



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESTUDIO DE ARCILLAS POROSAS HETEROESTRUCTURADAS Y SUS
APLICACIONES COMO CATALIZADORES ÁCIDOS
(Modalidad: Investigación)

ZENAIDA MERCEDES BARROYETA SALAZAR

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2009

DEDICATORIA

A Dios Todopoderoso y a la Virgen Milagrosa por iluminar siempre mi camino y darme la fortaleza que necesite en los tiempos difíciles de mi carrera.

A mis padres Alexander Barroyeta y Zenaida de Barroyeta, ustedes son la base fundamental y más importante de mi vida, ustedes me han brindado todo el apoyo necesario para alcanzar mis metas y sueños, y han estado allí cada día de mi vida, compartiendo los buenos y los malos ratos desde el día en que nací....Los quiero mucho y gracias por brindarme su dedicación, paciencia, confianza y apoyo en absolutamente todo.

A mis hermanas Alexandra y Darzemis, en especial a Alexandra quien me ha ayudado de todas las maneras posibles y me ha dado mucha comprensión y grandes consejos.

A mi abuela Mercedes Medina que ha estado conmigo siempre en las buenas y en las malas, espero Dios te dé mucha salud para que sigas estando conmigo por mucho tiempo más.

Este triunfo es tanto mío como de ustedes.

Gracias por todo los AMO.....:)

AGRADECIMIENTO

A la Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre por darme la oportunidad de estudiar en su sede, y al departamento de Química por proporcionar las herramientas necesarias para mi formación profesional.

Deseo expresar mis más grandes agradecimientos al Dr. Ernesto Bastardo por aceptar ser mi asesor, pero más que todo por aceptar ser mi amigo y brindarme la confianza, dedicación, paciencia, comprensión y ayuda incondicional.

Al profesor Daniel Loroño por su amistad y confianza.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), al Instituto de Investigación en Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCA-UDO), en particular al TSU José Luis Prin, a la Refinería El Chaure PDVSA Puerto la Cruz, a El Laboratorio de Suelos, en especial a la profesora Luisa Rojas.

A mis tíos Mirla Barroyeta, Darling Barroyeta y Jesús Medina, por brindarme su ayuda.

A mis primos Darling Ramírez, Martín Ramírez, David Montero y Verónica Pérez, gracias por estar siempre conmigo.

A Yelitza Guzmán, Ricardo Medina, Jesús Medina, Daniel Medina y Jesús Alejandro Medina, gracias por haber compartido conmigo y por brindarme su cariño y compañía en gran parte de mi carrera.

A mis amigos Felitza Guerra, Haidetty Villarroel, Rafael Rodríguez, Carlos Sánchez y Neisy Coronado, con ustedes inicié mi carrera y compartí grandes momentos, les deseo lo mejor del mundo, los quiero.

Gracias a mi amiga **Surima Dakdouk** contigo compartí muchos momentos tanto de alegrías como de tristezas, siempre estuviste allí cuando te necesité espero que siempre lo sigas estando, disculpa los malos momentos pues ya sabes cómo soy, deseo que todo lo que te plantees en tu vida esté lleno de mucho éxito. Gracias Amiga.

A mis amigos **Luis Malavé, Pablo Guzmán, José Bucarito**, Javier Ramírez, Diana Gómez, Larenys Romero, Octavio Sanguinetti, Ana Melissa Escalona, David Márquez, Frederys Hernández, Enfred Rodríguez y Víctor Candela gracias por todo.

Gracias Javier por soportar mis fastidios y por toda la ayuda que me ofrecistes cuando te necesité. Para todos ustedes lo mejor del mundo. A mis amigos y compañeros de laboratorio **Pablo Ramírez**, Rossismar Morey y Celiana Turbay, en especial a Pablo, gracias amigo por toda tu ayuda, paciencia y comprensión.

Gracias a todos los quiero mucho :)

ÍNDICE

	Pág.
AGRADECIMIENTO	III
LISTA DE TABLAS	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
RESUMEN.....	X
INTRODUCCIÓN	1
METODOLOGÍA	13
CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO	13
SÍNTESIS DE LA BENTONITA ACTIVADA CON ÁCIDO	13
DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO.....	14
PREPARACIÓN DE LA BENTONITA HETEROESTRUCTURADA.....	14
DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	15
CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.....	15
Difracción de rayos X.....	15
Análisis del área superficial empleando el método Brunauer-Emmett-Teller..	16
Microscopía electrónica de transmisión	16
Microscopía electrónica de barrido acoplado a un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX).....	17
Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	17
Cromatografía de gases	18
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	20
CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LA BENTONITA NATURAL.....	20
DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO DE LA BENTONITA NATURAL.....	20
CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS BENTONITAS ACTIVADAS CON ÁCIDO.....	21
CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS BENTONITAS HETEROESTRUCTURADAS.....	22
DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO.....	24
CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (IRTF) DE LA BENTONITA NATURAL Y DE LAS HETEROESTRUCTURADAS, ACTIVADAS Y SIN ACTIVAR CON ÁCIDO	24
ANÁLISIS DEL ÁREA SUPERFICIAL EMPLEANDO EL MÉTODO DE BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET)	26

CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET) DE LA BENTONITA NATURAL Y DE LAS HETEROESTRUCTURADAS, ACTIVADAS CON ÁCIDO.....	29
CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) DE LA BENTONITA NATURAL Y DE LAS HETEROESTRUCTURADAS, ACTIVADAS CON ÁCIDO.....	31
ANÁLISIS POR ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX) DE LA BENTONITA DE PARTIDA Y DE LAS HETEROESTRUCTURADAS Y ACTIVADAS A LAS RELACIONES 0,10; 0,20 Y 0,30 M/M ÁCIDO/ARCILLA	33
ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS SÓLIDOS PREPARADOS MEDIANTE LA DESHIDRATACIÓN DEL 1-DODECANOL	34
CONCLUSIONES	39
BIBLIOGRAFÍA	41
HOJA DE METADATOS	47
APÉNDICE	

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Valores obtenidos de la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla natural y de las activadas a las diferentes relaciones.	24
Tabla 2. Valores del área superficial, volumen y diámetro de poro de la bentonita natural y de los diferentes sólidos preparados.....	28
Tabla 3. Porcentajes de conversión en la reacción de deshidratación del 1-dodecanol empleando las arcillas bentonitas heteroestructuradas.....	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de una arcilla tipo esmectita.....	3
Figura 2. Mecanismo de transformación de una arcilla en PCHs.....	7
Figura 3. Patrón de difracción de rayos X de la bentonita natural.....	20
Figura 4. Patrón de difracción de rayos X de (a) la bentonita natural y (b) la bentonita expuesta a los vapores de etilenglicol.....	21
Figura 5. Patrón de difracción de rayos X de la bentonita natural (a) y de las activadas a las diferentes relaciones m/m ácido/arcilla (a) 0,10; (b) 0,20; y (c) 0,30.....	22
Figura 6. Patrón de difracción de rayos X de (a) la bentonita natural heteroestructurada y de las heteroestructuradas y activadas con ácido a las relaciones (b) 0,10; (c) 0,20 y (d) 0,30% m/m ácido/arcilla.....	23
Figura 7. Espectro infrarrojo de la bentonita de partida.....	25
Figura 8. Espectros infrarrojos de: (a) bentonita cruda heteroestructurada y de las activadas y heteroestructuradas con ácido a las relaciones (b) 0,10; (c) 0,20 y (d) 0,30 m/m ácido/arcilla.....	25
Figura 9. Isotherma de adsorción-desorción de la bentonita de partida.....	26
Figura 10. Isothermas de adsorción-desorción de las bentonitas heteroestructuradas y activadas con ácido a las relaciones (a) 0,10; (b) 0,20 y (c) 0,30% m/m ácido/arcilla.....	27
Figura 11. Micrografía electrónica de transmisión de la bentonita natural (a) y de la (b) bentonita natural heteroestructurada.....	30
Figura 12. Micrografía electrónica de transmisión de la bentonita heteroestructurada y activada con ácido a las reacciones (a) 0,10 y (b) 0,20 m/m ácido/arcilla.....	30
Figura 15. Análisis químico elemental de la bentonita de partida.....	33
Figura 17. Espectro infrarrojo del alcohol utilizado para la deshidratación (1-dodecanol).....	35
Figura 18. Mecanismo de deshidratación del 1-dodecanol.....	36

Figura 19. Espectro infrarrojo del producto obtenido de la deshidratación del 1-dodecanol empleando como catalizador la bentonita de partida heteroestructurada. .37

RESUMEN

En el presente trabajo se preparó una arcilla porosa heteroestructurada, del tipo aluminosilicato, a partir de una bentonita natural, mediante incorporación de mesoporosidad en la galería por el proceso de cristal líquido templante. La arcilla de partida fue activada con ácido, a diferentes relaciones m/m, y se usó dodecilamina como surfactante, tetraetilortosilicato e isopropóxido de aluminio como fuentes de silicio y aluminio, respectivamente. La capacidad de intercambio catiónico de la arcilla decreció a medida que se intensificó la activación ácida, mientras que por difracción de rayos X se obtuvieron patrones de una sola reflexión, característica de una estructura mesoporosa sin simetría alguna tipo MMS en la galería, con una expansión a lo largo del eje c. Los espectros infrarrojos con transformada de Fourier mostraron las típicas bandas de la estructura silícea del material, con un decrecimiento en la intensidad de éstas producto del tratamiento ácido. Los análisis de textura mostraron altas áreas superficiales para los materiales preparados, con isotermas de adsorción mostrando el carácter bimodal de estos sólidos, que difieren claramente de la arcilla de partida, corroborando la obtención de un material poroso tridimensional de otro laminar no poroso bidimensional. Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión mostraron claramente que el mineral de partida no posee porosidad alguna, mientras que los materiales obtenidos mostraron porosidad, que se observó como zonas claras de diferentes tamaños, correspondientes a poros que van desde los microporos hasta los mesoporos menores. Por su parte, las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido mostraron que los materiales conservan su morfología y que poseen partículas agrupadas con un tamaño promedio de 2,5 μm y una gran cantidad de partículas aisladas. La deshidratación del dodecanol usando arcillas activadas y heteroestructuradas fue muy efectiva, los espectros infrarrojos obtenidos para los productos mostraron las bandas características de las olefinas, lo que indicó que los materiales son eficaces para este tipo de reacción.

INTRODUCCIÓN

Durante la última década, se ha realizado una amplia investigación en la síntesis de materiales porosos inorgánicos, que pueden ser utilizados como catalizadores heterogéneos. Las arcillas porosas heteroestructuradas han sido ampliamente estudiadas como prometedoras alternativas de catalizadores ácidos tradicionales (1).

Las arcillas constituyen casi el 70% de la corteza terrestre, y la mayor ventaja de estos materiales, a parte de su disponibilidad, es que debido a su estructura laminar orientan a que una reacción química se produzca en un cierto plano, y no en el espacio tridimensional, lo que hace que ésta sea mucho más rápida. Además, la facilidad para modificar sus propiedades, adecuándolas a las necesidades concretas de la aplicación a la que son destinadas, justifica su utilización (2).

Una arcilla se define como una roca sedimentaria, que consiste 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.

Las arcillas son mineralógicamente filosilicatos de tamaño de grano muy fino y morfología laminar, lo que les confiere un elevado valor de superficie específica y, por lo tanto, una amplia superficie de reacción fisicoquímica, que facilita su interacción con una variedad de sustancias, en especial, con compuestos polares como el agua. De ello, se derivan sus propiedades plásticas y su capacidad de intercambio catiónico. Este conjunto de propiedades hace que las arcillas tengan muchas aplicaciones industriales en los campos de la cerámica, los absorbentes y el petróleo. El término arcilla no sólo tiene connotaciones mineralógicas, sino también de tamaño de partícula. En este sentido, se consideran arcillas todas las fracciones con un tamaño de grano inferior a 2 μm .

La explotación, normalmente, se efectúa a cielo abierto, utilizando medios mecánicos convencionales. La potencia del recubrimiento a remover varía de unos yacimientos a otros, pero, generalmente, la mayor parte de las explotaciones son menores a los 15 m de profundidad. El procesado industrial del producto de cantera viene fijado por la naturaleza y uso a la que se destine. Generalmente, es sencillo, reduciéndose a una trituración previa y eliminación de la humedad y, finalmente, a una molienda hasta obtener los tamaños de partícula deseados. La temperatura de secado depende de la utilización posterior de la arcilla (2, 3).

En cualquier caso, cuando se habla de arcillas, uno de los componentes fundamentales son los filosilicatos, que se forman en los procesos de alteración, y cuya composición mineralógica puede ser muy variada. En detalle, las arcillas suelen contener otras fases minerales asociadas, como componentes minoritarios, tales como cuarzo, feldespatos, calcita, dolomita, óxidos e hidróxidos, fases cristalinas orgánicas y fases no cristalinas, tales como sílice coloidal, geles de hidróxido de hierro, geles orgánicos, entre otros. Así, de estos componentes, los que imparten plasticidad al material global se denominan “minerales de la arcilla”, mientras que el resto de los componentes se denominan “fases minerales asociadas de la arcilla” (4).

Las arcillas se clasifican en varios grupos, entre los cuales se encuentran las esmectitas, a las cuales también se les llama minerales montmorilloníticos, puesto que la montmorillonita es la representante más importante dentro de los minerales trimórficos. La montmorillonita posee una capacidad de intercambio catiónico que varía desde 80 hasta 150 mmol/100 g de arcilla, dependiendo, en cierta parte, del pH. Debido a la libre expansión del mineral, tanto la superficie interna como la externa de la arcilla queda expuesta, produciendo una alta área superficial, que varía en un rango de 400 a 800 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, de la cual el 80%, aproximadamente, se debe a la superficie interna. Posee una alta actividad coloidal, que incluye alta plasticidad y cohesión, así como contracción y expansión elevadas (5, 6).

