

## PREPARACION Y PROPIEDADES DE MONTMORILLONITAS PILARADAS CON Zr Y SU INTERACCION CON Cu(II)<sup>1</sup>

María del Rosario Sun Kou\*, Sagrario Mendioroz\*\*

### INTRODUCCION

Las arcillas pilaradas (PILCs) son silicatos laminares modificados, con un entramado bidimensional de características zeolíticas, proporcionado por la inclusión entre las láminas, de grandes oligocaciones inorgánicas [1-2], que tras un proceso de calcinación se transforman en óxidos los cuales separan las láminas del silicato, exponiendo de esta manera gran parte de la superficie interna de la arcilla, tal como puede apreciarse en la figura 1.

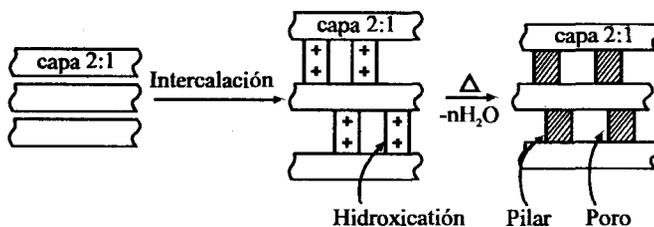


Figura 1. Etapas del Proceso de Apilamiento

1. Trabajo presentado en el XV Simposio Iberoamericano de Catálisis, 16 - 20 de Setiembre de 1996, Córdoba - Argentina.

\* Pontificia Universidad Católica del Perú, Dpto. de Ciencias, Sección Química.

\*\* Instituto de Catálisis y Petroquímica de Madrid - España.

Tanto el tamaño de poro como las propiedades ácido-base de estos materiales pueden ser diseñados previamente a fin de adaptarlos a procesos específicos a los que confieren gran selectividad [3-5], mediante el intercambio catiónico de los iones compensantes de la arcilla por oligocaciones de naturaleza y tamaños adecuados.

La estructura porosa de estos materiales utilizados como soporte, permite incorporar otros componentes activos dando lugar a catalizadores potenciales de tipo bifuncional en los que todo el sólido toma parte en el proceso. Dada la naturaleza del material de partida, los centros de anclaje están uniformemente repartidos tanto en la superficie externa como en la interna con lo que, controlando adecuadamente el proceso de incorporación de fase activa, los entornos correspondientes estarán perfectamente delimitados conduciendo a unidades catalíticas similares que proporcionan al sólido, en el mejor de los casos una periodicidad notable que puede ser dirigida a procesos específicos.

En este estudio se han sintetizado PILCs utilizando polioxicaciones de Zr(IV) como agente generador de los PILCs a los que se ha incorporado Cu(II), con el objeto de ser aplicados a la activación de metanol. El estudio de las propiedades físico-químicas de estos materiales sintetizados, nos servirá para establecer la influencia de la estructura del soporte y del grado de interacción metal-soporte, en el comportamiento de los respectivos centros activos.

## PARTE EXPERIMENTAL

Como material de partida se utilizó una bentonita de la Serrata de Nijar, Almería, España, de la cual se obtuvo por sedimentación controlada, la fracción montmorillonítica de tamaño de partícula  $\leq 2\mu\text{m}$ . Para su utilización posterior se empleó la forma homoiónica en Na (Muestra Mont-Na), con las siguientes características:  $S_{\text{BET}} = 77 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $V_p = 0,093 \text{ cc/g}$ ,  $d_{001} = 12,1 \text{ \AA}$  y capacidad de cambio =  $61,6 \text{ meq/100 g}$ .

Para la preparación de los oligómeros de circonio, se utilizaron dos procedimientos, el de Yamanaka y Brindley [6], y el de Bartley y Burch [7]. Se partió de una solución  $0,1\text{M}$  de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  sometida a dos diferentes condiciones de envejecimiento: 1h a  $25^\circ\text{C}$  (muestras P-Zr/SR), y 24h a  $100^\circ\text{C}$  (muestras P-Zr/R), dichas muestras fueron mezcladas con 5 g de la arcilla previamente hidrolizada y homoiionizada con Na. Las muestras fueron lavadas posteriormente por diálisis y calcinadas a  $500^\circ\text{C}$ .

El proceso de apilamiento fue controlado por ensayos de difracción de Rayos X y medidas del área superficial, el material ya modificado (PILC) fue puesto en contacto con una solución 1M de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , en la relación 1g de muestra/1,5  $\text{cm}^3$  en 25  $\text{cm}^3$  de agua destilada durante 12 horas a temperatura ambiente con agitación permanente. A continuación se lavó tres veces con 25  $\text{cm}^3$  de agua desionizada a temperatura ambiente y una vez más con otros 25  $\text{cm}^3$  de agua caliente; posteriormente las muestras fueron filtradas y secadas en estufa a 100°C.

