



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

ZARAGOZA

“ SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES A BASE DE ARCILLAS PILAREADAS CON ÓXIDO DE CIRCONIO PARA LA PRODUCCIÓN DE TAME “

T E S I S

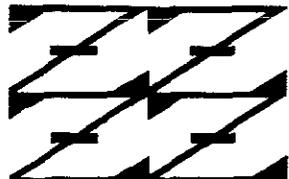
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

LETICIA SOBERANIS COLÓN

U N A M
F E S
Z A R A G O Z A



ASESOR: ING. MARÍA DEL CARMEN CABRERA REYES

284559

MÉXICO, D.F.

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES
*ZARAGOZA***

**JEFATURA DE LA CARRERA DE
INGENIERIA QUIMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/020/2000

ALUMNO: LETICIA SOBERANIS COLON

P r e s e n t e .

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

Presidente:	M. en C. Roberto Mendoza Serna
Vocal:	I.Q. Ma. del Carmen Cabrera Reyes
Secretario:	M. en C. A. Lourdes Castillo Granada
Suplente:	M. en C. Esteban Minor Pérez
Suplente:	M. en C. Pablo Eduardo Valero Tejeda

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
México, D. F., 18 de Mayo del 2000.

ING. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ
JEFE DE LA CARRERA

**EN MEMORIA A
MI MADRE.**

A DIOS
POR DEJARME CONCLUIR ESTA ETAPA DE MI VIDA Y POR ENSEÑARME
QUE ESTO NO ES LO MAS IMPORTANTE EN LA VIDA DE UN SER HUMANO.

A MI PADRE
POR FUNGIR EL PAPEL MAS IMPORTANTE DE MI VIDA, EL SER MI PADRE,
EL TRATAR DE LLENAR EL ESPACIO DE MI MADRE AL MISMO TIEMPO Y
CON ESTO GUIARME A SER LA PERSONA QUE SOY.

A MI HERMANO
POR SER MI MEJOR AMIGO Y POR ALEGRAR MI VIDA SIEMPRE CON SUS
AVENTURAS DIARIAS.

A TODOS MIS AMIGOS
POR DEJARME FORMAR PARTE DE SUS VIDAS Y CON ELLO ENRIQUECER
LA MIA.

AL INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO
EN ESPECIAL A MI ASESOR DE TESIS:
ING. Ma. del CARMEN CABRERA REYES

QUÍM. ERICKA DÍAZ ARANDA
I.Q. PERSI SCHACHAT HERNÁNDEZ
M. en C. HELADIO MENDOZA RAMÍREZ
I.Q. ALFONSO LÓPEZ ORTEGA

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO,
EN ESPECIAL A:
LA FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES "ZARAGOZA"

RESUMEN

Se sintetizaron arcillas pilareadas interlaminarmente con circonio (Zr-PiLC's) debido a que las especies de zirconio proporcionan una mayor acidez a la estructura, factor muy importante en la reacción de eterificación; se utilizó como soporte una arcilla natural tipo esmectita ("Montmorillonita").

Parámetros tales como la concentración de circonio, la temperatura y el tiempo de contacto de la solución intercalante con la arcilla, son los factores que afectan la estructura y propiedades de la arcilla natural; por lo que estas son las variables manejadas en la síntesis de los prototipos, los cuales fueron posteriormente calcinados a 500° C y 700° C por 5 horas a flujo de aire. Dos diferentes soluciones de circonio fueron utilizadas para la intercalación; una fue la típica hidrólisis de una solución 0.1 M de oxiclورو de circonio (pH=1.9), siendo la otra una solución de acetato de circonio (15-16% en peso) en ácido acético, la cual fue suministrada por Sigma-Aldrich (pH=3.3).

Las muestras sintetizadas con oxiclورو de circonio, presentan distancias interlaminares ($d(001)$) de entre 9.2 y 17.3Å después de los tratamientos térmicos a 500° C; áreas superficiales y volúmenes de poro de entre 265 m²/gr y 0.2254 m³/gr respectivamente. Las muestras sintetizadas con acetato de circonio, presentan $d(001)$ de entre 17.9-18.8Å después de los tratamientos térmicos a 500° C, áreas superficiales y volúmenes de poro de entre 264.63-294.10 m²/gr y 0.1812-0.1953 m³/gr respectivamente.

La mayor degradación que sufre la arcilla natural en la estructura en el proceso de pilareo, se presenta al utilizar las soluciones de acetato de circonio, aunque esta destrucción es mayor que para las muestras intercaladas con oxiclورو de circonio, es una medida relativa, puesto que la cantidad de Zr intercalado en la muestra se encuentra en el intervalo de 23.72 - 30.23 % peso, siendo aproximadamente 57% mayor la cantidad intercalada

La estructura de las muestras intercaladas fueron estudiadas por DRX y análisis químico (absorción atómica), las propiedades texturales fueron analizadas por medio de adsorción de N₂, la estabilidad térmica y la degradación de las muestras fueron estudiadas por medio de las técnicas de ATG y ATD. Los resultados muestran que las áreas superficiales son totalmente dependientes del método de preparación y de la sal utilizada para la hidrólisis.

ÍNDICE

ÍNDICE DE CONTENIDO

TEMA	PÁGINA
Resumen.	i
Índice de contenido.	ii
Índice de Tablas.	v
Índice de Figuras.	vii

INTRODUCCIÓN	1
---------------------	----------

CAPÍTULO 1
GASOLINAS

1. Gasolinas.	4
1.1 Gasolinas Reformuladas.	9
1.1.1 Gasolinas Reformuladas en México.	11
1.1.2 Compuestos Oxigenados.	16
1.1.2.1 Eteres en las Gasolinas.	17
1.2 Procesos de Producción de TAME.	20
1.2.1 Proceso Hüs TAME	22
1.2.2 Proceso ETHERMAX UOP	23
1.2.3 Proceso de Isomerización de Olefinas.	23
1.3 Propiedades del Compuesto.	24
1.4 Catalizadores Empleados.	25
1.4.1 Catalizadores a base de Resinas Sulfonadas fuertemente ácidas con capacidad de Intercambio Catiónico.	26
1.4.2 Catalizadores a base de Arcillas Pilareadas.	28

CAPÍTULO 2
ARCILLAS

2. Arcillas.	30
2.1 Origen.	30
2.2 Estructura.	30
2.2.1 Clasificación.	34
2.2.2 Esmectitas.	37
2.2.2.1 Montmorillonita.	38
2.3 Propiedades.	39

TEMA	PÁGINA
2 4 Arcillas como Catalizadores	40
2.4.1 Arcillas Pilareadas	41
2 4 1 1 Sitios Activos.	43
2 4 1.2 Deslaminación	44
2 4.1 3 Estabilidad Térmica	45
2 4 2 Intercalación de algunos agentes pilareantes.	46
2 4.3 Arcillas pilareadas con especies de circonio.	46
2 4.3.1 Especies de circonio.	47

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3 Metodología Experimental	50
3 1 Selección y limpieza de la materia prima.	51
3 2 Soluciones precursoras	53
3 2 1 Preparación de la solución de acetato de circonio	53
3 2.2 Preparación de la solución de oxiclورو de circonio	54
3.3 Condiciones de pilareo	54
3.3.1 Pilareo con acetato de circonio	54
3 3 2 Pilareo con oxiclورو de circonio.	55
3 4 Técnicas de caracterización.	56
3 4.1 Análisis de Rayos X	57
3 4 1 1 Difracción de Rayos X (DRX)	58
3 4 1 2 Fluorescencia de Rayos X (FRX)	60
3 4.2 Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA)	61
3 4 3 Desorción con Temperatura Programada (DTP)	63
3 4 4 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)	64
3 4 5 Análisis Térmico	67
3.4.5 1 Análisis Termogravimétrico (ATG)	67
3 4.5 2 Análisis Termogravimétrico Derivado (TGD)	68
3.4.5.3 Análisis Térmico Diferencial (ATD).	68
3 4.6 Propiedades Texturales	69
3 4 6.1 Método BET.	71
3 4.6.2 Determinación de Área Superficial	71
3 4 6.3 Distribución de Diámetro de Poro	71

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4 Resultados y Discusión	74
4 1 Análisis Térmico	75
4 2 Composición Química y Estructura	81
4 3 Propiedades Texturales	87
4.4 Acidez	94

TEMA	PÁGINA
5. Conclusiones	98
6. Bibliografía.	100

INDICE DE TABLAS

TABLA	PÁGINA
1. Comparación de la gasolina Pemex Magna con estándares internacionales.	14
1. Comparación de la gasolina Pemex Magna con estándares internacionales (continuación).	15
2. Comparación de la gasolina Pemex Premium con estándares internacionales.	15
2. Comparación de la gasolina Pemex Premium con estándares internacionales (continuación).	16
3. Características de volatilidad y octanaje de algunos éteres.	18
4. Número de Octano de algunos alcoholes.	18
5. Capacidad Instalada para MTBE y TAME.	20
6. Propiedades del TAME (ter amil metil éter).	25
7. Comparación de Catalizadores para eterificación a base de resinas	28
8. Sustitución Isomórfica de algunas arcillas naturales.	34
9. Nomenclatura de diferentes tipos de arcillas (filosilicatos)	35
9. Nomenclatura de diferentes tipos de arcillas (filosilicatos) (continuación).	36
10. Composición elemental de la arcilla natural.	50
11. Composición química de la arcilla natural, (% peso).	50
12. Propiedades Físicas de la arcilla natural.	50
13. Regiones del espectro infrarrojo	64
14. Asignación de bandas para la piridina adsorbida sobre sólidos ácidos.	66
15. Clasificación de tamaños de poro.	72
16. Muestras Sintetizadas.	74

TABLA	PÁGINA
17. Resultados de análisis térmicos de arcilla natural	75
18. Resultados de análisis térmicos de arcillas pilareadas con soluciones de acetato de circonio.	77
19. Resultados de análisis térmicos de arcillas pilareadas con soluciones de oxiclورو de circonio	79
20. Rampa de calcinación para temperaturas de 500° C y 700° C	81
21. Composición Química de arcillas pilareadas con soluciones de acetato de circonio.	82
22. Estructura de arcillas pilareadas con soluciones de oxiclورو de circonio	82
23. Distancia interlaminar de arcillas pilareadas con soluciones de acetato de circonio.	83
24. Distancia interlaminar de arcillas pilareadas con soluciones de oxiclورو de circonio	84
25. Valores de origen para isoterma de adosorción-desorción de nitrógeno	87
25. Valores de origen para isoterma de adosorción-desorción de nitrógeno (continuación)	88
26. Propiedades Texturales de arcillas pilareadas con acetato de circonio.	89
27. Propiedades Texturales de arcillas pilareadas con soluciones de oxiclورو de circonio.	92
28. Acidez en arcillas pilareadas con soluciones de acetato de circonio.	94
29. Acidez de arcillas pilareadas con soluciones de oxiclورو de circonio	95

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	PÁGINA
1. Estructura química del iso-octano (2,2,4-trimetilpentano) y del heptano.	5
2. Estructura química de resinas más comunes en reacciones de eterificación	27
3. Tetraedro elemental	31
4. Lámina tetraédrica (T).	31
5. Lámina octaédrica (O).	32
6. Lámina T-O-T.	33
7. Esquema de intercalación a la arcilla y pilareo.	43
8. A) Secado con flujo de aire. B) Arcilla deslaminada, combinación de porosidades.	45
9. Modelo del ion tetramérico de circonio $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8 (\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$	48
10. Difractograma de la arcilla natural.	52
11. Difractómetro de Rayos X.	59
12. Espectrómetro de fluorescencia de Rayos X	61
13. Esquema de un espectrofotómetro de absorción atómica.	62
14. Analizador Termogravimétrico.	68
15. ATG de arcilla natural.	76
16. ATG de arcillas pilareadas con acetato de circonio.	78
17. ATG de arcillas pilareadas con soluciones de oxiclورو de circonio.	80
18. d(001) en arcillas pilareadas con soluciones de acetato de circonio.	85
19. d(001) en arcillas pilareadas con soluciones de oxiclورو de circonio.	85

FIGURA	PÁGINA
20. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ de arcilla natural.	87
21. Área Superficial en arcillas pilareadas con soluciones de acetato de circonio.	89
22. Diámetro de poro en arcillas pilareadas con soluciones de acetato de circonio.	90
23. Volumen de poro en arcillas pilareadas con soluciones de acetato de circonio.	91
24. Comportamiento de acidez en arcillas pilareadas con soluciones de acetato de circonio.	94
25. Comportamiento de acidez en arcillas pilareadas con soluciones de oxiclورو de circonio.	96

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

En la actualidad en la República Mexicana se cuenta con una tendencia creciente hacia la utilización de combustibles fósiles líquidos y gaseosos. En el caso de fuentes móviles uno de los combustibles más importantes debido a su consumo es la gasolina, la cual debido su alto consumo, en 1994 (20 millones de litros/día) se sujetó a la norma oficial NOM-086-ECOL-1994, la cual establece las especificaciones que debe cumplir esta con el fin de reducir sus contaminantes.

Por lo anterior se han estudiado diversas formulaciones en las gasolinas, basadas en el concepto denominado "Gasolina Reformulada" (RFG), la cual muestra un efecto exitoso para la reducción de emisiones contaminantes hacia la atmósfera; estableciendo con esto una serie de especificaciones, siendo en términos generales las siguientes:

- Disminuir el contenido máximo de benceno y de aromáticos.
- Tener una concentración de oxígeno de 2% volumen.
- Tener una presión de vapor de la mezcla entre 7.2 y 8.1 psi.

Debido a que la adición de aditivos oxigenados es una de las formas de obtener las especificaciones antes mencionadas; en el presente trabajo se resalta la adición de Ter Amil Metil Éter (TAME), cuya producción y adición en la gasolina puede contribuir al avance tecnológico a nivel mundial a fin de mejorar la calidad de las gasolinas de acuerdo a las normas de protección ambiental.

En el capítulo uno se mencionan las principales características de una gasolina, se define lo que es una gasolina reformulada; haciendo una breve reseña de la misma en México. Así mismo se muestra la comparación de las gasolinas Pemex-Magna y Pemex-Premium con los estándares internacionales. Debido a la gran importancia que tiene la adición de aditivos oxigenados se describe el impacto que tienen los éteres en las gasolinas, presentando sus características principales de volatilidad y octanaje. Siendo el TAME en este caso el éter estudiado como aditivo oxigenado, se mencionan las reacciones principales y secundarias para su producción, así como un pequeño resumen de las principales tecnologías licenciadas para su producción. Se proporcionan las principales características físicas y químicas de dicho éter, así como una descripción de algunos de los catalizadores empleados en la reacción de eterificación.

El catalizador más importante para la reacción de eterificación es la resina de intercambio catiónico a base de poliestireno sulfonado, la cual está disponible en el mercado, y es comercializada bajo el nombre de "Amberlyst" el cual es como catalizador de eterificación, este catalizador aunque presenta una alta conversión hacia el producto deseado, sufre una rápida desactivación debido a que a temperaturas de aproximadamente 100° C sufre descomposición, también el exceso de olefina al aumentar la relación molar típica de alcohol :olefina (1:1), dicho catalizador produce dímeros y oligómeros de la misma, los cuales son productos no deseables.

Basándose en lo anterior, se han estudiado diversos materiales, los cuales pueden utilizarse como catalizadores con el objeto de eliminar la problemática antes mencionada. Entre los materiales estudiados se encuentran las zeolitas estereoselectivas de diversos tipos, titanias y arcillas, entre otros. En el uso de zeolitas se ha observado una actividad comparable al de los catalizadores comerciales, sin embargo el costo de dicho material es mucho más alto que los catalizadores comerciales empleados actualmente, haciendo no factible su uso totalmente.

Actualmente el uso de arcillas ha sido descrito en diversas reacciones orgánicas promovidas por materiales ácidos, en este caso en eterificación. Debido a la gran variedad de especies que pueden ser intercaladas en su espacio interlamina resultan materiales atractivos como catalizadores. La diversidad de dichos materiales hace necesario que en el capítulo dos se haga una descripción de su estructura, así como una clasificación de las mismas de acuerdo al nombre, tipo de láminas, carga, tipo de interlámina, sub-grupo y especie. El tipo esmectita es la más común de las arcillas reportadas para la intercalación, se mencionan sus principales características, así como las de la especie montmorillonita, típica arcilla natural utilizada para este proceso; se mencionan y describen las principales características de capacidad de intercambio catiónico, capacidad de intercalación y capacidad de hinchamiento que son las que hacen posible dicho proceso. Puesto que las arcillas han sido utilizadas en una gran diversidad de reacciones orgánicas, se mencionan algunas de las principales reacciones en las que se utilizan, así como las especies activas presentes.

En el presente trabajo se intercaló la arcilla natural llamada montmorillonita con policones metálicos de circonio, los cuales generan una nueva estructura porosa y nuevos sitios activos los cuales mejoran la posible aplicación de estos materiales a reacciones catalíticas ácidas, como la eterificación del isoamileno con metanol.

Se utilizaron dos tipos de soluciones para producir especies de circonio: oxiclورو de circonio y acetato de circonio. Puesto que la intercalación de especies de circonio vía oxiclورو de circonio es fuertemente ácida produce alteración en la estructura de la arcilla, siendo difícil diferenciar el efecto de la activación ácida con el proceso de intercalación, lo que motivó el trabajar la hidrólisis del acetato de circonio a temperatura ambiente, siendo posible la preparación de arcillas pilareadas con circonio por un método alternativo, originando un menor deterioro en la estructura.

En el capítulo tres se menciona la metodología experimental utilizada para la intercalación así como un resumen de las principales técnicas utilizadas para la caracterización de los prototipos sintetizados, siendo estas la fluorescencia de Rayos-X (FRX), difracción de Rayos-X (DRX), desorción a temperatura programada (DTP), análisis termogravimétrico (ATG), análisis termogravimétrico derivado (ATG), análisis térmico diferencial (ATD) y análisis texturales. En el capítulo cuatro se muestran los resultados de la caracterización de los principales prototipos sintetizados, así como un análisis de los efectos de las variables en las propiedades físicas y químicas de la arcilla natural.

CAPÍTULO 1

GASOLINAS

1. GASOLINAS

Se define como gasolina a la mezcla de hidrocarburos líquidos, volátiles y fácilmente inflamables. Está formada por compuestos obtenidos de la destilación y craqueo del petróleo, cuyo punto de ebullición está comprendido entre 60° y 200° C. Se emplean para el funcionamiento de los motores de combustión interna; su poder antidetonante se mide por el índice de octano.

La gasolina es el combustible de mayor demanda entre los productos derivados de la refinación del petróleo. Se utiliza en el transporte automotor desde los años veinte, época en que se inició la producción en serie de vehículos automotores.

Las características de las gasolinas pueden ser agrupadas en tres rubros:

a) Manejo y almacenamiento: Dentro de las principales características se pueden citar:

- La volatilidad (que incluye la curva de destilación y la presión de vapor Reid, PVR)
- Las gomas preformadas
- El período de inducción
- La tendencia a la formación de herrumbre

La volatilidad de la gasolina determina el tipo de dispositivos que deberán instalarse en los tanques de almacenamiento, con el fin de reducir las pérdidas por evaporación y a su vez, la de emisiones de compuestos orgánicos volátiles (volatile organic compounds, VOC's), considerados precursores de la formación de ozono en las áreas urbanas.

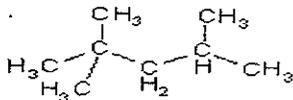
Las gomas preformadas y el período de inducción determinan el tiempo máximo de almacenamiento del combustible sin que éste se oxide, generando la formación de depósitos que pueden en su momento impedir el bombeo del producto de las refinerías a las terminales y de éstas a las Estaciones de Servicio.

La tendencia a la formación de herrumbre es el parámetro que establece el efecto corrosivo de la gasolina hacia las tuberías, tanques de almacenamiento, bombas, etc. usadas en el manejo del producto en las refinerías, terminales y Estaciones de Servicio.

b) Desempeño de los vehículos: Dentro de las principales características que tienen un impacto importante en el correcto funcionamiento de los motores y los dispositivos anticontaminantes. Entré las que se pueden citar:

- El número de octano
- La corrosión a la lámina de cobre
- Las gomas preformadas
- La volatilidad
- Los aditivos multifuncionales del tipo detergente dispersante

La capacidad de una gasolina para no quemarse espontáneamente, es decir, para no sufrir autoignición en un motor de combustión interna y no producir golpeteo en el motor, se denomina como número de octano. El índice de octano de una gasolina se obtiene por comparación del poder detonante de la misma con el de una mezcla de iso-octano y heptano. Al iso-octano se le asigna un poder antidetonante de 100 y al heptano de 0. Por ejemplo una gasolina de 97 octanos se comporta, en cuanto a su capacidad antidetonante, como una mezcla que contiene el 97% de iso-octano y el 3% de heptano.



Iso-octano(2,2,4-trimetilpentano)



Heptano

Figura 1. Estructura química del iso-octano(2,2,4-trimetilpentano) y del heptano

Existen dos maneras de determinar el número de octano de una gasolina: La primera conocida por las siglas RON (Research Octane Number), es una prueba que determina el desempeño de la gasolina en el motor bajo condiciones de operación moderadas y sin carga pesada (tal es el caso del comportamiento en la ciudad). La segunda, cuyas siglas de identificación son MON (Motor Octane Number), es una prueba que simula la operación de un motor en condiciones severas, altas

velocidades y cargas elevadas (como es el caso del comportamiento en la carretera). A fin de poder establecer el desempeño de la gasolina en los vehículos bajo cualquier condición de operación, en el ámbito internacional se emplea un parámetro que se denomina Índice de Octano (Antinock Index, AKI), el cual se obtiene como la mitad de la suma de RON más el MON (su identificación internacional es $(R+M)/2$).

La corrosión a la lámina de cobre determina la característica del combustible al ataque de los materiales que contienen cobre; tal es el caso de las tuberías usadas para el manejo de combustible en los vehículos y de algunas aleaciones empleadas en los componentes del sistema de combustión.

Las gomas perforadas determinan la tendencia del combustible a la formación de depósitos de carbón en los motores, situación que se traduce en una operación deficiente y por tanto, en un incremento en el consumo de combustible y en una mayor generación de emisiones contaminantes.

La volatilidad de una gasolina esta determinada por tres parámetros: la curva de destilación, la presión de vapor Reid (conocida en la industria petrolera por las siglas PVR o en inglés como RVP) y la relación vapor/líquido (identificada como V/L). Los parámetros garantizan el comportamiento de la gasolina en los vehículos bajo cualquier condición climatológica, esto es, un arranque eficiente del motor tanto en climas fríos como en calientes. La volatilidad de una gasolina debe ser tal que permita que ésta se vaporice adecuadamente en la cámara de combustión, a fin de lograr un mezclado efectivo del aire-combustible, de tal forma que se obtenga el máximo aprovechamiento del combustible en el motor. Si la gasolina es demasiado volátil, se produce en climas calientes el fenómeno denominado sello de vapor (vapor lock), impidiendo el arranque del vehículo. Por otro lado, si el combustible es demasiado pesado y no tiene la volatilidad adecuada, el motor no encenderá en climas fríos, debido a que la gasolina se mantiene en forma líquida.

Los aditivos multifuncionales se conforman sobre la base de las características particulares del energético, con el fin de prevenir, controlar y evitar la formación de depósitos en el motor, situación que se traduce en un incremento del consumo de combustible y en una mayor generación de emisiones contaminantes.

c) Protección al medio ambiente: Entre las principales características se pueden mencionar el contenido de:

- Azufre, aromáticos, olefinas, benceno y plomo
- Volatilidad
- Aditivos multifuncionales

El contenido de azufre en las gasolinas se controla por dos razones. La primera para reducir las emisiones de bióxido de azufre en el tubo de escape de los automóviles; situación que deteriora la calidad del aire y a su vez, es una de las fuentes principales del fenómeno de la lluvia ácida. La segunda obedece al impacto que los compuestos de azufre presentes en la gasolina tienen sobre los convertidores catalíticos, dispositivos instalados en los escapes de los vehículos para reducir significativamente las emisiones contaminantes, resultado de la combustión de la gasolina en los motores.

