máximo de desorción de NH<sub>3</sub>).

Se aprecia un incremento significativo, casi del doble y triple de la acidez en todos los sólidos respecto al valor de la bentonita natural. Los materiales modificados con Al-Zr presentan una acidez total mayor que la bentonita natural y, excepto para el sólido B Pilc  $Al_{97}Zr_3$  también mayor respecto a los sólidos modificados con Al con y sin presencia de ultrasonido.

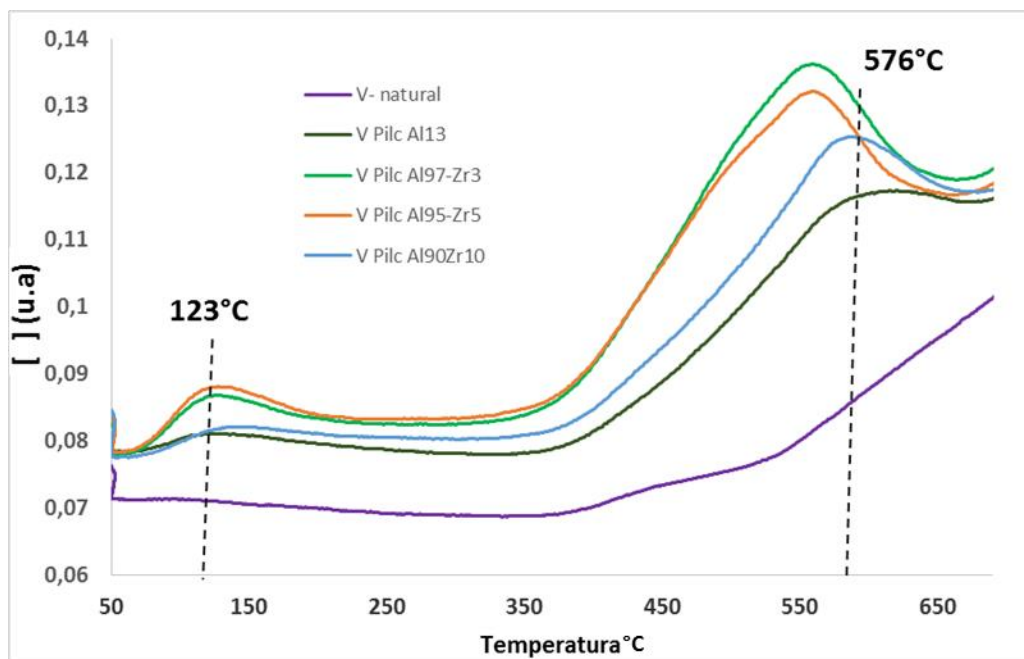
La pilarización con Zr tiene un efecto mucho más apreciable en el incremento del contenido ácido de la arcilla debido a su naturaleza <sup>55</sup> (el óxido de Zr posee características más ácidas que el  $Al_2O_3$ ). La zirconia como un ácido más duro que la alúmina tiene más afinidad por los protones que se generan en las reacciones de pilarización y asocia más fácilmente los protones generadores de acidez Bronsted.

Con estos resultados se confirma que la adición de un segundo metal también afecta la acidez de las PILCs. La adición de Zr genera un incremento en la acidez respecto a los materiales modificados con solo Aluminio; el Zr asocia la aparición de grupos fuertes OH en los bordes de los pilares, como se señaló en el primer capítulo.

### Vermiculita

En los espectros TPD- $NH_3$  de las vermiculitas pilarizadas, la señal con la menor temperatura de desorción puede ser el resultado de diferentes contribuciones si se tiene en cuenta que es posible encontrar diversas fuentes de acidez en la arcilla. Adicionalmente, el proceso de pilarización introduce en el mineral otro grupo de nuevos sitios activos los cuales pueden encontrarse en los pilares o localizados como clusters en la superficie del mineral.

El contenido ácido total del material de partida V-THT y de los modificados, y la distribución de sus sitios ácidos por medio de cada una de las regiones encontradas en la descomposición del perfil de desorción (Figura 3-28), se consignan en la Tabla 14. Las curvas TPD registran dos señales principales con máximos de temperatura de desorción localizados en 120 y alrededor 500°C. Esta última señal se asocia con la presencia de sitios ácidos de elevada fuerza en la estructura de la arcilla <sup>56</sup>. Los perfiles sugieren que la primera señal del espectro TPD en vermiculita puede asociarse a sitios ácidos Lewis, mientras que la última señal puede corresponder a la desorción de sitios ácidos Brønsted fuertes.



**Fig.3-28.** Perfiles de desorción de amoníaco de las vermiculitas modificadas

En la Tabla 14 se observa el marcado incremento en el contenido ácido en las vermiculitas pilarizadas respecto al material de partida (V natural).

Tabla 14: Acidez total por TPD-NH<sub>3</sub>

SÓLIDO	T Máx. (°C)	T Máx. (°C) > 500°C	Acidez total (μmol/g)
V-natural	106.9	- - - -	3
V Pilc Al <sub>13</sub>	128.1	613.6	177
V Pilc Al <sub>97</sub> -Zr <sub>3</sub>	124.0	557	131
V Pilc Al <sub>95</sub> -Zr <sub>5</sub>	123.8	562	122
V Pilc Al <sub>90</sub> -Zr <sub>10</sub>	135.9	576.4	243

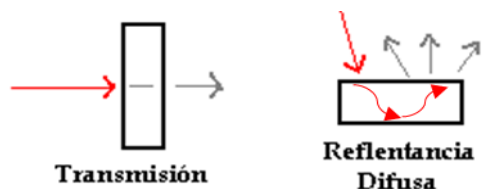
\*TMax: (temperatura a la cual se obtuvo el máximo de desorción de NH<sub>3</sub>).

En cuanto a la acidez total para el caso del grupo de catalizadores modificados con Al-Zr la tendencia no es lineal dentro del rango evaluado respecto al contenido de zirconio adicionado. Sin embargo, el mayor contenido de sitios ácidos se alcanza en la vermiculita con Al-Zr que tiene el mayor contenido del segundo elemento (Al<sub>90</sub>-Zr<sub>10</sub>).

### 3.4.4.2. Espectroscopia infrarroja de reflectancia (DRIFT).

Cuando la radiación IR incide en la superficie del sólido dos tipos de reflexión pueden ocurrir: la reflectancia especular y la reflectancia difusa. La reflectancia difusa es la que penetra en la muestra y emerge, en consecuencia, es aquella que brinda información

acerca de la estructura del material. La opacidad de las muestras, las interferencias generadas por el soporte en los catalizadores o la necesidad de realizar estudios in-situ, limitan el uso de la espectroscopia IR de transmisión. La diferencia entre estas técnicas radica en la forma en la cual el rayo IR atraviesa la muestra, como se ilustra en la figura 3-29:<sup>57</sup>



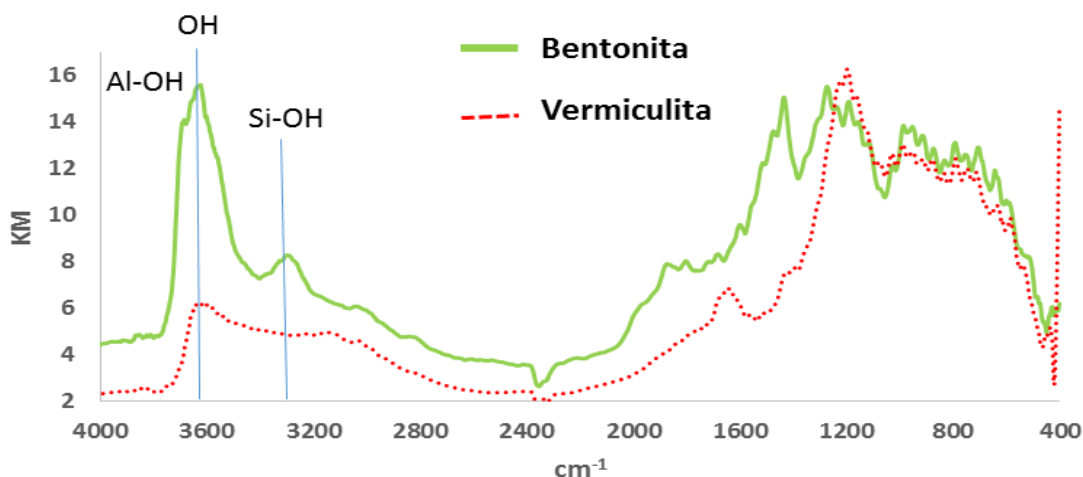
**Fig.3-29.** Interacción del rayo IR en técnicas empleadas para el análisis de catalizadores.

En esta investigación, la espectroscopia DRIFT fue empleada para determinar el tipo, la proporción y la fuerza de los sitios ácidos presentes en los sólidos mediante el empleo de  $\text{NH}_3$  como molécula sonda. Para esto se empleó un equipo infrarrojo SHIMADZU con adaptación de una cámara DRIFT que permitió operar in-situ.

El procedimiento empleado fue el siguiente:

- Pretratamiento del sólido a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  con un flujo de  $\text{N}_2$  ( $7\text{ mL/min}$ ) durante 1h.
- Adsorción de  $\text{NH}_3$  (g) durante 1h a temperatura ambiente ( $7.5\text{ mL/min}$ )
- Posterior desorción durante 1h con un flujo de  $\text{N}_2$  de  $7\text{ mL/min}$  a  $100, 200, 300$  y  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Los espectros se toman después de cada tratamiento y a temperatura ambiente.

La adsorción del amoniaco sobre la superficie del sólido genera principalmente dos vibraciones: i) a  $1450\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la presencia de amoniaco protonado asociado a la interacción con sitios Brönsted y ii)  $1640\text{ cm}^{-1}$  del amoniaco coordinado a sitios ácidos Lewis<sup>58,59</sup>.



**Fig. 3-30.** IR de minerales arcillosos bentonita y vermiculita.

Dado que la asignación de vibraciones de grupos estructurales OH puede ser difícil debido al elevado contenido de agua de estos sólidos, se procedió a la desgasificación de la muestra a 400°C. En el espectro DRIFT de las arcillas (figura 3-30) se observa una banda amplia y de intensidad considerable entre 3650 y 3000 $\text{cm}^{-1}$  la cual involucra vibraciones originadas por distintas especies. Así, las vibraciones de estiramiento pertenecientes a los grupos OH de agua y agua residual se encuentran en 3600 $\text{cm}^{-1}$  y 3400 $\text{cm}^{-1}$  las cuales disminuyen después de la desgasificación. Sin embargo permanece la vibración a 3600 $\text{cm}^{-1}$ , la cual puede incluir grupos SiOH cercanos a aluminio en coordinación cuatro y, la banda a 3650 $\text{cm}^{-1}$  que puede ser asignada a especies AlOH<sup>60,61</sup>. Adicionalmente el ancho de banda de esta vibración exhibe características propias de grupos OH asociados con vacantes en ambientes dioctaédricos y aunque en este caso el mineral en consideración es de tipo trioctaédrico (bentonita), tales vacantes pueden ser producidas por la pérdida de hierro durante el proceso de meteorización.

Las bandas alrededor de 3620-3630  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones características de los grupos OH estructurales típicos de una montmorillonita; un hombro alrededor de 3270  $\text{cm}^{-1}$  puede ser atribuido a un sobretono del agua enlazada con una vibración visible alrededor de 1650  $\text{cm}^{-1}$ <sup>62</sup>. Una banda sobre 3000  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a grupos OH, mayoritariamente estructurales. A esta banda se solapa una alrededor de 3400  $\text{cm}^{-1}$  característica de H-O-H en montmorillonitas.

La eliminación de agua de la superficie es posible y con ella las vibraciones de deformación del agua entre 1638 y 1647 $\text{cm}^{-1}$ . Otras señales complementan el perfil DRIFT de estos minerales por ejemplo la banda en 1200 $\text{cm}^{-1}$  debida a la vibración del enlace silicio-oxígeno, dentro de la cual se incluyen las vibraciones de las unidades silicio-oxígeno apicales las cuales son perpendiculares a las láminas (átomos de oxígeno compartidos por láminas tetraédricas y octaédricas) y las vibraciones de estiramiento de este enlace dentro de la lámina tetraédrica<sup>63</sup>.

Un amplio pico alrededor de 1200  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a O-Si-O del cuarzo. Esa banda es tan amplia que alcanza a solapar la señal característica del Si-O. La absorción que se observa alrededor de 800 y 900  $\text{cm}^{-1}$  es una banda característica de los minerales montmorilloníticos y es asignada a la deformación MgAl-OH<sup>63,64</sup>.

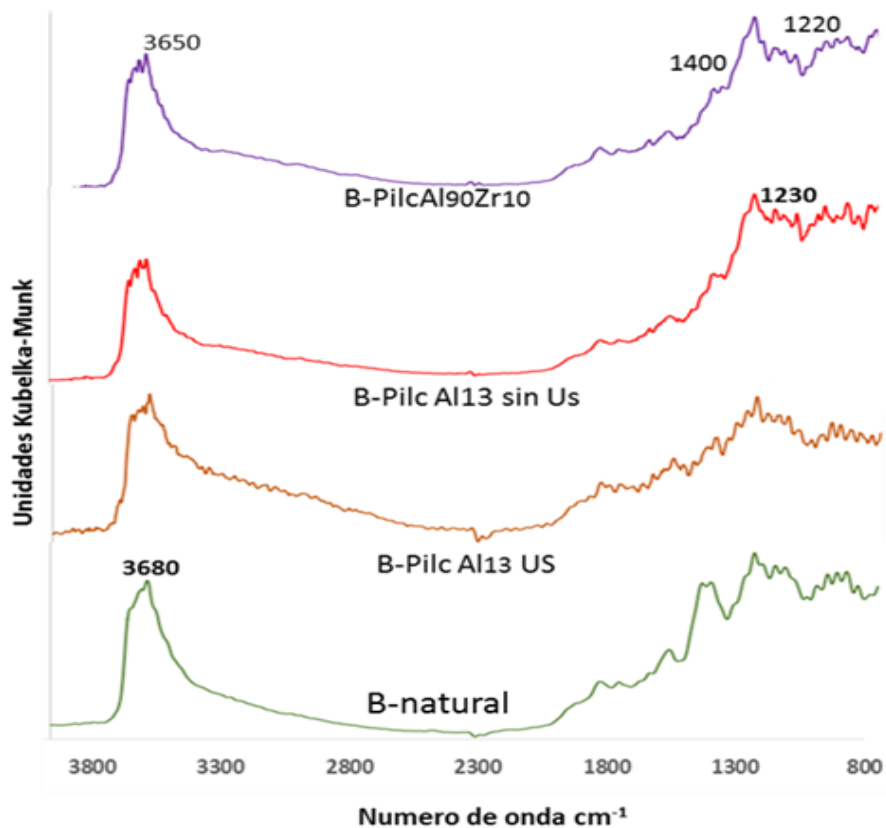
## Bentonita

En la figura 3-31 se indican los espectros correspondientes a las muestras modificadas a partir de la bentonita.

