

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA**



**INFORME DE SUFICIENCIA PARA OPTAR
EL TITULO PROFESIONAL DE:
LICENCIADA EN QUÍMICA**

**TITULADA:
“APLICACIONES TECNOLÓGICAS DE LAS
ARCILLAS MODIFICADAS”**

**PRESENTADO POR:
CANDY NATALIE ZAVALA HUAYTAN**

**ASESOR:
GINO ITALO PICASSO ESCOBAR**

LIMA – PERÚ

2009

DEDICATORIA:

Dedico este trabajo a mi familia, en especial a mis padres y hermanos, por su amor y comprensión.

AGRADECIMIENTOS

El trabajo monográfico que aquí se presenta no podría haber llegado a su culminación si no hubiera contado con la ayuda de mi asesor, el Dr. Gino Picasso, profesor de la Universidad Nacional de Ingeniería, a quien deseo expresar mi más sincero agradecimiento por su paciencia y por sus valiosos consejos para la elaboración del presente trabajo.

Quisiera también dar las gracias a todos los profesores de la Facultad de Ciencias, ya que a ellos les debo mi formación científica; de igual manera a mis compañeros de estudio y a todo el personal académico y administrativo de esta prestigiosa casa de estudios como es la Universidad Nacional de Ingeniería.

Lima, Octubre del 2009

RESUMEN

Las arcillas de la familia de las esmectitas representan un grupo de minerales constituidos por filosilicatos, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y del tamaño de grano, muy fino (menor a 2 μm). Una propiedad peculiar de estas estructuras es que presentan sustituciones isomórficas que permiten sustituir al átomo de silicio (Si), situado en el centro de los tetraedros, por otro de menor carga, como el aluminio (Al^{3+}); igualmente, se puede reemplazar el aluminio de las capas octaédricas por otros elementos (Mg^{2+} , Mn^{2+} , 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 Na^+ , K^+ , 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 mayormente las propiedades catalíticas de las arcillas.

El proceso de pilaramiento de una arcilla, especialmente la bentonita, es una forma de modificar estructuralmente la arcilla y consiste en compensar la carga interlaminar con grandes hidroxilationes poliméricas y oligoméricas formados por la hidrólisis de sales metálicas (por ejemplo de Al, Zr, Cr, entre otros). Estos grandes hidroxilationes se introducen en la interlámina, separándola y manteniéndola a grandes espaciados. A continuación se calcinan para formar los clusters de oxihidroximetales que se denominan pilares, los cuales se fijan a las láminas de la arcilla impidiéndolas colapsar. A estas arcillas modificadas se las conoce en la literatura como PILC's (pillared interlayer clays). Las bentonitas, en particular, constituyen materiales de interés en Perú por su fácil disponibilidad y abundancia.

En el capítulo 1 se hace una descripción estructural de las arcillas, sus modificaciones estructurales y sus principales propiedades físico-químicas.

En el capítulo 2 se resume los principales métodos de preparación de las arcillas modificadas así como también se dan a conocer las estructuras de los agentes pilarantes más utilizados.

Por último, en el capítulo 3 se dan a conocer las múltiples aplicaciones de las arcillas modificadas en catálisis y en el capítulo 4 se detalla su aplicación como adsorbente en la retención de contaminantes.

OBJETIVO

El objetivo principal de este trabajo es dar a conocer las principales aplicaciones de las arcillas modificadas tanto en adsorción como en catálisis. Su singular estructura laminar y la posibilidad de introducir diversas hidroxilaciones entre las capas laminares permite desarrollar catalizadores con fase activa estable y con gran superficie de contacto.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.	1
1. Consideraciones Generales.	2
2. Clasificación.	4
3. Fundamentos del Proceso de Adsorción.	6
CAPÍTULO 1: DESCRIPCIÓN ESTRUCTURAL DE LAS ARCILLAS	11
1.1 Silicatos.	12
1.2. Clasificación de los Filosilicatos.	15
1.3 Arcillas.	16
1.3.1 Definición y Composición.	16
1.3.2 Modificaciones Estructurales de las Arcillas.	20
1.3.2.1 Termoactivación.	21
1.3.2.2 Pilarización.	21
1.3.3. Propiedades físico-químicas de las Arcillas.	24
a) Superficie específica.	25
b) Capacidad de intercambio catiónico.	26
c) Capacidad de absorción.	27
d) Hidratación e hinchamiento.	27
e) Plasticidad.	28
f) Tixotropía.	28
CAPÍTULO 2: PRINCIPALES MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE LAS ARCILLAS MODIFICADAS.	30
2.1 Estructura de las Arcillas Pilaradas.	31
2.2 Propiedades de las Arcillas Pilaradas.	35
2.2.1 Estabilidad Térmica.	35
a) Estabilidad de las láminas.	35
b) Estabilidad del pilar.	36
c) Estabilidad de la unión pilar-lámina.	36
d) Densidad de los pilares en el espacio interlaminar.	36

2.2.2 Acidez.	37
2.3 Estructura de algunos agentes pilarantes en Al-PILC, Ti-PILC, Fe-PILC.	38
2.3.1 Agentes Pilarantes.	38
2.3.1.1 Al-PILC.	38
2.3.1.2 Ti-PILC.	40
2.3.1.3 Fe-PILC.	41
CAPÍTULO 3. PROPIEDADES DE LAS ARCILLAS COMO SOPORTE CATALÍTICO Y APLICACIONES.	44
3.1 Aplicaciones Catalíticas.	47
CAPÍTULO 4. PROPIEDADES DE LAS ARCILLAS COMO ADSORBENTE Y APLICACIONES.	56
4.1 Texturas usuales en arcillas modificadas.	57
4.2 Empleo de Arcillas Modificadas para la Retención de Surfactantes Aniónicos.	68
4.2.1 Materiales.	68
4.2.2 Métodos.	68
4.2.2.1 Activación termoácida.	68
4.2.2.2 Intercambio catiónico con una sal de amonio cuaternario.	69
4.2.3 Cinética e Isotermas de adsorción del surfactante LAS en las arcillas estudiadas.	69
4.3. Resultados y Discusión.	69
4.3.1. Caracterización Físico-química.	69
4.3.1.1 Difracción de Rayos X.	69
4.3.1.2 Adsorción – Desorción de N ₂ .	70
4.3.1.3 Espectroscopía Infrarroja.	71
4.3.2. Cinética e isotermas de adsorción.	72
CAPITULO 5: CONCLUSIONES.	77
CAPITULO 6: RECOMENDACIONES.	79

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Clasificación de los Filosilicatos.	16
Tabla 3.1	Reacciones catalíticas utilizando arcillas pilareadas.	53
Tabla 4.1	Superficie BET de catalizadores basados en Cu-Mn.	58
Tabla 4.2	Superficie BET de catalizadores basados en Fe-Mn.	58
Tabla 4.3	Superficie BET de catalizadores soportados en arcillas Modificadas.	59
Tabla 4.4	Valores de área superficial de las zonas micro y mesoporosa de la arcilla natural y arcillas pilaradas.	61
Tabla 4.5	Valores de área superficial de las zonas micro y mesoporosa de los soportes y los catalizadores.	64
Tabla 4.6	Porcentaje de adsorción (R) del Surfactante LAS en las arcillas estudiadas.	74
Tabla 4.7	Parámetros de Langmuir y Freundlich para la adsorción del surfactante LAS.	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Tipos de isothermas de adsorción.	8
Figura 1.1	El tetraedro elemental o la pirámide triangular.	12
Figura 1.2	Representación planar de las cadenas de tetraedros y el efecto de la sustitución isomórfica de un átomo de Si por Al.	13
Figura 1.3	Representación planar de los silicatos en diferentes minerales.	15
Figura 1.4	Representación esquemática de la capa tetraédrica y octaédrica en arcillas.	17
Figura 1.5	Estructura laminar de las bentonitas.	19
Figura 1.6	Detalle tridimensional de la unión de tetraedros.	20
Figura 1.7	Detalle tridimensional de la unión de octaedros.	20
Figura 1.8	Esquemas de: a) y b) estructura pilarada; c) A - unidad laminar de la esmectita; B - superficie interna; C - unidad del pilar; D - espacio interlaminar; E - distancia lateral (interpilar); F - grupo funcional.	22
Figura 1.9	Difractogramas de muestras de PILC's preparados a partir de a) bentonita (Fisher Scientific Company) y b) bentonita peruana (Agregados Calcáreos S.A).	23
Figura 1.10	Isotermas de adsorción- desorción de N ₂ de la arcilla natural, arcilla pilarada con aluminio (Al-PILC) y los catalizadores de Fe-Mn soportados en Al-PILC.	23
Figura 2.1	Parámetros estructurales de las arcillas pilaradas.	32
Figura 2.2	Ilustración esquemática de las arcillas pilaradas.	33
Figura 2.3	Representación esquemática del procedimiento experimental para la síntesis de las arcillas pilaradas.	34
Figura 2.4	Esquema de la estructura del ión Keggin Al ₁₃ .	39
Figura 2.5	Estructura de partículas pequeñas del polímero de óxido de titanio.	41
Figura 2.6	Esquema del ión trinuclear [Fe ₃ O(OCOCH ₃) ₆ .3H ₂ O] ⁺	41
Figura 3.1	Distribución de productos y porcentaje de conversión en la reacción de descomposición del metanol sobre catalizadores basados en Fe-Cr-PILC's.	49

Figura 4.1	Isotermas de adsorción- desorción de N ₂ de la arcilla natural y la arcilla pilarada con aluminio (Al-PILC).	60
Figura 4.2	Isotermas de adsorción- desorción de N ₂ de la arcilla natural y la arcilla pilarada con titanio (Ti-PILC).	61
Figura 4.3	Isotermas de adsorción- desorción de N ₂ de la arcilla natural, arcilla pilarada con aluminio (Al-PILC) y los catalizadores de Cu-Mn soportados en Al-PILC.	64
Figura 4.4	Isotermas de adsorción- desorción de N ₂ de la arcilla natural, arcilla pilarada con aluminio (Al-PILC) y los catalizadores de Fe-Mn soportados en Al-PILC.	65
Figura 4.5	Isotermas de adsorción- desorción de N ₂ de la arcilla natural, arcilla pilarada con titanio (Ti-PILC) y los catalizadores de Cu-Mn soportados en Ti-PILC.	65
Figura 4.6	Isotermas de adsorción- desorción de N ₂ de la arcilla natural, arcilla pilarada con titanio (Ti-PILC) y los catalizadores de Fe-Mn soportados en Ti-PILC.	66
Figura 4.7	Difractogramas de las muestras LI-03 N y LI-03 A: (a) a bajos ángulos; (b) a ángulos medios y altos.	70
Figura 4.8	Isotermas de adsorción – desorción de N ₂ de las arcillas natural, activada y organofílica.	71
Figura 4.9	Espectros FTIR de las arcillas natural, activada y organofílica.	72
Figura 4.10	Cinética de adsorción del surfactante LAS.	73
Figura 4.11	Isotermas de adsorción a 25°C del Surfactante LAS con cada tipo de arcilla estudiada.	73

GLOSARIO

CCC	Capacidad catiónica de cambio.
PILC 's	Arcillas laminares pilaradas.
XRD	Difracción de rayos X.
FRX	Fluorescencia de rayos X.
FTIR	Espectroscopía Infrarroja.
Al – PILC	Arcilla pilarada con aluminio.
BET	Brunauer Emmett y Teller.
Col	Colaboradores.

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

1. Consideraciones Generales.

Se denomina comúnmente al catalizador a toda sustancia que aumenta la velocidad de la reacción y permanece sin alterarse químicamente. Sin embargo, se ha comprobado que el catalizador participa activamente en la transformación química pudiendo ser incluso un intermediario entre reactivos y productos (como en el caso de algunas oxidaciones). El catalizador puede ser una sustancia simple o un compuesto, siendo la alteración de la velocidad en forma positiva (la sustancia recibe el nombre de catalizador) o negativa (en este caso se denomina inhibidor o veneno). El efecto catalítico puede ser sobre la actividad (aumento de la velocidad) o sobre la selectividad (cambia la orientación de la reacción).

Un buen catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico. Los más importantes son:

1.1 Actividad: Mide la aceleración de la reacción en las mismas condiciones de temperatura, presión y concentración. Permite comparar diferentes catalizadores y diseñar los reactores catalíticos. Existen muchas formas de medirla:

- Velocidad de reacción por unidad de masa o volumen (diseño de reactor).
- Velocidad de reacción por unidad de especie activa (m , m^2 ... etc).
- "Turnover number" (número de recambio), moléculas transformadas por unidad de tiempo y centro activo.

1.2 Selectividad: Mide la capacidad de orientar la reacción hacia uno de los caminos termodinámicamente permitidos. Puede ser funcional (debida a la naturaleza de los centros activos) o de forma (condicionada por restricciones de la red porosa).

Usualmente los aspectos económicos (purificación, rendimiento, costos energéticos) hacen que prime la selectividad sobre la actividad.

Introducción.

1.3 Estabilidad: Los catalizadores sufren procesos de degradación paulatina de sus propiedades catalíticas. La estabilidad catalítica es muy variada con tiempos de vida en procesos que pueden ir desde unos segundos (craqueo catalítico) hasta varios años (fabricación del estireno). Los diferentes procesos que dan lugar a la desactivación se pueden clasificar de la siguiente manera:

- a) Ensuciamiento** (formación de coque). Proceso de condensación de compuestos orgánicos. La regeneración puede ser posible por oxidación controlada a altas temperaturas. El caso más frecuente conocido es la contaminación por depósitos carbonosos (coque) en las reacciones de “cracking” (craqueo) y “reforming” (pirólisis).
- b) Envenamiento:** Se produce por adsorción química de impurezas de la carga con los centros activos. Los venenos más frecuentes son moléculas que contienen S, P, N, metales en estado de oxidación que implican electrones desapareados sobre dichos átomos. Dependiendo del estado de oxidación, tamaño y forma de la molécula, sus efectos sobre la actividad y selectividad suele variar. Este envenenamiento puede causar pérdida de superficie activa ocasionando daños irreversibles y por lo tanto anula al catalizador y hay que renovarlo.
- c) Envejecimiento:** Es originado por la disminución de la porosidad y superficie específica del catalizador a causa de la recristalización o sinterización de partículas (fusión mutua). Ocurre principalmente por las altas temperaturas de operación. También en este caso los daños ocasionados son irreversibles.

Los sólidos de interés catalítico son metales (como Pt, Pd, Ir, Ni, etc), óxidos (V_2O_5 , NiO, etc) o ácidos (H_3PO_4 , entre otros) aplicados en forma pura o soportados en alguna matriz. La composición típica de un catalizador se puede resumir en lo siguiente:

- a) Precursor:** Es propiamente el componente responsable del proceso catalítico y produce la aceleración de la reacción química.

Introducción.

b) Soporte: Es la sustancia generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad. Como la actividad del precursor depende directamente de la magnitud de la superficie activa es necesario aumentar esta propiedad, aquí radica la función principal del soporte, que es de aumentar el área del agente activo. Además de aumentar la superficie activa del catalizador, el soporte cumple otras funciones entre las cuales se pueden citar las siguientes:

Mejorar la estabilidad del catalizador evitando la unión o sinterización de los gránulos activos por efecto de altas temperaturas.

- Facilitar la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas, evitando así la acumulación de calor y la elevación de la temperatura que pondría en peligro la estabilidad del catalizador.
- Mejorar las características mecánicas ya que un soporte apropiado aumenta la resistencia mecánica, evitando la disgregación de partículas y asegurando así una mayor vida útil.

c) Promotor: Son sustancias químicas que se agregan al catalizador con el propósito de mejorar sus cualidades. Dichas sustancias son muy poco activas desde el punto de vista catalítico, pero adicionados a un precursor (material catalítico de partida) aumentan significativamente su eficiencia y se agrega por lo general en una proporción muy inferior a la del precursor.

2. Clasificación.

Los procesos catalíticos se clasifican usualmente de acuerdo a la relación física del catalizador con los elementos reaccionantes. Así se puede tener:

- a) Catálisis Homogénea:** El catalizador se encuentra en la misma fase que los reaccionantes.
- b) Catálisis Heterogénea:** El catalizador y los reaccionantes se encuentran en distintas fases.
- c) Catálisis Enzimática:** La catálisis enzimática utiliza las enzimas biocatalizadores.

2.1 Catálisis Heterogénea.

El término Catálisis Heterogénea se aplica a sistemas de reacción catalizados por un cuerpo en fase diferente a la del conjunto de especies reaccionantes.

Tomemos como ejemplo un catalizador utilizado en la reacción de hidrodesulfuración aplicada a escala industrial en la petroquímica:

Compuesto	% peso
MoO ₃	13.5
CoO	2.8
NiO	0.03
Al ₂ O ₃	80.9
SiO ₂	2.8

En este caso, el MoO₃ es la **especie activa**, es decir, la que activa el átomo de azufre contenido en diversas estructuras moleculares para hacerlo reaccionar con hidrógeno; en forma general la reacción que se verifica es la siguiente:



Los óxidos de cobalto y níquel cumplen la función de **promotores** de la actividad de hidrodesulfuración de la especie activa. Como se observa, la reacción de hidrodesulfuración comprende las reacciones de hidrogenación y de hidrogenólisis; es decir, la saturación de hidrocarburos y la hidrogenación del azufre, el cobalto y el níquel contribuyen en la formación de los sitios adecuados para efectuar ambas reacciones.

La alúmina, Al₂O₃, es empleada como **soporte**, los soportes de los catalizadores fueron originalmente empleados para dispersar el material catalíticamente activo. Se suponía que el soporte era inerte y que sus funciones se limitaban simplemente a soportar el catalizador, la mayoría de los soportes retardan o evitan la cristalización (sinterización) del catalizador y por tanto, alargan su vida útil. Algunos soportes no son inertes, aunque aparentemente son solo soportes, en

Introducción.

realidad forman parte vital del catalizador. Por ejemplo, el catalizador considerado puede aparecer Mo, Co y Ni soportados en alúmina, sin embargo, estos metales sobre otros no tienen las características catalíticas que presentan sobre la alúmina. Un comportamiento análogo al anterior se encuentra en el catalizador de cromo sobre alúmina ($\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$) utilizado en oxidación.

Finalmente, el óxido de silicio (SiO_2) es agregado para reforzar la estabilidad de la alúmina. A este tipo de componentes se les llama **promotores texturales**, la textura comprende todo el conjunto de características físicas de la superficie catalítica: área específica (m^2/gramo), volumen de poros (cm^3/gramo), distribución de radios de poros, tamaño de partícula, etc.

El uso de catalizadores soportados se ha generalizado por las ventajas que representan, las cuales incluyen entre otras: mayor estabilidad (particularmente durante la regeneración) y un contacto más efectivo sobre los componentes activos y la fase gaseosa. Los soportes se presentan en forma de esferas, cilindros, anillos, trilobulares, pastillas, etc., y sus dimensiones son determinadas por las condiciones de operación (caída de presión en el reactor o variaciones de temperatura). Además, deben tener la resistencia mecánica necesaria para poderlos usar en procesos de lecho fijo o removible.

3. Fundamentos del Proceso de Adsorción.

Cuando una molécula se aproxima a la superficie de un sólido se establece un balance entre fuerzas atractivas y fuerzas repulsivas. El resultado de ese balance en condiciones adecuadas de presión y temperatura, es el fenómeno de la adsorción.

Desde el punto de vista macroscópico, la adsorción puede definirse como el aumento de la concentración de uno o varios de los componentes de un fluido (gas o líquido) en la interfase entre dicho fluido y un sólido (es decir, en la superficie del sólido). A este sólido se le denomina adsorbente. Por convenio, la sustancia adsorbida se denomina adsorbato, mientras que cuando permanece en la fase

Introducción.

fluida es el adsorbtivo. La adsorción puede utilizarse, por ejemplo, para limpiar una corriente de aire de los compuestos orgánicos volátiles que la contaminan. Así, al hacer pasar dicha corriente a través de un lecho de material adsorbente, puede conseguirse que el contaminante quede retenido sobre la superficie del sólido.

