

## CONTENIDO

### ARTICULOS

Sun Kou, M.R., Molina, C.B., Valverde Palomino, J.L. y Cañizares, P. <i>Síntesis y características de nuevos materiales: arcillas modificadas con pilares mixtos</i>	5
Wilson Reyes Lázaro y Juan Arroyo Cuyubamba. <i>Estudio de separación de partículas metálicas por ultrasonido a partir de aceites lubricantes</i>	19
Maribel Guzmán C. y Jean Marie Fürbringer. <i>Introducción al diseño de análisis y experimentos en un ensayo electroquímico</i>	33
Carlos Tavares Corrêa y Nadia Gamboa. <i>Caracterización física y química de suelos dunarios</i>	47
Juana Robles Caycho. <i>Una nueva familia de módulos estructurales para el reconocimiento molecular</i>	59
Olga Lock Sing de Ugaz. <i>Avances en el estudio del género Werneria y sus metabolitos secundarios</i>	69
J. Efraín Herrera y Galina Shevtsova de Vargas. <i>Aspectos teóricos de la formación de enlace químico en el proceso de absorción de gases sobre superficies metálicas</i>	87
Nadia Gamboa. <i>Escenarios de emisión de gases de efecto invernadero</i>	99
<b>EXPERIMENTOS DE LABORATORIO</b>	117
<b>RESUMENES DE TESIS</b>	139
<b>LIBROS</b>	147
<b>EVENTOS</b>	155



## SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVOS MATERIALES: ARCILLAS MODIFICADAS CON PILARES MIXTOS

Sun Kou, M.R.<sup>1</sup>; Molina, C.B.<sup>2</sup>; Valverde Palomino, J.L.<sup>2</sup>;  
Cañizares Cañizares, P.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Pontificia Universidad Católica del Perú, Departamento de Ciencias,  
Sección Química*

*Apartado 1761. Lima 100 - Perú.*

<sup>2</sup>*Universidad de Castilla La Mancha, Departamento de Ingeniería Química,  
Facultad de Ciencias Químicas. Campus Universitario s/n 13004.  
Ciudad Real. España.*

### RESUMEN

En este trabajo, se han preparado nuevos materiales microporosos con pilares mixtos de Al-Fe, Al-Cr, y Al-Ce, a partir de dos arcillas bentoníticas: una comercial (bentonita Fischer) y otra peruana (Bentonita B). La estructura de estos materiales pilarados han sido estudiados por DRX y Adsorción de N<sub>2</sub>, en tanto que el comportamiento térmico y la acidez, fueron determinados por medidas termogravimétricas (TGA) y desorción termogramada (TPD) de amoníaco.

Los materiales resultantes presentan espaciados basales (17-24 Å), áreas superficiales (215-346 m<sup>2</sup>/g) y estabilidad térmica, mayores que las arcillas pilaradas con el metal solo.

La estructura del pilar mixto varía con la relación Al/Cr o Al/Fe, siendo más estable cuanto mayor es la relación Al/metal huésped. Finalmente la acidez de estos nuevos materiales se acrecienta en el siguiente orden: Al-Cr > Al-Ce > Al-Fe, los que los hace adecuados para su utilización como catalizadores en reacciones que van por la vía ácida (isomerización y reducción selectiva catalítica).

## INTRODUCCION

En los últimos años, se ha demostrado que el comportamiento de un catalizador heterogéneo está determinado no solamente por la actividad catalítica de la fase activa, sino también por las propiedades texturales y físico-químicas del material.

Recientemente se ha potenciado la síntesis y caracterización de nuevos materiales microporosos por la intercalación de arcillas con cationes metálicos [1], denominados PILCs (Pillared Clays). La estructura porosa de las arcillas pilaradas es del tipo bidimensional debido al paralelismo que presentan las láminas del silicato. El tamaño del poro es de aproximadamente 0.9 nm lo cual es comparable con las dimensiones de muchas moléculas simples, pero es ligeramente mayor comparada con el de las zeolitas. Esto último sumado a la posibilidad de controlar su estructura y fundamentalmente su textura, por la naturaleza y frecuencia de los cationes pilarantes, hizo considerar a estos materiales como una alternativa para sustituir a los catalizadores comerciales aplicados en el craqueo catalítico.

