

## **Capítulo 2**

### **MATERIALES DE PARTIDA Y CARACTERIZACIÓN**

#### **I INTRODUCCIÓN**

A lo largo del presente capítulo, se describirán los materiales utilizados en la preparación de los soportes de los catalizadores para llevar a cabo la reacción catalítica, así como los métodos de caracterización y resultados de los mismos. Se partirá de unos materiales naturales o sintetizados y en parte caracterizados previamente en el laboratorio. Estos materiales son silicatos naturales (arcillas) o sintetizados a partir de ellos (arcillas apilaradas y zeolitas) y materiales MCM-41 de base sílice o sílice/silicato. A efectos comparativos se ha utilizado sílice comercial.

##### **I.1. Materiales de partida**

Los materiales con los que fueron preparados los distintos soportes han sido arcillas laminares de diferente procedencia como materiales naturales microporosos y por otra parte, MCM-41, materiales sintéticos mesoporosos. También se utilizó sílice comercial. Los materiales de partida son:

- 1.- i) una bentonita española procedente de Almería, suministrada por la empresa que la comercializa, Minas Gador S.A. Materia prima que a partir de ahora se denominara BENT.

- ii) una bentonita norteamericana procedente de Wyoming y proporcionada por la Universidad de Missouri - Columbia; es una arcilla utilizada ampliamente en la literatura científica, como material de referencia, y que se denominará Wy.
  
- 2.- Los materiales de partida para la preparación de los soportes MCM-41 han sido sílice "fumed" y silicato sódico de la casa SIGMA.
  
- 3.- Sílice "fumed" utilizado directamente como soporte.

Todo el material fue secado en el estufa a 105°C, durante 24h y almacenado en un desecador.

Aunque, como se ha indicado mas arriba, la síntesis de los materiales ha sido recogida detalladamente en trabajos anteriores [1-3] y se expone brevemente en que ha consistido su preparación.

### **I.1.1. Soportes sintetizados a partir de BENT**

Se parte de una bentonita española referida en el apartado anterior, de textura pulverulenta y color beige amarillento. Ruiz Dávila [3] ha descrito cómo fueron sintetizados y caracterizados diferentes soportes a partir de dicho material. Se llevaron a cabo tres procesos diferentes para dicha síntesis: a) homoionización de la bentonita de partida con Na<sup>+</sup>, b) apilaramiento del material homoionizado con Al, y c) zeolitización de la bentonita por tratamiento alcalino. A continuación se describirá cada uno de ellos.

### **a) Homoionización de la bentonita**

Los materiales tal cual vienen de la mina presentan aspectos variados en tonalidad, humedad, propiedades al tacto, resistencia a la fractura, pero en general predomina su textura terrosa, característica de las arcillas. La fracción interesante del mineral es la constituida por los minerales de arcilla, que tiene como peculiaridad su tamaño de partícula, menor de 2  $\mu\text{m}$ , la que se aprovecha para separarlo de las demás impurezas. Para la separación se utiliza el método de sedimentación controlado, apto para partículas de menos de 5  $\mu\text{m}$ , y fácilmente aplicable [4].

*Purificación de la bentonita:* consiste en la obtención de la fracción menor de 2 micras, se recurre al procedimiento de decantación en tubos de Attenberg, en donde se ponen 25 g de la arcilla en 2 litros de agua. Tras agitar se deja reposar durante 24 h, recogiendo la solución sobrenadante de los 20 primeros centímetros, que es donde se encuentra la fracción menor de 2  $\mu\text{m}$ , se repone a continuación con igual cantidad de agua destilada la cantidad de la suspensión recogida. Esta operación se repite hasta que en la parte superior de la columna no se aprecie material en suspensión. La muestra recogida se concentra en un rotavapor, y se liofiliza posteriormente.

*Preparación de bentonita homoiónica:* el material obtenido del paso anterior se pone en contacto con una disolución de NaCl 1M para conseguir así una bentonita homoiónica, mediante intercambio iónico. La montmorillonita obtenida se introduce en membranas de diálisis y se lava hasta la pérdida de los cloruros. A continuación se liofiliza y pulveriza. Al producto resultante se denominará BENA, para diferenciarlo de la fracción no purificada (BENT).

### **b) Apilaramiento del material de partida**

Bajo el término apilaramiento, extraído del término inglés “pillaring”, se entiende el procedimiento que consiste en intercalar estructuras entre las láminas

de una arcilla laminar, de forma que dichas láminas se mantengan separadas permanentemente, perdiendo con ellos su capacidad de hinchamiento.

**Suspensión de la arcilla:** se pesan 10 g de arcilla sin humedad y se añaden 400 ml de agua destilada o desionizada, con lo que en peso resulta una suspensión de 2,5% en peso de arcilla. Se mantiene en agitación moderada durante 3 días, antes de la incorporación del agente apilarante.

**Preparación del catión apilarante:** el agente apilarante se prepara a partir de disoluciones de  $\text{AlCl}_3$  0.2 M y NaOH 0.5 M, en las cantidades adecuadas para que la relación OH/Al fuese igual a 2. La solución resultante se deja envejecer en estufa a 60 °C por espacio de dos horas.

**Incorporación del oligocatiión en la arcilla:** el oligómero obtenido anteriormente (una disolución con  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{OH}^-$ ) se adiciona lentamente (añadiendo gota a gota) y en agitación continua y vigorosa a una suspensión de 10 g de BENa. Posteriormente se completa hasta un volumen de 2 litros con agua destilada, dejándolo en agitación durante 24h.

**Eliminación del catión en exceso:** el procedimiento utilizado para la eliminación del exceso de cationes y aniones de la mezcla reaccionante, es el descrito por Jacobs [5] y Schutz [6]. La suspensión resultante se mantiene en agitación por espacio de 24 horas, al cabo de las cuales se lava (1 litro de agua por cada gramo de arcilla) mediante diálisis hasta la eliminación del exceso de cloruros. Se cambia el agua una vez al día y se mide la conductividad hasta que sea inferior a 30  $\mu\text{S}$ . Al final se seca la muestra en estufa a 105 °C.

**Anclaje del pilar:** el material es estabilizado por calentamiento para producir un entrelazado con los grupos OH<sup>-</sup> de la arcilla. Por tanto, el paso final en la síntesis de los materiales apilarados requiere el tratamiento térmico de los precursores intercambiados.

La temperatura de calcinación óptima, a la que se llegó tras un estudio de análisis termogravimétrico realizado en el laboratorio, es de 400°C. La muestra fue calcinada durante 2 horas a 400°C. El producto obtenido se denominó BENPIL.

### **c) Zeolitización del material de partida**

Se han sintetizado productos zeolíticos en agua de mar y agua destilada a dos presiones y temperaturas diferentes, mediante ataque alcalino de hidróxido sódico 6 M. La elección de estos materiales fue el resultado de trabajos previos al desarrollo de esta tesis [1-3].

La síntesis de productos zeolíticos ha consistido en la suspensión de 15 g del material de partida, BENT (bentonita), en 10 ml de disolución de hidróxido sódico de concentración 6 M, utilizando como disolvente agua de mar o agua destilada y fueron realizandos dos tipos de tratamientos, a presión atmosférica y en autoclave.

i) Un primer tratamiento fue llevado a cabo manteniendo la mezcla en un reactor tipo Phase, cilíndrico y con tapa de teflón, con carcasa metálica cerrado con rosca (**autoclave**). Calentándolo a 160 °C, a la presión generada en el interior del reactor durante 24 horas sin agitación.

ii) El segundo tratamiento que se efectuó fue un tratamiento suave, que consistió en el calentamiento con **reflujo**, alcanzando temperaturas próximas a 100 °C, y con agitación magnética por espacio de 24 horas en matraz de vidrio. Todo esto a presión atmosférica.

Una vez finalizado el tratamiento, el material obtenido se introdujo en membranas de diálisis para eliminar el exceso de sosa siendo a continuación centrifugado y secado a 105 °C en estufa.

Los productos obtenidos en los tratamientos en autoclave y los tratados a reflujo los llamamos ZEP y ZEX respectivamente, seguido de la terminación AM cuando el medio de reacción fue agua de mar, y de la terminación AD cuando el medio fue agua destilada.

#### **I.1.2. Soportes sintetizados a partir de Wy**

Otra bentonita de la que se ha partido para la realización de los diferentes precursores y catalizadores, ha sido una montmorillonita de la familia de las

bentonitas, procedente de Wyoming y suministrada por la Universidad de Missouri (Columbia) en forma de polvo de color gris.

A partir de esta muestra Wy, se sintetizaron arcillas apilaradas con pilares de aluminio y pilares mixtos de Lantano/Aluminio y Cerio/Aluminio en proporción molar de 1/25 y 1/5 [7]. A continuación se describe el proceso de obtención de estos materiales.

*Suspensión de la arcilla:* se procede igual que para el caso de la BENT.

*Preparación del catión apilarante:* como agente apilarante de Al se ha utilizado una disolución de locrón,  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{-}3\text{H}_2\text{O}$ , para ello se disuelve una cantidad determinada de locrón en agua, hasta obtener una concentración de  $\text{Al}^{3+}$  de 0.1M.

*Incorporación del oligómero a la arcilla:* se procede igual que para el caso de BENT.

*Eliminación del catión en exceso:* se sigue el mismo procedimiento que para el caso de BENT.

Finalmente, las muestras fueron liofilizadas durante 2 días.

*Anclaje del pilar:* se procede igual que para el caso de BENT.

De manera análoga se obtuvieron los soportes correspondientes de arcillas con pilares mixtos de La/Al y Ce/Al en diferentes proporciones molares de 1/25 y 1/5, denominados: Wy La/Al (1/25) y Wy La/Al (1/5) y Wy Ce/Al (1/25) y Wy Ce/Al (1/5).

### **I.1.3. Síntesis de materiales MCM-41**

Los materiales de los que se ha partido para la preparación de los soportes MCM-41 han sido: a) una fuente de silicio (sílice "fumed" en forma de polvo y de color blanco) y b) dos fuentes de silicio (sílice "fumed" y silicato sódico en disolución, ambos comerciales). Los soportes fueron preparados previamente a la realización de este trabajo y se nombran como MCM-41 (1) y MCM-41 (2) respectivamente. Denominando Sílice al soporte de sílice comercial que se utilizará como soporte a efectos comparativos.

Aunque, como se ha indicado más arriba, la síntesis de los materiales MCM-41 se ha recogido detalladamente en trabajos anteriores [8], se expone brevemente en que ha consistido su preparación:

i) Los reactivos que se utilizaron para la preparación del MCM-41(1) fueron: sílice (sílice fumed), TMAOH (hidróxido de tetrametil amonio), CTABR (bromuro de cetil trimetil amonio) y agua desionizada. La relación molar de la sílice frente al agua y al TMAOH fue de 1/100. La relación molar de sílice frente a CTABR fueron de 1/0.25. La muestra se dejó reaccionar y permaneció en reflujo durante un periodo de 48 horas.

ii) Los reactivos que se utilizaron para la preparación del MCM-41(2) fueron: sílice (sílice fumed), silicato sódico, TMAOH, CTABR y agua desionizada. Teniendo en cuenta que la estequiometría que se pretendía alcanzar era la siguiente:



se realizaron los cálculos numéricos necesarios, para conocer las distintas cantidades de cada uno de los reactivos que intervienen en el proceso de síntesis. La muestra permaneció en reacción durante un período de 48 horas. La síntesis se realizó a temperatura ambiente.

**I.1.4. Reactivos y gases**

En la tabla I.1 aparecen los distintos reactivos empleados en la preparación y caracterización de los materiales.

Producto	Suministrador	Pureza%
AlCl <sub>3</sub>	MERCK	99.0
Al <sub>2</sub> (OH) <sub>5</sub> Cl·2-3H <sub>2</sub> O	HOECHST	Comercial
NaOH	MERCK	99.0
NaCl	MERCK	99.5
LaCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	MERCK	> 99.0
CeCl <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	MERCK	99.0
SiO <sub>2</sub> fumed	SIGMA	99.8
TMAOH	FLUKA	25% en H <sub>2</sub> O
CTABR	SIGMA	99.0
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	SIGMA	

Tabla I.1. Características de los reactivos utilizados.

Los gases empleados fueron suministrados por "Air liquide" y por Carburos Metálicos. Se indica en la tabla I.2 la pureza de los mismos.

Gases	Suministrador	Pureza%
Hidrógeno	Air liquide	99.999
Oxígeno	Air liquide	99.999
Argon	Air liquide	99.999
Nitrógeno	Air liquide	99.999
Aire sintético	Air liquide	99.999
NH <sub>3</sub>	Carburos Metálicos	99.999

Tabla I.2. Características de los gases utilizados.

## I.2. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES

Los materiales que se van a utilizar como soportes han sido caracterizados *mineralógica y estructuralmente* (mediante Análisis de Rayos X por Energía Dispersiva (ARXED), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia Infrarroja (IR) y Análisis Térmicos (TG)), *texturalmente* (mediante la Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub>) y por último, su *acidez superficial* (mediante Espectroscopia Infrarroja (IR) en la adsorción/desorción de piridina y adsorción/desorción de NH<sub>3</sub>).

Se expone a continuación el conjunto de técnicas utilizadas y sus resultados, tenidos en cuenta para su total caracterización.

### I.2.1. Análisis mineralógico y estructural

#### I.2.1.1. Análisis de Rayos X por Energía Dispersiva (ARXED)

El método consiste en un microanálisis por microsonda de dispersión de energía. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM 5800-LV equipado con un microanalizador de RX por energía dispersiva, modelo eXL de *Oxford instruments*.

La muestra en polvo se coloca sobre un soporte para su microanálisis superficial, que no penetra más de 1 micrómetro. Se realizaron los análisis sobre áreas muestreadas al azar de aproximadamente 1 mm<sup>2</sup>, y a unos 150 aumentos. Se procesó la información con un ordenador expresando los resultados en forma de porcentaje, correspondiente al área de los picos característicos de cada elemento. Dichos porcentajes no representan la composición química de las muestras, sino la relación existente entre los elementos más abundantes, lo cual resulta de utilidad para conocer la relación entre estos elementos y su variación entre las distintas muestras.