El espectro de la Bentonita pilarizada con Aluminio con y sin presencia de ultrasonido presenta cierta similitud respecto al material sin modificar pero en estos, se observa un incremento en el ancho y la intensidad relativa de la banda próxima a 3680  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a grupos silanol "externos". El incremento en dicha banda corrida hacia menores frecuencias, es el resultado de la pilarización, que al generar en la intercapa un nuevo sistema de microporos provoca que los grupos silanol similares se expongan en la

superficie externa. La formación de pilares de alúmina es probablemente responsable del aumento de la absorción en la región entre  $3000$  y  $3700\text{ cm}^{-1}$  <sup>65, 66</sup>.

Un hombro que se observa cerca de  $1100\text{ cm}^{-1}$  corresponde al pico de alrededor de  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Este corrimiento se relaciona con una modificación de la simetría en la superficie del Si-O-Si, asociado a un cambio en el campo eléctrico cercano a los grupos Si-O, como resultado de la introducción de Al <sup>67</sup>.



**Fig.3-31.** Espectros DRIFT de B-natural, B-Pilc Al<sub>13</sub>( sin US)– B-Pilc Al<sub>13</sub>(US) y B-Pilc Al<sub>90</sub>-Zr<sub>10</sub>

En la arcilla B-PilcAl<sub>13</sub> (US) se evidencia un pequeño corrimiento de la banda correspondiente al enlace Si-O de  $1230$  a  $1250\text{ cm}^{-1}$ ; algunos autores como Busca <sup>65</sup> sugieren que dicho corrimiento es debido a la presencia del pilar de aluminio.

Respecto a la arcilla B-Pilc Al<sub>90</sub>-Zr<sub>10</sub> se observan señales más definidas a  $1230$  y  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Dichos cambios se atribuyen al proceso de modificación con el pilar mixto de Al-Zr que afectan enlace Si-O, como lo sugiere Acemana y Busca <sup>65,68</sup>.

Para todas las arcillas pilarizadas esta contribución puede ser debida a vibraciones de nuevos grupos hidroxilos creados por la intercalación y que aún, después del tratamiento térmico, es posible que existan puesto que algunos estudios sobre arcillas pilarizadas muestran que una deshidroxilación completa del pilar suele ocurrir a temperaturas cercanas a  $500\text{ °C}$ . Este resultado es muy interesante puesto que permite establecer que dichos

grupos hidroxilos en las arcillas modificadas se hacen más “resistentes” gracias al efecto estabilizador que brinda el Zr.

Estos resultados permiten sugerir que posiblemente en el pilar mixto Al-Zr, el Zr hace parte fundamental de la estructura y refuerza los efectos estabilizadores del pilar en la arcilla.

En la evaluación de las propiedades ácidas de los sólidos empleando como molécula sonda el NH<sub>3</sub>, las vibraciones a 1450 y 1630 cm<sup>-1</sup> son empleadas como indicadores de la presencia de amoniaco protonado y el amoniaco coordinado respectivamente <sup>69</sup> donde se pueden relacionar directamente con la presencia de sitios ácidos Brönsted y Lewis.

La proporción que existe entre la cantidad de sitios ácidos y el área bajo la banda respectiva, permite llevar a cabo una estimación semicuantitativa del número de sitios ácidos presentes y a partir de su evolución en función de la temperatura la fuerza ácida. Empleando N<sub>2</sub> como gas de arrastre y desorbiendo el NH<sub>3</sub> entre 25 y 400°C, se integraron los espectros para cuantificar el amoniaco adsorbido. El seguimiento de las señales puede verse en la tabla 15.

Claramente se puede observar que las modificaciones con Al y Al-Zr incrementan los dos tipos de acidez del material. En efecto, la modificación por pilarización genera un mayor acceso al interior del sólido y por consiguiente un incremento importante de la acidez del material.

La bentonita pilarizada con Al en presencia de ultrasonido muestra un importante incremento de la acidez respecto al material modificado sin ultrasonido. Probablemente este resultado este asociado a una mejor distribución de los pilares dentro de la estructura cuando se emplea el ultrasonido.

De otro lado se confirma que la incorporación de Zr en el pilar de Al modifica las propiedades ácidas del material. Las diferencias en acidez Brönsted entre los sólidos son muy importantes, mientras que la acidez Lewis va en aumento de manera lineal según aumenta el contenido de Zr, generando en consecuencia materiales con mayor contenido ácido total.

Tabla 15: Determinación por DRIFT-NH<sub>3</sub> a Temperatura ambiente de la acidez de bentonitas modificadas

SÓLIDO	Acidez Brönsted (u.a)	Acidez Lewis (u.a)	Acidez Total (u.a)
B natural	1.2	1.8	3.0
B Pilc Al <sub>13</sub> sin Us	18.9	37.0	56.0
B Pilc Al <sub>13</sub> US	70.0	31.7	101.7
B Pilc Al <sub>97</sub> Zr <sub>3</sub>	42.8	70.4	113.2
B Pilc Al <sub>95</sub> Zr <sub>5</sub>	62.0	90.3	152.3
B Pilc Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	147.0	94.1	241.1

Las pequeñas inclusiones de zirconio en el agente pilarizante constituyen un aporte significativo a la acidez del sólido final obteniendo con la relación nominal Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> la mayor

contribución a la acidez del sólido pilarizado en suspensión concentrada o “estado sólido”. El aumento de acidez tipo Lewis y Brönsted en general, casi duplican y triplican los correspondientes valores de los sólidos que contienen sólo aluminio como agente modificante.

La figura 3-32 muestra los resultados de la evolución de la acidez Brönsted y Lewis en función de la temperatura.

La arcilla con mayor acidez Brönsted es la B-PilcAl<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> y su contenido ácido en función de la temperatura es el más estable respecto a los otros sólidos. Se evidencia que las pendientes de los sólidos pilarizados con Al-Zr es menor que la obtenida para el material modificado con solo Al con y sin presencia de ultrasonido, mostrando que el pilar mixto incrementa adicionalmente la estabilidad de los sitios ácidos del sólido. Es igualmente importante señalar que para la B-PilcAl<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub> ambos tipos de acidez se mantienen a altas temperaturas (400°C). Esto indicaría sitios ácidos muy fuertes y más estables a temperaturas elevadas para este catalizador. Este efecto es igualmente importante en los sólidos B-PilcAl<sub>13</sub> US y B-PilcAl<sub>95</sub>Zr<sub>5</sub> donde sobre los 300°C se presenta aun acidez Brönsted.

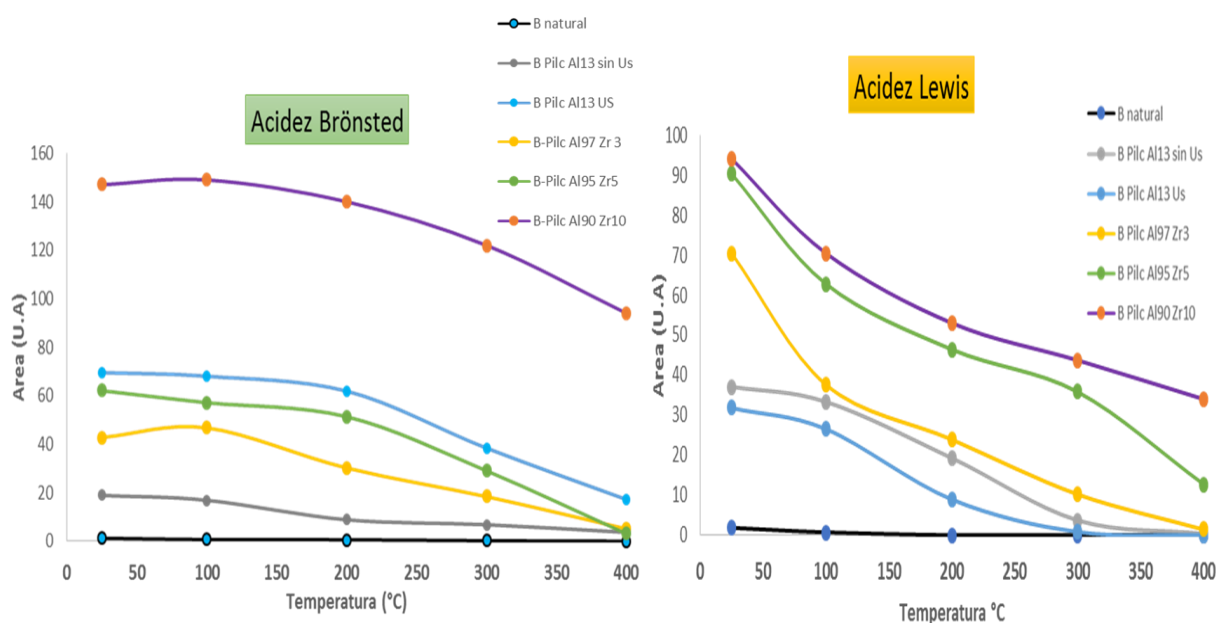
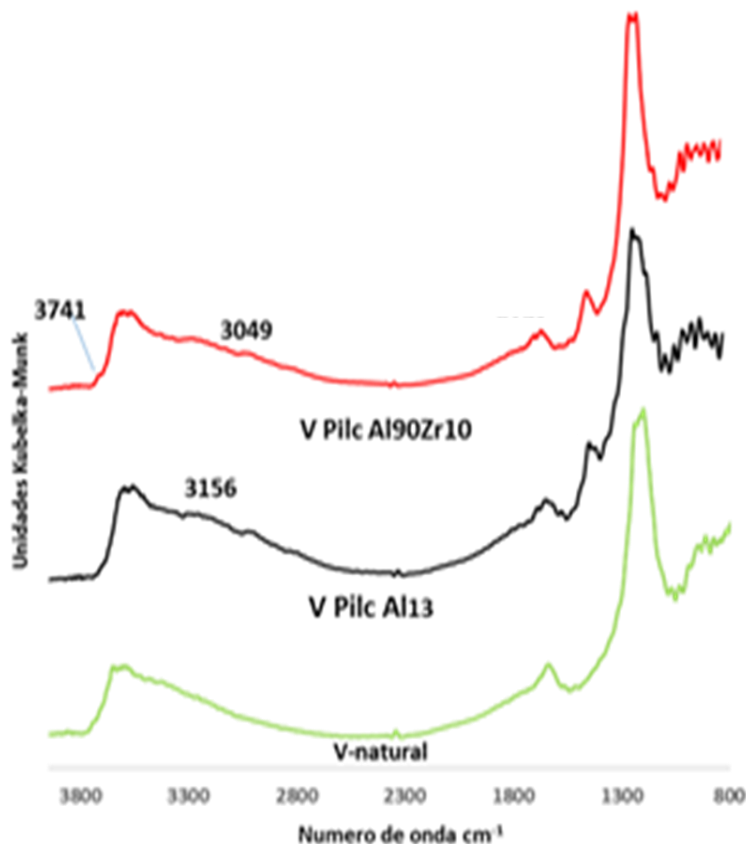


Fig. 3-32. Sitios ácidos Brönsted y Lewis en función de la temperatura para bentonitas modificadas.

## Vermiculita

El estudio por DRIFT-NH<sub>3</sub> de la vermiculita modificada con Al (V Pilc Al<sub>13</sub>) y con Al-Zr (V Pilc Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub>), (figura 3-33) revelan 2 nuevas bandas de baja intensidad respecto al espectro de la vermiculita de partida, en la zona de 4000 y 3000 cm<sup>-1</sup>. Una banda a 3741 cm<sup>-1</sup> debida a la presencia de grupos silanol expuestos en la superficie que no tienen en la vecindad átomos de aluminio tetraédricamente coordinados. La frecuencia de vibración del enlace O-

H depende de la electronegatividad del centro de coordinación del grupo y del número de cationes coordinados enlazados a éste; el carácter donador de un grupo hidroxilo debe aumentar con el incremento de la polarizabilidad y por ello disminuir la frecuencia del alargamiento O-H. De esta manera, se explica la aparición de dicha banda a una frecuencia mayor, posiblemente por la disminución de Al.



**Figura 3-33.** Espectros DRIFT de V-natural, V Pilc Al y V Pilc Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub>

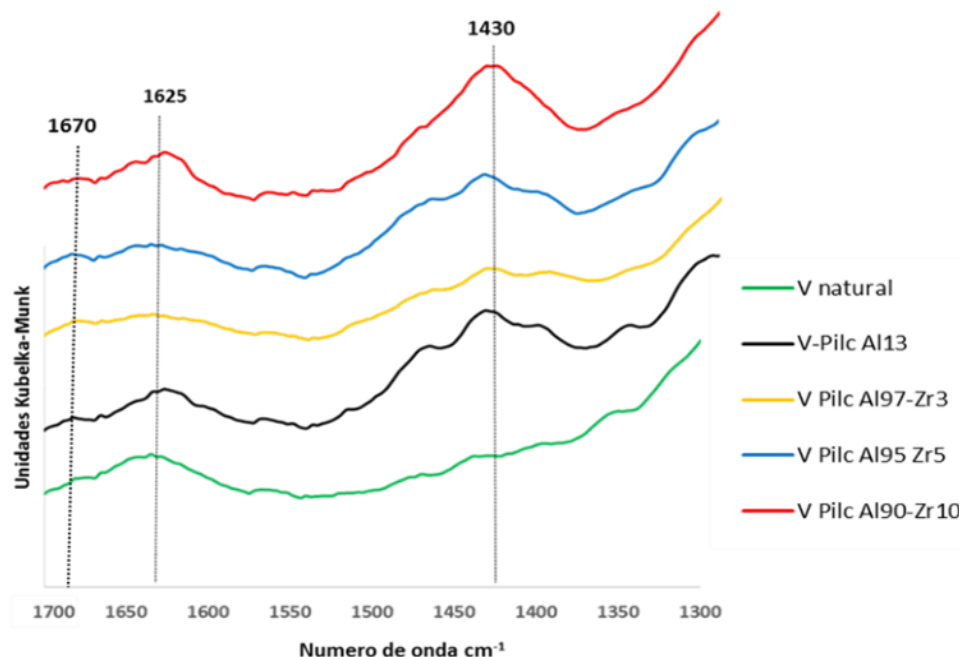
Las otras dos bandas pequeñas en 3156 y 3047  $\text{cm}^{-1}$ , se originan en una zona donde la formación de pilares en esmectitas tetraédricamente cargadas es responsable de su aparición.