Las esmectitas son silicatos laminares 2:1, es decir, están formadas por dos capas tetraédricas de SiO_4 , que comparten tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando hexágonos. El silicio de estas capas puede ser sustituido, en parte, por Al^{3+} y Fe^{3+} . Las capas tetraédricas se unen a otras capas octaédricas, que pueden ser del tipo gibbsita [$\text{Al}_2(\text{OH})_6$] o brucita [$\text{Mg}(\text{OH})_2$]. En el caso de la capa tipo gibbsita, el Al^{3+} puede ser reemplazado por Mg^{2+} o Fe^{2+} , y el Mg^{2+} en la brucita por Li^+ . Estas sustituciones isomórficas en las capas octaédricas originan cargas negativas en la estructura, que son balanceadas por cationes compensadores. Esto permite que moléculas polares puedan entrar al espacio interlaminar, otorgándole al mineral características de expansión. Su espacio interlaminar varía con el tipo de catión intercambiable y el grado de solvatación del mismo (7). Una estructura idealizada de la esmectita se puede apreciar en la Figura 1.



Figura 1. Estructura de una arcilla tipo esmectita.

El grupo de la esmectitas es el más utilizado en los procesos de intercalación, puesto que posee propiedades adecuadas, tales como capacidad de hinchamiento, estabilidad, apropiado tamaño de partícula, entre otros. El grupo de la clorita presenta carga variable, y tiene entre las láminas cationes coordinados octaédricamente con grupos hidroxilo, que impiden que se pueda intercambiar, o de los grupos de la palygorskita y sepiolita, los cuales presentan canales, ocupados por agua, debido a que

los tetraedros no disponen sus bases en el mismo plano. Son de estructura fibrosa y no pueden hincharse (8).

La introducción de pilares inorgánicos dentro de una arcilla natural mejora su resistencia y estabilidad, aumenta la porosidad y sus microorganismos, proporciona mayor superficie y la accesibilidad a sus sitios de ácido (Brönsted y Lewis) (9).

Las reacciones orgánicas que tienen lugar en la catálisis ácida pueden ser muy eficaces utilizando catalizadores de arcilla, que pueden funcionar como ácidos de Brönsted, de Lewis o ambos. La acidez de Lewis se debe a Al^{3+} y Fe^{3+} en los bordes de la arcilla, y se puede aumentar mediante el intercambio de los cationes Na^+ y Ca^{2+} por iones Al^{3+} en el tratamiento de la arcilla con una solución de AlCl_3 .

El carácter ácido de Brönsted de las arcillas surge principalmente debido a la disociación de las moléculas de agua intercaladas coordinadas a los cationes. Los niveles más altos de acidez Brönsted se obtienen cuando los iones altamente polarizante como Cr^{3+} son canjeados por Na^+ , Ca^{2+} , u otros, presentes en la arcilla natural, y el contenido de agua es baja. Además de la acidez total, la superficie y el volumen de poros en la estructura del mineral también contribuyen a la eficiencia del catalizador. La acidez total puede aumentar con el tratamiento de la arcilla con ácido diluido o la expulsión de NH_3 , por el calentamiento del ión NH_4^+ tratados de arcilla.

Una variedad de reacciones orgánicas que son catalizadas por los ácidos de Brönsted como H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , AcOH , entre otros, o ácidos de Lewis, como AlCl_3 , TiCl_4 , FeCl_3 , entre otros, han demostrado que tienen lugar en las arcillas, especialmente en la montmorillonita, de manera más eficiente, es decir, en condiciones más suaves, con más selectividad, mejores rendimientos y menores tiempos de reacción. Además, los procedimientos de purificación cuando el catalizador se separa fácilmente de la mezcla de reacción son más eficientes y sencillos. Debido a estas razones, y al hecho de que el catalizador puede ser reutilizado, o regenerado, toda la actividad sintética no es sólo

económica, sino también ambientalmente benigna.

La gama de reacciones que se han realizado con éxito en los catalizadores de arcilla incluye, deshidratación, eliminación, sustitución, reestructuración, oxidación-reducción, entre otros (10).

Las esmectitas se clasifican en dioctaédricas y trioctaédricas:

1.- Esmectitas dioctaédricas:

a) *Alumínicas:*

i) Beidelita: sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} en la capa tetraédrica, cuya fórmula por celda unidad es: $\text{M}_x^+ (\text{Si}_{8-x} \text{Al}_x)^{\text{IV}} (\text{Al}_4)^{\text{VI}} \text{O}_{20} (\text{OH})_4$. En donde los superíndices IV y VI hacen referencia a la composición catiónica de las capas tetraédrica y octaédrica, respectivamente.

ii) Bentonita: sustitución isomórfica de Al^{3+} por Mg^{2+} en la capa octaédrica, en donde la celda unidad es: $\text{M}_x^+ (\text{Si}_8)^{\text{IV}} (\text{Al}_{4-x} \text{Mg}_x)^{\text{VI}} \text{O}_{20} (\text{OH})_4$.

b) *Férricas:*

i) Nontronita: sustitución isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} en la capa octaédrica, su celda unidad es: $\text{M}_x^+ (\text{Si}_8)^{\text{IV}} (\text{Fe}_{4-x} \text{Al}_x)^{\text{VI}} \text{O}_{20} (\text{OH})_4$.

2.- Esmectitas trioctaédricas:

i) Hectorita: sustitución isomórfica de Mg^{2+} por Li^+ en la capa octaédrica, cuya celda unidad es: $\text{M}_x^+ (\text{Si}_8)^{\text{IV}} (\text{Mg}_{6-x} \text{Li}_x)^{\text{VI}} \text{O}_{20} (\text{OH})_4$.

ii) Saponita: sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} en la capa tetraédrica, cuya celda unidad es: $\text{M}_x^+ (\text{Si}_{8-x} \text{Al}_x)^{\text{IV}} (\text{Mg}_6)^{\text{VI}} \text{O}_{20} (\text{OH})_4$ (8).

El término bentonita fue sugerido por primera vez para denotar a un material arcilloso de propiedades jabonosas procedentes de “Benton Shale” (Wyoming, USA). Luego, se estableció que ésta era un producto de alteración de cenizas volcánicas (11).

Actualmente, la definición más ampliamente aceptada es que la bentonita está compuesta, esencialmente, por minerales del grupo de las esmectitas, con independencia de su génesis y modo de aparición. Desde este punto de vista, la bentonita es una roca compuesta por más de un tipo de mineral, aunque son las esmectitas sus constituyentes esenciales en un porcentaje cercano al 80%, y las que le confieren sus propiedades físico-químicas características. Generalmente, el componente fundamental de la bentonita es la montmorillonita, cuya capacidad para hincharse deriva de su red cristalina. La bentonita se origina por la descomposición del vidrio volcánico de las tobas. Algunas veces, el feldespato es el material de partida y la descomposición puede ser producida por las disoluciones hidrotermales por meteorización (12, 13).

En ocasiones, se somete a la bentonita a diferentes procesos físicos y químicos, que tienen por objeto potenciar algunas de sus propiedades para determinadas aplicaciones. Desde el punto de vista industrial, tienen gran importancia los procesos que permiten modificar las propiedades de superficie del mineral mediante tratamientos de distinta naturaleza (tratamiento ácido, térmico o de intercalación). El tratamiento ácido (o la activación ácida de las arcillas) es el procedimiento que permite controlar el tamaño y la distribución de los poros en la estructura de las arcillas intercaladas. Éste, es un proceso que se aplica previo a la intercalación, y no es más que tratar a la arcilla con ácidos inorgánicos, tales como H_2SO_4 o HNO_3 , y con el cual se logra remover iones octaédricos, principalmente Al^{3+} y Mg^{2+} , y algunos iones tetraédricos que estén isomórficamente sustituidos. La remoción de los iones depende de la temperatura, la fuerza del ácido usado y, principalmente, de la relación en masa ácido/arcilla en su estado original, provocando cambios físicos y químicos en su estructura, que traen como consecuencia la disminución de la capacidad de intercambio catiónico, aumento del área superficial, volumen de poros y promueve la acidez de superficie.

Las bentonitas son capaces de actuar como verdaderos catalizadores en un gran número de reacciones de interés industrial, por lo que se ha ideado la manera de hacerlas estables mediante la fijación de la distancia interlaminar. La estrategia que permite

realizar este propósito es impedir que la estructura laminar recupere su forma inicial, por medio de la intercalación de pilares de óxido metálico, o mediante la incorporación de mesoporosidad en la galería usando un surfactante (2).

Tanto las arcillas naturales, como las heteroestructuradas, presentan un conjunto de propiedades superficiales que se piden a los soportes de catalizadores: gran superficie específica, alta estabilidad térmica, capacidad de adsorción y homogeneidad en la distribución de centros, como se deduce de la estructura cristalina. Por tanto, estos materiales ofrecen una amplia gama de posibilidades para el diseño o preparación de catalizadores (8). Lamentablemente, la estructura de los pilares formados en la galería de las esmectitas empleando un agente intercalante no es estable a temperaturas superiores a 500 °C y, por lo tanto, un sobrecalentamiento de los catalizadores, pueden dar lugar a una destrucción parcial de su estructura.

En 1995, algunos investigadores propusieron una manera diferente de obtener los materiales porosos térmicamente estables: el proceso de cristal líquido templante. La síntesis de las arcillas porosas heteroestructuradas (PCHs) empleando el método de cristal líquido templante se presenta en la Figura 2:

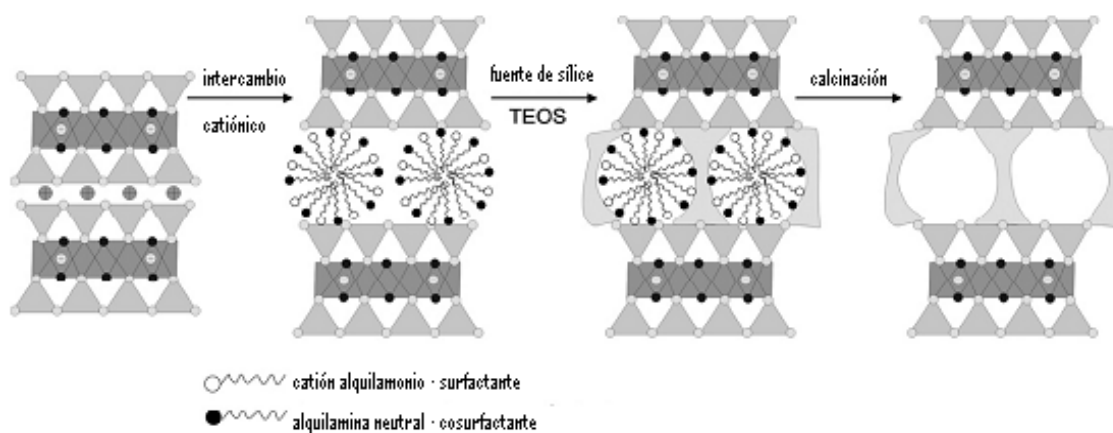


Figura 2. Mecanismo de transformación de una arcilla en PCHs.

En este método, los materiales son formados en la presencia de un surfactante en solución acuosa y la adición de una fuente de silicio o silicio-aluminio, como fuente

inorgánica: En la primera etapa, los cationes presentes en la galería son intercambiados por los cationes provenientes de un co-surfactante [del tipo catiónico $C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_3$], luego las moléculas de surfactante (amina) forman las micelas, las cuales son arreglos de moléculas en forma tubular, esférica u otra, que se originan para minimizar las fuerzas repulsivas entre sus partes hidrofóbicas y el agua. Las partes hidrofóbicas se unen entre sí, y las partes hidrofílicas quedan en contacto con el agua. Posteriormente, se adiciona una fuente inorgánica, ésta se hidroliza y polimeriza alrededor de las micelas, originando un automontaje neutro. En la segunda etapa, las diferentes micelas tienden a acercarse unas a otras para minimizar la energía del medio y en la tercera etapa, las micelas se acercan para formar la mesofase final y la posterior condensación entre las diferentes fuentes inorgánicas que rodean a las micelas producen una mejor compactación de las micelas y, así, un mayor orden estructural. Esta etapa es crucial en la síntesis. Finalmente, el material es calcinado para remover la materia orgánica, produciendo tubos de silica o silicio-alúmina, que representan una combinación de una estructura micro y mesoporosa.

Posteriormente, se reportó otra síntesis de un nuevo tipo de arcilla heteroestructurada, formadas por arreglos de moléculas de surfactante en la galería de una esmectita, con alta área superficial y una porosidad estructural sustancialmente mayor que la de las arcillas con pilares. En contraste con las arcillas pilareadas microporosas, con tamaño de poro regularmente por debajo de los 10 Å, las PCHs presentan una porosidad regular en el rango entre los microporosos y los mesoporosos menores (15 – 25 Å) (14).

Desde el descubrimiento de silicatos mesoporosos MCM-41 en 1992, una variedad de materiales mesoporosos ordenados han sido sintetizados empleando un surfactante. Las PCHs son materiales intrínsecamente ácidos, preparados con la finalidad de obtener una combinación micro y mesoporosa, que les permite ser potenciales catalizadores para el tamaño de la conversión selectiva de las moléculas, con un diámetro demasiado grande para ser procesados a través de catalizadores convencionales (15).

Se han utilizado varios tipos de arcillas como precursores para la síntesis de materiales heteroestructurados (fluorectorita, montmorillonita, saponita sintéticos, vermiculita). Sin embargo, hasta ahora, no se ha reportado la síntesis de PCHs sobre la base de vermiculita natural. El alto potencial de la estabilización de intercalar los cationes en vermiculita limita, en gran medida, sus propiedades de intercambio iónico y, por consiguiente, la deposición de los tensioactivos catiónicos alquilamonio a intercalar en el espacio de esta arcilla es difícil, o incluso imposible. Por lo tanto, antes del paso de intercalación, la carga de las capas de aislante de vermiculita, tiene que ser reducido. En el primer paso, cationes de Al^{3+} son parcialmente lixiviados de la hojas tetraédricas de vermiculita por el tratamiento de la arcilla natural con una solución de ácido nítrico, mientras que en el segundo paso, el aluminio es depositado en el espacio de la capa intermedia de arcilla acompañado por ácidos cítrico y oxálico o eliminado en la solución. Este procedimiento se aplica antes de la conversión de vermiculita en el material de PCH (16).

En la actualidad, se han reportado una variedad de trabajos que comprenden el uso de arcillas intercaladas y del tipo PCH. A continuación se mencionan algunos ejemplos.