### I.2.1.2. Difracción de Rayos X (DRX)

El estudio de la composición mineralógica y estructural se realizó por la técnica de difracción de Rayos X, la cual también se utilizó para analizar los cambios estructurales producidos en los nuevos materiales obtenidos.

La interacción de los RX con los electrones de la materia por la que pasa da lugar a una dispersión. Cuando los RX son dispersados por el entorno adecuado de un cristal, tienen interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción [9].

#### ➤ *Ley de Bragg*

Cuando un RX alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo  $\theta$ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz.

Bragg, expresó las condiciones necesarias para la difracción entre planos de átomos, en una forma matemáticamente simple conocida como Ley de Bragg, ecuación (2-1):

$$n \lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (2-1)$$

Donde:  $n$  es un número entero (denominado orden de reflexión),  $\lambda$  es la longitud de onda incidente,  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra.

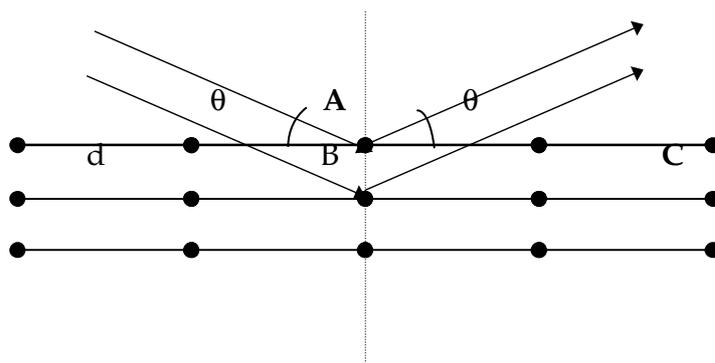


Figura I.1. Condición de difracción de Bragg.

La difracción de RX se viene usando desde 1912 como una técnica analítica para identificar no solo cualitativamente sino también cuantitativamente los compuestos constituyentes de una sustancia.

Supuestas las condiciones, cada sustancia cristalina produce un difractograma único que puede ser empleado para su identificación cualitativa. Las direcciones de difracción están determinadas únicamente por la forma y tamaño de la celda unidad. Cada sustancia cristalina produce un difractograma único. Además existe una relación entre las intensidades de las líneas de difracción de cada sustancia y su cantidad en la muestra, por lo que también puede emplearse para el análisis cuantitativo.

Mediante difracción de RX se puede determinar el espaciado basal de un especie con estructura laminar, y apreciar las variaciones que experimenta con diferentes especies intercaladas, así como la estabilidad térmica de las mismas.

### ➤ *Difractómetro de polvo*

El método utilizado para análisis de soportes por DRX es el denominado "método del polvo". El material a examinar es reducido a un fino polvo y ubicado en un portamuestra, sobre el que se hace incidir un haz de RX monocromático.

Cada partícula de polvo es un diminuto cristal, o colección de pequeños cristales orientados con respecto al haz incidente. Considerando una reflexión particular  $hkl$ , algunos cristales estarán orientados de manera que formen un correcto ángulo de Bragg  $\theta$  para la reflexión, por lo que se produce la difracción y aparece un pico.

El difractor consiste en un tubo de RX, un portamuestras plano con la muestra pulverulenta centrada en el centro óptico de un goniómetro y un detector (contador de radiaciones) ubicado sobre el borde del sistema angular .

El portamuestra gira en torno a su eje  $\theta$  con una velocidad  $\alpha$ . El haz de RX proveniente del tubo es colimado por una rendija de divergencia D. El haz difractado converge sobre una rendija R e incide en la ventana del detector de radiaciones. Tanto la rendija de recepción como el contador, forman una unidad móvil que se desplaza en torno al eje a una distancia r (radio del difractor). Su posición respecto al haz directo puede leerse en una escala adicional (ángulo  $2\theta$ ).

Evidentemente, para que la rendija y el contador estén en condiciones de recoger los haces "reflejados" por la muestra, deberán desplazarse a una velocidad angular constante  $2\alpha$ . Esta es una de las características esenciales del difractor: asegurar el perfecto sincronismo del giro 1:2, muestra: rendija-contador.

Para la obtención de resultados más precisos, el barrido se puede efectuar en modo "discontinuo". Éste consiste en mantener inmóvil el contador a un determinado ángulo  $2\theta$ , durante un tiempo fijo. Una vez registrado el número de cuentas en ese tiempo, se desplaza el contador a un nuevo ángulo  $2\theta$  y se vuelve a hacer la medida. El número de cuentas obtenido por unidad de tiempo es proporcional a la intensidad de RX (I) incidente sobre el detector. La intensidad I en función del ángulo  $2\theta$ , se representa gráficamente, lo que se denomina *difractograma de RX*.

### ➤ *Equipo utilizado*

El difractor utilizado para el análisis de RX, siguiendo el método de polvo, fue un difractor Philips , modelo PW 1710, que consta de un generador, con una tensión de 40 kV e intensidad de haz de 25 mA, y de un goniómetro con una amplitud de barrido de 4 a 140° ( $2\theta$ ); lleva acoplada una unidad de programa de control que permite seleccionar las condiciones óptimas para la obtención del difractograma, y un registrador Philips modelo PM 8203 A.

Se utilizó la radiación  $K\alpha$  de Cu, con una longitud de onda de 1.5418 Å. La constante de tiempo (RTC) se fijó en 1 segundo y la intensidad (RFS) se seleccionó en función de la del pico más intenso, la velocidad de barrido fue de  $1^\circ (2\theta)/\text{min}$ .

La identificación de los diferentes componentes mineralógicos se completa con el análisis de los difractogramas de los agregados orientados en las dos modalidades: agregado orientado (AO) y agregado orientado más etilenglicol (AO + EG). Tanto los difractogramas en polvo como los agregados orientados permiten calcular el contenido mineralógico, el cual se dedujo por el método de intensidades de referencia, aplicando la fórmula (2-2):

$$X_a = (I_a / K_a) / \sum_{i=1}^{i=n} (I_i / K_i) \quad (2-2)$$

Donde:  $I_a$  es intensidad del pico característico del componente a;  $K_a$  es poder de reflexión del componente a;  $X_a$  es concentración del componente a en la mezcla (%) y  $n$  es número de componentes de la muestra ( $i = 1, \dots, a, \dots, n$ ).

### I.2.1.3. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (IR-TF)

Los métodos espectroscópicos se basan en la absorción o emisión de radiación por una molécula (o grupo funcional químico de un material dado) mediante el paso de un nivel cuántico bajo a otro superior (absorción), o viceversa (emisión), cuando es ubicado ante un campo electromagnético.

Generalmente para señalar posiciones en un espectro se utiliza el número de onda en  $\text{cm}^{-1}$  y definido por:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (2-3)$$

En la región del infrarrojo ( $5000\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ ), los estados de excitación que se producen son de vibración-rotación, que se refieren a las deformaciones que se producen en los enlaces de los átomos en la molécula de estudio.

Las diferentes combinaciones de masas atómicas y energías de enlace constituyen sistemas que vibran a diferentes frecuencias cuando la molécula absorbe radiación electromagnética. Además los diferentes movimientos vibracionales del átomo en la misma molécula producen absorción característica a diferentes números de onda. Por lo tanto, con radiación en el rango IR, se pueden determinar grupos funcionales químicos en una determinada muestra, comparando las frecuencias de vibración obtenidas con las conocidas en la bibliografía [10].

Un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (IR-TF) consta de tres componentes básicos: una fuente, un interferómetro de Michelson y un detector .

Básicamente, el principio de funcionamiento es el siguiente:

- Un barrido en IR-TF es un desplazamiento mecánico completo (ida y vuelta) de un espejo móvil de velocidad constante. La fuente de infrarrojo, de banda ancha (entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$  en número de onda), emite radiación sobre el interferómetro.
- El haz emitido se divide en dos ramas de igual intensidad, una a través de un espejo fijo y otra a través del móvil.
- Luego se recombinan para incidir sobre la muestra y de allí al detector, en el caso en que la muestra se interponga al detector.

El espejo móvil varía el camino óptico de la radiación y, para ciertas diferencias de camino, aparecen interferencias constructivas o destructivas en la recombinación de los rayos, dando un interferograma o espectro en el tiempo (donde el tiempo está referido a la posición del espejo). En el caso de no interponer una muestra, el interferograma da la intensidad de la radiación emitida en función del tiempo para todo el rango de frecuencias de la radiación.

Cuando la radiación incide sobre la muestra, parte de ella se transmite, parte se absorbe y parte se refleja. El porcentaje de radiación transmitida para cada frecuencia está dada por la ecuación (2-4):

$$\%T = 100 \left( \frac{I_M}{I_o} \right)_v \quad (2-4)$$

Donde:  $I_M$  es la intensidad detectada a través de la muestra y  $I_o$  es la intensidad de la radiación sin muestra.

Se puede representar así el %T en función de  $\nu$ , obteniendo el espectro en estudio (Espectroscopía de transmisión).

➤ *Equipo utilizado*

Para el análisis por espectroscopía infrarroja se utilizó un Espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier marca Perkin Elmer, modelo 1605, con un rango de barrido entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ . El equipo está conectado a un ordenador para procesado de datos, e impresora.

➤ *Preparación de las muestras*

Se hizo mediante la técnica de las pastillas de KBr, utilizando una porción de 1% de la muestra a analizar, para poder trabajar en condiciones de transmitancia. El peso de todas las pastillas fue de 60 mg. Se tomaron 64 barridos para cada una.

La Espectroscopía IR-TF, se utilizó para la caracterización de arcillas, por espectroscopía de transmisión.

Las pastillas con KBr (transparente a la radiación IR) son preparadas para la identificación de los grupos superficiales de las muestras. La técnica consiste en mezclar perfectamente 1 mg de muestra seca finamente molida con 100 mg de KBr. Con esta mezcla se forma una pastilla de aproximadamente 1 cm. de diámetro, haciendo vacío con una bomba rotatoria y en una prensa a 5 Toneladas durante aproximadamente 2 minutos.

#### **I.2.1.4. Análisis Térmicos (AT)**

Las características fundamentales de la estructura cristalina de las arcillas, justifican la retención de grandes cantidades de agua, ya sea de adsorción,

cristalización o composición, eso hace que un estudio de la pérdida de agua por análisis térmico pueda ayudar a conocer la estructura del material.

El análisis térmico (AT) incorpora técnicas de evaluación que contemplan a la temperatura como variable principal: el material que se desea ensayar es sometido a alguna secuencia térmica que puede consistir en un simple proceso de calentamiento o enfriamiento desde una temperatura a otra, o mantener una temperatura constante (isoterma). En la mayoría de los casos, la muestra es calentada a una cierta velocidad hasta una temperatura elevada.

La base principal de las principales técnicas de AT es medir los cambios de parámetros en un determinado material en función de un programa térmico dado. Le Chatelier fue uno de los pioneros en esta técnica aplicada a las arcillas, encontrando la temperatura de deshidratación de varias de ellas.

Los datos son normalmente presentados como una función de la temperatura o del tiempo de análisis, en unidades apropiadas para la técnica.

#### **1.2.1.4.1. Análisis Termo-Gravimétrico (ATG)**

En esta técnica el parámetro, en estudio en función de la temperatura, es la variación porcentual del peso de la muestra (ATG). Es una de las técnicas más antiguas en el campo de la mineralogía de arcillas, donde uno de las primeras aplicaciones fue reportada por Nernst y Riesenfeld en 1903. Wendlant [11] resume el desarrollo del ATG y muestra sus aplicaciones a distintos tipos de muestras.

Consiste en colocar la muestra en una microbalanza, donde el platillo con la muestra está introducido en un horno de alta precisión, y en una atmósfera dinámica o estática de un gas determinado. El aumento o disminución del peso se registra en función de la temperatura o del tiempo teniendo en cuenta la velocidad de calentamiento del horno.

Las aplicaciones son variadas, pero además de la estabilidad térmica de las muestras, se puede detectar la existencia de especies intermedias y el contenido de solventes, y en función de la atmósfera de trabajo, la adsorción-desorción de moléculas, propiedades ácido-base y reductoras-oxidativas.

➤ *Equipo utilizado*

Los análisis termogravimétricos se realizaron en un equipo Setaram, TG-DSC 111, formado por una microbalanza B111 y un controlador de temperaturas G11. Todo ello conectado a una estación de datos MHz-AT, pC DM2214 y a una impresora EPSON Ex800.

➤ *Condiciones de análisis*

Rango: desde temp. ambiente (TA) hasta 825°C

Velocidad de calentamiento: desde 0 a 99.9 °C/min.

Rango de TG ( cantidad de muestra): desde 0 a 16.000 mg.

Heat flow: de 0 a 5000 mW.

El equipo lleva también un sistema de entrada de gases de flujo controlado, la sensibilidad es de 100 µg y la pérdida de peso se refleja directamente en porcentaje de la muestra.

Pueden obtenerse también curvas integrales y diferenciales de análisis realizado.

➤ *Condiciones de trabajo*

Aire sintético: 99.999 %

Temperatura inicial: 25 °C

Velocidad de calentamiento: 5 °C/min

Flujo: 50 cc/min

Crisol de platino

### **I.2.1.5. Análisis morfológico: Micrografía Electrónica de Barrido (MEB)**

A partir de la micrografía electrónica de barrido se pone de manifiesto la transformación del material laminar propio de las bentonitas en unas estructuras esféricas en los materiales obtenidos mediante los tratamientos alcalinos, apreciándose aún fragmentos sin transformar del material de partida.