En cuanto a los aromáticos, olefinas y benceno, éstos se controlan porque los dos primeros promueven la formación de depósitos en el motor, situación que se traduce en la generación de emisiones de hidrocarburos no quemados y óxidos de nitrógeno.

Respecto al benceno, éste se controla por ser un compuesto precursor del cáncer en los seres humanos. En cuanto a las olefinas, son hidrocarburos que presentan en la atmósfera una alta capacidad para la formación de ozono, razón por la cual su control es necesario en aquellas regiones donde existen problemas de deterioro de la calidad del aire por la presencia de este contaminante.

En lo que se refiere al plomo, cabe mencionar que este metal se usa ya en menor cantidad en las gasolinas para incrementar el octano y a su vez, para proteger los motores de tecnología antigua contra el fenómeno de recesión del asiento de las válvulas de escape. El plomo es un contaminante atmosférico que tiene efectos sobre el sistema nervioso de los seres humanos y en forma muy determinante en los niños.

Una de las razones de eliminar el plomo en las gasolinas obedece a sus efectos nocivos a la salud, ya que en el organismo son cuatro los principales sistemas sensitivos al plomo, siendo estos:

- a) Sistema Hematopoyético: El plomo afecta la producción de hemoglobina en diversas etapas de su síntesis. Cuando el nivel de plomo en la sangre alcanza los 50ug/dl, los niveles de

producción de hemoglobina son mínimos y se presentan casos de anemia, si el nivel de plomo supera los 80ug/dl en la sangre.

b) Sistema Renal: Se pueden presentar daños en los riñones como consecuencia de la exposición a niveles de plomo muy altos.

c) Sistema cardiovascular: Algunos estudios han mostrado posibles relaciones estadísticas entre la presencia de plomo en la sangre y la alta presión sanguínea; sin embargo, diversos estudios no han encontrado evidencia alguna para apoyar la creencia de que moderados aumentos en la carga corporal de plomo tienen relevancia en los riesgos de enfermedad cardiovascular.

d) Efectos Neurocomportamentales: Se piensa que afecta el desarrollo intelectual y el comportamiento de los niños. Puede causar daños neurológicos. Sin embargo, estudios hechos en Inglaterra han concluido que no existen pruebas evidentes lo suficientemente significativas sobre la relación causal entre diferentes niveles de presencia de plomo y el desarrollo intelectual o comportamental en los niños

El plomo es un elemento que deteriora permanentemente los convertidores catalíticos, invalidando los beneficios ambientales de este tipo de dispositivos.

En lo relativo a los aditivos multifuncionales, como citamos anteriormente, estos productos se incorporan a las gasolinas para prevenir, controlar y evitar la formación de depósitos en los motores, situación que se traduce en el incremento de emisiones contaminantes resultado de una operación ineficiente.

La volatilidad de las gasolinas tiene un control específico en las regiones donde existen altas concentraciones de ozono en la atmósfera, porque combustibles muy volátiles emiten elevadas cantidades de compuestos orgánicos volátiles (VOC's), que reaccionan en la atmósfera produciendo ozono⁽¹⁾.

Debido a que la gasolina es una combinación de diferentes compuestos, no existen dos refineries en el mundo que produzcan gasolinas exactamente iguales, sin embargo estas pueden clasificarse de la siguiente manera.

1. Gasolina con plomo.
2. Gasolina sin plomo con alto contenido de hidrocarburos aromáticos.
3. Gasolina sin plomo con alto contenido de isoparafinas.
4. Gasolina con aditivos oxigenados (alcoholes y éteres). metanol, etanol, metil ter butil éter (MTBE), etil ter butil éter (ETBE), ter amil metil éter (TAME), ter amil etil éter (TAEE).

1.1 GASOLINAS REFORMULADAS

Una de las causas principales de la contaminación del aire es la combustión de los combustibles fósiles, produciendo un deterioro en la calidad del aire, que hace necesario mejorar la calidad de los combustibles.

Teóricamente cuando ocurre una reacción de combustión, el hidrógeno y el carbono del combustible se combinan con el oxígeno del aire para producir calor, luz, dióxido de carbono (CO_2) y vapor de agua (H_2O), sin embargo las impurezas del combustible, una incorrecta relación de la mezcla entre el aire y el combustible, o temperaturas de combustión demasiado altas o bajas, son causa de la formación de productos secundarios, tales como monóxido de carbono (CO), óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), partículas metálicas (PM), hidrocarburos no quemados (HC), plomo y otros; siendo estas, las emisiones más importantes de los automotores. Algunos de estos contaminantes primarios reaccionan entre sí o con sustancias presentes en la atmósfera, para formar otros contaminantes con características tóxicas. En investigaciones realizadas se ha estimado que el 89% de la contaminación atmosférica causada por el hombre se debe a la combustión de combustibles fósiles y que de esta porción, el 50% lo aporta el transporte con una participación del 73.7% de CO , 53% de HC y 47% de NO_x de los totales emitidos en atmósferas urbanas. En las ciudades de Centro América, algunos estudios han indicado que la contaminación atmosférica esta aumentando alcanzando límites peligrosos para la salud humana y el medio ambiente, siendo los vehículos motorizados los principales causantes de la contaminación.

Desde los años 20's se ha utilizado el plomo (tetretilo de plomo) como aditivo para aumentar la calidad de combustión (antidetonante) de la gasolina, medida por su índice de octano (medida de la resistencia a la pre-ignición de una gasolina), ya que el plomo ha sido la forma menos costosa, desde el punto de vista económico y energético para obtener calidad octanal de una refinería. En la actualidad, los autos requieren el uso de gasolinas con altos índices de octano por dos razones básicas; la primera es que si el índice de octano de la gasolina no es el adecuado para el índice de compresión del motor, ocurrirá lo que se conoce como golpeteo del motor debido al autoencendido de la gasolina, lo cual ocasiona pérdidas en el rendimiento y puede dañar el motor de forma severa, y la segunda es que mientras más elevado sea el octanaje, mayores serán los índices de compresión permitidos en los motores lo cual aumenta el rendimiento y la economía del combustible en los mismos.

El uso de gasolinas sin plomo puede lograr bajos niveles de emisiones tóxicas, siempre y cuando el motor esté diseñado para su consumo y tenga todos sus dispositivos de control de combustión y de emisiones en buen estado; sin embargo, si estas gasolinas sin plomo son utilizadas en motores convencionales sin convertidor catalítico, se generan serias implicaciones para la salud, el medio ambiente y el motor, ya que emitirán mayor cantidad de contaminantes a la atmósfera, que cuando usan gasolina con plomo, además de sufrir daños mecánicos, como lo son: la recesión de los asientos de las válvulas y el incremento del requerimiento de octano. Debido a estos antecedentes se ha tenido que desarrollar la formulación de gasolina sin plomo; para sustituir el efecto antidetonante de éste. Existen diferentes formas de obtener gasolina sin plomo, cada una de ellas presenta características tóxicas. Las características principales de estas gasolinas se mencionan a continuación:

- a) Sustancias aromáticas.
- b) Isoparafinas.
- c) Compuestos oxigenados.^[2]

Las nuevas regulaciones ambientales de los últimos años, y en particular las dictadas en el Acta de mejoramiento del Aire Limpio (Clean Air Act Amendment) de 1990 pusieron en manifiesto el incremento en los niveles de ozono, con lo que se establecieron regulaciones para la reducción de precursores de ozono y consecuentemente de compuestos orgánicos volátiles (VOC's) junto con los contaminantes tóxicos del aire en las áreas más contaminadas de los Estados Unidos, exigiendo

mejorar la calidad de los combustibles y de esta forma definiendo el término de gasolinas reformuladas (RFG).

A principios de 1995, estas gasolinas fueron reconocidas como un modelo de especificación de las mismas, proporcionando límites en la cantidad de benceno, en la RVP y especificando un contenido mínimo de oxígeno del 2%.

En México el consumo de gasolinas tiene una tendencia histórica creciente, que pasa de 16 millones de litros/día en 1989 a casi 20 millones de litros/día en 1994 (sujeta a fluctuaciones cíclicas como resultado de cambios en variables económicas). Debido a esta tendencia se ha establecido una norma oficial, la NOM-086-ECOL-1994, puesta en marcha el día 2 de diciembre de 1994; que establece las especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan tanto en fuentes fijas como móviles (considerando que los combustibles fósiles líquidos o gaseosos son el gas natural y los derivados del petróleo tales como: petróleo diáfano, diesel, combustóleo, gasóleo, gas L.P., butano, propano, metano, isobutano, propileno, butileno o cualesquiera de sus combinaciones).

Para los efectos de esta norma oficial mexicana, se consideraron Zonas Críticas (ZC) la Zonas Metropolitanas de la Ciudad de México (ZMCM), Monterrey (ZM) y Guadalajara (ZG); algunos centros de población básicamente industriales en el interior de la República Mexicana y la Zona Fronteriza Norte (ZFN).

Un caso muy particular es la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), la cual está integrada por las 16 Delegaciones Políticas del Distrito Federal y 17 municipios del Estado de México [31].

1.1.1 GASOLINAS REFORMULADAS EN MÉXICO

Las normas de calidad aplicadas a la producción de las gasolinas en México, siempre han sido acordes a las especificaciones internacionales. Se formulan atendiendo a los avances tecnológicos, tanto en la industria de refinación del petróleo, como de los requerimientos de los motores

modernos y, en los últimos años, a factores tan importantes como el uso eficiente de la energía y la protección del medio ambiente.

A partir de 1982, sin sufrir cambios importantes en su composición básica, la gasolina Nova se reformuló con el fin de reducir el uso de tetraetilo de plomo, lo que ha permitido, solo en la Ciudad de México, disminuir el impacto ambiental por concepto de plomo en 3,240 toneladas por año

En 1986, como resultado de los estudios para el mejoramiento de la calidad en las gasolinas y con el fin de reducir la contaminación ambiental en las grandes urbes, se revisaron las especificaciones en ambos grados, lo que dio origen a las nuevas gasolinas Nova Plus y Extra Plus, teniendo la Nova, un rango en el contenido de tetraetilo de plomo de 0.5 y 1.0 g Pb/gal para el área metropolitana y la Extra, 0.05 g Pb/gal máximo.

En 1991, se logró otra reducción del contenido de plomo muy significativa en la gasolina Nova, bajando de 0.73 a 0.36 mL TEP/gal, dejando de emitirse a la atmósfera 646 toneladas de plomo menos que en 1990. En 1994 se bajó de 0.18 a 0.13 mL de TEP/gal, llegando a reducirse en otras 98 toneladas al año. Debido a lo anterior se fabricó la gasolina Magna Sin, en donde Sin significa que es una gasolina sin plomo; su especificación es de 0.01 g Pb/gal máx.

Para la ciudad de México la gasolina Magna Sin ZMVM (Zona Metropolitana Valle de México), es una gasolina sin plomo, con una nueva formulación donde se introdujo el uso de MTBE (Metil-Terbutil Eter) y de Alquilado ligero, que permite controlar el contenido de aromáticos a 30% máximo, el de olefinas a 15% y el benceno a 2%. El aditivo detergente fue sustituido por uno que, además de evitar la formación de depósitos en el carburador, reduce los ya presentes.

Al mismo tiempo que aparece la gasolina Magna Sin, se reformula también la Nova Plus con MTBE y Alquilado Ligero; con un contenido de tetraetilo de plomo de 0.2 a 0.3 mL/gal para la Zona Metropolitana, se controlan los aromáticos a 30% máx., las olefinas a 15% máx. y el benceno a 2% máx.

En el invierno de 1993 aparece la Magna Sin ZMVM para Período Invernal, vigente del primero de diciembre/93 al 31 de marzo/94, donde se reducen las olefinas de 15 a 12%, teniendo un abatimiento de 20%, el benceno de 2.0 a 1.5%, representando una reducción de 25%.

En la misma fecha apareció la Nova Plus ZMVM para Periodo Invernal, donde se bajaron los aromáticos de 30 a 25% con una reducción del 17%, las olefinas de 15 a 12% con una reducción de 20%. El benceno se redujo de 2 a 1.5%, representando 25% y el contenido de TEP en ml/gal de 0.2/0.3 a 0.1/0.2 % con una reducción del 50%.

En 1994, apareció la gasolina Magna Sin ZFN, cuya especificación es similar a la de la Magna Sin, variando su volatilidad en forma estacional.

En 1991 se introdujo el convertidor catalítico en los automóviles, estos convertidores exigían una gasolina libre de plomo por lo que se hizo el compromiso por esa fecha, de abastecer a todo el país con gasolina Magna Sin. El plomo es un veneno para el catalizador de los convertidores llegando rápidamente a desactivarlos, haciendo nula su acción, por lo que no se recomienda el uso de Nova Plus en vehículos que contengan este aditamento.

De esta manera Pemex Refinación pone a la venta la gasolina Pemex Premium, que reúne excelentes condiciones de calidad por su alto índice de octano, denominándola también gasolina ecológica o limpia.

Con la inquietud de seguir mejorando las gasolinas y reducir cada vez más sus contaminantes, se están estudiando diversas formulaciones donde haya nuevos componentes con gasolinas isomerizadas, mayores porcentajes de alquilados, de metil ter butil éter (MTBE) y de otros componentes oxigenados como el Ter Amil Metil Eter (TAME), así como otros aditivos detergentes de nuevas generaciones, o aditivos mejoradores de octano como el Metilciclopentadienil Manganeso Tricarbonilo (MMT).

Con las nuevas gasolinas reformuladas se busca reducir la evaporación de hidrocarburos ligeros, hidrocarburos no quemados, el contenido de aromáticos, de olefinas y de benceno.

Petróleos Mexicanos mejora de manera continua sus gasolinas, lo que no es sencillo pues se requiere de nuevas tecnologías, de instalación de nuevos procesos y de más plantas. Todo ello, como una contribución para obtener gasolinas que generen el mínimo de contaminación ambiental y seguir de manera permanente los avances tecnológicos a nivel mundial, a fin de mejorar la calidad

de las gasolinas acorde con las normas de protección ambiental, que permitan dar cumplimiento a las necesidades del mercado ^[4]

En la tabla 1 y 2 se comparan las gasolinas reformuladas producidas en México, Pemex Magna y Pemex Premium respectivamente con los estándares internacionales.

Tabla 1. Comparación de la gasolina Pemex Magna con estándares internacionales. ^[5]

Comparación de la gasolina Pemex Magna con estándares internacionales			
	Aromáticos	Olefinas	Benceno
	(Porcentaje en volúmenes máximos)		
Pemex Magna (Valle de México)	25	10.0	1.00
EPA '90	32*	11.9*	1.64*
EPA '95	32	11.9	1.00
EPA '96	27*	7.0	1.00
Pemex Magna (Convencional)	Reportar	Reportar	4.90
ASTM	No se especifica	No se especifica	No se especifica
AAMA	25	11.9	1.00

*Especificación de invierno
Fuente: Instituto Nacional de Ecología (INE), Environmental Protection Agency (EPA), American Society for Testing and Materials (ASTM), American Automobile Manufacturer Association (AAMA)

Tabla 1. Comparación de la gasolina Pemex Magna con estándares internacionales (continuación) [5]

	RVP (psi max.) **	Goma preformada	Oxígeno (%peso mín.)
Pemex Magna (Valle de México)	7.8	4.0	1.0
EPA '90	11.5	No se especifica	0.0
EPA '95	8.1	No se especifica	2.0
EPA '96	7.3	No se especifica	2.0
Pemex Magna (Convencional)	11.5	0.04	No se especifica
ASTM	15.0	0.05	2.7*
AAMA	15.0	0.05	2.7*

*Porcentaje en peso máximo, **Varía en función de la zona geográfica y estacionalidad.
Fuente: Instituto Nacional de Ecología (INE), Environmental Protection Agency (EPA), American Society for Testing and Materials (ASTM), American Automobile Manufacturer Association (AAMA).
RVP Rate Vapor Pressure (psi máx) Libras por pulgada máximo, (ppm máx.), Partes por millón máximo.

Tabla 2. Comparación de la gasolina Pemex Premium con estándares internacionales. [6]

Comparación de la gasolina Pemex Premium con estándares internacionales			
	Aromáticos	Olefinas	Benceno
	(Porcentaje en volúmenes máximos)		
Pemex Premium (Valle de México)	25	10.0	1.00
EPA '90	32*	11.9*	1.64*
EPA '95	32	11.9	1.00
EPA '96	27*	7.0	1.00
CARB '96	25	6.0	1.00
Europa	38	7.0	2.00
Japón	47	33.0	5.00

*Especificación de invierno
Fuente: Instituto Nacional de Ecología (INE), Environmental Protection Agency (EPA), California Air Resources Board (CARB).

Tabla 2. Comparación de la gasolina Pemex Premium con estándares internacionales. (continuación)
[6]

	RVP (psi max.)	Azufre (ppm máx)	Oxígeno (%peso mín.)
Pemex Premium (Valle de México)	7.8	500	1.0
EPA '90	11.5	339	0.0
EPA '95	8.1	339	2.0
EPA '96	7.3	240	2.0
CARB '96	7.0	40	1.8
Europa	9.9	200	No se especifica
Japón	11.	100	1.3

Fuente: Instituto Nacional de Ecología (INE), Environmental Protection Agency (EPA), California Air Resources Board (CARB)
RVP Rate Vapor Pressure (psi máx.) Libras por pulgada (2) máximo, (ppm máx) Partes por millón máximo.

1.1.2 COMPUESTOS OXIGENADOS

Los compuestos oxigenados en las gasolinas reformuladas han tenido un nivel comercial muy significativo; entre los más importantes se encuentran el etanol (EtOH) y el metil terbutil éter (MTBE). La adición de estos compuestos aportan oxígeno a la mezcla aire-combustible, dando como resultado una combustión más completa, así como una reducción en las emisiones de monóxido de carbono.

El uso de estos compuestos oxigenados es controlado para asegurar que el combustible final no contribuya a la generación de fallas en el sistema, provocando el incremento de emisiones.

1.1.2.1 ÉTERES EN LAS GASOLINAS

Los éteres han jugado un papel muy importante como componentes del “pool” de gasolinas en Estados Unidos de Norteamérica, debido a que presentan una alta calidad octanal, presentan presiones de vapor bajas; no forman azeotropos a bajos puntos de ebullición con hidrocarburos ligeros; no presentan alta solubilidad en agua, lo cual significa que no se presentan problemas en la separación. Estas propiedades han causado que los alcoholes hayan ido reemplazándose por éteres tales como el MTBE (metil ter-butil éter) como aditivos oxigenados.

En el proceso de combustión, esta sustancia puede producir formaldehído, el cual es un irritante y cancerígeno. Experimentos en ratas han demostrado que la exposición por inhalación de formaldehído, ocasiona el comienzo de carcinoma en las cavidades nasales. En un estudio hecho por los fabricantes del MTBE “Task Force in the USA”, se sometieron a prueba 344 ratas Fischer y ratones CD-1, machos y hembras, con varias dosis por inhalación; y los resultados indicaron que la exposición de inhalación de ratas y ratones a elevadas concentraciones de MTBE resulta en un aumento en la incidencia de tumores de los riñones en las ratas macho y tumores del hígado en las ratas hembras^[2].

Recientes desarrollos han indicado que existe la posibilidad de no solo contar con el MTBE como aditivo oxigenado, sino que existen éteres alternativos que pueden ayudar en el control del problema ambiental asociado con la composición de la gasolina; incluyendo con esto los problemas de control de volatilidad y limitación de compuestos aromáticos. Actualmente el MTBE es el éter más utilizado como aditivo en la gasolina en todo el mundo, sin embargo el ter-amil metil éter (TAME) está siendo utilizado, con una tendencia a substituir al MTBE.

En la tabla 3 se presentan algunas características de los principales éteres utilizados como aditivos oxigenados, tales como números promedio de octano en la mezcla, presión de vapor Reid promedio (Rvp) y puntos de ebullición^[7].

Tabla 3. Características de volatilidad y octanaje de algunos éteres.^[7]

ÉTER	OCTANAJE EN MEZCLA *			PRESIÓN DE VAPOR REID	PUNTO DE EBULLICIÓN
	RON	MON	(R+M)/2	Psi	° C
Metil ter-butil (MTBE)	118	100	109	8-10	55
Etil ter-butil (ETBE)	118	102	110	3-5	70
Metil ter-amil (TAME)	111	98	104.5	1-5	86.1
Di-isopropil	110	99	104.5	--	67.8
Metil fenil	112	108	110	--	153.9
Metil ter-hexil	93	85	89	--	--
Isopropil ter-butil	105	96	100.5	--	--

* RON = Number Research Octane; MON = Number Motor Octane; (R+M)/2 = medida promedio de RON y MON

Homológamente los éteres son similares a los alcoholes en cuanto a características antidetonantes en la calidad de octanaje, la cual decrece conforme aumenta su peso molecular. En la Tabla 4 se muestran los números de octano en la mezcla gasolinas, de acuerdo a su peso molecular.

Tabla 4. Número de Octano de algunos alcoholes^[7]

ALCOHOL	RON	MON	(R+M)/2
Metanol		133	99
Etanol		130	96
Isopropanol		121	96
n-propanol		117	91
Ter butílico		109	93
n-butanol		95	79
n-hexanol		56	43
n-octanol		23	24

Los éteres como componentes en la mezcla de gasolinas tienen una gran capacidad para mejorar la calidad del aire y como consecuencia la salud pública. Las mezclas de gasolinas que los contienen pueden ser utilizadas como ayuda en:

- a) La reducción a la formación de ozono en los meses de verano, puesto que estos controlan la volatilidad de las gasolinas.
- b) Pueden ser utilizados de igual manera para reducir la formación de monóxido de carbono (CO) en las áreas metropolitanas en invierno y con esto reducir la exposición de la población a compuestos cancerígenos puesto que se reduce la concentración de aromáticos de la gasolina que se vende en el mercado.

La formación de ozono es la clave para la producción de las emisiones de óxidos de nitrógeno e hidrocarburos. La alta volatilidad de las gasolinas con lleva a una mayor producción de emisiones de hidrocarburos a la atmósfera debido a la rápida evaporación de los combustibles del motor. Por otro lado ocurren pérdidas de gasolina en forma de emisiones durante el bombeo del combustible de la estación de servicio al tanque del vehículo, pudiendo reducirse esto con la disminución en la volatilidad de la gasolina, con la adición de éteres.

La formación de monóxido de carbono (CO) puede también ser controlada por medio de la adición de aditivos oxigenados al "pool" de gasolinas puesto que esta emisión es resultado de una combustión incompleta (insuficiencia de oxígeno); cuando este oxígeno es suministrado a los componentes de la mezcla ya sea como alcohol o como éter este aditivo puede ayudar a la reducción de la formación del mismo

Los aromáticos contribuyen con esto a la formación de ozono; en particular el benceno es el compuesto mejor conocido como cancerígeno. Hasta cierto punto, la exposición de humanos al benceno ha sido controlada, pero las fracciones que aparecen en los motores de combustión, las cuales son menores al 5% en volumen han escapado de estas regulaciones. De los aromáticos es el que presenta un menor punto de ebullición (176° F), contribuyendo por lo tanto en gran cantidad a las emisiones por evaporación, junto con otros hidrocarburos ligeros. Una de las ventajas es que este compuesto se encuentra en concentraciones relativamente bajas (1 a 5% vol) en el "pool" de gasolinas. Un incremento en el uso de éteres en las mezclas de gasolinas puede reemplazar la pérdida de octanos debido a la remoción de benceno en algunas refinerías [7].

Debido a las propiedades tóxicas del metil ter butil éter (MTBE), se ha visto en la necesidad de suplir a dicho oxigenado por el ter amil metil éter (TAME) el cual presenta propiedades de octano comparables a la del MTBE, como se mostró en la tabla 1. El TAME tiene ciertas ventajas sobre el

MTBE en las mezclas, puesto que presenta una menor RVP, menor punto de ebullición, además el potencial de volumen que puede ser producido en las refinerías es mucho más alto que para el MTBE, ya que existe una mayor producción de isoamilenos en las unidades de FCC que el isobutileno: por lo que ha venido a ser últimamente un ingrediente muy importante en las gasolinas reformuladas de buena calidad.