Las fuerzas atractivas que originan la adsorción pueden tener distinto grado de intensidad. Así, pueden ir desde una verdadera interacción química (fuerzas muy intensas) entre determinados átomos superficiales y la molécula, hasta una débil interacción tipo Van der Waals entre la superficie en su conjunto (compuesta por sitios no saturados en su coordinación) y la molécula. En el primer caso se habla de adsorción química o quimisorción. En este proceso se originan verdaderos enlaces químicos entre el adsorbato y la superficie, que modifican el estado electrónico de ambos. Así por ejemplo, cuando una molécula de hidrógeno (H_2) se quimisorbe sobre una superficie de platino (Pt) el enlace entre los átomos de hidrógeno en la molécula se rompe, y se forman nuevos enlaces H-Pt. La quimisorción es un fenómeno que se produce de manera específica entre determinados adsorbentes y determinados adsorbtivos, y puede producirse incluso a altas temperaturas. La quimisorción es la etapa inicial a cualquier proceso catalítico.

Cuando las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato son relativamente débiles, del mismo tipo que las que originan la condensación de los gases y vapores, se habla de adsorción física o fisorción. En este caso no se producen enlaces químicos, aunque si las moléculas de adsorbato son polares se pueden producir interacciones más intensas en el caso de que la superficie contenga determinados grupos funcionales también polares. Así, una molécula polar como es el agua (H_2O) se adsorbe con más facilidad sobre una superficie polar como la de un óxido metálico (por ejemplo, sílice SiO_2) que sobre una superficie no polar como la de un carbón activado. El mismo efecto se observa al comparar la adsorción de argón, molécula esférica y completamente apolar, con la adsorción de nitrógeno, molécula que posee momento cuadrupolar. Aun así, y aunque las interacciones sean más o menos intensas, la fisorción es un fenómeno no

Introducción.

específico, y se produce siempre que las condiciones de presión y temperatura sean las adecuadas entre cualquier adsorbente y cualquier adsorbato.

La expresión cuantitativa más utilizada del fenómeno de adsorción es la llamada isoterma de adsorción, que se define como la relación a temperatura constante entre la cantidad adsorbida, n_{ads} y la presión, p :

$$n_{ads} = f(p)_T$$

Si la temperatura de trabajo es inferior a la temperatura crítica del adsorbato, la isoterma se suele expresar de la siguiente forma:

$$n_{ads} = f(p/p_0)_T$$

donde p_0 es la presión de saturación del gas adsorbido a la temperatura de trabajo, T .

La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) clasifica las isotermas de adsorción en 6 tipos, que se representan en la figura 1.

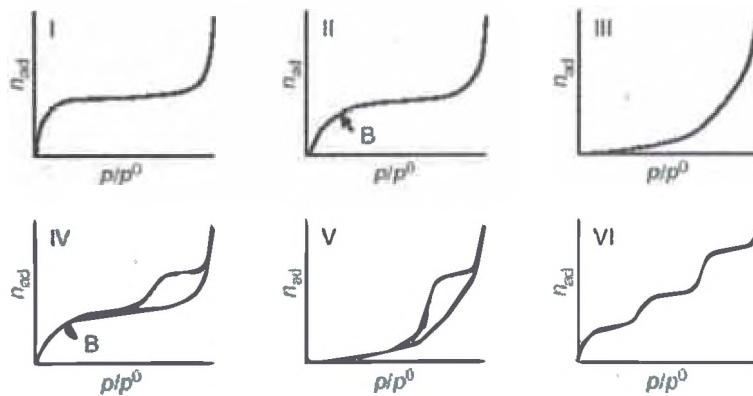


Figura 1: Tipos de isotermas de adsorción.

La isoterma tipo I es la llamada isoterma de Langmuir. Es cóncava hacia el eje de las presiones relativas, la cantidad adsorbida aumenta rápidamente con la adsorción en la zona de presiones relativas bajas y alcanza una meseta; es decir, la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente se acerca asintóticamente a

Introducción.

un valor límite a medida que la presión relativa se acerca a la unidad. Esta isoterma es característica de sistemas en los que existe una fuerte interacción adsorbente-adsorbato. Esto es lo que ocurre en el caso de adsorbente microporoso, es decir, con poros de un tamaño inferior a los 2nm. En estos sistemas los microporos se llenan con el adsorbato en estado líquido, dado que la similitud entre el tamaño o anchura del poro y el tamaño molecular no permite el cubrimiento de la superficie. Así, la cantidad adsorbida aumenta con la presión relativa de forma rápida a presiones relativas bajas debido a alta interacción, y la adsorción cesa (meseta de la isoterma) cuando los microporos están llenos.

La isoterma Tipo II es cóncava hacia al eje de presiones relativas; luego, la cantidad adsorbida aumenta de forma casi lineal con la presión relativa y, finalmente, aumenta rápidamente a presiones relativas cercanas a la unidad. En los sistemas que originan esta isoterma se produce la formación de una monocapa de adsorbato sobre la superficie a presiones relativamente bajas. Al aumentar la presión relativa se forma una multicapa adsorbida, cuyo espesor va aumentando progresivamente hasta que, a presión relativa unidad (la presión de trabajo es entonces la presión de saturación del gas o vapor), se produce la condensación sobre la superficie. La isoterma Tipo II es característica de la adsorción sobre sólidos no porosos o macroporosos (con poros de tamaño superior a los 50nm), en los que la formación de una multicapa de espesor infinito a presiones relativas altas no está impedida. Si la temperatura de trabajo es igual o inferior a la temperatura de ebullición del adsorbato, el proceso es reversible en todo el rango de presiones relativas. Es decir, la isoterma de adsorción coincide con la de desorción.

La isoterma Tipo III es característica de sistemas con una interacción adsorbente-adsorbato muy débil. Es necesario aumentar la presión relativa hasta un cierto valor para que se produzca adsorción en una cantidad apreciable. Este tipo de isoterma se obtiene, por ejemplo, en la adsorción de nitrógeno sobre hielo y en la adsorción de vapor de agua sobre grafito.

Introducción.

La isoterma Tipo IV, cuya región inicial está muy relacionada con la Tipo II, tiende a elevarse a presiones relativas altas. Presenta ciclo de histéresis: la rama obtenida durante el proceso de adsorción no coincide, en un determinado rango de presiones relativas, con la rama obtenida durante el proceso de desorción. Este ciclo de histéresis está asociado al llenado y vaciado de mesoporos (poros con un tamaño comprendido entre 2 y 50nm). Estas isothermas son bastante comunes, aunque la forma exacta del ciclo de histéresis varía de una a otras.

La isoterma Tipo V es inicialmente convexa hacia el eje de presiones relativas, y también se eleva a presiones relativas altas como en el caso de la isoterma Tipo III, esto es indicativo de interacciones débiles adsorbente-adsorbato. Presenta ciclo de histéresis, asociado también al llenado y vaciado de mesoporos.

Finalmente la isoterma Tipo VI, o isoterma escalonada, también es relativamente rara, y está asociada a una adsorción capa por capa sobre superficies uniformes, aunque también se observa en sistemas en los que se produce algún cambio de densidad o de empaquetamiento en la fase adsorbida a un determinado valor de presión relativa.

La isoterma de adsorción es una medida en equilibrio. Proporciona una estimación de la cantidad máxima de adsorbtivo que puede ser retenido sobre el adsorbente a una presión relativa (concentración) determinada. Pero, para aplicaciones reales como puede ser la eliminación de COVs en corrientes gaseosas, tan importante como la capacidad de adsorción del adsorbente en el equilibrio es el tiempo necesario para alcanzar dicho equilibrio. Por lo tanto, es necesario también estudiar el comportamiento del adsorbente en régimen dinámico.

**CAPÍTULO 1:
DESCRIPCIÓN ESTRUCTURAL DE LAS ARCILLAS.**

CAPÍTULO 1: DESCRIPCIÓN ESTRUCTURAL DE LAS ARCILLAS.

1.1 Silicatos.

En el año 1912, gracias al descubrimiento de las propiedades de los rayos X por los físicos Bragg y Laue, fue posible desentrañar la estructura interna de los minerales. Estos son compuestos cristalinos, es decir, que a escala molecular están formados por planos y caras muy bien definidos, los cuales tienen la propiedad de dispersar los rayos X y producir así patrones de interferencia, los cuales nos proporcionan información muy valiosa sobre los arreglos cristalinos de las sustancias minerales. Después, con el microscopio electrónico, desarrollado por primera vez por Knoll y Ruska en Alemania en 1931, fue posible observar directamente los minerales cristalinos, su forma y su geometría [1]. Mediante las técnicas apuntadas, se sabe que los silicatos están formados por cristales regulares y, si vamos a una escala más pequeña, veríamos que estos cristales tienen a su vez una unidad básica: el tetraedro (en griego “cuatro caras”), tal y como se ilustra en la figura 1.1. Esta es la “unidad elemental” con que podemos construir los edificios moleculares que forman a los silicatos.

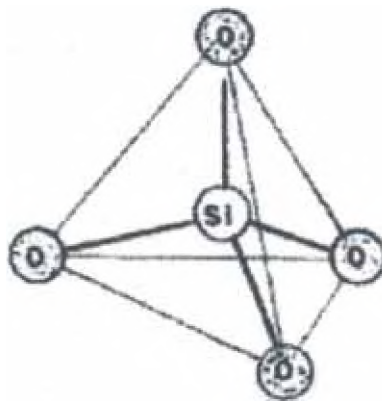


Figura 1.1: El tetraedro elemental o la pirámide triangular.

El tetraedro de la figura 1.1 está compuesto por un átomo central de silicio (Si) y cuatro átomos de oxígeno en las esquinas (O). Si cada átomo de silicio tiene cuatro cargas eléctricas positivas, mientras que cada átomo de oxígeno tiene dos cargas negativas, es necesario que cada uno de los átomos de oxígeno use una de sus cargas para atraer a una de las cargas del silicio, quedando así saturado el átomo central (Si), mientras que las esquinas todavía tienen una carga negativa para enlazarse a otro átomo con carga positiva. Cuando esto último ocurre, entonces tenemos que se puede formar una cadena de tetraedros, mediante los enlaces del tipo: ...-O-Si-O-Si-O-Si-O-.

Similarmente, mediante este mecanismo podemos formar cadenas verticales que se unen a las cadenas horizontales para formar redes, de la siguiente manera: si seguimos armando la estructura, podemos superponer una red encima de otra, a manera de formar unidades tridimensionales.

También podemos sustituir uno de los átomos de silicio por otro, por ejemplo de aluminio (Al), con lo cual la unidad quedaría desequilibrada, ya que el aluminio sólo tiene tres cargas eléctricas positivas en vez de cuatro, dejando una carga negativa "extra" en uno de los átomos de oxígeno, como se muestra en la figura 1.2.



Figura 1.2: Representación planar de la cadenas de tetraedros (izquierda) y el efecto de la sustitución isomórfica de un átomo de Si por Al (derecha).

Como se observa en la figura 1.2 la carga negativa desequilibrada puede ser compensada por un catión positivo, por ejemplo el sodio (Na) o el potasio (K), con lo cual se logra nuevamente una estructura neutra.

Existen dos reglas básicas que nos dicen cómo unir dos o más tetraedros (Reglas de Pauling):

- 1) La suma de las cargas negativas debe ser igual a la suma de las cargas positivas, de manera que la estructura sea eléctricamente neutra.
- 2) Todos los elementos con carga positiva (cationes) pueden enlazarse o rodearse de elementos cargados negativamente, coordinándose con ellos de modo que las unidades coordinadas dependen únicamente de los tamaños entre el catión (+) y el anión (-) respectivo.

Existe una tercera regla conocida como Regla de Lowenstein: No es válido enlazar dos tetraedros que tengan un átomo central de aluminio cada uno. Esto nos indica que dos tetraedros de aluminio sólo pueden enlazarse mediante otro tetraedro intermedio a base de silicio.

Siguiendo estas sencillas reglas podemos armar la estructura de manera que un tetraedro (1T) pueda unirse a otro para formar un arreglo tipo 2T (dos tetraedros) o bien 3T, etc. Así, en la figura 1.3 se reúnen todas las posibles combinaciones de tetraedros que dan origen a una serie de vistosas geometrías, en forma de cadena simple, doble, redes de motivos hexagonales, etc. Lo más sorprendente es que cada uno de estos arreglos es típico de alguno de los minerales de silicatos más conocidos. Así vemos que el mineral circón está compuesto de tetraedros aislados (1T), mientras que los piroxenos por cadenas simples de un número infinito de miembros (nT) [2].

En particular, las redes de tetraedros que se extienden a lo largo y a lo ancho, formando hojas completas, constituyen el grupo de filosilicatos, o estructuras laminares, del que forman parte las arcillas. Una propiedad extraordinaria de estas estructuras es su posibilidad de ser capaces de sustituir al átomo de silicio (Si), situado en el centro de los tetraedros (Figura 1.1), por otro de menor carga como el aluminio (Al^{3+}), generando así una deficiencia de carga positiva, o un exceso de carga negativa en el tetraedro, la cual necesita atraer a otros cationes para compensarse, por ejemplo Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , etc. Este es el mecanismo que permite a

los silicatos tener propiedades superficiales únicas de acidez e intercambio iónico, tan importantes que a ellas se deben las propiedades catalíticas de las arcillas. Esto es un ejemplo típico de lo que ocurre a menudo en la química, es decir, que los arreglos cristalinos, las sustituciones, etc., representan aspectos físicos, que ocurren a escala molecular, estableciendo o modificando las propiedades químicas de los materiales.

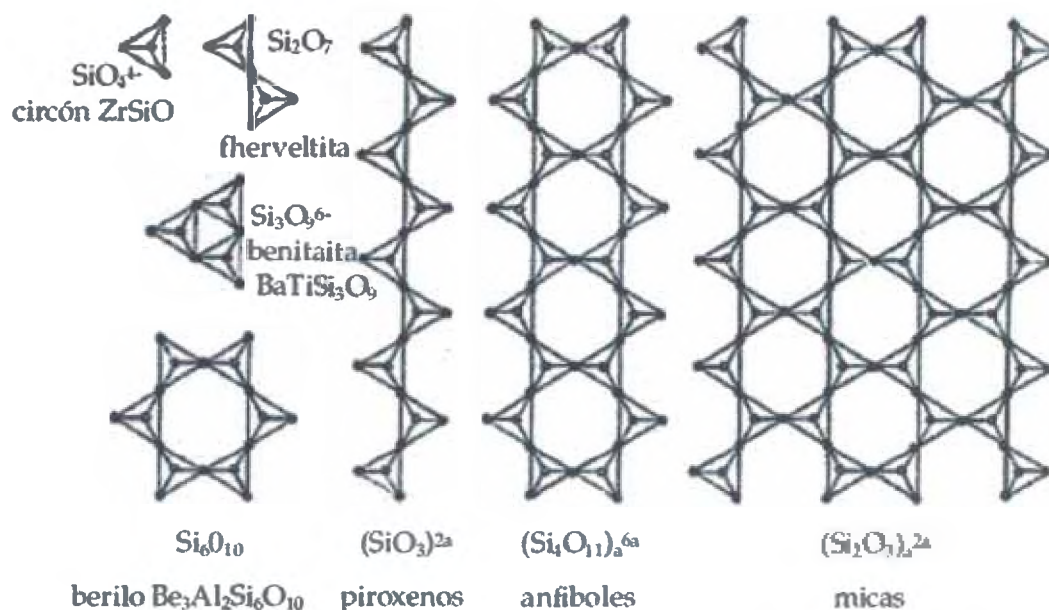


Figura 1.3 Representación planar de los silicatos en diferentes minerales.

1.2 Clasificación de los Filosilicatos.

Los filosilicatos se clasifican atendiendo a que sean bilaminares o trilaminares y dioctaédricos o trioctaédricos (Tabla 1.1). Como puede verse pertenecen a los filosilicatos grupos de minerales tan importantes como las micas y las arcillas [13].

Tabla 1.1. Clasificación de los Filosilicatos.

	DIOCTAÉDRICOS		TRIOCTAÉDRICOS		CARGA
BILAMINARES T:O 1:1		Caolinita		Antigorita	X = 0
	CANÓNTAS	Nacrita	SERPENTINA	Crisotilo	
		Dickita		Lizardita	
		Halloisita		Berberina	
TRILAMINARES T:O:T 2:1		Pyrophyllita	Talco		X = 0
		Montmorillonita		Saponita	X = 0,2-0,6
	ESMECTITAS	Berdelita	ESMECTITAS	Hectorita	
		Nontronita			
		Vermiculitas	Vermiculitas		X = 0,6-0,9
		Illita			X = 0,9
T:O:T 2:1:1		Muscovita		Biotita	X = 1
	MICAS	Paragonita	MICAS	Phlogopita	
				Lepidolita	
			CLORITAS		
FIBROSOS	Paligorskita	Sepiolita			

1.3 Arcillas.

1.3.1 Definición y Composición.

Las arcillas constituyen casi el 70% de la corteza terrestre y la mayor ventaja de estos materiales, aparte de su disponibilidad, es que debido a su estructura laminar, obligan a que una reacción química se produzca en un plano y no en el espacio tridimensional, lo que hace que ésta sea mucho más rápida [3]. Además, la facilidad para modificar sus propiedades adecuándolas a las necesidades concretas de la aplicación a la que son destinadas, justifica su utilización.

Se define la arcilla [3] como una roca sedimentaria consistente en mezclas de distintos minerales, esencialmente silicatos hidratados de aluminio, hierro o magnesio, junto a diversas impurezas, en forma de partículas cristalinas extremadamente pequeñas y en proporciones variables.

La estructura cristalina de las arcillas está formada principalmente por dos grupos: grupos de sílice tetraédricos y grupos de alúmina octaédricos [4]. Los

grupos del mismo tipo están unidos entre sí hexagonalmente formando capas de tetraedros y octaedros (figura 1.4).

La estructura final resulta de la condensación de ambas capas para formar las láminas. Para ello se comparten los oxígenos apicales de la capa tetraédrica con los oxígenos libres de la octaédrica. Si un mineral de arcilla presenta un empaquetamiento de una capa tetraédrica y una octaédrica se denomina de tipo 1:1; de una octaédrica entre dos tetraédricas, de tipo 2:1; y si son dos de cada uno, tipo 2:2. En los huecos octaédricos se alojan generalmente Al^{3+} o Mg^{2+} . Si el ión es el Mg^{2+} , se ocuparán todos los huecos y tendremos una configuración trioctaédrica, pero si es el Al^{3+} , debido a su mayor carga, sólo se ocuparán 2/3 de los mismos, dando lugar a la estructura dioctaédrica.

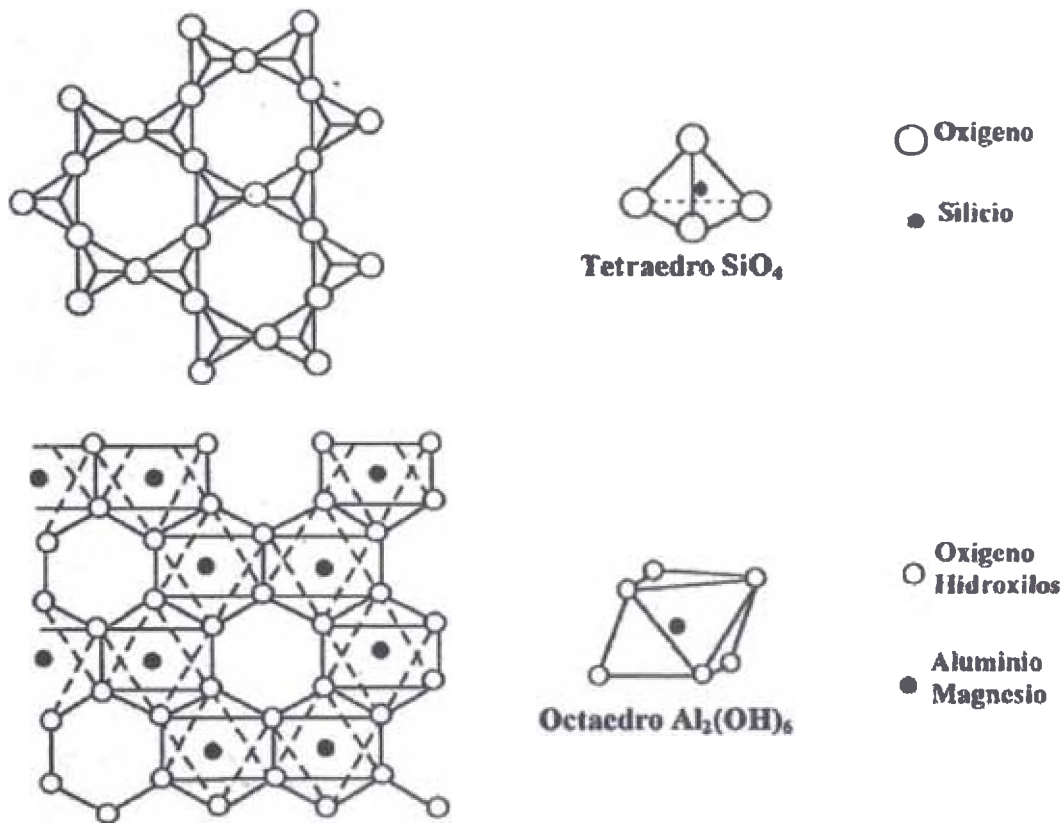


Figura 1.4: Representación esquemática de la capa tetraédrica (superior) y octaédrica (inferior).