Hay varios factores que condicionan la morfología final de la estructura de los aluminosilicatos [12], entre ellos cabe destacar:

- el tipo de material de partida,
- la alcalinidad del medio en el que se realiza la síntesis,
- la presencia de cationes y compuestos no reactivos en el medio,
- las condiciones de la síntesis: tiempo de digestión, agitación, etc.

#### **➤ *Equipo utilizado***

Las micrografías electrónicas se realizaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM 5800-LV.

Las muestras fueron realizadas con oro de espesor de unos 200 Å en vacío. Basándose el registro en una detección de electrones secundarios. Tomándose fotografías a distintos aumentos sobre áreas representativas de la muestra. Las imágenes se almacenaron en soporte de película TM+100 de Kodak, o digitalmente.

### **I.2.2. Análisis textural**

Comprende el conocimiento de la disposición espacial de la materia en los materiales estudiados y requiere, fundamentalmente, la determinación del área superficial y la porosidad de las muestras.

El análisis de la textura de los soportes, arcillas apilaradas, zeolitas y MCM-41, juega un papel muy importante en la caracterización de las distintas etapas del proceso de síntesis. La textura está definida por diferentes variables entre las que deben destacarse las siguientes:

- *Area superficial*: superficie por unidad de masa del sólido, con dimensiones  $L^2/M$  (L - longitud, M - masa).
- *Volumen específico de poro*: volumen de la totalidad de poros por unidad de masa del sólido, con dimensiones  $L^3/M$ .
- *Radio de poro*: radio de la sección transversal de cada poro o cavidad, con dimensión L. En general la forma de los poros en un catalizador no es geoméricamente perfecta, por lo que esta magnitud es considerada como el valor que tendría el radio de la sección transversal de un poro cilíndrico que, a efectos catalíticos, se comportase igual que el poro real.

Una mejor descripción de la estructura porosa del soporte se obtiene mediante la "distribución de tamaños de poro", que da el volumen de poro correspondiente a cada valor de radio de poro considerado. Del estudio de la distribución se puede deducir qué radios de poro son los más frecuentes y en qué cuantía se encuentran.

Para la medida de estas variables texturales, hay dos técnicas especialmente extendidas, la adsorción de gases, en particular de nitrógeno y la porosimetría de intrusión de mercurio. En la presente tesis se empleó la adsorción de  $N_2$ .

#### **I.2.2.1. Isotermas de adsorción-desorción de $N_2$**

Consiste en el estudio de las cantidades de  $N_2$  adsorbidas por el sólido, en función de la presión relativa del gas en contacto, a temperatura constante. La curva característica de estas medidas es la isoterma de adsorción. Basándonos en su análisis a su temperatura normal de saturación (77K), sobre la superficie de un sólido, se procede a la caracterización de la superficie porosa y superficial de los distintos materiales [13].

Los gases empleados para el análisis y para la evaluación de los espacios libres han sido  $N_2$  y He, respectivamente. En todas las muestras, previamente a la obtención de la isoterma, se ha procedido a un pretratamiento de desgasificación durante 16 horas a  $140^\circ\text{C}$ , y con un vacío de  $10^{-3}$  mm de Hg. Este tratamiento tiene

por objeto eliminar los gases o moléculas adsorbidas en la superficie y sistema poroso del sólido a analizar, generalmente agua, que interfieren la adsorción de nitrógeno, obteniéndose datos de volumen del gas adsorbido (ml STP/g muestra) frente a la presión relativa de nitrógeno ( $P/P_0$ ). Cada punto de la isoterma que se obtiene representa un punto de equilibrio entre dichas magnitudes. Dado que en muchos de los casos los materiales obtenidos en los procesos de intercalación son de naturaleza microporosa, se ha realizado un estudio más detenido de la zona de bajas presiones relativas de la isoterma dado que se puede alcanzar un vacío de  $10^{-7}$  mm de Hg, permitiendo, en nuestro caso, obtener puntos desde  $P/P_0 = 10^{-5}$ .

Una vez alcanzada, mediante adsorciones sucesivas de gas, presiones relativas próximas a la unidad, es posible determinar la cantidad de adsorbato que permanece retenido para valores decrecientes de  $P/P_0$ . La curva resultante es la isoterma de desorción. Ambas curvas, desorción y adsorción, no tiene porque coincidir en todo el rango de presiones relativas. La diferencia entre una y otra se conoce como curva de histéresis. Para un tipo de sólido la forma de la isoterma y del ciclo de histéresis están determinados por la estructura porosa. Así pues, la primera fuente de información sobre textura de un sólido se obtiene de la forma de la isoterma de adsorción y del ciclo de histéresis.

En la estructura porosa de cualquier material, el tamaño de poro es uno de los parámetros principales. La clasificación del tamaño de poro adoptada por la IUPAC (Unión internacional de la Química pura y aplicada) y que fue propuesta por Dubinin [14] está basada en los efectos observados en las isotermas de adsorción.

Las isotermas se clasifican en cinco tipos básicos. Esta clasificación fue propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller, y recibe el nombre de BDDT [13]. Esta clasificación relaciona la forma de la isoterma con el tamaño de poros del adsorbente y con la intensidad de la interacción adsorbente-adsorbato.

De Boer [16] propuso una clasificación que relacionaba la forma del ciclo de histéresis con la de los poros presentes en el adsorbente, siendo pues, otro parámetro que aporta información sobre la estructura del sólido. Recientemente la IUPAC ha establecido una nueva clasificación de los ciclos de histéresis, en cuatro ciclos H1, H2, H3 y H4 [13].

### I.2.2.2. Superficie específica, $S_{\text{BET}}$

Para su medida, la IUPAC recomienda la utilización del método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (método BET) [15]. Basados en la adsorción física de gases a temperaturas próximas a la de condensación de los mismos, los autores propusieron un método de análisis e interpretación de resultados que se basa en ciertas premisas que condujeron mediante consideraciones cinéticas a la ecuación BET (2-5):

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P - P_o)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (2-5)$$

Donde: P es presión parcial del gas que se adsorbe,  $P_o$  es tensión de vapor del gas a la temperatura que se realiza la adsorción,  $V_m$  es volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa, C es constante dependiente del calor de condensación y adsorción del adsorbato y  $V_{\text{ads}}$  es volumen de gas adsorbido a la presión P.

Si manejamos los datos experimentales correspondientes a la zona en que se está formando la monocapa inicial, la representación de los datos experimentales de  $P/V_{\text{ads}}(P - P_o)$  frente a  $P/P_o$  será una línea recta según la ecuación (2-6). En esta recta, de la pendiente y la ordenada al origen se puede calcular C y  $V_m$ .

En la práctica, esta linealidad se presenta para un cierto intervalo de valores de  $P/P_o$ . Gregg y Sing [13] muestran distintas condiciones en que se cumple esta relación lineal para diversos sistemas. La representación de los datos experimentales indica, en cada caso, el intervalo de  $P/P_o$  adecuado para la aplicación de la ecuación (2-5).

Una vez conocido el volumen de la monocapa, la superficie específica viene dada por ecuación (2-6):

$$S_g = \frac{V_m \cdot N \cdot A_m}{M \cdot g} \quad (2-6)$$

Donde: N es el número de Avogadro, M es el volumen molar,  $V_m$  es volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa, g es el peso de la muestra de adsorbente empleado,  $A_m$  es la sección ocupada por la molécula adsorbida, que se puede calcular asimilando el estado adsorbido al estado líquido, para el caso del nitrógeno, a la temperatura de condensación (-196 °C ó 77K), se admite 0,162 nm<sup>2</sup> (IUPAC).

### I.2.2.3. Micro y mesoporosidad: distribución de tamaño de poros

Una vez superada la zona de adsorción mono-multicapa, el vapor puede condensar en los poros de la muestra, si es porosa, a presiones por debajo de la tensión de vapor en función del tamaño de poros involucrado.

Los datos experimentales de volumen adsorbido frente a la presión relativa permiten determinar la distribución de radios de poros del adsorbente.

El método se basa en la consideración de que los vapores condensan en los espacios reducidos por un efecto capilar siguiendo la ecuación de Kelvin (2-7):

$$\log \frac{P}{P_0} = -\frac{2\gamma V}{rRT} \cos\vartheta \quad (2-7)$$

Donde: P es la presión de vapor en equilibrio de un líquido contenido en un poro de radio r, r es radio de poro del adsorbente,  $P_0$  es la tensión de equilibrio del mismo líquido, pero dispuesto en una superficie plana,  $\gamma$  es la tensión superficial, V es el volumen molar,  $\vartheta$  es el ángulo de contacto entre el líquido y las paredes del poro, T es la temperatura de adsorción en grados Kelvin.

En el transcurso de una adsorción, tienen lugar los dos efectos simultáneos: la adsorción sobre la superficie libre o sobre capas ya adsorbidas, representado por la ecuación BET y la condensación en capilares o poros cuyo radio Kelvin satisfaga la ecuación de KELVIN, para el caso del nitrógeno a un determinado valor P/ $P_0$ .

Los valores de t, equivalentes al número de capas adsorbidas en una superficie libre de poros conforme aumenta la presión relativa del adsorbato, se

pueden obtener de distintas ecuaciones diseñadas al respecto. Una de ellas, derivada estadísticamente es la ecuación del empaquetamiento de las moléculas constituyentes de las mismas.

Harkins y Jura [17] propusieron la siguiente relación también de forma empírica, basados en métodos calorimétricos, y siempre trabajando con sólidos no porosos.

$$t = \left( \frac{13.99}{0.034 - \log(P/P_0)} \right)^{1/2} \quad (2-8)$$

La isoterma obtenida para cada muestra a analizar permite el cálculo del volumen de microporos y del área externa. La isoterma de adsorción de un sólido microporoso con respecto a la isoterma estándar obtenida de representar  $V$  (volumen adsorbido a un  $P/P_0$ ) frente a  $t$ , se encuentra desplazada a volúmenes mayores y presenta una desviación a valores bajos de  $t$ .

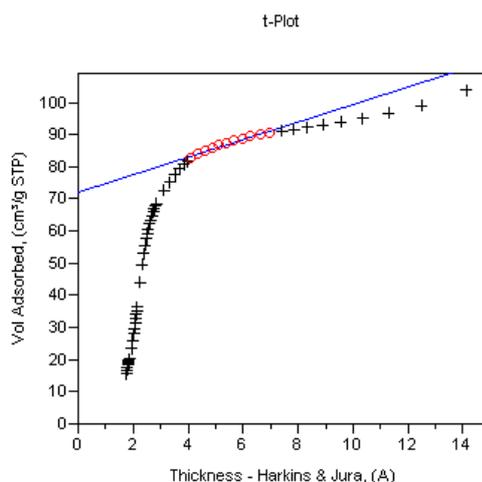


Figura I.2. Isotherma estándar obtenida de representar  $V$  (volumen adsorbido a un  $P/P_0$ ) frente a  $t$ , para uno de los soportes utilizados.

La pendiente del tramo recto es proporcional al área superficial (superficie externa). La contribución microporosa puede obtenerse por la intersección de esta recta con el eje de abscisa (volumen de microporos) como se muestra en la figura I.2.

➤ *Equipo utilizado*

Para el análisis de las muestras se ha utilizado un equipo volumétrico de adsorción-desorción de nitrógeno, marca Micromeritics ASAP-2010 con las siguientes características principales:

- Medidas de presión:

Rango: 0 a 950 mm Hg

Relación de presión ( $P/P_0$ ) mínima: 0,00007 mm de Hg

Resolución en nitrógeno: 0,052 mm Hg

Precisión del transductor:  $\pm 0,1\%$  en lectura a escala total

- Sistema de vacío:

Bombas rotatorias: 2 bombas Edwards independientes para desgasificación y análisis.

Vacío alcanzado:  $5 \times 10^{-4}$  mm Hg

- Sistema de desgasificación:

Rango de temperatura: desde ambiente hasta  $350^\circ\text{C}$  con mantas calefactoras en portamuestras de vidrio.

Selección: digital, con incrementos de  $1^\circ\text{C}$

Precisión:  $\pm 10^\circ\text{C}$

Gas de llenado: el mismo utilizado para medir la presión de saturación  $P_0$ , nitrógeno.

- Sistema de nitrógeno líquido:

Capacidad: Dewar de 1,9 l que mantiene su nivel para el análisis durante aproximadamente 60 h sin necesitar reposición.

La incorporación de datos, tanto de la muestra como las condiciones de análisis es controlada por un ordenador PC con el paquete informática de Micromeritics ASAP 2010, V2.0, bajo Windows 3. 1.

➤ **Condiciones de análisis**

Las muestras entre 0,3 y 0,8 g, se desgasificaron previamente a 140 °C durante aproximadamente 16 h, hasta llegar a completar este proceso, con una presión final del orden de  $1 \times 10^{-3}$  mm Hg.

El análisis fue realizado en portamuestras de vidrio, a temperatura de nitrógeno líquido, - 196 °C (77 K).

Se adoptó una tabla de presiones adecuada para la toma de datos haciendo un estudio previo, tanto para la adsorción como para la desorción. De los primeros datos, a presiones relativas inferiores a 0,2, se obtuvo la superficie específica, tomando como referencia la superficie transversal de la molécula de N<sub>2</sub> (0,162 m<sup>2</sup>) y aplicando la ecuación BET. El análisis de microporos se hizo utilizando el "método t" aplicándose los criterios dados por Harkins y Jura. Las gráficas de distribución de volumen de poro se obtuvieron a partir del método de la densidad funcional (DFT). Este método descrito por primera vez por Seaton et al [18] y recalculado posteriormente por Olivier [19] nos permite determinar la distribución de tamaño de poros a partir de isothermas experimentales. El método es aplicable a todo el rango de poros que son accesibles a la molécula de adsorbato. La aplicación de este método nos va a permitir determinar el volumen acumulado de poros en el rango de microporos y determinar la distribución de tamaño de poros en función del rango.