En México, Pemex-Refinación ha concluido uno de sus planes más ambiciosos con el denominado "Paquete Ecológico". Los objetivos del paquete fueron la eliminación del plomo en las gasolinas, la reducción del azufre en el diesel de niveles del 1 y 2% a menos de 0.05% en peso y la reducción del azufre en el combustible de más de 4% a 0.8% para la zona centro del país.

En el contexto de mejoramiento de la calidad de las gasolinas en México, PEMEX-Refinación ha venido realizando inversiones importantes sobre procesos de obtención de productos oxigenados y gasolinas de alquilación. En la tabla 5 se muestra la capacidad instalada para la producción de dichos oxigenados en la República Mexicana hasta la fecha

Tabla 5. Capacidad Instalada para MTBE y TAME

PLANTAS Y CAPACIDAD INSTADA PARA TAME y MTBE		
Planta	Ubicación	Capacidad
Planta de MTBE	Tula, Hgo.	90,000 Ton/año
Planta de MTBE	Salamanca, Gto.	45,000 Ton/año
Planta de MTBE	Salina Cruz, Oax.	30,000 Ton/año
Planta de TAME	Tula, Hgo	90,000 Ton/año
Planta de TAME	Salina Cruz, Oax.	60,000 Ton/año

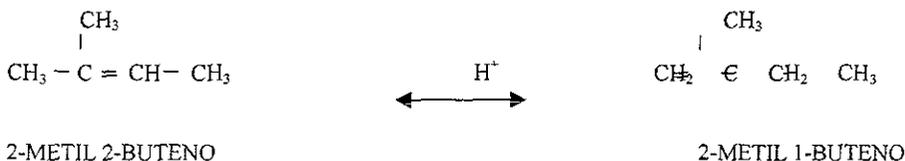
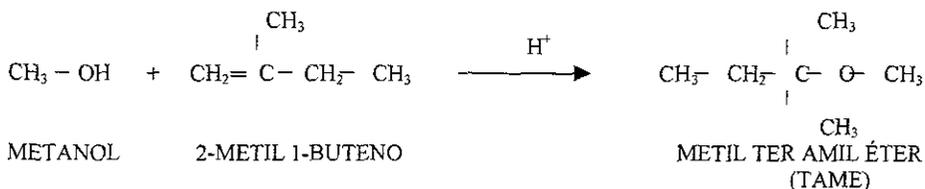
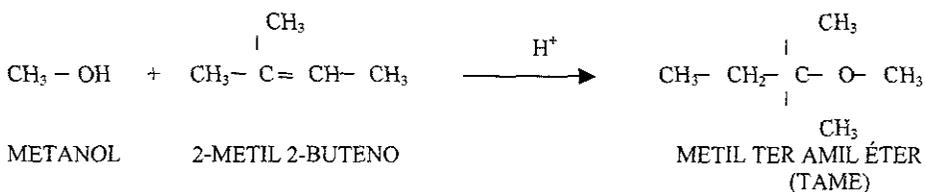
1.2 PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE Ter Amil Metil Éter (TAME)

El proceso TAME comprende la reacción de isoamilenos contenidos en el corte de pentanos de la gasolina de plantas catalíticas FCC con metanol para obtener como producto el ter amil metil éter

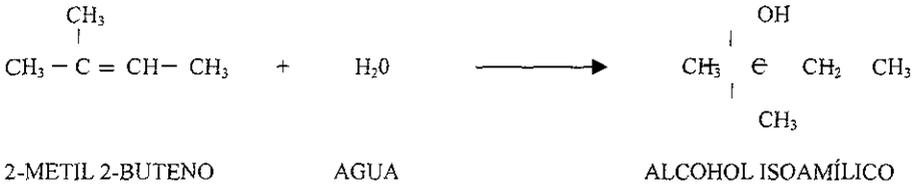
(TAME), que es un compuesto oxigenado que, por su baja presión de vapor y su relativo octanaje alto, ha venido a ser últimamente un ingrediente (aditivo) muy importante en las gasolinas reformuladas de buena calidad.

De los tres isoamilenos existentes: 2-metil 1-buteno, 2-metil 2-buteno y el 3-metil 1-buteno, útiles en la reacción de eterificación se tiene reportado que los dos primeros son los más reactivos para este fin. Las olefinas con enlaces dobles en la posición ter- son muy selectivos para formar iones carbonio y con esto reacción con alcoholes para producir éteres. La reacción de eterificación es llevada cabo en un rango de temperatura de 40° - 120° C. Las reacciones principales y secundarias para la producción de TAME, son las que se describen a continuación^[8]

REACCIONES PRINCIPALES



REACCIONES SECUNDARIAS



La relación molar alcohol/olefina es crítica en la eterificación, aunque existe un amplio intervalo de relaciones molares utilizadas en la literatura, en la práctica un exceso de olefina tiende a producir dimerización u oligomerización de la misma. Los dímeros y oligómeros de la olefina son productos no deseables como componentes en la mezcla de gasolinas como lo son los éteres; si la oligomerización es considerable, se pueden producir finalmente productos indeseables tales como las gomas, especialmente si la alimentación está formada por C5 y olefinas de alto peso molecular.

Las tecnologías de producción de TAME se encuentran licenciadas por diferentes empresas, las cuales cuentan con gran experiencia comercial. A continuación se mencionan los diferentes procesos existentes para la reacción de eterificación y algunas de sus características más importantes.

1.2.1 PROCESO HÜLS TAME

- a) Licenciador: Huls AG (Marl. Alemania) y UOP (Des Plaines, Illinois)
- b) Catalizador Empleado: Resina de Intercambio Iónico Sulfonada (sólido).
- c) Características del Proceso:
 - La reacción se lleva a cabo a temperaturas relativamente bajas puesto que a 130° C se presenta inestabilidad en el catalizador.

- La reacción es conducida con pequeños excesos de alcohol, presentando como ventajas, el desplazamiento del equilibrio hacia la producción de éteres, la ausencia del exceso de alcohol, puede ocasionar dimerización de la olefina, causando esto una gran liberación de energía.
 - A condiciones adecuadas, selectividad aproximada a 100%.
 - Proceso utilizado tanto para la producción de MTBE, TAME o ETBE.
 - Proceso de una o dos etapas, utilizando esta última para cargas extremadamente contaminadas.
- d) Rendimiento: 1825 barriles por día de TAME por cada 2167 barriles por día de isoamileno y 562 barriles por día de metanol.
- e) Experiencia Comercial: Veinte unidades de Hüls TAME han sido compradas. La primera unidad inició en Marl, Alemania en 1976.

1.2.2 PROCESO EHTERMAX UOP

- a) Licenciador: UOP
- b) Catalizador Empleado: Resina ácida
- c) Características del Proceso:
- Útil en la producción de MTBE, TAME y ETBE.
 - Combina el lecho fijo del proceso de eterificación de Hüls con una avanzada destilación catalítica (tecnología de Koch Engineering Company, Inc), logrando con esto forzando a la reacción a permanecer en equilibrio.
 - Conversión de isoamilenos arriba del 94%.
- d) Rendimiento 2543 barriles por día de TAME por 2167 barriles por día de isoamileno y 783 barriles por día de metanol.
- e) Experiencia Comercial: La primera unidad de proceso Ethermax fue comisionada a la compañía Hüls AG, en Marls, Alemania en 1992, otras once unidades fueron licenciadas, representado más de 2.17 millones de toneladas de la capacidad de producción de éteres en el mundo.

1.2.3 PROCESO DE ISOMERIZACIÓN DE OLEFINAS

- a) Licenciador: UOP
- b) Catalizador Empleado: Alúmina clorada (poca estabilidad y baja selectividad)

c) Características del Proceso:

- Isomerización de olefinas normales a isoolefinas reactivas.
- En 1989 se estudiaron nuevos materiales catalíticos los cuales proporcionaron gran selectividad y estabilidad.
- Surge al mercado con el nombre de proceso Pentosom.
- Está formado por dos unidades de eterificación, una de ellas es una unidad Ethermax.
- Incrementa la producción de TAME alrededor de 1.7 veces en comparación con el proceso típico de FCC.

d) Experiencia Comercial: El sistema catalítico utilizado en este proceso ha sido investigado por casi 5 años. En cada unidad de proceso se han incluido plantas piloto de prueba. En este proceso se cuenta con una experiencia de más de 80 años en comercialización.

En 1996 como parte de la política ambiental se incorporan a la Refinería Miguel Hidalgo (México) las plantas de Teramil Metil Éter (TAME), contribuyendo con esto al mejoramiento de la calidad de las gasolinas reduciendo el contenido de aromáticos. En estas plantas se aprovechan los pentanos provenientes de la planta catalítica; su capacidad actual es de 90 000 ton/año y su ingeniería básica fue desarrollada por el Instituto Francés del Petróleo (IFP), así como la de detalle es elaborada por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).

1.3 PROPIEDADES DEL COMPUESTO

En la tabla 6 se proporcionan las principales propiedades del aditivo oxigenado para gasolinas teramil metil éter (TAME).

Tabla 6. Propiedades del TAME (ter amil metil éter)^[9]

PROPIEDADES	UNIDADES
• Octanaje en la mezcla (R+M/2)	104.5
• Octanaje en la mezcla (RON)	111
• Octanaje en la mezcla (MON)	98
• Presión de vapor Reid	2.5 psi
• Punto de ebullición	86.1° C
• Densidad	0.788 kg/l
• Densidad energética	98 kcal/l
• Calor de vaporización	0.86 kcal/l
• Requerimiento de oxígeno	16.7 %vol @ 2.7 %peso de oxígeno
• Solubilidad en agua	1.2 %peso
• Calor de reacción	11 kBtu/ lb mol

1.4 CATALIZADORES EMPLEADOS

La síntesis de éteres por reacciones de alcoholes y olefinas, fue descubierta por Reyhler en 1907, estos éteres son producidos por medio de reacciones sobre catalizadores ácidos, la reacción es selectiva y esta selectividad depende 100% del catalizador empleado.

El primer proceso de producción de éteres fue patentado en 1949 por ARCO (entonces Atlantic Richfield Co.), el cual utilizó un catalizador fuertemente ácido a base de una resina sulfonada de cationes intercambiables, soportada en un copolímero de estireno divinilbenceno, preparado por una técnica de polimerización, proporcionando una estructura continua de poros abiertos. El siguiente proceso patentado fue alrededor de 1964 por Sinclair Oil, el cual fue seguido en 1974 por Sun Oil. A principios de 1977 y hasta mediados de 1980, se patentaron una serie de procesos los cuales fueron publicados hasta 1986. Hubo 17 compañías participantes, de las cuales licenciaron y pusieron en marcha 26 procesos. De estos 21 procesos de 13 compañías utilizaron la resina de cationes intercambiables tipo gel de poliestireno sulfonada, principalmente de tipo altamente macroporosa. De los otros procesos, 2 de ellos (2 compañías) utilizaron ácido sulfúrico y tres de ellos (2 compañías) utilizaron catalizadores sólidos a base de compuestos inorgánicos o soportados [10].

1.4.1 CATALIZADORES A BASE DE RESINAS SULFONADAS FUERTEMENTE ÁCIDAS CON CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO

El catalizador normalmente utilizado es una resina con cationes intercambiables fuertemente ácida, la cual está constituida esencialmente por una resina de poliestireno sulfonada. Esta resina ha sido manufacturada comercialmente por varias compañías, recibiendo varios nombres: la resina vendida por Rohm y Hass está registrada bajo la marca de "Amberlyst"; la resina vendida por Dow Co. y Mitsubishi es conocida como "Dow Chemical Resin", conocida como catalizador de etificación para la producción de MTBE y TAME.

Las resinas de intercambio iónico son pequeñas partículas, de alto peso molecular, debido a que son polímeros con grupos funcionales ya sean ácidos o básicos, los cuales están adjuntos a la matriz polimérica.

En la figura 2, se muestra la estructura química de las resinas sódica y cálcica más utilizadas en la reacción de eterificación (Mitsubishi Kasei Corporation).

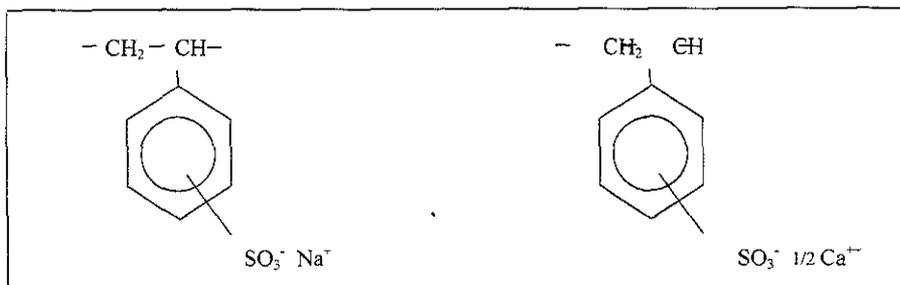


Figura 2 Estructura química de resinas más comunes en reacciones de eterificación^[9]

Todas estas resinas cumplen con la forma iónica H^+ ; tienen composición química idéntica y su estructura polimérica es un copolímero de estireno-divinilbenceno, el cual tiene como sitio activo al grupo ácido sulfónico donador de protones.

El uso de resinas de intercambio catiónico fuertemente ácidas como catalizadores, en lugar de minerales fuertemente ácidos (sulfuros), en donde el grupo funcional de la resina es un grupo ácido sulfónico está muy bien documentado en literatura para reacciones de eterificación

Estas resinas funcionan como sólidos insolubles con una fuerte acidez, la cual es equivalente a utilizar ácido sulfúrico. Son sumamente adecuadas para formar lechos catalíticos fijos, removibles y además para ser utilizados en reactores tipo batch de tanque agitado. En la tabla 7, se comparan algunas de las propiedades físicas de los catalizadores a base de resina utilizados para la reacción de eterificación, en especial para la producción de TAME. Estas resinas no son regenerables.^[10]

Tabla 7. Comparación de Catalizadores para eterificación a base de resinas^[10]

PROPIEDADES FÍSICAS	DIAION RCP-13H	AMBERLYST 15	AMBERLITE 200	DIAION RCP-150H	DOWEX	LEWATIT SPC-118
• Capacidad de Intercambio Iónico (meq/ml)	2.2	1.8	1.8	1.5	1.7	1.4
• Retención de agua (rango típico)	39.0 37-43	46.2 no determinado	46.5 no determinado	56.1 50-60	52.0 50-54	56.4 no determinado
• Área Superficial (m ² /gr seco)	---	36.5	35	40-50	---	31.6
• Volumen de Poro (ml/gr seco)	0.64	0.30	0.45	0.3-0.4	0.48	0.63
• Diámetro de Poro (in)	No determinado	20-30 nm	No determinado	80	No determinado	No determinado

1.4.2 CATALIZADORES A BASE DE ARCILLAS PILAREADAS

En la actualidad se ha tenido conocimiento del uso tanto de arcillas laminares como arcillas pilareadas como catalizadores para la producción de éteres. Esto es debido a la reacción de uno o más alcoholes con una o más olefinas en presencia de los cationes intercambiables que se encuentran en el espacio interlaminar de las arcillas.

La arcilla típica en el uso como catalizador es la arcilla denominada montmorillonita, la cual presenta una deficiencia de carga causada por la substitución isomórfica del Mg²⁺ por el Al³⁺ en la capa octaédrica, y/o del Al³⁺ por el Si⁴⁺ en la lámina tetraédrica. El espacio interlaminar normalmente se encuentra ocupado por cationes intercambiables, encargados de neutralizar la carga de la arcilla, estos cationes comúnmente son el Ca²⁺ o el Na⁺.

Tanto las arcillas naturales como las arcillas sintéticas tienen estructuras laminares que han sido bien estudiadas y de tal forma pueden utilizarse para dar lugar a arcillas pilareadas, ya que los iones

iniciales en el espacio interlaminar pueden ser intercambiados por iones de metales alcalinos, de metales alcalino térreos o por otros metales, por técnicas ya conocidas en el estado del arte.

Para la producción de éteres se demandan arcillas del tipo esmectitas, las cuales han reaccionado con cationes poliméricos que surgen de la hidrólisis de complejos tanto de aluminio como de circonio o mezclas de ambos, resultando en un aumento de aproximadamente 50% en área superficial y un tamaño de poro menor a 30 Å después de haber sido calcinadas.

La producción de éteres es importante para la producción de químicos individuales y para la producción de componentes del "pool" de gasolinas. Se le ha prestado una atención muy particular a la producción de metil ter butil éter (MTBE), aunque en este caso se enfocará a la producción de ter amil metil éter (TAME), debido a las propiedades toxicológicas del primero.

La tendencia a la oligomerización es más marcada con el uso de catalizadores a base de resinas de poliestireno sulfonadas por lo que la relación molar teórica es mantenida en 1:1 (alcohol: olefina). Al utilizar un exceso de metanol no se inhibe la reacción, sin embargo con esto se requiere de una subsecuente separación, puesto que el metanol en exceso es indeseable. El exceso de olefina, como se mencionó anteriormente origina oligomerización.

Las arcillas pilareadas utilizadas como catalizadores para eterificación pueden resultar tan activas como el catalizador a base de resina de poliestireno sulfonada, presentando como ventaja la no tendencia a la oligomerización. El catalizador preferente es la arcilla laminar tratada ácidamente (H^+ -montmorillonita); en donde el catión inicial es intercambiado por un catión de hidrógeno, aumentando de esta manera la actividad del catalizador. Las montmorillonitas intercambiadas con aluminio o con circonio pueden ser menos activas que las arcillas intercambiadas con hidrógeno, aunque esta actividad puede ser incrementada por medio de sililación o por medio de tratamientos ácidos.^[11]

CAPÍTULO 2

A R C I L L A S

2. ARCILLAS

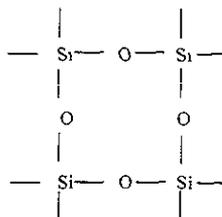
2.1 ORIGEN

El origen de la mayoría de los materiales arcillosos está relacionado a un proceso de erosión, ya sea aéreo o acuático, debido al desgaste continuo que sufren las rocas por el flujo pluvial, principalmente este proceso de erosión se presenta en los sedimentos que se encuentran en el lecho de los ríos y es conocido como ciclo de arcillas.

Después de este paso le sigue una sedimentación y un entierro de las arcillas cambiadas, ocasionando con esto la transformación dentro de ellas. Algunas arcillas son producidas por procesos hidrotérmicos (interacción de las rocas con el agua a temperaturas de 100° a 250° C), estas alteraciones proporcionan gran calidad en las arcillas, para ser utilizadas en procesos industriales.

2.2 ESTRUCTURA

Las arcillas son silicatos, los cuales están formados por una estructura básica tetraédrica, que se ilustra en la figura 3. Este tetraedro está compuesto por un átomo central de silicio (Si) y cuatro átomos de oxígeno en las esquinas (O); mientras que cada átomo de silicio tiene cuatro cargas eléctricas positivas, cada átomo de oxígeno tiene dos cargas negativas, por lo que es necesario que cada uno de los átomos de oxígeno use una de sus cargas para atraer a una de las cargas del silicio, quedando así saturado el átomo central, mientras que las esquinas quedan cargadas negativamente, pudiendo enlazarse a otro átomo con carga positiva, y de esta forma se forman cadenas de tetraedros, mediante enlaces del tipo:



De la misma manera se forman cadenas verticales que se unen a las cadenas horizontales para formar redes, si se superpone una red encima de la otra se forman arreglos tridimensionales. En particular las redes de tetraedros que se extienden a lo largo y a lo ancho, formando hojas completas, constituyen el grupo de filosilicatos, o estructuras laminares, del cual forman parte las arcillas.

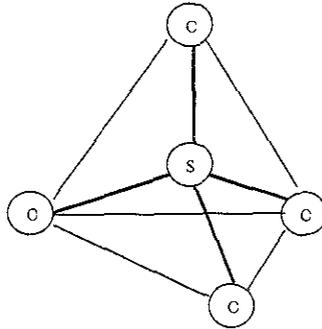


Figura 3. Tetraedro elemental^[12]

Al unirse los vértices de los tetraedros para formar anillos de seis tetraedros, de tal manera que las puntas de los tetraedros se encuentren a la misma altura, formando un plano, y de igual manera con los átomos de silicio situados en el centro del tetraedro, se forman hojas tetraédricas (tipo T), como las que se muestran en la figura 4.

- = Oxígeno
- = Silicio

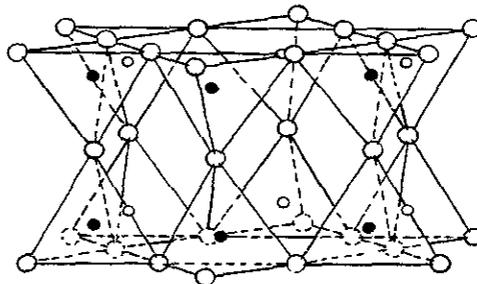


Figura 4. Lámina tetraédrica (T)^[12]

Similarmente existen otros cuerpos poligonales que se unen entre sí para formar cadenas, tal como ocurre con los compuestos de aluminio o magnesio, obteniéndose arreglos del tipo octaédrico (tipo O), representados en la figura 5.

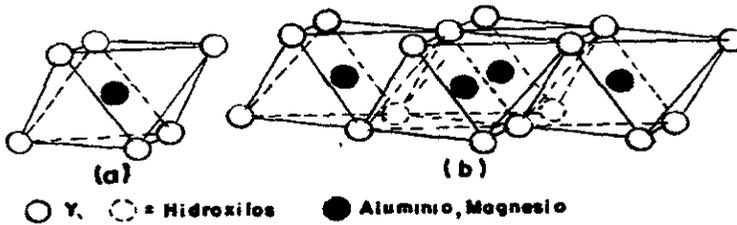
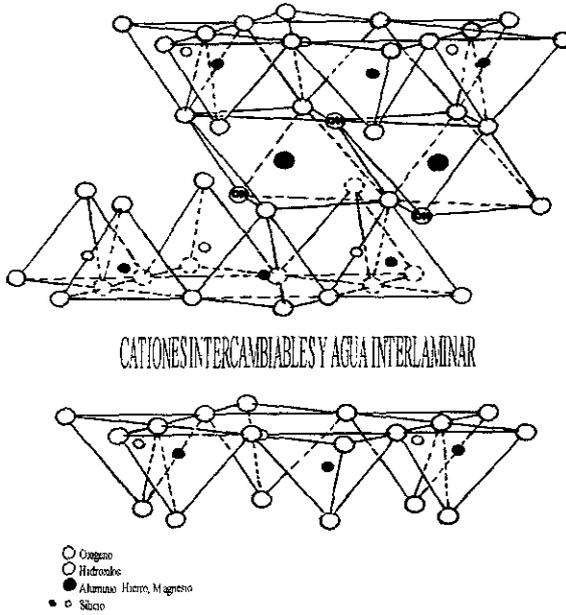


Figura 5. Lámina octaédrica (O)^[12]

La unión de una lámina tipo T con una del tipo O genera arreglos del tipo T-O o lámina del tipo 1:1; la unión de una tercera lámina del tipo T a la lámina T-O da como resultado arreglos del tipo T-O-T denominados comúnmente láminas del tipo 2:1. Ésta lámina es la más completa puesto que no acepta la adición de otra más debido a la saturación de los enlaces.

En la formación de las arcillas naturales se da lugar a una sustitución catiónica en las láminas octaédricas o tetraédricas, dando como resultado una deficiencia interlamina de cargas, la cual es compensada por la atracción de cationes tales como el Na, K, Ca, etc en el espacio interlamina, proporcionando así las propiedades superficiales únicas de acidez e intercambio iónico, tan importantes para la actividad catalítica de las arcillas naturales. Las láminas cargadas negativamente tienen fuertes enlaces covalentes y están unidas entre ellas por fuerzas electrostáticas. Con frecuencia la carga negativa de la arcilla natural, debida a la sustitución isomórfica es referida como Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC; meq/100gr de arcilla). En la figura 6 se muestra la estructura típica de las láminas tipo T-O-T^[12].