Los espectros de la vermiculita modificada después de la adsorción de  $\text{NH}_3$  revelan contribuciones originadas por la interacción de amoníaco con centros de coordinación Lewis y con sitios ácidos protónicos localizados en  $1625\text{cm}^{-1}$  y  $1430\text{cm}^{-1}$  respectivamente (figura 3-34). La interacción de amoníaco y los sitios ácidos tipo Brönsted, ocasiona la formación y estabilización de iones  $\text{NH}_4^+$ . La estabilización de estos iones tiene lugar debido a su coordinación a la red oxigenada de la arcilla, por lo cual los modos de vibración del ión amonio darán como resultado dos o tres bandas entre  $1350$  y  $1550\text{cm}^{-1}$ , dependiendo de la homogeneidad y accesibilidad de la red oxigenada. En las vermiculitas pilarizadas, dicha absorción se manifiesta en señales asimétricas en las cuales varias contribuciones son

evidentes, indicando la heterogeneidad en el ambiente de los sitios protónicos localizados en las arcillas.

Por otro lado, las bandas ubicadas en la región de  $1625\text{ cm}^{-1}$  pueden estar asociadas a flexiones de tipo asimétrico de  $\text{NH}_3$  absorbido sobre sitios ácidos Lewis. En las vermiculitas pilarizadas esta señal es claramente definida; sin embargo se encuentra acompañada por una señal adicional alrededor de  $1670\text{ cm}^{-1}$ . Es importante resaltar el efecto del agente pilarizante de Al-Zr ya que este puede originar nuevos sitios ácidos tipo Brönsted ó Lewis. Estos últimos igualmente pueden estar localizados en diversos ambientes ya que los óxidos metálicos pueden encontrarse formando parte de los pilares ó pueden localizarse sobre la superficie de la arcilla en forma de clusters y generar la asimetría en la vibración de la región comprendida entre  $1620$  y  $1680\text{ cm}^{-1}$ <sup>22</sup>.

Las cantidades relativas de los sitios ácidos Brönsted y Lewis se registran en la Tabla 16 y su comportamiento en función de la temperatura se ilustra en la figura 3-35.



**Fig. 3-34.** DRIFT-  $\text{NH}_3$  de la vermiculita modificada.

Como se observa el proceso de modificación por pilarización incrementa de manera considerable la acidez de la arcilla de partida. Al igual que en el caso de la bentonita, cuando se modifica con el sistema mixto Al-Zr el incremento de la acidez es mucho más importante, alcanzando sólidos mucho más ácidos que cuando se modifica una bentonita con el mismo sistema.

Tabla 16: determinación por DRIFT-NH<sub>3</sub> de la acidez de vermiculitas modificadas

SÓLIDO	Acidez Brönsted (u.a)	Acidez Lewis (u.a)	Acidez Total (u.a)
V natural	23	22	45
V Pilc Al <sub>13</sub>	80	94	174
V Pilc Al <sub>97</sub> Zr <sub>3</sub>	100	73	173
V Pilc Al <sub>95</sub> Zr <sub>5</sub>	123	106	229
V Pilc Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	173	138	311

De la figura 35 es posible concluir que el sólido con mayor contenido de Zr presenta mayor fuerza tanto de los sitios ácidos Lewis como Brönsted con respecto a los demás materiales modificados. Sin embargo, es importante subrayar que todas las vermiculitas pilarizadas mantienen incluso después de tratamientos a 400°C, sitios ácidos Brönsted y sitios ácidos Lewis, mostrando que la fuerza ácida de estos catalizadores es muy importante.

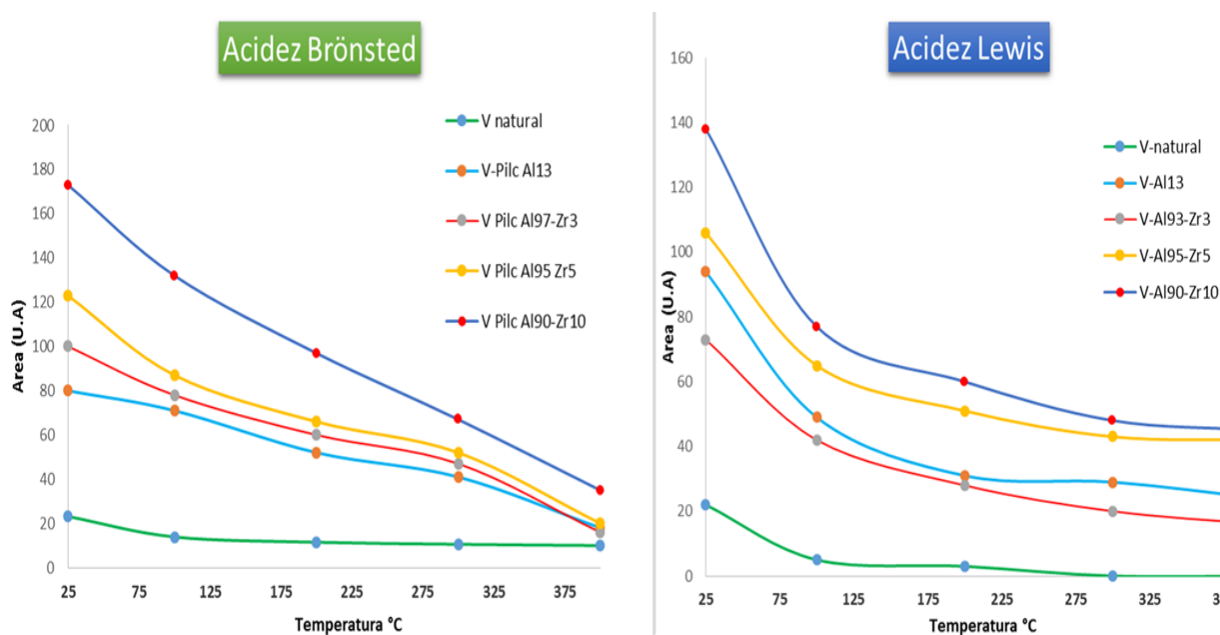


Fig.3-35. Sitios ácidos Brönsted y Lewis en función de la temperatura para vermiculitas modificadas

## Conclusiones

El sulfato de Al<sub>13</sub> cristaliza en una estructura cristalina cúbica, mientras que los polímeros mixtos de Al-Zr lo hacen en una estructura monoclinica.

El empleo de los polímeros sólidos sintetizados permite la modificación exitosa vía pilarización de bentonita en medio concentrado.

Las características propias de la vermiculita (elevada carga interlaminar, a pesar de la disminución de carga alcanzada) No permiten su pilarización en medio concentrado sino en solución.

La DRX, CIC y las propiedades texturales confirman el éxito de la pilarización de bentonitas en medio concentrado y de vermiculita en solución diluida.

La pilarización con Al en medio concentrado y empleando ultrasonido conduce a sólidos igualmente modificados pero en menores tiempos de síntesis y con propiedades estructurales y texturales mejoradas.

La pilarización tanto de bentonitas como de vermiculitas logra catalizadores con mayores propiedades ácidas, incremento de la acidez Brønsted y fuerza ácida considerable que se mantiene en algunos casos, después de 300-400°C

La adición creciente de Zr al polímero de Al aumenta la acidez del sólido final modificado con dicho polímero.

Las vermiculitas pilarizadas revelan mayor acidez que las bentonitas modificadas con las mismas especies y en la misma relación. Este resultado está obviamente asociado a la naturaleza del mineral de partida.

La modificación con pilares mixtos Al-Zr genera sitios ácidos Brønsted más estables al tratamiento térmico que cuando se modifica la arcilla con el pilar simple de Al.

La pilarización con Al-Zr genera en los dos tipos de arcilla, sólidos con mayor contenido ácido total y presenta la mayor estabilidad de los sitios ácidos a mayores temperaturas.

## Bibliografía

1. Johansson, G., Lundgren, G., Sillén L.G. & Soderquist R. On the crystal structure of a basic aluminium sulfate and corresponding selenate. *Acta Chem Scand*, **14**,769–771 (1960).
2. Allouche L., Huguenard C. & Taulelle F. 3QMAS of three aluminum polycations: space group consistency between NMR and XRD. *J. Phys. Chem. Solids*. **62**,1525–1531, (2001).
3. Baoyou S., Guohong L., Dongsheng W. & Hongxiao T. Separation of Al<sub>13</sub> from polyaluminium chloride by sulfate precipitation and nitrate methatesis. *Separation and Purification Technology*. **54**,88–95 (2007).
4. Aouad A., Pineau A., Tchoubar D. & Bergaya F. Al pillared montmorillonite obtained in concentrated media. Effect of the anions (nitrate, sulfate and chloride) associated with the Al species. *Clay Clay Miner*. **54**, 626–637 (2006).
5. Sanabria N., Olaya A., Centeno M. A., Odriozola J. A., Molina R. & Moreno S. Síntesis de arcillas pilarizadas con el sistema mixto Al-Fe y Al-Ce-Fe en estado sólido. *Memorias de la Reunión de la Sociedad Española de Catálisis SECAT'07*. Bilbao, España.305–306 (2007).
6. Johansson G., Lundgren G., Sillén L.G. & Soderquist R. On the crystal structure of a basic aluminium sulfate and corresponding selenate. *Acta*. **14**,769–771 (1960).

7. Klopogge J., Geus J., Jansen J. & Seykens D. Thermal stability of basic aluminium sulfate. *Thermochimica Acta.* (1992).
8. Aouad A., Pineau A., Tchoubar D. & Bergaya F. Al pillared montmorillonite obtained in concentrated medium. Effect of the anions (nitrate, sulfate and chloride) associated with the Al species. *Clay Clay Miner.* **54**, 626–637 (2006)
9. Furrer, G., Ludwig C. & Schindler P. W. On the chemistry of the Keggin Al<sub>13</sub> polymer: I. acid-base properties. *J. Colloid Interface. Sci.* **149**,56–67 (1992).
10. Parker W., Millini R., & Kiricsi I. Metal substitution in keggin-type tridecameric aluminium-oxo-hidroxy-clusters. *Inorg. Chem.* **36**, 571–575 (1997).
11. Cano Corona, O. & Pastrana de Rivera. L. El método de intensidad absoluta por fluorescencia de rayos X para el análisis cuantitativo de elementos pesados. *Rev. Mex. de Física.* **11**, 79-128 (1962).
12. Murcia Mascarós, S. Capítulo 10. Difracción de rayos X, in Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid. 395-438 (2002).
13. Wong-Ng, W., McMurdie, H.F., Hubbard, C.R. & Mighell, A.D. *JCPDS-ICDD research Associateship -cooperative program with NBS/NIST.* *J. of Research of the National Institute of Standards and Technology.* **106**, 1013-1028 (2001).
14. Wulfsberg G. *Inorganic Chemistry.* USA. 55-65, (2000).
15. Jolivet J., Henry M. & Livage J. De la solution à l'oxyde. *Interdéditions.* Paris. 97-102, (1994)
16. Olaya, A., Moreno, S. & Molina, R. Synthesis of pillared clays with aluminum by means of concentrated suspensions and microwave radiation. *Catalysis Communications.*10, 697-701 (2009).
17. Sanabria, N., Álvarez, A., Molina, R. & Moreno, S. Synthesis of pillared bentonite starting from the Al-Fe polymeric precursor in solid state, and its catalytic evaluation in the phenol oxidation reaction. *Catal. Today.* **133-135**, 530-533 (2008).
18. Acemana, S., Lahav, N. & Yariv, S. A thermo-XRD study of Al-pillared smectites differing in source of charge, obtained in dialyzed, non-dialyzed and washed systems. *Appl. Clay. Sci.* **17**, 99-126 (2000)
19. Bowker, Michael. "The Basis and Application of Heterogeneous Catalysis". Oxford Science Publications. New York. (1998).
20. Pinzón, J.A. & Requena, J. Characterization and rheological study of a Colombian bentonite. *J. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.* **35**, 337-343 (1996).
21. Brown, G. "The X-Ray Identification and Cristal Structures of Clay Minerals". Mineralogical society. **7**, Chapter IV. London (1961).
22. Carriazo, J., Guélou, E., Barrault, J., Tatibouët, J.M., Molina, R. & Moreno, S. Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity. *Catalysis Today*, **107-108**, 126-132 (2005).
23. Barrault, J., Bouchoule, C., Echachoui, K., Frini-Srasra, N., Trabelsi, M. & Bergaya, F. Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed (Al-Cu)-pillared clays. *Appl.Catal.***15**, 269-274 (1998).
24. Bovey, J. & Jones, W. Characterisation of al-pillared acid activated clay catalysts. *J. Mater. Chem.***5**, 2027. 1995.
25. Michot, L.J., Tracas, D., Lartiges B.S., Lhote F. & Pons C. Partial Pillaring of Vermiculite by Aluminium Polycations. *Clay. Miner.* **29**,133-136 (1994).
26. Cristiano, D. V, Campos, A. M. & Molina, R. Charge reduction in a vermiculite by acid and hydrothermal methods: A comparative study. *J. Phys. Chem.* **109**, 19026–19033 (2005).
27. Molina, M. F. Síntesis y caracterización de esmectitas pilarizadas con aluminio y su evaluación catalítica en la hidroconversión de heptano. Trabajo de grado. Dep. de química. Univ. Nac. de Colomb. Bogotá (2000).