### **I.2.3. Acidez superficial**

Como señala Jacobs [20] una descripción de la acidez superficial de un sólido requiere la determinación de su naturaleza, fuerza ácida y número de sitios ácidos.

Un sólido ácido muestra tendencia a donar protones si tiene centros Brönsted, o a aceptar pares de electrones si tiene centros Lewis (ej. cationes incompletamente coordinados).

Se han realizado dos tipos de análisis de acidez:

- Por Espectrometría de IR por Transformada de Fourier con reflectancia difusa, se obtiene un análisis cualitativo (naturaleza de la acidez : Lewis o Brönsted) de los centros ácidos, así como un estudio de la fuerza ácida
- Por Quimisorción de NH<sub>3</sub> se obtiene un estudio cuantitativo de la acidez de una muestra.

El análisis por espectroscopía de IR-TF con reflectancia difusa se realizó también sobre los catalizadores metálicos soportados. La metodología seguida tanto para el análisis de soportes como catalizadores fue la misma, tal como se detalla a continuación. Por esto, no se repetirá en el apartado 1.4, correspondiente a los métodos empleados en la caracterización de los catalizadores metálicos soportados.

#### **I.2.3.1. Espectrometría IR-TF por reflectancia difusa**

Para el estudio cualitativo de la acidez de los distintos materiales hemos trabajado con un espectrómetro de infrarrojo por transformación de Fourier con reflectancia difusa y cámara catalítica, que consta de: espectrómetro IR-TF Perkin-Elmer Spectrum 2000, con intervalo de número de ondas entre 7000 y 370 cm<sup>-1</sup>, con resolución máxima de 0,3 cm<sup>-1</sup>; velocidad de barrido entre 0,05 y 5cm<sup>-1</sup>/s; cámara catalítica Spectra-Tech, con ventanas de BaF<sub>2</sub>, montada sobre sistema de reflectancia difusa, con posibilidad de purga y vacío. Asociado al sistema hay un controlador de temperaturas, pudiendo trabajar con temperaturas de hasta 900 °C; conectado todo ello a un ordenador donde se procesan los datos mediante un programa informático estándar.

Los estudios de la acidez de soportes y catalizadores se realizaron mediante la técnica de adsorción de piridina por pulsos. La piridina es una molécula sonda ampliamente utilizada en espectroscopía de IR para establecer, mediante su adsorción, el tipo de sitios ácidos existentes en la superficie de un sólido. Su basicidad permite cubrir una amplia gama de fuerzas ácidas.

Centros	Uniones	Bandas características en el espectro (cm <sup>-1</sup> )
Brönsted	Protonación para formar ión piridino PyH <sup>+</sup>	1550-1535
Lewis	Interacción del par de electrones del N con centros deficitarios de la red Py:L	1634-1600; 1595; 1575; 1490; 1455-1441
Fisisorbida	Enlace de hidrógeno con grupos OH deficitarios	1600-1580; 1447-1440

Tabla I.3. Asignación de bandas características del espectro IR de la piridina adsorbida en los centros ácidos.

A partir de su espectro de IR, en la zona de 1000-1700 cm<sup>-1</sup>, se pueden distinguir los iones piridinio, formados cuando la piridina interacciona con un protón (centro ácido Brönsted), o con un catión de la superficie (centro de Lewis), tabla I.3, la piridina adsorbida físicamente por fuerzas de Van der Waals y la unida por puentes de hidrógeno.

Las distintas muestras se evacuaron a 200°C, durante 1 hora, en corriente de N<sub>2</sub>; a continuación se inyectó piridina en el sistema 35 °C, registrándose en cada inyección los espectros de IR-TF hasta espectro constante (6µl de piridina). Seguidamente se procede a la desorción de piridina, registrándose los espectros a temperaturas crecientes (35, 100, 200, 300 y 400 °C), manteniéndose el calentamiento a cada temperatura por espacio de 1 h. Para cada espectro se realizó una lectura de 64 scan o barridos.

### I.2.3.2. Quimisorción de NH<sub>3</sub>

Para el estudio cuantitativo de la acidez se ha trabajado con un equipo de Quimisorción ASAP 2010C V.2.02 marca Micromeritics controlado por un software informático en sistema Windows.

El equipo consta de: un sistema de alimentación de diversos gases (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub>, He), un sistema de control de la presión, mediante un juego de dos transductores de presión: uno para presiones altas desde 1mm de Hg a presión atmosférica, y otro para presiones bajas con sensibilidad de 10<sup>-8</sup> mm de Hg. Paralelamente dispone de un sistema de obtención de alto vacío que se completa

con una bomba turbomolecular que es capaz en su conjunto de obtener vacíos de  $10^{-8}$  mmHg.

El equipo se completa con un horno controlado que es capaz de mantener el portamuestras entre 25 y 1000 °C con una precisión de 1 °C.

En este caso a cada temperatura T°C a la que se quiere evaluar los centros activos la muestra siempre nueva, y en cada análisis se evalúa los centros activos totales a cada temperatura.

Las condiciones de trabajo que se muestran a continuación se eligieron tratando de reproducir en lo posible las condiciones en que se encuentra el soporte del catalizador cuando se lleva a cabo la reacción de hidrogenación. Para ello fue sometido a una primera etapa de reducción en flujo de H<sub>2</sub> a 300°C durante un tiempo de 30 minutos, tal como se procede en la reducción previa e in situ del precursor del catalizador.

Si se supone que el amoníaco se comporta como un gas ideal, 1 mol de este gas a 1 atm de presión y 273.15 K ocupa 22.4 L. Un mol de cualquier sustancia posee el número de Avogadro ( $6.023 \cdot 10^{23}$ ) de moléculas de la misma sustancia. Aplicando estas relaciones, se puede observar el número de centros ácidos por gramos de muestra utilizando la ecuación (2-9):

$$N = V_{ads} \frac{6.023 \cdot 10^{23}}{2.24 \cdot 10^4} \quad (2-9)$$

Donde N es número de centros ácidos por gramo de muestra y  $V_{ads}$  es volumen de amoníaco quimisorbido (cm<sup>3</sup>/g STP)

➤ *Condiciones de trabajo*

- 1) Flujo de H<sub>2</sub> a 300 °C durante 30 minutos.
- 2) Evacuación a 200 °C durante 120 minutos.
- 3) Test de Fugas con gas inerte He a 200 °C.
- 4) Evacuación a 200 °C durante 20 minutos.
- 5) Adsorción con NH<sub>3</sub> a 200 °C.

## **CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES**

Gran parte de la caracterización fue realizada en trabajos anteriores y en la presente tesis se ha completado su caracterización, con especial atención a las propiedades de superficie. No obstante se ha creído conveniente recoger la caracterización completa de los materiales.

Mediante los métodos analíticos descritos anteriormente, se realiza una completa caracterización de los soportes, tanto estructural como texturalmente y de las propiedades superficiales. La caracterización de cada grupo de soportes se recoge por separado. Se empezará con la caracterización de los soportes de arcilla española BENT y los productos zeolíticos de ella obtenidos. Seguidamente, se describirán los soportes derivados de la arcilla Wy y finalmente, los materiales MCM-41 y características más notables de la sílice comercial.

## **II CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES DE BENTONITA Y BENTONITA MODIFICADA**

### **II.1. Análisis mineralógico y estructural**

#### **II.1.1. Análisis de Rayos X por Energía Dispersiva (ARXED)**

Las relaciones molares de los componentes expresados en forma de óxidos se muestran a continuación, en la tabla II.1, y son deducidas de la propia composición química de cada muestra.

En esta tabla se observa como la purificación del material (BENa) implica el aumento de la relación sílice/alúmina disminuyendo las relaciones de los óxidos de K y Ca, lo que nos indica la presencia de ambos elementos en los minerales considerados impurezas.

Muestra	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>BENT</b>	4.5	0.6	0.07	0.2	1.1	0.14
<b>BENa</b>	5.6	0.5	0.04	0.1	1.3	0.12
<b>BENPIL</b>	3.5	0.1	0.05	0.01	1.1	0.18
<b>ZEXAM</b>	2.9	1.8	0.04	0.3	1.2	0.14
<b>ZEXAD</b>	3.0	1.7	0.05	0.3	0.9	0.13
<b>ZEPAM</b>	3.1	1.5	0.01	0.1	1.2	0.10
<b>ZEPAD</b>	2.9	1.5	0.01	0.2	0.8	0.07

Tabla II.1. Relaciones molares de los óxidos de los elementos analizados por ARXED frente a la alúmina [3].

En el caso de BENPIL (BENa con pilares de Al) existe una reducción en la relación sílice/alúmina por la presencia del Al en el pilar, así como una disminución de las relaciones de los óxidos de elementos que actúan como iones de intercambio en el material de partida. Finalmente, en los soportes zeolíticos se muestra una disminución del contenido en sílice frente a la alúmina y a su vez, un incremento en la relación con el óxido de sodio debido al ataque alcalino con NaOH.

### II.1.2. Difracción de Rayos X (DRX)

Del difractograma correspondiente de la bentonita de partida BENT se deduce la composición mineralógica de la misma y se recoge en la tabla II.2.

Mineral	BENT (%)
Montmorillonita	82
Feldspatos	11
Mica	5
Cuarzo	2
Caolinita	trazas
Calcita	trazas
Dolomita	trazas

Tabla II.2. Composición mineralógica de la muestra BENT(% en peso)[3].

Se trata por tanto de una muestra bastante pura de montmorillonita. La presencia de mica y feldespatos explicaría la existencia de Mg, Ca y K no intercambiables en el material de partida, cuya eliminación tras la obtención de la fracción menor de 2 $\mu$ m ya se dedujo con los análisis de ARXED. También se comprobó mediante esta técnica el valor del espaciado basal, es decir, la suma del espacio interlaminar y el espesor de una lámina, resultando que la muestra homoionizada apenas modifica su espaciado basal respecto del material de partida, y que el material apilarado como es lógico, presenta un mayor espaciado basal, pasando de ~ 14 Å (BENa) a 18 Å (BENPIL).

A partir de los difractogramas de RX de las distintas muestras se calcula el espaciado basal obtenido (tabla II.3).

MUESTRA	d(Å)
BENa	14.3
BENPIL	18.0

Tabla II.3. Espaciado basal de la muestra de partida y de la apilarada.

### II.1.3. Espectroscopía IR-TF: grupos superficiales

La caracterización de los grupos superficiales se realizó mediante espectroscopia IR sobre pastillas de KBr con 0.5% de soporte.

En la figura II.1 se comparan los espectros obtenidos para los soportes de la arcilla homoiónica y apilarada con el material de partida, mientras que en la siguiente se comparan los soportes de naturaleza zeolítica (figura II.2).

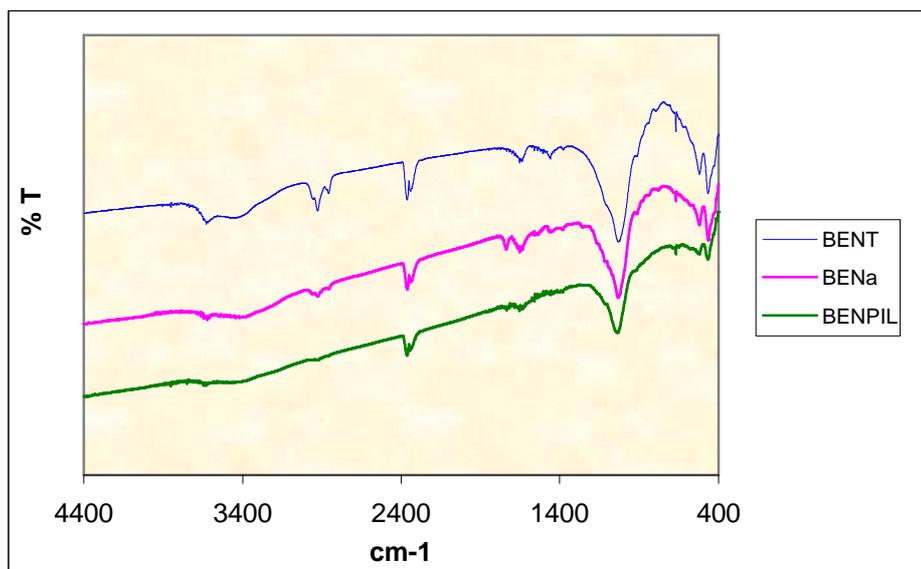


Figura II.1. Espectros de IR del material de partida, homoionizado y apilarado.

En el espectro de la muestra BENT vemos una banda a 3610-3630 cm<sup>-1</sup> con el máximo a 3620 cm<sup>-1</sup>, atribuida a las vibraciones de tensión de los OH octaédricos que se solapan con las vibraciones de los enlaces, por puente de hidrógeno, entre el agua interlaminar y los oxígenos superficiales, con ligeros desplazamientos según las sustituciones isomorfitas.

A 3400 cm<sup>-1</sup> se observa una banda ancha que se corresponde con las vibraciones de tensión de los hidroxilos asociados por puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua interlaminar, cuya banda fuerte de deformación se localiza cerca de 1630 cm<sup>-1</sup> [21].

Entre 1000 y 1100 cm<sup>-1</sup> se encuentra la banda más intensa del espectro, correspondiente a la vibración de tensión de los enlaces Si-O de la capa tetraédrica, manifestado por una banda en 1028 cm<sup>-1</sup>, y un hombro hacia 1096 cm<sup>-1</sup>, localizándose su banda de deformación correspondiente hacia 514 cm<sup>-1</sup>.

En esta misma región distinguimos un hombro hacia 1154 cm<sup>-1</sup>, que se atribuye a la vibración de tensión del enlace Al-O de la capa octaédrica.