- Oxígeno
- Hidroxilo
- Aluminio, Hierro, Magnesio
- Silicio

Figura 6. Lámina T-O-T. [12]

La sustitución catiónica mencionada anteriormente da origen a las diferentes arcillas naturales; en la tabla 8 se muestran algunos ejemplos de sustituciones isomórficas de arcillas naturales.

Tabla 8. Sustitución Isomórfica de algunas arcillas naturales^[13]

NOMBRE ARCILLA	SUSTITUCIÓN ISOMÓRFICA	CAPA	FÓRMULA
SAPONITA	Al/Si	TETRAÉDRICA	$(Si_{8-x}Al_x)(Mg_6)O_{20}(OH)_4A_x \cdot nH_2O$
MONTMORILLONITA	Mg/Al	OCTAÉDRICA	$(Si_8)(Al_{4-x}Mg_x)O_{20}(OH)_4A_x \cdot nH_2O$
HECTORITA	Li/Mg	OCTAÉDRICA	$(Si_8)(Mg_{6-x}Li_x)O_{20}(OH)_4A_x \cdot nH_2O$
BEIDELLITA	Si/Al	TETRAÉDRICA	$(Si_{4-x}Al_x)(Al_4)O_{20}(OH)_4A_x \cdot nH_2O$

A= catión monovalente

La deficiencia de carga positiva en las láminas de las esmectitas se encuentra en un rango de 0.4 a 1.2 e⁻ por cada Si₈O₂₀. Para balancear la carga interlaminar, las capas de cationes hidratados son intercalados entre las capas de silicatos. Normalmente, los cationes intercalados son iones de metales alcalino térreos, tales como el Ca²⁺ y algunas veces con iones de metales alcalinos tales como el Na⁺.^[13]

2.2.1 CLASIFICACIÓN

Los filosilicatos pueden clasificarse de acuerdo a diferentes características tales como: el tipo de estructura (1:1 o 2:1), carga por unidad de celda y el tipo de interlamina, pudiéndose resumir esta clasificación en 8 grandes grupos (Tabla No.9). Otra subdivisión es la de sub-grupos basándose en el tipo de lámina octahédrica (di- o tri-) y finalmente en especies basándose esta en la composición química o en la geometría de la superposición de las láminas o de los espacios interlaminares. En la Tabla 9 se resume la clasificación mencionada, la cual está basada en Bailey y los nombres usados en los grupos, sub-grupos y especies son aprobados por el Comité Internacional de Nomenclatura^[14].

Tabla 9. Nomenclatura de diferentes tipos de arcillas (filosilicatos)^[14]

NOMBRE DEL GRUPO	TIPO DE LÁMINAS	CARGA (x)	TIPO DE INTERLÁMINA	CAPA OCTAÉDRICA	SUB-GRUPO	ESPECIE
<ul style="list-style-type: none"> SERPENTITA KAOLIN 	1:1	BAJA O NULA (x) ≈ 0	----	TRI- DI-	Serpentita Kaolines	Chrysotila Kaolinita, dicktita
<ul style="list-style-type: none"> TALCO PIROFILITA 	2:1	NULA	----	TRI- DI-	Talcos Pirofilitas	Talco Pirofilita
<ul style="list-style-type: none"> ESMECTITA 	2:1	BAJA ($0.6 < x < 1.2$)	CACIONES HIDRATADOS (POSIBLEMENTE MONOVALENTE)	TRI- DI-	Saponitas Hectorita Sauconita Stevensita Montmorillonitas Beidellita Nontronita Volvkonskoita	Saponita, hectorita Montmorillonita, beidellita
<ul style="list-style-type: none"> VERMICULITA 	2:1	MEDIA ($1.2 < x < 1.8$)	CACIONES HIDRATADOS (PRINCIPALMENTE Mg)	TRI- DI-	Vermiculitas Trioctahédricas Vermiculitas Dioctahédricas	Vermiculitas trioctahédricas Vermiculitas dioctahédricas
<ul style="list-style-type: none"> MICA 	2:1	ALTA ($x \approx 2$)	CACIONES DESHIDRATADOS (USUALMENTE K)	TRI- DI-	Micas trioctahédricas Micas dioctahédricas	Flogopita, biotita Muscovita, illita

Tabla 9. Nomenclatura de diferentes tipos de arcillas (filosilicatos) (continuación)⁽¹⁴⁾

NOMBRE DEL GRUPO	TIPO DE LÁMINAS	CARGA (x)	TIPO DE INTERLÁMINA	CAPA OCTAÉDRICA	SUB-GRUPO	ESPECIE
• MICA BRITTLE	2:1	MUY ALTA ($x \approx 4$)	CACIONES DESHIDRATADOS (DIVALENTES)	TRI- DI-	Micas Brittle Trioctahédricas Micas Brittle Dioctahédricas	Clintonita Margarita
• CLORITA	2:1	VARIABLE	HIDROXI LAMINAS OCTAHÉDRICAS	TRI- DI-	Cloritas trioctahédricas Cloritas dioctahédricas	Clinoclorita Donbassita
• SEPIOLITA- PALYGORSKITA	2:1	VARIABLE	ALGUNOS	TRI- DI-	Sepiolitas Palygorstitas	Sepiolita Palygorskita

2.2.2 ESMECTITAS

Estos minerales son filosilicatos con tamaño de partícula muy pequeño (< 2 micrómetros), los cuales están constituidos por láminas tipo T-O-T. La sustitución del aluminio octaédrico y el silicio tetraédrico por algún catión de menor carga, origina una deficiencia de carga eléctrica, la cual es responsable de las propiedades superficiales características de este tipo de arcillas: capacidad de intercambio, absorción de moléculas polares como el agua, así como de compuestos orgánicos, las cuales al introducirse en el espacio interlaminar causan el hinchamiento de la estructura laminar de las arcillas. Entre las esmectitas, el tipo más destacado es la montmorillonita, debido a que presentan una alta capacidad de intercambio.

La capacidad de intercambio catiónico es fundamental tanto para la intercalación e hinchamiento interlaminar. Estas propiedades son las que la distinguen de los grupos pirofilita y talco, los cuales tienen una pequeña capacidad de intercambio o en algunas veces ninguna.

Los cationes hidratados de la superficie interlaminar de la arcilla natural pueden ser reemplazados con casi cualquier catión utilizando métodos de intercambio simples, pudiéndose también intercalar moléculas neutras como el agua. Un punto muy importante de los métodos de intercambio utilizados involucran mecanismos que comprenden la formación de complejos entre el catión intercambiable y la solución precursora.

El hinchamiento interlaminar depende del catión intercambiable, la carga laminar y la localización de las láminas cargadas. Los iones intercambiables como el Li^+ y Na^+ proporcionan generalmente en los minerales la particularidad de ser susceptibles a el hinchamiento por el agua. Este hinchamiento en las interláminas es debido a las fuerzas osmóticas que son observadas cuando algunos minerales son inmersos en líquidos. El hinchamiento osmótico de las arcillas naturales esmectitas es completamente espectacular; bajo condiciones apropiadas las láminas de silicatos pueden ser separadas por cientos de angstroms ^[15].

El proceso por el cual las arcillas esmectitas pueden ser intercaladas por moléculas de agua, comprende varias etapas, iniciando con la arcilla en estado deshidratado, con cationes de sodio, potasio, etc. adsorbidos en el espacio interlaminar. Desde el punto de vista electrostático, las cargas

negativas, se acumulan en las superficies planas de las láminas, mientras que en los bordes se acumulan de cargas positivas, concentrándose los iones adsorbidos en los espacios interlaminares sobre las caras planas; al ponerse en contacto la arcilla con las moléculas de agua, éstas son atraídas fuertemente hacia las superficies planas debido a la presencia de los iones cargados positivamente, en este estado, las moléculas de agua se hacen más dipolares, atrayendo a otras de su especie. La carga negativa en la superficie de las laminillas se incrementa conforme las moléculas de agua se enlazan unas con otras al aumentar su polarización, llegando un momento en que la carga superficial es tal, que las láminas se repelen entre sí, separándose unas de otras por lo que el espacio interlaminar se expande, dando origen al hinchamiento característico de las arcillas esmectitas. Las moléculas de agua continúan llenando el espacio interlaminar, neutralizando parcialmente las superficies expuestas y manteniendo las láminas apartadas unas de otras, hasta que el agua es eliminada mediante algún proceso de secado, lo cual origina una contracción del volumen de la arcilla. El equilibrio de hidratación da como resultado una estructura interna hidratada que hace coincidir los bordes cargados positivamente con las caras planas cargadas negativamente [15].

2.2.2.1 MONTMORILLONITA

Su nombre se deriva del francés Montmorillon, lugar de Francia en el cual se encontró esta arcilla típica en 1874.

Debido a su afección por el agua y moléculas orgánicas, la montmorillonita encuentra aplicaciones muy variadas que van desde la extracción de esencias naturales, hasta la fabricación de catalizadores para procesar hidrocarburos, derivados del petróleo [12].

Esta arcilla es un filosilicato tipo esmectita, la cual observa una estructura laminar tipo 2:1 (figura 4), la cual presenta una deficiencia de carga positiva debido a la sustitución isomórfica de átomos de Al^{3+} octaédrico por Mg^{2+} y de Si^{4+} tetraédrico por Al^{3+} ; estas cargas son compensadas por cationes localizados en el espacio interlaminar, estos cationes son también denominados cationes iniciales, cationes intercambiables o cationes de compensación, generalmente son Na^+ y/o Ca^{2+} .

La capacidad de la montmorillonita para intercambiar cationes es denominada Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC), la cual es medida usualmente en miliequivalentes por 100 gr de arcilla (meq/100g), y es controlada por la sustitución isomórfica, en general esta capacidad de intercambio catiónico (CIC) es muy alta, superior a 80 meq/100g [16].

2.3 PROPIEDADES

Las propiedades características que poseen las arcillas esmectitas son:

- Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)
- Capacidad de Intercalación
- Capacidad de Hinchamiento

La capacidad de intercambio catiónico es fundamental tanto en la capacidad de hinchamiento como la de intercalación, este fenómeno es básico para la preparación de arcillas pilareadas debido a la introducción de grupos de especies catiónicas, las cuales actúan como soportes para mantener la estructura de la arcilla estable, logrando esto con una cuidadosa deshidratación, y de esta forma lograr la conversión de los pilares en su forma de hidróxidos a óxidos estables. El tamaño de poro, es determinado por el tamaño del pilar y del espacio que existe entre los mismos pilares en el espacio interlaminar.

La capacidad de hinchamiento es un proceso reversible el cual ocurre debido a la hidratación de los cationes interlaminares; esta hidratación origina una expansión en dirección (001), pudiendo deshidratarse a temperaturas medias (300-400° C) para obtener una contracción de las láminas a sus valores originales. Se menciona que existen analogías entre las redes porosas de las zeolitas, tanto en el tipo como en la forma de distribución de los poros.

2.4 ARCILLAS COMO CATALIZADORES

La actividad catalítica de las esmectitas ha sido reconocida en varios procesos naturales, entre los cuales se incluyen reacciones de formación de petróleo, transformaciones químicas en sólidos y reacciones relacionadas con la evolución química de la tierra.

Estas arcillas representan una nueva clase de materiales, en los cuales existe una distribución homogénea de microporosidad, la cual puede variarse de acuerdo al tipo de reacción en la cual se aplicará su uso y de esta forma pudiendo variar de 4 Å a 18 Å, de acuerdo al tipo de pilar utilizado. Estos sólidos son muy atractivos, debido a que pueden adsorber y convertir moléculas muy grandes como las que se encuentran en los residuos de crudo (asfaltenos).

El reciente avance en la intercalación química de las arcillas esmectitas ha reavivado el interés en estos materiales como catalizadores o como soportes de catalizadores, debido a la incorporación de complejos metálicos en los espacios interlaminares (cationes fuertemente estables); los cuales son utilizados como pilares entre las láminas de silicatos. Este fenómeno de pilareo es el principal formador de poros en las arcillas, los cuales son análogos a las redes porosas de las zeolitas; y con esto ofrecen una nueva alternativa de materiales en los cuales se puedan llevar a cabo un sin número de reacciones. Algunos ejemplos de las reacciones en las cuales participan las esmectitas intercaladas son:

- Craqueo de hidrocarburos (Al-, Zr-)
- Hidro isomerización de parafinas (Pt-, Al- y Cr,Al-)
- Alquilación-dealquilación :
 - a) Alquilación de benceno (Al-, Zr-, Si,Al-, Ti- y Cr-)
 - b) Alquilación de bifenilo (Al-)
 - c) Dealquilación de cumeno Ga, Ga,Al-, Al- y Cr-)
 - d) Dealquilación de isopropil naftaleno (tratadas ácidamente)
- Deshidratación de:
 - a) 1-butanol (Al-, tratadas con ácido fosfórico y Ta-)
 - b) 1-pentanol (Al- y Zr-)
 - c) Glucosa (Fe-, Cr-, Al,Fe-, Al,Ru- y Al-)
- Formación de éteres (Al-, Be-, Zr- y Cr-)

- Isomerización de olefinas (Al-, sulfatadas e intercaladas con Zr-)
- Oligomerización de eteno (Al-)
- Transformación de metanol a hidrocarburos (Zr-), etc..^[13]

Las arcillas modificadas aún no son muy utilizadas como catalizadores comerciales en México, aunque tienen la posibilidad de llegar a reemplazar a los catalizadores zeolíticos debido a que presentan una mayor estabilidad térmica, selectividad y seguramente un menor costo.

2.4.1 ARCILLAS PILAREADAS

El concepto de arcillas esmectitas pilareadas fue utilizado hace más de 25 años por Barrer y McLeod^[12] al utilizar iones de tetraalquilamonio para mejorar la porosidad en los espacios interlaminares de una montmorillonita obteniendo materiales con tamaños de poro tan grandes como la faujasita, sin embargo las arcillas intercaladas con compuestos orgánicos son inestables térmicamente a temperaturas aproximadas a 300° C, limitando con esto sus aplicaciones en el área catalítica. La introducción de soluciones intercalantes con cationes hidroximetálicos mejoró la estabilidad térmica de las arcillas, obteniendo de esta forma materiales con estructuras estables a temperaturas aproximadas a 700° C, surgiendo con esto una amplia aplicación como materiales catalíticos y un rápido desarrollo de los mismos.

Han sido reportadas gran cantidad de especies pilareantes: compuestos orgánicos, complejos organometálicos, grupos de cationes metálicos, soluciones de óxidos metálicos y polioxocaciones. Muchas de estas especies pilareantes tienen como desventaja la baja reactividad y la ausencia de estabilidad térmica. Los polioxocaciones son los más utilizados como agentes pilareantes, entre los más utilizados se encuentran los formados por: Al, Ni, Zr, Fe, Cr, Mg, Si, Bi, Be, B, Nb, Ta, Mo, Ti y recientemente los formados por Cu y Ga; sin embargo el polioxocación formado por Al es el que ha sido más y mejor estudiado, y al cual se le asigna el nombre de ion Keggin^[17].

Brindley y colaboradores, fueron los primeros en reportar que los cationes de hidróxido de aluminio e hidróxido de circonio formados por hidrólisis, proporcionan arcillas térmicamente estables con áreas superficiales de 200 a 500 m²/g, y espacios interlaminares cercanos a 9 Å. Esta estabilidad térmica ha sido atribuida a la formación de oligómeros tales como el Zr₄ y Al₁₃^[18]

Las arcillas pilareadas interlaminares son denominadas comúnmente como "PiLC's" debido a su nombre en inglés (Pillared Interlayered Clays); constituyen una de las familias de minerales mejor estudiadas.

Normalmente los cationes que compensan la deficiencia de carga se encuentran en el espacio interlaminares y son intercambiados fácilmente por otros cationes en soluciones acuosas. Los materiales obtenidos en esta etapa son llamados arcillas intercaladas, reservando el término de arcillas pilareadas para aquellos materiales que han sido estabilizados por medio de calor y en los cuales la relación pilar-lámina forma una relación estable.

En la figura 7, se muestra que al existir una exitosa intercalación y pilareo se tiene como consecuencia un incremento en el espacio interlaminares $d(001)$ el cual es observable por medio de la técnica de difracción de Rayos X y además se puede observar un incremento en el área superficial. El término de arcillas pilareadas no debe ser utilizado si los dos criterios anteriores no son satisfechos simultáneamente.

La calidad del sólido sintetizado está determinada por el espacio $d(001)$, la estabilidad térmica o por sus propiedades catalíticas, siendo esto dependiente de la química de la solución utilizada para la intercalación. Sin embargo se han obtenido algunas diferencias en los resultados reportados, atribuyendo esto a los diferentes grados de hidratación de las muestras. Por ejemplo en arcillas intercaladas con circonio se obtienen $d(001)$ de 22 Å después de ser secadas a temperatura ambiente, decreciendo este espacio a 17.6–18 Å después de ser deshidratados alrededor de temperaturas de 500° C.

Varios factores tienen gran influencia tanto en el espacio interlaminares $d(001)$, como en el diámetro del poro de las arcillas pilareadas; y se vinculan estrechamente con las dimensiones de los cationes pilareantes, como la carga del catión, la cual depende directamente del grado de hidrólisis de la solución, la orientación del catión pilareante entre las láminas de la arcilla, la densidad de carga y la distribución de las láminas de la arcilla.

Las propiedades de las arcillas pilareadas pueden ser manipuladas con un cuidadoso manejo tanto de la arcilla a utilizar, del agente pilareante, procedimiento de pilareo, tratamientos térmicos, etc., ofreciendo con esto rutas flexibles para diseñar nuevos catalizadores ^[13].

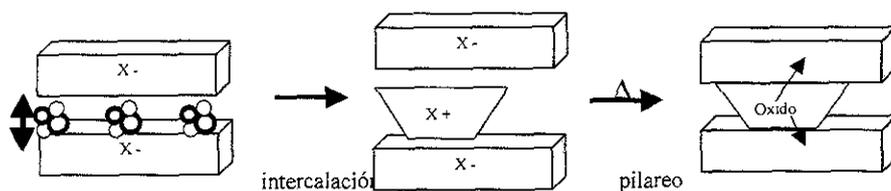


Figura 7. Esquema de intercalación a la arcilla y pilareo. ^[13]

Las arcillas dispersas en soluciones acuosas a concentraciones menores al 2 por ciento en peso tienden a formar coloides (gelación) dificultando el flujo de fluidos al interior de las interláminas por lo que se recomienda trabajar a concentraciones iguales o mayores a la antes mencionada

La preparación de las arcillas pilareadas está basada en las propiedades características, las cuales han sido mencionadas anteriormente.

2.4.1.1. SITIOS ACTIVOS

La comprensión de las interacciones ácido-base en sólidos es muy difícil, puesto que la naturaleza de su superficie no está plenamente definida ya que muchas veces no se ha determinado claramente la composición de los complejos que se forman entre el reactivo y el sólido. Sin embargo se utilizan los mismos conceptos sobre ácidos y bases que se conocen en química general.

Un ácido según Brönsted, es una sustancia capaz de liberar un ion de hidrógeno. Posteriormente Lewis amplió el concepto de acidez, considerando ácido a toda aquella molécula provista de un orbital libre que tiende a unirse a una molécula que posee un par de electrones y que funciona como base.

Las arcillas como catalizadores presentan tanto sitios ácidos Brönsted como Lewis. Los sitios ácidos Brönsted se asocian principalmente al espacio interlaminar, mientras que los sitios ácidos Lewis están asociados con la superficie del material ^[18]

La acidez tipo Brønsted se asocia con la liberación de protones durante la deshidroxilación de los pilares, por lo que esta decrece con tratamientos térmicos, debido a la deshidroxilación de la superficie o la migración de los protones en el espacio interlaminar a la lámina octaédrica, la cual es similar a la observable en arcillas tratadas ácidamente. La acidez tipo Lewis incrementa al colapsarse el material por tratamientos térmicos, debido a la deshidratación de la arcilla, este tipo de acidez es comparable al de una zeolita.

Estudios de infrarrojo con absorción de piridina (IR) en arcillas pilareadas con circonio han demostrado que los sitios ácidos del tipo Lewis se encuentran localizados solo en los pilares, mientras que los sitios ácidos Brønsted se asocian con la superficie de la arcilla y con el enlace del pilar a la arcilla.

2.4.1.2 .DESLAMINACIÓN

Al realizar dispersiones de la arcilla natural en agua, las láminas de esta son separadas, observando un desorden en ellas. Este efecto es elevado al realizar diluciones muy altas. Como consecuencia de este fenómeno se pueden observar áreas superficiales muy altas y la ausencia de la reflexión $d(001)$, la cual describe un producto con estructura macroporosa. Esta propiedad es conocida como deslaminación, la cual ofrece una posibilidad adicional de ajustar la porosidad del catalizador.

Este desorden en la estructura también se presenta en el secado de las arcillas intercaladas, entre los cuales se incluyen el secado en estufa, en horno rotatorio con flujo de aire, y el de esparado, observando una gran influencia del método de secado en la porosidad de la arcilla. Siendo por lo tanto el método de secado una etapa en la cual de igual manera se puede controlar la porosidad del material sintetizado.

En la figura 8 se ilustran las estructuras obtenidas por los diferentes métodos de secado.

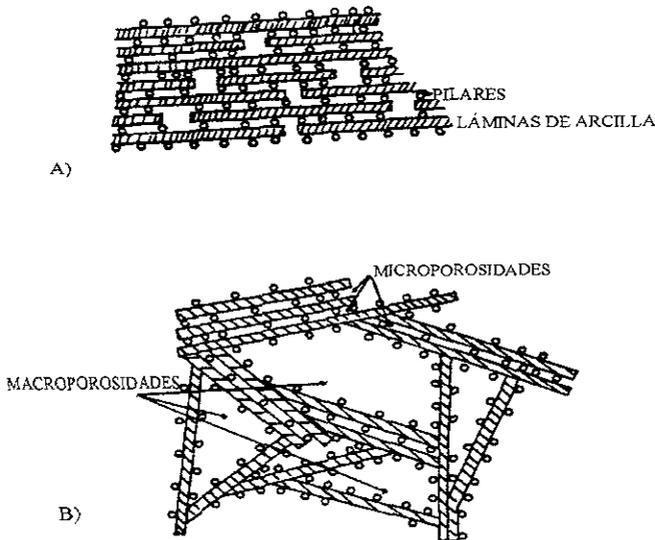


Figura 8. A) Secado con flujo de aire. B) Arcilla deslaminada, combinación de porosidades.^[19]

2.4.1.3 ESTABILIDAD TÉRMICA

Las arcillas naturales esmectitas (montmorillonita) presentan una buena estabilidad térmica, la cual depende de la naturaleza de los cationes que se encuentran en el espacio interlamina, decreciendo para la forma H^+ : Bajo condiciones hidrotérmicas, la estructura de estas tiende a colapsarse; por tal motivo no han sido utilizadas como catalizadores prácticos, así que se han desarrollado varios métodos de preparación para proporcionarles a estos materiales dicha estabilidad.^[19]

Los factores a los cuales se les atribuye el control en la estabilidad son tanto la densidad de los pilares como su distribución en el espacio interlamina, es decir, es una consecuencia del método empleado en su síntesis

Los tratamientos hidrotérmicos para estabilizar materiales pilareados comprenden temperaturas de 700° C a 750° C, temperaturas a la cual los pilares tienden a degradarse

2.4.2 INTERCALACIÓN DE ALGUNOS AGENTES PILAREANTES

Las intercalaciones con cationes de hidróxido de Al y Zr han sido consideradas como modelos de síntesis puesto que su preparación ha sido descrita en gran detalle en la literatura. El proceso químico que interviene principalmente es la capacidad de intercambio catiónico (CIC), el cual ha sido aplicado ampliamente en el caso de impregnación de metales nobles para la preparación de catalizadores.

Tanto factores físicos como químicos son los que influyen en el grado de este intercambio y distribución de cationes sobre las arcillas. Estos factores son la concentración, el pH de la solución, la presencia de otros cationes y las limitaciones difusionales del material. El pH representa el grado de hidrólisis; refiriéndose a las reacciones por las cuales la solución de la sal es convertida en una nueva especie iónica o precipitado.