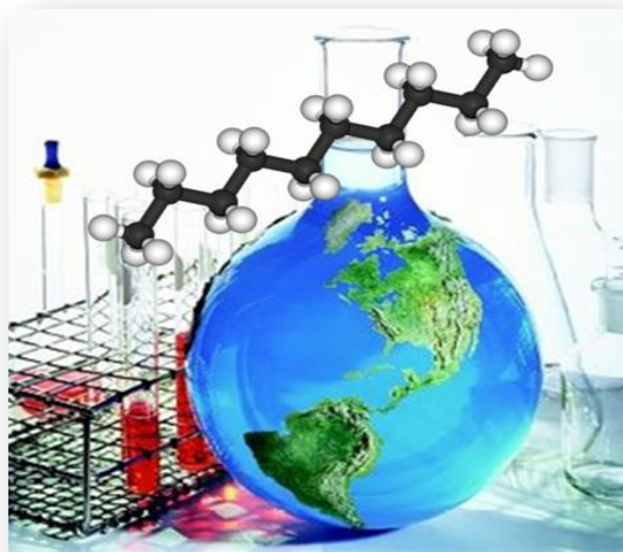
28. Galeano, A. Caracterización y modificación de mica colombiana y su evaluación catalítica en reacciones de catálisis ácida. Trabajo de grado. Dep. de química. Univ. Nac. de Colomb. Bogotá (2000).
29. Caicedo, P. Modificación de bentonita colombiana con pilares mixtos de aluminio cobre y su empleo en la oxidación de fenol en medio acuoso diluido. Trabajo de grado. Dep. de química. Univ. Nac. de Colomb. Bogotá (2000).
30. Moreno, S., Kou, R. S., Molina, R. & Poncelet, G. Al, Al-Zr, and Zr-Pillared Montmorillonites and Saponites: Preparation, Characterization, and Catalytic Activity in Heptane Hydroconversion. *J. Catal.* **182**, 174–185 (1999).
31. Moreno S., Gutierrez E., Alvarez A., Papayannakos N. & poncelet G. Al-pillared clays: from lab syntheses to pilot scale production characterisation and catalytic properties. *Appl. Catal.* **165**, 103-114 (1997).
32. Moreno S., Sun Kou R. & Poncelet G. Influence of Preparation Variables on the Structural, Textural, and Catalytic Properties of Al-Pillared Smectites. *J. Phys. Chem. B.* **101**, 1569-1578 (1997).
33. Del Rey Perez F. & Poncelet G. Microporous 18 Å Al-pillared vermiculites: preparation and characterization. *Micropor. Mesopor. Materials.* **37**, 313-327 (2000).
34. Brunauer, S., Emmett, P.H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-319 (1938).
35. Gregg, S.J. & Sing, K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press. London. (1982).
36. Yates, M. Área superficial, textura y distribución porosa, in Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Consejo Superior de Investigaciones Científicas - CSIC: Madrid. 221-247 (2002).
37. Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.S. & Teller, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1723–1732 (1940).
38. Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A. Rouquerol, J. & Siemieniowska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* **57**, 603-619 (1985).
39. Gregg, S.J. & Sing, K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. Academic Press. London. (1982).
40. Brunauer, S., Emmett, P.H. & Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layer. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309-319 (1938).
41. Remy, M.J., Vieira Coelho, A.C. & Poncelet, G. Surface area and microporosity of 1.8 nm pillared clays from the nitrogen adsorption isotherm. *Micropor. Mater.* **7**, 287-297. (1996).
42. Sun Chenhang & Berg John C. A review of the techniques for solid surface acid-base characterization. *Adv. in Coll. and Interf. Sci.* **105**, 151-162 (2003).
43. Solomon, D. H. & Rosser, M. J. Reactions catalyzed by minerals. Part I. Polymerization of styrene *J. Appl. Polym. Sci.* **9**, 1261-1271 (1965).
44. F. Kooli, T. Sasaki, M. Watanabe, C. Martin & V. Rives, "Microporosity and Acidity Properties of Alumina Pillared Titanates," *Langmuir.* **15**, 1090–1095 (1999).
45. Tichit, D. & Figueras F. Pillared Layer Structures: Current Trends and Applications. Elsevier. **1**, 149-167 (1990).
46. Schutz A., Stone W.E.E., Poncelet G. & Fripiat, J. Preparation and characterization of bidimensional zeolitic structures obtained from synthetic beidellite and hydroxy-aluminum solutions. *J. Clays Clay Miner.* **35**, 251-261 (1987).
47. Tennakoon, D. T. B., Jones, W. & Thomas, J.M. Structural aspects of metal-oxide-pillared sheet silicates. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **82**, 3081-3095 (1986).
48. Katada N., Hirofumi I., Jong-Ho K, & Miki N. *J. Phys. Chem.* **101**, 5969 (1997).
49. Mokaya R. & Jones W. pillared acid-activated clay catalysts. *J. Catal.* **153**, 929-930 (1994).

50. Mokaya R. & Jones W. J. pillared clays and pillared acid-activated clay: a comparative study of physical, acidic and catalytic properties. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **153**, 76-85 (1995).
51. Webster C., Drago J., Zeiner M. J. *Am. Chem. Soc.* **120**, 5509 (1998).
52. Johnson J.W., Brody J.F., Soled S.L., Gates W.E., Robbins J.L. & Marucchi-Soos E. J. Controlling the chemistry of the micropore volume in pillared clays and micas *Molec.Catal. Chem.***107**, 67-73 (1996).
53. Del Castillo H.L., Gil A. & Grange P. Influence of the nature of titanium alkoxide and of the acid of hydrolysis in the preparation of titanium-pillared montmorillonites *J. Phys. Chem.* **58**, 1053-1062 (1997).
54. Shimizu K., Nakamuro Y., Yamanaka R., Hatamachi T. & Kodama T. *Microp. and Mesop. Mater.* **95**, 135–140 (2006).
55. Farfan-Torres, E. M. Pillared clays: preparation and characterization of zirconium pillared montmorillonite. *Catal. Today.* **15**, 515-526 (1992).
56. Ravichandran, J., Lakshmanan C. & Sivasankar, B. Acid activated montmorillonite and vermiculite clays as dehydration and cracking catalysts *React. Kinet. Catal.* **59**, 301-308 (1996).
57. Bagnasco G. J. *Catal. Improving the Selectivity of NH<sub>3</sub>-TPD Measurements.***159**, 249-252 (1996).
58. Craciun, R., Miller, D. J., Dulamita, N. & Jackson, J. E. Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) Applied in Heterogeneous Catalysis Studies. *Progress in Catalysis (Bucharest, Romania).* **5**, 55-76 (1996).
59. Lercher, J. A., Gründling, C. & Eder-Mirth, G. Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catal. Today.* **27**, 353–376 (1996).
60. Smirniotis, P. G. & Zhang, W. Effect of the Si/Al ratio and of the zeolite structure on the performance of dealuminated zeolites for the reforming of hydrocarbon mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 3055–3066 (1996).
61. Madejová, J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vib. Spectrosc.* **31**, 1–10 (2003).
62. Sposito, G. & Prost, R. Structure of water adsorbed on smectites. *Chem. Rev.* **82**, 553–573 (1982).
63. Karakassides, M. A., Gournis, D. & Petridis, D. An infrared reflectance study of Si-O vibrations in thermally treated alkalisaturated montmorillonites. *Clay Miner.***34**, 429–438 (1999).
64. Okada, K., Arimitsu, N., Kameshima, Y., Nakajima, A. & MacKenzie, K. J. D. Solid acidity of 2: 1 type clay minerals activated by selective leaching. *Appl. Clay Sci.* **31**, 185–193 (2006)
65. Busca, G., Trombetta, M., Lenard, M., Storaro, L., Ganzerla, R. & Piovesan, L. E. Solid acid catalysts from clays Evaluation of surface acidity of mono- and bi-pillared smectites by FT-IR spectroscopy measurements, NH<sub>3</sub>-TPD and catalytic tests. *Appl. Catal.* **193**, 55-69 (2000).
66. Farmer, *The Infrared spectra of minerals* V. C. Mineralogical Soc. **9**, 331 London (1974).
67. Moore, D.M., & Reynolds, R.C. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals.* Oxford University Press. New York. (1997).
68. Acemana, S., Lahav, N. & Yariv, S. Thermo-FTIR-spectroscopy analysis of Al-pillared smectites differing insource of charge in KBr disks. *Thermochimica Acta.* **340**,349-366 (1999).
69. Knozinger, H. *Elementary Reaction Steps in Heterogeneous Catalysis.* Joyner and Santen. Kluwer Academic publishers. USA. (1993).
70. Brown D.R. & Rhodes C.N. A new technique for measuring surface acidity by ammonia adsorption. *Termochimica Acta.* **294**, 33-37 (1997).

## Capítulo 4

---

### 4. Actividad catalítica: Hidroconversión de decano sobre arcillas modificadas con Al y Al-Zr



El potencial catalítico de las arcillas modificadas con precursores mixtos de Al y Al-Zr, ha sido evaluado en la hidroconversión de decano con el fin de estudiar la naturaleza ácida de los materiales, donde la selectividad es un indicativo de la acidez y la porosidad de los catalizadores. La actividad catalítica de los sólidos evaluados permitió comprobar una superioridad respecto al material de partida tanto para la bentonita como para la vermiculita, después de ser modificados. El efecto del precursor mixto Al-Zr como especie pilarizante se manifestó en la distribución de los productos de reacción de decano y en la selectividad a productos de isomerización y mayoritariamente a craqueo. La comparación de estos resultados obtenidos frente a los reportados en literatura para mantenerlos semejantes indican que las propiedades catalíticas de los sólidos modificados en el presente trabajo registran una actividad catalítica superior a la de otros sólidos ácidos.

## 4.1. Introducción

Los aspectos fundamentales más importantes en el desarrollo de esta investigación son el desarrollo, mejora y continuidad del conocimiento científico para la modificación de arcillas colombianas, usadas como catalizadores en procesos que sean más limpios y amables con el medio ambiente. La calidad de las gasolinas es un problema mundial que ha sido abordado en busca de posibles alternativas en pro de su mejoramiento. La búsqueda de nuevos materiales se desarrolla con el fin de suministrar alternativas ecológicas limpias, que favorezcan la disminución de costos y mejore los procesos industriales. El perfeccionamiento de catalizadores sólidos con propiedades ácidas dentro del campo de la catálisis ambiental, ha generado un gran impacto económico, ecológico y ha mejorado los catalizadores en cuanto a su selectividad, actividad y estabilidad. Dentro de estos sólidos ácidos desarrollados, se encuentran las arcillas pilarizadas en donde, la pilarización de arcillas se realiza entre otras, con el fin de generar materiales altamente porosos, con una elevada estabilidad hidrotérmica y con propiedades catalíticas particulares<sup>1</sup>. Estos procesos y la selección de las moléculas modificantes permiten generar modulaciones en los sitios activos que favorecen algunas reacciones de interés industrial y ambiental.

A partir de las caracterizaciones fisicoquímicas de los sólidos modificados se pudo establecer un cambio en la estructura de los catalizadores respecto a las arcillas naturales, siendo necesario complementar su evaluación mediante el estudio del comportamiento catalítico en la reacción de hidroconversión de n-decano la cual requiere la presencia de un catalizador bifuncional el cual consiste básicamente de un metal altamente disperso soportado en un sólido ácido. El balance de los dos sitios: sitios de hidrogenación–deshidrogenación (fase metálica) y sitios ácidos ( $H^+$  en el soporte), junto con las características texturales determinan la actividad, estabilidad y selectividad del catalizador<sup>2</sup>. La reactividad de los n-alcanos incrementa con el largo de la cadena, mientras que la selectividad a isómeros decrece con la misma<sup>3</sup>. La actividad, la estabilidad y la selectividad en general, dependen fuertemente del balance de las funciones ácido–metálica.

La caracterización directa de la superficie ácida de los catalizadores sólidos mediante esta reacción aporta información concerniente a varios aspectos fundamentales como: (a) naturaleza de los sitios activos presentes (b) concentración de estos sitios y (c) arquitectura porosa. De esta manera, la hidroconversión n-decano provee las herramientas necesarias para llevar a cabo una evaluación de estas propiedades en el catalizador ácido.

Como se ilustró en el capítulo I, el esquema de reacción bifuncional clásico descrito por Weiz y Garwood<sup>4,5</sup> permite explicar el patrón de isomerización y craqueo de n-alcanos sobre catalizadores ácidos bifuncionales donde el hidrocraqueo y la isomerización son reacciones consecutivas. El paso determinante en el mecanismo de reacción es el tiempo de vida media de los carbocationes por lo cual la selectividad estará establecida por el tiempo de residencia de estas especies. Esta característica del catalizador será gobernada principalmente por el carácter ácido de sus sitios Brønsted, debido a que la fuerza ácida del sólido determina el grado de estabilidad de los iones, su tiempo de residencia sobre la superficie y el tipo de reacción que experimentarán<sup>6</sup>. Una vida larga favorece el craqueo el

cual se da por rompimiento de las moléculas en otras de menor número de carbonos. La hidroconversión de alcanos ha sido estudiada y desarrollada en algunos casos con el fin de emplear las fracciones más pesadas de la destilación del petróleo y en la obtención de moléculas más pequeñas aplicadas como combustibles o precursores de su síntesis.

En el mecanismo bifuncional las acciones de las funciones ácidas y metálicas están perfectamente diferenciadas. La hidrogenación-deshidrogenación se efectúa sobre sitios metálicos y por ello, la presencia de  $H_2$  es necesaria para la obtención de un máximo de actividad y una buena estabilidad de la función metálica <sup>7,8</sup>. En estos sitios se activan homolíticamente los enlaces C-H a fin de deshidrogenar los alcanos e hidrogenar los alquenos y otros compuestos insaturados presentes en los productos. Los elementos químicos que sirven de base para elaborar especies activas de hidrogenación pertenecen al grupo de metales de transición con orbitales *d* o *f* incompletos. Estos componentes pueden actuar en estado metálico donde se utilizan metales del grupo 10 (Pt, Pd, Ni) o bien mezclas de óxidos o sulfuros de los elementos del grupo 6 (Mo, W) con los del grupo 8, 9 ó 10 (Fe, Co, Ni), actuando estos últimos como promotores. Los elementos del grupo 6 son más resistentes al envenenamiento por compuestos sulfurados y oxigenados pero bastante menos activos, por lo que no son habitualmente empleados. Los elementos más utilizados son el Pt, Pd y Ni en estado metálico <sup>9</sup>.

En este trabajo el metal se incorporó a la arcilla modificada, que sirve de soporte y aporta a la función ácida, a través de impregnación. Es necesario señalar que la técnica de incorporación del metal y el precursor utilizado influyen decisivamente en la actividad y selectividad del catalizador final debido a que para un mismo metal e iguales contenidos del mismo, la técnica y el precursor utilizado determinan en gran medida la dispersión del metal obtenido sobre el soporte, lo que condiciona fuertemente el comportamiento del catalizador <sup>10</sup>.