Gómez, activó con ácido una bentonita a relaciones 0,10; 0,20; 0,30 y 0,40 m/m (ácido/arcilla), y utilizó el polication Zr^{4+} como agente intercalante, obteniendo materiales microporosos, mostrando todos isoterma del tipo I, que fueron usados en la oxidación del 1-propanol (17). En una investigación de interés, prepararon arcillas porosas heteroestructuradas, activadas con ácido, en relaciones 0,10; 0,20 y 0,30 m/m (ácido/arcilla) a partir de una montmorillonita peruana. Se usaron octilamina y decilamina como surfactantes, mientras que el tetraetilortosilicato fue usado como fuente de silicio. Las isoterma de adsorción de N_2 de los materiales mostraron la presencia de mesoporosidad e, inclusive, microporosidad, sin importar el surfactante usado, mostrando alta acidez en la superficie (18).

Recientemente, se reportó la síntesis de arcillas porosas heteroestructuras a partir

de una montmorillonita natural, vermiculita y de una saponita sintética, modificadas con metales de transición utilizando el método dirigido surfactante. La síntesis directa de PCHs de saponita y montmorillonita fue posible, mientras que el tratamiento previo de la vermiculita con ácido fue necesario antes de la etapa de intercalación. Las arcillas porosas heteroestructuras, así como de sus derivados modificados por la deposición de metales de transición (Cu, Fe), fueron probados como catalizadores para el proceso de reducción del NO. Los metales de transición en las muestras de PCH mostraron actividad, selectividad y estabilidad. La actividad catalítica de los materiales dependió del tipo de la arcilla utilizada como material de partida, así como también del metal de transición (19).

Algunos investigadores estudiaron una nueva clase de arcillas híbridas porosas heteroestructuradas orgánica-inorgánica (HPCHs), las cuales fueron preparadas a través del ensamblaje directo surfactante-organosilica en la galería de una montmorillonita. Los productos se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), adsorción de N₂, RMN de ²⁹Si y ¹³C y FTIR. Los patrones de difracción de rayos X indicaron una interstratificación regular de las capas de arcilla para HPCHs. Dependiendo de la carga de los grupos fenilo, las HPCHs mostraron áreas de superficie BET de 390-771 m²g⁻¹, volúmenes de poro de 0,3-0,59 cm³g⁻¹, y el tamaño de los poros en el rango de supermicroporo y mesoporo menores (1,2-2,6 nm) (14). Un estudio similar reportó, la síntesis de materiales mesoestructurados preparados por modificación química de una arcilla natural, utilizando un surfactante catiónico, una amina neutral, y una mezcla equimolar de bis (trietoxisilil) benceno (BTEB) y tetraetilortosilicato (TEOS). El efecto de los diferentes tiempos de polimerización de las fuentes de sílice y de la longitud de la cadena de hidrocarburos de la amina neutra fueron analizados. El material conservó su estructura después de la formación estable de los pilares formados de la polimerización de TEOS hidrolizado y BTEB. Todos los materiales se caracterizaron por isotermas adsorción de nitrógeno, RMN de ¹³C y ²⁹Si, análisis térmico y espectroscopia infrarroja. La superficie específica (áreas BET), de los materiales estaba en el rango de 550-800 m²g⁻¹, y los volúmenes microporosos correspondientes fueron cerca de 0,2-0,3 cm³g⁻¹.

La reducción del tiempo de reacción de 12 a 4 h evitó una extra polimerización en la galería, lo que contribuyó para una zona de mayor superficie específica. Estos materiales fueron muy eficaces como adsorbentes de compuestos orgánicos volátiles (COV), de acuerdo a las pruebas sobre el metanol, cetona, tolueno y tricloroetileno. Las isotermas de adsorción de agua demostraron la hidrofobicidad de los materiales, lo que sugiere su capacidad para la adsorción de compuestos orgánicos volátiles en presencia de agua (20).

Por otro lado, se reportó la preparación de tiol-arcillas porosas funcionalizadas heteroestructuradas (PCHs) preparadas por el ensamble intragalería de organosilica, el material de partida fue una esmectita natural. El marco mesoporoso fue formado por un surfactante co-dirigido por la condensación de tetraetoxisilano (TEOS) y 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS), en diferentes relaciones MPTMS / TEOS, en la región intermedia de la arcilla. Después de la formación del material, las PCHs se caracterizaron por grandes áreas de superficie específica ($400\text{-}800\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y los volúmenes de poro ($0,3\text{-}0,6\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$), con canales de mesoporo teniendo un elevado número de grupos de acceso mercaptopropil ($0,4\text{-}3,0\text{ mmol/g}$). Estos materiales mesoporosos funcionalizados se depositaron como películas delgadas sobre la superficie de electrodos de carbón vítreo y aplicados a la detección voltamétrica de Hg (II) (21).

En otro trabajo de interés modificaron químicamente y caracterizaron arcillas por diferentes métodos dando lugar a sistemas “pilareados” y heteroestructurados. El primer sistema lo obtuvieron por intercalación del polication $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, conocido como Al_{13} , y $[\text{Al}_{11.7}\text{Rh}_{1.3}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$; el segundo a través de un tratamiento a base de surfactantes, un precursor de sílice (TEOS) y posterior calcinación. Un tercer tipo resultó de la combinación de los dos anteriores. Utilizaron técnicas de análisis como difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, y espectroscopia vibracional. Los tratamientos dieron lugar a materiales de alta superficie específica ($260\text{-}700\text{ m}^2/\text{g}$) y microporosidad. La actividad catalítica la realizaron en una reacción de desulfuración oxidativa (ODS) de difenilsulfuro para la obtención de

difenilsulfoxido y/o sulfona, empleando peróxido de hidrógeno como oxidante, con acetonitrilo como solvente a 80 °C. La actividad catalítica mostró una fuerte dependencia con el contenido de Al^{3+} (22).

La deshidratación de alcoholes se cataliza generalmente por un ácido. Los alcoholes terciarios reaccionan considerablemente más rápido que los alcoholes primarios, lo que sugiere que el paso que controla la velocidad es la formación de un carbocatión, en esta reacción la protonación del grupo hidroxilo conduce a la pérdida de agua. Probablemente en la deshidratación de alcoholes primarios no intervienen carbocationes primarios, se supone que la eliminación ocurre a partir del alcohol protonado (23).

El presente trabajo de investigación tuvo por finalidad sintetizar y evaluar la actividad catalítica de una arcilla porosa heteroestructurada, del tipo aluminosilicato, activada o no con ácido, mediante incorporación de mesoporosidad en la galería por el proceso de cristal líquido templante, usando una bentonita natural como arcilla de partida, bromuro de hexadeciltrimetilamonio y dodecilamina como surfactantes, así como tetraetilortosilicato e isopropóxido de aluminio como fuente de silicio y aluminio, respectivamente. La prueba catalítica usada fue la deshidratación del 1-dodecanol.

METODOLOGÍA

CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO

La capacidad de hinchamiento de la bentonita en estudio se determinó mediante la adsorción de vapores de etilenglicol (17). Se preparó una mezcla pastosa de bentonita-agua destilada, la cual fue esparcida sobre un portamuestras de cuarzo y secada bajo una lámpara de luz blanca hasta la formación de una película. Luego, se procedió a colocar en la parte inferior de un desecador un beaker con etilenglicol y en la parte superior el portamuestras con la película de bentonita, la cual fue expuesta a la acción de los vapores de etilenglicol durante 24 horas. La expansión producida se determinó por DRX.

SÍNTESIS DE LA BENTONITA ACTIVADA CON ÁCIDO

En esta síntesis se empleó H_2SO_4 concentrado en relaciones m/m ácido/arcilla de 0,10; 0,20 y 0,30, donde la suspensión agua-ácido-arcilla fue del 20% m/m en arcilla para cada una de ellas. Para ello, se agregó en un balón aforado, sumergido en un baño de glicerol y conectado a un sistema de reflujo, 4 g de la bentonita en estudio, la cantidad de agua destilada necesaria para mantener el porcentaje de suspensión y el volumen de ácido correspondiente a la relación a preparar. El sistema se ajustó a 90°C, bajo agitación constante y se dejó transcurrir la reacción durante 16 horas. Transcurrido el tiempo de activación, se dejó enfriar la suspensión y, posteriormente, se recuperó el sólido por centrifugación a 3000 rpm durante 10 minutos. El sólido se lavó con varias porciones de agua destilada y se secó en una estufa a 38°C (24).

DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO

Para determinar la capacidad de intercambio catiónico tanto de la bentonita activada, y sin activar a las diferentes relaciones m/m ácido/arcilla, se empleó el método de saturación con cloruro de amonio (25). En éste procedimiento, se utilizó 1 g de bentonita activada, o sin activar, según fue el caso, y se añadió en un matraz con 100 ml de una solución de NH_4Cl 1 mol.l^{-1} . El recipiente fue tapado y sometido a agitación constante por un tiempo de 16 horas, para luego recuperar el sólido centrifugando la solución a 5000 rpm durante 10 minutos. El sólido se lavó con varias porciones de agua destilada y se secó en una estufa por espacio de 12 horas a una temperatura de 38°C. Posteriormente, 0,3 g de la bentonita intercambiada fueron colocados en un balón con 50 ml de NaOH 1 mol.l^{-1} , sumergido en un baño de glicerol ajustado a 95°C, aproximadamente, con agitación constante, conectado a un condensador. La reacción se dejó transcurrir durante 2 horas y el NH_3 desprendido fue recogido en un matraz con 25 ml de HCl 0,1 mol.l^{-1} . El exceso de ácido fue neutralizado con una solución de NaOH 0,1 mol.l^{-1} empleando fenolftaleína como indicador.

PREPARACIÓN DE LA BENTONITA HETEROESTRUCTURADA

Este proceso se siguió tanto para las bentonitas activadas como para la bentonita sin activar. Primeramente, se preparó la bentonita intercambiada: en un beaker sumergido en un baño de glicerol se añadieron 3 g de la bentonita y 2,19 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio disueltos en 300 ml de agua destilada a 50°C. Se dejó bajo agitación constante durante 24 horas, y transcurrido este tiempo se dejó enfriar la suspensión a temperatura ambiente. Posteriormente, se recuperó el sólido bajo centrifugación a 3000 rpm durante 10 minutos, el sólido fue lavado con varias porciones de agua destilada y, finalmente, se secó en una estufa a 38°C. Por otro lado, se preparó una mezcla de 46 ml de tetraetilortosilicato en 40 ml de etanol absoluto con la cantidad necesaria de isopropóxido de aluminio disuelta en isopropanol. Se colocó la mezcla en un matraz que fue sumergido en un baño de glicerol a 65°C, y la reacción se dejó

transcurrir durante un tiempo de 4 horas. Aparte, se disolvieron 6,19 g de dodecilamina en 100 ml de una solución etanol absoluto-agua destilada de relación 1:1 V:V bajo agitación magnética. Luego, se añadió la bentonita intercambiada a la solución con la dodecilamina disuelta y se dejó mezclar durante 30 minutos. Posteriormente, se adicionó la mezcla tetraetilortosilicato-isopropóxido de aluminio y se dejó mezclar por 3 horas. El sólido fue recuperado bajo centrifugación a 3000 rpm, se lavó con varias porciones de agua destilada-etanol absoluto y se secó en una estufa a 38°C. Finalmente, fue calcinado a 550°C durante 5 horas (18).

DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

En unos micro-reactores de 25 cm³ se añadieron 0,3 g de los materiales preparados y 4 ml del alcohol (1-dodecanol). Los micro-reactores fueron cerrados herméticamente y colocados en una estufa a una temperatura de 200°C durante 4 horas. Posteriormente fueron retirados de la estufa y se introdujeron en un baño de agua con hielo hasta enfriarlos. Finalmente, se decantó el líquido y se analizó por cromatografía de gases y espectroscopia infrarroja.

CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Difracción de rayos X

La interacción de los rayos X con la materia en estado cristalino produce patrones de difracción, de los que se puede extraer información acerca del carácter estructural de una red o de las fases cristalinas de un material, estimar el tamaño de las partículas, además de identificar y diferenciar unas de otras dentro de una misma muestra. Las distancias interplanares obtenidas del patrón de difracción son características de cada cristal y vienen dadas por el tamaño y la posición de los átomos. Los rayos X son una radiación electromagnética de onda corta, producida por la aceleración de electrones de orbitales internos en los átomos. Cada compuesto posee su propia serie de ángulos de

difracción de rayos X, lo que constituye una huella dactilar que permite la identificación de la sustancia estudiada (26). Para la realización de este análisis, se empleó un difractor Phillips PW3710, con radiación $K\alpha$ de Cu 1,5418 Å, con una velocidad de paso de 0,02°/segundo y un barrido de 2 a 35°/2 θ .

Análisis del área superficial empleando el método Brunauer-Emmett-Teller

El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de la rapidez de interacción química de los sólidos con gases o líquidos. La magnitud de esta área determina, por ejemplo, cuán satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química, o cuán efectivamente un absorbente elimina un contaminante. El método básico de medición del área superficial (método BET) implica la determinación de la cantidad de un gas inerte, normalmente nitrógeno, como adsorbato, requerido para formar una capa con un espesor mono-molecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica (77 K) (27). El área superficial de los materiales, así como otras propiedades de superficie, se obtuvieron empleando el método de BET en un sorptómetro marca Micromeritics ASAP 2010.

Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica de gran utilidad en los estudios de caracterización en el área de catálisis, especialmente porque permite observar directamente la estructura y forma de la muestra examinada. Para este análisis, se empleó un microscopio electrónico de transmisión de marca HITACHI modelo H-600 a un voltaje de 100 kV.

Microscopia electrónica de barrido acoplado a un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (MEB-EDX)

La caracterización morfológica y química de los materiales permite revelar tanto las características físicas de las muestras (forma, tamaño, aspecto y textura) como la presencia de elementos que permitan inferir la composición de ellas. El espectrómetro de energía dispersiva de rayos X acoplado al microscopio electrónico de barrido y denominado EDX, funciona basado en la captación de los fotones de alta energía que emite cada elemento al ser bombardeado por emisiones de rayos X. Este tipo de señales es específico de cada elemento de la superficie de la muestra y se capta por un detector especial, que posee la propiedad de transducir cada señal en un pulso específico, que es conducido a un sistema que compara esta información con un banco de datos que corresponde a los diferentes elementos de la tabla periódica. El sistema está dotado de un programa que permite la realización gráfica del espectro de picos de energía correspondientes a cada uno de los elementos que constituyen el área estudiada. El sistema permite realizar el análisis de toda el área que se encuentre bajo observación en el microscopio al cual está acoplado y, además, se pueden seleccionar puntos específicos en el área observada correspondientes a la amplificación elegida. Todos los datos, imágenes y espectros de cada partícula pueden ser almacenados para facilitar su análisis, comparación y ordenamiento que se requieren en este estudio (28). Para este análisis, se empleó un microscopio electrónico de barrido marca Phillips XL-30 acoplado a un microanalizador de rayos X (EDAX), a través del modo de emisión de energía dispersada.

Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

Cada átomo que constituye una molécula está desplazándose permanentemente, uno con respecto al otro, sobre una cierta distancia que oscila continuamente alrededor de un valor que le es propio, llamada longitud de enlace. Cada enlace, entonces, dentro de una molécula, está vibrando a una frecuencia determinada que le es característica, y

puede efectuar un movimiento de estiramiento a lo largo del eje del enlace o un movimiento de deformación en donde uno de los átomos del enlace se aparta del eje del enlace. De esta manera, cada enlace químico tiene una frecuencia específica, a la cual puede vibrar, correspondiente a su nivel de energía, es decir, la frecuencia de las vibraciones pueden ser asociadas con un tipo particular de enlace. Las moléculas que poseen más de un tipo de ellos, presentan vibraciones conjugadas, llevando a absorciones en el infrarrojo a frecuencias características que pueden relacionarse a grupos químicos. Para medir una muestra, un rayo de luz infrarroja la atraviesa, y se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto puede lograrse escaneando el espectro con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo, o usando una transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a cuáles longitudes de onda la muestra absorbe en el IR, y permite una interpretación de cuáles enlaces están presentes (29). Los espectros infrarrojos con transformada de Fourier fueron obtenidos utilizando un espectrofotómetro marca Nicolet, Magna-IR 560, en un rango de barrido comprendido entre 4000 y 400 cm^{-1} , utilizando bromuro de potasio (KBr) anhidro como soporte, a una relación de 1:5 y aplicando una presión de 10 t.cm^{-2} .

Cromatografía de gases

La cromatografía de gases es una técnica en la que la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. A diferencia de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna. Esta herramienta se utiliza ampliamente para identificar los componentes en mezclas que contengan un número limitado de compuestos (30). Las muestras obtenidas de la actividad catalítica se analizaron empleando un cromatógrafo de gases Agilent modelo 4890D, acoplado a un detector de ionización de llama (FID) y una columna HP-INNNOXWAX, con dimensiones de 30 m

y 3,2 mm de diámetro; con inyecciones de 0,5 μ l, utilizando como gas de arrastre nitrógeno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LA BENTONITA NATURAL

La Figura 3 muestra el patrón de difracción de la bentonita de partida, que permitió determinar los minerales presentes en la misma. En éste se observan tres reflexiones intensas a $7,7^\circ$; $19,8^\circ$ y $35,3^\circ/2\theta$. La primera corresponde a la reflexión basal del mineral en el plano (001) la segunda al plano (003) y la tercera al plano (004), estas reflexiones son características de las esmectitas, por lo que se pudo determinar que el mineral analizado está compuesto mayoritariamente por este tipo de minerales, y que son éstas las que les confieren sus propiedades físicas y químicas características. También se pueden observar otras reflexiones a 11° y $26^\circ/2\theta$, las cuales corresponden a la caolinita y al cuarzo, respectivamente, pues la bentonita suele contener otras fases asociadas como componentes minoritarios.

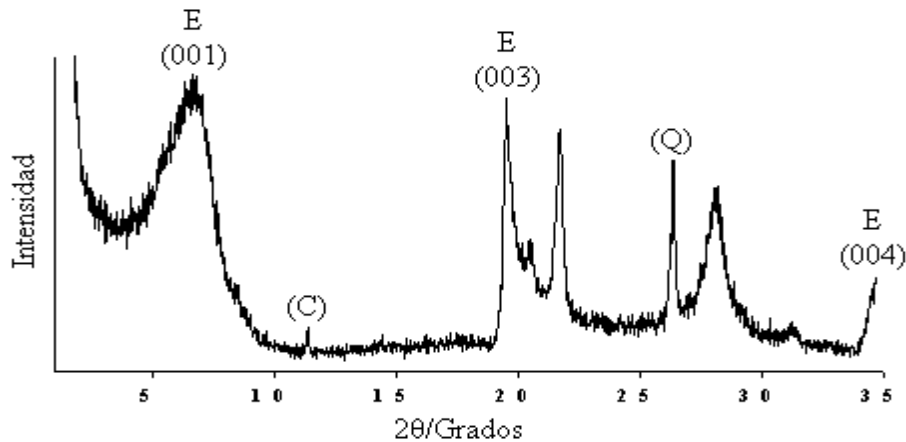


Figura 3. Patrón de difracción de rayos X de la bentonita natural.

DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE HINCHAMIENTO DE LA BENTONITA NATURAL

En la Figura 4, se observan los patrones de difracción de rayos X de la bentonita

natural y el de la bentonita expuesta a los vapores de etilenglicol.

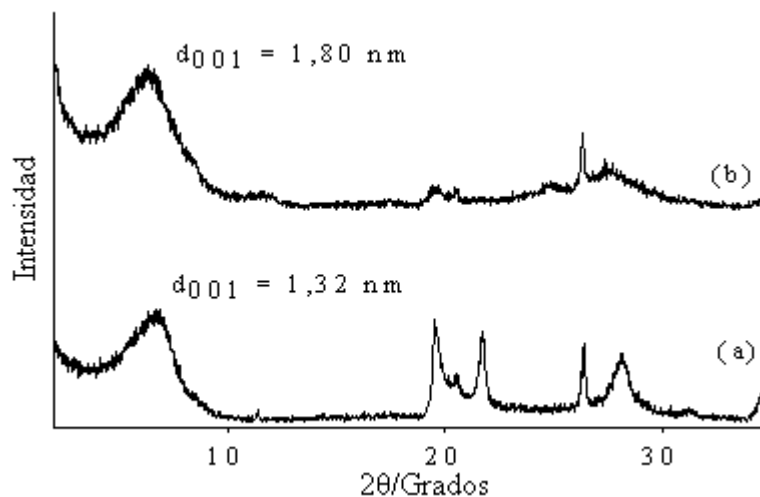


Figura 4. Patrón de difracción de rayos X de (a) la bentonita natural y (b) la bentonita expuesta a los vapores de etilenglicol.

En este difractograma se pudo observar que la distancia interlaminar de la arcilla natural aumentó cuando ésta fue expuesta a los vapores del etilenglicol, observándose un desplazamiento de la reflexión en el plano (001) hacia ángulos menores. El aumento fue de 0,48nm, lo que quiere decir que este material cuando es expuesto a la absorción de moléculas polares permite la expansión de la galería del mineral a lo largo del eje c, debido a que sus capas se dilatan, produciéndose en la estructura del mineral un marcado hinchamiento que las hace ideales para los procesos de intercalación. Esto también indica que la arcilla usada en este estudio es del tipo sódica, las cuales tienen gran capacidad de hinchamiento, puesto a que los iones sodios son fácilmente permutables.

CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS BENTONITAS ACTIVADAS CON ÁCIDO

La Figura 5 muestra los patrones de difracción de la bentonita de partida, y de las activadas a las diferentes relaciones m/m ácido/arcilla. En estos se puede observar la reflexión característica de las esmectitas correspondiente al plano (001). La activación

ácida permite la remoción de iones octaédricos, principalmente Al^{3+} y Mg^{2+} , y algunos iones tetraédricos que se encuentran isomórficamente sustituidos en la estructura de las arcillas, así como también la remoción de diferentes impurezas que se encuentran asociadas al mineral en su estado original, en este caso la activación ácida permitió la remoción de ciertos minerales que se encontraban asociadas a la bentonita de partida, y los cuales fueron observados en el patrón de difracción del mismo, tales como el cuarzo y la caolinita, permitiendo así obtener un material un poco más puro y libre de impurezas. De igual manera se puede observar que, a medida que se intensifica la activación ácida, la reflexión basal se corre hacia ángulos menores y disminuye su intensidad, esto es debido a la remoción de diferentes iones de la galería del mineral tales como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , entre otros, y de algunas impurezas que poseía el material de partida.

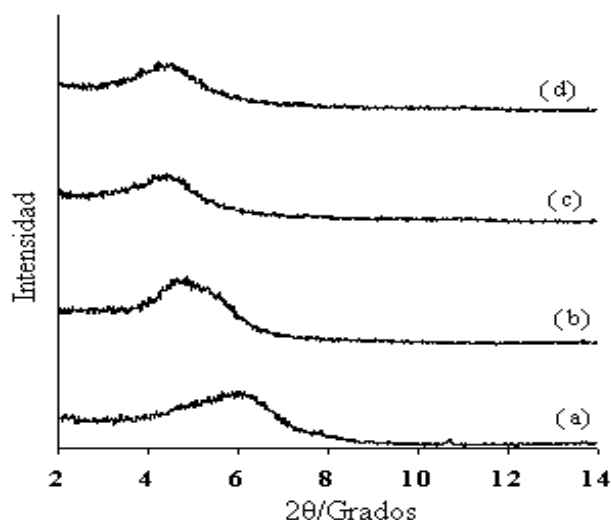


Figura 5. Patrón de difracción de rayos X de la bentonita natural (a) y de las activadas a las diferentes relaciones m/m ácido/arcilla (a) 0,10; (b) 0,20; y (c) 0,30.

CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS BENTONITAS HETEROESTRUCTURADAS

En los patrones de difracción de rayos X de los sólidos preparados, se observó una reflexión basal característica de una estructura mesoporosa, la cual se desplaza hacia

valores menores de 2θ a medida que la activación ácida se hacía más intensa, con excepción de la arcilla heteroestructurada y activada a la relación 0,30 m/m ácido/arcilla, que se desplazó hacia ángulos mayores, producto de la degradación de la estructura del mineral por la activación ácida y por los sitios ácidos incorporados en el mismo en el proceso de intercalación. El desplazamiento de las tres primeras reflexiones indica que el proceso de intercalación fue efectivo y que se logró formar la mesofase dentro de la estructura del mineral (galería), pues la incorporación de esta mesofase del tipo aluminosilicato, produce una expansión en el espacio interlaminar. Por otro lado, no se observó la reflexión en el plano (001) de la arcilla de partida, puesto que ésta pudo desplazarse a valores menores de 2θ por la expansión de la red y ser solapada por la reflexión de la estructura mesoporosa. En algunos casos se puede observar (señalado con la flecha en la Figura), aunque no muy claramente debido a que la reflexión de la mesofase es mucho más intensa, la reflexión en el plano (003) de la arcilla de partida, lo que sugiere la retención de la estructura del mineral. Hay que indicar que, aparte del desgaste de la estructura por la activación ácida, se debe considerar la formación de acidez de superficie producida por la formación de mesoporosidad del tipo aluminosilicato en la galería del mineral.

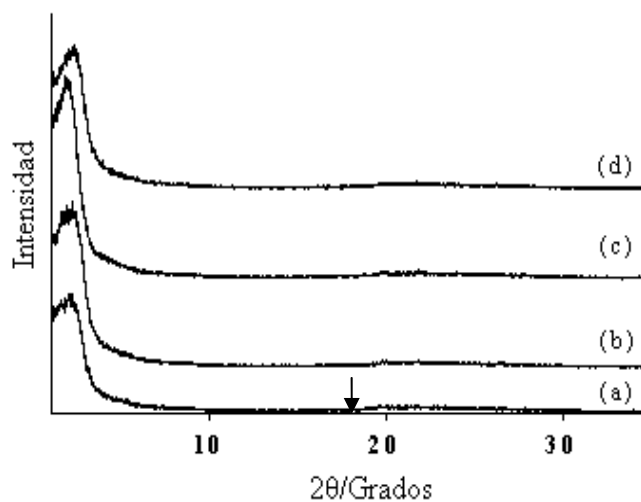


Figura 6. Patrón de difracción de rayos X de (a) la bentonita natural heteroestructurada y de las heteroestructuradas y activadas con ácido a las relaciones (b) 0,10; (c) 0,20 y (d) 0,30% m/m ácido/arcilla.

DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO

Los valores de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) se presentan en la Tabla 1. Se observa que la arcilla natural posee mayor CIC que las activadas con ácido, a las diferentes relaciones, y que las mismas disminuyen gradualmente a medida que la activación se hace más intensa. Esta disminución, es producto de la remoción de iones octaédricos, principalmente aluminio y magnesio, y algunos iones tetraédricos que se encuentran isomórficamente sustituidos, originando una disminución en las cargas de las láminas que son compensadas por cationes y protones presentes en la galería. Esta remoción de iones trae como consecuencia la disminución de iones disponibles para ser intercambiados dentro del espacio interlamina lo que conlleva a que se reduzca la cantidad de iones compensatorios disponibles para el intercambio y por ende disminuya la capacidad de intercambio catiónico, a medida que se intensifica la activación ácida.

Tabla 1. Valores obtenidos de la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla natural y de las activadas a las diferentes relaciones.

Muestras	CIC (mmol/100g)
Bentonita	93
Bentonita activada 0,10	85
Bentonita activada 0,20	79
Bentonita activada 0,30	69

CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (IRTF) DE LA BENTONITA NATURAL Y DE LAS HETEROESTRUCTURADAS, ACTIVADAS Y SIN ACTIVAR CON ÁCIDO

En la Figura 7, se observa el espectro infrarrojo de la bentonita natural. En este, se pueden observar bandas intensas de absorción a 3632 y $3447,17 \text{ cm}^{-1}$, las cuales corresponden a la vibración de enlaces silanoles (Si-OH) y a la deformación de agua molecular respectivamente, de igual manera se observan bandas muy pronunciadas a

1026 y 650 cm^{-1} que corresponden al estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces Si-O-Si, a 797 cm^{-1} se observa una banda que representa la formación de enlaces Si-OH y Al-OH.