El espectro se hace complejo a partir de 1000 cm<sup>-1</sup> debido al solapamiento de las bandas de absorción de deformación de los OH de las capas octaédricas y tetraédricas. Farmer [22] asigna la banda en torno a 906 cm<sup>-1</sup> a la absorción de los OH estructurales de la capa octaédrica Al-OH-Al, que se desplaza a 870 cm<sup>-1</sup>

cuando hay sustitución del  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  (Fe-OH-Al) y hacia  $840\text{ cm}^{-1}$  si el  $\text{Al}^{3+}$  es sustituido por  $\text{Mg}^{2+}$  (Mg-OH-Al). Todas ellas se recogen en el espectro como bandas de pequeño desarrollo u hombros.

En la muestra BENT la presencia de los enlaces Si-O-Si, asociada a la sílice amorfa, queda patente en la banda localizada hacia  $464\text{ cm}^{-1}$ .

El espectro de BENa apenas se modifica respecto a la muestra BENT, confirmando el alto contenido en montmorillonita en el material de partida. En la muestra de partida, las bandas asociadas a impurezas como cuarzo (doblete  $780, 790\text{ cm}^{-1}$ ) y feldespatos, cuya presencia fue determinada en los difractogramas de RX, no aparecen con claridad, enmascaradas por las vibraciones de los distintos enlaces de la montmorillonita, más abundante.

Los espectros de IR indican pues, que BENT se trata de un material bastante puro, con las bandas propias de la montmorillonita a  $3620, 1028, 906\text{ cm}^{-1}$  y sustituciones en la capa octaédrica del aluminio por iones magnesio y hierro.

Por su parte, como se manifiesta en la figura II.1, el espectro de la arcilla apilarada muestra gran semejanza con la bentonita purificada a partir de la cual se obtuvo, aunque la formación del pilar genera una pérdida en la definición de las bandas características, tanto de la capa tetraédrica como en la octaédrica, debido al calcinado de la muestra, necesario para el anclaje del pilar, que conlleva una pérdida de agua y de hidroxilos superficiales. También se suavizan las bandas de la montmorillonita, situadas a  $3620\text{ cm}^{-1}$  (Al-O-Al),  $1028\text{ cm}^{-1}$  (Si-O),  $906\text{ cm}^{-1}$  o a  $514\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la deformación del enlace Si-O-Si.

En los espectros de las zeolitas, figura II.2, la superposición de bandas debido a las variaciones en el contenido de Al, las sustituciones isomórficas en la estructura cristalina y los cationes de cambio presentes en sus canales, dificultan la interpretación de los mismos y ocasionan desplazamientos en las bandas asignadas a las vibraciones de los distintos enlaces propios de cada uno de los materiales.

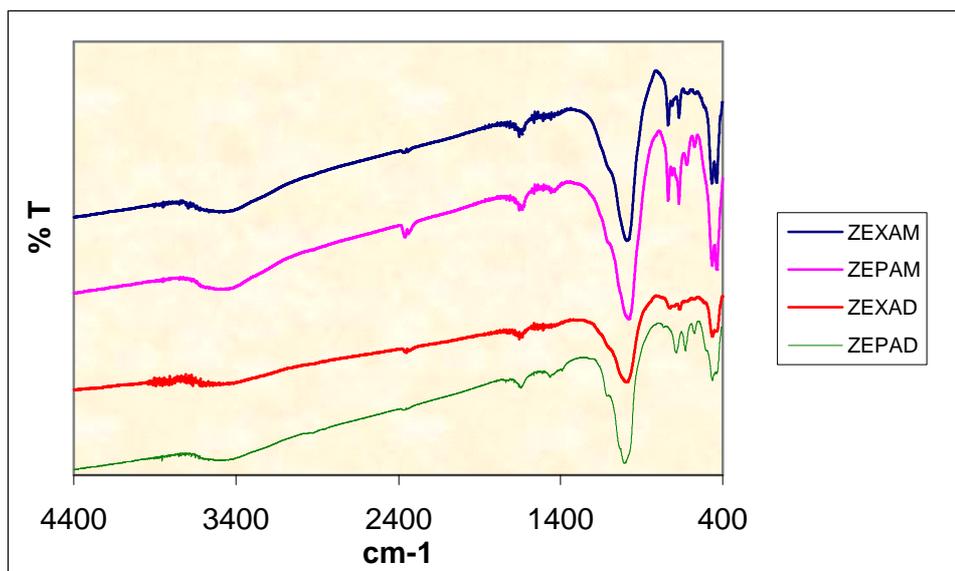


Figura II.2. Espectros de IR de los materiales zeolíticos [3].

Se evidencia la alteración de la estructura de la bentonita de partida, constatándose por la desaparición de la banda de 3620 cm<sup>-1</sup> asociada a las vibraciones de los hidroxilos octaédricos, formándose una banda ancha con un máximo en torno a 3400 cm<sup>-1</sup> correspondiente a los hidroxilos (unidos por puente de hidrógeno) de las moléculas de agua asociadas a los cationes de cambio.

Además, se produce el ensanchamiento y desplazamiento de las bandas características de los enlaces Si-O, que en BENT ocupaban las posiciones de 1028 y 1096 cm<sup>-1</sup>, con su banda de absorción correspondiente en 514 cm<sup>-1</sup>. El ataque a la capa octaédrica se hace evidente en la desaparición de los picos atribuidos al enlace Al-OH (900-936 cm<sup>-1</sup>) y la de los hombros entre 800 y 900 cm<sup>-1</sup>, relacionados con las sustituciones isomórficas en esa capa.

En todas las muestras existe una banda claramente definida a número de onda aproximado de 780 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la vibración simétrica de los tetraedros externos formados por SiO<sub>4</sub>.

Por último, se encuentra una banda a 450 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a la vibración de deformación del tetraedro interno.

Por todo ello se puede decir que los espectros de IR corroboran los datos deducidos de los difractogramas de RX.

#### **II.1.4. Análisis Térmicos (AT)**

Mediante los análisis térmicos realizados se observa la estabilidad térmica de los materiales.

Las curvas ATG/DTG permiten valorar las pérdidas de peso de las muestras en el rango de temperaturas desde 25 a 800 °C correspondientes a pérdidas de diferentes tipos de moléculas de agua o pérdidas de OH en su caso.

De estos ensayos se destaca que la muestra BENA presenta curvas de ATG y DTG que se ajustan a las típicas de la montmorillonita encontradas en la bibliografía [23,24].

En cuanto a las zeolitas, se comprobó que el producto ZEPAM era el más estable térmicamente resultando estable incluso a la máxima temperatura ensayada que fue de 800°C. En todo caso, se comprobó que todas las muestras utilizadas como soportes son térmicamente estables a temperaturas superiores a las de su utilización, que en este caso es de 500°C.

#### **II.1.5. Análisis morfológico**

##### **II.1.5.1. Análisis morfológico: MEB – BENT**

Las micrografías correspondientes a las muestras: BENT (bentonita de partida) se recogen en la figura II.3. En ella se evidencia la estructura laminar de la bentonita de partida.

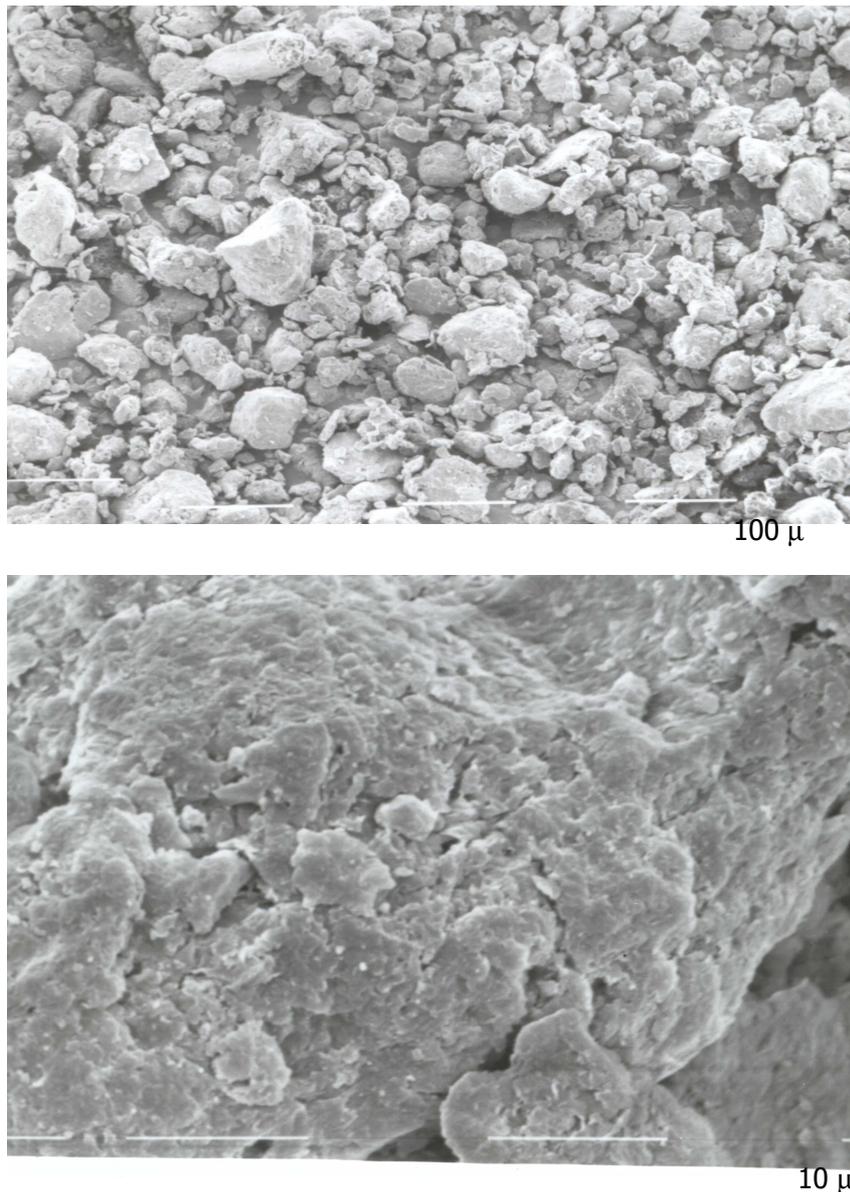


Figura II.3. MEB de las muestras BENT (bentonita natural) [3,7].

#### II.1.5.2. Análisis morfológico: MEB – BENPIL

La micrografía electrónica de barrido de la muestra apilarada (BENPIL) recogida en la figura II.4 pone de manifiesto la separación de las láminas que constituyen el material de partida, indicando la intercalación del pilar.

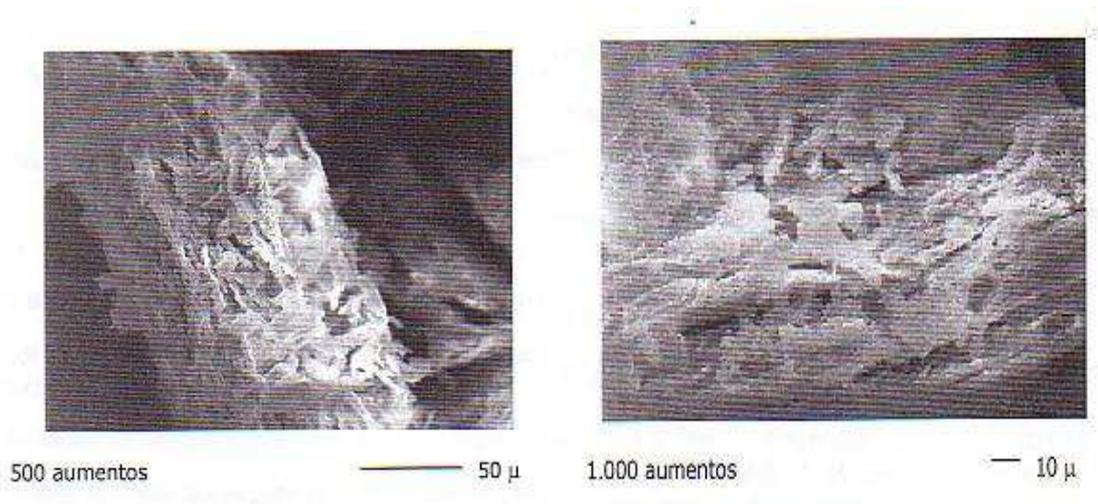
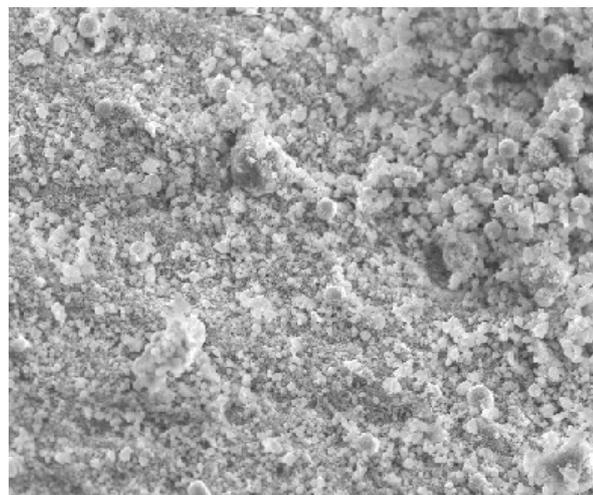


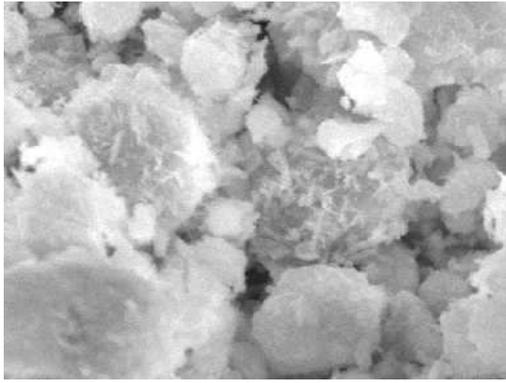
Figura II.4. MEB de la muestra BENPIL (bentonita con pilares de Aluminio), a diferentes aumentos [3].