El Si^{4+} y el Al^{3+} de la capa tetraédrica y octaédrica respectivamente, pueden ser sustituidos por otros elementos que posean un radio iónico adecuado para adaptarse en la estructura. Este fenómeno, llamado **sustitución isomórfica**, es responsable de muchas propiedades de los minerales de arcilla. Así, un catión Si^{4+} puede ser reemplazado por un Al^{3+} , y un catión Al^{3+} por un Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} . Debido a esto, se ha provocado una densidad de carga negativa, compensada por cationes que se encuentran en el espacio interlaminar (cationes de cambio), que son normalmente intercambiables y su número constituye la **capacidad catiónica de cambio (CCC)** de una arcilla, lo cual nos da una idea cualitativa y cuantitativa de la tendencia del mineral a la intercalación [5]. Se define como los miliequivalentes (meq) de cationes intercambiables por 100 g de arcilla [5].

Si los iones compensadores de carga son relativamente grandes, éstos pueden cumplir la función de pilares y prevenir el colapso de las láminas cuando el medio de solvatación es eliminado. A estos sólidos se les denomina **sólidos laminados pilareados** [6].

Las arcillas son materiales terrosos de baja granulometría y que presentan plasticidad cuando se mezclan con cierta cantidad de agua. Están constituidas por partículas cristalinas de tamaño inferior a $2\ \mu\text{m}$, de naturaleza inorgánica y compuestas principalmente por Si^{+4} , Al^{+3} , H_2O , Fe^{+3} , junto con pequeñas cantidades de alcalinos y alcalinotérreos, así como materia orgánica.

La estructura cristalina de las arcillas está constituida, por [5]:

- a) Grupos tetraédricos: Si^{+4} y ocasionalmente Al^{+3} , Fe^{+3} Fe^{+2}
- b) Grupos octaédricos: principalmente Al^{+3} y, ocasionalmente, Mg^{+2} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , Cr^{+3} , Mn^{+2} , Zn^{+2} con un cierto grado de sustitución isomórfica.

La capa tetraédrica se puede representar como hexágonos formados por unidades de 6 tetraedros unidos entre sí, conteniendo en sus vértices los oxígenos con las valencias libres, apuntados en el mismo sentido. Esta capa puede unirse a otra, generalmente de unidades octaédricas de hidróxidos metálicos que tengan las

valencias libres apuntando en sentido contrario, en relación a la capa tetraédrica, formando la lámina 1:1 (como ocurre en el caolín). Cuando un mineral de arcilla presenta un empaquetamiento plano tetraédrico-plano octaédrico se denomina tipo 1:1 y cuando son dos tetraédricos y un octaédrico se denomina 2:1, por ejemplo en el caso de la montmorillonita del grupo de las esmectitas como se muestra en la figura 1.5. Esta clasificación de las arcillas, según la estructura de las capas fue propuesta por Grim y col. [7]. En las figuras 1.6 y 1.7 se muestran la unión tridimensional de las capas tetraédricas y octaédricas, respectivamente. También es posible la existencia de arcillas de capas mixtas regulares, como es el caso de la clorita y arcillas de estructura en cadena o fibrosa, como la sepiolita o la paligorskita. Este detalle ha conducido a otra clasificación de las arcillas en dos grandes grupos, según la forma de las capas: arcillas laminares y arcillas fibrosas. Dependiendo del tipo de capa octaédrica se generan subgrupos y especies en función de la composición química de las mismas o de la geometría de la superposición de capas individuales.

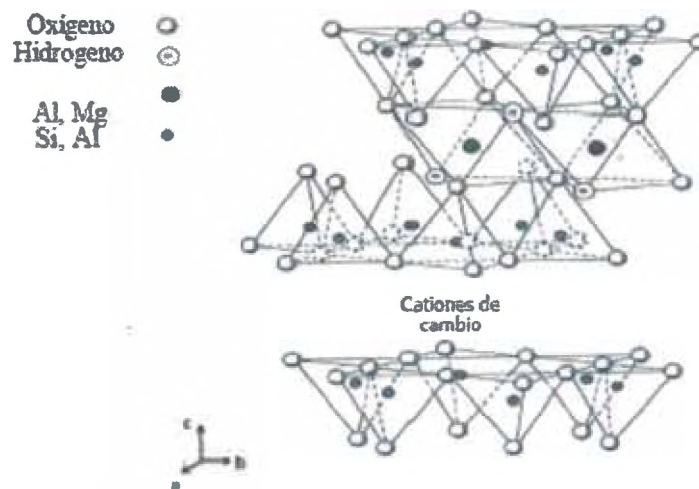


Figura 1.5: Estructura laminar de las bentonitas.

La composición química de las arcillas depende del yacimiento. En general, los compuestos mayoritarios son SiO_2 (30-52%), Al_2O_3 (12-40%) y H_2O (5-17%), seguidos de Fe_2O_3 (<40%), MgO y CaO (<5%), K_2O (0-7%), Na_2O (<1%) y TiO_2 (<1%) [5].

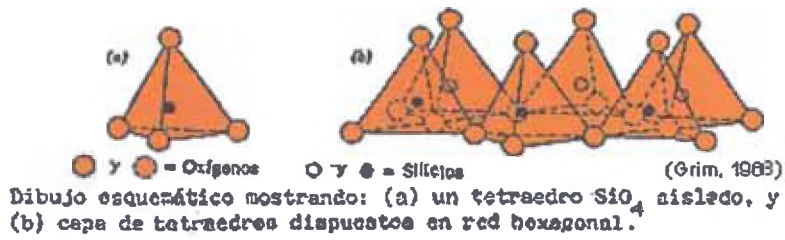


Figura 1.6: Detalle tridimensional de la unión de tetraedros.

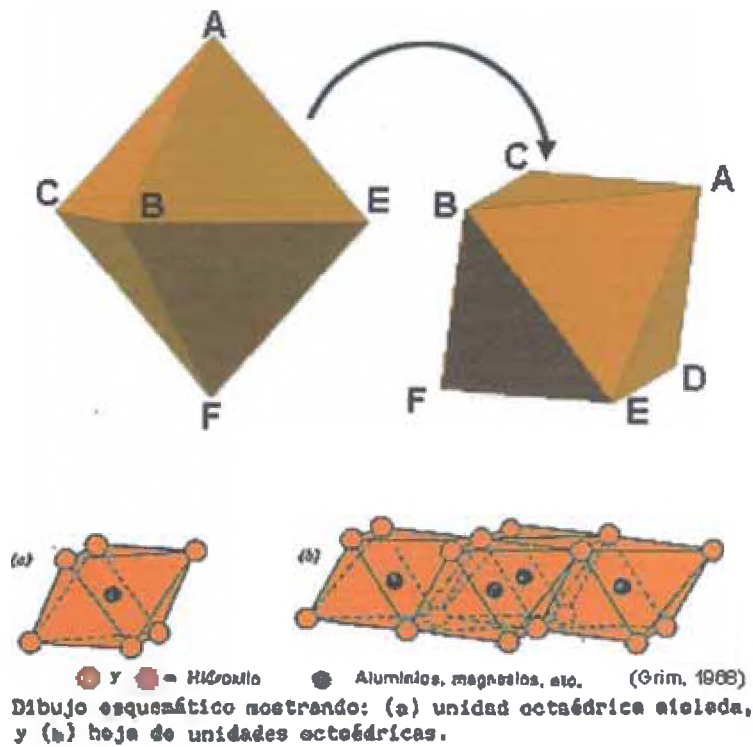


Figura 1.7: Detalle tridimensional de la unión de octaedros.

1.3.2 Modificaciones Estructurales de las arcillas.

Existen dos formas principales de modificar las propiedades estructurales de las arcillas: la Termoactivación y la Pilarización, utilizando espectitas en general y, en particular, montmorillonitas.

1.3.2.1 Termoactivación.

Este proceso introduce un alto nivel de acidez en la arcilla, mejora sus propiedades texturales y elimina parte de sus impurezas. El tratamiento consta de 3 etapas:

- a) Tratamiento ácido: disuelve parte del Fe_2O_3 y el Al_2O_3 de la capa octaédrica, lo que origina una apertura de la estructura cristalina.
- b) Intercambio gradual de los iones Ca^{+2} , Na^+ , Mg^{+2} , localizados en la superficie externa, por protones del ácido mineral.
- c) Sustitución de parte de los H^+ por iones aluminio de la disolución. Los parámetros que hay que controlar son la concentración de ácido, el tiempo de tratamiento, la relación ácido/arcilla, el pH y la temperatura.

1.3.2.2 Pilarización.

Este proceso aprovecha la capacidad de intercambio catiónico y el hinchamiento de la arcilla, que permiten sustituir los cationes de intercambio por grandes hidroxidaciones que se obtienen por hidrólisis de sales metálicas de Al, Zr, Cr, etc. La deshidratación y deshidroxilación de los hidroxidaciones se produce por calentamiento, formando clusters del material en forma de óxido metálico que actúan como pilares, manteniendo las láminas separadas y aumentando el área superficial y la acidez del material original. En la bibliografía, estos materiales se conocen como **PILCs**: Pillared Interlayered Clays, arcillas pilaradas laminares [8-10]. El tipo de hidroxidación empleado, la concentración, el pH, la relación hidroxidación / arcilla y el tratamiento térmico son algunas de las variables que determinan las propiedades físico-químicas del material final.

En la figura 1.8 se describe tridimensionalmente la formación de los pilares a partir de las unidades estructurales de una arcilla sódica. Las unidades estructurales descritas anteriormente se muestran en la figura 1.8 de una manera más real, representando el proceso de calcinación como paso indispensable para la formación del pilar.

Capítulo 1: Descripción Estructural de las Arcillas.

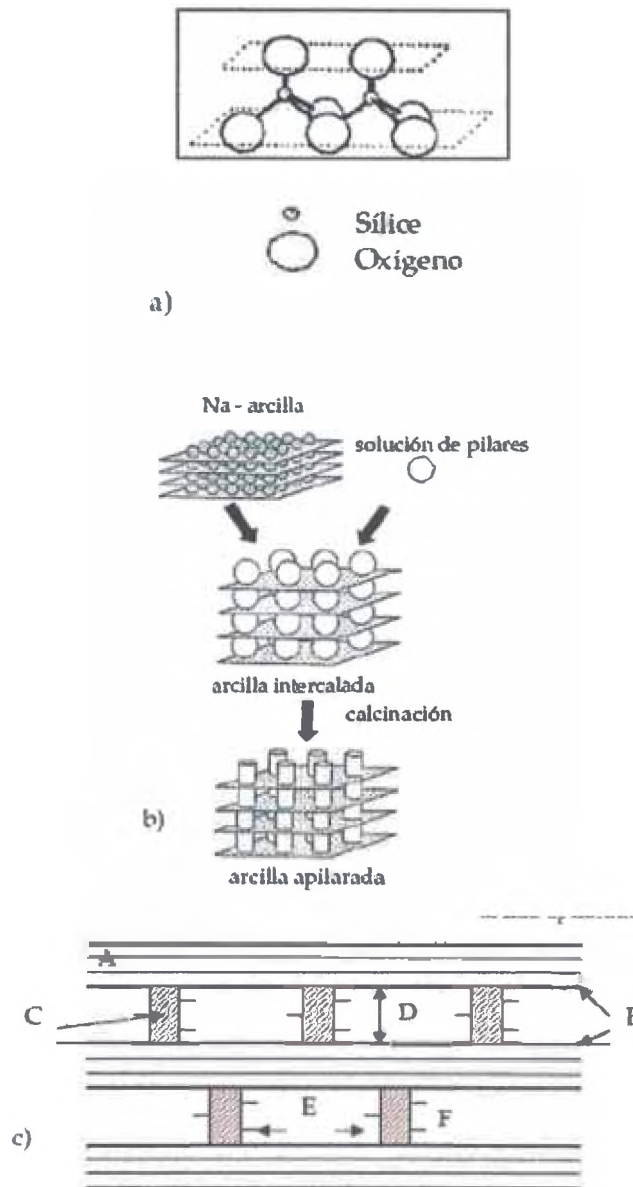


Figura 1.8 Esquemas de: a) y b) estructura pilarada; c) A - unidad laminar de la esmectita; B - superficie interna; C - unidad del pilar; D - espacio interlaminar; E - distancia lateral (interpilar); F - grupo funcional.

La formación de los pilares en las arcillas se puede verificar experimentalmente mediante diferentes técnicas de caracterización. La técnica de difracción de rayos X (XRD) permite observar el proceso de formación del pilar mediante la presencia del primer pico agudo correspondiente a la distancia basal d_{001} típico de una formación homogénea [11]. Esta fuerte señal aparece para

ángulos (2θ) menores de 5° (figura 1.9). La anchura de dicho pico puede estar relacionada con la composición del pilar, constituido por un óxido simple o mixto. Algunas veces es posible observar la presencia de picos de menor tamaño a ángulos mayores a 5° indicando que parte de la arcilla no se ha logrado pilarar adecuadamente (figura 1.9).

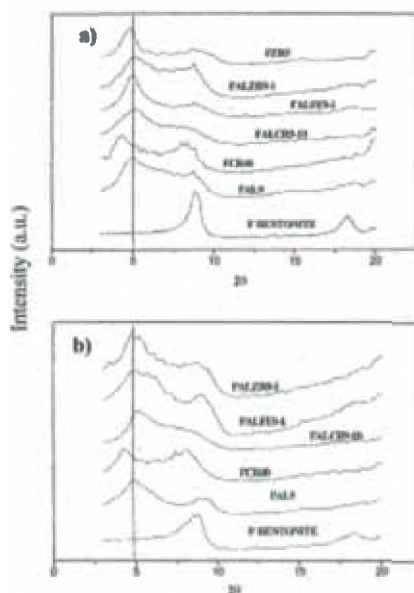


Figura 1.9: Difractogramas de muestras de PILC's preparados a partir de a) bentonita (Fisher Scientific Company) y b) bentonita peruana (Agregados Calcáreos S.A).

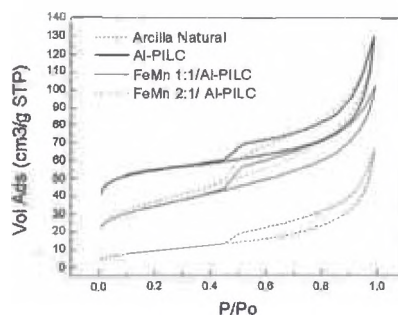


Figura 1.10: Isothermas de adsorción- desorción de N_2 de la arcilla natural, arcilla pilarada con aluminio (Al-PILC) y los catalizadores de Fe-Mn soportados en Al-PILC.

Capítulo 1: Descripción Estructural de las Arcillas.

La introducción del pilar en la arcilla afecta también las propiedades texturales. Por ejemplo, en la figura 1.10 se muestran las isothermas de la arcilla natural, Al-PILC y de catalizadores Fe-Mn 1:1 y 2:1 soportados sobre Al-PILC [12]. La incorporación de los óxidos mixtos ha conducido a una disminución del volumen de poros en la zona de la isoterma correspondiente a los microporos; estos cambios texturales podrían estar relacionados con la formación de diferentes asociaciones de láminas por la presencia del óxido o con un posible taponamiento de las galerías interlaminares, provocado por la introducción de los óxidos. Respecto a la zona mesoporosa en los catalizadores Fe-Mn soportados en Al-PILC, la interacción del óxido mixto con la estructura de la arcilla se observa diferenciada por la composición molar del óxido: para la muestra Fe-Mn 2:1 no se produce cambio en el ciclo de histéresis, en relación con la arcilla natural y la empleada como soporte (Al-PILC), pero para una relación Fe-Mn 1:1 el cambio se hace apreciable con una consiguiente disminución del área (figura 1.10).

1.3.3 Propiedades físico-químicas de las Arcillas.

Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades fisicoquímicas. Dichas propiedades derivan principalmente de:

- Su extremadamente pequeño tamaño de partícula (inferior a 2 μm).
- Su morfología laminar (filosilicatos).
- Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

Como consecuencia de estos factores, presentan, por una parte, un valor elevado del área superficial y a la vez, la presencia de una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por ello pueden interaccionar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y son capaces en algunos casos de hinchar, con el desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas.

Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa, como ya se ha citado, con la entrada en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes, a esta propiedad se la conoce como capacidad de intercambio catiónico y es también la base de multitud de aplicaciones industriales.

a) Superficie específica.

La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que esta exista) de las partículas constituyentes, por unidad de masa, expresada en m^2/g .

Las arcillas poseen una elevada superficie específica, muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad.

A continuación se muestran algunos ejemplos de superficies específicas de arcillas:

Caolinita de elevada cristalinidad hasta $15 \text{ m}^2/\text{g}$

Caolinita de baja cristalinidad hasta $50 \text{ m}^2/\text{g}$

Halloisita hasta $60 \text{ m}^2/\text{g}$

Illita hasta $50 \text{ m}^2/\text{g}$

Montmorillonita $80\text{-}300 \text{ m}^2/\text{g}$

Sepiolita $100\text{-}240 \text{ m}^2/\text{g}$

Paligorskita $100\text{-}200 \text{ m}^2/\text{g}$

b) Capacidad de Intercambio catiónico.

Es una propiedad fundamental de las esmectitas. Son capaces de cambiar, fácilmente, los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes. La capacidad de intercambio catiónico (CEC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral.

Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes:

- Sustituciones isomórficas dentro de la estructura.
- Enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.
- Disociación de los grupos hidroxilos accesibles.

El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80 % de la carga neta de la partícula; además es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. Los dos últimos tipos de origen varían en función del pH y de la actividad iónica. Corresponden a bordes cristalinos, químicamente activos y representan el 20 % de la carga total de la lámina.

A continuación se muestran algunos ejemplos de capacidad de intercambio catiónico (en meq/100 g):

Caolinita: 3-5
Halloisita: 10-40
Illita: 10-50
Clorita: 10-50
Vermiculita: 100-200
Montmorillonita: 80-200
Sepiolita-paligorskita: 20-35

c) Capacidad de absorción.

Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los absorbentes ya que pueden absorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminar (esmeclitas) o en los canales estructurales (sepiolita y paligorskita).

La capacidad de absorción está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad) y se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: absorción (cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad) y adsorción (cuando existe una interacción de tipo químico entre el adsorbente, en este caso la arcilla, y el líquido o gas adsorbido, denominado adsorbato).

d) Hidratación e hinchamiento.

La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características de las esmeclitas, y cuya importancia es crucial en los diferentes usos industriales. Aunque hidratación y deshidratación ocurren con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación sí está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina.

La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras. Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmeclitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de cristales individuales de esmeclita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si por el contrario, tienen Ca o Mg como cationes de cambio su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida.

e) Plasticidad.

Las arcillas son eminentemente plásticas. Esta propiedad se debe a que el agua forma una envuelta sobre las partículas laminares produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas.