En un mecanismo bifuncional como ya se explicó en el capítulo I se produce la formación de un alqueno ( $n-C_nH_{2n}$ ) por deshidrogenación del alcano ( $n-C_nH_{2n+2}$ ) sobre un centro metálico. El alqueno formado es protonado en un centro ácido formando un ion carbenio ( $n-C_nH_{+2n+1}$ ) que sufrirá reacciones de isomerización de esqueleto ( $i-C_nH_{+2n+1}$ ) o de ruptura mediante  $\beta$ -escisión. La hidrogenación de los alquenos resultantes ( $i-C_nH_{2n}$ ) en los centros metálicos conduce finalmente a los diferentes productos de reacción ( $i-C_nH_{2n+2}$ ).

El craqueo, por su parte, puede seguir los mecanismos vía  $\beta$ -escisión A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> y C que se indican en la figura 4-36. El número mínimo de átomos de carbono del carbocatión para sufrir estos tipos de  $\beta$ -escisión es de 8 (A), 7 (B<sub>1</sub> y B<sub>2</sub>) y 6 (C). Estas reacciones implican la migración de dos electrones del enlace C-C en la posición  $\beta$  del átomo de carbono con carga positiva, al enlace C-C en la posición  $\alpha$ .

Después de la ruptura el enlace C-C en la posición  $\alpha$  se transforma en insaturado, mientras que el átomo de carbono inicialmente en posición  $\beta$  termina como deficiente en electrones de un ion alquilcarbenio más pequeño. La distinción entre los mecanismos está basada en la posición de las cadenas laterales con respecto al átomo cargado.

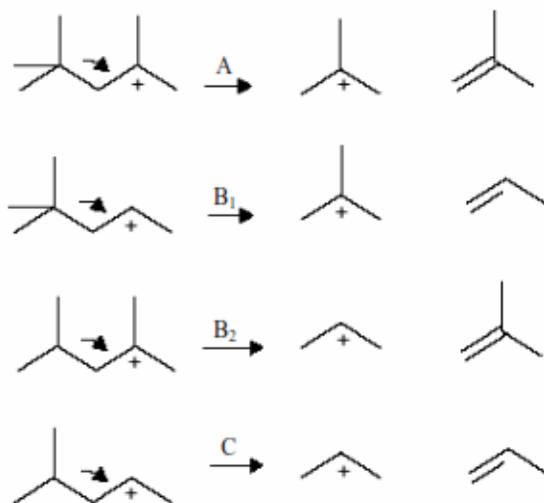


Fig. 4-36. Mecanismos de  $\beta$ -escisión

## 4.2. Parte experimental

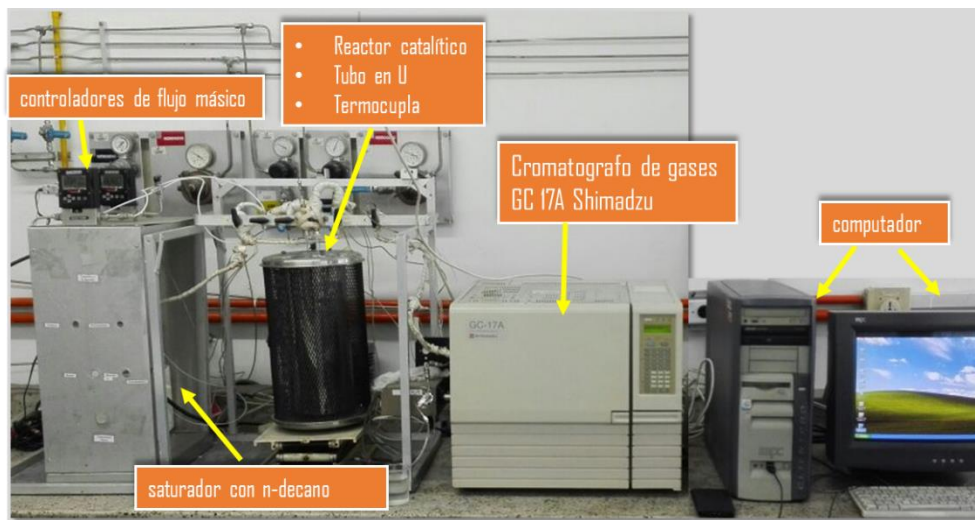
### 4.2.1. Preparación de catalizadores bifuncionales

Dadas las características ácidas de las arcillas pilarizadas se realizó la impregnación de Ni siguiendo el proceso de la impregnación húmeda para lo cual los sólidos fueron tratados con una solución de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  al 5% en peso de Ni que posteriormente se pone en contacto con la arcilla a temperatura ambiente y se deja agitar durante 2 horas, luego es secado a  $60^\circ\text{C}$  hasta evaporación. Los catalizadores obtenidos fueron calcinados a  $400^\circ\text{C}$  por 2 horas ( $2^\circ\text{C min}$ ). Posteriormente la muestra es tamizada a  $100\mu\text{m}$ .

### 4.2.2. Montaje de reacción:

Los ensayos catalíticos de los sólidos bifuncionales se realizan en un sistema que opera en un reactor de lecho fijo a presión atmosférica utilizando un montaje similar al empleado para determinar de la conversión del heptano el cual ya ha sido reportado en trabajos del grupo ESCA <sup>11, 12, 13</sup>.

El análisis de los productos se lleva a cabo en línea con un cromatografo de gases marca GC 17A Shimadzu. El montaje empleado para el estudio de esta reacción consta de dos partes fundamentales: un sistema de reacción y un sistema de detección- cuantificación de los productos generados (figura 4-37).



**Fig.4-37.** Montaje para la hidroconversión de n-decano.

El sistema de reacción posee dos partes: un saturador y el reactor catalítico. Los gases se alimentan al equipo mediante controladores de flujo másico independientes (SIERRA INSTRUMENTS. SERIES 100 SMART TRAK 2 MODEL: C100L). Como fuente de oxígeno se emplea aire seco (mezcla compuesta por 80% N<sub>2</sub> y 20%O<sub>2</sub> con una pureza de 99.99%) y como gas de arrastre se emplea H<sub>2</sub> (99.996% de pureza). El saturador con decano se encuentra a 80°C controlado por un baño termostataado. El control de la temperatura de reacción se llevó a cabo con un controlador y la termocupla que se sitúa en el interior del reactor cerca al lecho catalítico. El tubo en U se empacó con SiC (Dp=1.68 mm) sobre el cual se mezclan 0.3 g de catalizador. El WHSV fue de 1.16 g C10/g catalizador. h.

Después de la reacción la mezcla resultante sale del reactor y se transporta hacia el cromatógrafo de gases a través de tuberías de acero que se mantienen entre 120°C y 140°C empleando cintas de calentamiento (McMASTER-CARR). Todo el montaje está cubierto con las cintas de calentamiento tanto a la entrada como a la salida del reactor, las cuales son controladas por tres reóstatos con el fin de evitar la formación de puntos fríos a lo largo del sistema. Los productos de reacción se analizaron en línea por cromatografía de gases empleando un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-17, provisto de una columna ZB-1 (60m x 0.53mm x 0.32 μm) y un detector FID.

### 4.2.3. Protocolo para efectuar el test catalítico

Los ensayos catalíticos para la hidroconversión de decano contemplan fundamentalmente 3 etapas. La primera de ellas es la activación del catalizador, la segunda es la denominada “estabilización del sistema” (toma de blancos), y la tercera es el ensayo catalítico como tal.

#### 4.2.3.1. Activación del catalizador

El reactor se carga con 30 mg de catalizador y después de ajustar las piezas metálicas se permite el paso de un flujo de aire seco por 2h a 400°C y se verifica la ausencia de fugas. Posteriormente, se admite un flujo de N<sub>2</sub> durante 15 min para limpiar el circuito. Los catalizadores se activan realizando una reducción con un flujo de H<sub>2</sub> puro (30 mL/min) a

400°C por dos horas. Finalizada la reducción se cierra el flujo de H<sub>2</sub> y se enfría el reactor hasta 150°C.

#### 4.2.3.2. Toma de los blancos

Mientras el catalizador se encuentra en el proceso de reducción, la mezcla de alimentación (decano/H<sub>2</sub>) en estado gaseoso está ingresando al cromatógrafo con el fin de cuantificar la concentración inicial del decano (blanco) y comprobar el buen funcionamiento del sistema de detección, verificando la reproducibilidad de las áreas cromatográficas del decano en la corriente de alimentación.

#### 4.2.3.3. Ensayo catalítico

Después de la activación del catalizador y del registro de áreas cromatográficas constantes del reactivo, se cambia la dirección del flujo de la corriente de alimentación desde el bypass hacia el reactor, con lo cual se tiene el tiempo cero del ensayo. El análisis de los productos de reacción se efectúa aproximadamente cada 40 min, teniendo en cuenta el tiempo de acondicionamiento que requiere el cromatógrafo para empezar nuevamente el programa de temperatura inherente al método de análisis.

#### 4.2.4. Análisis de los datos

El análisis cromatográfico de gases permitió la separación y cuantificación de los diferentes componentes de la mezcla gaseosa del efluente del reactor. Como en cualquier técnica cromatográfica el área bajo la curva de cada pico obtenido se relacionó con la concentración de la especie detectada para obtener la distribución de los productos de reacción y el balance de materia del sistema.

El cálculo de la conversión decano se realizó utilizando la siguiente expresión:

$$\%C = \left( \frac{n_{\text{decano que entran}} - n_{\text{decano que salen}}}{n_{\text{decano que entran}}} \right) * 100$$

Para la selectividad a isómeros y al craqueo se empleó la siguiente expresión:

$$\%X = \left( \frac{n_{\text{producto deseado}}}{n_{\text{totales de todos los productos}}} \right) * 100$$

La actividad de los catalizadores se analiza teniendo en cuenta la conversión total de decano en función de la temperatura en un rango de 150 a 400°C, y la temperatura a la cual el 10 % de la conversión corresponde a isómeros de decano ó T<sub>10ISO</sub>. Dicha temperatura se considera la más apropiada para evaluar la actividad de los sólidos puesto que en dicha zona las reacciones de craqueo son mínimas o inexistentes y no enmascaran el comportamiento consecutivo de la reacción.

Para presentar los resultados catalíticos se hará primero un análisis para cada tipo de arcilla y luego, se comparará el sólido de mejor comportamiento catalítico entre las bentonitas con el de las vermiculitas pilarizadas.

### 4.3. Resultados y análisis

El comportamiento típico de los catalizadores bifuncionales aparece en la figura 4-38, en la cual se observa una reacción consecutiva donde la conversión total es el resultado de la sumatoria de la isomerización y el craqueo. La reproducibilidad de esta técnica se evaluó a partir de los ensayos realizados para cada catalizador donde se estimó que el margen de error es +/- de 3% lo que servirá para evaluar si existen diferencias representativas entre los diferentes materiales testeados.

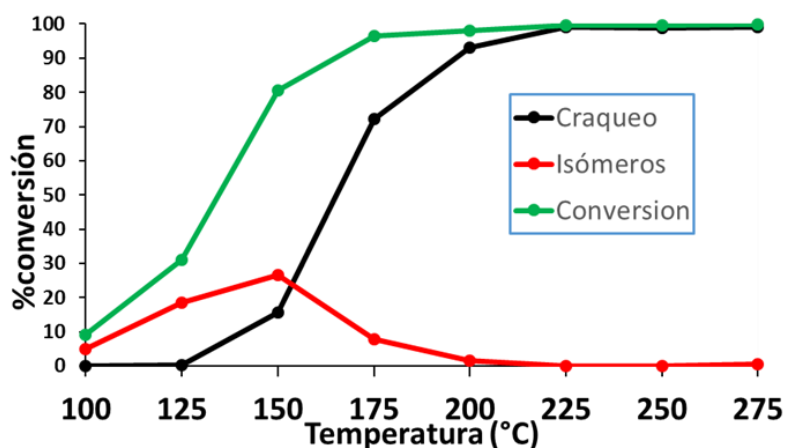
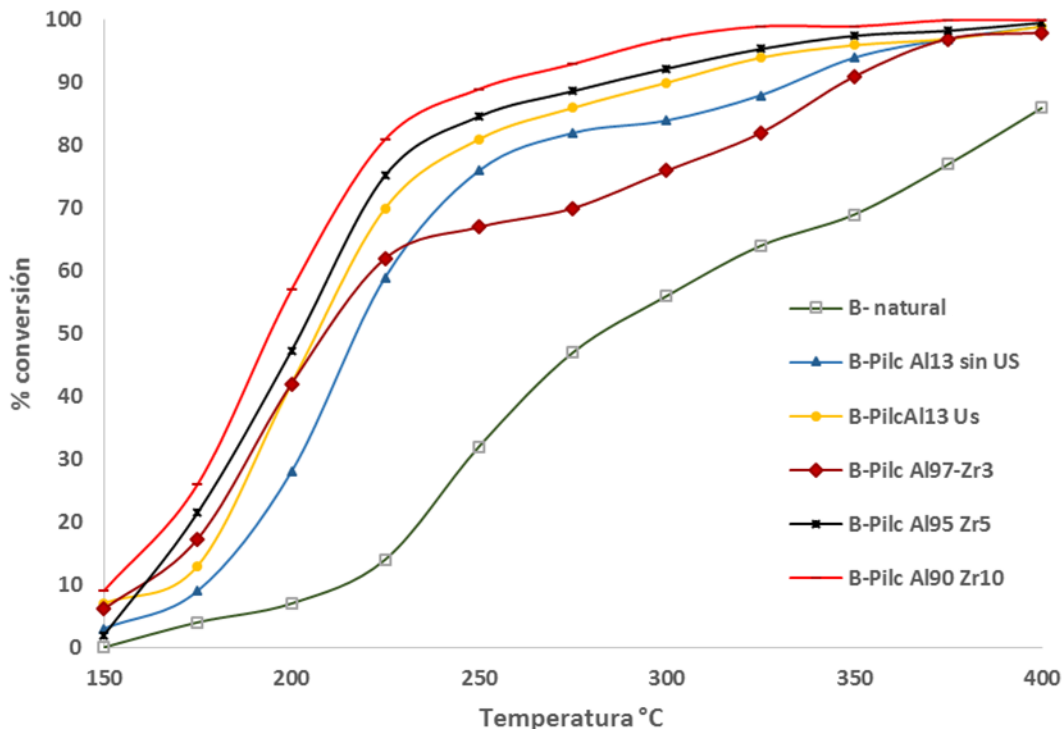


Fig.4-38. Hidroconversión de n-decano

#### 4.3.1. Bentonitas

En la figura 4-39 se observa el comportamiento catalítico en función de la temperatura de reacción para la arcilla de partida, las bentonitas pilarizadas con Al-Zr y la bentonitas pilarizadas con Al con y sin presencia de ultrasonido.