Este proceso se puede describir como una competencia entre los iones originales de la arcilla y los de la solución intercalante.

Muchos experimentos se han enfocado en el intercambio con Al_3 porque presentan buena reproducibilidad, sin embargo las soluciones de cloruro de circonio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) son mucho más estables térmicamente ^[20].

2.4.2 ARCILLAS PILAREADAS CON ESPECIES DE CIRCONIO

Las sales con las que se pueden obtener especies de circonio, pueden ser comúnmente las de cloruro de circonio ($ZrCl_4$) o químico básico como el hidróxido y carbonato de circonio, siendo estas últimas no muy convenientes, puesto que la estructura de estos materiales son básicamente polímeros lineales. Por lo que comúnmente se utiliza como agente pilareante, es la sal de oxicluro de circonio ($ZrOCl_2$) y recientemente se ha probado que con el acetato de circonio, se logra una menor destrucción de la estructura de la arcilla debido a que se trabaja con una menor acidez.

En el caso de soluciones intercalantes de circonio, el contenido de cationes depende críticamente de las condiciones experimentales, principalmente del pH, el cual controla la distribución de las

especies iónicas en la solución, por lo que lo ideal sería contar con una técnica con la cual se pudiera detectar el producto de la hidrólisis en la solución y determinar su concentración, fórmula y estructura; sin embargo la química de las soluciones acuosas de circonio no han sido muy bien estudiadas, debido que no entran en los rangos límites de las siguientes técnicas: NMR, difracción de rayos X, espectroscopía de Raman, cromatografía y ultracentrifugación [21].

La distribución de las especies poliméricas depende en gran parte de las limitaciones difusionales y de la competencia que existe con los cationes interlaminares originales de la arcilla, por lo cual los resultados obtenidos por otros autores no son fácilmente reproducibles puesto que depende esencialmente de las condiciones experimentales; lo que explica que el intercambio con cationes de circonio algunas veces satura el espacio interlaminar expandiendo las capas totalmente, mientras otras veces el grado de intercambio es menor. Cuando el grado de intercambio incrementa, un gran número de cationes de la arcilla pueden ser reemplazados por policationes de circonio y de esta manera originar un nuevo orden en la estructura regular de la arcilla, detectando estos cambios por medio de difracción de Rayos X [22].

2.4.3.1 ESPECIES DE CIRCONIO

Se ha acordado que la hidrólisis parcial de la sal de oxícloruro de circonio ($ZrOCl_2$) produce el catión tetramérico $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ siendo la especie catiónica con mayor posibilidad de existir en las soluciones con alto peso molecular del complejo metálico.

Son varios los parámetros que pueden afectar el grado de polimerización de las especies de circonio en solución acuosa, siendo la temperatura de añejamiento, el tiempo de añejamiento, el pH y la concentración los principales.

La química de la solución de circonio es compleja, pero se conoce que los iones de circonio presentes en la sal $ZrOCl_4$ es el tetrámero $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ [9], el cual se muestra en la figura 9

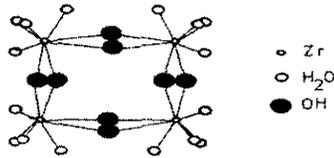


Figura 9. Modelo del ion tetramérico de circonio $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ [20]

en donde ilustra que los cuatro iones circonio están localizados en las esquinas de los cuadros distorsionados y los cuales se unen por enlaces entre los OH. Cuando el $ZrOCl_4$ se disuelve en el agua, este se vuelve ácido debido a la hidrólisis del tetrámero.

La hidrólisis de este tetrámero $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$, está encabezada por $[Zr_4(OH)_{14}(H_2O)_{10}]^{2-}$, por lo que al dejarse añejar la solución por tiempos largos, esta se precipita formando grupos de $Zr(OH)_4$.

El tamaño del ion puede variar entre los valores de 13.4 a 19.3 Å, esto es dependiente del método de preparación. Se han observado diferentes áreas superficiales en arcillas pilareadas con estas especies al ser preparadas con esta misma solución, pero con diferente método de preparación.

La adición de bases como el NaOH, acelera la polimerización e incrementa la estabilidad en las arcillas pilareadas con circonio, debido a que al favorecerse la reacción de hidrólisis, existe una alta densidad de pilares. La precipitación del hidruro de $Zr(OH)_4$ empieza en pH alrededor de 3.

La concentración de la solución de $ZrOCl_2$ afecta de igual manera en el grado de polimerización, no siendo una variable tan determinante como lo es el pH, esto lo demuestra Burch y cols.^[10] al utilizar concentraciones de 0.1, 0.2, 0.3 M, obteniendo áreas superficiales y $d(001)$ muy aproximadas. Sin embargo a concentraciones muy bajas se pueden obtener pH altos y con esto una mayor polimerización. Las concentraciones típicas descritas en la literatura van de 0.1 - 0.33 M.

El calentamiento de las soluciones de $ZrOC_2$ incrementa el grado de polimerización puesto que con esto se incrementa la velocidad de hidrólisis; similarmente se tiene una mayor polimerización al ser incrementado el tiempo de añejamiento. La polimerización hidrolítica de la solución puede ser inducida tanto por el reflujó de la solución precursora antes de ser adicionada a la dispersión de arcilla (mostrando áreas superficiales ligeramente bajas), así como el de la arcilla ya pilareada; sin embargo aún no existen evidencias claras del tipo de posición en el que se encuentra el pilar. ^[20]

Tanto Bartley ^[21] como Burch y cols ^[22] han investigado que el grado de polimerización afecta las propiedades físicas de la arcilla intercalada al ser preparada por diferentes métodos; estos métodos pueden incrementar el espacio interlaminar en un intervalo de 19 a 24 Å, áreas superficiales de 52- 178 m²/gr y también viéndose reflejado en la estabilidad térmica (700° -800° C).

El secado de la arcilla es también de suma importancia por lo que se han empleado mezclas de agua/metanol, con lo cual la temperatura puede llegar a ser < 60° C, con lo que se reduce la ruptura de pilares

La polimerización controlada de esta especie, ofrece grandes posibilidades para preparar arcillas pilareadas con diferentes espacios interlaminares y diferentes áreas superficiales.

La hidrólisis del acetato de circonio a temperatura ambiente ha sido explorada por Gandía y cols ^[23] como un método alternativo para preparar arcillas pilareadas con circonio, causando con esto un menor deterioro a la estructura de la arcilla durante la intercalación; siendo esto un método no agresivo para su síntesis y proporcionando de igual manera gran estabilidad térmica.

Esta solución al presentar un pH=3.3 presenta una menor degradación en la estructura de la arcilla que al ser intercalada con soluciones de $ZrOC_2$, en relación con la cantidad de circonio intercalada en el espacio interlaminar.

CAPÍTULO 3

**METODOLOGÍA
EXPERIMENTAL**

3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para la investigación se utilizó una arcilla natural tipo montmorillonita procedente del estado de Puebla, en México. La composición química de la arcilla utilizada se presenta en la Tabla 11, esta composición química fue determinada en base a la composición elemental que se presenta en la Tabla 10.

Tabla 10. Composición elemental de la arcilla natural

ARCILLA	COMPONENTES PRINCIPALES	HUELLAS
"Montmorillonita"	Si, Al, Mg, Ca	Sr, S, K, Zn, Na

Tabla 11. Composición química de la arcilla natural, (% peso)

ARCILLA	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	HUELLAS METÁLICAS	H ₂ O
"Montmorillonita"	70.07	14.44	3.4	2.18	1.78	8.11

En la Tabla 12 se presentan las propiedades físicas de la arcilla natural, utilizada para la intercalación de soluciones de circonio.

Tabla 12. Propiedades Físicas de la arcilla natural.

ARCILLA CLAVE	ACIDEZ TOTAL NH ₃	ÁREA SUPERFICIAL TOTAL (m ² /g)	VOLUMEN DEL PORO (cm ³ /g)	DIÁMETRO DE PORO (°A)	d(001)
AR	173.8492	43.6739	0.1103	100.9784	15 203

3.1 SELECCIÓN Y LIMPIEZA DE LA MATERIA PRIMA

La arcilla natural se seleccionó debido a que es un tipo de arcilla natural montmorillonita, la cual es típicamente utilizada para el proceso de intercalación, por su propiedad de expansión y capacidad de intercambio catiónico.

Antes de iniciar la intercalación se realizó la purificación de la arcilla debido a su contenido de impurezas tales como el cuarzo, cristobalita y materia orgánica.

El contenido de estas impurezas fueron reducidas de la arcilla natural, puesto que al no presentar propiedades de expansión, reducen la eficiencia de la arcilla para ser utilizada como soporte catalítico.

El procedimiento de purificación consistió en hacer una suspensión homogénea de arcilla con agua desmineralizada. Una vez obtenida la suspensión, se dejó que los sólidos más pesados (impurezas) quedaran en el fondo, una vez obtenida esta separación, la suspensión se decantó obteniendo una arcilla suspendida en agua en la parte superior. Este procedimiento se repitió varias veces, hasta asegurar que las impurezas fueron eliminadas. Esto se comprobó al realizar un análisis de difracción de Rayos X, en cual solo aparecieron impurezas cristalinas tales como el cuarzo y la cristobalita. En la figura 10 se presenta el difractograma de la arcilla natural utilizada, el cual constata el contenido de dichas impurezas; y además presentando una distancia interlamina $d(001)=15.203\text{Å}$.

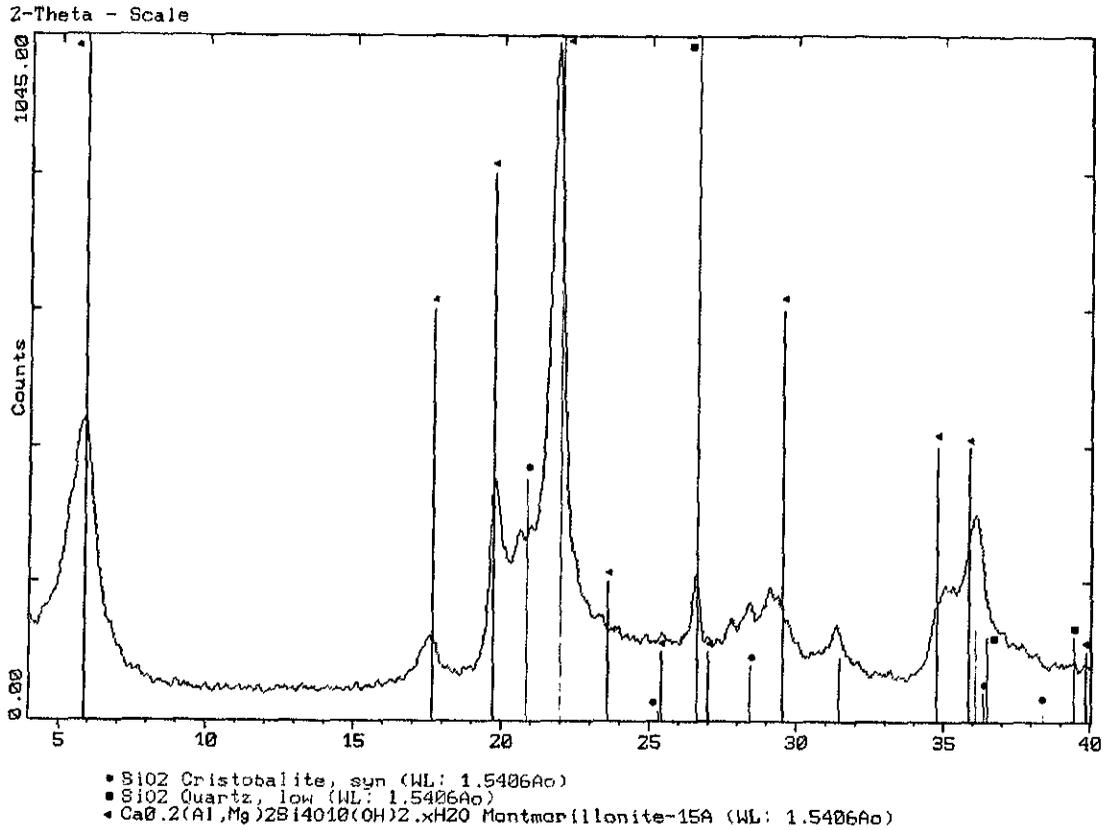


Figura 10. Difractograma de la arcilla natural.

Después de la limpieza del material se siguió a determinar su capacidad de intercambio catiónico, haciendo esto por medio de la saturación de una suspensión arcilla en una proporción de 2% en peso en agua desionizada, con una solución 2 M de acetato de amonio y se mantuvo en agitación durante 6 horas. Se separó por medio de centrifugación los sólidos sedimentados y se realizaron lavados con agua desionizada hasta obtener un pH=7.0, los líquidos remanentes fueron analizados por medio de EAA para obtener un balance de los iones acetato antes y después del intercambio, obteniéndose de esta manera una CIC \approx 120 meq/100gr de arcilla.

A partir de determinar la CIC de la arcilla natural se realizó un intercambio iónico con NH_4^+ (acetato de amonio) con el objeto de obtener una arcilla homoiónica, puesto que al contener diferentes cationes de compensación influye en la homogeneidad de los sitios de intercambio de los pilares, al llevar a cabo la síntesis de las arcillas pilareadas. Para este intercambio se suspendió la arcilla en una proporción de 2% en peso en agua desionizada, se agregó un litro de solución 2 M de acetato de amonio y se mantuvo en agitación durante 6 horas. Posteriormente se realizaron una serie de lavados para eliminar los cationes de compensación, así como el exceso de iones NH_4^+ y CH_3COO^- . Estos lavados se realizaron por medio de centrifugación, hasta obtener un pH =7.0.

3.2 SOLUCIONES PRECURSORAS

Se utilizaron dos tipos de intercalación de la arcilla natural homoionizada con oligómeros de circonio, utilizando soluciones hidrolizadas de acetato de circonio y de oxiclورو de circonio. La preparación de dichas soluciones se describe a continuación.

3.2.1 REPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE ACETATO DE CIRCONIO

Para la preparación de la solución con especies de circonio utilizando acetato de circonio, se siguió el procedimiento descrito por Gandia y cols^[23].

Se utilizó una solución de circonio (15-16% en peso) en ácido acético (Sigma-Aldrich) como solución precursora del pilareamiento, presentando pH=3.3.

3.2.2 PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE OXICLORURO DE CIRCONIO

La sal utilizada fue oxiclорuro de circonio octa hidratado ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) el cual en disolución produce el ion tetramérico ($Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}^{8+}$), utilizando el procedimiento descrito por Moreno y cols ^[24], el cual está basado en el método utilizado por Burch ^[22]; se preparó una solución 0.1 M de esta sal en agua desionizada, y fue mantenida en agitación durante 24 horas a temperatura ambiente, ajustando el pH a 1.9 por medio de la adición de una solución 2 M de NaOH; la solución resultante fue la utilizada para el pilareo como solución fresca.

3.3 CONDICIONES DE PILAREO

Tomando en cuenta que las condiciones de añejamiento, temperatura y pH son los factores que controlan la naturaleza de las especies de circonio presentes en las soluciones intercalantes. A continuación se describen las condiciones de pilareo para cada solución precursora. Para todas las síntesis de arcillas pilareadas con especies de circonio, se utilizó en cada muestra 10 gramos de arcilla natural homoionizada, suspendida en agua desionizada al 2% en peso.

3.3.1 PILAREO CON ACETATO DE CIRCONIO

Las arcillas pilareadas con la solución de acetato de circonio se obtuvieron por medio de la adición de la solución de acetato de circonio por goteo a la suspensión de arcilla, utilizando una relación de Zr/arcilla de 20 mmol/g. Se sintetizaron cuatro muestras utilizando esta solución precursora y la misma relación Zr/arcilla, en estas muestras se varió el tiempo de añejamiento después del pilareo y el tiempo de hidrólisis de la solución precursora.

Las suspensiones se mantuvieron en contacto con la solución por 2 horas a temperatura ambiente en agitación moderada, estas suspensiones después fueron lavadas por medio de centrifugación hasta la eliminación de los iones acetato, fueron secadas a 50° C por 24 horas y posteriormente calcinadas a 500° C y 700° C por 5 horas a flujo de aire.

Las muestras sintetizadas fueron las siguientes:

A/1/20/1, A/1/20/8, A/4/20/1, A/4/20/8

Las cuales se refinaron conforme al siguiente código:

A/x/y/z

en donde

A: solución precursora de acetato de circonio

x: tiempo de hidrólisis de la solución

y: relación Zr/arcilla (mmol/gr)

z: tiempo de añejamiento de la suspensión

3.3.2 PILAREO CON OXICLORURO DE CIRCONIO

El método empleado para el pilareo con la solución de oxiclорuro de circonio se efectuó mediante la adición de la solución de oxiclорuro de circonio (0.1 M) fresca por goteo a la suspensión de arcilla (al 2% peso) en agua desionizada, utilizando una relación de 12 meq de Zr/gramo de arcilla a temperatura ambiente, la suspensión resultante se mantuvo en agitación durante 24 horas, la mitad de esta suspensión se dejó añejando durante 8 días. Parte de las suspensiones anteriores fueron refluidas a 95° C durante 5 y 24 horas posteriores a la intercalación.

Para un mayor aprovechamiento de la solución de oxiclорuro de circonio y para tener mejor conocimiento de los resultados de la consecuencia de la temperatura de hidrólisis de la sal, esta se reflujo antes de la intercalación con la arcilla a 95°C por 5 horas, posteriormente, y de la misma manera anteriormente descrita, esta solución se integró a la suspensión de arcilla homionizada añejando parte de la solución 8 días. Parte de las suspensiones resultantes fueron refluidas a 95° C durante 5 y 24 horas posteriores a la intercalación

Las muestras sintetizadas fueron las siguientes:

O/1d, O/8d, O/8d/5hR, O/R5h/1d, O/R24h/1d, O/R5h/8d, O/1d/5hR, O/R24h/8d, O/R5h/1d/5hR, O/R5h/8d/5hR, O/R5h/8d/24hR

Las muestras sintetizadas fueron las siguientes:

A/1/20/1, A/1/20/8, A/4/20/1, A/4/20/8

Las cuales se refirieron conforme al siguiente código:

A/x/y/z

en donde

A: solución precursora de acetato de circonio

x: tiempo de hidrólisis de la solución

y: relación Zr/arcilla (mmol/gr)

z: tiempo de añejamiento de la suspensión

3.3.2 PILAREO CON OXICLORURO DE CIRCONIO

El método empleado para el pilareo con la solución de oxiclорuro de circonio se efectuó mediante la adición de la solución de oxiclорuro de circonio (0.1 M) fresca por goteo a la suspensión de arcilla (al 2% peso) en agua desionizada, utilizando una relación de 12 meq de Zr/gramo de arcilla a temperatura ambiente, la suspensión resultante se mantuvo en agitación durante 24 horas, la mitad de esta suspensión se dejó añejando durante 8 días. Parte de las suspensiones anteriores fueron refluidas a 95° C durante 5 y 24 horas posteriores a la intercalación.

Para un mayor aprovechamiento de la solución de oxiclорuro de circonio y para tener mejor conocimiento de los resultados de la consecuencia de la temperatura de hidrolización de la sal, esta se refluyó antes de la intercalación con la arcilla a 95°C por 5 horas, posteriormente, y de la misma manera anteriormente descrita, esta solución se integró a la suspensión de arcilla homoionizada añejando parte de la solución 8 días. Parte de las suspensiones resultantes fueron refluidas a 95° C durante 5 y 24 horas posteriores a la intercalación.

Las muestras sintetizadas fueron las siguientes:

O/1d, O/8d, O/8d/5hR, O/R5h/1d, O/R24h/1d, O/R5h/8d, O/1d/5hR, O/R24h/8d, O/R5h/1d/5hR, O/R5h/8d/5hR, O/R5h/8d/24hR

3.4.4 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

3.4.5 Análisis Térmico

3.4.5.1 Análisis Termogravimétrico (ATG)

3.4.5.2 Análisis Termogravimétrico Derivado (TGD)

3.4.5.3 Análisis Térmico Diferencial (ATD)

3.4.6 Propiedades Texturales

3.4.6.1 Método BET

3.4.6.2 Determinación de Área Superficial

3.4.6.3 Distribución de diámetro de poro

3.4.1 ANÁLISIS DE RAYOS X

La radiación electromagnética cuya longitud de onda λ es de $0.1 < \lambda < 100 \text{ \AA}$ es denominada Rayos X.

La energía de un fotón de Rayos X está dada por:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12.4}{\lambda} \quad (1)$$

en donde:

E = Energía de un fotón de Rayos X

h = Constante de Planck (6.625×10^{-34} joules-seg)

c = velocidad de la luz

λ = longitud de onda (\AA)

dicha radiación se produce, bombardeando materia con electrones de alta energía, al hacer incidir un haz de electrones acelerado por una diferencia de potencial sobre un trozo de metal, éste emite radiación X por efecto del bombardeo electrónico. La diferencia de potencia se aplica entre el filamento que emite los electrones ("cátodo"), y el metal que sirve de blanco ("ánodo").

De hecho existen tres tipos de fenómenos con los cuales se puede generar Rayos X:

3.4.4 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

3.4.5 Análisis Térmico

3.4.5.1 Análisis Termogravimétrico (ATG)

3.4.5.2 Análisis Termogravimétrico Derivado (TGD)

3.4.5.3 Análisis Térmico Diferencial (ATD)

3.4.6 Propiedades Texturales

3.4.6.1 Método BET

3.4.6.2 Determinación de Área Superficial

3.4.6.3 Distribución de diámetro de poro

3.4.1 ANÁLISIS DE RAYOS X

La radiación electromagnética cuya longitud de onda λ es de $0.1 < \lambda < 100 \text{ \AA}$ es denominada Rayos X.

La energía de un fotón de Rayos X está dada por:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12.4}{\lambda} \quad (1)$$

en donde:

E = Energía de un fotón de Rayos X

h = Constante de Planck (6.625×10^{-34} joules-seg)

c = velocidad de la luz

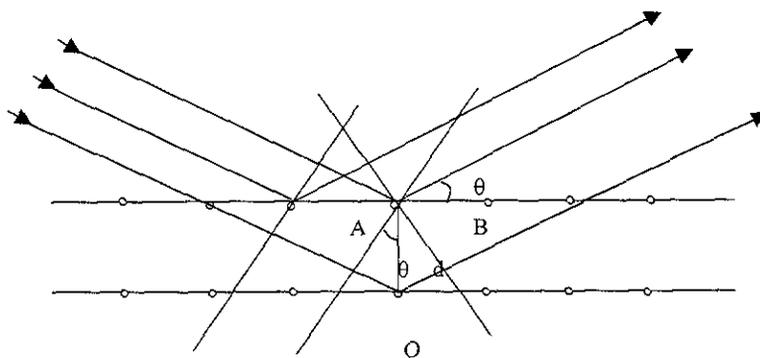
λ = longitud de onda (\AA)

dicha radiación se produce, bombardeando materia con electrones de alta energía, al hacer incidir un haz de electrones acelerado por una diferencia de potencial sobre un trozo de metal, éste emite radiación X por efecto del bombardeo electrónico. La diferencia de potencia se aplica entre el filamento que emite los electrones ("cátodo"), y el metal que sirve de blanco ("ánodo").

De hecho existen tres tipos de fenómenos con los cuales se puede generar Rayos X:

De esta ecuación se pueden calcular distancias interplanares de los materiales cristalinos que están siendo estudiados. El espacio interplanar depende solamente la unidad de celda del cristal mientras que la intensidad de los rayos difractados son una función de los átomos suministrados en la unidad de celda.

En la figura 11 se demuestra la ley de Bragg.



$$\left. \begin{array}{l} AO + OB = n\lambda \\ AO = OV = 2 d \text{ sen } \theta \end{array} \right\} \Rightarrow 2 d \text{ sen } \theta = n\lambda$$

Figura 11. Demostración de la Ley de Bragg^[25].