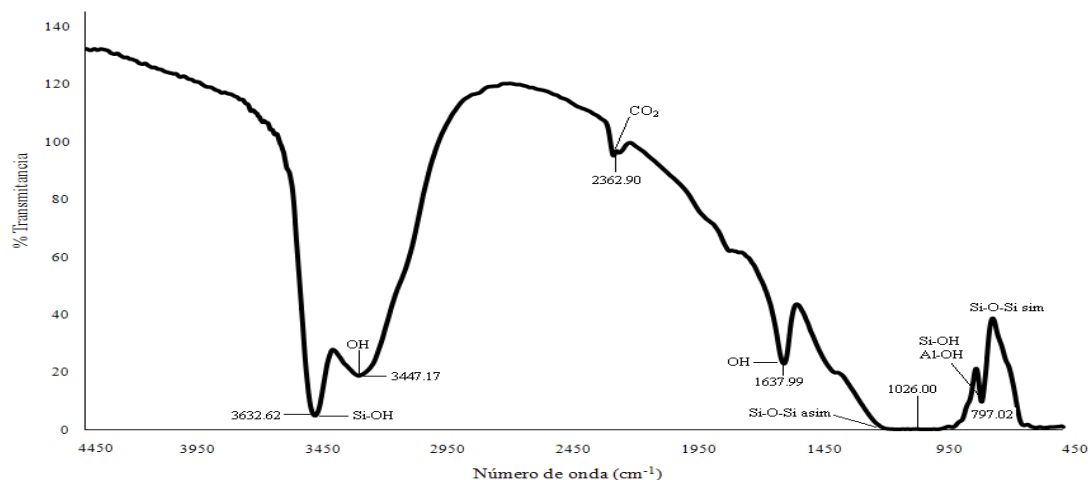


Figura 7. Espectro infrarrojo de la bentonita de partida.

En la Figura 8, se pueden observar los espectros infrarrojos de los sólidos preparados.

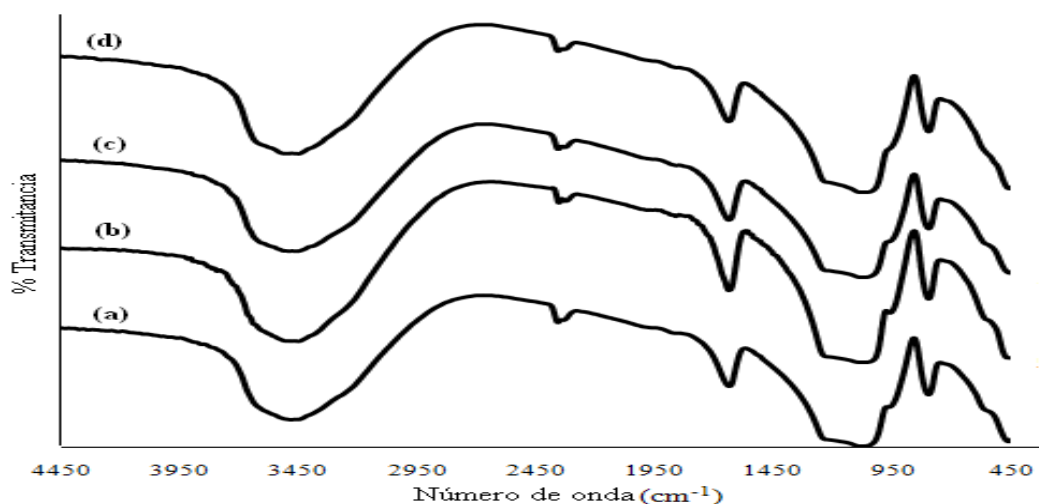


Figura 8. Espectros infrarrojos de: (a) bentonita cruda heteroestructurada y de las activadas y heteroestructuradas con ácido a las relaciones (b) 0,10; (c) 0,20 y (d) 0,30 m/m ácido/arcilla.

En todos ellos, se conservan las bandas y sólo disminuyen de intensidad, producto de la activación ácida, que genera la remoción de iones en el espacio interlaminar. Se observa una disminución gradual entre las bandas que se encuentran a 3632 cm^{-1} y la que se encuentra a 797 cm^{-1} , éstas corresponden a los enlaces Si-OH. De igual forma, se observa una disminución de la intensidad de las bandas características del estiramiento asimétrico y simétrico Si-O-Si, producto de la disminución entre los enlaces y la formación de Si-O-Al.

ANÁLISIS DEL ÁREA SUPERFICIAL EMPLEANDO EL MÉTODO DE BRUNAÜER-EMMETT-TELLER (BET)

El área superficial de los materiales obtenidos fue estimada por la adsorción de N_2 a 77 K . El tipo de isoterma permitió clasificar a los materiales considerando la clasificación de la IUPAC.

En la Figura 9, se puede observar que el mineral de partida posee una isoterma del tipo II.

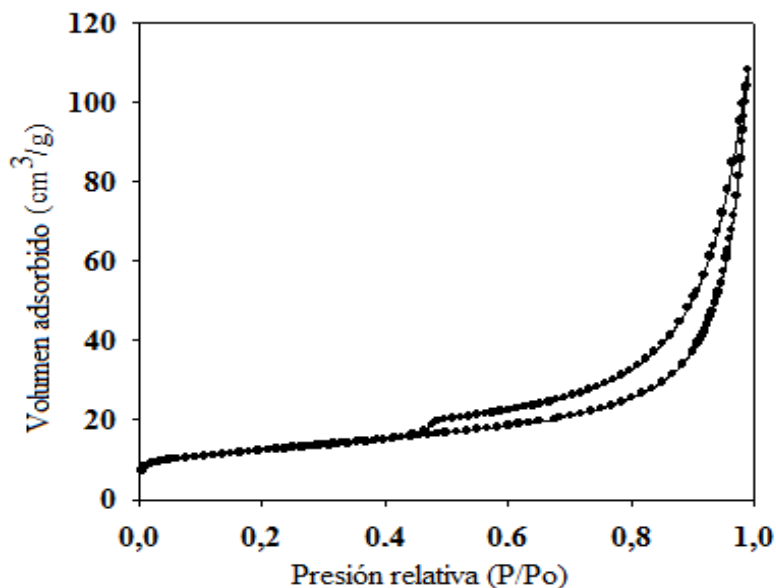


Figura 9. Isotherma de adsorción-desorción de la bentonita de partida.

Esta isoterma es esperada, puesto que al ser del tipo II se refiere a un material no poroso, como es el caso de la bentonita, que es un sólido laminar. A presiones relativas medias altas posee una histéresis del tipo B, característica de sólidos que presentan apilamientos de partículas entre láminas paralelas, como en el caso de la montmorillonita. La parte inicial de esta isoterma se atribuye a la formación de multicapas. En esta zona, la adsorción se produce en las paredes de los poros y se asocia normalmente con la condensación capilar clásica que se observa en las isothermas de adsorción-desorción correspondientes a estructuras donde predominan mesoporos.

Por otro lado, la Figura 10 muestra las isothermas obtenidas para los diferentes sólidos preparados.

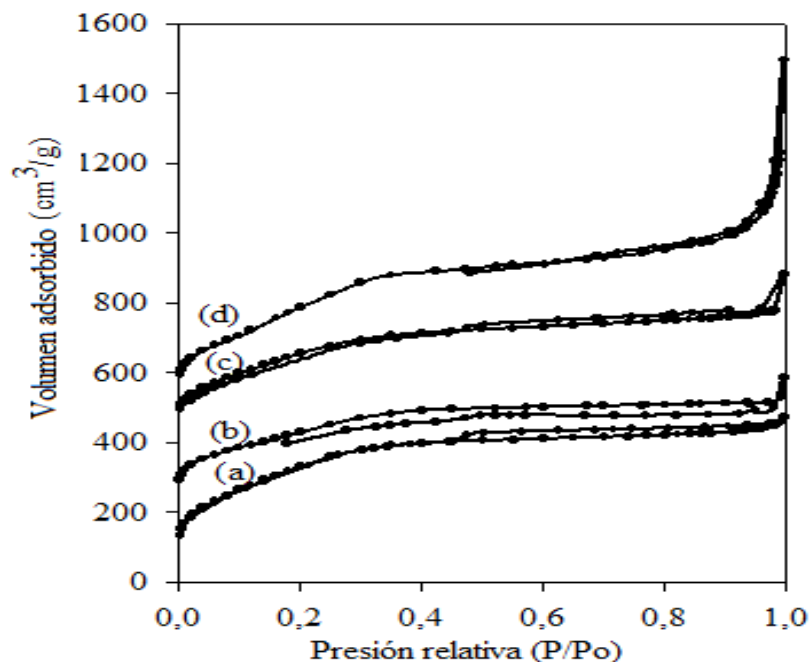


Figura 10. Isothermas de adsorción-desorción de las bentonitas heteroestructuradas y activadas con ácido a las relaciones (a) 0,10; (b) 0,20 y (c) 0,30% m/m ácido/arcilla.

Se observa que los materiales intercalados presentaron isothermas que comprueban el carácter bimodal de los materiales preparados, y que difieren claramente de la arcilla de partida. En éstas se nota un llenado inicial de microporos a presiones relativas bajas, y una ligera condensación capilar producto del llenado de mesoporos. También se

observa que para los materiales donde la activación ácida fue más marcada las isotermas muestran una reflexión a presiones altas, que en algunos casos se asocia a porosidad extra estructural producida por orificios entre agregados de partículas. La forma y la facilidad con la que la materia orgánica se elimina durante la calcinación contribuye a las diferencias estructurales entre el material de partida y el material resultante. En este caso la bentonita fue sometida a dos procesos ácidos tales como la activación ácida a las diferentes relaciones y la incorporación de aluminio en la galería del mineral en el proceso de formación de la mesofase del tipo aluminosilicato, dando como resultado un mineral con una estructura desgastada. Cabe destacar que en la mayoría de los trabajos citados en la bibliografía se usaron aminas con cadenas carbonadas menores a diez átomos de carbono, lo que producía materiales netamente microporosos. En este trabajo, al usar dodecilamina, la cual presenta una cadena carbonada más larga, se produjeron poros más grandes, en la región meso, como es evidenciado por la condensación capilar a presiones relativas intermedias. Esto se pudo lograr gracias a la capacidad de hinchamiento de la arcilla de partida, que permitió la presencia de una mesofase más voluminosa y la formación de poros con mayor diámetro.

Por su parte, la tabla 2 contiene los valores de las áreas superficiales, el volumen y los diámetros de los diferentes sólidos preparados.

Tabla 2. Valores del área superficial, volumen y diámetro de poro de la bentonita natural y de los diferentes sólidos preparados.

Muestras	BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Vp ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Dp (Å)
Bentonita natural	42,94	0,0040	149,03
Bentonita natural heteroestructurada	870	0,52	23,76
Bent. act. en la relación 0,10 y heteroestructurada	945	0,59	27,34
Bent. act. en la relación 0,20 y heteroestructurada	1019	0,75	29,24
Bent. act. en la relación 0,30 y heteroestructurada	1091	0,70	25,68

Se puede observar que el área superficial del material de partida es muy baja en comparación con las obtenidas para los materiales heteroestructurados, puesto que es un material laminar no poroso, y que las mismas aumentan a medida que se intensifica la activación ácida, esto se debe a que la activación ácida produce la remoción de diferentes iones dejando así más espacios vacíos dentro de la galería para que puedan formarse mayor cantidad de poros con diámetros y volúmenes más grandes. Se puede apreciar que el volumen y el diámetro de los poros formados en el material heteroestructurado y activado a la relación 0,30 m/m ácido/arcilla disminuyen, esto se debe a que en este caso la activación ácida permitió remover mayor cantidad de iones dejando menos cationes intercambiables y por ende más espacios disponibles, lo que permite que se formen mayor cantidad de pilares en la galería, dejando así menos espacio entre ellos, produciendo finalmente una estructura con poros más pequeños.

CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET) DE LA BENTONITA NATURAL Y DE LAS HETEROESTRUCTURADAS, ACTIVADAS CON ÁCIDO

La Figura 11 (a) corresponde a la micrografía de transmisión de la bentonita de partida. En ésta se pueden observar granos irregulares formados por cristales de esmectita con tamaños de partículas de aproximadamente $0,4 \mu\text{m}$. De igual forma, se observa ausencia total de porosidad en la muestra, así como zonas oscuras que son atribuidas a conglomerados de partículas que se presentan como paquetes de láminas típicas de las esmectitas, y una serie de zonas claras atribuidas a cristales individuales de la arcilla. Se observa la diferencia que existe entre la morfología porosa de la arcilla natural (a) y la natural intercalada (b). En la Figura 11 (b) se observan puntos claros que corresponden a la porosidad formada en la estructura del mineral, la cual no se aprecia en la arcilla de partida, y que comprueba la formación de poros en la galería de la bentonita.

La figura 12 muestra las diferencias morfológicas entre las arcillas activadas con ácido a las relaciones (a) 0,10 y (b) 0,20 m/m ácido/arcilla.

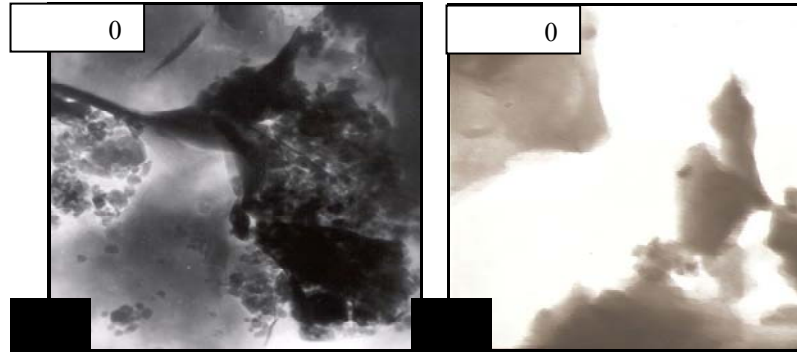


Figura 11. Micrografía electrónica de transmisión de la bentonita natural (a) y de la (b) bentonita natural heteroestructurada.

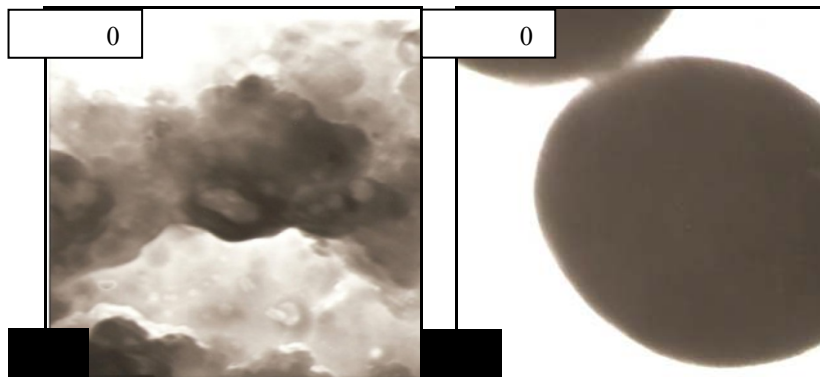


Figura 12. Micrografía electrónica de transmisión de la bentonita heteroestructurada y activada con ácido a las reacciones (a) 0,10 y (b) 0,20 m/m ácido/arcilla.