### II.1.5.3. Análisis morfológico: MEB – zeolitas

Las micrográficas electrónicas de barrido ponen de manifiesto la transformación del material laminar propio de las bentonitas en unas estructuras esféricas propias de los materiales obtenidos mediante los tratamientos alcalinos coexistiendo con estructuras en forma de fibras que implican presencia de distintas fases cristalinas (figuras II.5 y II.6).



50 μ



\_\_\_\_\_ 5  $\mu$



\_\_\_\_\_ 1  $\mu$

Figura II.5. MEB de las muestras ZEPAM a diferentes aumentos.



500 aumentos \_\_\_\_\_ 50  $\mu$



10.000 aumentos \_\_\_\_\_ 1  $\mu$

Figura II.6. MEB de las muestras ZEXAM [7].

## II.2. Análisis textural

### II.2.1. Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>; S<sub>BET</sub>

A partir de las isotermas de adsorción-desorción del N<sub>2</sub> a 77 K se valoró la superficie específica de las distintas muestras [3]. Los valores del análisis con nitrógeno nos informan de la superficie externa del material, dado que sólo las sustancias polares son capaces de penetrar entre las láminas separándolas, y de este modo hinchar el material. El volumen microporoso es prácticamente nulo en ambas muestras (BENT y BENa).

En la tabla II.4 se aprecian las diferencias en la superficie específica respecto del material de partida de cada uno de los soportes.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
BENT	64
BENa	87
BENPIL	247
ZEXAM	90
ZEXAD	97
ZEPAM	70
ZEPAD	63

Tabla II.4. Superficie específica de los soportes [3].

En el caso de la muestra BENa, el aumento de la superficie es debido a la eliminación de las impurezas de la muestra inicial, como era de esperar.

También es notable el valor de la S<sub>BET</sub> en la arcilla apilarada, que es unas tres veces mayor que en la muestra homoiónica, confirmando la intercalación del pilar.

En el caso de los soportes zeolíticos, la penetración de especies químicas en las cavidades internas de la red está limitada por el tamaño de los canales que integran la estructura del cristal, por lo cual únicamente se valora la superficie externa de los materiales. Se comprueba que no hay variación significativa de la superficie S<sub>BET</sub> obtenida (64m<sup>2</sup>/g), en los materiales tratados en autoclave ZEP

respecto de la muestra inicial, mientras que en las muestras tratadas a reflujo ZEX el aumento es algo mayor, especialmente para la muestra tratada en agua destilada (ZEXAD).

### **II.3. Análisis de acidez**

#### **II.3.1. Espectrometría IR-TF en la adsorción-desorción de piridina**

Este método nos indica semi-cuantitativamente el tipo de centros ácidos que presenta cada uno de los soportes analizados. La acidez/basicidad de las superficies catalíticas es fundamental para poder explicar en ocasiones las reacciones en las que intervienen. La falta de homogeneidad en las estructuras cristalinas da lugar a los dos tipos de centros, en distinta proporción y fortaleza.

Los centros Lewis se asocian a centros insaturados que pueden aceptar un par de electrones, por lo que los cationes de cambio pueden actuar como este tipo de centros, también lo es el Al deshidratado, tanto en la coordinación tetraédrica como en la octaédrica, por encontrarse en los bordes de la red. Los centros Brönsted se localizan en los sólidos, por ejemplo, en posiciones donde un catión trivalente está coordinado tetraédricamente con un oxígeno, generándose una carga negativa, la carga asociada al catión trivalente se identifica como un centro Brönsted o protónico, ya que polariza las moléculas de agua coordinada produciendo protones ácidos. El número de centros protónicos aumenta cuando en las regiones interlaminares hay cationes de alta densidad de carga, es decir, con carga alta y radio pequeño como el  $\text{Al}^{3+}$ .

Según Parry [25], las bandas que se encuentran en torno de los  $1550\text{ cm}^{-1}$  corresponden a centros ácidos de tipo Brönsted, hacia  $1450\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda de los centros de tipo Lewis y alrededor de los  $1490\text{ cm}^{-1}$  aparecen los dos tipos de centros Brönsted y Lewis. Estos valores corresponden a las bandas más típicas que permiten la identificación de los centros ácidos, no obstante existen otras bandas más débiles que también nos indican la acidez de uno u otro tipo.

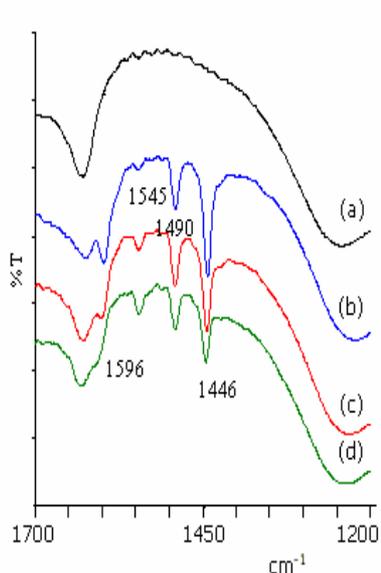


Figura II.7. Espectro IR de adsorción de piridina sobre BENA. (a) a 200°C sin piridina. (b-c-d) tras la adsorción a 35, 100 y 200°C.

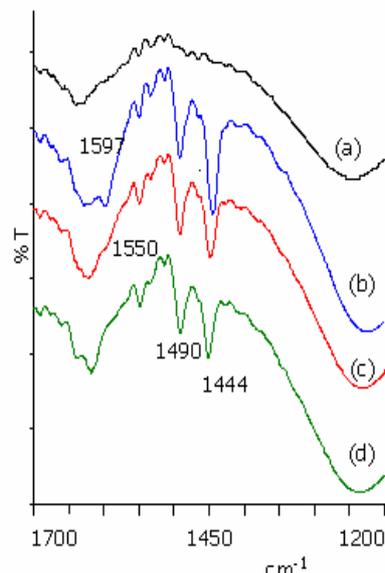


Figura II.8. Espectro IR de adsorción de piridina sobre BENPIL. (a) a 200°C sin piridina. (b-c-d) tras la adsorción a 35, 100 y 200°C.

Estudiando la acidez de los soportes (figuras II.7 y II.8) se observa cómo, tras saturar la muestra con piridina a temperatura ambiente, aparecen claramente en los productos laminares BENA y BENPIL las bandas atribuidas a centros Lewis, las de tipo Brönsted y la banda de  $1490\text{ cm}^{-1}$  que es asignada a centros de ambos tipos [3].

Para la muestra BENA se destaca la disminución de la intensidad de los centros Lewis con la temperatura de desorción, de forma inversa a los centros Brönsted, que aumentan su intensidad con la temperatura.

En la muestra BENPIL se aprecian claramente los centros Lewis, incluso a las temperaturas más altas, lo cual nos indica la fortaleza de los mismos. Alrededor de los  $1595\text{ cm}^{-1}$  se encuentra otra banda más débil debida también a los centros Lewis. También se observan los centros Brönsted a  $1550\text{ cm}^{-1}$ . En cuanto a los materiales de naturaleza zeolítica, hay una mayor dificultad de interpretación de los espectros, ya que las bandas características de la absorción en la región entre  $1700\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  se solapan con bandas propias de los materiales. Se puede constatar la escasa diferencia de acidez entre las muestras en las figuras II.9 y II.10 (ZEPAM, ZEXAM).

En el caso del material zeolítico ZEPAM (figura II.9), a temperaturas bajas se aprecian bandas bien perfiladas asignadas a centros Lewis y Brönsted ( $1435$ ,  $1592$  y  $1640$   $\text{cm}^{-1}$ ), cuya intensidad desciende según aumenta la temperatura. Al aumentar la temperatura de tratamiento, entre  $200$  y  $300^\circ\text{C}$ , apenas se detecta el ión piridinio y el incremento de los centros Lewis es patente. En su homóloga, ZEPAD, el incremento de centros Lewis con la temperatura es mayor, y la presencia de centros Brönsted es más limitada.

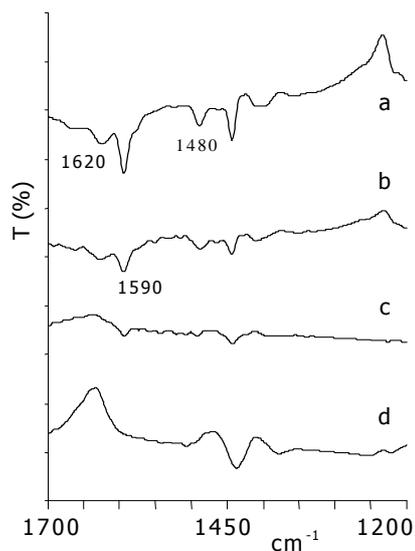


Figura II.9. Espectro de adsorción de piridina de la muestra ZEPAM a 35, 100, 200 y  $300^\circ\text{C}$  (a-b-c-d respectivamente)

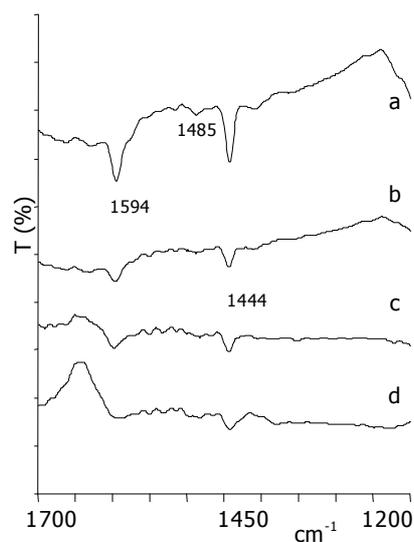


Figura II.10. Espectro de adsorción de piridina de la muestra ZEXAM a 35, 100, 200 y  $300^\circ\text{C}$  (a-b-c-d respectivamente)

En la muestra ZEXAM (figura II.10), se aprecia aparentemente gran estabilidad en los centros Lewis, ya que a pesar de que la banda de máxima absorción de estos centros experimente un decrecimiento con la temperatura, su presencia se distingue en todas las temperaturas ensayadas. Mientras que los centros Brönsted como en la muestra ZEPAM, dejan de detectarse superados los  $200^\circ\text{C}$ . Por su parte, la muestra ZEXAD, es bastante similar a la ZEPAD, con una alteración de la estructura a  $300^\circ\text{C}$  [7].

De todo esto se resume que la intensidad de las bandas de los distintos centros ácidos, es muy diferente para cada muestra y temperatura de tratamiento. La acidez más alta la presenta la arcilla apilarada BENPIL, caracterizada por la fortaleza de los centros tipo Lewis. Respecto a los productos zeolíticos, su acidez es

en general menor, aunque depende de cada material. Dada la escasa acidez de los productos zeolíticos no se ha considerado pertinente realizar medidas cuantitativas de quimisorción de  $\text{NH}_3$ .

### *En Resumen*

El tratamiento alcalino de una bentonita, conduce a la formación de nuevas estructuras cristalinas, cuya composición depende de las condiciones de síntesis.

Las condiciones de mayor presión y temperatura en el ataque básico llevado a cabo en autoclave, favorecen la transformación más intensa del material de partida y una mayor cristalinidad de los productos que en el tratamiento a reflujo, de condiciones más suaves.

El medio de agua de mar en el que fue realizado el tratamiento de síntesis contribuye a favorecer la transformación del material de partida, por el control que los aniones ejercen en la formación de los cristales, interviniendo como agentes estructurantes de la nueva red generada, contribuyendo a la estabilidad de los materiales resultantes y aportando elementos necesarios para la formación de los mismos [7].

### III CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES WYOMING Y DE WYOMING MODIFICADO CON PILARES

#### III.1. Análisis mineralógico y estructural

##### III.1.1. Difracción de Rayos X (DRX)

A partir de los difractogramas de RX realizados, se identificaron los distintos minerales presentes en la arcilla original. En la tabla III.1 se recoge el porcentaje de cada mineral presente en la arcilla Wy natural .

Mineral	Wy (%)
Montmorillonita	86.8
Cuarzo	9.3
Feldespatos	3.9
Carbonatos	Trazas

Tabla III.1. Composición mineralógica de la muestra Wy.

Según esta tabla podemos ver que la arcilla Wy posee un alto porcentaje de montmorillonita. Respecto de la española BENT su porcentaje es un poco mayor, y mayor también el porcentaje de cuarzo, pero un poco inferior el de feldespatos.

Mediante la misma técnica se calcularon los valores del espacio interlaminar y del espaciado basal de los distintos soportes empleados para este estudio, representados en la tabla III.2.

Soportes	Espacio Inter-laminar (Å)	Espaciado basal (Å)
Wy	3.3	13.4
Wy Al	9.2	18.2
Wy La/Al (1/25)	11.6	25.2
Wy Ce/Al (1/25)	13.7	23.9

Tabla III.2. Valores de espacio interlaminar y espaciado basal de los soportes.

Se confirma que en las muestras apilaradas aumenta el espaciado basal, siendo éste mayor en la muestra de pilares mixtos de aluminio y cerio que en la de pilares simples de aluminio.

### III.1.2. Espectroscopía IR-TF: grupos superficiales

En la figura III.1 se comparan los espectros obtenidos para los distintos soportes. (Wy, WyAl, WyAl/La (1/25), Wy Al/Ce(1/25)).

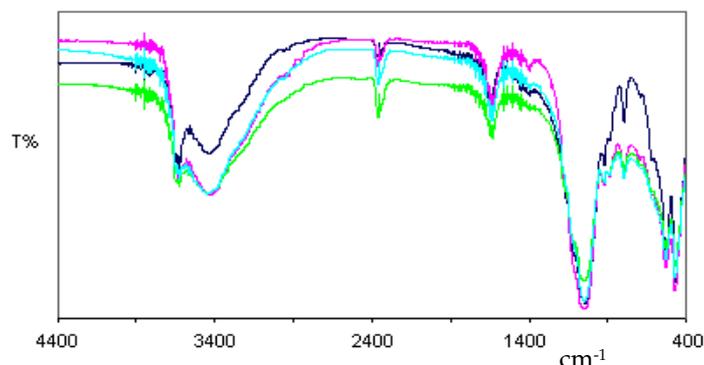


Figura III.1. Espectro de IR de los soportes — Wy — Wy Al — Wy La/Al (1/25) — Wy Ce/Al (1/25).