Se puede apreciar una variación importante del comportamiento catalítico entre la bentonita natural y las bentonitas pilarizadas que resultan mucho más activas que el material de partida. Este aumento es mayor en las bentonitas pilarizadas con mayor contenido de zirconio (B-PilcAl<sub>95</sub>Zr<sub>5</sub> y B-Pilc Al<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub>). De otro lado, la arcilla pilarizada en presencia de ultrasonido muestra un aumento significativo en la conversión total, respecto a la misma modificada en medio concentrado pero sin presencia de ultrasonido.



**Fig. 4-39.** Conversión total de decano en función de la temperatura de reacción sobre Ni/bentonitas.

Estos comportamientos confirman los resultados de acidez analizados en el capítulo III en donde se concluyó que existe un incremento de las características ácidas más importantes en los sólidos pilarizados con mayor contenido de Zr que sobre las arcillas pilarizadas con aluminio. Este incremento de acidez genera un aumento de la actividad catalítica en la reacción de hidroconversión de decano.

En cuanto a las arcillas modificadas con Al, el empleo de ultrasonido posiblemente favoreció el acceso a los sitios ácidos del material y mejoró la dispersión del Al en el espacio interlamilar permitiendo alcanzar un máximo de conversión similar a la de los sólidos modificados con especies mixtas.

En la figura 4-40 aparece la selectividad hacia los productos de craqueo en función de la temperatura y en la figura 4-41, la evolución correspondiente a los productos de isomerización. En la tabla 17 se encuentra resumida la información más importante acerca del desempeño catalítico de los sólidos en la reacción de hidroconversión de decano donde se registra: la  $T_{10Iso}$ , temperatura a la cual el catalizador alcanza el 10% de isomerización, y la  $T_{Máx.Iso}$  correspondiente a la temperatura a la cual la isomerización es máxima, y a esa temperatura, la conversión total, el rendimiento a isómeros ( $Y_{ISO}$ ) y a productos de craqueo ( $Y_{CRA}$ ), que son los parámetros que permiten comparar el comportamiento catalítico de los sólidos y evaluar su rendimiento.

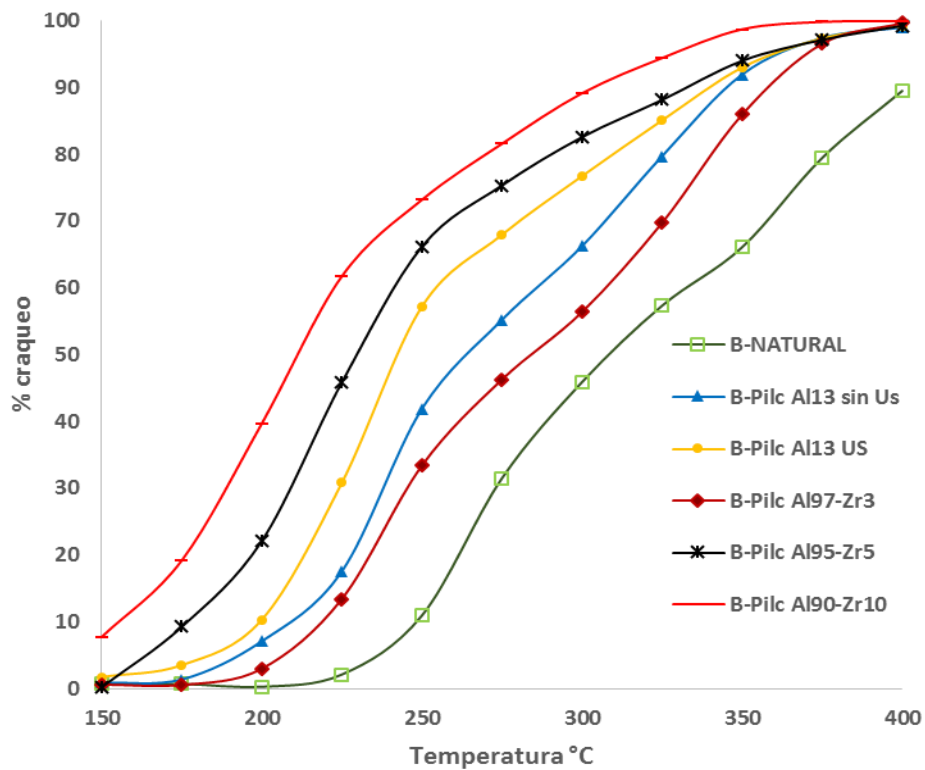


Fig.4-40. Selectividad a productos de craqueo sobre bentonitas modificadas en medio concentrado.

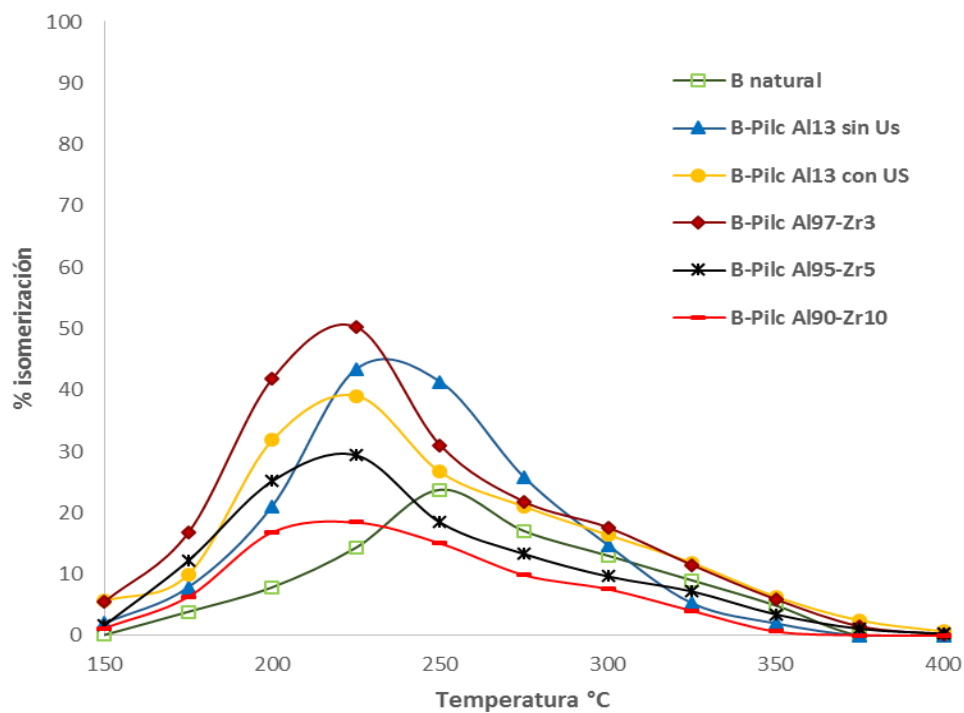


Fig. 4-41. Selectividad a Isómeros en bentonitas modificadas en medio concentrado.

Tabla 17: Parámetros de evaluación de la actividad catalítica en Ni/Bentonitas

SÓLIDO	T <sub>10ISO</sub> (°C)	T <sub>max.iso</sub> (°C)	Conv (%)	Y <sub>ISO</sub> (%)	Y <sub>CRA</sub> (%)
B-natural	220	250	33.2	23.0	10.2
B-Pilc Al <sub>13</sub> (sin US)	180	225	60.9	43.4	17.5
B-Pilc Al <sub>13</sub> US	175	225	69.8	39.8	31.0
B-Pilc Al <sub>97</sub> Zr <sub>3</sub>	169	225	63.6	50.2	13.4
B-Pilc Al <sub>95</sub> Zr <sub>5</sub>	172	225	75.1	29.3	45.8
B-Pilc Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	190	225	81.1	18.4	62.7

Los resultados obtenidos con los materiales pilarizados con Al y Al-Zr revelan un comportamiento típico de reacción consecutiva en donde se forman primero los isómeros del decano y luego se dan los productos de craqueo (figura 4-40 y 4-41). Cuando se adicionan cantidades crecientes de Zr en el pilar, la selectividad hacia los productos de craqueo aumenta lo que se observa por ejemplo en los sólidos B-PilcAl<sub>95</sub>Zr<sub>5</sub> y B-PilcAl<sub>90</sub>Zr<sub>10</sub>. Este comportamiento está asociado al aumento en la acidez y particularmente a la fuerza ácida. En cuanto al sólido B-PilcAl<sub>97</sub>Zr<sub>3</sub> modificado con la menor cantidad de Zr, éste sigue un comportamiento muy similar al de materiales pilarizados sólo con Al es decir su selectividad se va hacia la isomerización.

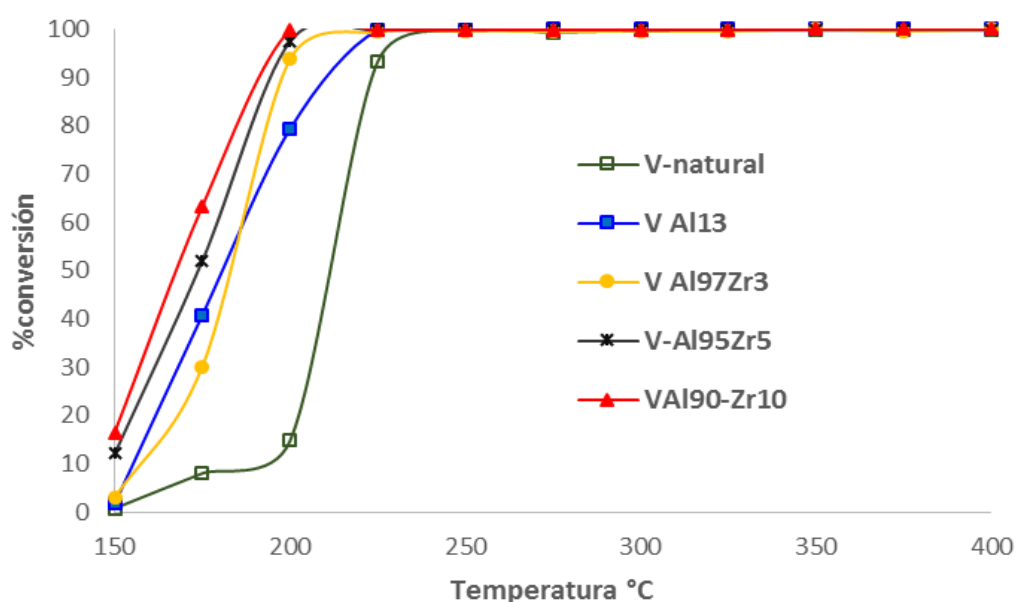
Respecto a la bentonita modificada con aluminio, el sólido que es sintetizado sin ultrasonido (B-PilcAl<sub>13</sub> sin US) presenta mayor selectividad hacia productos de isomerización respecto al sólido donde se aplica ultrasonido en la síntesis (B-PilcAl<sub>13</sub>US), que presenta mayor selectividad hacia productos de craqueo. El cambio en la selectividad está asociado a la dispersión de los pilares alcanzada con el empleo de ultrasonido; probablemente se tiene un mayor acceso a los sitios ácidos presentes lo que incrementa la selectividad hacia productos de craqueo del decano.

En la tabla 17, la T<sub>10ISO</sub> (temperatura a la cual se alcanza el 10% de isomerización) disminuye considerablemente en todos los materiales exitosamente pilarizados en medio concentrado respecto a la arcilla de partida, así como la temperatura de máxima isomerización (T<sub>max-iso</sub>) comprobando nuevamente que la modificación por pilarización en medio concentrado con Al y con pilares mixtos Al-Zr, fue exitosa en la bentonita y generó catalizadores eficientes en la hidroconversión de decano. En cuanto al rendimiento a los productos de isomerización y craqueo, tal como se señaló anteriormente, la adición de cantidades crecientes de Zr al pilar mixto provocan un cambio considerable en la selectividad del material convirtiéndolos en catalizadores mayoritariamente craqueantes, lo que muy probablemente está asociado con el incremento en la acidez Brønsted y con la fuerza ácida del material modificado.

### 4.3.2. Vermiculitas

Es evidente el cambio apreciable de la actividad catalítica de todos los sólidos modificados respecto a la vermiculita natural (figura 4-42).

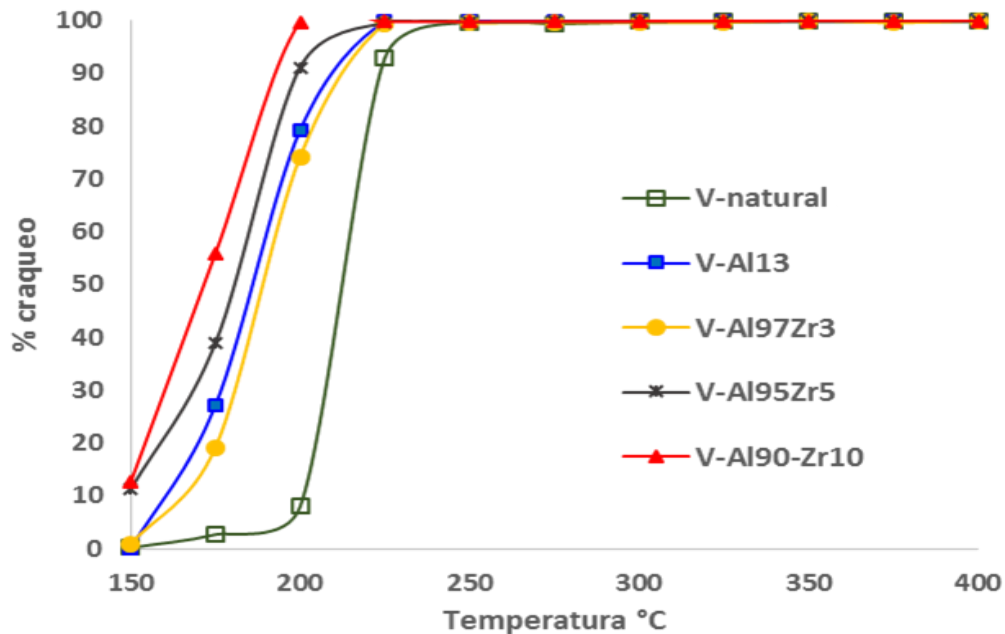
El comportamiento catalítico de las vermiculitas modificadas es comparable y demuestra resultados superiores a diversos catalizadores que han sido reportados, particularmente sólidos obtenidos a partir de arcillas naturales con sustituciones tetraédricas, tales como saponitas (75.4% a 285°C) <sup>14</sup>, montmorillonitas con Al-Zr y Al-Si <sup>15</sup> (71 y 69% a 325°C respectivamente), Pd/montmorillonita sulfatada <sup>16</sup>(61.9% a 330°C), e incluso, materiales muy ácidos y eficientes como SAPO-5 <sup>17</sup> (75.43% a 325°C).