Sin embargo, la acidez de estos materiales producía un excesivo depósito de carbón. Otro de los inconvenientes que presentaban era debido a la baja estabilidad térmica de algunos de los hidroxidaciones introducidos como pilares, tal son los casos de los materiales pilareados con Fe y Cr; nuestro objetivo ha sido el de mejorar dicha estabilidad térmica además de sus propiedades físico-químicas y catalíticas, mediante la preparación de pilares mixtos: Al-Fe, Al-Cr y Al-Ce, teniendo como base el pilar de aluminio, cuyo proceso de síntesis y estabilidad están perfectamente conocidos.

## PARTE EXPERIMENTAL

### *Materiales y Metodología*

Para este estudio, se partió de dos arcillas bentoníticas sódicas con un tamaño de partícula  $\leq 2 \mu\text{m}$ :

1. Bentonita Fisher, technical grade reagent, marca Fisons. USA.
2. Bentonita B, proveniente del Departamento de Junin, Perú.

Para la preparación de los pilares mixtos de Al-Fe, Al-Cr, Al-Ce, se partió de soluciones diluidas de las respectivas sales, neutralizándose con soluciones de NaOH (o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en algunos casos), en las proporciones adecuadas para obtener una relación  $\text{OH}/(\text{metal} + \text{Al}) = 1.8\text{-}2.0$  y una relación  $(\text{metal} + \text{Al})/\text{arcilla} = 10\text{-}15 \text{ mmoles/g}$ .

Como material de referencia, también se prepararon arcillas pilaradas con Al, Fe y Cr, con las mismas relaciones anteriores. La intercalación de los hidroxidaciones a la arcilla, se realizó por intercambio catiónico entre el ión sodio y los hidroxidaciones del metal respectivo, mediante adición lenta de la solución hidroxidatónica sobre una suspensión al 1% de arcilla con agitación constante. La mezcla fue posteriormente lavada por centrifugación hasta la eliminación completa de los cloruros o nitratos, y controlada por medidas de conductividad hasta  $< 20 \mu\text{s}$ . Una vez producida la intercalación de la mezcla de hidroxidaciones a la arcilla, el sólido resultante fue calcinado a las temperaturas de  $200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$ .

### *Caracterización Físico-Química*

La caracterización físico-química de estos materiales comprendió medidas del espaciado basal  $d_{001}$ , área superficial, distribución de poros, tipos de centros ácidos y acidez total, y análisis termogravimétrico. Se utilizaron las siguientes técnicas:

1. La identificación de las fases existentes y la estabilidad térmica de los pilares se hizo por medio de Difracción de Rayos X. Para ello se utilizó un Difractómetro de polvo Phillips modelo PW 1710. Las muestras fueron preparadas en la forma de agregados orientados.

2. Las medidas de superficie específica de los sólidos, volumen de poro, así como el área de microporos, fué determinado mediante Adsorción - Desorción de  $N_2$  a 77 K, empleando un Sorbómetro Quantachrome, modelo Autosorb-1. La desgasificación de las muestras se realizó durante 16 horas a 180°C.
3. La técnica de Desorción Termoprogramada (TPD) de Amoniac, permite la determinación del número, tipo y fuerza de los centros ácidos presentes en la superficie de un catalizador por medida de la cantidad desprendida de un compuesto, previamente adsorbido a diferentes temperaturas. En esta investigación se ha utilizado amoniac como molécula sonda para caracterizar los centros ácidos del catalizador. El procedimiento seguido fué el siguiente: la muestra previamente desgasificada a 500°C, fué sometida durante 15 min a una atmósfera de amoniac, posteriormente la liberación del gas se realizó con una rampa de temperatura de 15°/min hasta 500°C. Para la realización de los análisis se empleó un equipo analizador Micromeritic TPD/TPR 2900.
4. Para el análisis termogravimétrico se utilizó una termobalanza Perkin Elmer modelo TGA-7, conectada para su control con un ordenador que permitía medir los cambios de peso de una muestra sólida en función de la temperatura y del tiempo.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para la denominación de las muestras se utilizó el siguiente orden: la primera letra para indicar el tipo de arcilla empleada (F: arcilla Fischer, B: arcilla peruana), las siguientes letras indican el tipo de metal o metales empleados para preparar el hidroxidación pilarante (Al, Fe, Cr, Ce), finalmente los números representan las cantidades en mmoles del catión o de los cationes mixtos.