En la figura III.1 se puede observar que las bandas que aparecen, aunque con ligeros desplazamientos y variaciones en la anchura debido a las sustituciones isomórficas, se asemejan a las dadas para la montmorillonita en la literatura [22,26].

Se observa una gran semejanza entre los cuatro espectros de esta muestra y los espectros de BENT, figura II.1 y II.2, excepto en las zonas de 3600 y los 900 $\text{cm}^{-1}$  en las que el espectro de IR de la muestra Wy presenta mayor intensidad en sus bandas.

### III.1.3. Análisis Térmico (AT)

Se ha comprobado que para temperaturas superiores a 400°C el material no sufre cambio alguno en su estructura, por lo tanto, hemos tomado esa temperatura como idónea en el proceso de calcinación.

## III.2. Análisis textural

### III.2.1. Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>; S<sub>BET</sub>

Mediante las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se obtiene información de las variaciones de la porosidad en los distintos soportes.

En la tabla III.3 se recogen los parámetros texturales obtenidos a partir de los datos de la isoterma de adsorción de nitrógeno para los soportes anteriormente citados. Considerando que S<sub>BET</sub> es la superficie específica en m<sup>2</sup>/g.

Así mismo, se realizó el estudio de la textura de los distintos materiales de partida (tanto de los naturales como de los apilarados), mediante isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, dando información de las variaciones de la porosidad producidas en los distintos soportes debido al proceso de apilamiento (tabla III.3).

Soportes	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>μ</sub> poros (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>total</sub> poros (cm <sup>3</sup> /g)
Wy	33	0.003	0.042
Wy Al	255	0.080	0.173
Wy La/Al (1/25)	377	0.147	0.223
Wy Ce/Al (1/25)	335	0.154	0.218
Wy La/Al (1/5)	383	0.207	0.293
Wy Ce/Al (1/5)	327	0.164	0.238

Tabla III.3. Parámetros texturales de los soportes.

Según estos datos, en los materiales apilados se produce un gran aumento de la superficie específica respecto a la arcilla natural Wy.

### III.3. Análisis de acidez

#### III.3.1. Espectrometría IR-TF en la adsorción-desorción de piridina

Por medio del método de adsorción-desorción de piridina, descrito en el apartado correspondiente a la descripción de las técnicas analíticas, se determina semi-cuantitativamente el tipo de centros ácidos que presenta cada uno de los soportes analizados.

La figura III.2 representa los espectros de desorción de piridina a 200°C para las muestras de arcillas WyAl y WyCe/Al (1/25). Del análisis de las figuras se advierte mayor intensidad y anchura de bandas típicas en la muestra b), tanto de centros ácidos Brønsted como Lewis y comprobadas con el cálculo del área de las bandas.

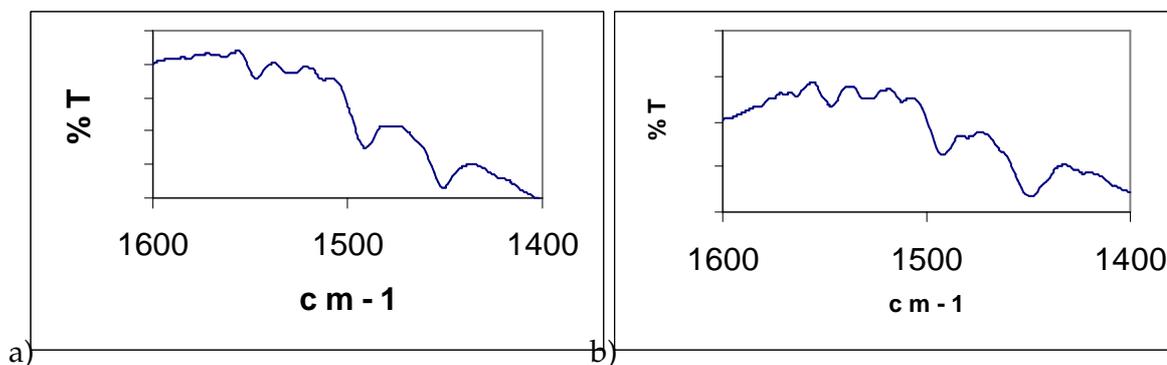


Figura III.2. Espectro de IR de adsorción/desorción de piridina a 200°C para el soporte a) Wy Al y b) Wy Ce/Al (1/25).

En la tabla III.4 se recogen los valores de las áreas de las bandas características de los centros ácidos de Brønsted y de Lewis, pudiéndose comprobar que los mayores valores se tienen en el soporte apilado con pilares mixtos de Ce/Al.

WyAl		Wy Ce/Al (1/25)		Centros ácidos
cm <sup>-1</sup>	Área	cm <sup>-1</sup>	Área	
1555-1538	2.84	1555-1539	4.12	Brönsted
1505-1482	6.67	1505-1484	8.38	Brönsted y Lewis
1474-1435	8.54	1473-1432	17.72	Lewis

Tabla III.4. Valores de las áreas de las bandas del espectro de IR a 200°C características de los centros ácidos.

En resumen de todo lo expuesto, se puede ordenar la acidez de las muestras apilaradas procedente de Wy, es decir de los soportes, de la siguiente forma: Wy << WyAl < Wy Ce/Al (1/25).

### III.3.2. Quimisorción de NH<sub>3</sub>

Siguiendo el protocolo de análisis descrito en el apartado I.2.3.2 del capítulo 2, se han obtenido las isotermas de adsorción de amoniaco.

Soporte	Volumen de NH <sub>3</sub> Adsorbido (cc/g)	Nº de centros ácidos por gr	Nº de centros ácidos por m <sup>2</sup>
Wy	0.44	1.18 E19	3.58 E17
Wy Al	2.97	7.98 E19	3.12 E17
Wy La/Al (1/25)	4.30	1.16 E20	3.69 E17
Wy Ce/Al (1/25)	8.39	2.10 E20	7.40 E17

Tabla III.5. Acidez de amoniaco para las muestras Wy.

Los valores de acidez calculados utilizando ecuación (2-9), para los soportes están reflejados en la tabla III.5 en la cual se observa que el número de centros ácidos de las muestras apilaradas aumenta con respecto al material de partida y que de éstos, la arcilla apilarada con pilares mixtos presenta una acidez veinte veces mayor que la arcilla Wy y bastante mayor que la WyAl.

*En resumen*

Mediante DRX se observa que la interacción de oligómeros en la muestra de partida produce un aumento del espaciado basal de la misma, siendo éste algo superior cuando se utilizan pilares mixtos de Ce/Al que para los pilares mixtos La/Al.

A partir de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> se deduce que los productos apilarados poseen valores de superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ) y volumen microporoso muy elevados, superando en más de diez veces al material de partida. Estos parámetros texturales han resultado superiores para la muestra con pilares de La/Al [27].

Cuando el agente apilarante es un polioxicación mixto La/Al, Ce/Al, tras ser sometidas a un tratamiento térmico presentan una mayor estabilidad térmica que sus correspondientes muestras apilaradas sólo con Aluminio.

Comparando los datos de los soportes apilarados (BENT, Wy) se llega a la conclusión que la montmorillonita Wy permite que haya un mejor apilamiento que la bentonita española BENT. La montmorillonita Wy posee inicialmente una superficie específica mucho menor que BENT, pero posteriormente debido al apilamiento, sufre un gran aumento de la superficie teniendo valores superiores cuando se incrementa la temperatura en los tratamientos térmicos.

## IV CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES MCM-41

### IV.1. Análisis mineralógico y estructural

#### IV.1.1. Difracción de Rayos X (DRX)

A partir de los difractogramas de RX de las muestras sintetizadas se analizarán sus parámetros estructurales, ya que éstos reflejarán los picos más característicos de este tipo de materiales y, a partir de ellos, se podrá determinar el grado de cristalinidad de la muestra sintetizada y calcular los parámetros de la red cristalina obtenida. El difractograma característico de estos materiales calcinados presenta cuatro picos a ángulos muy pequeños, o lo que es lo mismo, las cuatro líneas de reflexión bien definidas, lo que puede ser indicativo de una red hexagonal y corresponder a la estructura de poro ordenada hexagonalmente MCM-41.

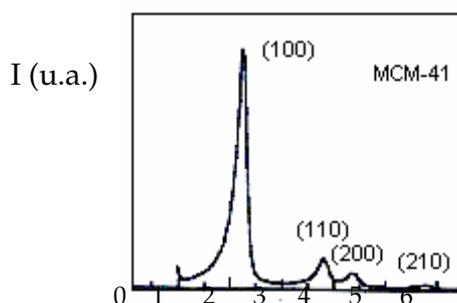


Figura IV.1. Difractograma de RX teórico de los MCM-41.

De los cuatro picos, el primero y más prominente corresponde al plano  $hkl = 100$  y los siguientes, que serán más débiles, corresponden a  $hkl = 110, 200$  y  $210$ . Será a partir del primer pico con el que se calculen los parámetros estructurales  $[d(100)$  y  $a]$  objeto del apartado que nos ocupa, aplicando para ello la Ley de Bragg, ecuación (2-1).

Despejando de la ecuación se obtiene que:

$$d = \lambda / 2 \operatorname{sen} \theta \quad (\text{donde } \lambda = 1.5418 \text{ \AA}) \quad (2-10)$$

Una vez conocido el valor de "d" (primer parámetro estructural) se puede calcular "a" (segundo parámetro estructural o parámetro de red):

$$a = d \cdot (2 / 3 \cdot 0.5) \quad (2-11)$$

Donde "a" es la distancia entre los centros de los poros más próximos, suponiendo que la geometría de los poros es hexagonal.

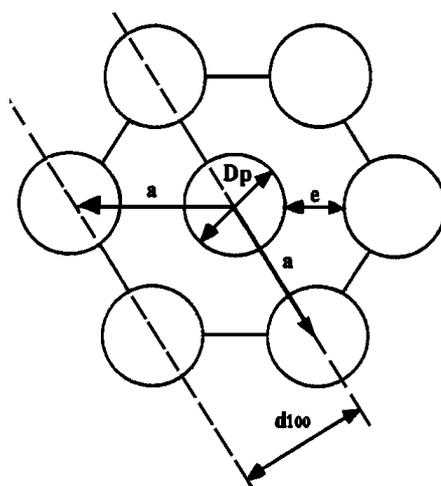


Figura IV.2. Parámetros estructurales de los MCM-41.

Como se señaló anteriormente, del análisis del difractograma se obtienen los parámetros de la red cristalina así como su grado de cristalinidad, basándose en :

- Cuanto más desplazado hacia la derecha se encuentre el primer pico mayor será  $\theta$ , lo que supone un menor valor de "d" (lo que se deduce de la expresión (2-10)) y por tanto un menor valor de "a" (lo que se deduce de la expresión (2-11)). Es decir, a menores ángulos les corresponde mayores distancias interplanarias [d(100)].
- Las muestras con un primer pico estrecho significa que presentan un rango reducido de la distribución del tamaño de poros, es decir, gran uniformidad en el tamaño de poros.

- Cuanto mejor definidas estén las cuatro líneas de reflexión más cristalina será la estructura del material, y al revés, cuanto peor se distingan los cuatro picos más amorfa será dicha estructura.

En estudios previos se realizó, mediante la técnica de difracción de RX, el estudio de las muestras MCM-41 (1) y MCM-41 (2), calculando los valores del espacio interplanar y del parámetro de red de los mismos.

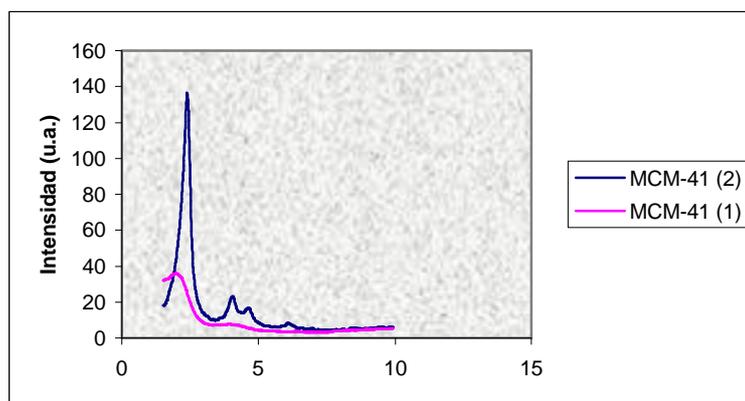


Figura IV.3. Diffractograma de RX de los soportes MCM-41 (1) y MCM-41(2).

En la figura IV.3 se puede observar que la muestra denominada MCM-41 (2), presenta las líneas de reflexión características de este tipo de materiales bien definidas, en cambio en la muestra MCM-41 (1) se puede apreciar el primer pico aunque no de forma completa, lo que nos da a entender que el soporte MCM-41 (2) tiene una estructura cristalina más homogénea que el soporte MCM-41 (1).

Muestra	d (nm)	a (nm)
MCM-41 (1)	4.33	6.54
MCM-41 (2)	3.84	4.43

Tabla IV.1. Espacio interplanar y parámetro de red de las muestras MCM-41.

Sustituyendo los valores correspondientes se puede obtener el espacio interplanar y con este se puede calcular el parámetro  $a$  (tabla IV.1), que es la distancia entre los centros de dos poros vecinos suponiendo que la geometría de los poros es hexagonal.

#### IV.1.2. Espectroscopía IR-TF: grupos superficiales

La caracterización de los grupos superficiales se realizó mediante espectroscopia IR sobre pastillas de KBr con 1% de soporte.

En la figura IV.4 se comparan los espectros obtenidos para los distintos soportes (Sílice, MCM-41 (1) y MCM-41 (2)).