La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia, nuevamente, de su morfología laminar, tamaño de partícula extremadamente pequeño (elevada área superficial) y alta capacidad de hinchamiento.

Generalmente, esta plasticidad puede ser cuantificada mediante la determinación de los índices de Atterberg (Límite Líquido, Límite Plástico y Límite de Retracción). Estos límites marcan una separación arbitraria entre los cuatro estados o modos de comportamiento de un suelo sólido, semisólido, plástico y semilíquido o viscoso.

La relación existente entre el límite líquido y el índice de plasticidad ofrece una gran información sobre la composición granulométrica, comportamiento, naturaleza y calidad de la arcilla. Existe una gran variación entre los límites de Atterberg de diferentes minerales de la arcilla, e incluso para un mismo mineral arcilloso, en función del catión de cambio. En gran parte, esta variación se debe a la diferencia en el tamaño de partícula y al grado de perfección del cristal. En general, cuanto más pequeñas son las partículas y más imperfecta su estructura, más plástico es el material.

f) Tixotropía.

La tixotropía se define como el fenómeno consistente en la pérdida de resistencia de un coloide, al amasarlo, y su posterior recuperación con el tiempo. Las arcillas tixotrópicas cuando son amasadas se convierten en un verdadero líquido. Si a continuación se las deja en reposo recuperan la cohesión, así como el comportamiento sólido. Para que una arcilla tixotrópica muestre este especial

comportamiento deberá poseer un contenido en agua próximo a su límite líquido. Por el contrario, en torno a su límite plástico no existe posibilidad de comportamiento tixotrópico [13].

1.4 Referencias Bibliográficas.

- [1] <http://www.edu.aytolacoruna.es/aula/fisica/fisicaInteractiva/OptGeometrica/historia/Historia.htm>.
- [2] <http://www.quimica.ull.es/eventos/proyectopiloto/IQ/Silicatos>.
- [3] P. Laszlo; Mundo Científico, 102, 552 (1990).
- [4] P. Souza; “Tecnología de arcillas”; Ed. Univ. Sao Paulo, (1975).
- [5] Corma A., Fornes V., “Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades.”, Quim. Nova vol. 22, nº5 Sao Paulo Sept/Oct. 1999.
- [6] Gil A., Gandía L.M., “Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of pillared Clays”, Catal. Rev.-Sci. Eng., 42 (1&2), 145-212 (2000).
- [7] R.E. Grim, N. Guven; “Recursos Minerales de España”; Ed. G. Guinea, M. Frías, CSIC, (1992).
- [8] R.M. Barrer, N. Mackenzie; J. Phys. Chem., 58, 560 (1954).
- [9] R.M. Barrer; D.M. MacLeod; Trans. Faraday Soc., 51, 1290 (1955).
- [10] R.M. Barrer; “Zeolites and Clays Minerals as Sorbents and Molecular Sieves”; Acad. Press, New York, 8 (1978).
- [11] Cañizares P., Valverde J.L., Sun Kou M.R., Molina C.B., *Microporous and Mesoporous Materials*. 1999, 29, 267-281.
- [12] Picasso G., Sun Kou M.R., Pina M.P., Herguido J., Irusta S., López de Castillo R., Apolinario G., Arzamendi G., Gandía L, Eliminación de etilmetilcetona en lecho fijo con óxidos mixtos equimolares de Fe-Mn y Cu-Mn máxicos y soportados en arcillas modificadas, Lima 2007.
- [13] Emilia García Romero, Mercedes Suárez Barrios. “Las Arcillas: Propiedades y usos”. (7-11)

**CAPÍTULO 2:
PRINCIPALES MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE LAS
ARCILLAS MODIFICADAS.**

CAPITULO 2: PRINCIPALES MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE ARCILLAS MODIFICADAS.

2.1 Estructura de las Arcillas Pilaradas.

La estructura de las arcillas pilaradas se resume en la figura 2.1 [2]. Dentro de los parámetros que nos indicarán si el proceso de pilarización es satisfactorio o no, tenemos el espaciado basal (d_{001}), que se define como la distancia entre las bases de dos láminas contiguas separadas por los pilares. Este espaciado basal será observado como un pico bien definido alrededor de $2\theta = 5^\circ$ (difracción de bajo ángulo), en el difractograma obtenido por difracción de rayos X (DRX), esto nos indicará que los pilares se han formado de modo homogéneo.

Otro factor de importancia es la altura de la galería que nos indicará de modo cuantitativo cuanto ha sido el ensanchamiento luego del proceso de pilarización, para ello solo hay que restar el d_{001} menos el ancho de la capa y como es de notar este valor dependerá del tamaño del pilar. La distancia entre pilares se calcula de modo indirecto obteniendo solo un promedio y este valor dependerá de la frecuencia de los pilares. Ambos parámetros definen en gran parte la naturaleza y estabilidad de la estructura de las PILC's.

Cuando el mineral arcilloso del tipo esmectítico anhidro se pone en contacto con agua o en ambientes húmedos, los cationes de cambio se hidratan y el espaciado basal aumenta en un proceso llamado **hinchamiento interlaminar**. En esas condiciones, los cationes interlaminares son susceptibles de ser cambiados por otros cationes por una reacción química estequiométrica llamada de **intercambio catiónico**. El espaciado entre las láminas varía con la naturaleza del catión interlaminar, con la cantidad de agua disponible y con la presencia de otras moléculas polares.

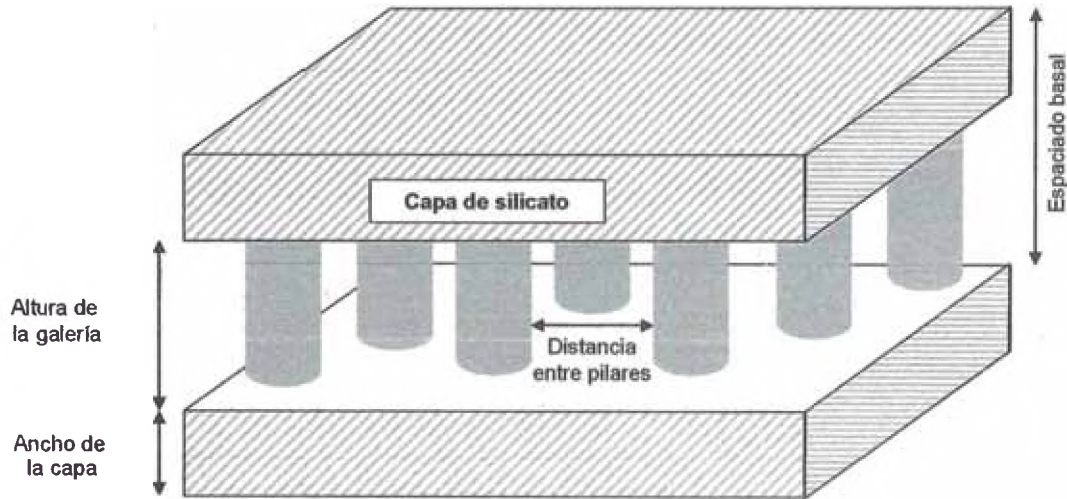


Figura 2.1: Parámetros estructurales de las arcillas pilaradas.

Las PILC's pueden ser descritos como compuestos intercalados que cumplen tres criterios importantes [1] (figura 2.2):

- a) Las especies interlaminares deben ser suficientemente robustas para promover la expansión vertical de las láminas (d_1) y prevenir el colapso de las mismas durante la calcinación.
- b) Los pilares deben estar suficientemente separados (d_2) para permitir el acceso de moléculas. El simple hecho de expandir las láminas a dimensiones moleculares, por intercalación de pilares, no es significativo en relación a las propiedades de adsorción y comportamiento catalítico del sólido si la región interlaminares está totalmente ocupada por pilares.
- c) Las láminas deben ser suficientemente rígidas para mantener la deseada separación entre pilares. De lo contrario, la flexibilidad de las láminas podría cerrar los espacios entre pilar y pilar.

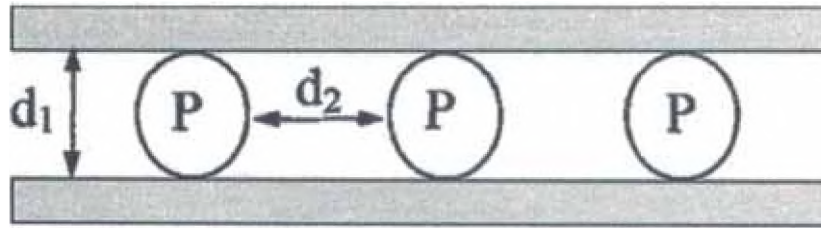


Figura 2.2: Ilustración esquemática de las arcillas pilaradas.

La esmectita más utilizada en la pilarización es la montmorillonita cuya fórmula teórica es:



donde M^+ es el catión intercambiable y x es la carga de la lámina ($0.6 < x < 1.2$) [3].

La capacidad de intercambio catiónico en las montmorillonitas varía de 80 a 150 meq/100g de arcilla y las áreas superficiales comunes en estos materiales varía entre 100 y 1000 m²/g. Por tanto, las áreas elevadas y la alta capacidad de intercambio hacen de las PILC's materiales atrayentes para su aplicación como adsorbentes [4-5] y materiales catalíticos [6-7].

En términos generales, el procedimiento experimental para la síntesis de una PILC puede describirse como sigue (figura 2.3). Una suspensión que contiene una capa de arcilla (montmorillonita, saponita, hectorita, etc.) se mezcla con una solución que contiene un polyoxocación. Previamente esta solución había sido parcialmente hidrolizada con el fin de polimerizar al catión polivalente. La reacción entre la arcilla y el polication, consiste en la sustitución de los cationes intercambiables en el espacio interlaminar de la arcilla por el polioxication inorgánico, por lo general esta reacción es conocida como la reacción de intercambio catiónico o Intercalación. Tras la reacción, la suspensión resultante se separa y se lava, dando lugar a la arcilla intercalada. Su calcinación a una temperatura moderadamente alta (como 400°C) estabiliza el catión polimérico previniendo de este modo el colapso del espacio interlaminar y generando una estructura porosa estable.

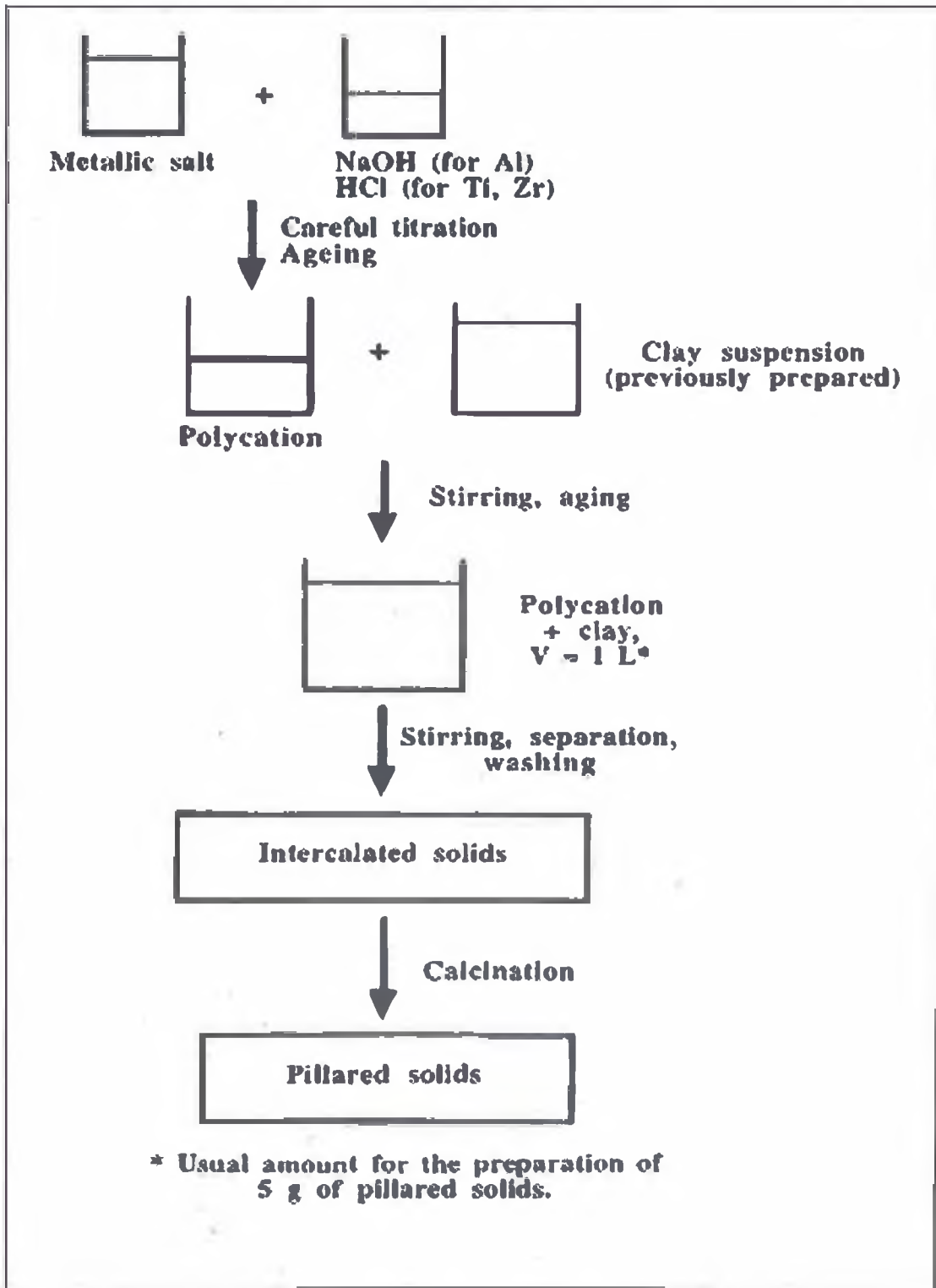


Figura 2.3 Representación esquemática del procedimiento experimental para la síntesis de las arcillas pilaradas.

2.2. Propiedades de las Arcillas Pilaradas.

Las propiedades de los materiales pilareados dependen en gran parte de la metodología utilizada, del material pilareante y de la arcilla utilizada. Hasta aquí solo hemos tratado de propiedades como el área superficial y el espaciado basal. Cabe resaltar que propiedades como la estabilidad térmica y la acidez son muy importantes desde el punto de vista de la aplicación de estos materiales.

2.2.1 Estabilidad Térmica.

Dado que las arcillas pilareadas son materiales compuestos, su estabilidad global está limitada por aquella que sea menor dentro de los elementos que forman la estructura. De manera general podemos indicar que los factores que deben considerarse al analizar la estabilidad de las arcillas pilareadas son:

- Estabilidad de las láminas.
- Estabilidad del pilar.
- Estabilidad de la unión pilar-lámina.
- Densidad de los pilares en el espacio interlaminar.

a) Estabilidad de las láminas.

Cada arcilla tiene una estabilidad máxima asociada a los cambios estructurales de sus propias láminas. Esto da lugar a que los límites de estabilidad sean diferentes si se utiliza montmorillonita (500 - 700°C), beidellita (700 - 800°C) o rectorita (>800°C). Este último material ha recibido particular atención, ya que se ha encontrado una alta estabilidad bajo condiciones hidrotérmicas. La rectorita posee láminas de esmectitas alternadas con láminas de micas, por eso la expansión sólo ocurre cada dos láminas. La presencia de la lámina de mica proporciona rigidez y estabilidad a la estructura, por lo que se retardan los cambios estructurales a altas temperaturas. Al₁₃-rectorita retiene su estructura después de calcinar en aire a 800°C, o después de tratamiento con vapor de agua a 760°C.

b) Estabilidad del pilar.

Los pilares son estables a temperaturas superiores a 500°C, esta estabilidad puede ser modificada por la utilización de pilares mixtos, como en el caso del Al^{+3} y Ga^{+3} . Como el Ga^{+3} tiene un radio iónico mayor que el Al^{+3} , la estructura global es más estable ya que se reducen los esfuerzos existentes en el Al^{+3} . La estabilidad sigue el siguiente orden: $\text{Ga}_{13} \ll \text{Al}_{13} \ll \text{GaAl}_{12}$.

c) Estabilidad de la unión pilar-lámina.

Depende de las características de la preparación y las características propias de la arcilla utilizada, por ejemplo, densidad de carga basal.

Es difícil indicar a priori lo que sucede en un caso específico, dado el conocimiento parcial que se tiene de la unión pilar-lámina.

d) Densidad de los pilares en el espacio interlaminar.

Se ha demostrado que arcillas pilareadas obtenidas a partir de partículas de arcilla de tamaño pequeño tienen mayor estabilidad que aquellas formadas por partículas grandes, atribuyéndose este aumento a la densidad de pilares en el material final. Parece ser que las restricciones difusionales juegan un papel importante en este caso por lo que los pilares se concentran cerca de los bordes de las partículas grandes, dejando libres las zonas centrales y con la consiguiente debilidad de la estructura. Se menciona que el uso de un ión competidor, por ejemplo Ce^{+3} , durante el proceso de intercambio iónico da lugar a una mejor distribución de pilares, ya que los macrocationes pueden entonces difundir hacia el interior de las partículas, mejorando la estabilidad final del material.

Otra estrategia que ha permitido aumentar la estabilidad térmica, modificando la densidad de pilares, consiste en la utilización de surfactantes neutros de fórmula general $\text{C}_{12-14}\text{H}_{25-29}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5$ o de alcohol polivinílico en la solución pilareante. Estos compuestos actúan como agentes hinchantes, separando las láminas de la arcilla y permitiendo de esta manera una mejor difusión de los macrocationes.

2.2.2. Acidez.

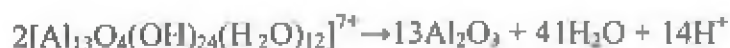
Las arcillas en general poseen acidez del tipo Brønsted y del tipo Lewis. La acidez Brønsted esencialmente resulta de la disociación de las moléculas de agua adsorbidas. Esta disociación es inducida por el campo eléctrico de los cationes de intercambio con los cuales las moléculas de agua están asociadas. También contribuye a la acidez Brønsted la presencia de grupos silanoles (Si-OH) superficiales provenientes de la ruptura de uniones Si-O-Si de la capa tetraédrica. La acidez de Lewis 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.

Las arcillas pilareadas poseen a su vez acidez del tipo Brønsted y Lewis, y ésta es superior a la de las arcillas originales.

Generalmente se admite que los pilares son la mayor fuente de acidez Lewis. Ming-Yuan y col observaron que la acidez Lewis varía significativamente con el tipo de hidroxilación utilizado. Materiales pilareados con distintos hidróxidos 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.

La acidez Brønsted está relacionada con los grupos OH. Con el aumento de la temperatura tiene lugar una disminución de la acidez Brønsted. Entre 300 - 500°C ocurre prácticamente la desaparición de la misma, esto puede ser debido a la deshidroxilación de la superficie y/o a la pérdida total de las moléculas de agua.

Vaughan, Ocelli y col indicaron que la reacción de deshidratación-deshidroxilación de los cationes poliméricos interlaminares viene dada por la ecuación:



La deshidratación-deshidroxilación de los pilares libera protones que podrían aumentar la acidez de Brønsted. Pero ello no ocurre pues a altas temperaturas los protones del espacio interlaminar migran hacia la capa octaédrica donde no están

accesibles, desestabilizando la estructura. Por lo tanto, las muestras calcinadas poseen principalmente acidez Lewis.

2.3 Estructura de algunos agentes pilarantes en Al-PILC, Ti-PILC, Fe-PILC.

2.3.1 Agentes Pilarantes.

Una gran variedad de cationes polinucleares han sido utilizados en la preparación de arcillas pilareadas. Los parámetros más importantes que afectan la formación y las propiedades de estos cationes polinucleares son [8]:

- a) La concentración del ión metálico.
- b) La basicidad o grado de hidrólisis ($r = \text{OH}/\text{M}$).
- c) Temperatura de preparación.
- d) Tiempo y temperatura de envejecimiento.
- e) Método de preparación.

2.3.1.1 Al-PILC.

Óxidos de Aluminio.