En la Tabla 1, se muestran las variables empleadas para la preparación de los diferentes tipos de pilares, aquí se menciona solo la síntesis de los pilares mixtos con la arcilla F, igual procedimiento se siguió para la arcilla B:

Tabla 1. Variables utilizadas para la síntesis de los PILCs

Muestra	OH/Metal	Metal/arcilla	pH	Envejecimiento
FAI9	2	9 mmoles	4,00	90°C,3h; TA, 2h
FAI4	2	4 mmoles	4,00	90°C, 3h; TA, 2h
FCr40	2	40 mmoles	2,10	90°C, 28h
FFe6	2	5,6 mmoles	1,8	TA, 4h
FAIFe82	2	Al: 8 + Fe: 2	3,4	90°C, 3h; TA, 2h-4h
FAICr910	2	Al: 9 + Cr: 10	2,1	90°C, 28h
FAICe95	2	Al: 9 + Ce: 5	4,0	90°C, 3h; TA, 2h-4h

Una de las características importantes de las arcillas pilaradas, es el aumento de la separación de las láminas constituyentes de la arcilla, dicha distancia depende de la naturaleza de la especie hidratable (hidroxitación) del metal presente en la solución usada. Así, para el caso del aluminio, la máxima distancia (9 Å) puede ser obtenida con  $Al_{13}$  (catión Keggin). La formación de diferentes especies hidratables dependerá en gran medida de la relación OH/Metal, Metal/arcilla y de las condiciones de envejecimiento usadas durante la preparación [5].

La estabilidad térmica del pilar es medido a altas temperaturas, por la permanencia del pico correspondiente al espaciado basal  $d_{001}$  en los respectivos DRX, siendo de un valor mayor al correspondiente espaciado de la arcilla natural (dichos valores son para la arcilla Fisher de 9.93 Å y para la arcilla B de 9.98 Å, ambas muestras fueron calcinadas previamente a 200°C para evitar posibles pérdidas por hidratación).

En la Tabla 2, se dan los valores de los espaciados basales  $d_{001}$  de las muestras a diferentes temperaturas. Como puede observarse de las Figs. 1 y 2, las muestras pilaradas con un solo metal, presentan el siguiente orden de estabilidad: Al > Cr > Fe, en tanto que la estabilidad térmica se incrementa cuando se incorpora a la arcilla pilares mixtos. Así, en los pilares mixtos Al-Fe (Fig.3), la estabilidad es mayor cuanto mayor es la relación Al/Fe, y más en la arcilla Fischer que en la arcilla B, el mismo comportamiento ocurre con los pilares mixtos Al-Cr (Fig.4); estos resultados concuerdan con lo encontrado por Zhao et. al.[2] trabajando con materiales pilarados con CrAl, ellos encontraron que el cromo como pilar solo polimeriza hasta un cierto grado y que por calcinación es fácilmente oxidado convirtiéndose a la especie  $X-Cr_2O_3$ ,

la cual hace que la estructura colapse. Al incorporarse Cr conjuntamente con Al, forman diferentes especies hidratables; así, para una relación Al/Cr >1, o Al/Fe >1 parece predominar la estructura del Keggin, en donde el otro metal se encontraría disperso retardando de esta manera su oxidación por calcinación y haciendo más estable el conjunto, no parece ocurrir así cuando la relación Al/Cr <1 o Al/Fe <1, en este caso la estructura se asemejaría más al del hidroxidación del Cr o del Fe solo.

Tabla 2. Estabilidad térmica de los materiales pilarados ( $d_{001}$  en Å)

Muestra	25°C	200°C	300°C	400°C	500°C
Bent Fischer	—	9.93	—	—	—
Bent B	—	9.98	—	—	—
FAI9	19.00	18.18	18.33	17.67	17.36
BAI9	19.06	17.67	16.90	17.05	16.07
FCr40	24.18	20.27	20.04	10.13	9.88
BCr40	23.44	20.90	20.04	10.18	10.08
FFe6	15.19	12.63	10.26	10.10	10.04
BFe6	14.10	12.63	11.27	10.00	9.70
FAIFe91	19.19	17.67	17.67	17.36	17.20
BAIFe91	19.06	16.98	15.49	15.91	15.63
FAIFe82	18.34	17.72	18.34	17.67	16.12
BAIFe82	18.69	15.22	14.84	14.02	13.91
FAICr55	19.25	15.43	14.73	14.95	12.18
BAICr55	17.67	15.41	14.75	14.92	12.10
FAICr910	18.88	17.06	17.06	16.77	16.22
BAICr910	19.44	17.05	16.20	14.30	13.41
FAICe91	19.04	17.30	18.18	17.67	17.36
BAICe91	19.06	17.68	17.67	17.36	16.62
FAICe95	19.19	18.20	18.39	18.02	17.20
BAICe95	18.78	17.36	16.50	15.77	16.34
FAICe55	18.99	18.68	18.39	18.02	17.52
BAICe55	19.25	18.39	18.20	17.48	15.91