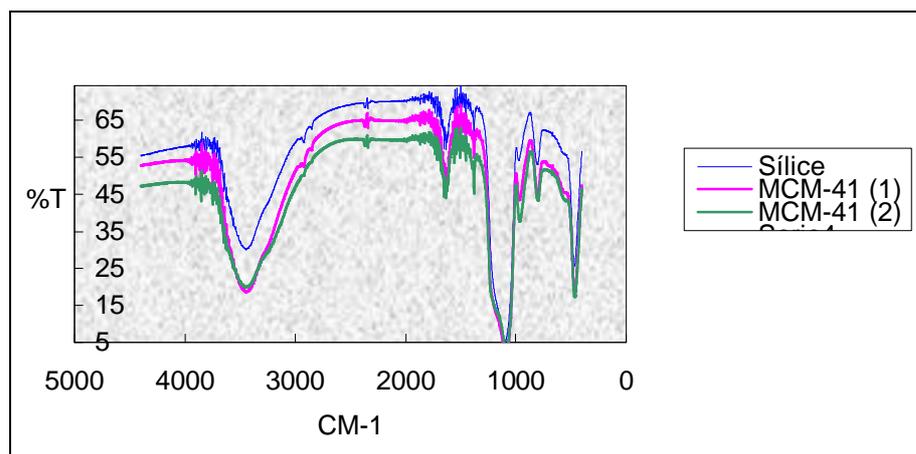


Figura IV.4. Espectros de IR de los soportes utilizados.

Del examen de los espectros de IR se deduce que tanto el MCM-41 (1) como el MCM-41 (2), poseen las bandas típicas de los constituyentes de la sílice de partida, siendo de mayor intensidad la de los MCM-41 que las de la sílice comercial y comparando los dos materiales MCM-41 resultan las bandas más intensas las que provienen del material MCM-41 (2) (con dos fuentes de silicio).

### IV.1.3. Análisis Térmicos (AT)

Se ha comprobado que el material MCM-41 no sufre cambio en su estructura en la temperatura de 550°C, por lo tanto hemos tomado esa temperatura como idónea en el proceso de calcinación.

## IV.2. Análisis textural

### IV.2.1. Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>; S<sub>BET</sub>

Mediante las isotermas de adsorción de nitrógeno obtenemos información de las variaciones de la porosidad en los distintos soportes.

En la tabla IV.2 se recogen los parámetros texturales obtenidos a partir de los datos de la isoterma de adsorción de nitrógeno para los soportes anteriormente citados. Considerando que  $S_{BET}$  es la superficie específica en m<sup>2</sup>/g y  $R_p$  es el tamaño de poros en nm.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	R <sub>p</sub> (nm)
MCM-41 (1)	784	1.54
MCM-41 (2)	1112	1.09
Sílice	390	-

Tabla IV.2. Parámetros texturales de las muestras MCM-41.

De los parámetros obtenidos de la tabla IV.2 se observa que la muestra MCM-41 (2) presenta una superficie específica mucho más alta y un tamaño de poros algo inferior a la muestra MCM-41 (1), por lo que sus propiedades adsorbentes resultan en principio mayores que las del MCM-41 (1). Respecto a la muestra Sílice, los datos de  $S_{BET}$  suministrados por la casa comercial de la sílice son de 390 m<sup>2</sup>/g.

### IV.3. Análisis de acidez

#### IV.3.1. Espectrometría IR-TF en la adsorción-desorción de la piridina

Como ya se ha recogido previamente, por medio del método de adsorción-desorción de piridina descrito en el apartado I.2.1.3 del presente capítulo, se determina semi-cuantitativamente el tipo de centros ácidos que presenta cada uno de los soportes analizados.

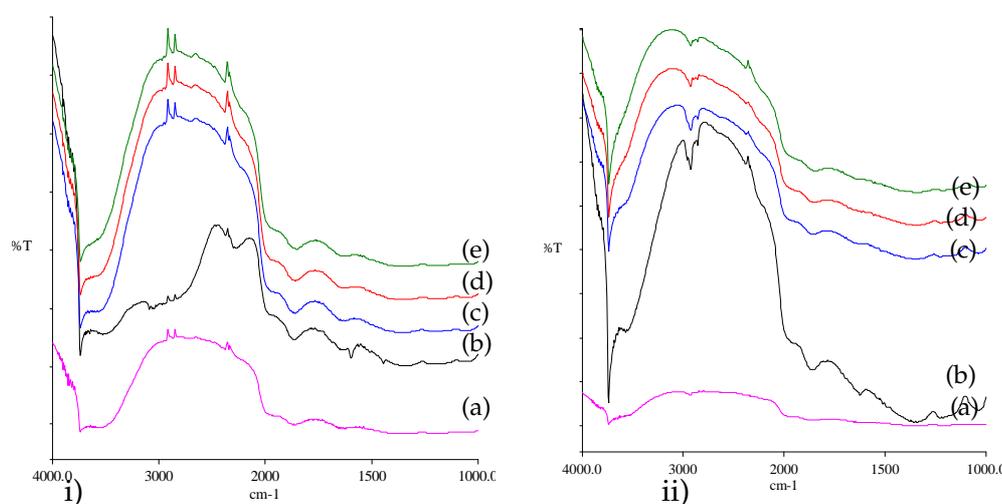


Figura IV.5. Espectro de IR de adsorción de piridina para el soporte i) MCM-41 (1) y ii) MCM-41 (2) (a). Soporte evacuado a 200°C, previo a la adsorción de piridina; tras la evacuación de piridina: (b) 100 (c) 200, (d) 300 y (e) 400°C.

La figura IV.5 representa los espectros de adsorción-desorción de piridina para las muestras MCM-41 (1) y MCM-41 (2).

Apenas se detectan bandas a 1550, 1450 y 1490. Únicamente en los espectros b (tras la evacuación de la piridina a 100°C).

Del análisis de los espectros de la figura IV.5 se deduce que tanto el soporte MCM-41 (1) como el MCM-41 (2) poseen escasa acidez.

### IV.3.2. Quimisorción de $\text{NH}_3$

Siguiendo el protocolo de análisis descrito en el apartado I.2.3.2 de este capítulo se han obtenido las isotermas de adsorción de amoníaco. A continuación se presenta una serie de gráficas con dichas isotermas para los tres soportes, tal como se obtienen en el programa de control del equipo. Dichas gráficas se encuentran corregidas para dar resultados por gramo de muestra. En cada una de las gráficas, la línea superior representa el amoníaco fisi y quimisorbido, la segunda únicamente el fisisorbido y la última, el amoníaco quimisorbido obtenido por diferencia de las dos anteriores.

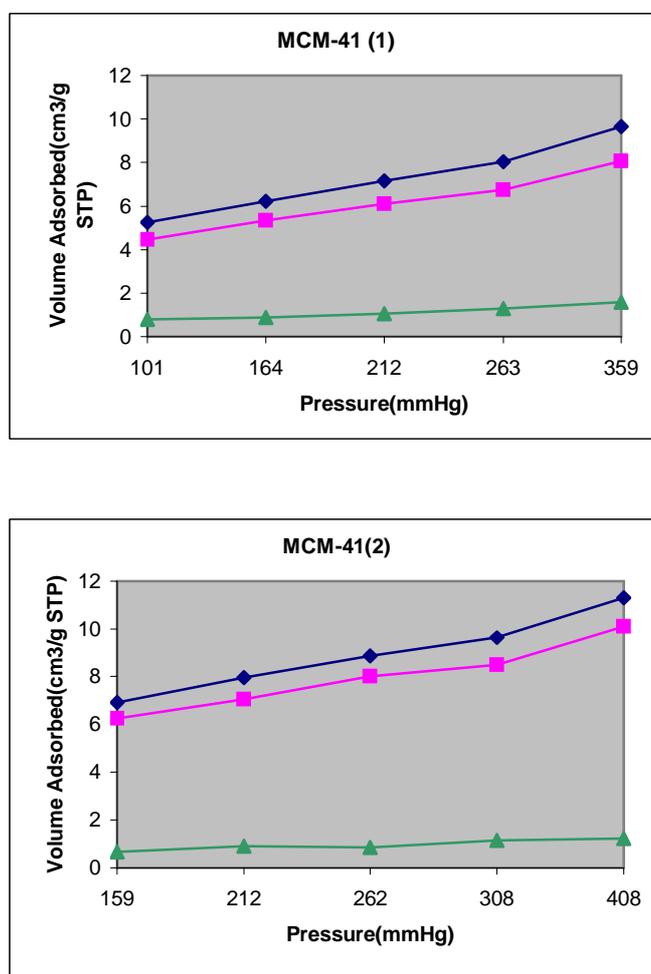


Figura IV.6. Isotermas de quimisorción de  $\text{NH}_3$  del soporte MCM-41 (1) y MCM-41 (2).

Como se puede observar en la figura IV.6 y aplicable a todas las muestras, el  $\text{NH}_3$  quimisorbido a cierta temperatura corresponde al valor que se obtiene en el punto de intersección entre el eje de ordenadas (volumen adsorbido en  $\text{cm}^3/\text{g}$  en condiciones STP: 1atm y 273.15K) y la regresión lineal de la diferencia de análisis.

A continuación se presenta los resultados obtenidos de la quimisorción de  $\text{NH}_3$ , tabla IV.3, expresando el número de centros ácidos por gramo de muestra y por  $\text{m}^2$  de superficie de muestra.

<b>Soporte</b>	<b>Volumen de <math>\text{NH}_3</math> Adsorbido(cc/g)</b>	<b>N° centros ácidos por g</b>	<b>N° centros ácidos por <math>\text{m}^2</math></b>
MCM-41 (1)	0.38	1.02 E19	1.30 E16
MCM-41 (2)	0.39	1.05 E19	9.43 E15

Tabla IV.3. Valores de acidez de amoniaco de las muestras.

Los valores del número de centros ácidos por gramo están calculados utilizando la ecuación (2-9). Estos valores nos indican, al igual que la espectroscopía IR, que ambas muestras apenas tienen acidez.

Los resultados generales provenientes de la caracterización textural de los materiales MCM-41 confirma la nanoporosidad de las muestras y un incremento de la superficie al introducir dos fuentes de silicio. En relación a acidez es escasa, en ambos soportes.

### *En resumen*

Se han sintetizado materiales silícicos mesoporosos utilizando como fuente de silicio: sílice y silicato sódico. Los parámetros estructurales y texturales obtenidos confirman la nanoporosidad de las muestras [28]. La temperatura óptima de calcinación de estos materiales es de  $550^\circ\text{C}$ .

BIBLIOGRAFÍA

1. M. R. Ruiz, V. Krstic, A. Chiriac, F. González, C. Pesquera, C. Blanco; *Monofrații de Chim.*, Rumanía, 52 (2004) 1.
2. C. Blanco, R. Ruiz, C. Pesquera, F. González; *Appl. Organometal. Chem.*, 16 (2002) 84.
3. M. R. Ruiz; Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria, (2000).
4. T. Allen; "Particle Size measurement"; J.C. Williams Ed., Chapman - Hall, London, 265 (1975).
5. P. A. Jacobs, G. Poncelet, A. Schutz; Patent, Request, 0073, 718 (1981).
6. A. Schutz, W. E. E. Stone, G. Poncelet, J. J. Fripiat; *Clays Clay Min.*, 35 (1987) 251.
7. R. Ruiz, C. Blanco, C. Pesquera, F. González; *Afinidad*, 62 (2005) 1.
8. C. Blanco, C. Pesquera, F. González, V. Krstic, L. Domínguez, N. Ramos, O. Sañudo; SECAT05, Aceptado, (2005).
9. D.A. Skoog, J.J. Leary; "Análisis Instrumental"; Mc. Graw-Hill, 4ª Ed., (1994).
10. M.L. Hair; "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry"; Marcel Dekker, Inc. New York, (1967).
11. W.W. Wendlandt; "Thermal Analysis"; Wiley, New York, (1984).
12. R. Mostowicz, J.M. Berak; "Morphology of zeolites, primary pentasils, and its significance for catalysis ", Capítulo 7, Eds. D. Kalló – Kh.M. Minachev; Akademia Kiadó, Budapest, (1988).
13. S.J. Gregg, K.S.W. Sing; "Adsorption, Surface Area and Porosity"; Academic Press, London, (1991).
14. M.M. Dubinin; *Chem. Rev.*, 60 (1960) 235.
15. S. Brunauer, C. Emmett, E.J. Teller; *Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
16. J.H. De Boer; "The structure and Properties of Porous Materials"; D.H. Everett, F.S. Stone; Eds., Butterworth, London, (1958).
17. W.D. Harkins, G. Jura; *J. Chem. Phys.*, 11 (1943) 431.
18. N.A. Seaton, J.P.R.B. Walton, N. Quirke; *Carbon*, 27 (1989) 853.
19. J.P. Olivier; *J. Porous Mat.*, 2 (1995) 9.
20. P.A. Jacobs; "The measurement of surface acidity in Characterization of heterogeneous catalysis"; Ed. F. Delannay, M. Dekker, Inc. New York, 367 (1984).
21. R. Ferrero, L.J. Basile; Academic Press, Nueva York, (1978).
22. V. C. Farmer; "The infrared spectra of minerals"; Ed. V.C. Farmer. *Miner. Soc. London*, (1974).
23. R.E. Grim, R.A. Rowland; *Amer. Min.*, 27 (1942) 746.
24. K.A. El-Barawy, B.S. Girgis, N.S. Flex; *Thermochim. Acta*, 98 (1982) 181.
25. E. P. Parry; *J. Catal.*, 2 (1963) 371.
26. F. González, C. Pesquera, C. Blanco, I. Benito, S. Mendioroz; *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 727.
27. M.J. Hernando, C. Pesquera, C. Blanco, F. González; *Langmuir*, 18 (2003) 5633.
28. C. Pesquera, F. González, C. Blanco, L. Sánchez-Aramburu; *Appl. Surf. Sci.*, 238 (2004) 320.