El modelo de Rayos X de sustancias cristalinas se puede obtener por medio de una impresión digital puesto que es único para cada compuesto, de esta forma pueden ser comparados con los modelos de difracción de pólvos de algunos 50000 compuestos, los cuales fueron publicados por "The Joint Committee on Powder Diffraction Standards". Si antes de realizar la técnica de Rayos X se efectúa la Fluorescencia de Rayos X el número de modelos a comparar disminuye

Además de identificar compuestos esta técnica es útil para determinar el tamaño del cristal, el grado de cristalinidad, la composición de la fase y otros parámetros que son asociados con el estado de materiales cristalinos ^[26].

Las arcillas son sólidos cristalinos, que presentan picos de difracción característicos muy intensos a ángulos muy pequeños. El pico correspondiente a $d(001)$ es característico en este tipo de materiales, siendo posible calcular la distancia interlamilar, la cual determina el tamaño del pilar del óxido intercalado, tanto como la homogeneidad del pilareamiento.

3.4.1.2 FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)

Esta técnica es un método no destructivo para determinar analíticamente (tanto cualitativamente como cuantitativamente) los componentes de una muestra desconocida.

Para una determinación cualitativa de elementos presentes en una muestra no se necesita de un tratamiento previo, ya que esta puede ser analizada tal cual se recibe y puede encontrarse en estado líquido, sólido, emulsión, etc.

En cambio para realizar el análisis cuantitativo de uno o de todos los elementos presentes en la muestra (con número atómico mayor a 5), se necesita un tratamiento previo en el caso de sólidos como el realizar una mezcla homogénea, haciendo uso de agentes mezcladores.

La técnica de fluorescencia de Rayos X está basada en el principio de que si un átomo es bombardeado con gran energía protónica, algunos de estos electrones son lanzados. Como otros electrones ocupan los niveles de energía vacantes por los electrones que fueron lanzados, estos emiten cuantos de radiación que son característicos para cada tipo de átomo. Por lo tanto cada elemento tiene su propia emisión característica o sus propias líneas de fluorescencia de Rayos X.

Existen dos tipos de equipos experimentales disponibles para realizar esta técnica; uno está basado en la dispersión de la longitud de onda de fluorescencia de Rayos X (WFRX), y el otro en la energía dispersa de la fluorescencia de Rayos X (EFRX). Estas difieren solo en la manera de emitir la radiación a la muestra.

Los más recientes desarrollos en FRX han sido la incorporación de microprocesadores los cuales permiten obtener datos en forma automatizada y con ello reducir el tiempo de análisis ^[26].

En la figura 12 se esquematiza un dispersor de longitud de onda para fluorescencia de Rayos-X.

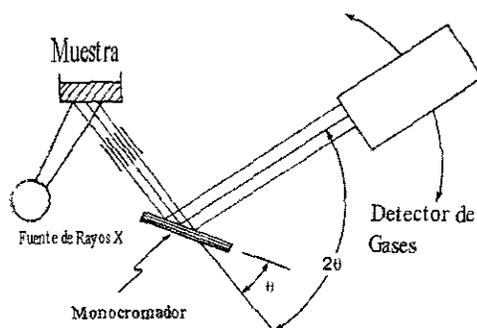


Figura 12. Espectrómetro de fluorescencia de Rayos-X ^[26].

El análisis de EFRX en este caso es de suma importancia ya con el se obtiene la composición química elemental de la arcilla utilizada en el presente trabajo.

3.4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (EAA)

La Espectroscopía de Absorción Atómica es una técnica utilizada para determinar la concentración de elementos metálicos en una solución, la muestra a analizar puede encontrarse en estado líquido o sólido, pero debe diluirse o disolverse en un medio adecuado, el solvente comúnmente utilizado es el agua, aunque en algunas ocasiones se utilizan solventes orgánicos. La cantidad de muestra requerida puede variar y esto depende del elemento buscado y del nivel de concentración en que se encuentre: también a muy bajas concentraciones, los elementos metálicos pueden ser determinados

pero deben utilizarse técnicas de concentración, tales como la evaporación, la extracción o la quelación con solvente.

Esta técnica se basa en la absorción de luz que efectúan las especies atómicas, en el estado gaseoso pueden observarse las propiedades ópticas de los átomos libres, por lo que las muestras requieren de la volatilización, seguida de la disociación de las moléculas y la atomización.

La conversión de los elementos metálicos de una muestra en solución al estado atómico, se realiza por medio de energía calorífica, ya sea en forma de flama o con un horno eléctrico. Debe utilizarse una fuente de radiación continua que da líneas de emisión definidas para los elementos específicos.

La fuente más adecuada es la lámpara de cátodo hueco (HCL) que consta de dos electrodos, cuando una longitud de onda específica de estas radiaciones es pasada a través de la muestra vaporizada, esta es absorbida y emite radiaciones, esto es función de la cantidad de átomos en el vapor. Una limitante de esta técnica es que no se pueden determinar varios elementos al mismo tiempo ^[25, 27].

En la figura 13 se esquematiza un espectrofotómetro de absorción atómica.

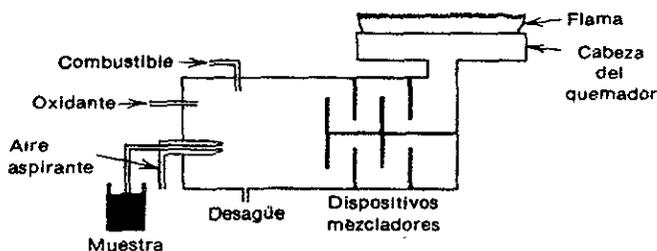


Figura 13. Esquema de un espectrofotómetro de absorción atómica ^[27].

Esta técnica es útil en el caso de arcillas pilareadas, con el fin de conocer la composición química elemental tanto de la arcilla inicial como de las ya intercaladas, este análisis fue realizado para determinar la cantidad de: Al, Ca, K, Fe, Mg, Na, Sr, Zn y Si, mediante un equipo Perkin Elmer 1700.

3.4.3 DESORCIÓN CON TEMPERATURA PROGRAMADA (DTP)

Esta técnica consiste en lograr, por aumento de la temperatura, la salida de un gas adsorbido en un sólido. En principio, dicho aumento puede ser cualquier función del tiempo, pero comúnmente se recurre a una relación lineal: la temperatura aumenta en forma directamente proporcional al tiempo. La desorción, por aumento de la temperatura permite en muchos sistemas determinar energías de activación de desorción y estimar la naturaleza y variedad de sitios activos en el sólido.

Para determinar la cantidad desorbida se sigue la variación de presión al producirse la desorción o se arrastra el gas desorbido con un gas inerte. Este último método es el más conocido y usado. Consiste en hacer circular por el portamuestra, donde se encuentra el sólido con el gas adsorbido, un flujo de gas transportador inerte mientras la temperatura aumenta. La desorción se realiza en cierta temperatura, el adsorbato pasa al gas transportador y se analiza en un detector apropiado como el de conductividad térmica. Se logra así un máximo en el registrador correspondiente a la cantidad desorbida. Cuando hay varios tipos de sitios activos, cada uno genera un máximo.

Si la variación de temperatura con el tiempo tiene la forma:

$$T = T_0 + \beta c t \quad (2)$$

Donde t es el tiempo, T_0 una constante correspondiente a la temperatura inicial y βc la velocidad del calentamiento. El equipo utilizado para este análisis fue un micromeritics TPD/TPR 2900^[30].

3.4.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (IR)

La Espectroscopía de Infrarrojo es una técnica utilizada para identificar grupos funcionales que permiten determinar la composición de mezclas, monitorear el curso de algunas reacciones y proporcionar información útil para deducir la estructura molecular del material, así como la caracterización de sitios ácidos superficiales.

La región infrarroja del espectro incluye la radiación con números de onda comprendidos entre los 12 800 y los 10 cm^{-1} lo que corresponde a longitudes de onda de 0.78 a 1000 μm por lo que es muy útil subdividir al espectro en tres regiones, las cuales se muestran en la tabla 13.

Tabla 13. Regiones del espectro infrarrojo.

REGION	INTERVALO DE LONGITUD DE ONDA (λ), μm	INTERVALO DE NUMEROS DE ONDA (ν), cm^{-1}
CERCANO	0.78 a 2.5	128000 a 4000
MEDIO	2.5 a 50	4000 a 200
LEJANO	50 a 1000	200 a 10

La región empleada con mayor frecuencia en la caracterización de grupos funcionales es la región de infrarrojo media.

Habitualmente los espectros de infrarrojo son gráficos en donde la ordenada corresponde a una escala lineal de transmitancia o absorbancia y la abscisa mide linealmente el número de onda en unidades de cm^{-1} , la cual es proporcional a la energía o la frecuencia. La frecuencia de la radiación absorbida depende del aumento de la energía de vibración o rotación molecular que se asocia al cambio neto en el momento dipolar, cuando se trata de especies homonucleares como el O_2 , N_2 , H_2 o Cl_2 , no absorben en el infrarrojo puesto estos compuestos no tienen momento dipolar.

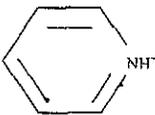
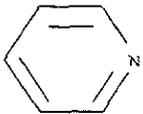
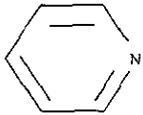
Los espectros en el infrarrojo de los compuestos poliatómicos constan de numerosas bandas de absorción. La fuente espectrofotométrica más ampliamente utilizada en el infrarrojo es la lámpara incandescente de Nernst.

La identificación de las sustancias es posible por medio de esta técnica ya que cada material tiene diferentes vibraciones y el espectro esperado es diferente, de esta manera se pueden determinar varios grupos funcionales presentes en la muestra. Este análisis puede utilizarse de manera cuantitativa puesto que la magnitud de absorción tienen una relación con la concentración de las especies.

En este estudio la Espectroscopía de Infrarrojo (IR) se utiliza para la caracterización de sitios ácidos, teniendo en cuenta que si se involucra la transferencia de un protón a la especie adsorbida se trata de acidez tipo Brønsted y si la especie adsorbida comparte un par de electrones, la acidez es de tipo Lewis. Existen otros métodos para determinar tanto la cantidad de sitios ácidos como su fuerza, tales como la termo desorción programada (DTP) de amoníaco, teniéndose como limitante que no se distingue el tipo de sitio ácido, por lo que para hacerlo se cuenta con la Espectroscopía de Infrarrojo con adsorción de piridina.

Si la superficie de un sólido se titula mediante la adsorción de una molécula básica como la piridina, es posible distinguir entre los tipos de acidez, debido a que el tipo de estructura adsorbida proporciona información acerca de la acidez de los sólidos estudiando los cambios en las vibraciones del anillo de piridina dentro de la región espectral de 1700 a 1400 cm^{-1} . En la Tabla 14 se muestran los tipos de estructuras adsorbidas y la asignación de las principales bandas de piridina adsorbida sobre sólidos ácidos.

Tabla 14. Asignación de bandas para la piridina adsorbida sobre sólidos ácidos.

NATURALEZA DE LA ESPECIE	ESTRUCTURA ADSORBIDA	NUMERO DE ONDA (cm ⁻¹)
IÓN PIRIDINO (BRÖNSTED)		3260, 3114, 1638, 1620, 1545 y 1490
PIRIDINA ENLAZADA COORDINADAMENTE (LEWIS)		3147, 3114, 1620, 1577, 1490 y 1450
PRIDINA FISISORBIDA		3000

La posición de las bandas de adsorción de piridina en el infrarrojo se presenta en la región a ~1545 cm⁻¹ para los sitios ácidos tipo Brönsted y en ~1445 cm⁻¹ para los sitios ácidos tipo Lewis en el espectro característico de cada material.

La fuerza de los sitios ácidos es clasificada según la temperatura de desorción de la piridina, sabiendo que los sitios ácidos débiles desorben en un intervalo de temperatura de 25° y 200° C y los sitios fuertes desorben a en el intervalo de temperaturas de 400° y 700° C [27, 28].

Por medio de esta técnica caracterizaron el tipo y fuerza de los sitios ácidos tanto de la arcilla natural como de las ya intercaladas. Se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier, Nicolet modelo 700.

3.4.5 ANÁLISIS TÉRMICO

3.4.5.1 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG)

El Análisis Termogravimétrico es una técnica con la cual se determinan los cambios de peso en una muestra durante un periodo de tiempo en función de la temperatura (normalmente a velocidad constante), este cambio es resultado de transformaciones químicas y físicas, tales como:

- Evaporación de moléculas de agua fisisorbidas en los poros del material, determinando el grado de humedad o la cantidad de sustancias volátiles presentes.
- Deshidratación, debido a pérdidas de moléculas de agua o de alguna otra sustancia, causando descomposición en la muestra.
- Descomposición de compuestos orgánicos, los cuales al sufrir una reacción de pirólisis provocan procesos de deshidrogenación y descarbonización.
- Aumento de peso por reacción con el medio ambiente, ocasionado generalmente por reacciones de oxidación a temperaturas elevadas.

El cambio de peso de la muestra es registrado en forma continua en función de la temperatura (25-1000°C), la muestra se coloca en una balanza (antes calibrada), con un peso conocido en el platillo para tener una marca de referencia.

Los materiales a analizar pueden encontrarse en estado sólido o líquido, el tamaño de muestra va de 20 a 1000 mg. Las variaciones de peso en la muestra dependen de diversos factores, tales como: representatividad de muestra, atmósferas de arrastre (tanto inertes como reactivas) y de la velocidad de calentamiento.

En la figura 14 se esquematiza un típico equipo de análisis termogravimétrico ^[29,26].

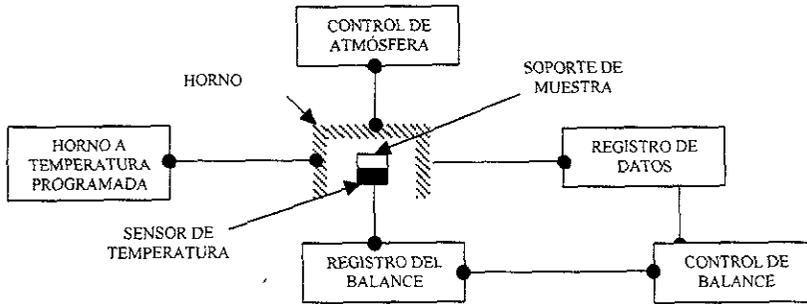


Figura 14. Analizador Termogravimétrico.

Este análisis en el pilareo de arcillas naturales es de suma importancia para determinar las pérdidas o ganancia de peso en las muestras apenas intercaladas, pudiéndose con esto determinar una rampa de calcinación adecuada para no dañar la estructura y lograr la formación del óxido deseado en el espacio interlaminar, logrando con esto obtener arcillas pilareadas estables térmicamente.

3.4.5.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DERIVADO (TGD)

El Análisis Termogravimétrico derivado resulta de mucha utilidad puesto que al comparar el termograma de TGA con su primer derivada se pueden identificar claramente los cambios de peso en función de la temperatura, debido a los máximos y mínimos presentados. Algunas Termobalanzas comerciales están provistas de circuitos electrónicos que obtienen la derivada automáticamente en un mismo diagrama para que de esta manera se realice una comparación directa entre las dos curvas ^[29].

3.4.5.3 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD)

El Análisis Térmico Diferencial es una técnica utilizada para detectar los cambios físicos y químicos de un material durante un tratamiento térmico, estos cambios van acompañados de

ganancias o pérdidas de calor, procesos exotérmicos y endotérmicos respectivamente, los cuales se relacionan con cambios estructurales de un sólido a temperaturas elevadas.

El ATD mide la diferencia de temperaturas entre un material inerte como el óxido de aluminio, que no cambia dentro del rango de temperatura de estudio y de la muestra a ser observada, ambas son calentadas a una velocidad constante, registrándose en forma de picos cualquier transición o reacción térmicamente inducida. Se acostumbra graficar a los procesos exotérmicos hacia arriba y a los endotérmicos hacia abajo, no siendo esto una convención universal.

Normalmente se le suministra calor a las muestras, por lo que los procesos endotérmicos se presentan con mayor frecuencia, siendo estos resultado de transiciones vítreas, ebulliciones, cristalizaciones, polimerizaciones, descomposiciones y procesos de añejamiento.

Se pueden utilizar varias atmósferas (vacío, inertes y reactivas), las velocidades de calentamiento abarcan diferentes rangos de temperatura (0.1°C/min a 320° C/min).

Existe similitud entre las curvas obtenidas con el TGD y ATD, sin embargo el TGD solo proporciona información sobre los cambios en el peso, mientras que el ATD revela cambios de energía, independiente de la constancia o cambios de peso [29].

El comportamiento térmico de las arcillas intercaladas se registró en un analizador termogravimétrico 951 Perkin Elmer, equipo Netzch STA-409 calentado linealmente a una velocidad de 10° C/min en un intervalo de temperaturas de 25 - 1000°C en atmósfera de aire y utilizando α -alúmina como material de referencia.

3.4.6 PROPIEDADES TEXTURALES

3.4.6.1 MÉTODO BET

El Método BET no es en realidad un método, sino una interpretación de datos que constituyen una isoterma de adsorción física de un gas sobre un sólido en condiciones de equilibrio termodinámico,

fue propuesta por Brunauer, Emmett y Teller, en el cual se supone que la adsorción es física de muchas capas (multicapas) y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables de la condensación de vapores. Los parámetros obtenidos por medio de esta interpretación son utilizados para obtener información de la actividad catalítica, adsorbibilidad, permeabilidad, filtrabilidad y compresibilidad granular de los sólidos.

La muestra se debe encontrar en estado sólido o tener la capacidad de solidificar a la temperatura del nitrógeno líquido y la cantidad de muestra requerida depende de la magnitud del área superficial y de la densidad, áreas más bajas de $0.1 \text{ m}^2/\text{gr}$ han podido ser medidas con cantidades de muestra menores a 200 mg.

Se conoce como isoterma de adsorción a la gráfica de volumen de gas adsorbido contra P/P_0 , donde P_0 es la presión de saturación del gas en presencia de la muestra; estos datos son obtenidos mediante la posible variación de la presión de equilibrio (P) a temperatura constante (T), obteniendo de esta forma para cada valor específico de presión, un nuevo valor del volumen (V). Existen distintos tipos de isotermas que se pueden obtener dependiendo de la naturaleza del gas utilizado y del sustrato sólido.

La ecuación de la isoterma BET está dada por la siguiente ecuación, obtenida mediante una derivación cinética o estadística

$$\frac{P/P_0}{V_a(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (3)$$

en donde.

V_a = Volumen del gas adsorbido (adsorbato) [cm^3]

P = Presión en condiciones standard [mmHg]

V_m = Volumen necesario para cubrir la superficie [cm^3]

C = Constante en función de la temperatura

P_0 = Presión de saturación del adsorbato [mmHg]

puesto que esta ecuación es lineal, al graficar $(P/P_0)/V_a(1-P/P_0)$ contra (P/P_0) , se obtienen tanto la pendiente como la ordenada al origen y de esta manera se evalúan las constantes V_m y C .

La forma de las isothermas experimentales puede ser muy variada, pero Braunauer en 1943 observó que todas ellas pueden representarse por cinco tipos característicos, en donde el tipo I expresa una adsorción química. Las otras cuatro curvas representan distintos casos de adsorción física o intermedias. El tipo II se conoce también como la forma S^[30].

3.4.6.2 DETERMINACION DE ÁREA SUPERFICIAL

El área superficial es una propiedad textural de gran importancia en el diseño de catalizadores sólidos y se refiere al área que posee una interfase existente en la muestra, medida por gramo de muestra. Se expresa en m^2/g . El cálculo de esta propiedad al utilizar nitrógeno como adsorbato mediante el método BET requiere solo de trabajo en la región lineal de la ecuación 3 que corresponde al intervalo de una presión relativa de 0.04 a 0.3. Al trabajar en este intervalo se calcula el volumen de la monocapa completa, conociendo que la molécula de nitrógeno adsorbida en la superficie de la muestra es de 16.2 \AA se calcula el área específica del adsorbente mediante la siguiente ecuación

$$A = \frac{4.35}{\frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C}} \quad (4)$$

3.4.6.3 DISTRIBUCIÓN DE DIAMETRO DE PORO

Es de gran importancia conocer el tamaño de los poros de un sólido catalítico, debido a que ahí es donde se lleva a cabo un alto porcentaje del proceso catalítico, en la tabla 15 se clasifica el tamaño de poro, que permite conocer si es de un tamaño tal que permita viajar a las moléculas reactantes en su interior, esta información se obtiene al calcular la distribución de diámetro de poros para un adsorbente dado.

Tabla 15. Clasificación de tamaños de poro.

NOMENCLATURA	DIAMETRO DE PORO (nm)
MACROPOROSO	> 50
MESOPOROSO	ENTRE 4 y 50
MICROPOROSO	< 4

Una vez terminada la adsorción, se procede a desadsorber el gas y con esto trazar una curva de adsorción junto con la de desorción, formando la histéresis de la adsorción al graficar el volumen adsorbido y desorbido contra la presión relativa. Con los datos de desorción del adsorbato, se calcula la distribución de diámetro de poros, considerando un modelo de poros cilíndricos.

Considerando que a través de estudios experimentales se ha encontrado una relación empírica entre el espesor de la capa adsorbida de nitrógeno y la presión relativa, se tiene:

$$t = 3.54 [-5/\ln(P/P_0)]^{1.3} \quad (5)$$

en donde:

t = espesor de gas condensado en las paredes del poro [Å]

P = Presión en condiciones standard [mmHg]

P₀ = Presión de saturación del adsorbato [mmHg]

También es posible hacer uso de

$$R_c - t = - \frac{9.53}{\ln(P/P_0)} \quad (6)$$

en donde

R_c = radio del poro [Å]

t = espesor de gas condensado en las paredes del poro [Å]

P = Presión en condiciones standard [mmHg]

P_o = Presión de saturación del adsorbato [mmHg]

siempre y cuando se disponga de la contribución al volumen total desorbido, medido experimentalmente y dado por la siguiente ecuación generalizada

$$V_j = \left(\frac{r_j}{r_j - t_j} \right)^2 \left(q_j - \sum_{i=j}^{j-1} \left(\frac{r_i}{r_i - t_j} \right)^2 V_i \right) \quad (7)$$

en donde :

V_j y V_i = volumen de gas desorbido de poros con radios promedio r_i y r_j [cc/g]

r_i y r_j = radios promedio de poro i y j [Å]

q_j = volumen libre del poro j [cc/g]

t_j = capa adsorbida de gas con grosor j

mediante la ecuación anterior se calculan los incrementos de volumen desorbidos, ΔV_j , construyendo la distribución de diámetro de poro, definida como $\Delta V/\Delta r$, contra el diámetro promedio de poro $2r_j$ [25].

El método BET fue de gran utilidad para determinar las propiedades texturales (área superficial total, volumen, distribución de volumen de poro y diámetro de poro promedio) tanto de la arcilla natural como las intercaladas, mediante adsorción de nitrógeno a 77 K, utilizando un instrumento ASAP – 2000.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS
Y
DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presenta el análisis de resultados, respecto a las siguientes muestras sintetizadas y caracterizadas; la nomenclatura utilizada para las muestras se describe en el capítulo 3 (Metodología Experimental).