En ambas micrografías se observan zonas claras que son atribuidas a la formación de los poros en la estructura del mineral. Se aprecian espacios claros de diferentes tamaños, que corresponden a la formación de una porosidad regular estructural en el rango de los microporosos y los mesoporosos menores.

En la micrografía de la bentonita heteroestructurada y activada con ácido a la relación 0,30 m/m ácido/arcilla se observa la misma morfología que en las anteriores

(Apéndice A). Todos estos resultados permiten ratificar el éxito de la incorporación de la mesofase del tipo aluminosilicato en la estructura de la arcilla, confiriéndole a los materiales obtenidos una porosidad que varía entre los microporos y los mesoporos menores.

CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) DE LA BENTONITA NATURAL Y DE LAS HETEROESTRUCTURADAS, ACTIVADAS CON ÁCIDO

Los análisis de microscopia electrónica de barrido permitieron determinar la morfología del mineral de partida y de los materiales preparados. La Figura 13 muestra la micrografía del material de partida, en ésta se pueden observar partículas dispersas de diferentes tamaños. Se aprecian con detalles los agregados de láminas plegadas unidas por coalescencia formando una estructura en forma de hojuelas. De igual manera se puede apreciar que las láminas parecen tener una superficie redondeada, dobladas en diferente orientación, con bordes irregulares, presentando una forma dentada.

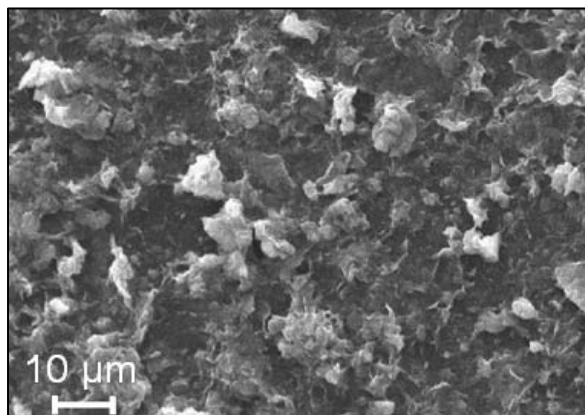


Figura 13. Micrografía electrónica de barrido de la bentonita natural.

Por su parte, la Figura 14 muestra la micrografía electrónica de barrido de la bentonita de partida heteroestructurada y de la heteroestructurada y activada a la relación 0,10 m/m ácido/arcilla. En la figura 14 (a), se observan zonas más claras

donde se aprecia un gran conglomerado de partículas de pequeño tamaño que semejan una especie de esponja. En la Figura 14 (b), se aprecian los cambios morfológicos ocasionados en la muestra, debido a la activación ácida y a la formación de la mesofase. Se pueden observar una serie de agregados de partículas esféricas e irregulares formadas por la unión de múltiples láminas, con partículas menores a los 2,5 μm aproximadamente. Además se aprecian partículas agrupadas con tamaños superiores a los 2,5 μm , lo cual puede deberse a la hidratación de las partículas de la arcilla al entrar en contacto con soluciones acuosas, lo que conlleva a una aglomeración que cambia el tamaño de las partículas. Se observan también, formas de nubes, las cuales podrían ser ricas en aluminio de acuerdo con los resultados obtenidos por EDX que indican una gran incorporación de aluminio en el proceso de formación del material, lo cual sugiere la heterogeneidad de estos materiales.

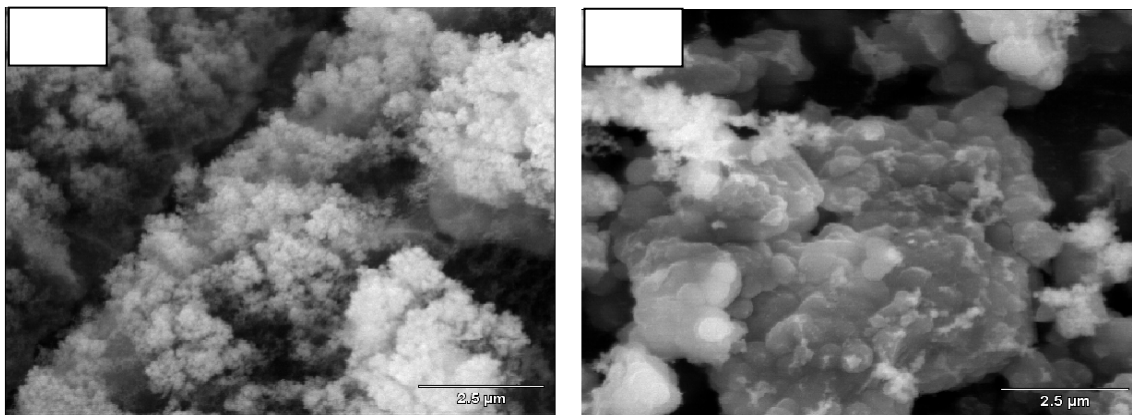


Figura 14. Micrografía electrónica de barrido de la bentonita natural heteroestructurada y de la activada con ácido a la relación (a) 0,10 m/m ácido /arcilla.

Las micrografías de los materiales heteroestructurados y activados a las relaciones 0,20 y 0,30 m/m ácido/arcilla muestran morfologías similares y se pueden apreciar en el apéndice B.

ANÁLISIS POR ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDX) DE LA BENTONITA DE PARTIDA Y DE LAS HETEROESTRUCTURADAS Y ACTIVADAS A LAS RELACIONES 0,10; 0,20 Y 0,30 M/M ÁCIDO/ARCILLA

La Figura 15, muestra los porcentajes de los elementos presentes en el mineral de partida. Estos resultados fueron obtenidos por microscopía electrónica de barrido acoplado a un aparato dispersivo de rayos X. Revelan que la arcilla analizada es sódica (2,81%) como era esperado, lo que fue confirmado por la alta capacidad de hinchamiento del mineral cuando fue expuesto a la absorción de etilenglicol, y que además posee otros elementos típicos como hierro (1,64%) y magnesio (2,45%) en bajas proporciones. Posee altos contenidos de oxígeno (51,98%) y silicio (31,61%), lo que es característico de bentonitas.

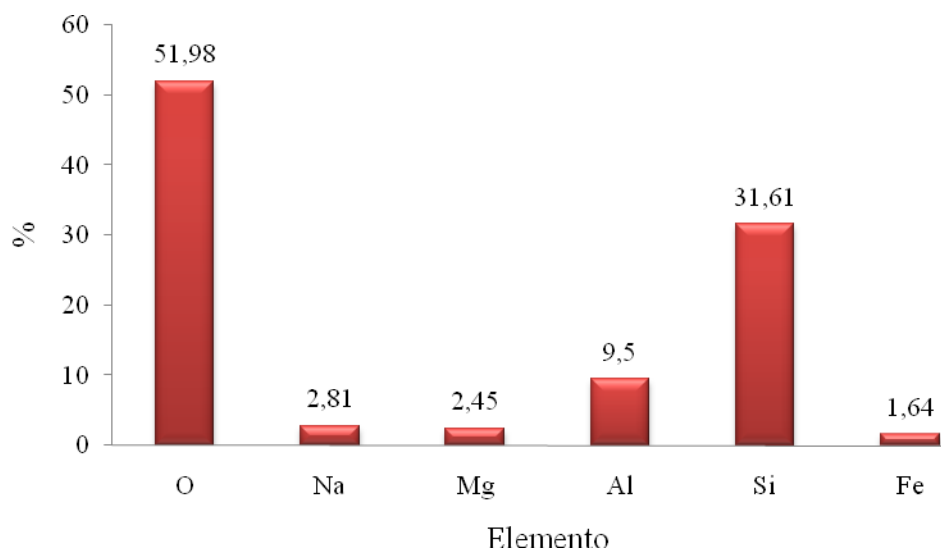


Figura 15. Análisis químico elemental de la bentonita de partida.

Por su parte, la Figura 16 muestra los elementos que se encuentran en los materiales preparados. Se puede observar que a medida que se intensifica la activación ácida los porcentajes de aluminio aumentan, esto sugiere que, a pesar de que se remueven estos iones en la activación, se logra incorporar cierta cantidad de ellos en el material en el proceso de formación de la mesofase, y por consiguiente, más aluminio en

las paredes de los poros que se producen, a pesar de que la activación ácida permite remover iones e impurezas que se encuentren en el mineral, se puede observar que existe cierta cantidad de elementos que permanecen en el mineral con porcentajes considerables lo que indica que estos para ser removidos en su totalidad necesitan mayor cantidad de H^+ , es decir, una mayor activación ácida. Se puede observar que el Na^+ fue removido en su totalidad, debido a que por cada H^+ se remueve un Na^+ . Además de los elementos mostrados en la figura también se obtuvo que el mineral poseía otros elementos que no fueron considerados por no presentar importancia en los análisis realizados.

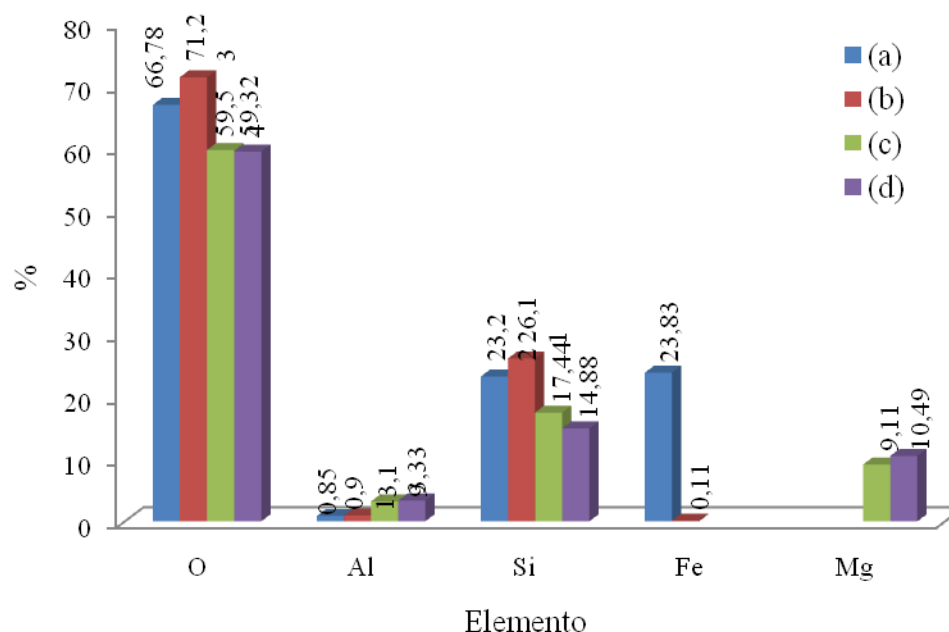


Figura 16. Análisis químico elemental de: (a) bentonita de partida heteroestructurada y de las activadas y heteroestructuradas a las relaciones (b) 0,10; (c) 0,20 y 0,30 m/m ácido/arcilla.

ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS SÓLIDOS PREPARADOS MEDIANTE LA DESHIDRATACIÓN DEL 1-DODECANOL

La actividad catalítica de los sólidos preparados fue probada a través de la deshidratación de un alcohol (1-dodecanol), puesto que todos los análisis realizados

previamente indican que los materiales poseen buenas características para ser empleados en este tipo de reacción.

A continuación se muestra el espectro infrarrojo con transformada de Fourier del 1-dodecanol.

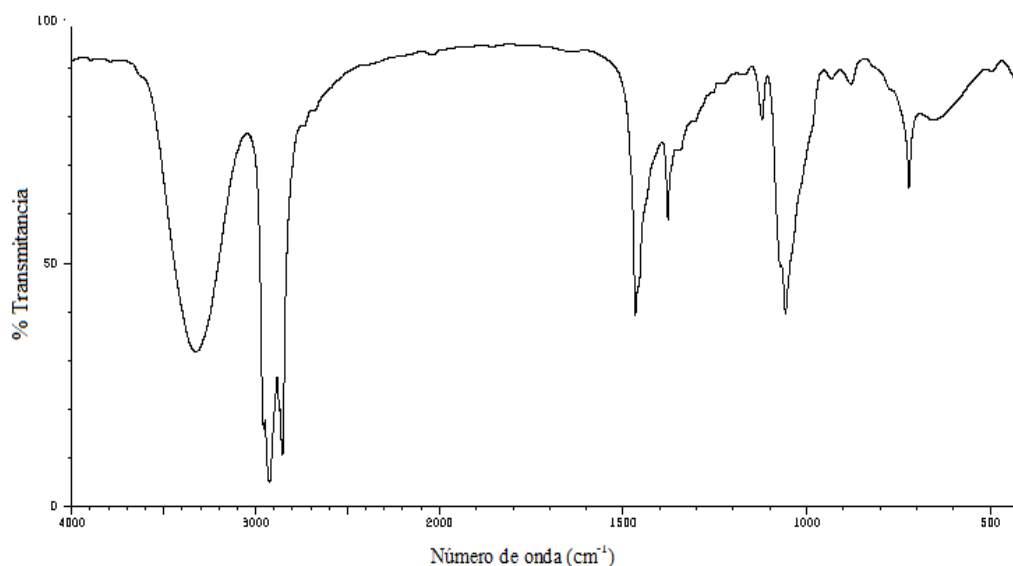


Figura 17. Espectro infrarrojo del alcohol utilizado para la deshidratación (1-dodecanol).

En la Figura 17, se observa el espectro del alcohol al cual se le aplicó la deshidratación, cuyo mecanismo se ilustra en la Figura 18. Si se compara éste con el espectro del producto obtenido, el cual se muestra en la Figura 19, se puede observar una banda alrededor de 1658 cm^{-1} , aproximadamente, que no se encuentra en el espectro del alcohol de partida, la cual corresponde a la tensión del doble enlace C=C, lo que indica que el proceso de deshidratación fue efectivo, y que el producto principal formado en las diferentes reacciones es el 1-dodecaeno, que se encuentra en mayor proporción que los demás, tal como se evidenció en cromatografía de gases. A longitudes de ondas menores de 1600 cm^{-1} se pueden apreciar ciertas señales, que pueden deberse a la formación de éteres, tales como el 1,1-dodecanil éter y 1,2-dodecanil éter, los cuales se producen cuando la acidez del catalizador es muy alta. La presencia de la banda del alcohol en el

espectro infrarrojo del producto obtenido sugiere que cierta cantidad del alcohol quedó sin reaccionar.