Las técnicas experimentales empleadas en la caracterización de las muestras han sido: Absorción Atómica (AA), Difracción de Rayos X (DRX), Adsorción-Desorción de  $\text{N}_2$ , Desorción Termoprogramada de Piridina adsorbida (TPD<sub>py</sub>), Espectroscopía Fotoelectrónica de Emisión (XPS) y Resonancia del Spin Electrónico (RSE).

## RESULTADOS Y DISCUSION

La caracterización de los materiales modificados (PILCs), previa la incorporación de cobre, ha mostrado que el método de preparación influye en las propiedades físico-químicas de las muestras, tal como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Características físico-químicas de las muestras P-Zr

Muestra	Zr (%)	$d_{\text{opt}}$ (Å)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{ad}}(0,98)$ ( $\text{cc}/\text{g}$ )	$V_{\text{uporo}}$ ( $\text{cc}/\text{g}$ )	Acidez <sup>20</sup> ( $\text{centros}/\text{g}$ ) $10^2$
Mont-Na	—	12	77	0,093	0,009	6,22
PZr/20/SR	9,63	—	257	0,193	0,037	8,11
PZr/5/SR	6,96	17	183	0,186	0,039	8,40
PZr/2/SR	4,69	15	126	0,144	0,027	8,64
PZr/20/R	9,58	—	278	0,203	0,041	7,62
PZr/5/R	6,95	16	264	0,192	0,057	8,09
PZr/2/R	6,50	16	196	0,176	0,042	7,35

A altas concentraciones del agente pilarante (20 meq/g) e independientemente del método de envejecimiento aplicado, los DRX muestran que se ha producido un desorden de la estructura arcillosa (delaminación), puesto que no se aprecia la línea correspondiente al espaciado basal ( $d_{001}$ ) de las esmeectitas aunque si permanecen las restantes líneas de difracción. En las demás muestras se logró un buen apilamiento, observándose además un límite de crecimiento del espaciado basal de aproximadamente 7 Å con respecto al material de partida. Todas las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  (Fig. 2 y 3), muestran también un aumento de la porosidad con respecto a la Mont-Na (Tabla 1). La superficie específica de estas muestras es tanto mayor, cuanto más grande es el contenido de circonio; igualmente condiciones más severas de envejecimiento de la solución generadora de los PILCs (muestras P-Zr/R) contribuye a un aumento de la superficie del material en comparación con las muestras P-Zr/SR. La curva obtenida como diferencia entre los volúmenes adsorbidos a bajas presiones por la Mont-Na y las muestras pilaradas con circonio con un contenido  $\leq 5$  meq/g, es asimilable a una isoterma de Tipo I (isoterma de Langmuir), con un "plateau" perfectamente identificable cuyo valor es asignado a la microporosidad creada. En las otras curvas se aprecia además un aumento de la pendiente en la zona correspondiente a los mesoporos, tanto mayor cuanto mayor es el contenido Zr/arcilla y menor el pH de la solución de partida. La variación detectada en la forma de los bucles de histéresis señala

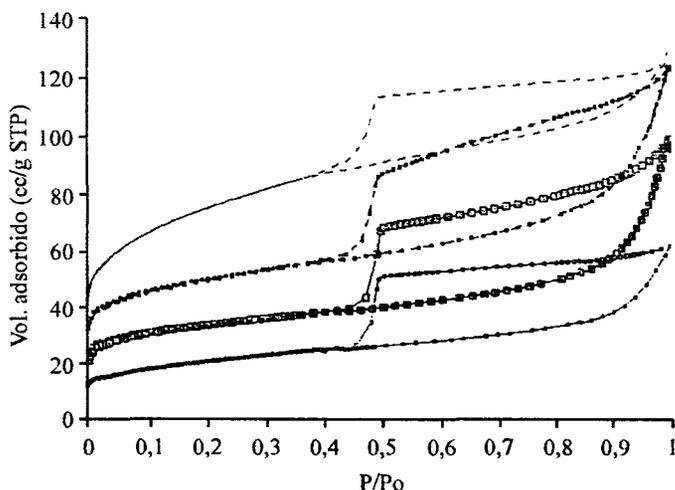


Figura 2. Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de las muestras P-Zr. Mont-Na  $\circ\circ\circ$ , P-Zr/20/SR ---; P-Zr/5/SR -••••; P-Zr/2/SR  $\square\square\square$ .

asimismo la aparición de una cierta mesoporosidad del tipo poros en cuello de botella, diferente al observado en la muestra inicial (poros en forma laminar), y que podría ser originada por la sílice amorfa generada a lo largo del proceso de síntesis.