Las características texturales así como la acidez total de las muestras se dan en las Tablas 3 y 4 respectivamente. Con respecto a la primera, todas las isoterms pertenecen al tipo IV de la clasificación BDDT (Figs. 5 y 6), la parte inicial de la isoterma se atribuye a adsorción en mono-multicapa y su ciclo de histéresis se asocia con condensación capilar en mesoporos. El bucle de histéresis corresponde al tipo H3

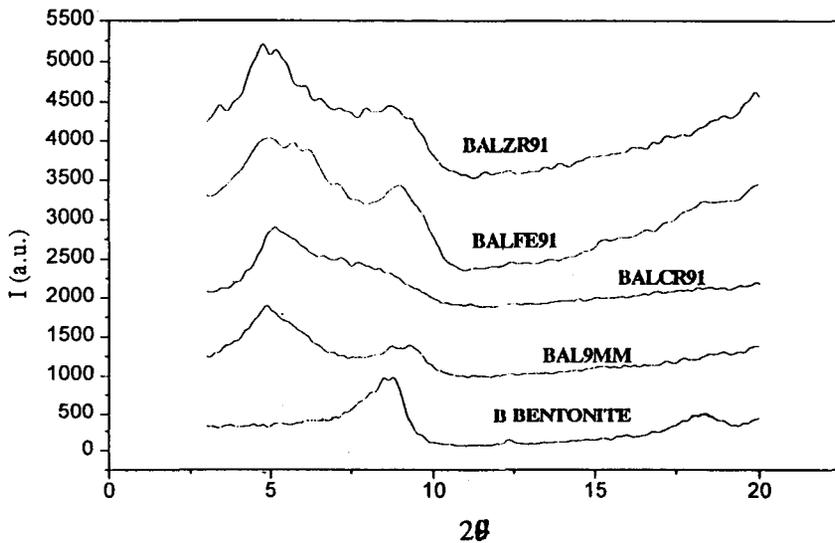


Figura 1. DRX de las muestras de arcilla "B" con pilares mixtos

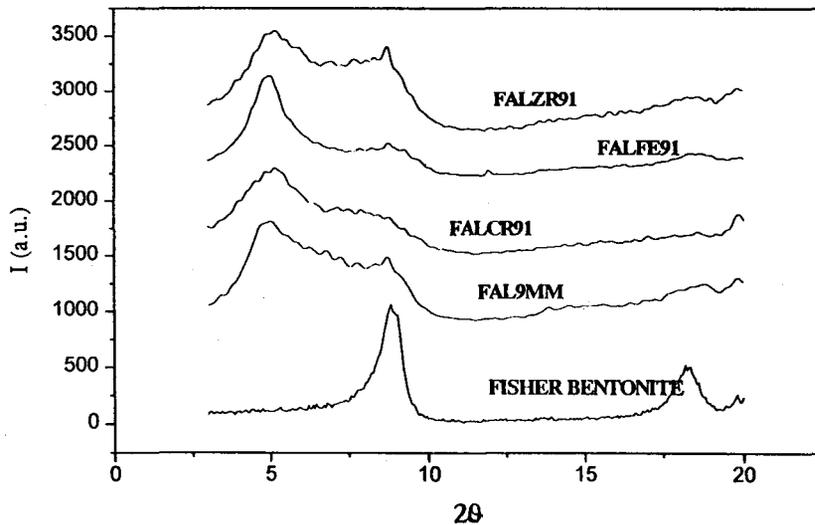


Figura 2. DRX de las muestras de arcilla Fischer con pilares mixtos

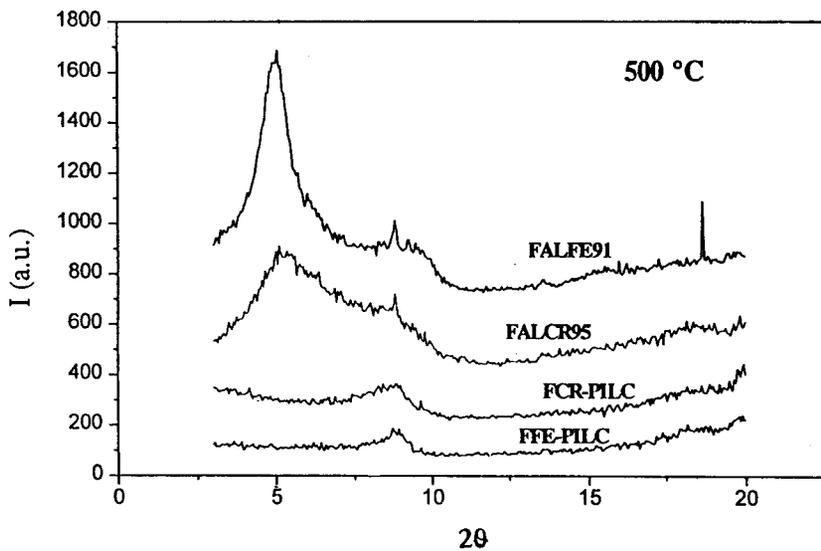


Figura 3. Estabilidad térmica de las muestras PILCs a 500°C

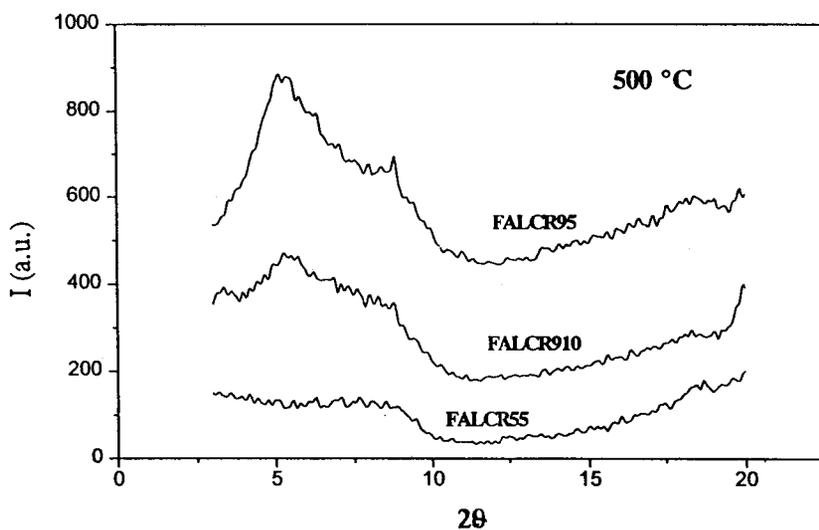


Figura 4. Efecto de la concentración en los pilares mixtos: Al-Cr.

Tabla 3. Area superficial y volumen de poro de los PILCs

Muestra	Area Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Area de Microporo (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Volumen de Microporo (cm <sup>3</sup> /g)
Bent. Fischer	34.74	10.64	0.0878	0.0053
Bent. B	54.18	10.61	0.1926	0.0056
FAI9	289.90	234.50	0.1654	0.0919