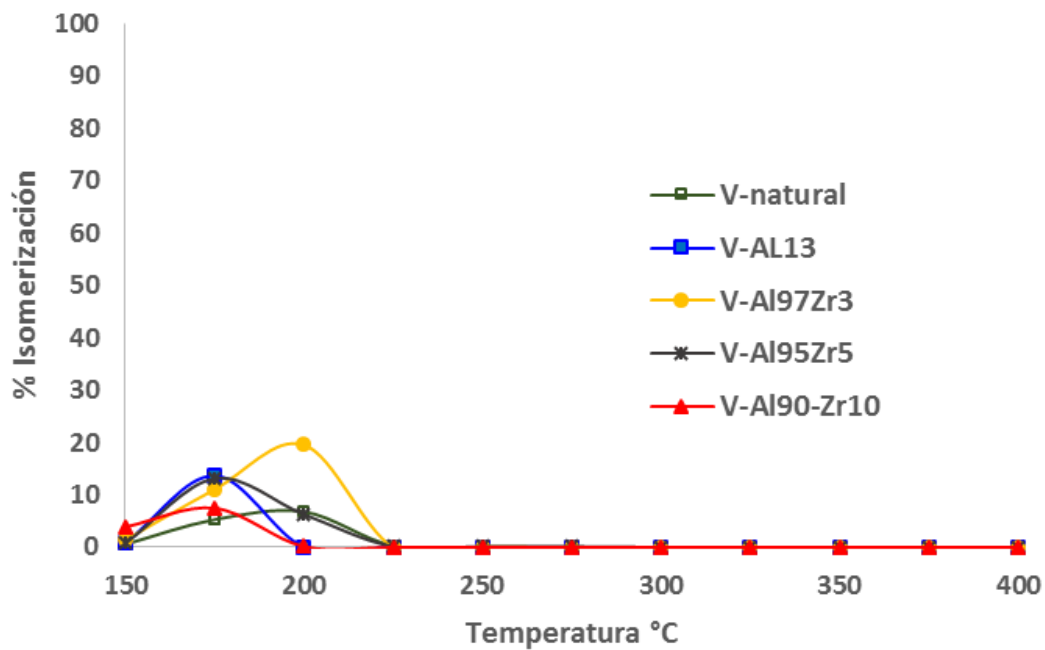
**Fig.4-42.** Conversión de decano en función de la temperatura de reacción sobre Ni/ vermiculitas.

El resultado catalítico sin duda confirma la efectividad de las modificaciones realizadas sobre la arcilla natural las cuales tienen un efecto favorable en el aumento de la conversión de la reacción de hidroconversión de decano.

Las figuras 4-43 y 4-44 presentan la selectividad hacia productos de craqueo y de isomerización sobre las vermiculitas pilarizadas a las diferentes temperaturas de conversión. Globalmente puede observarse la importante selectividad de todos los sólidos hacia productos de craqueo, confirmando el carácter altamente craqueante de los materiales asociado a sus importantes propiedades ácidas.



**Fig.4-43.** Selectividad a craqueo de las vermiculitas modificadas



**Fig.4-44.** Selectividad a Isómeros de las vermiculitas modificadas

En la Tabla 18 se presentan los parámetros característicos para evaluación de la actividad catalítica de vermiculitas modificadas.

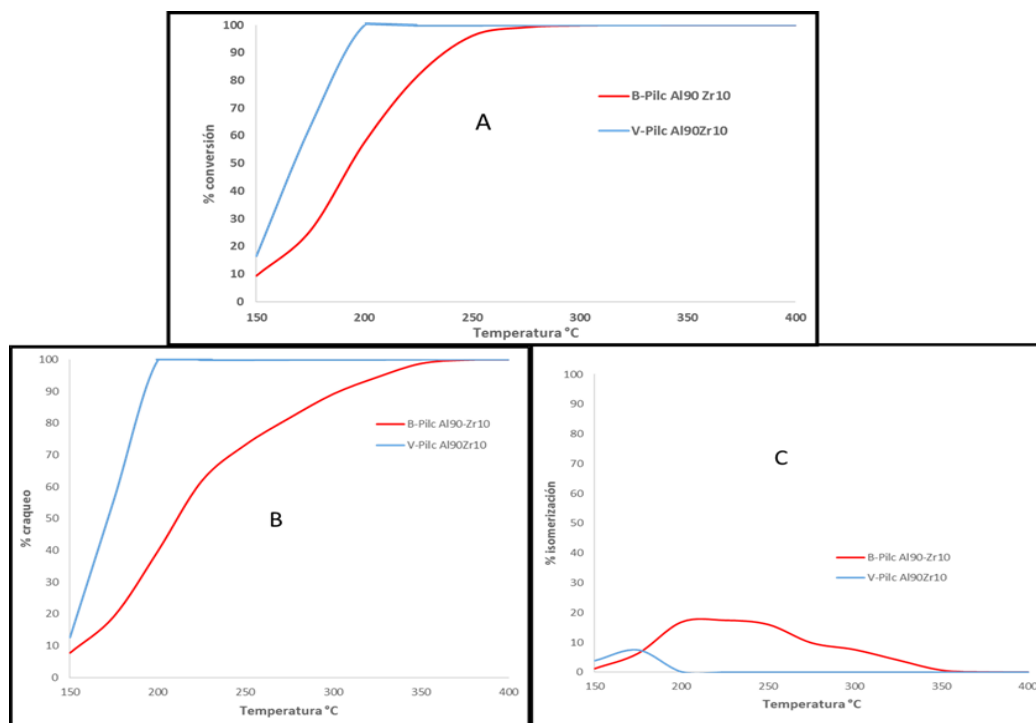
La presencia del segundo catión de carácter ácido en el polímero se manifiesta en el aumento de la conversión de decano, respecto a su equivalente modificado con solo aluminio (aumenta la conversión y la selectividad a craqueo).

Tabla 18: Parámetros para la evaluación de la actividad catalítica en Ni/Vermiculitas pilarizadas en solución.

SÓLIDO	T10ISO (°C)	Tmax.iso (°C)	Conv (%)	YISO (%)	YCRA (%)
V- natural	200	200	14.7	6.8	7.9
V-Pilc Al <sub>13</sub>	163	175	40.7	13.6	27.1
V-Pilc Al <sub>97</sub> Zr <sub>3</sub>	173	<b>200</b>	93.6	19.5	74.1
V-Pilc Al <sub>95</sub> Zr <sub>5</sub>	168	175	52.0	13.1	38.9
V-Pilc Al <sub>90</sub> Zr <sub>10</sub>	175	175	63.3	7.4	55.8

En cuanto al sólido con el menor porcentaje de Zr (V-PilcAl<sub>97</sub>Zr<sub>3</sub>) este presenta una alta selectividad hacia el craqueo pero a una temperatura de Tmax.Iso más importante.

De otro y comparando el comportamiento catalítico de los dos sólidos más activos obtenidos a partir de las arcillas estudiadas, la figura 4-45 evidencia que la vermiculita modificada en solución con el polímero mixto Al-Zr, resulta en un catalizador más activo que su contraparte bentonita modificada en medio concentrado.

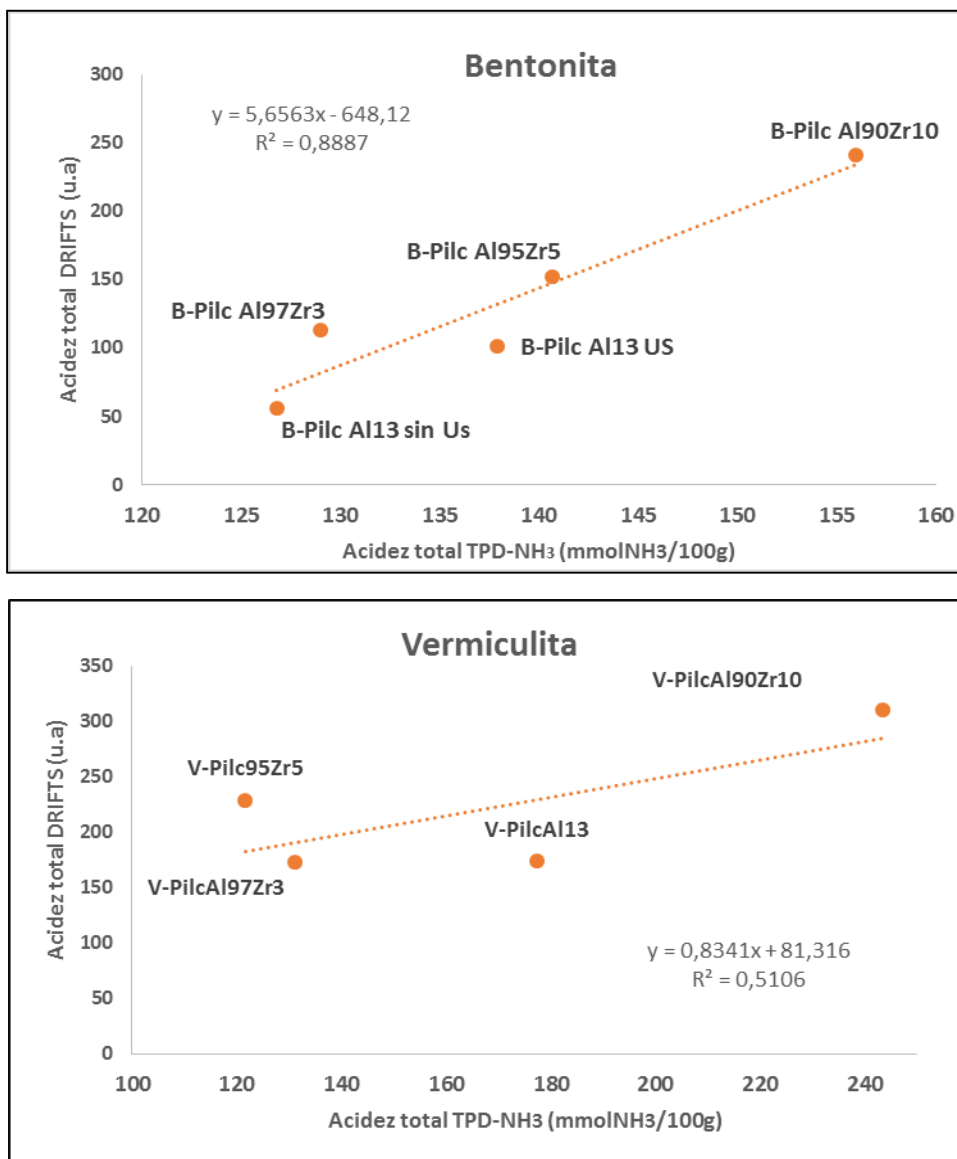


**Fig.4-45.** A) Conversión total en función de la temperatura B) productos de isomerización C) productos de craqueo para los dos catalizadores más activos.

#### 4.4. Correlación entre la acidez de las arcillas y su comportamiento catalítico en la hidroconversión de decano.

Las diferencias de actividad catalítica entre las dos series de muestras preparadas a partir de los dos tipos de arcillas, no pueden ser explicadas únicamente por sus características texturales o por las diferencias encontradas en la calidad de los pilares.

Las propiedades ácidas de los catalizadores fueron determinadas a través del TPD-NH<sub>3</sub> (desorción desde 50°C hasta 700°C) y el análisis DRIFT con NH<sub>3</sub> como molécula sonda (acidez total a Temperatura ambiente)