Tabla 16. Muestras Sintetizadas

MUESTRA	SOLUCIÓN INTERCALANTE DE CIRCONIO	TIEMPO DE HIDRÓLISIS DE LA SOLUCIÓN (HORAS)	TIEMPO DE RELUJO DE LA SOLUCIÓN INTERCALANTE (HORAS)	TIEMPO DE AÑEJAMIENTO DE LA SUSPENSIÓN INTERCALADA (DÍAS)	TIEMPO DE REFLUJO DE LA SUSPENSIÓN INTERCALADA (HORAS)
A/1/20/1	ACETATO	1	----	1	----
A/1/20/8	ACETATO	1	----	8	----
A/4/20/1	ACETATO	4	----	1	----
A/4/20/8	ACETATO	4	----	8	----
O/1d	OXICLORURO	----	----	1	----
O/8d	OXICLORURO	----	----	8	----
O/8d/5hR	OXICLORURO	----	----	8	5
O/R5h/1d	OXICLORURO	----	5	1	----
O/R24h/1d	OXICLORURO	----	24	1	----
O/R5h/8d	OXICLORURO	----	5	8	----
O/1d/5hR	OXICLORURO	----	----	1	5
O/R24h/8d	OXICLORURO	----	24	8	----
O/R5h/1d/5hR	OXICLORURO	----	5	1	5
O/R5h/8d/5hR	OXICLORURO	----	5	8	5
O/R5h/8d/24hR	OXICLORURO	----	5	8	24

Varios autores han coincidido que factores, como el tiempo de añejamiento, el efecto del pH y la temperatura a la cual se lleva a cabo la hidrólisis de las soluciones de oxiclورو de circonio, dan origen a no menos de cinco especies diferentes de circonio, lo cual es demostrado por medio de la técnica de espectroscopía Raman, siendo esta una razón por la que las muestras sintetizadas presentan diferentes espacios interlaminares al ser calcinadas, Burch R., Warburton^[22] obtienen arcillas pilareadas con grandes espacios interlaminares de las soluciones refluidas, en

las cuales se forman grandes especies poliméricas, mismas que favorecen la intercalación, sin embargo debido a que estos polímeros son de gran tamaño producen limitantes difusionales, lo que contribuye a obtener prototipos con bajas áreas superficiales y reflexiones $d(001)$ al ser añejadas las soluciones que fueron refluidas anteriormente

Otros autores describen que el uso de acetato de circonio presenta mayor ventaja, ya que al ser empleada esta sal en solución presenta altos valores de pH (3.3), originando con esto una menor degradación en la estructura la cual aunque relativamente reporta valores absolutos más altos que en la intercalación con soluciones de oxiclورو de circonio promueve una concentración más alta de circonio intercalado.

4.1 ANÁLISIS TÉRMICO

El comportamiento térmico de la arcilla natural se muestra en la tabla 17.

Tabla 17. Resultados de análisis térmicos de arcilla natural.

INTERVALO DE TEMPERATURA (° C)	PÉRDIDA DE PESO (%PESO)
28-123	13.62
123-512	2.00
512-750	3.33
INTERVALO DE TEMPERATURA (° C)	TRANSICIÓN
95-170	ENDOTÉRMICA
185-230	ENDOTÉRMICA
510-650	ENDOTÉRMICA

En la arcilla natural se presentan 2 tipos de pérdidas de peso, el primero a aproximadamente de 28-123°C, debido a la eliminación de agua, y como consecuencia a aproximadamente 95° C se forma un pico endotérmico el cual se estima que es formado debido a la deshidratación de la

arcilla, pudiendo afectar un poco en la formación del producto pilareado ya que las láminas de la arcilla pueden reaccionar con el agua y los protones removidos.

La segunda pérdida de peso de 5.33% en el intervalo de 123-750° C es debido a la deshidroxilación de las láminas de la arcilla^[23].

Siendo la curva de ATG, la que se presenta en la figura 15.

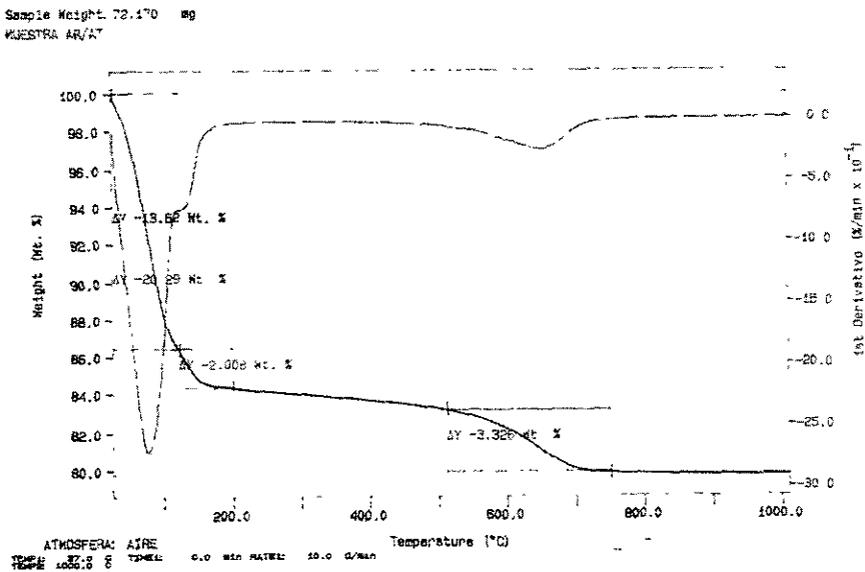


Figura 15. ATG de arcilla natural

Todas las arcillas naturales tienen de tres a cuatro tipos de agua en su estructura. La energía de enlace de estos tipos de agua puede ser utilizada para identificar al material.

El primer tipo de pérdida es el del agua adsorbida, la cual es mantenida por atracciones no muy

fuertes y esta se encuentra en la superficie de los sitios defectuosos o en sitios donde se encuentran enlaces rotos de la estructura del tetraedro de silicio, frecuentemente se presenta en pequeñas cantidades y es proporcional al área superficial de la arcillas; esta pérdida se presenta aproximadamente en el intervalo de 80-90° C.

El siguiente tipo de agua es el de tipo zeolítico, este es encontrado dentro de la estructura en cantidades fijas, esta agua solo es encontrada en las arcillas del grupo sepiolita y es encontrada en el intervalo de 100-150° C

El agua enlazada es asociada a la estructura geométrica y es encontrada entre las láminas de la esmectita; esta agua es encontrada normalmente en el intervalo de 100-200° C.

El agua cristalina es encontrada dentro de las láminas de la arcilla como unidades (OH); esta agua es enlazada más firmemente en la estructura y la temperatura de 500° C o más es necesaria para liberarla. Normalmente los tipos de agua que se encuentran en los diagramas ATG de las arcillas son la adsorbida, enlazada y cristalina. El comportamiento térmico promedio de las muestras intercaladas con soluciones de acetato de circonio se muestra en la tabla 18.

Tabla 18. Resultados de análisis térmicos de arcillas pilareadas con soluciones de acetato de circonio

INTERVALO DE TEMPERATURA (° C)	PÉRDIDA DE PESO (%PESO)
25.5-262.5	14.02
262.5-521	9.24
521-695.25	1.67
INTERVALO DE TEMPERATURA (° C)	TRANSICIÓN
85-150	ENDOTÉRMICA
245-400	ENDOTÉRMICA
415-540	ENDOTÉRMICA

En el caso de la arcilla tratada en este trabajo, la primer pérdida de peso de 14.02% en el intervalo de 25.5-262.5° C es debido a la eliminación de agua de la arcilla hidratada. La segunda pérdida de peso de 10.91% en el intervalo de 262.5-695.2°C es asociada a la presencia agua fuertemente enlazada con los pilares de circonio, también se asocia al proceso de deshidroxilación de la estructura de la arcilla y la incorporación de especies de circonio después del pilareamiento, se ha asociado además la eliminación de grupos acetato.

Siendo la curva de ATG, la que se presenta en la figura 16.

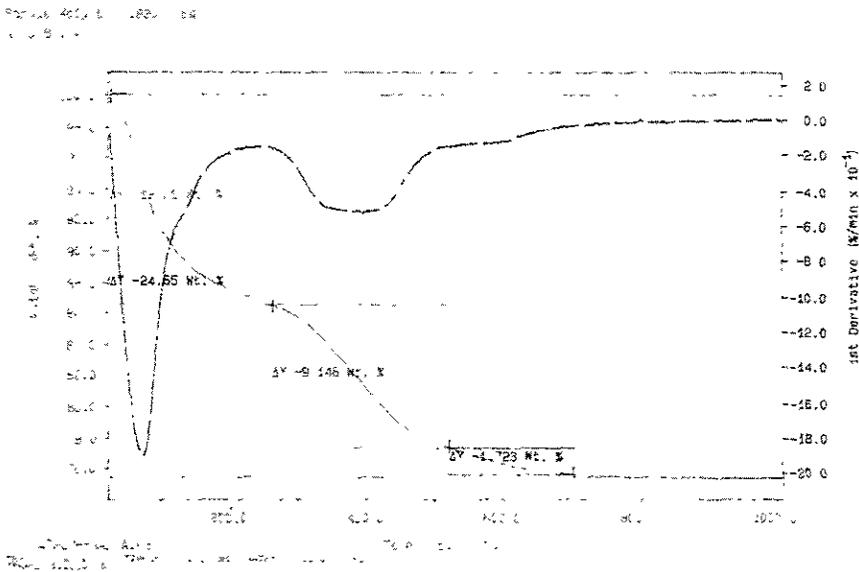


Figura 16. ATG de arcillas pilareadas con acetato de circonio

El comportamiento térmico promedio de las muestras intercaladas con soluciones de oxiclورو de circonio se muestra en la tabla 19.

ESTA TESIS NO SALE DE LA BIBLIOTECA

Tabla 19. Resultados de análisis térmicos de arcillas pilareadas con soluciones de oxiclورو de circonio.

INTERVALO DE TEMPERATURA (° C)	PÉRDIDA DE PESO (%PESO)
25-225	15.20
225-528	3.39
528-748	1.81
INTERVALO DE TEMPERATURA (° C)	TRANSICIÓN
93-209	ENDOTÉRMICA
530-688	ENDOTÉRMICA

En el intervalo de 25-225°C se observa una pérdida de peso debido a la deshidratación de la arcilla, el rango de 93-209°C se presenta una transición endotérmica la cual se atribuye a la deshidroxilación de las especies de hidróxidos de circonio; a 530-688°C se presenta de igual manera una transición exotérmica, la cual es atribuible a la recristalización del circonio amorfo a especies de ZrO₂ tetragonales, estas ocurren a altas temperaturas. La forma de las exotermas indican que existe una gradual y continua interacción química en el intervalo de 93-688°C. Probablemente los pilares son estables en este rango y solo una pequeña porción del circonio no es recristalizado a ZrO₂.

Siendo la curva de ATG, la que se presenta en la figura 17.

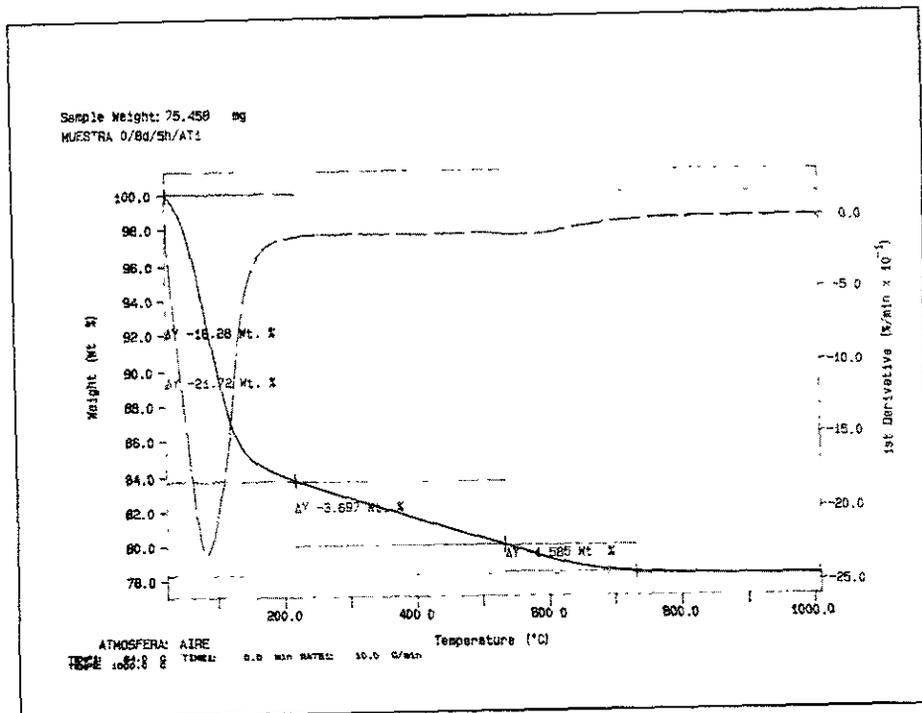


Figura 17. ATG de arcillas pilareadas con soluciones de oxiclورو de circonio

De acuerdo a estos análisis se diseñó la rampa de calcinación, siendo esta la que se muestra en la tabla 20.

Tabla 20. Rampa de calcinación para temperaturas de 500° C y 700° C

INTEVALO DE TEMPERATURAS (°C)	TIEMPO (min)	VELOCIDAD (° C/min)
25-100	50	1.5
100-100	300	0
100-325	150	1.5
325-325	180	0
325-450	41.66	3
450-450	360	0
450-(500 ó 700)	10	5
	50	
(500 ó 700)	180	0

4.2. COMPOSICIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURA

La composición química de las arcillas saturadas con circonio es reportada en las tablas 21 y 22, mostrando que las cantidades de aluminio, silicio y magnesio permanecieron casi constantes después de la intercalación, pudiendo concluir que la composición de las láminas de la arcilla no sufren gran deterioro (destrucción de la estructura) después del intercambio iónico, esto debido al ataque ácido que puede generar la hidrólisis de la solución de oxiclورو de circonio. Sin embargo se nota un menor ataque a la estructura al utilizar soluciones de acetato de circonio (pH=3.3), reflejándose esto en la cantidad de Si, Al y Mg en las arcillas antes y después del proceso de pilareamiento.

Tabla 21. Composición química de arcillas pilareadas con soluciones de acetato de circonio

CLAVE	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	ZrO ₂	OTROS METALES (HUELLAS)	H ₂ O
"Montmorillonita"	70.07	14.44	3.4	2.18	0	1.78	8.11
A/1/20/1	56.056	6.41	1.9	0.17	25.67	1.54	8.25
A/1/20/8	58.54	6.25	2.7	0.24	23.72	0.54	8.25
A/4/20/1	51.25	6.05	3.4	0.28	30.23	0.32	8.47
A/4/20/8	55.23	5.97	1.77	0.25	27.65	0.68	8.45

Tabla 22. Composición química de arcillas pilareadas con soluciones de oxicloruro de circonio

CLAVE	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	ZrO ₂	OTROS METALES (HUELLAS)	H ₂ O
"Montmorillonita"	70.07	14.44	3.4	2.18	0	1.78	8.11
O/1d	58.63	14.46	3.55	0.71	14.58	0.23	7.84
O/8d	63.25	11.68	2.95	0.6	13.28	0.26	7.98
O/8d/5hR	60.54	11.24	2.8	0.62	16.24	0.54	80.02
O/R5h/1d	59.48	11.58	3.45	0.55	16.44	0.65	7.85
O/R24h/1d	58.72	12.64	2.55	0.27	17.12	0.45	8.25
O/R5h/8d	58.84	11.87	2.98	0.42	16.92	0.48	8.49
O/1d/5hR	62.31	10.98	2.14	0.28	17.25	0.02	17.25
O/R24h/8d	56.86	13.35	2.58	0.17	19.24	0.12	7.68
O/R5h/1d/5hR	56.78	12.35	3.54	0.17	19.22	0.36	7.58
O/R5h/8d/5hR	65.55	8.69	2.66	0.38	12.77	0.98	8.97
O/R5h/8d/24hR	65.9	9.28	2.98	0.22	13.39	0.24	7.99

Puede notarse que en las arcillas intercaladas con soluciones de acetato de circonio se presenta una mayor concentración de ZrO_2 comparativamente con las muestras preparadas con oxiclورو de circonio, obteniendo valores de entre 23.72-30.23%, siendo este último valor para la muestra en la cual la solución fue hidrolizada por cuatro horas y en la cual no existió ningún añejamiento. Estos resultados demuestran que aún existiendo la misma cantidad de cationes intercambiabiles en la arcilla inicial, puede existir un mayor contacto con oligómeros de circonio al utilizar soluciones de acetato de circonio, proporcionando con esto una mayor intercalación, sin un significativo deterioro en la estructura de la arcilla, lo cual puede constatarse al comparar la composición entre el SiO_2 , Al_2O_3 y el MgO de la arcilla inicial con el de los prototipos sintetizados.

El hecho que las muestras sintetizadas con acetato de circonio presentan un mayor porcentaje de óxido de circonio que en las que se utilizó oxiclورو de circonio, puede deberse a que el pH de la solución puede jugar un papel muy importante, pudiéndose asumir que durante el proceso de intercambio, a este pH algunas especies de circonio tienen formas monoméricas, las cuales pueden intercambiarse con mayor facilidad, pero esto no ha sido confirmado con certeza.

Tabla 23. Distancia interlaminar de arcillas pilareadas con soluciones de acetato de circonio.

ARCILLA	d(001) (Å)		
	50°C	500° C	700° C
A/1/20/1	11.19	18.4	-----
A/1/20/8	10.80	17.9	17.0
A/4/20/1	11.34	18.8	18.8
A/4/20/8	11.29	18.2	17.7

En este caso, los prototipos en los que se hidroliza acetato de circonio a temperatura ambiente, cationes de circonio tetraméricos se encuentran presentes y son los que determinan de cierta forma el tamaño del espacio interlaminar.

Tabla 24. Distancia interlamina de arcillas pilareadas con soluciones de oxiclورو de circonio

ARCILLA	d(001) (Å)		
	50° C	500° C	700° C
O/1d	15.8	14.7	11.5
O/8d	17.2	16.7	14.4
O/8d/5Hr	16.8	15.2	13.6
O/R5h/1d	16.8	15.8	14.6
O/R24h/1d	17.3	13.8	9.2
O/R5h/8d	14.9	10.1	-----
O/1d/5hR	15.2	14.6	12.3
O/R24h/8d	16.7	19.4	16.6
O/R5h/1d/5hR	14.5	18.2	12.3
O/R24h/8d/5hR	14.9	10.2	9.8
O/R5h/8d/24hR	14.9	10.5	-----

En las muestras en las que se emplea reflujo en la solución intercalante, se obtienen distancias interlaminares mayores que en las que no se realiza, siendo esto debido a que a temperaturas elevadas se forman polímeros de circonio bi y tri dimensionales, los cuales son los promotores de un incremento en este espacio, debido al mayor tamaño de la molécula intercalada, sin embargo al ser calcinadas a 700° C este tipo de oligómeros formados muestran una baja estabilidad térmica, ya que se descomponen, ocasionando con esto el colapso de la estructura; mostrando el comportamiento promedio que se muestra en las figuras 18 y 19.

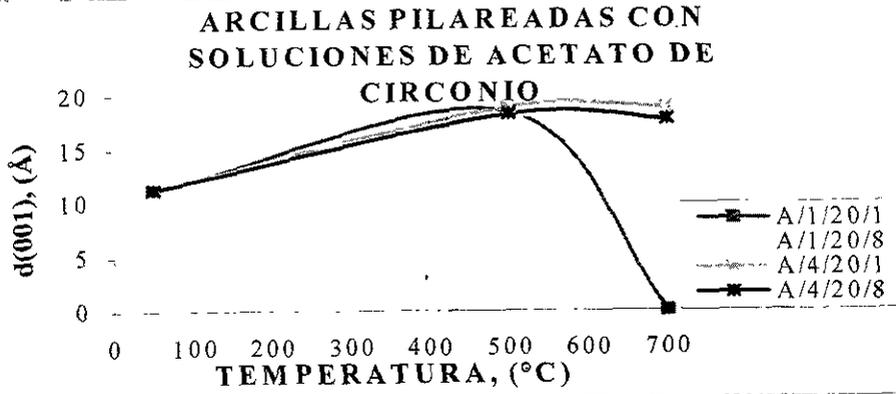


Figura 18. $d(001)$ en arcillas pilareadas con soluciones de acetato de circonio.

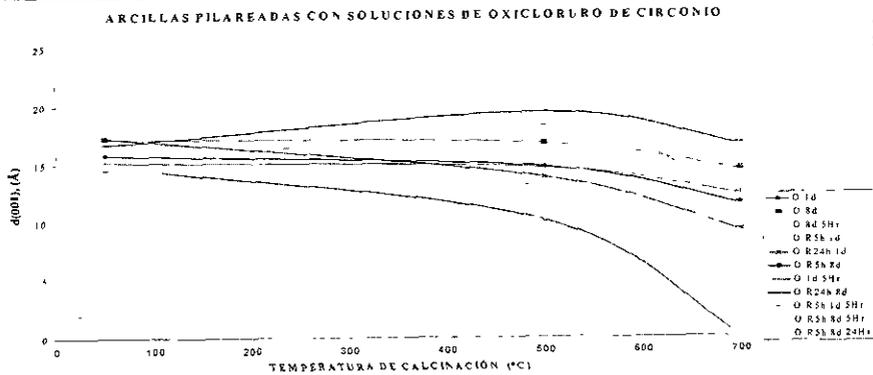


Figura 19. $d(001)$ en arcillas pilareadas con soluciones de oxiclорuro de circonio.

Los picos que identifican la reflexión $d(001)$ indican la heterogeneidad o desorden en la estructura laminar de las arcillas. El hecho de haber calcinado a temperaturas elevadas (500° C y 700° C), causa un decremento en la intensidad de las líneas de difracción, este decremento en el espacio interlamilar refleja la deshidroxilación de los cationes de hidróxido de circonio.

La distancia interlamilar de los prototipos sintetizados varía de acuerdo al método utilizado en la síntesis; de 10.8-18.9Å para las muestras en las cuales se utilizó acetato de circonio, de 11.5-17.2Å

para las muestras intercaladas a temperatura ambiente y de 9.2-17.3 Å para aquellas en las que se utilizó reflujo y soluciones de oxiclورو de circonio. La estructura de las arcillas pilareadas se considera colapsada cuando presentan distancias interplanares de 10 Å después de la calcinación, presentando este comportamiento las muestras: O/R24h/8d/5Hr y O/R5h/8d, lo cual es atribuible a que las soluciones de oxiclورو de circonio bajo reflujo y añejamiento en tiempos largos, se producen especies poliméricas muy grandes, las cuales se ven afectadas en cuando a difusividad hacia el interior de los espacios interlaminares. En aquellas en las que se identifica como "-----", significa que después del tratamiento a 700° C, presentan un dramático colapso en la estructura

Las muestras sintetizadas con acetato de circonio presentan una mayor estabilidad térmica a 700° C, puesto que la reflexión d(001) permaneció casi constante y con valores altos, siendo para la muestra A/4/20/1 la que presentó un mayor valor, siendo este de 18.8 Å y además los prototipos preparados con soluciones de acetato de circonio presentan distancias interplanares mayores que las muestras en las que se utilizó oxiclورو de circonio, esto debido quizá a la destrucción en la estructura que presentan las segundas ya que presentan una conducta similar a las arcillas tratadas ácidamente, en donde su estructura se ve dañada y su área superficial se ve disminuida.

Aunque el catión tetramérico $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ es el referido generalmente como la especie intercalante en la hidrólisis del ZrOCl_2 como precursor, la naturaleza exacta del ion intercalante no es muy bien conocida, diversos autores postulan que durante esta polimerización también se forman grupos de polímeros de circonio bi- y tri- dimensionales, obteniéndose d(001) de aproximadamente 12 Å. Al utilizar acetato de circonio se ha postulado que la especie intercalante probable es el Zr_{18} , cuya estructura puede ser relacionada con la estructura de sulfuros $[\text{Zr}_{18}\text{O}_4(\text{OH})_{36}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{16}]$, estimando su tamaño a 21-22 Å. El pH es posiblemente el factor de mayor responsabilidad en el grado de polimerización de las soluciones, tal como sucede en el caso de la distribución de especies de aluminio en la intercalación de esmectitas, dependiendo principalmente de la relación OH/Al-3 el cual da como resultado especies de aluminio tales como el tridecámero $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ el cual predomina con un pH ~4.0-4.5, con el cual no sufre una importante destrucción en la estructura de la arcilla natural.

4.3. PROPIEDADES TEXTURALES

Las isotermas de las arcillas pilareadas son del Tipo II, lo cual significa que el sólido presenta poros de forma laminar, mostrándose la isoterma de adsorción-desorción de N₂ de la arcilla natural en la figura 20.