BAI9	239.12	180.27	0.2130	0.0718
FCr40	323.05	238.02	0.1996	0.0990
BCr40	243.21	164.77	0.2016	0.0701
FFe6	101.37	0.5444	0.1369	0.0025
BFe6	147.21	2.1775	0.1846	0.0098
FAIFe91	300.02	215.77	0.1868	0.0868
BAIFe91	231.74	146.09	0.2084	0.0606
FAIFe82	216.76	120.11	0.1588	0.0516
BAIFe82	213.28	71.64	0.2368	0.0358
FAICr55	232.74	130.04	0.1986	0.0575
BAICr55	216.32	128.07	0.2087	0.0544
FAICr910	283.43	201.11	0.1720	0.0833
BAICr910	215.70	154.00	0.2125	0.0817
FAICr95	232.40	178.50	0.1765	0.0950
BAICr95	248.91	148.84	0.2119	0.0647
FAICe91	262.35	212.60	0.1719	0.0949
BAICe91	245.68	182.10	0.2258	0.0729
FAICe95	346.70	287.05	0.2005	0.1119
BAICe95	191.67	131.16	0.2087	0.0532
FAICe55	216.00	188.90	0.1588	0.1022
BAICe55	283.03	233.82	0.1603	0.0910

correspondientes a poros en forma de rendija, entre placas paralelas [3,4]. Se observa además que el trazado de la isoterma de adsorción de las muestras apilaradas es parecido al de la arcilla de partida, salvo por un aumento en el valor del volumen adsorbido a bajas presiones, que señala una variación en la microporosidad como consecuencia del apilamiento, también se observa que el bucle de histéresis es netamente del tipo H3.