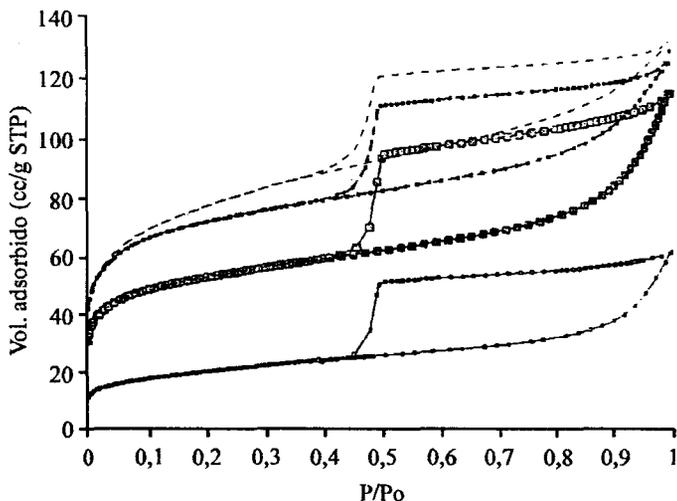


Figura 3. Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de las muestras P-Zr. Mont-Na<sup>ooo</sup>  
P-Zr/20/R ---; P-Zr/5/R -.-.-.; P-Zr/2/R □□□.

En cuanto a los resultados obtenidos por XPS (Tabla 2), se observa gran similitud en cada una de las energías de ligadura del Si2p, Al2p y del Zr3d<sub>5/2</sub> de las muestras pilaradas con Zr, lo que sugiere que ni la concentración de circonio, ni las condiciones de preparación del precursor iónico, produce una interacción adicional sobre el material de partida. Comparadas con las muestras calcinadas a 500°C, las energías de ligadura permanecen prácticamente invariables, de lo que se deduce que el entorno que rodea a los iones Zr no es afectado por la deshidratación, lo que podría explicarse teniendo en cuenta que, independientemente del tipo de hidroxilación formado el ión circonio se encuentra rodeado de oxígeno, por lo que puede esperarse que no se produzca un cambio significativo en las energías de ligadura de las muestras antes y después del tratamiento térmico aún cuando se haya producido el enlace con los hidroxilos residuales de la arcilla.

**Tabla 2. Energías de ligadura (eV) y relaciones atómicas superficiales de las Zr-PILCs**

Muestra	Energías de ligadura (eV)			Rel. atómica		
	Si2p	Al2p	Zr3d <sub>5/2</sub>	Al/Si	Zr/Al	Zr/Si
P-Zr/20/SR	102,6	74,4	182,6	0,355	0,851	0,302
P-Zr/5/SR	102,5	74,3	182,6	0,285	0,407	0,116
P-Zr/2/SR	102,4	74,1	183,7	0,316	0,136	0,043
P-Zr/20/SR/500	102,9	74,7	182,6	0,096	1,052	0,101
P-Zr/5/SR/500	103,1	74,7	182,8	0,086	0,291	0,025

Una vez preparados los materiales pilarados con Zr, se les incorporó Cu(II) por el método ya descrito anteriormente, y como puede observarse de la Tabla 3 tanto la textura como la estructura permanecen prácticamente invariables, sin embargo por TPD<sub>py</sub> se encontró que tras la incorporación del metal, la acidez de estas muestras ha disminuido aproximadamente en un 50 % con respecto a las muestras pilaradas de partida, con un contenido total del número de centros ácidos de aproximadamente 4,0 (centros/g) x 10<sup>20</sup> muy similar en todas ellas. La fortaleza de los centros ácidos también ha variado, presentando un solo tipo de centro ácido cuya temperatura máxima de desorción esta a 105°C, lo cual parece indicar que por efecto de la incorporación del metal se neutralizan los centros ácidos más fuertes de la arcilla pilarada (en las muestras P-Zr, se encontró que la desorción de tres tipos de centros ácidos se producen a 100, 175 y 300°C indicando presencia de mezclas de centros ácidos del tipo Brönted y Lewis)[8].