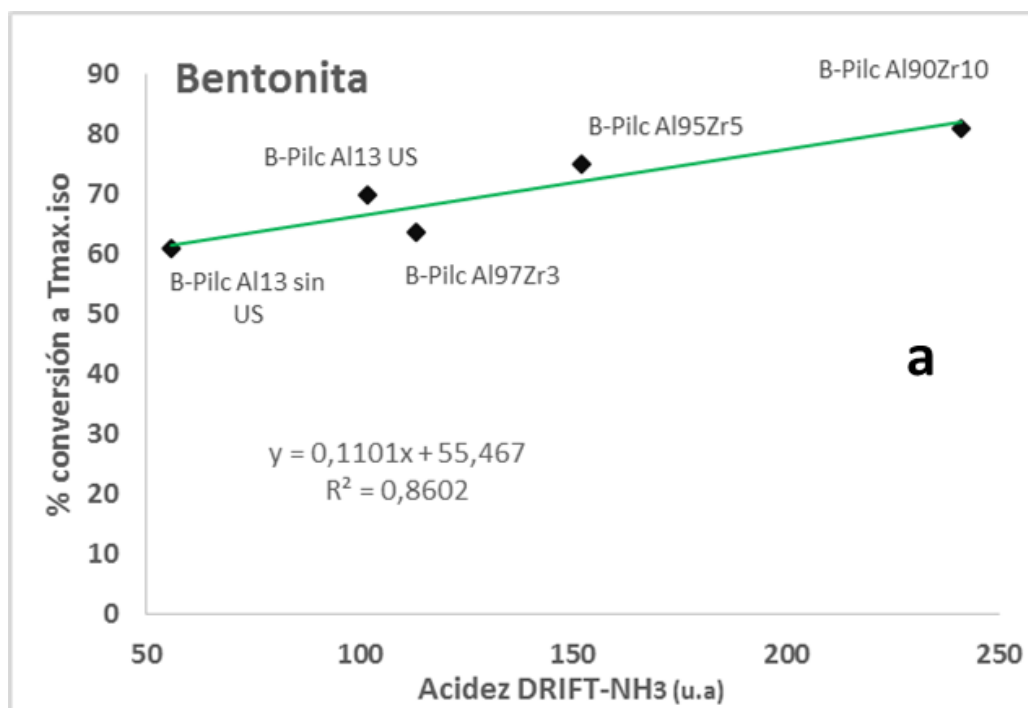


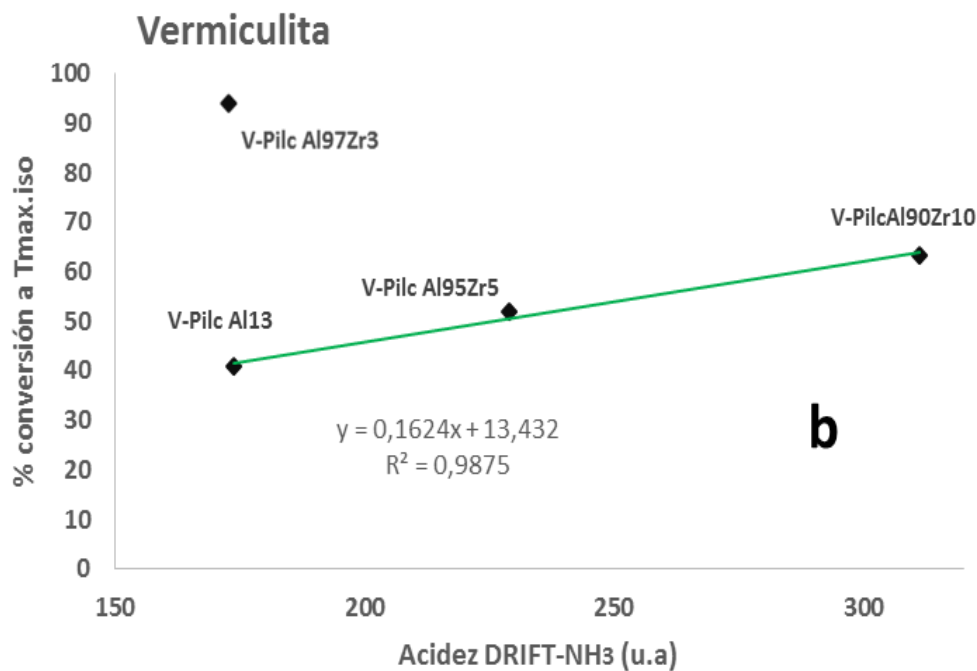
**Fig. 4-46.** Correlación entre las caracterizaciones de Acidez por DRIFTS-NH<sub>3</sub> y Acidez total por TPD-NH<sub>3</sub>.

Como se puede observar en la figura 4-46 los sólidos que presentan la mayor acidez total en los dos tipos de arcillas, son los que poseen el mayor contenido de Zr. Adicionalmente las arcillas modificadas a partir de la vermiculita son materiales más ácidos debido a la acidez intrínseca del mineral. Para esta serie de arcillas la correlación lineal no es tan buena probablemente porque con esta arcilla la pilarización no fue completa y se obtuvieron fracciones no pilarizadas y composición heterogénea que puede incidir en la determinación de las propiedades ácidas del material.

Para la serie de sólidos de bentonita y vermiculita la figura 4-47, ilustra la relación entre la conversión a la temperatura de máxima isomerización y la acidez total determinada por DRIFT-NH<sub>3</sub>. Para la bentonita el efecto del contenido de Zr influye en el aumento de su conversión conforme aumenta igualmente su acidez de igual forma, el empleo del ultrasonido en la síntesis genera materiales más ácidos y en consecuencia más activos.

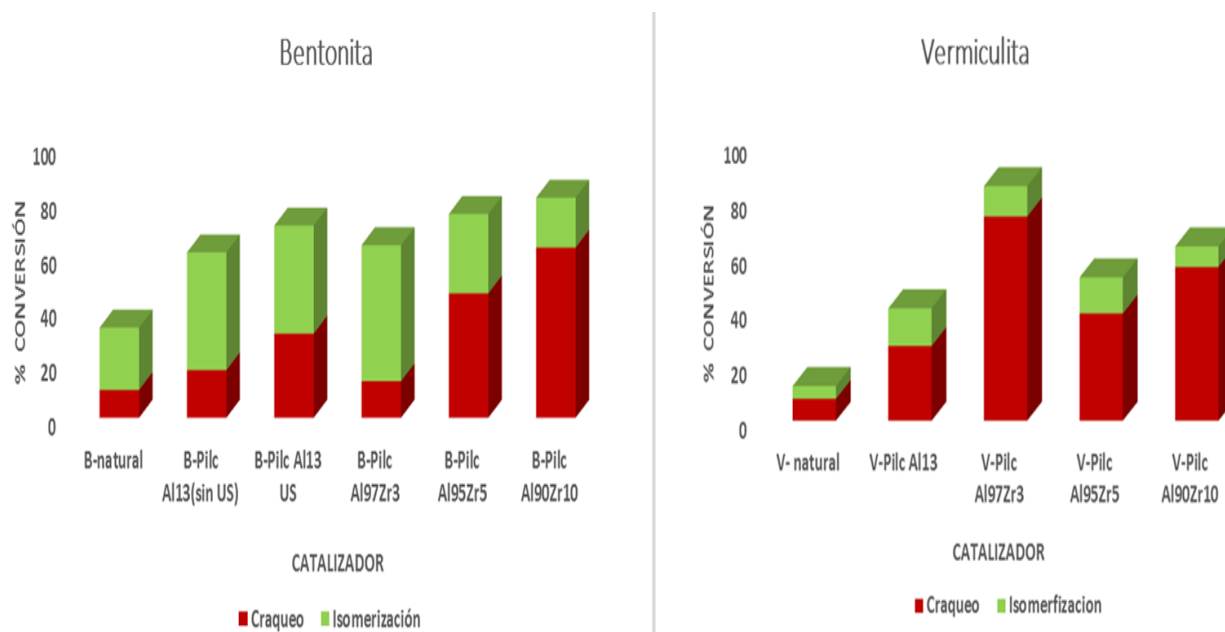
En cuanto a las vermiculitas y excluyendo el sólido V-PilcAl<sub>97</sub>Zr<sub>3</sub> que presenta la mayor conversión pero a una T max-iso mucho mayor (200°C) se observa igualmente una muy buena correlación entre la actividad catalítica y la acidez total de los materiales. Entre mayor acidez mayor conversión.





**Fig. 4-47.** Conversión de decano, en función de la acidez total en **a)** bentonitas pilarizadas y **b)** vermiculitas pilarizadas.

La figura 4-48 compara la selectividad de los catalizadores a la Temperatura de máxima isomerización,



**Fig. 4-48.** Selectividad hacia productos de craqueo y de isomerización de n-decano sobre Bentonitas y Vermiculitas pilarizadas, en la temperatura de máxima isomerización.

Se puede observar que los sólidos presentan una elevada selectividad a craqueo particularmente en el caso de las vermiculitas, posiblemente por el aporte de la naturaleza ácida de este material respecto a la bentonita.

Adicionalmente en los sólidos modificados a partir de bentonita, el B-PilcAl<sub>97</sub>Zr<sub>3</sub> tiene una mayor selectividad a productos de isomerización a la T max.Iso resultado que coincide con la evaluación de acidez por DRIFT-NH<sub>3</sub> para este material donde a pesar de poseer Zr, presenta menor fuerza en comparación con los demás sólidos. Por el contrario la vermiculita modificada con las mismas proporciones de Al-Zr, V-PilcAl<sub>97</sub>Zr<sub>3</sub> posee una mayor conversión y selectividad a craqueo, recordando sin embargo que este sólido presenta la mayor T max.Iso (200°C) en relación con los demás catalizadores.

En general y para los dos tipos de arcilla, cuando aumenta el contenido de Zr, los catalizadores son mucho más selectivos al craqueo.

## Conclusiones

Para todas las arcillas modificadas el efecto del catión presente en la solución pilarizante se manifestó especialmente en la distribución de los productos de reacción de decano.

Las AlZr PILC son los sólidos que presentan la mayor selectividad a craqueo debido a la generación de fuertes sitios ácidos.

La bentonita pilarizada en medio concentrado genera catalizadores que muestran un comportamiento consecutivo en la reacción de hidroconversión de decano.

Por el contrario, las vermiculitas pilarizadas en medio diluido son catalizadores mayoritariamente craqueantes del decano.

Existe correlación lineal entre las propiedades (número y fuerza) y la actividad en la conversión del decano.

## Bibliografía

1. Chen, J. P., Hausladen, M. C. & Yang, R. T. Delaminated Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pillared Clay: Its Preparation, Characterization, and Activities for Selective Catalytic Reduction of NO by NH<sub>3</sub>. *J. Catal.* **151**, 135–146 (1995).
2. Bond, G. C. *Catalysis by Metals*. Academic Press. London. 1962.
3. Weitkamp, J., Isomerization of long-chain n-alkanes on a Pt/CaY zeolite catalyst. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **21**, 550-558 (1984).
4. Weisz P. Polyfunctional Heterogeneous Catalysis. *Adv. Catal.* **13**, 137 (1962)
5. Coonradt M. & Garwood W. Mechanism of Hydrocracking. Reactions of Paraffins and Olefins. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.* **3**, 38-45 (1964).
6. Blomsma, E., Martens, J.A. & Jacobs, P.A. Reaction Mechanisms of Isomerization and Cracking of Heptane on Pd/H-Beta Zeolite. *J. Catal.* **155**, 141-147 (1995).
7. Belloum, M., Travers, Ch. & Bournonville, J.P. Isomérisation des paraffines de C<sub>4</sub> à C<sub>7</sub> sur catalyseurs zéolithiques. *Revue de l'Institut français du pétrole.* **46**, 89-107 (1991).

8. Guisnet, M., Alvarez, F., Guiannetto, G. & Perot, G. Hydroisomerization and hydrocracking of n-heptane on Pth zeolites. Effect of the porosity and of the distribution of metallic and acid sites. *Catal. Today*. **1**, 415 (1997).
9. Braum, G., Fetting, F. & Shoenberger, H. Molecular Sives II. ACS Symposium Series40, ACS. Washington, DC. **504**, (1977).
10. Cañizares, P., De Lucas, A., Valverde, J.L. & Dorado, F. n-Butane hydroisomerization over Pt/HZSM-5 catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 4797-4799 (1997)
11. Hernández, W. Y., Centeno, M. A., Odriozola, J. A., Moreno, S. & Molina, R. Acidity characterization of a titanium and sulfate modified vermiculite. *Mater. Res. Bull.* **43**, 1630–1640 (2008).
12. Campos, A., Gagea, B., Moreno, S., Jacobs, P. & Molina, R. Decane hydroconversion with Al–Zr, Al–Hf, Al–Ce-pillared vermiculites. *Appl. Catal. A Gen.* **345**, 112–118 (2008).
13. Molina, M. F. Síntesis y Caracterización de Esmectitas Pilarizadas con Aluminio y su Evaluación Catalítica en Reacciones de Catálisis Ácida. Trabajo De Grado. Dep. de Química. Univ. Nac. de Colomb. (2000).
14. Moreno S., Sun Kou R. & Poncelet G. Hydroconversion of heptane over Pt/Al-pillared montmorillonites and saponites. A comparative study. *J. Catal.* **162**, 198-208 (1996).
15. Molina M.F., Molina R., Moreno S. Hydroconversion of heptane over a Colombian montmorillonite modified with mixed pillars of Al–Zr and Al–Si *Catal. Today* **107**, 426-430 (2005).
16. Bouchenafa-Saib N., Issaadi R. & Grange P. Hydroconversion of n-heptane: a comparative study of catalytic properties of Pd/Sulfated Zr-pillared montmorillonite, Pd/Sulfated zirconia and Pd/ $\gamma$ -alumina *Appl. Catal.* **259**, 9-15 (2004).
17. Campelo J., Lafont F. Marinas J. Hydroisomerization and Hydrocracking of n-Heptane on Pt/SAPO-5 and Pt/SAPO-11 Catalysts *J. Catal.* **156**, 11-18 (1995).

## 5. Conclusiones generales

De acuerdo a los objetivos propuestos y a los resultados obtenidos en esta investigación se puede concluir:

La caracterización de los materiales de partida y de los sólidos modificados confirman el éxito de los tratamientos previos como la homoionización y el THT para el caso particular de la vermiculita, donde se evidencia la disminución de la carga interlaminaar de la misma permitiendo la posterior modificación mediante el proceso de pilarización con Al y Al-Zr.

La síntesis de polímeros de  $Al_{13}$  tipo keggin modificados con Zr en “estado sólido” empleando la ruta de síntesis desde el  $Al_{13}-SO_4$  hasta el  $Al_{13}-NO_3$ , permite obtener el polihidroxidación metálico mixto para ser usado como agente pilarizante de arcillas.

Se logra una pilarización exitosa en suspensión concentrada (arcilla en polvo y polímero sólido) cuando se emplea bentonita como material de partida.

Debido a la naturaleza característica de la vermiculita (elevada carga interlaminaar) no es posible su modificación en medio concentrado y debe ser pilarizada en solución.

El empleo del ultrasonido en la etapa de intercalación permite incrementar el transporte y facilita el intercambio de las especies pilarizantes, mejorando la dispersión y permitiendo una mejor inserción del polímero en los minerales arcillosos. La inclusión de las especies precursoras del pilar se ve favorecida en una mayor homogeneidad cuando se emplea esta técnica, además de representar un importante ahorro en el tiempo del proceso.

La caracterización fisicoquímica de los sólidos obtenidos permite establecer el éxito de la modificación y confirma cambios en la estructura, textura y la composición química respecto a los dos minerales de partida

Las determinaciones de acidez total por medio de las técnicas utilizadas presentan diferencias considerables entre los sólidos modificados y el material de partida, confirmando el efecto del Zr incluido en el agente pilarizante mixto puesto que cuando está presente hay un incremento de la acidez tanto Lewis y Brønsted del material.

Todos los catalizadores obtenidos a partir de la pilarización de la bentonita y la vermiculita con Al y Al-Zr, resultaron activos en la hidroconversión de decano.

El comportamiento catalítico es más importante, en términos de actividad y selectividad a craqueo, para los sólidos modificados con mayores cantidades de Zr.

Existe una correlación lineal entre la acidez de los sólidos y la actividad catalítica en la reacción de hidroconversión de decano.