Según Pinnavaia [9], dos tipos de reactivos pilareantes a base de aluminio pueden ser utilizados en la pilarización de arcillas. El primero consiste en una solución conocida como clorhidrato de aluminio (ACH) que es un producto comercial preparado por reacción de AlCl_3 acuoso con Al metal, mientras que el segundo es una solución base/ AlCl_3 hidrolizado preparado a relaciones molares OH/Al entre 1.0 y 2.5. La forma exacta de estas especies no es conocida. Se sabe que la especie existente en mayor cantidad es el ión de Keggin $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}\cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{+7}$ [10-12]. La Figura 2.4 ilustra la estructura de este ión donde un Al ocupa una posición central en un tetraedro con 4 oxígenos (AlO_4) y los doce restantes ocupan posiciones octaédricas definidas por grupos OH y

moléculas de H₂O. El tamaño de este catión es compatible con la distancia de 8 a 10Å, usualmente observada en los productos pilareados.

Sterte [8] estudió la formación de los oligómeros de aluminio, y observó que el Al⁺³ puede ser extensivamente hidrolizado sin precipitaciones hasta relaciones OH/Al de 2.5 por la adición de una base o por la disolución de Al metal en una solución sal - Al. En soluciones con basicidad igual o menor que 1.5 las especies en mayor cantidad son cationes monoméricos. El contenido en monómeros decrece gradualmente con el aumento de la basicidad.

El contenido de especies diméricas en soluciones básicas de Al depende mucho del método de preparación de la solución. Un contenido relativamente alto de dímeros fue encontrado en soluciones con basicidad superior a 1.0 preparadas por la adición de carbonato de sodio a una solución de AlCl₃. Por otro lado, para soluciones preparadas por adición de hidróxido de sodio a AlCl₃, el contenido de dímeros es muy bajo. El catión Al₁₃ aparece en todas las soluciones básicas de Al, independientemente del método de preparación, para basicidades por encima de 0.3.

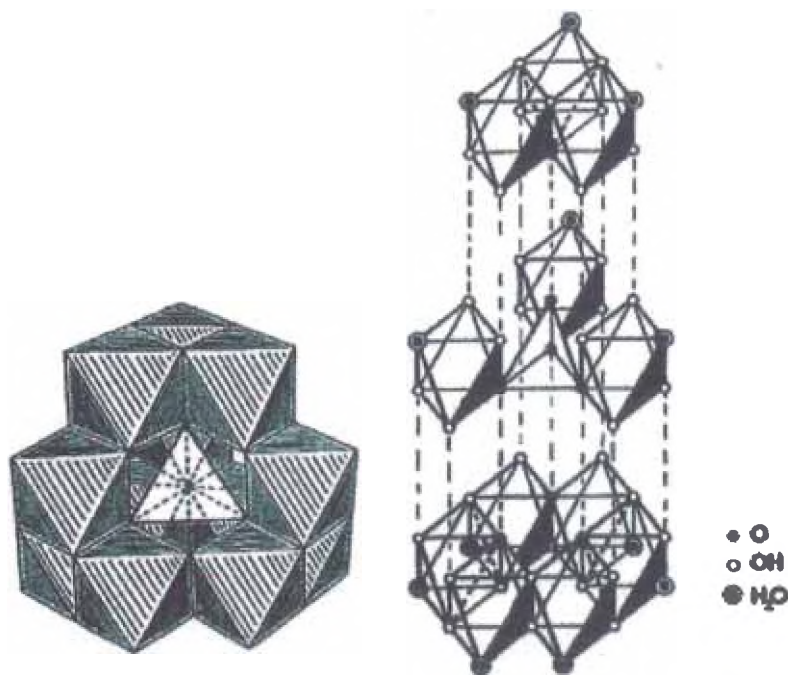


Figura 2.4: Esquema de la estructura del ión Keggin Al₁₃. [10-12]

2.3.1.2 Ti-PILC.

Óxidos de Titanio.

Sterte en 1986 [13] publicó por primera vez la preparación de arcillas pilareadas con titanio. Utilizó una solución TiCl_4/HCl como agente pilareante. El espaciado basal de los productos a 200 °C fue 28 Å.

Bernier y col [14] desarrollaron un estudio detallado de las condiciones experimentales con el mismo agente pilareante. Las condiciones de síntesis fueron críticas con respecto a la morfología y textura del producto final. El espaciado basal de las muestras varió de 24.9 a 13.8 Å.

Un método diferente fue descrito por Yamanaka y col. [15-16] que utilizaron una sol de óxido de titanio como agente pilareante, preparado por hidrólisis de tetraisopropilóxido de titanio seguido por peptización con HCl. Los productos resultantes tienen un espaciado basal de 27 Å. El tamaño del poro está relacionado con el tamaño de las partículas de la sol que son dependientes de las condiciones de peptización.

Lin y col [17] desarrollaron un nuevo método de preparación de arcillas pilareadas con Ti en el cual prepararon el agente pilareante por la mezcla de una solución TiCl_4 /etanol con una solución de glicerina y agua. Obtuvieron materiales con espaciado basal de 21.3 Å y área superficial de 379 m^2/g . La presencia de glicerina fue esencial para obtener materiales con alta estabilidad térmica.

Castillo y Grange. [18] prepararon arcillas pilareadas con Ti por la intercalación de 4 alcóxidos de titanio diferentes. Prepararon el agente pilareante por la adición de alcóxido de titanio en una solución HCl en agitación, variando la razón molar HCl/alcóxido. Los 4 alcóxidos utilizados fueron: tetraethóxido de titanio, tetra-n-propóxido de titanio, tetra-isopropóxido de titanio y tetra-n-butóxido de titanio. Estudiaron la estabilidad térmica y distribución de los pilares. Los espaciados obtenidos a temperatura ambiente fueron de 14.9Å, y decrecen hasta 10Å a 600°C. Este procedimiento también fue descrito por Johnson y col.

[19] que alcanzó tamaños de poro de 23Å estables hasta temperaturas de 600°C. Encontraron en la solución de lavado, después de la intercalación, pequeñas partículas de $TiO_x(OH)_{2x}$ ($X=0,12$) cuya estructura está representada en la Figura 2.5 lo que da una idea de la estructura de los pilares de Ti.



Figura 2.5: Estructura de partículas pequeñas del polímero de óxido de titanio [18].

2.3.1.3 Fe-PILC

Óxidos de Hierro .

Se sabe que el comportamiento de hidrólisis del Fe^{3+} es similar al Al^{3+} y Cr^{3+} formando cationes poliméricos. Baksh y col. [20] llevaron a cabo la hidrólisis de $Fe(NO_3)_3$ por la adición de Na_2CO_3 .

Yamanaka y Hattori [21] utilizaron el ión trinuclear acetato de hierro III $[Fe_3O(OCOCH_3)_6 \cdot 3H_2O]^+$ como agente pilareante que está representado en la Figura 2.6

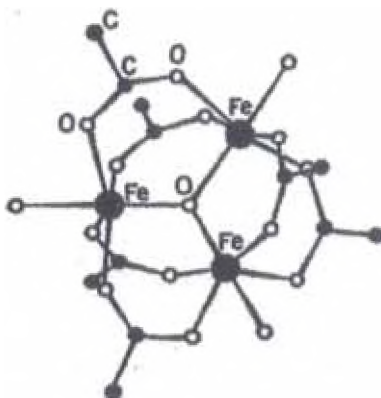


Figura 2.6: Esquema del ión trinuclear $[Fe_3O(OCOCH_3)_6 \cdot 3H_2O]^+$ [21].

2.4 Referencias Bibliográficas.

- [1] Corma A., Fornes V., “Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades.”, *Quim. Nova* vol. 22, nº5 Sao Paulo Sept/Oct. 1999.
- [2] Gil A., Gandía L.M., “Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of pillared Clays”, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 42 (1&2), 145-212 (2000).
- [3] Mott, C. J. B.; Pillared Clays; Burch, R.(Ed); *Catalysis Today* 2, 199 (1988).
- [4] Cañizares P., Valverde J.L., Sun Kou M.R., Molina C.B., *Microporous and Mesoporous Materials* 29,267-281 (1999).
- [5] Sun Kou M. R., Mendioroz S., Salerno P., Muñoz V., *Appld. Catal. A*, 240, 237-285 (2003).
- [6] Picasso G., Sun Kou R., Gómez G., Hermoza E., Pina M. P., Herguido J., Gandia L., Arzamendi G. Catalizadores basados en óxidos mixtos Ce-Mn máxicos y soportados en Fe-PILC en combustión de n-hexano, Congreso Iberoamericano de Química, XXIV Congreso Peruano de Química, Cuzco-Perú, (2008).
- [7] Picasso G., Sun Kou M.R., López R., Arzamendi G., Gandía L. M., Gómez G., Pina M.P., Herguido J., Catalizadores basados en óxidos mixtos Fe-Mn máxicos y soportados en Al-PILC y Ti-PILC para la combustión de n-hexano, Trabajo enviado al XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis (SICAT-2008, Málaga), Málaga, España, (2008).
- [8] Sterte, J.; Pillared Clays; Burch, R. Ed; *Catalysis Today* 2, 219 (1988).
- [9] Pinnavaia, T. J.; *Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems*; Setton, R. Ed 1986, 151.
- [10] Pinnavaia, T. J.; Tzou, M. S.; Landau, S. D.; Raythatha, R. H.; *J. Mol. Catal* 27, 195 (1984).
- [11] Bottero, J. Y.; Cases, J. M.; Flessinger, F.; Poirier, J. E.; *J. Phys. Chem.* 84, 2933 (1980).
- [12] Johansson, G.; *Acta Chem. Scand* 14, 771 (1960).
- [13] Sterte, J.; *Clays and Clay Miner.* 34, 658 (1986).
- [14] Bernier, A.; Admaia, L. F.; Grange, P.; *Appl. Catal.* 77, 269 (1991).

- [15] Yamanaka, S.; Nishihara, T.; Hattori, M.; Suzuki, Y.; *Mat. Chem. Phys* 17, 87 (1987).
- [16] Yamanaka, S.; Hattori, M.; *Chemistry of Microporous Crystals*; Invi, T.; Ed; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 60, 89 (1991).
- [17] Lin, J. T.; Jong, S. J.; Cheng, S.; *Microp. Mat.* 1, 287 (1993).
- [18] Castillo, H. L. del; Grange, P; *Appl. Catal. A: Gen.* 103, 23 (1993).
- [19] Johnson, I. D.; Werpy, T. A.; Pinnavaia, T. J.; *J. Amer. Chem. Soc.* 110, 8545 (1988).
- [20] Baksh, M. S.; Kikkinides, E. S.; Yang, R. T.; *Ing. Eng. Chem. Res.* 31, 2181 (1992).
- [21] Yamanaka, S.; Hattori, M.; *Pillared Clays*, Burch, R. Ed; *Catalysis Today* 2, 261 (1988).

**CAPÍTULO 3:
PROPIEDADES DE LAS ARCILLAS COMO SOPORTE
CATALÍTICO Y APLICACIONES.**

CAPÍTULO 3. PROPIEDADES DE LAS ARCILLAS COMO SOPORTE CATALÍTICO Y APLICACIONES.

La capacidad de intercambio iónico de las bentonitas es grande, lo cual permite reemplazar los cationes de compensación por cualquier tipo de especie iónica. Sin embargo, las bentonitas naturales tienen relativamente poca superficie de contacto y la estructura se vuelve inestable en presencia de agua, por la incorporación de éstas en su estructura interna, lo que origina el hinchamiento. Después de la deshidratación, debajo de 120°C, la estructura puede restaurarse en su estado original; sin embargo a temperaturas más altas (>600 °C) se produce la deshidroxilación (pérdida de OH⁻), hasta tal punto que puede hacer colapsar la estructura de manera irreversible y esto hace que se pierda su capacidad de adsorción. Una opción para estabilizar la estructura de las arcillas es mediante el pilaramiento. El proceso de pilaramiento consiste en la introducción de clusters constituidos por sustancias orgánicas o inorgánicas de gran volumen dentro de la región interlaminar. Cuando las especies intercaladas son polihidroxidaciones metálicas, éstos son convertidos a altas temperaturas en clusters de óxido metálico que son lo suficientemente rígidos para prevenir un colapso estructural frente a la hidratación (figura 1.8). Al mismo tiempo, el pilaramiento de las arcillas tipo bentonita persigue la creación de tamices moleculares similares a las de las zeolitas, pero con mayor diámetro promedio de poro [1]. Debido a la gran superficie interna expuesta y a la estructura porosa, el material obtenido resulta ideal para reacciones selectivas que dependan de la forma del poro (tamices moleculares); asimismo, las propiedades ácidas superficiales hacen de las arcillas pilaradas atrayentes como materiales catalíticos en una gran variedad de reacciones: reacciones de refinación de petróleo, reacciones tipo Friedel–Crafts, descomposición fotocatalítica de contaminantes orgánicos, reducción catalítica selectiva de NO, reacciones de eliminación de compuestos orgánicos volátiles [2–3]. Su aplicación en la industria de petróleo se está incentivando hoy en día con la crisis energética y la demanda de nuevos materiales de bajo coste.

La mayor parte de propiedades de las PILC's depende además de la porosidad, propiedades ácidas y termoestabilidad, de la naturaleza química del pilar y de los precursores del mismo, comúnmente cloruros o nitratos metálicos [4-5]. Otras propiedades, como la estructura microporosa y la actividad catalítica intrínseca son fuertemente influenciadas por la composición del pilar que puede consistir en polihidroxidaciones metálicas como Al, Zr, Cr, Ti, Si, Fe y Ga, cationes de cluster metálicos combinados como Al-Si, Al-Zr, Al-La,Ce y Al-Fe,Cr y partículas de soluciones coloidales cargadas positivamente como TiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que han sido introducidas entre las capas bidimensionales de silicato para obtener PILC's de manera dosificada para aplicaciones específicas [6]. Por ejemplo, para reacciones a altas temperaturas como las reacciones de craqueo se requieren pilares termo-resistentes, por eso han encontrado buena aplicación pilares basados en sistemas dopados de óxidos; por ejemplo, se ha encontrado que si al Al-PILC se le introduce galio o elementos de tierras raras (Ce, La) éstos forman estructuras tipo espinela promocionando la resistencia térmica del material final [7-8].

La gran variedad de materiales que se pueden utilizar para la síntesis de PILC's crea buenas expectativas en cuanto a sus propiedades ácidas, tamaño del pilar y naturaleza química [9]. Especialmente por la posibilidad de introducción de diferentes tipos de pilares (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , etc.) se puede dosificar el tamaño del poro y por tanto las propiedades catalíticas, lo que hace atractivo su aplicación como material de membrana. Debido a que las arcillas pilaradas se ubican en el rango de la microporosidad, las membranas basadas en PILC's se pueden aplicar para la separación de compuestos en fase gas y separación de fases gas/vapor [10].

La ventaja de los PILC's frente a catalizadores convencionales es la variedad de características estructurales respecto al tipo de pilar y al método de preparación [7]. En muchos procesos catalíticos, la estructura porosa del catalizador juega un rol importante en la actividad, selectividad y vida útil del mismo catalizador; por ejemplo en la reducción selectiva del NO, la alteración de la estructura porosa del catalizador mejora la actividad y la termoresistencia [11-13]. La variedad de

características físicas y estructurales de las PILC's respecto a la naturaleza del pilar y el método de preparación ofrece una amplia gama de aplicaciones catalíticas comerciales en el futuro cercano.

3.1 Aplicaciones Catalíticas.

Las PILC's, preparadas a partir de arcillas tipo esmectita por intercambio catiónico con polihidroxidaciones metálicos, presentan estructuras bidimensionales similares a las zeolitas, constituyendo materiales termoestables por la introducción de oligocaciones interlaminares a la estructura de la arcilla, lo que permite el desarrollo de micro y mesoporosidad superficial adecuada para la introducción de la fase activa; por ello su aplicación en procesos catalíticos parece muy prometedor. Adicionalmente, el método de preparación de la arcilla persigue dosificar los sitios ácidos Brønsted propios de la arcilla e incrementar la fortaleza ácida del material final al proporcionarle centros ácidos Lewis, debido a la naturaleza ácida de los componentes químicos del pilar [14]. La combinación de la acidez superficial con la selectividad de borde aumenta la probabilidad de colisiones en los sitios activos y por tanto, la transformación a productos.

Las PILC's pueden constituirse por sí misma como fase activa en algunos procesos catalíticos. En la literatura se han aplicado arcillas con pilares de diferente composición basadas en un solo componente o en sistemas mixtos, dependiendo de las propiedades intrínsecas del sistema. En catálisis ambiental, las PILC's han encontrado diversas aplicaciones, particularmente en reacciones de combustión de gases tóxicos, como CO, NO_x, propanol, compuestos orgánicos volátiles; también en medio líquido, como la oxidación de fenol, degradación fotocatalítica de algunos compuestos orgánicos, entre otros.

Diversos sistemas metálicos se han estudiado también con ayuda de las PILC's, usando pilares basados en óxidos simples y mixtos. La inserción de sistemas mixtos en la región interlaminares de las PILC's, como ya se ha mencionado, ha permitido el desarrollo de sólidos porosos termoestables, los cuales son adecuados para ser usados como catalizador y adsorbente. Los pilares basados en sistemas mixtos han presentado un mayor incremento en el área superficial y en la fortaleza

ácida respecto a los óxidos simples; de ahí el interés en la última década, en aplicarlos en catálisis heterogénea. En la mayor parte de trabajos realizados con PILC's se comparan su eficiencia con su contraparte másica convencional del mismo material; con esto se persigue estudiar las características texturales de la arcilla y cómo el proceso de pilaramiento modifica el contorno químico del poro interlaminar de la arcilla y su efecto en la distribución de productos de la reacción. En dichos trabajos se han preparado arcillas pilaradas con aluminio combinados con óxidos tipo MeO_x , donde Me puede ser por un metal de transición, como Cr, Fe, Zr [15-16].

La introducción de Fe y Ce en Al-PILC ha mostrado efectividad en su aplicación en tres reacciones con alto impacto ambiental: oxidación de CO, oxidación del 2-propanol en fase gas y descomposición del fenol en medio líquido [17]. Los resultados experimentales de este sistema han mostrado la efectividad de los iones Fe^{3+} y el efecto promotor del Ce soportado en Al-PILC para la eliminación de dichos contaminantes.

El trabajo de Mishra y col [18] es otro ejemplo que muestra la actividad de las PILC's basados en Fe-Cr aplicados en la reacción de descomposición del metanol. Como se puede apreciar de la figura 3.1, la composición del catalizador fue sensible a los cambios en la actividad y selectividad del proceso. El incremento de la presencia de Cr en el sistema Fe-Cr-PILC expresada por la relación milimolar Fe/Cr por 1 g de arcilla (variando desde 1/19 hasta 18/2) aumentó la actividad de la reacción a 500 °C y la selectividad hacia la formación de dimetiléter e hidrocarburos C₂; este comportamiento fue atribuido al aumento de los sitios ácidos de Lewis y de Brönsted, directamente relacionados por la interacción Fe-Cr en la estructura del pilar.

Otros trabajos han utilizado arcillas tipo montmorillonita, saponita, hectorita y mica los que fueron utilizados para degradar fotocatalíticamente ésteres de medio acuoso. El carácter hidrófobico, la capacidad adsorbente y la eficiencia catalítica del TiO_2 -PILC en la degradación de ésteres, se determinó que estaba en fuerte dependencia con el tipo de arcilla huésped con el siguiente orden: sapo<Ti<hecto-

Ti<mont-Ti<mica-Ti. Según los autores, la variación encontrada en la actividad de los catalizadores se debe a la diferencia en las propiedades hidrofóbicas superficiales del catalizador que favorece la interacción adsorbato/adsorbente en la adsorción química.

En el trabajo de Sun Kou y col [19] se estudió la relación de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores basados en Zr-PILC, Cu/Zr-PILC y Cu-PILC con la actividad y selectividad de los mismos en la reacción de deshidratación y deshidrogenación del metanol. Adicionalmente se estudió la influencia del Cu soportado en Zr-PILC en la distribución de productos. Las muestras de Cu/Zr-PILC mostraron diferente actividad dependiendo del sustrato y del método de incorporación del Cu en la arcilla. Así, por el método de impregnación se produjo una reducción del área de contacto, lo cual fue atribuido al alto contenido de Cu superficial y por el método de adsorción se mantuvo las características texturales pero con menos de 1% de Cu en exposición superficial. Según este estudio, las muestras de Cu-PILC pueden competir favorablemente en reacciones de deshidrogenación con muestras de Cu soportadas en otros materiales convencionales (Al_2O_3 , carbón).