El efecto se observa claramente por un aumento apreciable del área superficial de los PILCs con respecto a las arcillas naturales, constituyendo más del 50% por la formación de microporos (tamaño de poros

Tabla 4. Determinación de la acidez total: TPD de Amoniaco

Muestra	Acidez Total mmol NH <sub>3</sub> /g-arcilla	Muestra	Acidez Total mmol NH <sub>3</sub> /g-arcilla
Bent. Fischer	0.1224	Bent. B	0.1181
FAI9	0.4256	BAI9	0.3095
FCr40	0.4704	BCr40	0.5135
FFe6	0.2162	BFe6	0.2584
FAIFe91	0.4428	BAIFe91	0.3912
FAIFe82	0.4100	BAIFe82	0.4161
FAICr55	0.7026	BAICr55	0.4950
FAICr910	0.5344	BAICr910	0.6500
FAICr95	0.5100	BAICr95	0.4605
FAICe91	0.3776	BAICe95	0.3678
FAICe55	0.4634	BAICe55	0.4379

< 30 Å), la única excepción a esto las presentan las muestras pilaradas con Fe, cuyo aumento del área se debe a la formación de mesoporos (tamaño de poros entre 30 a 250 Å); esto aunado con los resultados del espaciado basal  $d_{001}$ , parecen indicar que las especies hidratables de Fe se ubican más en la superficie externa que entre las interláminas. Se observa que este comportamiento se pierde con los pilares mixtos Al-Fe; en este caso el aumento de la microporosidad se favorece más cuando la relación Al/Fe es mayor.

En cuanto a la acidez de estos materiales, de la Tabla 4, se observa que las arcillas naturales presentan una ligera acidez, concordante con estudios anteriormente realizados [5], los cuales mostraron que esta acidez está relacionada con el agua de la esfera de hidratación de los cationes multivalentes intercambiables (Ca, Al, Mg, etc) de la arcilla que experimentan hidrólisis y son capaces de dar protones. Esta acidez es mayor en las muestras apilaradas que en el material de partida; para poder explicar este comportamiento se debe tener en cuenta el origen de la acidez y la localización de los centros ácidos en el pilar y en el material de partida [5,8]. Así los centros ácidos podrían estar ubicados en:

- a. Posiciones de iones intercambiables no ocupados por los pilares, tanto en las láminas tetraédrica como octaédrica de la arcilla de partida, dando origen a los dos tipos de acidez: Brönsted (de OH-