**Tabla 3. Contenidos de Zr y Cu, área superficial y acidez total de las muestras P-Zr dopadas con Cu**

Muestra	Al (%)	Zr (%)	Cu (%)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Acidez (Centros/g) x 10 <sup>20</sup>
P-Zr/20/SR/Cu	5,0	10,4	0,6	189	4,16
P-Zr/20/R/Cu	4,3	9,0	0,7	222	3,79
P-Zr/2/SR/Cu	8,3	4,1	0,4	92	3,57
P-Zr/2/R/Cu	7,7	6,9	0,5	161	4,16

Las muestras tras la incorporación del metal, fueron examinadas por XPS (Tabla 4), tomando como patrón interno al  $C_{1s}$  con una energía de ligadura de 284,5 eV, observándose que el estado de oxidación del cobre es fuertemente influenciado por el entorno. La energía de ligadura del nivel  $Cu2p_{3/2}$ , situado a aproximadamente 936 eV correspondería a Cu(II) interaccionando fuertemente con grupos OH<sup>-</sup> u oxígenos, y la más baja (933,8 eV) es típica de Cu(I) esto último se corrobora además por la menor nitidez del pico satélite en la línea principal  $Cu2p$ .

Tabla 4. Energías de ligadura (eV) y relaciones atómicas superficiales

Muestra	Energías de ligadura (eV)			Rel. atómica		
	Si2p	Al2p	Zr3d <sub>3/2</sub>	Cu2p <sub>3/2</sub>	Cu/Si	Cu/Zr
P-Zr/20/SR/Cu	102,8	74,7	182,6	933,4 (87 %)	24.10 <sup>-4</sup>	72.10 <sup>-4</sup>
P-Zr/20/R/Cu	102,8	74,7	182,7	935,5 (13 %)	11.10 <sup>-4</sup>	66.10 <sup>-4</sup>
P-Zr/2/SR/Cu	103,0	74,8	182,9	933,5 (74 %)	10.10 <sup>-4</sup>	94.10 <sup>-4</sup>
P-Zr/2/R/Cu	102,8	74,7	182,7	935,7 (26 %)	13.10 <sup>-4</sup>	67.10 <sup>-4</sup>
				934,0 (91 %)		
				935,9 (9 %)		
				933,5 (87 %)		
				934,1 (13 %)		

\* Los valores entre paréntesis en el pico  $Cu2p_{3/2}$  indican el tanto por ciento de cada especie después de la síntesis de picos.

Las muestras en las que los precursores iónicos no fueron sometidos a reflujo, presentan más especies reducidas que sus homólogas sometidas a condiciones más severas de envejecimiento (muestras P-Zr/R), lo que cualitativamente indicarían que son más fácilmente reducibles bajo el haz de electrones del ensayo, y que por lo tanto presentan menor interacción con el soporte. También se puede deducir que hay una relación inversa entre el contenido de Zr de las muestras y la presencia de especies reducidas, lo cual

podría interpretarse como el cobre estando ubicado dentro de los pilares y no en el marco de la montmorillonita de partida, sustituyendo algún catión de cambio de la arcilla, lo cual le daría una posiciones marcadas por los defectos superficiales de la arcilla en la superficie o en el espacio interlaminar próximo a las capas tetraédricas de sílice.

Puesto que el Cu(II) tiene características paramagnéticas, se utilizó la técnica de Resonancia del Spín Electrónico (RSE), para poder corroborar los análisis anteriores. Los resultados por RSE realizados a  $-77^{\circ}\text{C}$  y a temperatura ambiente, indicaron que en las muestras P-Zr/SR, la presencia de especies distorsionadas de cobre en posición octaédrica en la región microporosa y unido a un pilar de Zr por desplazamiento de algunos ligandos de  $\text{H}_2\text{O}$ . Por otro lado, en las muestras P-Zr/R, se observó que el cobre se encontraba más libre, y moviéndose en el espacio interlaminar. Las mismas muestras sometidas a un tratamiento térmico a 70, 100 y  $150^{\circ}\text{C}$ , mostraron un desplazamiento de Cu, moviéndose posiblemente hacia las aberturas hexagonales de la red de la arcilla o hacia el espacio entre los pilares, al que el Cu habría accedido por mera difusión física al expandirse las láminas en el proceso de incorporación de la fase metálica, quedando atrapado entre ellas. De todo este estudio se ha podido establecer las estructuras que se muestran en las Figuras 4 y 5.