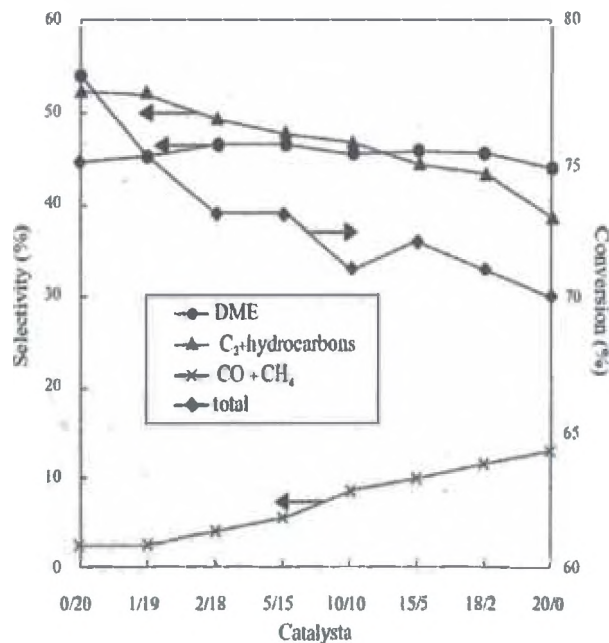


Figura 3.1: Distribución de productos y porcentajes de conversión en la reacción de descomposición del metanol sobre catalizadores basados en Fe-Cr-PILC's.

El dopaje con óxidos mixtos de Cu-Mn y Fe-Mn en arcillas Al-PILC y Ti-PILC, también son sistemas de interés por el rol de la interacción sinérgica que se puede lograr entre la estructura de la arcilla con la actividad del catalizador. Un ejemplo de esto es el trabajo de Picasso y col [1], en el cual se prepararon estos tipos de catalizadores que fueron aplicados en la eliminación de etilmetilcetona. La muestra másica de Fe-Mn fue más activa que su análoga preparada a partir del óxido mixto de Cu-Mn. Adicionalmente, al comparar las muestras soportadas, la de Cu-Mn/Ti-PILC mostró mejor actividad. Por otro lado, los óxidos metálicos soportados mostraron mejor eficiencia con respecto al correspondiente soporte (arcillas pilaradas sin óxido metálico). Los autores atribuyeron la alta actividad de las muestras soportadas de Cu-Mn en Al-PILC y Ti-PILC por la disposición adoptada por los óxidos de Cu- Mn en la arcilla que dieron lugar a una fuerte interacción entre el Cu y la estructura de la arcilla, aunque este comportamiento no se presentó en el sistema Fe-Mn.

También se encuentran aplicaciones de PILC's como soporte en reacciones de oxidación de compuestos orgánicos volátiles, reducción selectiva de NO, reacciones de craqueo catalítico; ello se debe a que las arcillas pilaradas son materiales porosos que pueden ser usadas como material de soporte para algunos catalizadores debido a sus propiedades peculiares y estructuras. En años recientes, el número de publicaciones en los cuales aplican las PILC's como soporte para obtener dispersiones homogéneas de fases catalíticamente activas ha aumentado rápidamente y se pueden encontrar trabajos de revisión de algunos aspectos relacionados con la preparación, caracterización y aplicaciones de estos catalizadores [20].

Catalizadores de Pd soportados en laponitas pilaradas con Al, Ce y Zr se han comparado con catalizadores de Pd/Al₂O₃ en la combustión del benceno [21]. La temperatura de calcinación afecta sustancialmente la actividad de los catalizadores de Pd soportados en arcillas, que según los autores está relacionada con el tamaño apropiado de las partículas sobre la superficie de la arcilla modificada. El sistema Pd/Zr-laponita calcinado a 400°C mostró la mejor eficiencia y estabilidad térmica entre los catalizadores metálicos soportados.

También se han aplicado catalizadores de Pt soportados en Al-PILC preparados a partir de arcillas tipo: hectorita, montmorillonita y saponita aplicados en la combustión de acetona y metiletilcetona [22]. La incorporación de Pt sobre la estructura de la arcilla mediante impregnación, modificó la textura del material, especialmente la microporosidad. En estas posiciones, la muestra de Pt soportada en Al-PILC mostró buena eficiencia. Sin embargo, la muestra de Pt soportada en arcilla sin modificar manifestó mejor actividad que su contraparte pilarada; según los autores, esto se atribuyó al papel del soporte en la distribución de partículas dispersadas y cristalinas.

Catalizadores basados en óxidos de Mn soportados en Al-PILC y Zr-PILC, partiendo de arcillas tipo montmorillonita y saponita, se han aplicado con buenos resultados en la combustión de la acetona [23]. Siendo las muestras soportadas sobre Zr-PILC y las muestras preparadas a partir de arcilla montmorillonita las que mostraron mayor eficiencia. Los autores atribuyen estos resultados a una mayor competición efectiva entre los catalizadores que presentan carácter ácido en los procesos de polimerización aldólica de la acetona en relación con la reacción de oxidación completa, lo cual concuerda con los resultados obtenidos para los catalizadores basados en óxidos de Mn soportados en Al-PILC que resultaron similares a los obtenidos con los catalizadores de Pt en un trabajo anterior presentado por el mismo grupo investigador [22].

Algunas veces se han aplicado las PILC's como soportes de catalizadores de carácter ácido aplicados en reacciones de hidrogenación, como en el caso del crotonaldehído [24]. En dicho trabajo se emplearon como catalizadores, Rh (1%) con varios porcentajes de Sn en diferentes soportes basados en materiales microporosos, tales como: arcillas bentonitas de distinta procedencia, arcillas modificadas mediante la introducción de pilares (PILC's), además de productos zeolíticos obtenidos a partir de una bentonita. Todos los soportes empleados mostraron un alto porcentaje de incorporación de la fase metálica y los catalizadores resultantes presentaron mayor acidez Brønsted y Lewis. Cabe indicar que la adición de Sn como promotor, modificó la conversión a todas las temperaturas de reacción estudiadas, obteniéndose mayor selectividad hacia

alcohol croílico que en ausencia de Sn. Del trabajo se pudo establecer la sensibilidad de la reacción a la dispersión del metal sobre la superficie del soporte y a la temperatura de la reacción.

La preparación de nanopartículas sobre un soporte a base de arcilla puede crear las condiciones adecuadas para realizar reacciones de hidrogenación. La formación de partículas sobre una matriz de PILC que actúa como un reactor nanofásico S/L puede incrementar sustancialmente la adsorción de H₂ y esta capacidad se ha asociado con la alta actividad obtenida en reacciones de hidrogenación. Este hecho se pudo establecer en el trabajo de Szücs y col [23] en donde se relaciona la formación de nanopartículas de Pd soportadas sobre Al-PILC con la actividad catalítica en reacciones de hidrogenación, monitoreando la adsorción de hidrógeno por métodos calorimétricos.

En la Tabla 3.1 se presentan algunas reacciones catalíticas empleando arcillas pilareadas.

Tabla 3.1: Reacciones catalíticas utilizando arcillas pilaradas.

Reacción	Arcilla Pilarada
Craqueo de gasoil	Al - Montmorillonita Al - Laponita Al-,ZrAl-,Al-Hectorita Al - Rectorita
Craqueo	Al , Ce/Al - Montmorillonita
Craqueo de cumeno	Ga,Ga/Al,Cr - Montmorillonita
Craqueo de n-parafinas	Al - Beidellita
Craqueo de trimetilpentanos	Ti , Al- Bentonita, Mont. Al - Rectorita Ni/Al, Al - Saponita
Desproporción de 1,2,4-trimetilbenceno	Al , Zr - Montmorillonita
Desproporción de m-xileno	Al - Saponita
Desproporción de tolueno	Al - Laponita
Desproporción de alquilsilanos	Al - Bentonita Al - Hectorita Al - Beidellita
Dealquilación de p-isopropilnaftaleno	Al - Montmorillonita Al - Laponita
Isomerización de m-xileno	Al , Ga - Montmorillonita
Isomerización de 2,2,4-trimetilpentano	Al, Ga - Beidellita
Isomerización de n-parafinas	Al - Bentonita
Oligomerización de propileno	Al - Montmorillonita
Conversión de ciclohexano a benceno	Cr - Montmorillonita
Síntesis Fisher - Tropsch	Fe - Montmorillonita
Hidroxilación de fenol y éterfenol	Al - Bentonita Ti - Montmorillonita
Formación de eterglicol a partir del epóxido y alcohol	Al - Montmorillonita
Alquilación de tolueno con metanol	Al - Montmorillonita
Alquilación de aromáticos con olefinas	Al - Bentonita
Alquilación de bifenilo con propeno	Fe - Montmorillonita
Alquilación de benceno por dodec-1-eno	
Alquilación de benceno con propeno	
Conversión de metanol	La-, La/Ni - Montmorillonita
Descomposición de etanol	Cr, Ti, - Montmorillonita
Descomposición de isopropanol	Zr, Al - Montmorillonita
Deshidratación de 1-butanol	Si - Rectorita
Deshidratación de 1-pentanol	
Acilación de tio-butilo o tio-fenilo ciclo alquenos	Al - Montmorillonita
Reducción catalítica selectiva de NO con NH ₃	Cr, Fe, Ti, Zr, Al - Bentonita V/Ti - Montmorillonita
Oxidación de propeno a acetona	Al ,Al/Fe, Al/Re - Bentonita
Oxidación de sulfuros a sulfóxidos	Ti - Montmorillonita
Deshidratación de glucosa a ácidos orgánicos	Fe ,Cr , Al - Montmorillonita
Metatase del propeno	Mo/Al - Montmorillonita

3.2 Referencias Bibliográficas.

- [1] Picasso G., Sun Kou M. R., Pina M. P., Herguido J., Irusta S., López R., Apolinario G., Arzamendi G., Gandía L., Revista de la Sociedad Química del Perú. 2007, 73 (2), 66-84.
- [2] Swarnakar R., Brandt K.B., Kydd R.A., Appl. Catal. A. 1996, 142, 61.
- [3] Sirilumpen M., Yang R.T., Tharapiwattananon N., J. Mol. Catal A. 1999 ,173, 273.
- [4] Burch R., Catal. Today. 1988, 2, 185.
- [5] Figueras F., Catal. Rev. Sci. Eng. 1988, 30, 457.
- [6] Yang-Su Han, Shoji Yamanaka, Jin-Ho, Journal of Sol. State Chem. 1999, 144, 45-52.
- [7] Coelho A.V., Poncelet G., Appl. Catal. 1991, 77, 303.
- [8] Hernando M.J., Pesquera C., Blanco C., Benito I., Gonzalez F., Chem Mater. 1996, 8, 76.
- [9] Vaughan D.E.W, ACS Symp. Ser. 1988, 3, 368.
- [10] Vercauteren S. , Luyten J., Leysen R., Vansant E.F., Journal Memb. Sci. 1996, 119, 161-168.
- [11] Hermoza Emilia, Tesis para optar el Grado de Magister en Química, PUCP , 2007.
- [12] J.W. Beeckman, L.L. Hegedus, Ind. Eng. Chem. Res. 1991, 30, 969.
- [13] S.W. Ham, H. Choi, I.-S. Nam, Y.G. Kim, Ind. Eng. Chem. Res. 1995, 34, 1616.
- [14] Sun Kou M. R., Mendioroz S., Salerno P., Muñoz V., Appld. Catal. A. 2003, 240, 273- 285.
- [15] Lee W.Y., Raytha R.H., Tatarchun B.J., J. Catal. 1989, 115, 159.
- [16] Bagshaw S. A., Cooney R. P., Chem. Mater. 1995, 7, 1384.
- [17] Carriazo J. G., Centeno M. A., Odriozola J. A., Moreno S., Molina R., Appld. Catal. A. 2007, 317, 120-128.
- [18] Mishra T., Parida K., Appld. Catal. A. 1998, 174, 91-98.
- [19] Sun Kou M. R., Mendioroz S., Salerno P., Muñoz V., Appld. Catal. A. 2002, 6337, 1-13.
- [20] Gil A., Gandía L. M., Vicente M. A., Catal. Rev. 2000, 42, 145.

- [21] Jinjun L., Zheng J., Zhengping H., Xiuyan X., Yahui Z., *J. Molec. Catal. A.* 2005, 225, 173-179.
- [22] Gil A., Vicente M. A., Lambert F., Gandía L.M. , *Catalysis Today*, 2001, 68, 41-51.
- [23] Gandía L.M., Vicente M.A., Gil A., *Appld. Catal. B*, 2002, 38, 295-307.
- [24] Krstić Vesna, Tesis para optar al grado de Doctora por la Universidad de Cantabria, “Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído”, Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica, Universidad de Cantabria, 2002.

**CAPÍTULO 4:
PROPIEDADES DE LAS ARCILLAS COMO ADSORBENTE Y
APLICACIONES.**

CAPÍTULO 4. PROPIEDADES DE LAS ARCILLAS COMO ADSORBENTE Y APLICACIONES.

4.1 Texturas usuales en arcillas modificadas.

El procedimiento estándar de caracterización de la estructura porosa y superficial de un sólido está basado en la isoterma de adsorción en este caso del nitrógeno a su temperatura normal de saturación (77 K), trabajándose en el rango de bajas presiones 10^{-4} - 10^{-8} torr. En este instrumento se puede tener una idea bastante completa de la textura de las muestras, considerando la textura como la determinación cuantitativa del área superficial y del tipo de porosidad presente en la superficie del sólido.

En el trabajo de Picasso y col [1] se ha realizado un estudio bastante interesante sobre textura de algunos catalizadores basados en Cu-Mn, Fe-Mn máxicos y soportados en arcillas modificadas de Al-PILC y Ti-PILC, usando un equipo SAP 2000 Micromeritics. Los gases utilizados en el análisis han sido N_2 y He, ambos con 99,99% de pureza. El procedimiento seguido en todas las muestras ha comenzado con un pre tratamiento de desgasificación a 200 °C por 12 h y con un vacío residual de 10^{-3} torr. Este tratamiento ha tenido como objeto eliminar sustancias adsorbidas en la superficie del sólido (generalmente agua), que interferirían en la adsorción del gas de análisis (N_2) en el caso de permanecer en la muestra. Las isotermas de adsorción se han obtenido representado el volumen del gas adsorbido (cuantificado en cm^3 STP/g de catalizador) frente a la presión relativa de N_2 (P/P_0), donde P_0 es la presión de saturación del gas nitrógeno sobre la superficie del catalizador. Los resultados se muestran en las tablas 4.1, 4.2 y 4.3.

Tabla 4.1: Superficie BET de catalizadores basados en Cu-Mn.

Muestra	Condiciones de calcinación	S _{BET} (m ² /g cat.)
CuO	350 x 3 h	4,5
Cu-Mn 1:1	350 x 3 h	27,7
Cu-Mn 1:1	250 x 2h + 500 x 3h tenv.= 18h, carbón.	17,7
Cu-Mn 1:1	250 x 2h + 500 x 3h tenv.= 4h, carbón.	18,3
Cu-Mn 1:1	250 x 2h + 500 x 3h tenv.=24h, carbón.	19,7
Mn _x O _y	350 x 3 h	12,3
Cu-Mn 0,5:1	350 x 3 h	22,8
Cu-Mn 0,7:1	350 x 3 h	20,0
Cu-Mn 1,5:1	350 x 3 h	7,70
Cu-Mn 2:1	350 x 3 h	2,8

Tabla 4.2: Superficie BET de catalizadores basados en Fe-Mn.

Muestra	Condiciones de calcinación	S _{BET} (m ² /g cat.)
Fe-Mn = 0,5:1	350 °C x 3 h	188,0
Fe-Mn = 0,7:1		154,9
Fe-Mn = 1:1		40,9
Fe-Mn = 1,5:1		131,8
Fe-Mn = 2:1		76,2
Fe-Mn = 0,5:1	170 °C x 5h + 350 °C x 3h	120,7
Fe-Mn = 0,7:1		156,1
Fe-Mn = 1:1		106,3
Fe-Mn = 1,5:1		137,9
Fe-Mn = 2:1		71,6
Fe-Mn = 1:1 (KolK)	120 °C x 15 h	177,0
Fe-Mn = 1:1 (KolK)	350 °C x 3 h	147,9
Fe-Mn = 1:1 (KolK)	450 °C x 3 h	132,9

Tabla 4.3: Superficie BET de catalizadores soportados en arcillas modificadas.

Muestra	Condiciones de calcinación	S _{BET} (m ² /g cat.)
Arcilla natural	Sin calcinación	30,7
Al-PILC		213,7
Ti-PILC		255,8
Al-PILC	Etapa 1: 100°C x 30 min Etapa 2: 200°C x 30 min Etapa 3: 300°C x 2hr Rampa: 2°C/min	189,0
Cu-Mn 1:1/Al-PILC		52,3
Cu-Mn 2:1/Al-PILC		49,6
Fe-Mn 1:1/Al-PILC		120,4
Fe-Mn 2:1/Al-PILC		129,5
Ti-PILC		245,6
Cu-Mn 1:1/Ti-PILC		183,6
Cu-Mn 2:1/Ti-PILC		153,3
Fe-Mn 1:1/Ti-PILC		187,2
Fe-Mn 2:1/Ti-PILC		182,1

La muestra pura de CuO es la más cristalina (como lo ha mostrado en análisis XRD) y por ende presenta el área superficial más baja. El área tiende a disminuir con el aumento de Cu en la composición del sistema mixto. Las muestras preparadas con diferentes tiempos de reposo muestran una área aproximada de 17 a 20 m²/g y este factor parece no jugar un rol importante en el área superficial (tabla 4.1).

Por el contrario, las muestras de Fe-Mn presentan en general una mayor área superficial por ser más amorfas (tabla 4.2). Las muestras sintetizadas en condiciones de la variante 1 mostraron que para una misma temperatura de calcinación, cuando la relación molar Fe/Mn ≤ 1 el área superficial disminuye, sin embargo a un incremento de esta relación la superficie del sólido se vuelve más heterogénea no guardando una relación directa con la composición Fe/Mn. Esta heterogeneidad se incrementa más cuando las condiciones de calcinación son más

severas (170 °C x 5h+ 350 °C x 3h). Las muestras Fe-Mn equimolares preparadas mediante el método de Kolk muestran que al incrementarse la temperatura de calcinación efectivamente existe una correlación lineal con la superficie (tabla 4.2). Como se muestra en la Tabla 4.3, las arcillas modificadas mediante el método por pilaramiento con aluminio y titanio, ha producido un gran incremento del área superficial, llegando hasta valores de 255,8 m²/g, comparado con el área superficial de la arcilla natural ($S_{BET} = 30$ m²/g).

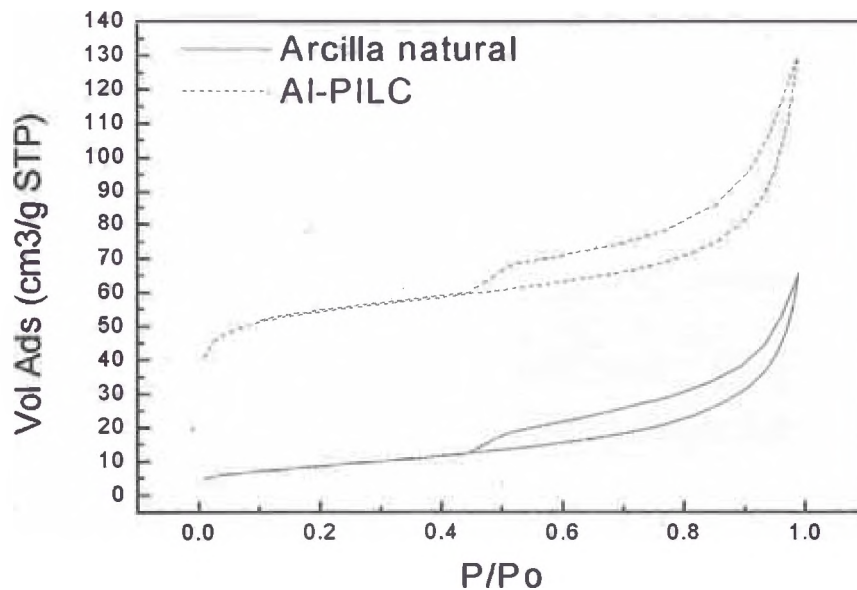


Figura 4.1: Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de la arcilla natural y la arcilla pilarada con aluminio (Al-PILC).