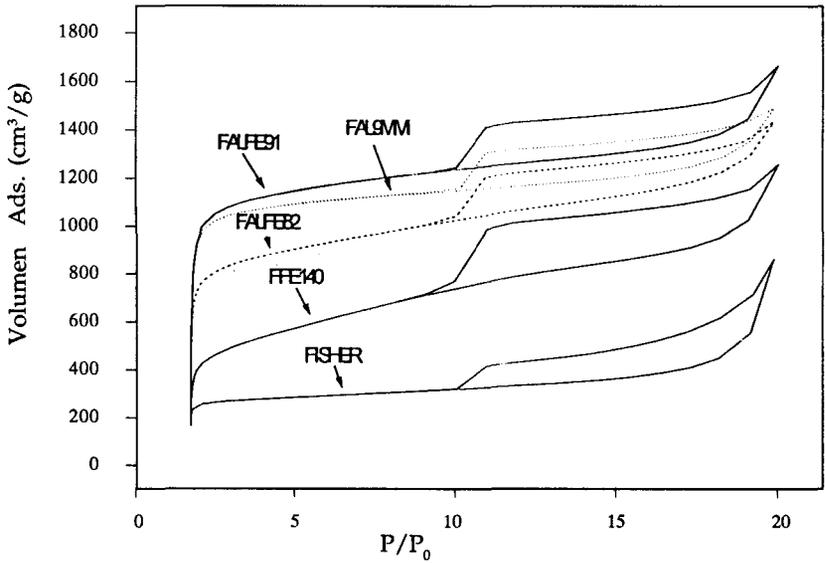


Figura 5. Isothermas de adsorción de  $N_2$  de los pilares mixtos: Al-Fe

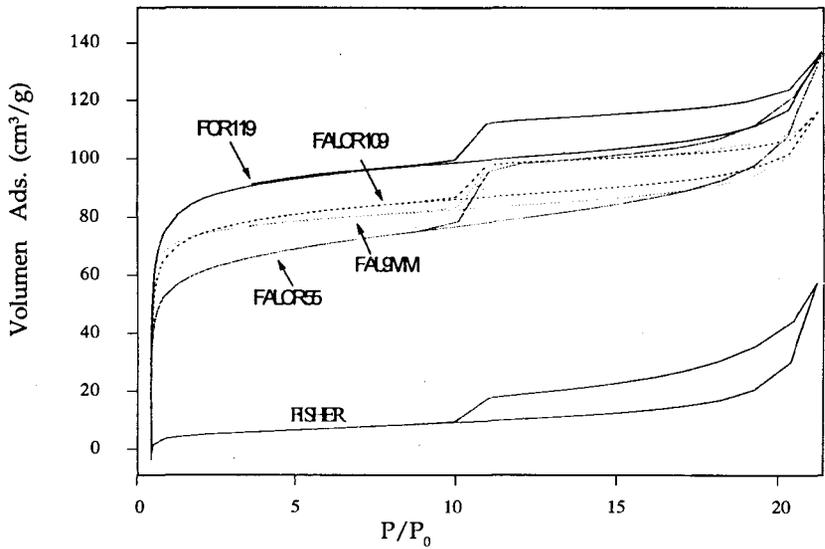


Figura 6. Isothermas de adsorción de  $N_2$  de los pilares mixtos: Al-Cr.

superficiales) y Lewis (de sustituciones en la red o de deshidratación de los ácidos Brönsted correspondientes).

- b. Una segunda posición podría ser del propio enlace de condensación entre el óxido apilarante y las láminas de la arcilla.
- c. Un tercer tipo procedería del catión apilarante, fundamentalmente en forma de óxido, y por tanto del tipo Lewis, tanto mayor cuanto mayor es el contenido del metal o metales, producido por la deshidratación de los cationes poliméricos interlaminares al ir aumentando la temperatura, y que puede originar la transformación de los centros Brönsted que desaparecen, en centros Lewis.

Adicionalmente se observa de la Tabla 4, que aparentemente los pilares mixtos Al-Cr presenta la mayor acidez, siendo menor esta, cuanto mayor es la relación Cr/Al, la fuerza ácida sigue la siguiente secuencia: Al-Cr, Al-Ce, Al-Fe y los PILCs de Cr, Al y Fe respectivamente. Los resultados obtenidos concuerdan con los estudios realizados por Zhao y colaboradores [2], ellos mostraron que el incremento de la actividad catalítica de las PILC-Cr en la reacción de desproporción del 1,2,4-trimetilbenzeno era consistente con el incremento de los centros ácidos Brönsted de la arcilla pilarada, y que la cantidad de  $\text{NH}_3$  desorbido en el TPD, decrecía con el aumento de la relación Cr/Al, lo cual indicaba que la acidez superficial de las arcillas pilaradas varía con la composición del pilar.

En cuanto a los análisis termogravimétricos mostrados en las Figs. 7a y 7b, se puede apreciar dos saltos en los termogramas de las arcillas de partida, el primero corresponde a la pérdida del agua de hidratación (agua fisisorbida e interlaminares) y el segundo es debido a la deshidratación de la estructura del silicato. En tanto que en las muestras pilaradas, los termogramas muestran una pérdida continua del agua fisisorbida y de composición, lo que denota una distribución también continua en las energías de enlace desde la superficie externa hasta el agua de constitución pasando por la retenida en el microespacio generado por el apilamiento.