El mecanismo que sigue el proceso de deshidratación del alcohol se muestra a continuación:

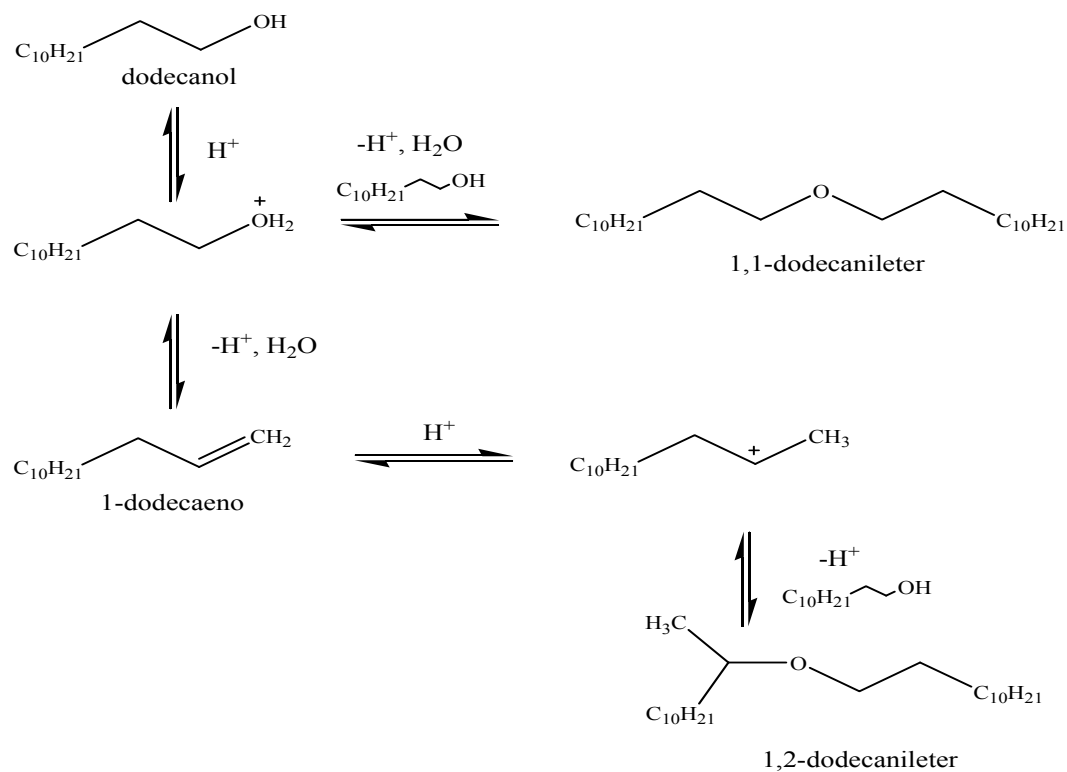


Figura 18. Mecanismo de deshidratación del 1-dodecanol.

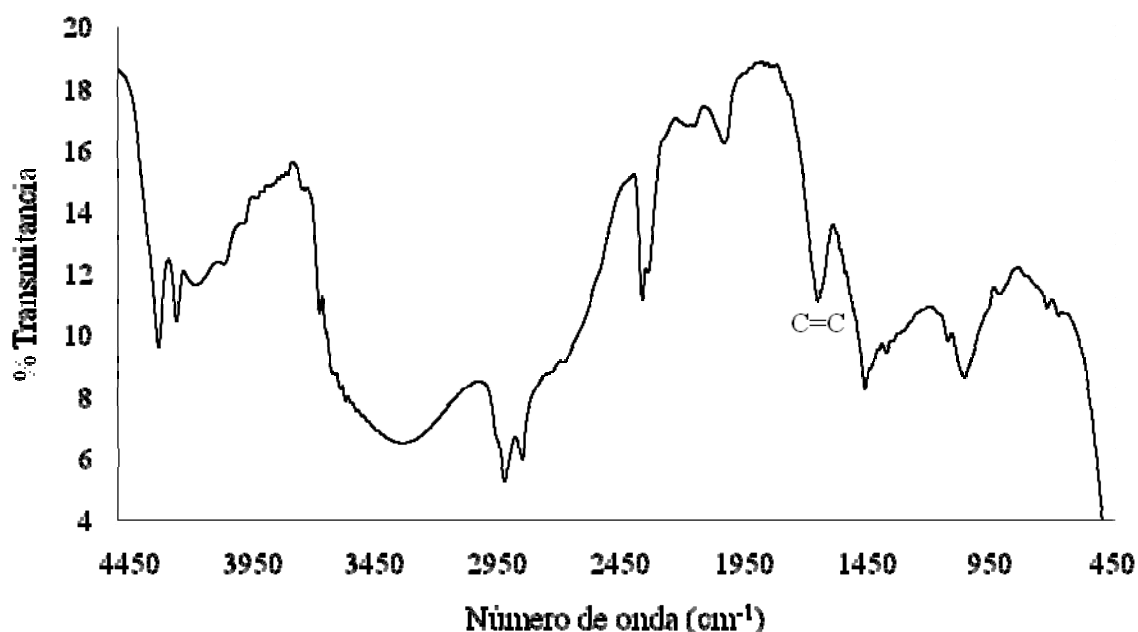


Figura 19. Espectro infrarrojo del producto obtenido de la deshidratación del 1-dodecanol empleando como catalizador la bentonita de partida heteroestructurada.

Los porcentajes de conversión del alcohol usando como catalizador los sólidos preparados se determinaron empleando la siguiente fórmula:

$$\% \text{ conversión} = 100 - \left(\frac{A_t * 1000}{A_0} \right)$$

donde:

A_0 : área del alcohol (1-dodecanol) inicial.

A_t : área del alcohol no convertido en un tiempo t .

Los resultados obtenidos empleando la formula anterior se muestran en la Tabla 3. Se puede observar que los catalizadores mostraron una excelente actividad catalítica en la reacción de deshidratación del alcohol. En la tabla se puede apreciar que existe una relación entre el porcentaje de conversión y el área de los sólidos preparados, en donde se observa que a mayor área hay más sitios activos, es decir, más sitios donde las moléculas del alcohol pueden adsorberse y sufrir la transformación catalítica. También hay que destacar que a pesar de que la molécula de estudio poseía una cadena carbonada

relativamente larga, esto no impidió la difusión de ésta en los poros, lo que pudo haber ocasionado un bloqueo de poros y envenenamiento del catalizador.

Tabla 3. Porcentajes de conversión en la reacción de deshidratación del 1-dodecanol empleando las arcillas bentonitas heteroestructuradas.

Muestra	% de conversión
Bentonita natural heteroestructurada	62
Bentonita activada en la relación 0,10 y heteroestructurada	71
Bentonita activada en la relación 0,20 y heteroestructurada	79
Bentonita activada en la relación 0,30 y heteroestructurada	85

CONCLUSIONES

La arcilla analizada fue una bentonita sódica compuesta principalmente por esmectitas, de alta capacidad de hinchamiento y bajo contenido de caolinita y de cuarzo.

La activación ácida permitió la remoción de iones de la galería, produciendo una disminución de la capacidad de intercambio catiónico, a medida que la activación se intensificó.

Los análisis de rayos X de los materiales preparados revelaron que la estructura de la bentonita se expandió cuando fue expuesta a la absorción de etilenglicol.

El análisis de microscopia electrónica de transmisión permitió corroborar que el mineral de partida corresponde a un material no poroso, y que al modificar su estructura se obtienen materiales porosos.

Las propiedades texturales obtenidas para los materiales heteroestructurados, registraron isothermas de adsorción-desorción de N₂ propia de materiales bimodales.

La formación de la mesofase originó un considerable aumento del área superficial de las arcillas activadas y sin activar con ácido, en comparación con la arcilla natural, donde las elevadas áreas superficiales de las muestras están asociadas tanto a la presencia de microporosidad en los materiales como de mesoporosidad.

Por microscopia electrónica de barrido se pudo observar que los materiales preparados conservan la misma morfología.

Por espectroscopia infrarroja se observó un desgaste de la estructura a medida que se intensificó la activación ácida, sin embargo, el éxito de la incorporación de la

mesofase del tipo aluminosilicato, fue ratificado por la disminución en la intensidad de las bandas de absorción características del estiramiento simétrico y asimétrico de los enlaces Si-O-Si, originado por la disminución en la cantidad de estos enlaces y por la formación de nuevos enlaces Si-O-Al en la estructura.

Los espectros infrarrojos realizados a los productos de la deshidratación del alcohol mostraron la formación de las bandas correspondientes a las insaturaciones, corroborando la efectividad de los catalizadores para este tipo de reacciones. Esto fue evidenciado por la aparición de una banda intensa de absorción característica de enlaces C=C.

Todos los materiales fueron activos en la prueba catalítica empleada.

BIBLIOGRAFÍA

1. Mokaya, R. y Pichowicz, M. 2001. Porous clay heterostructures with enhanced acidity obtained from acid-activated clays. Chem. Commun. 2100-2101.
2. Deyán, C. 2005. Estudio de una arcilla bentonita venezolana, pilareada y activada con ácido como catalizador en la deshidratación de alcoholes. Trabajo de Grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
3. Doval, M.; García, J.; Martín, J. y Rodas, M. 1991. Arcillas industriales: Yacimientos y aplicaciones. Editorial Centro de Estudios Ramón Areces, S. A. Madrid. pág 582-608.
4. Aomine, S.; Inoue, A. y Mizota, C. 1972. Imogolite of Chilean volcanic ash soil. Clay Science. 4: 95-103.
5. Schwertman, U. y Taylor, R. 1977. Iron oxides. Soil Sci. Soc. Am. Publ. 6: 145-180.
6. Fanning, D.; Keramidas, V. y Micas, V. 1989. Organic synthesis using clay catalysts. Soil Sci. Soc. Am. Publ. 21: 195-258.
7. Grim, R. 1968. Clay mineralogy. Editorial McGraw-Hill. New York.
8. Krstić, V. Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído. 2002. Memoria presentada para optar al grado de Doctora. Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica. Universidad de Cantabria.
9. Carriazo, J.; Guélou, E.; Barrault, J.; Tatibouët, M.; Molina, R. y Moreno, S. 2005. Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity. Catal. Today. 107-108: 126-132.
10. Nagendrappa, G. 2002. Organic synthesis using clay catalysts. Chem. Commun. 67: 175-179.
11. Doval, M. 1990. Bentonitas. Editorial Centro de Estudios Ramón Areces, S. A. Madrid. Pág 45-69.
12. Hewett, D. 1917. The origin of bentonites. J. of Washington Acad. Of Sc. 9: 77-96.

13. Papke, K. 1969. Montmorillonite deposits in Nevada. Clays and clay minerals. 17: 211-222.
14. Galarneau, A.; Barodawalla, A. y Pinnavaia, T. 1997. Porous clay heterostructures (PCH) as acid catalysts. Chem. Commun. 1661-1662.
15. Wei, L.; Tang, T. y Huang B. 2003. Novel acidic porous clay heterostructure with highly ordered organic-inorganic hybrid structure: one-pot synthesis of mesoporous organosilica in the galleries of clay. Microporous and Mesoporous Materials. 67: 175-179.
16. Chmielarz, L.; Kustrowski, P.; Piwowarska, Z.; Dudek, B.; Gil, B. y Michalik, M. 2008. Montmorillonite, vermiculite and saponite based porous clay heterostructures modified with transition metals as catalysts for the DeNOx process. App. Catal. B: Environmental. En arbitraje.
17. Gómez, D. 2008. Estudio de una bentonita activada con ácido e intercalada con zirconio y su actividad catalítica en la reacción de oxidación del 1-propanol. Trabajo de Grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
18. Mokaya, R.; Jones, W.; Davies, M. y Whittle, M. 1993. Preparation of alumina-pillared acid-activate clays and their use as chlorophyll adsorbents. J. Mater. Chem. 3(4): 381-387.
19. Chmielarz, L.; Kustrowski, P.; Dziembaj, R.; Cool, P. y Vansant, E. 2008. Selective catalytic reduction of NO with ammonia over porous clay heterostructures modified with copper and iron species. Catal. Today. 119: 181-186.
20. Nunes, C.; Pires, J.; Carvalho A.; Calhorda, M. y Ferreira P. 2007. Synthesis and characterisation of organo-silica hydrophobic clay heterostructures for volatile organic compounds removal. Catal. Today. 111: 612-619.
21. Tchinda, A.; Ngameni, E. y Walcarius, A. 2007. Thiol-functionalized porous clay heterostructures (PCHs) deposited as thin films on carbon electrode: Towards mercury(II) sensing. Sensors and Actuators B. 121: 113-123.
22. Muñoz, M.; Cabello, C.; Romanelli, G.; Botto, I.; Gazzoli, I.; Ferraris, G.; Capron, M. y Lamonier, C. 2008. Arcillas heteroestructuradas como catalizadores en reacciones de desulfuración oxidativa. En memorias del SICAT. Málaga. España.
23. Pine, S.; Hendrickson, J.; Cram, D. y Hammod, G. 1993. Química orgánica. McGraw-Hill. Madrid.

24. Önal, M.; Sarikaya, Y.; Alemdaro, G. y Bozdo, I. 2002. The effect of acid activation on some physicochemical properties of a bentonite. Turk. J. Chem. 26: 409-416.
25. Reeve, N. y Summer, M. 1971. Cation exchange capacity and exchangeable aluminum in natal oxisols. Soil Sci. Am. Proc. 35 (1): 38-42.
26. Kooli, F. y Jones, W. 1997. Systematic comparison of a saponite clay pillared with Al and Zr metal oxides. Chem. Mater. 9: 2913-2920.
27. Zug, J. 2002. Isoterma de sorción de tres etapas y modelos de sorción restringida. Curso de fisicoquímica especial. Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires. Buenos Aires.
28. Aragón, A.; Torres, G.; Monroy, M.; Luszczewski, A. y Leyva, R. 2000. Scanning electron microscope and statistical analysis of suspended heavy metal particles in San Luis Potosí, México. Atm. Env. 34: 4103-4112.
29. Steinfeld, J. 1989. Molecules and radiation: An introduction to modern molecular spectroscopy. Segunda edición. MIT Press. Londres.
30. Skoog, D. y Leary, J. 1994. Análisis instrumental. McGraw-Hill. Madrid.