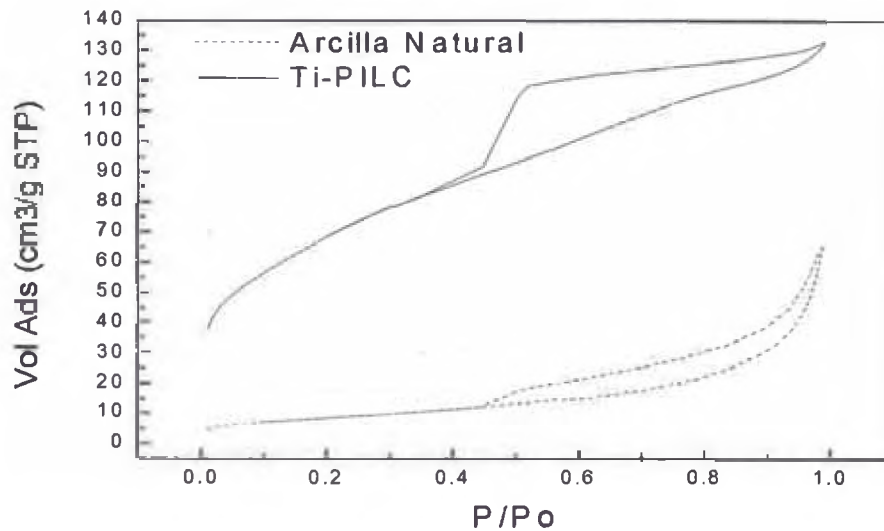


Figura 4.2: Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de la arcilla natural y la arcilla pilarada con titanio (Ti-PILC).

En las figuras 4.1 y 4.2 se muestran las isotermas comparativas de las arcillas pilaradas con la arcilla natural. La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno de las arcillas naturales se pueden clasificar dentro de las isotermas tipo II según la clasificación BBDT. La parte inicial de las isotermas (a bajas presiones relativas) corresponden a la formación de la monocapa (zona microporosa) y la restante a la adsorción en multicapa (zona mesoporosa). Comparando las isotermas de las figuras 4.1 se observa que para la arcilla pilarada con Al hay un incremento apreciable en la zona microporosa mientras que se observa un paralelismo en las isotermas en la zona mesoporosa. Este incremento en la microporosidad se atribuye al proceso de pilaramiento, sin embargo no ha afectado la zona mesoporosa. Adicionalmente el tratamiento no ha modificado los ciclos de histéresis en ambas isotermas, las cuales corresponden al tipo H3 que se atribuyen a sólidos con poros laminares. En el caso de la figura 4.2 el proceso de pilaramiento con Ti ha producido un incremento apreciable en la zona mesoporosa más que en la microporosa y esto también ha afectado el ciclo de histéresis que en este caso varía hacia un tipo H2 que se corresponde a sólidos con poros tipo cuello de botella. Lo anterior es cuantificable tal como se observa en la tabla 4.4.

Tabla 4.4: Valores de área superficial de las zonas micro y mesoporosa de la arcilla natural y arcillas pilaradas.

Areas (m ² /g)	Arcilla natural	Al-PILC	Ti-PILC
S _{BET}	30,68	189,01	245,64
S _{microp.} (zona microporosa)	-	123,13	3,70
S _{ext} (zona mesoporosa)	30,68	65,88	241,94

En las figuras 4.3 y 4.4 se muestran las isotermas de la arcilla natural, Al-PILC y de los catalizadores de Cu-Mn y Fe-Mn soportados en Al-PILC respectivamente. En forma similar en las figuras 4.5 y 4.6 se muestran las isotermas del soporte Ti-PILC y de los catalizadores de Cu-Mn y Fe-Mn soportados en Ti-PILC. En todas las isotermas se observa una disminución del área superficial comparadas con su respectivo soporte (tabla 4.3).

La incorporación de los óxidos ha conducido a una disminución del volumen de poros en la zona de la isoterma correspondiente a los microporos, estos cambios texturales podrían estar relacionados o con la formación de diferentes asociaciones de láminas por la presencia del óxido o con un posible taponamiento de las galerías interlaminares provocado por la introducción de los óxidos. Cabe indicar, según estudios de Ben Rhaiem y col que la mesoporosidad de la arcilla se relaciona con asociaciones de las láminas del tipo borde-cara y la microporosidad con uniones tipo cara-cara. Sin embargo, dicho cambio es diferente dependiendo de la naturaleza y composición del óxido, como se observa en la figura 4.3. En este caso, tanto para una relación Cu-Mn 1:1 como 2:1 se observa que se produce una disminución de la zona mesoporosa pero esto no afecta el ciclo de histéresis, por lo tanto se puede establecer que no hay cambio en el tipo de poro del material (no hay obstrucciones de los poros) pero puede haberse producido mayor cantidad de asociaciones borde-cara por la mayor interacción de la especie Cu-Mn con el soporte Al-PILC.

En el caso de los catalizadores Fe-Mn soportados en Al-PILC, la interacción se ve diferenciada también por la composición molar del óxido. Por ejemplo, para la

muestra Fe-Mn 2:1 se produce una menor disminución del área mesoporosa comparada con su homólogo Cu-Mn 2:1, sin cambio en el ciclo de histéresis, pero para una relación Fe-Mn 1:1 dicha disminución del área es mayor (figura 4.4).

En el caso de Ti-PILC se produce una interacción más diferenciada que con el soporte AL-PILC (figura 4.5). Para el caso del Cu-Mn 2:1 se produce:

- a) Una mayor disminución de la zona micro y mesoporosa con respecto a su homólogo Cu-Mn 1:1 y al soporte.
- b) Una apreciable disminución del ciclo de histéresis comparada con su soporte.

En el caso de los catalizadores de Fe-Mn soportados en Ti-PILC también se produce una disminución del área micro y mesoporosa, pero la interacción con el soporte es la misma, independiente de la composición molar del óxido (figura 4.6). Los valores de las áreas superficiales de las zonas micro y mesoporosa de los soportes y los catalizadores se muestran en la tabla 4.5.

Tabla 4.5: Valores del área superficial de las zonas micro y mesoporosa de los soportes y los catalizadores.

Muestra	S_{BET} (m^2/g)	$S_{microp.}$ (m^2/g) (zona microporosa)	S_{ext} (m^2/g) (zona mesoporosa)
Al-PILC	189,01	123,13	65,88
Cu-Mn 1:1/Al-PILC	52,29	15,46	36,83
Cu-Mn 2:1/Al-PILC	49,61	15,46	34,15
Fe-Mn 1:1/Al-PILC	120,44	29,51	90,93
Fe-Mn 2:1/Al-PILC	129,53	28,85	100,68
Ti-PILC	245,64	3,70	241,94
Cu-Mn 1:1/Ti-PILC	183,60	-	183,60
Cu-Mn 2:1/Ti-PILC	153,25	-	153,25
Fe-Mn 1:1/Ti-PILC	187,25	1,56	185,69
Fe-Mn 2:1/Ti-PILC	182,11	-	182,11

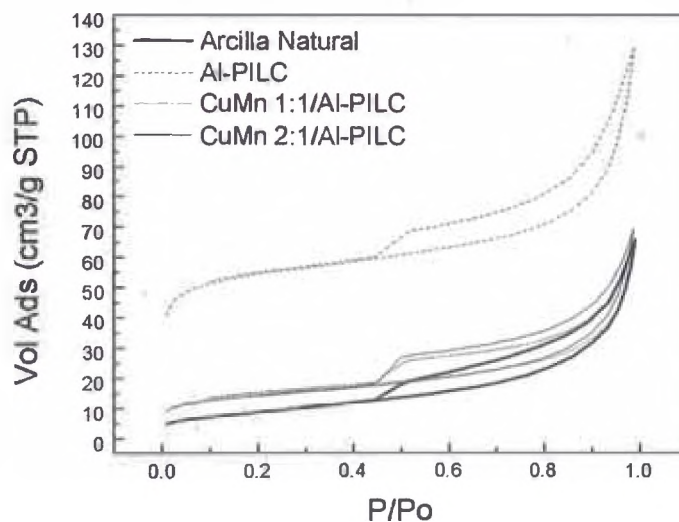


Figura 4.3: Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de la arcilla natural, arcilla pilarada con aluminio (Al-PILC) y los catalizadores de Cu-Mn soportados en Al-PILC.

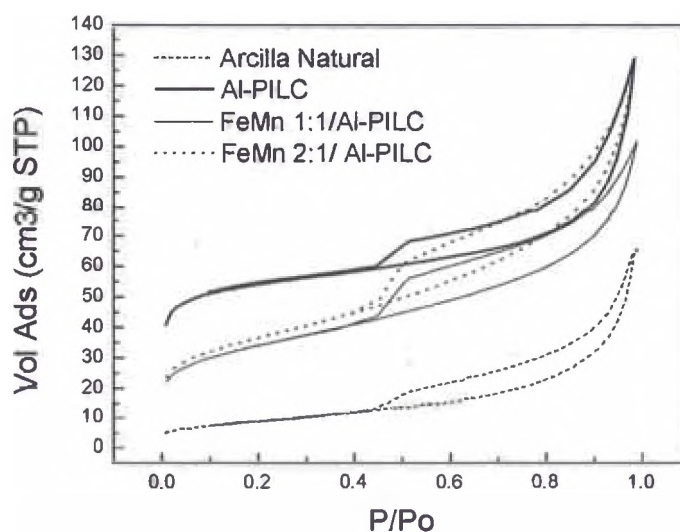


Figura 4.4: *Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de la arcilla natural, arcilla pilarada con aluminio (Al-PILC) y los catalizadores de Fe-Mn soportados en Al-PILC.*

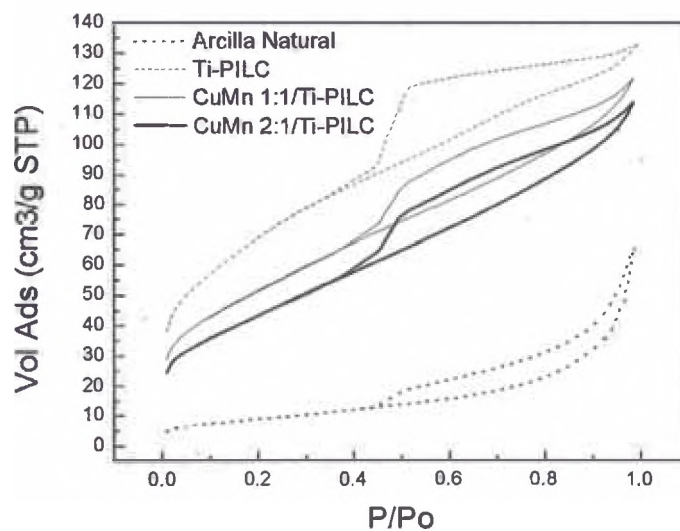


Figura 4.5: *Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de la arcilla natural, arcilla pilarada con titanio (Ti-PILC) y los catalizadores de Cu-Mn soportados en Ti-PILC.*

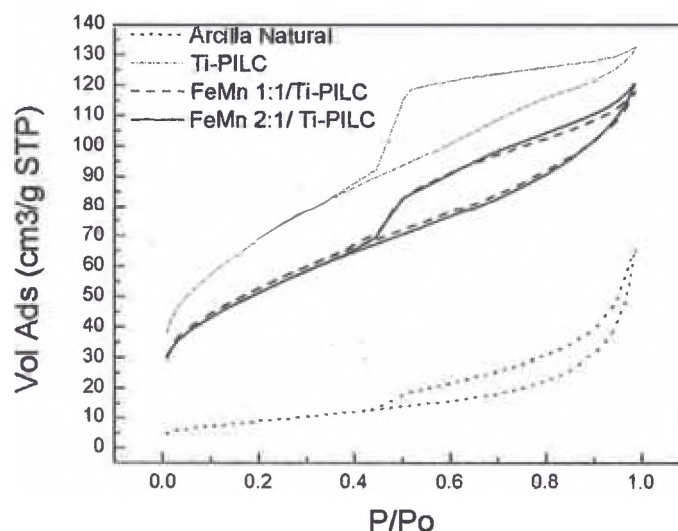


Figura 4.6: *Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de la arcilla natural, arcilla pilarada con titanio (Ti-PILC) y los catalizadores de Fe-Mn soportados en Ti-PILC.*

Otro trabajo importante relacionado con adsorción de contaminantes con ayuda de arcillas modificadas es el realizado por Delgadillo y Sun-Kou [2]. En este trabajo también se propone algunos modelos para describir la cinética de la adsorción. Los contaminantes estudiados son surfactantes presentes en efluentes los cuales al ser descargados en aguas naturales representan un peligro real para la vida acuática además de crear un gran daño estético [3]. Los surfactantes son especies químicas de naturaleza polar y no polar a la vez. La parte lipofílica (parte no polar) de la molécula está compuesta generalmente por estructuras alifáticas o alifático aromáticas en tanto que los grupos hidrofílicos que constituyen la parte polar de la molécula suelen estar cargados eléctricamente. Los surfactantes, llamados también tensoactivos se clasifican fundamentalmente según su poder de disociación en presencia de un electrolito y de sus propiedades fisicoquímicas. De acuerdo a esto pueden ser iónicos o no iónicos. Dentro de los iónicos, según la carga que posea la parte que presenta actividad de superficie serán aniónicos, catiónicos o anfóteros [4].

En el trabajo de Delgadillo [2] se han estudiado surfactantes aniónicos, cuyas formulaciones son de mayor frecuencia en detergentes domésticos e industriales, como el dodecibenceno sulfonato de sodio lineal (LAS) que es más utilizado debido a sus buenas propiedades deterativas. El surfactante LAS es biodegradable pero dependiendo de las condiciones del agua puede tornarse no biodegradable. Esto ocurre en aguas con bajo contenido de oxígeno disuelto o cuando fenol o compuestos fenólicos están presentes. En este caso la degradación bacteriana disminuye y a la larga es completamente inhibida [5]. En este trabajo de Delgadillo se utilizó el método de adsorción empleando como adsorbente una bentonita, que es un mineral arcilloso con alto contenido de montmorillonita, de gran abundancia en el Perú. Dicha arcilla en su estado natural tiene limitadas propiedades como adsorbente. Estudios realizados anteriormente [6] indican que se logra potenciar dichas propiedades mediante diferentes tratamientos como son la activación termoácida y el intercambio iónico con sales de amonio cuaternario.

La activación termoácida ocasiona la disolución de impurezas y el reemplazo de los cationes intercambiables (Na^+ , Ca^{2+}) ubicados en los espacios interlaminares de la arcilla natural por hidronio. Durante la activación termoácida se elimina también parte del Al^{3+} , Fe^{3+} y Mg^{2+} de la estructura cristalina dando lugar a una arcilla más porosa y electroquímicamente más activa [7-8].

Por otro lado, en la arcilla natural la carga negativa de superficie que es balanceada con los cationes de intercambio hace que ésta tenga poca o ninguna afinidad por especies aniónicas [9]. Adicionalmente, la hidratación de los cationes metálicos de intercambio imparte una naturaleza hidrofílica al material. Por ello, en presencia de agua, la arcilla no resulta ser un buen adsorbente de especies orgánicas [10]. Sin embargo, estos cationes metálicos pueden ser intercambiados por cationes orgánicos. De esta manera la superficie de la arcilla se torna fuertemente organofílica. Estas arcillas organofílicas son excelentes adsorbentes de compuestos orgánicos [11]. En el trabajo de Delgadillo se ha propuesto evaluar la retención del surfactante aniónico LAS en una arcilla del tipo montmorillonita antes y después de aplicarle los tratamientos de activación termoácida e

intercambio catiónico con una sal de amonio cuaternario. A continuación se detalla el procedimiento experimental de dicho trabajo.

4.2 Empleo de Arcillas Modificadas para la Retención de Surfactantes Aniónicos.

4.2.1 Materiales.

En este trabajo, emplearon una arcilla peruana que fue suministrada por la compañía “Agregados Calcáreos S.A.”. La arcilla fue sometida a un proceso de sedimentación controlada para separar la fracción montmorillonítica $\leq 2 \mu\text{m}$ de otras fracciones constituidas por impurezas, usualmente feldespato, cuarzo y mica. Luego fue molida y tamizada hasta un tamaño de partícula de $60 \mu\text{m}$. El análisis químico de la arcilla fue obtenido por Fluorescencia de Rayos X (FRX) en un equipo PHILLIPS PW 1480 obteniendo los siguientes resultados: MgO 2,4%; Al_2O_3 14,75%; SiO_2 74,63%; Fe_2O_3 5,12%. La Capacidad de Cambio Catiónico (CEC) la determinaron por el método del azul de metileno [12] dando un valor de 52,5 meq/100 g. Finalmente, la superficie específica de la arcilla fue determinada mediante la técnica de adsorción de N_2 aplicando el modelo BET [6] dando un valor de $37 \text{ m}^2/\text{g}$. A esta arcilla le asignaron el código LI-03 N. El surfactante aniónico usado fue dodecilbenceno sulfonato de sodio lineal suministrado por la empresa “CIMATEC S.A.” con un contenido de materia activa de 96,77%.

4.2.2 Métodos.

4.2.2.1 Activación Termoácida.

La arcilla purificada fue puesta en contacto con una solución de HCl 2N en la relación de 10 mL de ácido/g de arcilla dentro de un reactor en reflujo manteniendo el sistema en agitación y a temperatura constante de 90°C durante 1 hora. Posteriormente la arcilla fue lavada hasta la eliminación de cloruros, secada en estufa a 60°C por 24 horas y molida hasta un tamaño de partícula de $60 \mu\text{m}$. A esta arcilla la designaron como LI-03 A.

4.2.2 Intercambio catiónico con una sal de amonio cuaternario.

En este tratamiento se añadió bromuro de hexadeciltrimetil amonio (HDTMA) a una suspensión 1% de arcilla purificada en una cantidad equivalente a la CEC de la arcilla manteniendo la agitación durante 12 h a 25°C. Luego, la arcilla fue lavada con agua desionizada hasta la eliminación total de bromuros, secada en estufa a 60°C por 48 horas y molida hasta un tamaño de partícula de 60 µm. A esta arcilla la denominaron **HTA-01**.

4.2.3 Cinética e Isotermas de Adsorción del Surfactante.

El estudio de la cinética de adsorción se realizó en sistema batch, partiendo de una concentración inicial de LAS de 500 mg/L y con una relación arcilla/solución de 1.0 g/L, manteniendo la temperatura en 25°C y el pH entre 2.5 y 3.0. La concentración remanente de LAS fue determinada por titulación potenciométrica.

Las isotermas de adsorción se hallaron para un rango de concentraciones de LAS de 0 a 500 mg/L. La relación arcilla/solución fue de 1.0 g/L y el tiempo de contacto (basado en la cinética de adsorción) con agitación constante fue de 2 horas a la temperatura de 25°C y pH entre 2.5 y 3.0.

4.3. Resultados y Discusión.

4.3.1. Caracterización Físico-química.

4.3.1.1 Difracción de Rayos X.

Para el análisis estructural de las muestras se utilizaron un difractómetro PHILLIPS PW 1732. En las Figuras 4.7a y 4.7b se aprecian los difractogramas de las muestras natural y activada. Los picos principales de la arcilla (M) estudiada corresponden al tipo montmorillonita de acuerdo con los patrones de difracción de la base de datos JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard). El pico a 6° corresponde al espaciado basal d_{001} , de la arcilla natural que dio un valor de 15,37 Å. Al activarse la arcilla, el espaciado se incrementó levemente a 16,1 Å, lo que sugiere que el tratamiento con ácido a 90°C produce la intercalación de agua o

hidronio en el espacio interlamilar. Los difractogramas de la figura 4.7b muestran que en la arcilla natural purificada permanecen impurezas como cristobalita (21,9°) y cuarzo (26,6°). Cuando la arcilla es activada, se produce la disminución del pico de cuarzo, producto del ataque ácido.