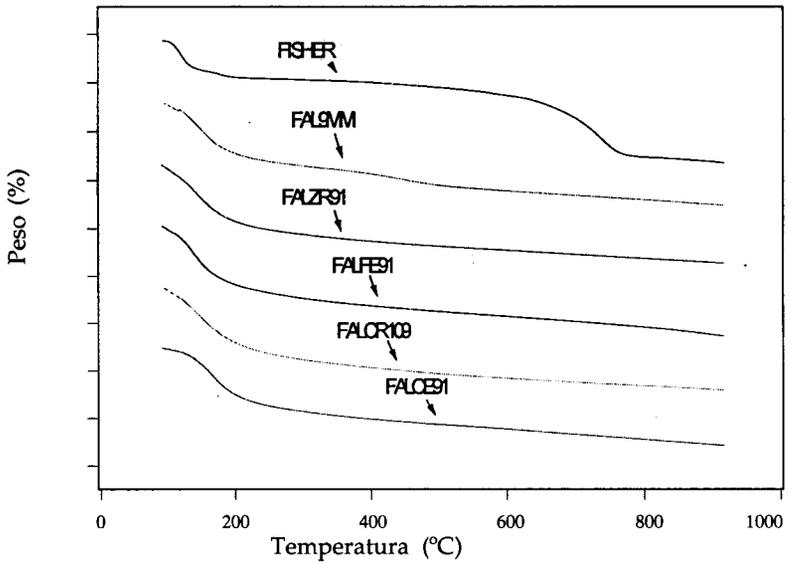


Figura 7a. Termogramas de las muestras de arcilla Fischer con pilares mixtos

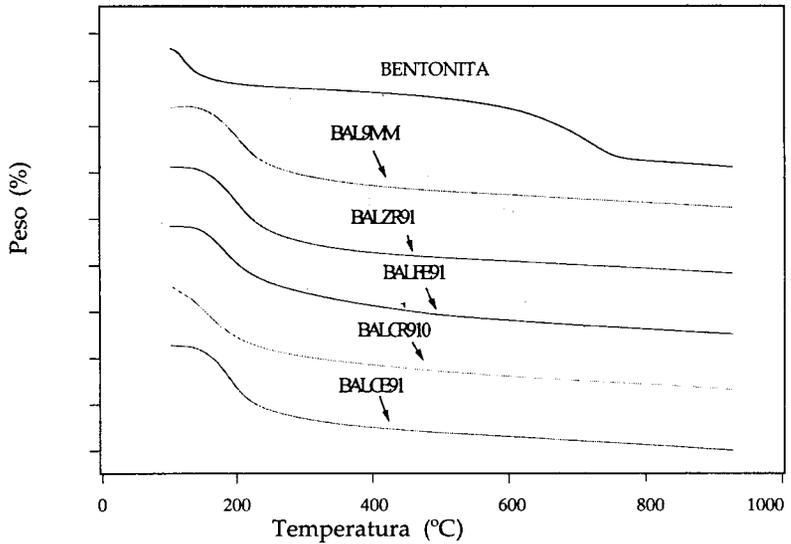


Figura 7b. Termogramas de las muestras de arcilla "B" con pilares mixtos

## CONCLUSIONES

1. Las muestras pilaradas con un solo metal, presentan el siguiente orden de estabilidad: Al > Cr > Fe.
2. El efecto del apilamiento se aprecia en un aumento del área superficial y principalmente en la microporosidad.
3. Los materiales preparados a partir de los pilares mixtos (Al-Fe, Al-Ce, Al-Cr) presentan mayor estabilidad, área superficial y espacia-do basal, que aquellos preparados con el metal solo.
4. La estructura del pilar mixto varía con la relación Al/Cr o Al/Fe, siendo más estable cuanto mayor es la relación Al/metal.
5. La acidez de los PILCs también se incrementa por efecto del apilamiento, y más en los pilares mixtos, en el siguiente orden: Al-Cr > Al-Ce > Al-Fe.

## BIBLIOGRAFIA

1. Krajcovic, J.; Hudec, P.; Grejtak, F. 1995. *React. Kinet. Catal. Lett.* **54**, 87-97.
2. Zhao, D.; Yang, Y.; Guo, X. 1995. *Zeolites* **15**, 58-66.
3. Sun Kou, M.R. 1996. *Tesis de Maestría en Ciencias. Universidad Nacional de Ingeniería*. Lima. Perú.
4. Vaughan, D.E.W.; Lussier, R.J. 1979. *Patent 4,176,090*, 1-14.
5. Sun Kou, M.R. 1994. *Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid*. España.
6. Hernando, M.J.; Pesquera, C.; Blanco, C.; Benito, I.; González, F. 1996. *Applied Catalysis A; General* **141**, 175-183.
7. Ocelli, M.L. y Lester, J.E. 1985. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev* **24**, 27-31.
8. Ocelli, M.L. y Tindwa, R.M. 1987. *Clays and Clay Min.* **31**, 1-22.
9. Figueras, F.; Mattrud-Bashi, A.; Fetter, G.; Thrierr, A.; Zanchetta, J.V. 1989. *Journal of Catalysis* **119**, 91-96.
10. Buch, R. y Warburton, C.J. 1986. *Journal of Catal.* **97**, 503-508.