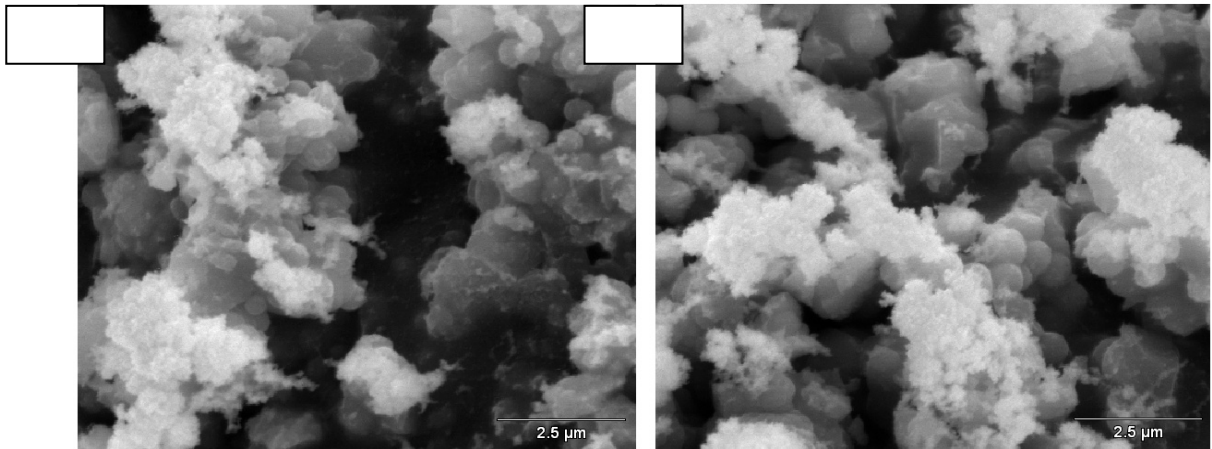
APÉNDICE

Apéndice: A



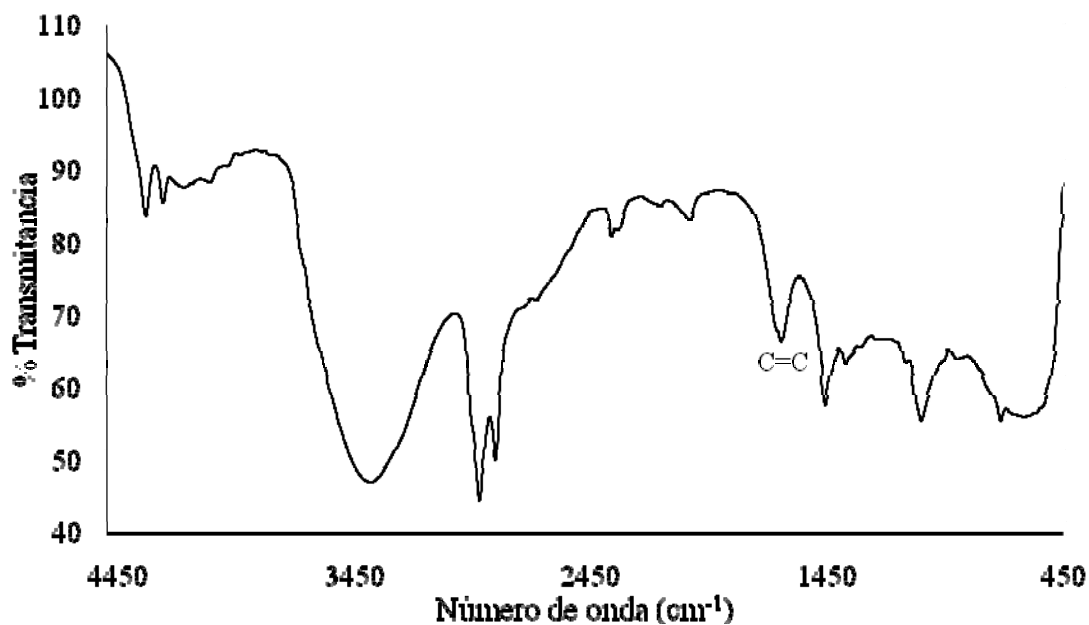
Nº 1. Micrografía electrónica de transmisión de la bentonita heteroestructurada y activada a la relación 0,30 m/m ácido/arcilla.

Apéndice: B

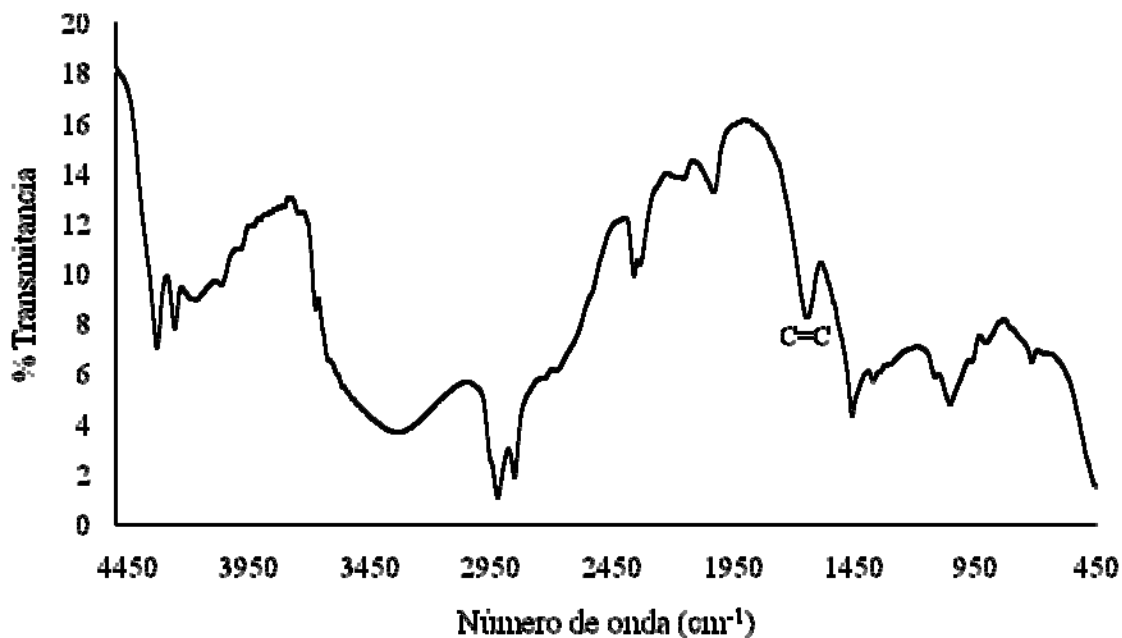


Nº 2. Micrografía electrónica de barrido de la bentonita heteroestructurada y activada a las relaciones (a) 0,20 y (b) 0,30 m/m ácido/arcilla.

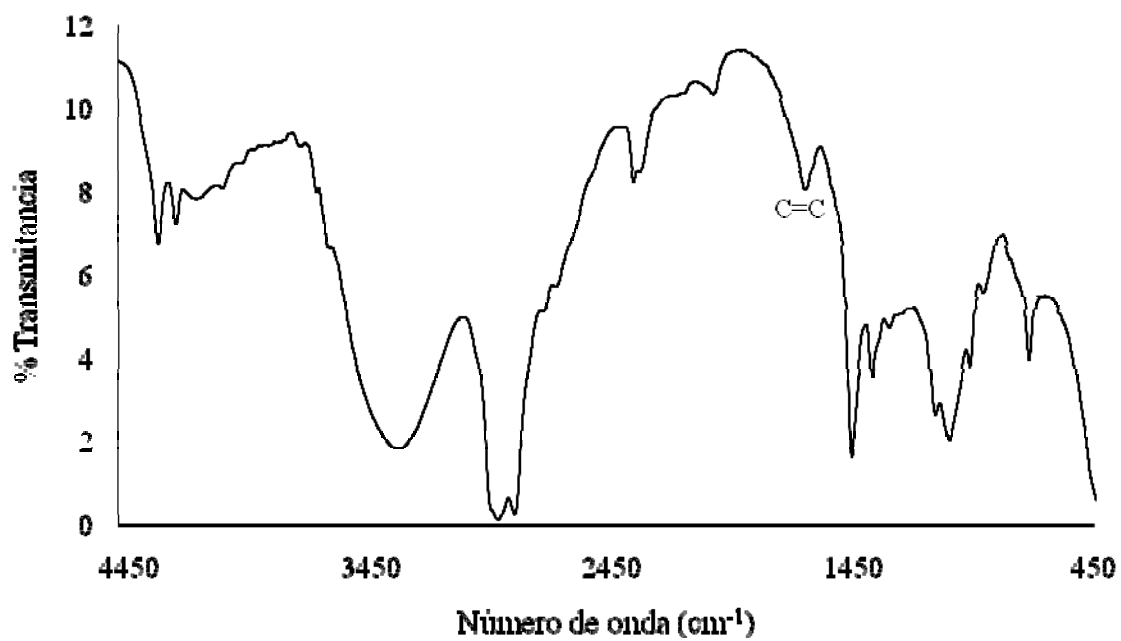
Apéndice:C



Nº 3. Espectro infrarrojo del producto obtenido de la deshidratación del dodecanol empleando como catalizador la bentonita heteroestructurada y activada a la relación 0,10 m/m ácido/arcilla.



Nº 4. Espectro infrarrojo del producto obtenido de la deshidratación del dodecanol empleando como catalizador la bentonita heteroestructurada y activada a la relación 0,20 m/m ácido/arcilla.



Nº 5. Espectro infrarrojo del producto obtenido de la deshidratación del dodecanol empleando como catalizador la bentonita heteroestructurada y activada a la relación 0,30 m/m ácido/arcilla.

HOJA DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/5

Título	ESTUDIO DE ARCILLAS POROSAS HETEROESTRUCTURADAS Y SUS APLICACIONES COMO CATALIZADORES ÁCIDOS
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Zenaida Mercedes Barroyeta Salazar	C VLAC	17.785.430
	e- mail	zmbs19@hotmail.com
	e- mail	

Palabras o frases claves:

Heteroestructurada, aluminosilicato, mesoporosidad.
--

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/5

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Sub área
Ciencias	Química

Resumen (abstract):

En el presente trabajo se preparó una arcilla porosa heteroestructurada, del tipo aluminosilicato, a partir de una bentonita natural, mediante incorporación de mesoporosidad en la galería por el proceso de cristal líquido templante. La arcilla de partida fue activada con ácido, a diferentes relaciones m/m, y se usó dodecilamina como surfactante, tetraetilortosilicato e isopropóxido de aluminio como fuentes de silicio y aluminio, respectivamente. La capacidad de intercambio catiónico de la arcilla decreció a medida que se intensificó la activación ácida, mientras que por difracción de rayos X se obtuvieron patrones de una sola reflexión, característica de una estructura mesoporosa sin simetría alguna tipo MMS en la galería, con una expansión a lo largo del eje c. Los espectros infrarrojos con transformada de Fourier mostraron las típicas bandas de la estructura silícea del material, con un decrecimiento en la intensidad de éstas producto del tratamiento ácido. Los análisis de textura mostraron altas áreas superficiales para los materiales preparados, con isothermas de adsorción mostrando el carácter bimodal de estos sólidos, que difieren claramente de la arcilla de partida, corroborando la obtención de un material poroso tridimensional de otro laminar no poroso bidimensional. Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión mostraron claramente que el mineral de partida no posee porosidad alguna, mientras que los materiales obtenidos mostraron porosidad, que se observó como zonas claras de diferentes tamaños, correspondientes a poros que van desde los microporos hasta los mesoporos menores. Por su parte, las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido mostraron que los materiales conservan su morfología y que poseen partículas agrupadas con un tamaño promedio de 2,5 μm y una gran cantidad de partículas aisladas. La deshidratación del dodecanol usando arcillas activadas y heteroestructuradas fue muy efectiva, los espectros infrarrojos obtenidos para los productos mostraron las bandas características de las olefinas, lo que indicó que los materiales son eficaces para este tipo de reacción.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/5

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail					
Dr. Ernesto Bastardo-González	ROL	A	<input type="checkbox"/> S	<input type="checkbox"/> U	<input type="checkbox"/> U	<input type="checkbox"/>
	CVL					
	e-mail	ernieluis@hotmail.com				
	e-mail					
Dr. Félix Bravo	ROL	A	<input type="checkbox"/> S	<input type="checkbox"/> U	<input type="checkbox"/> U	<input type="checkbox"/>
	CVL					
	e-mail					
	e-mail					
Dr. Oscar González	ROL	A	<input type="checkbox"/> S	<input type="checkbox"/> U	<input type="checkbox"/> U	<input type="checkbox"/>
	CVL					
	e-mail					
	e-mail					

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

2009	10	12
------	----	----

Lenguaje: spa

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/5

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
TESIS.doc	Application/word

Alcance:

Espacial: Universal (Opcional)

Temporal: Intemporal (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo:

Licenciatura en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciado

Área de Estudio:

Química

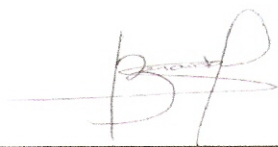
Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

Universidad de Oriente. Núcleo de Sucre.

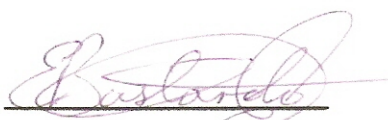
Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/5

Derechos:

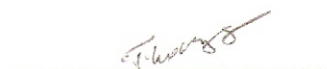
Los autores garantizamos en forma permanente a la Universidad de Oriente el derecho de archivar y difundir, por cualquier medio, el contenido de este trabajo especial de grado. Esta difusión será con fines estrictamente científicos y educativos. Los autores nos reservamos los derechos de propiedad intelectual así como todos los derechos que pudieran derivarse de patentes industriales o comerciales.



Zenaida M, Barroyeta S



**Dr. Ernesto Bastardo
Asesor Académico**



**Dr. Félix Bravo
Jurado Principal**



**Dr. Oscar González
Jurado Principal**