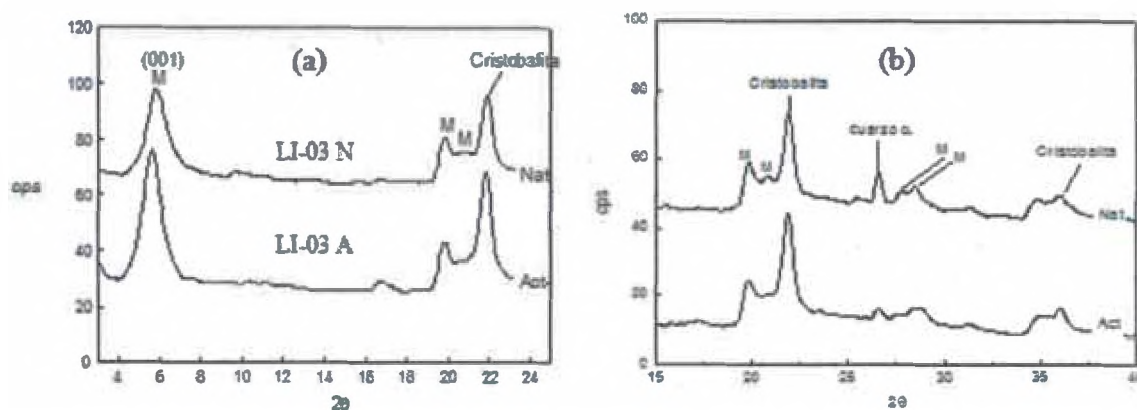


Figura 4.7. Difractogramas de las muestras LI-03N y LI-03A: (a) a bajos ángulos; (b) a ángulos medios y altos. M representa los picos.

4.3.1.2 Adsorción – Desorción de N₂

Se realizó el análisis textural de las muestras a partir de las isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno a 77 K que se muestran en la Figura 4.8.

Las isothermas corresponden al tipo IV de la clasificación BDDT. La parte inicial de las isothermas (a bajas presiones relativas) corresponde a la formación de la monocapa y la restante a la adsorción en multicapas. Comparando las isothermas de la arcilla natural con las arcillas activada y organofílica se observa en estas últimas un ligero incremento, mayor en la zona mesoporosa que en la zona microporosa, sin embargo los ciclos de histéresis no han sido modificados por los tratamientos y corresponden al tipo H3 originadas por porosidades de tipo laminar. El valor del área específica calculada por el método BET para la arcilla natural LI-03 N fue de 37 m²/g en tanto que para la arcilla activada LI-03 A fue de 97 m²/g y para la organofílica fue de 144 m²/g.

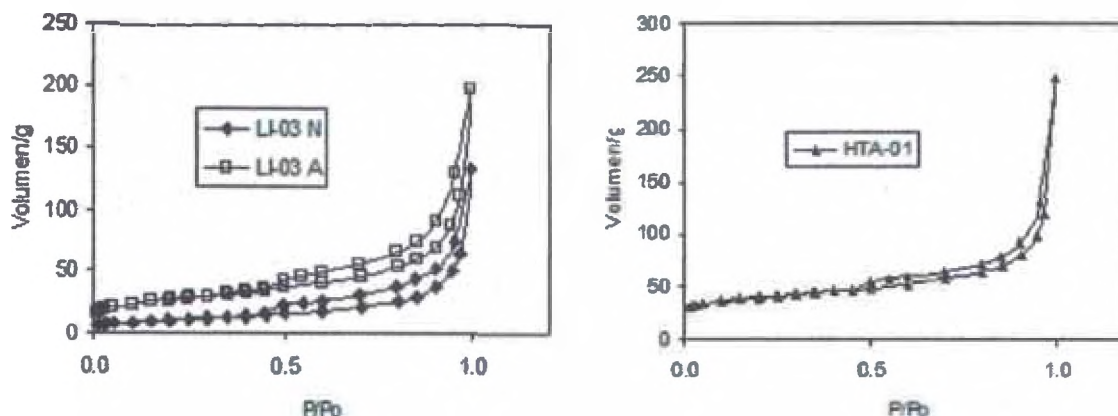


Figura 4.8: Isotermas de adsorción-desorción de N_2 .

4.3.1.3 Espectroscopía Infrarroja.

Los espectros FTIR fueron obtenidos con un equipo Perkin Elmer FTIR Serie 1600 y se muestran en la Figura 4.9. En el espectro FTIR correspondiente a la arcilla natural LI-03 N se observan las señales a 1044.5 y 521.2 cm^{-1} que son asignadas a vibraciones de tensión del enlace Si-O-Si y de deformación del enlace Si-O respectivamente de la capa tetraédrica de la estructura laminar de la montmorillonita y una señal a 917.8 cm^{-1} que corresponde a la vibración del enlace Al-OH-Al de la capa octaédrica de dicha estructura. Esta última señal aparece con menor intensidad en el espectro de la arcilla activada LI-03 A evidenciando la destrucción parcial de la capa octaédrica de la arcilla natural producto del ataque ácido. En el espectro FTIR de la arcilla organofílica HTA-01 se aprecian fuertes señales a 2850 y 2925 cm^{-1} que son atribuidos a las vibraciones de alargamiento simétrico y asimétrico respectivamente del enlace C-C en la cadena alquilo de la sal de amonio cuaternario. Las señales a 3627 , 3426 y 1636 cm^{-1} , comunes a los tres espectros mostrados indican la existencia de enlaces puente hidrógeno y estiramiento de los enlaces O-H.

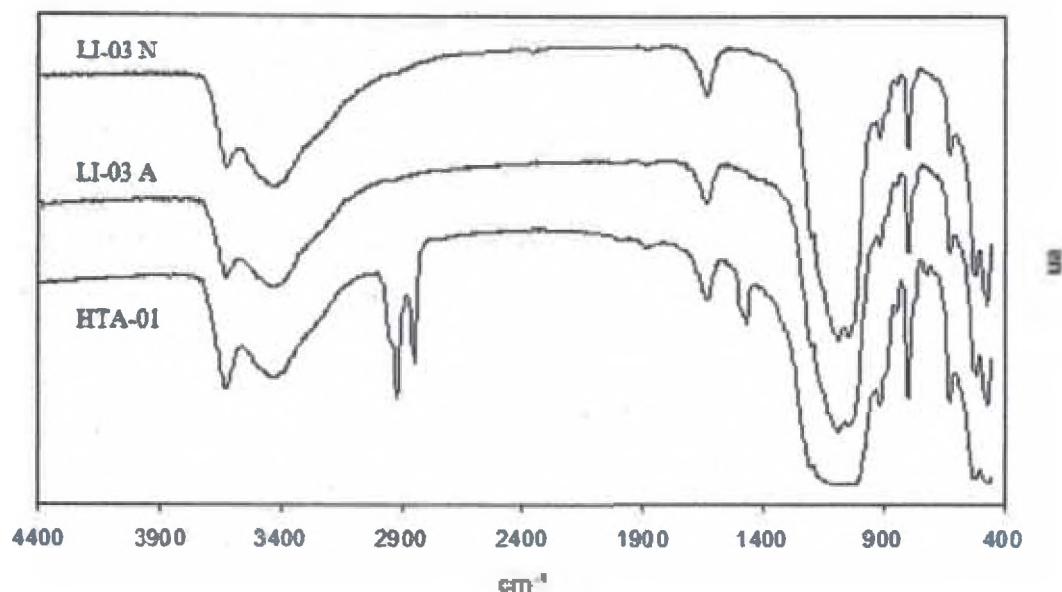


Figura 4.9: Espectros FTIR de las muestras.

4.3.2. Cinética e isotermas de adsorción.

En el trabajo de Delgadillo [2] también se ha estudiado la cinética de adsorción con la finalidad de evaluar el comportamiento en el tiempo del surfactante LAS sobre las arcillas en estudio (Figura 4.10). El tiempo de equilibrio o tiempo en el cual la arcilla se satura de adsorbato, se alcanza con relativa rapidez, siendo de aproximadamente 20 minutos para LI-03 N y LI-03 A y de 30 minutos para HTA-01.

En la Figura 4.11 se aprecian en forma comparativa las isotermas de adsorción del surfactante LAS con cada tipo de arcilla estudiada, siendo q (mg/g) la cantidad adsorbida de LAS por gramo de arcilla y C_e (mg/L) la concentración de equilibrio.

La baja capacidad de adsorción de la arcilla natural LI-03 N que se observa en la Figura 4.11 puede ser atribuida a que las cargas negativas de su superficie repelen al surfactante aniónico [5]. La adsorción de LAS mejora un poco con la arcilla activada LI-03 A. En este caso, es posible que los cationes H^+ presentes en los espacios interlaminares establezcan enlaces tipo puente hidrógeno entre las

partículas de arcilla y el extremo aniónico del surfactante. Sin embargo, es mucho más notable el incremento de la capacidad de adsorción de la arcilla organofílica HTA-01 respecto al material de partida. Esto es debido al efecto sinérgico entre el compuesto de amonio cuaternario y el surfactante dada la hidrofobicidad de la arcilla pues la carga positiva inducida en su superficie, que está cubierta por la sal de amonio, favorece la retención del surfactante aniónico.

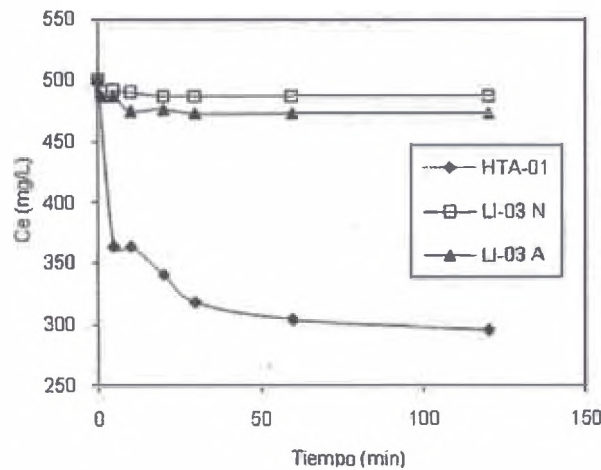


Figura 4.10: Cinética de adsorción del surfactante LAS.

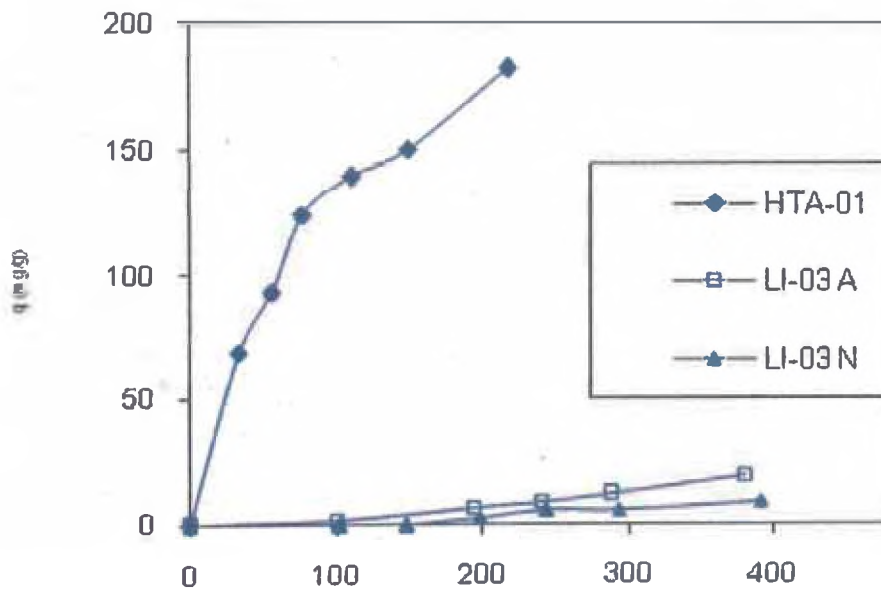


Figura 4.11: Isotermas de adsorción a 25°C.

En la Tabla 4.6 se muestra el porcentaje de adsorción del surfactante LAS para cada tipo de arcilla, calculado mediante la ecuación $R = ((Co-Ce)/Co) \times 100$, donde Ce es la concentración de LAS en el equilibrio y Co es la concentración inicial de LAS igual a 400 mg/L.

Tabla 4.6. Porcentaje de adsorción (R) de LAS en las arcillas estudiadas.

Muestra	R (%)
LI-03 N	2.3
LI-03 A	5.0
HTA-01	45.5

En los sistemas líquidos como es el caso estudiado, los modelos de Langmuir y Freundlich son los más frecuentemente empleados para describir las relaciones entre la cantidad de adsorbato retenido y su concentración de equilibrio. Los datos experimentales fueron correlacionados según ambos modelos.

Ecuación de Langmuir:
$$\frac{Ce}{q} = \frac{1}{XmKe} + \frac{Ce}{Xm} \quad (\text{forma linealizada})$$

$$Kd = XmKe$$

Donde: q son los mg de surfactante adsorbido por g de adsorbente, Ce es la concentración en equilibrio en la solución (mg/L), Xm es la capacidad de retención de la arcilla y Ke un parámetro relacionado a la energía de adsorción. Kd representa la relación entre la cantidad de adsorbato presente en el adsorbente respecto a la que está presente en la solución.

Sólo para la muestra HTA-01 se obtuvo un coeficiente de correlación alto (0.979) para esta ecuación. El valor de Kd se muestra en la Tabla 4.7.

Ecuación de Freundlich: $q = K_f C^n$

$$\log q = \log K_f + n \log C \quad (\text{forma linealizada})$$

Donde: K_f es el valor de q cuando C es 1 mg/L y n es la pendiente de la isoterma.

El parámetro de ajuste se calculó por el método de mínimos cuadrados, de esta manera se determinó el porcentaje de desviación (% D) de los datos experimentales con cada modelo.

$$\%D = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}}{q_{\text{exp}}} \right| \right] \cdot 100$$

Los parámetros de los modelos empleados, coeficientes de correlación y porcentajes de desviación se muestran en la Tabla 4.7.

Los bajos valores de K_f de la ecuación de Freundlich para LI-03 N y LI-03 A indican que estas arcillas tienen muy poca afinidad por el surfactante aniónico LAS. El valor de K_d de la isoterma de Langmuir para HTA-01 indica que esta arcilla posee buena capacidad de retención del surfactante estudiado.

Tabla 4.7. Parámetros de Langmuir y Freundlich para la adsorción del surfactante.

Muestra	Langmuir			Freundlich			
	K_d (L/g)	r^2	%D	K_f (L ⁿ mg ¹⁻ⁿ g ⁻¹)	n	r^2	%D
LI-03N	0.013	0.371	14.1	0.0014	1.5	0.865	9.5
LI-03 A	0.018	0.821	13.5	0.0008	1.7	0.995	3.4
HTA-01	2.8	0.979	3.6	12.0	0.5	0.974	4.7

Correlacionando los datos experimentales con los modelos esta muestra presenta mejor ajuste con el modelo de Langmuir. En el caso de las otras muestras el porcentaje de desviación nos indica que los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de Freundlich.

4.4 Referencias Bibliográficas.

- [1] Picasso G., Sun Kou M.R., Pina M.P., Herguido J., Irusta S., López de Castillo R., Apolinario G., Arzamendi G., Gandía L, Eliminación de etilmetilcetona en lecho fijo con óxidos mixtos equimolares de Fe-Mn y Cu-Mn máxicos y soportados en arcillas modificadas, Revista de la Sociedad Química del Perú, 73, N° 2, 66 - 84 (2007).
- [2] Silvia M. Delgadillo-Estacio, Rosario Sun Kou y Abel Gutarra, “Empleo de arcillas modificadas para la retención de surfactantes aniónicos”.
- [3] Chunga J., “Remoción de detergentes en aguas residuales domésticas tratadas en lagunas de estabilización para su empleo en piscicultura”, Tesis de Grado, UNMSM, Lima, p. 8-9, 1984.
- [4] Myers D., “Surfactant Science and Technology”, VCH, Weinheim, 1988.
- [5] Rodríguez D., Pinzón J., Applied Clay Science, 2001, **18**, 173-181.
- [6] Sun R., Revista de Química, PUCP, 1999, **Vol 13**, N°1, 7-21.
- [7] Del Castillo, H. L., Gil, A., Grange P., Catalysis Letters, 1997, **43**, 133-137.
- [8] Valenzuela F., De Souza P., Química Nova, 2001, **Vol 24**, N°3, 345-353.
- [9] Wang C., Juang L., Lee C., Hsu T., Lee J., Chao H., Journal of Colloid and Interface Science, 2004, **280**, 27-35.
- [10] Uribe A., Bishop P., Pinto N., J. Environ. Eng. Sci., 2002, **1**, 123-133.
- [11] Akcay M., Akcay G., Journal of Hazardous Materials, 2004, **B1 13**, 189-193.
- [12] ASTM C837-99 “Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay”, 1999.

**CAPÍTULO 5:
CONCLUSIONES.**

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES.

En este trabajo se han presentado algunas de las potenciales aplicaciones de las arcillas pilaradas en adsorción y catálisis heterogénea. Del estudio bibliográfico se desprende lo siguiente:

- El proceso de pilaramiento aplicado a la arcilla (principalmente de la familia de las esmectitas), permite incrementar sus propiedades texturales, de acidez e intercambio iónico; todo ello aunado a la abundancia y bajo costo de la arcilla de partida, la convierte en un material adecuado para ser usado todavía en muchos procesos de adsorción y catálisis.
- En el trabajo de Delgadillo, los análisis de DRX y FRX revelan que la arcilla LI-03 N es una montmorillonita. El análisis textural muestra un incremento en el número de mesoporos en las arcillas modificadas traduciéndose esto en el incremento de sus áreas superficiales. El análisis por espectroscopía infrarroja pone en evidencia la destrucción parcial de la capa octaédrica de la estructura de la arcilla natural luego de la termoactivación así como la introducción de los cationes de la sal de amonio cuaternario en dicha estructura para el caso de la arcilla organofílica.
- Los tratamientos de modificación efectuados a la arcilla natural incrementaron su capacidad de adsorción siendo este incremento mucho más significativo para la arcilla organofílica que para la arcilla termoactivada.
- Los modelos matemáticos que mejor representan los datos experimentales obtenidos son el de Langmuir para la arcilla organofílica y el de Freundlich para las otras arcillas estudiadas.

**CAPÍTULO 6:
RECOMENDACIONES.**

CAPÍTULO 6: RECOMENDACIONES.

- La composición del pilar, así como el uso de ciertos metales como dopantes, permite incrementar la termoestabilidad de las arcillas pilaradas; sin embargo, aún quedan por realizar estudios que permitan lograr en la arcilla modificada una mayor resistencia tanto hidrotérmica como a los contaminantes propios del proceso catalítico (presencia de azufre, formación de coque, entre otros).
- Los mecanismos de adsorción dentro de la estructura de la arcilla no se conocen con precisión y merece atención, considerando las potenciales aplicaciones de las arcillas modificadas en la mitigación de contaminantes en colectores industriales en condiciones dinámicas. La mayor parte de las investigaciones realizadas hasta el momento se han realizado en condiciones estáticas de equilibrio, que en muchos casos no corresponde a las condiciones reales de trabajo. Sería interesante orientar las investigaciones futuras trabajando con reactores continuos.
- Si bien existen estudios que muestran el efecto del material de partida en sistemas catalíticos altamente selectivos, es importante aún el desarrollo de una técnica que permita:
 - a) La mejora del contacto gas-sólido en estos sistemas.
 - b) Modificar la arcilla para aprovechar la selectividad de forma (tamiz molecular) que se puede diseñar ad-hoc para un proceso catalítico específico.
 - c) Introducir en su estructura la fase activa de manera más efectiva, estable y selectiva.