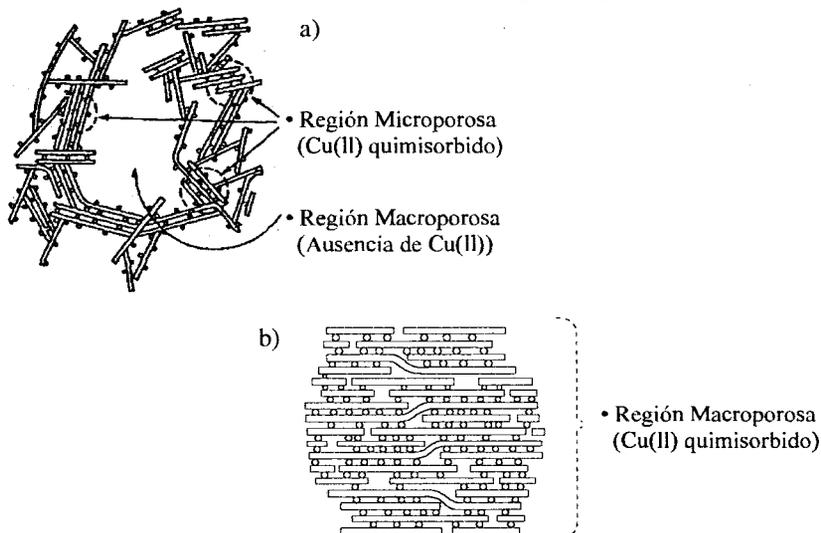


Figura 4. Estructuras propuestas de una arcilla intercambiada con Cu(II).  
(a) Delaminada (b) Laminada.

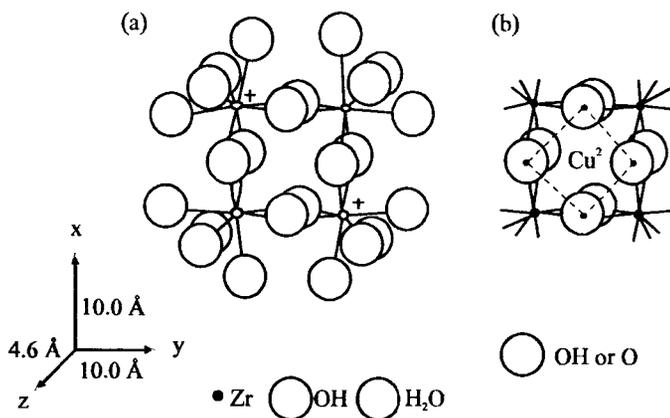


Figura 5. (a) Estructura del catión de Zr. (b) Localización del Cu(II) dentro del oligocación de Zr.

## CONCLUSIONES

1. Los estudios realizados parecen indicar que la incorporación del cobre sobre el material modificado (PILCs), es dependiente de la cantidad y del método de preparación del oligocación de circonio.
2. La presencia del cobre afecta principalmente la acidez del material pilarado, permaneciendo invariante las posiciones del pilar y sus características texturales.
3. La posición del Cu depende de la naturaleza del catión, a bajas temperaturas y con condiciones suaves de envejecimiento del oligocación de Zr, el cobre se encuentra en el interior del pilar; cuando se emplean condiciones más severas de envejecimiento, el cobre tiende a ubicarse en el espacio interlaminar entre pilares. A mayores temperaturas, el cobre está fuertemente adsorbido sobre el oligocación de Zr, independientemente de las condiciones de envejecimiento empleadas.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado, dentro del Proyecto MAT92-0940-CO2-01 financiado por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT). Madrid, España.

## BIBLIOGRAFIA

1. Vaughan, D.E.W.; Lussier, R.J. (1979) *Patent 4,176,090*, 1-14.
2. Pinnavaia, T.J. (1983) *Science*, **220**, 365-371.
3. Figueras, F. (1988) *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **30**, 457-499.
4. Occelli, M.L.; Rennard, R.J. (1988) *Catalysis Today*, **2**, 309-311.
5. Pinnavaia, T.J.; Tzou, M.; Landau, S.D.; Raythatha, R.M. (1984) *J. Mol. Catal.*, **27**, 195-212.
6. Yamanaka, S.; Brindley, G.W. (1979) *Clays and Clay Minerals*, **27**, 119-122.
7. Bartley, G.J.; Burch, R. (1985) *Applied Catalysis*, **19**, 175-179.
8. Sun Kou, M.R. (1994) *Catalizadores de cobre soportados sobre silicatos naturales y pilarados para la transformación de metanol a formiato de metilo e hidrocarburos*, Tesis Doctoral, Univ. Complutense de Madrid, España.
9. Rodriguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A.; Rojas, M.L.; Fierro, J.L.G. (1991) *Appl. Catal.*, **68**, 217-228.
10. Tonner, S.P.; Trimm, D.L. (1984) *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **23**, 384-388.