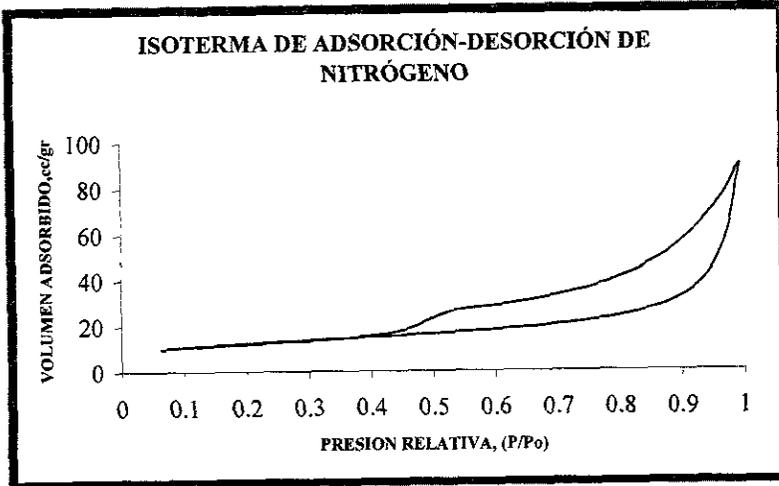


Figura 20. Isoterma de adsorción-desorción de N₂ de arcilla natural.

Siendo los valores de origen los mostrados en la tabla 25.

Tabla 25. Valores de origen para isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno

PRESIÓN RELATIVA	PRESIÓN (mmHg)	VOLUMEN ADSORBIDO (cc/gr)	TIEMPO TRANSCURRIDO (Hr:min)	PRESIÓN DE SATURACIÓN (mmHg)
			01:04	598.446
0.0651	38.959	10.1580	01:30	
0.0787	47.038	10.4263	01:38	
0.0990	59.221	10.8058	01:45	
0.1192	71.273	11.1390	01:52	
0.1392	83.247	11.4563	01:58	
0.1591	95.121	11.7669	02:04	
0.1987	118.739	12.2978	02:11	
0.2494	149.041	12.9192	02:19	
0.2997	179.055	13.5972	02:26	
0.3498	208.978	14.3010	02:34	

Tabla 25. Valores de origen para isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno (continuación)

0.4466	266.767	15.7265	02:41	
0.5477	327.118	17.1954	02:47	
0.6459	385.714	18.9989	02:56	
0.7355	439.170	21.2454	03:05	
			03:12	596.998
0.7958	475.092	23.5378	03:13	
0.8349	498.328	25.7504	03:22	
0.8695	518.935	28.3526	03:32	
0.8971	535.306	31.6370	03:42	
0.9187	548.081	35.3724	03:53	
0.9342	557.261	39.1804	04:02	
0.9470	564.778	43.5020	04:14	
0.9569	570.562	48.4417	04:24	
0.9654	575.511	53.6349	04:36	
0.9720	579.773	58.9895	04:47	
0.9779	582.773	64.8544	04:56	
0.9825	585.408	71.2781	05:07	
			05:16	595.757
0.9867	587.786	78.3341	05:19	
0.9883	588.686	81.7655	05:30	
0.9949	592.542	89.6768	05:41	
0.9851	586.629	85.7116	05:53	
0.9777	582.195	81.4441	06:04	
0.9703	577.696	77.7280	06:13	
0.9657	574.932	75.9624	06:19	
0.9582	570.433	72.9067	06:27	
0.9464	563.364	68.8924	06:36	
0.9315	554.436	64.3081	06:45	
0.9113	542.367	59.0594	06:53	
0.8837	525.868	52.9689	07:01	
0.8482	504.747	46.8396	07:08	
0.8085	481.059	41.6484	07:16	
			07:20	594.981
0.7404	440.517	35.4463	07:27	
0.6297	374.663	29.4123	07:39	
0.5288	314.645	26.0214	07:44	
0.4519	268.891	17.7709	07:59	
0.3518	209.300	14.3569	08:07	
0.2304	137.102	12.5207	08:11	
0.1227	73.032	11.0744	08:15	

Los valores obtenidos en las muestras, tanto de área superficial total, volumen de poro y diámetro de poro, son reportados tanto en las tablas 26 y 27.

Tabla 26. Propiedades Texturales de arcillas pilareadas con acetato de circonio

ARCILLA	ÁREA SUPERFICIAL TOTAL (m ² /g)			VOLUMEN DEL PORO (cm ³ /g)			DIÁMETRO DE PORO (°A)		
	50° C	500° C	700° C	50° C	500° C	700° C	50° C	500° C	700° C
A/1/20/1	305.85	294.10	290.15	0.1862	0.1953	.1936	23.872	24.66	24.862
A/1/20/8	287.99	272.92	273.20	0.1810	0.1922	.1893	24.879	25.143	25.103
A/4/20/1	297.37	285.92	280.92	0.1848	0.1934	.1914	23.785	24.863	24.77
A/4/20/8	275.27	264.69	267.25	0.1821	0.1838	.1827	24.002	24.895	24.92

Mostrando su comportamiento en la figura 21, 22 y 23.

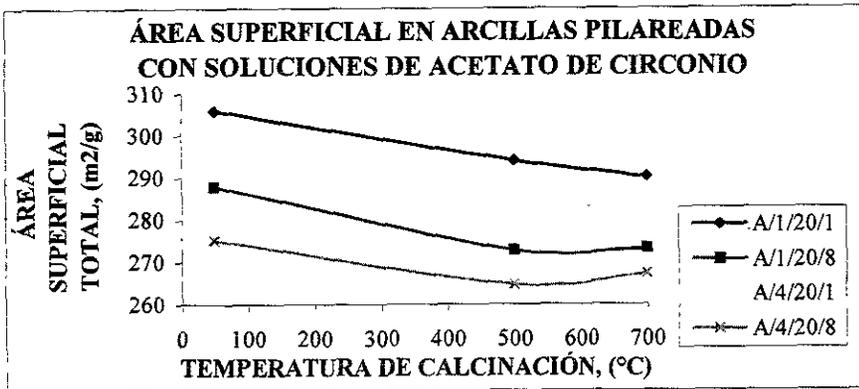


Figura 21. Área superficial en arcillas pilareadas con soluciones de acetato de circonio.

En la tabla anterior se muestra que todas las muestras sintetizadas con soluciones precursoras de acetato de circonio presentan el mismo comportamiento teniendo desde un principio en la muestra A/1/20/1 el mayor valor de área superficial siendo este valor de 294.10 m²/g de catalizador (50° C); sin embargo se observa que en las muestras en las que la hidrólisis duró mayor tiempo y en las que el tiempo de contacto de la dispersión con la solución intercalante disminuyó notablemente el área superficial, siendo esto debido al ataque ácido y al grado de polimerización de la solución. Se

observa de igual manera que las muestras presentan estabilidad térmica puesto que el valor del área superficial para tratamientos de 500 y 700° C presenta una variación mínima.

Al utilizar acetato de circonio como precursor Johnson ha postulado que las especies intercaladas podrían ser unidades de Zr_{18} , cuya estructura está muy relacionada con la forma básica de compuestos de azufre. Se ha estimado que el tamaño de estos polioxocaciones es de 21-22 Å, aproximándose con el diámetro promedio obtenido en las muestras sintetizadas 24.89025 Å. El volumen de poro promedio fue de $0.191175 \text{ cm}^3/\text{gr}$ para las muestras calcinadas a 500° C, mostrando el mayor valor para la muestra A/1/20/8 debiéndose esto al tiempo de añejamiento de la solución precursora en la dispersión de arcilla en agua desionizada.

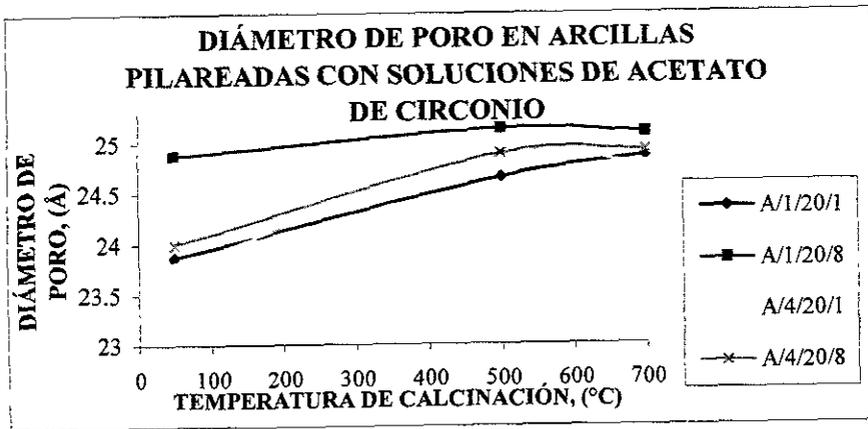


Figura 22. Diámetro de poro en arcillas pilareadas con soluciones de acetato de circonio

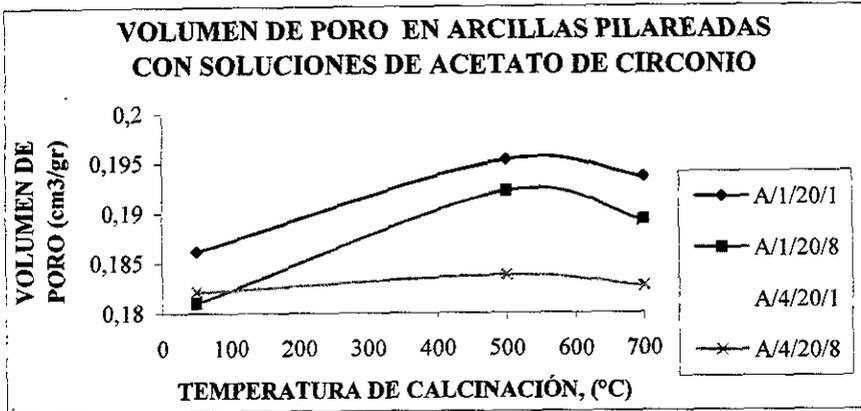


Figura 23. Volumen de poro en arcillas pilareadas con soluciones de acetato de circonio

Las muestras sintetizadas con oxiclóruo aunque también fueron calcinadas a 700° C solo fueron caracterizadas texturalmente a 50° C y 500° C, esto debido a que al determinar su distancia interlamilar se obtuvo cierta estabilidad, la cual aunque es útil en el caso de la reacción de eterificación (aunque se trabajan temperaturas moderadas $\cong 80^\circ$), su mayor importancia está en el estudio sobre regeneración de catalizadores, en este caso en el cual solo se iban a probar a nivel microrreacción no fue tan necesario, obviando de esta manera estos análisis debido a la falta de presupuesto del proyecto en el cual se trabajó.

En la tabla 27 se muestran las propiedades texturales de las arcillas pilareadas con soluciones de oxiclóruo de circonio.

Tabla 27. Propiedades texturales de arcillas pilareadas con soluciones de oxícloruro de circonio

ARCILLA	ÁREA SUPERFICIAL TOTAL (m ² /g)		VOLUMEN DEL PORO (cm ³ /g)	
	50° C	500° C	50° C	500° C
O/1d	212.02	176.794	0.1165	0.0873
O/8d	148.50	131.425	0.1634	0.1324
O/8d/5hR	180.75	162.42	0.1224	0.1023
O/R5h/1d	237.20	213.515	0.1041	0.0980
O/R24h/1d	265.47	232.36	0.0994	0.0974
O/R5h/8d	195.32	174.25	0.1394	0.1024
O/1d/5hR	212.12	191.25	0.1302	0.1022
O/R24h/8d	213.27	189.23	0.2397	0.1803
O/R5h/1d/5hR	240.81	211.24	0.1988	0.1510
O/R5h/8d/5hR	149.89	133.24	0.2308	0.1811
O/R5h/8d/24hR	151.23	133.98	0.1455	0.1097

Puesto que la arcilla fue dispersa en agua antes de la adición de las soluciones de circonio, el espacio interlaminar incrementó, favoreciendo con esto la difusión de los iones circonio entre las láminas, y por ende disminuye el tiempo de la intercalación.

La arcilla original no presenta valores de microporosidad, después de haber sido intercalada y las muestras sintetizadas calcinadas, estas muestran este comportamiento, el cual incrementa al incrementar el grado de intercambio, como es de esperarse.

Las condiciones de hidrólisis y añejamiento de las soluciones de oxícloruro de circonio influyen en las propiedades texturales de los prototipos sintetizados, reportándose que para la solución refluida, el área superficial incrementa con respecto a la intercalación con soluciones no refluidas.

Las muestras al ser secadas a 50° C y después calcinadas a 500° C muestran un comportamiento

semejante a excepción de la primera muestra (O/1 d, en la cual el área superficial se ve grandemente disminuida).

Pudiéndose comparar estos valores con los reportados en la literatura como arcillas cuya estructura ha sido parcialmente destruida.

Burch y Warburton obtuvieron arcillas con grandes diámetros de poro en las muestras que fueron refluidas, demostrando con esto que existe un favoritismo hacia la formación de grandes especies catiónicas polimerizadas, las cuales introducen en algunas ocasiones limitaciones difusionales. Figueras ^[19] añejó suspensiones de arcillas en soluciones de $ZrOCl_2$, obteniendo con esto una fatal importancia en el área superficial. También cuando las muestras son preparadas con soluciones de circonio frescas, pero no refluidas, el área superficial es más baja que al utilizar soluciones refluidas por tiempos largos.

Varios autores ^[21,22] han observado que las condiciones de hidrólisis y añejamiento en soluciones de oxocloruro de circonio influyen directamente a las propiedades texturales y en la estabilidad térmica de las arcillas pilareadas, obteniéndose el mismo comportamiento y resultados aproximados para las muestras sintetizadas en el presente trabajo, este comportamiento puede estar relacionado con la presencia de silicio amorfo y a un comportamiento semejante al que presentan arcillas deslaminadas, lo cual puede surgir en consecuencia de las condiciones de preparación.

4.4 ACIDEZ

Tabla 28. Acidez en arcillas pilareadas con soluciones de acetato de circonio

CLAVE	ACIDEZ TOTAL (micromoles de NH ₃ /g de catalizador)
AR	173.8492
1. A/1/20/1	250.5767
2. A/1/20/8	152.4156
3. A/4/20/1	296.4007
4. A/4/20/8	170.4066

Mostrando el comportamiento que se presenta en la figura 24.

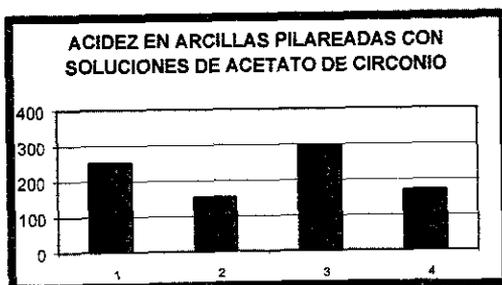


Figura 24. Comportamiento de acidez en arcillas pilareadas con soluciones de acetato de circonio

Tabla 29. Acidez de arcillas pilareadas con soluciones de oxiclورو de circonio

CLAVE	ACIDEZ TOTAL (micromoles de NH ₃ /g de catalizador)
AR	173.8492
1. O/1d	184.1623
2. O/8d	262.8646
3. O/8d/5hR	111.2897
4. O/R5h/1d	185.1425
5. O/R24h/1d	173.2564
6. O/R5h/8d	139.4555
7. O/1d/5hR	172.3566
8. O/R24h/8d	252.5566
9. O/R5h/1d/5hR	182.5655
10. O/R5h/8d/5hR	115.7034
11. O/R5h/8d/24hR	122.8360
12. O/8d/ñ	114.8967

Mostrando el comportamiento que se presenta en la figura 25.

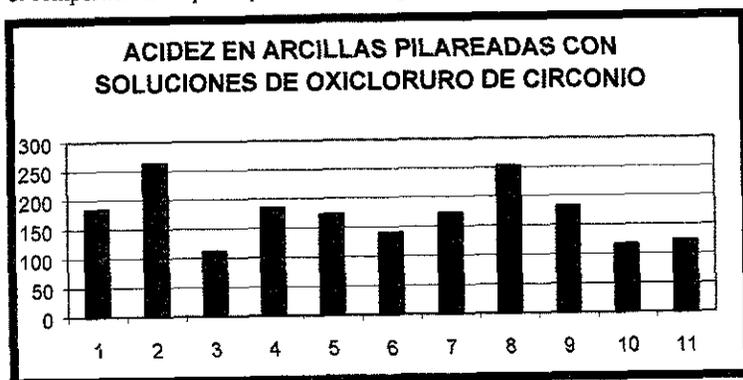


Figura 25. Comportamiento de acidez en arcillas pilareadas con soluciones de oxiclورو de circonio.

El contenido de acidez en las muestras con acetato de circonio es mayor que las sintetizadas con oxiclورو de circonio, la muestra codificada como A/4/20/1 presenta el valor más elevado, siendo este de 296.4007 micromoles de NH₃; valores comparables en las soluciones de oxiclورو de circonio, lo presentan las muestras O/8d y O/R24h/8d con valores de 262.8646 y 252.5566 micromoles de NH₃, respectivamente, observando de esta manera que el tiempo de añejamiento es un factor clave para obtener valores elevados.

Los reflujos de 5hr, ya sea antes o después de las soluciones de oxiclورو de circonio, con tiempo de añejamiento de un día favoreció el valor de la acidez, siendo las muestras O/1d, O/R5h/1d y O/R5h/1d/5hR las que presentan valores de acidez promedio de 183.9567 micromoles de NH₃, atribuyendo esto a que el contacto de las dispersiones de arcilla en las soluciones a tiempos grandes, afecta negativamente la acidez de los catalizadores, debido a la migración de protones a las láminas octahédricas, desactivando al material, debido a la formación de coque.

La información disponible en la literatura no proporciona una clara indicación de la fuerza en sitios ácidos tipo Brønsted de arcillas pilareadas con circonio, con respecto a otros tipos de pilares. Con respecto a los sitios ácidos generados en el proceso de pilareamiento, existen sitios protónicos, los cuales son asociados a los enlaces de hidróxidos formados por el ataque protónico de los enlaces

Si-O-Al de la capa tetraédrica. Esto es demostrado por una banda en IR en una región cercana al grupo OH, la cual desaparece bajo adsorción de piridina, y reaparece al ser removida la misma, en el caso en el cual se realicen estos estudios por la técnica de IR.

Las bandas características de los iones acetato, se centran entre 1565 y 1455 cm^{-1} , respectivamente en el intervalo de infrarrojo, encontrando valores un poco más altos que los reportados en literatura.

5. CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

Ninguna de las muestras sintetizadas presenta el mismo nivel de reproducibilidad que las arcillas pilareadas con especies de aluminio reportadas en literatura, puesto que las primeras han sido estudiadas en menor grado, ya que las soluciones de oxiclورو de circonio presentan pH bajos (1.9) lo cual favorece la formación de coloides y/o precipitación; a este pH la estructura de la arcilla se ve afectada y el proceso de intercambio se ve perturbado, especialmente cuando los pilares son formados en condiciones de reflujo, o cuando las dispersiones de arcilla se encuentran en largos periodos de contacto con la solución intercalante.

Durante la preparación de arcillas con oligómeros de circonio a partir de soluciones de $ZrOCl_2$ existe una activación ácida, una deslaminación y un proceso de intercalación al mismo tiempo, siendo difícil determinar exactamente cual es el factor clave en cada una de las propiedades físicas o químicas que tienen efecto.

Con el presente trabajo puede confirmarse que la intercalación de arcillas naturales con oligómeros de circonio, resultado de la hidrólisis del acetato de circonio a temperatura ambiente, es un método efectivo para la intercalación, el cual es menos agresivo para la síntesis de arcillas pilareadas con especies de circonio, comprobándose con una baja destrucción en la estructura, en comparación con la cantidad de circonio intercalada; además estas muestras presentan una estabilidad térmica, existiendo también un gran ahorro de energía en el proceso, puesto que este se lleva a cabo a temperatura ambiente.

La rampa de calcinación en ciertos prototipos no fue la adecuada, puesto que aunque algunas de las muestras presentan estabilidad térmica $700^\circ C$ otras se ven colapsadas, pudiéndose mejorar esto con un mayor control en el tratamiento térmico, ya sea a una velocidad menor o permaneciendo un menor tiempo en dicho tratamiento.

La síntesis de arcillas pilareadas con especies de circonio, representan una buena alternativa para ser utilizado como catalizador para eterificación, el cual puede llegar a substituir al catalizador comercial a base de resina de poliestireno sulfonada puesto que mejora sus propiedades físicas y químicas. Presenta áreas superficiales de aproximadamente 581% veces mayor a la que presenta la

arcilla natural, una acidez mucho mayor y como punto importante no sufre descomposición a altas temperaturas puesto que al recibir los tratamientos térmicos, se forman estructuras y óxidos estables, siendo esto conveniente ya que la reacción de eterificación se lleva a cabo a una temperatura aproximada a 80° C, además de que no presentan oligomerización ni descomposición bajo las condiciones de operación .

Debido a que se han realizado estudios en diversos materiales para obtener un catalizador alternativo al comercial no pudiéndose utilizar debido a su alto costo, una de las ventajas de utilizar arcillas es que aunque presentan casi la mitad de la actividad catalítica de otros soportes es su bajo costo como materia prima y la ventaja de que estos pueden ser regenerados con simples intercambios iónicos, lo cual puede dar pie a estudios a nivel microrreacción de estos materiales, aprovechando con esto un recurso muy grande con el que cuenta la República Mexicana.

6. BIBLIOGRAFÍA

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] "Las gasolinas: características e impacto en la operación de los vehículos y en el medio ambiente".
www.franquiciapemex.com/octanaje/nstrprd7.html
Última modificación: 8-Dec-1998 - 10K bytes - en español
- [2] Aguilar A. Orlando, "EFECTOS SOBRE LA SALUD HUMANA Y EL AMBIENTE POR LA COMBUSTIÓN DE GASOLINA SIN PLOMO" Centro de Investigaciones Energéticas y Ambientales de la Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Tecnológica de Panamá. 1998
- [3] Espinosa V.O., Camacho Q.C., Carabias L.J., de la Fuente R.J., "Programa para mejorar la calidad del aire en el valle de México 1995-2000", Departamento del Distrito Federal; Gobierno del Estado de México, SEMARNAP, México. 1996
- [4] "Gasolinas Reformuladas"
www.franquiciapemex.com/octanaje/nstrprd10.html
Última modificación: 8-Dec-1998 - 10K bytes - en español
- [5] "Pemex Magna sin plomo"
www.franquiciapemex.com/productos/cuatrmag.html
Última modificación: 8-Dec-1998 - 10K bytes - en español
- [6] "Pemex Premium"
www.franquiciapemex.com/productos/cuatrpm.html
Última modificación: 8-Dec-1998 - 10K bytes - en español
- [7] Unzelman H.G., "Ethers have good gasoline-blending attributes", Oil & Gas Journal, Apr 10. 1989
- [8] TAME, "Producción de aditivos oxigenados en la Refinería de Tula, Hgo.", Informe IMP, México. 1999.
- [9] Rock K., "TAME: technology merits", Hydrocarbon Processing, Mayo, CDTECH, Houston. 1992
- [10] Mitsubishi Kasei Corporation, "Ion Exchange Resine Catalyst for MTBE, Synthesis and Other Catalyst Applications".
- [11] Mitsubishi Chemical, "Diaion Ion Exchange Resins", Product Catalog.
- [12] Domínguez J.M., Issac S., "Las acillas: El barro noble", Fondo de Cultura Económica, S.A. de C.V., México. 1992
- [13] Poncelet G., Lambert J., "Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations" Topics in Catalysis 4 (1997) 43-56
- [14] Mott C.J.B., "Clay Minerals - an Introduction", Catalysis Today, 2 (1988) 199-208
-
-

-
-
- [15] Pinnavia T., "Intercalated Clay Catalysts", *Science*, 220 (1983) 365-371
- [16] Rausch W, Bale D., *Journal of Chemical Physics*, 40 (1964) 3891
- [17] Vaccari A., "Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays", *Catalysis Today* 41 (1998) 53-71
- [18] Brown T.L., Eugene H., "Química La Ciencia Central", Ed. Prentice Hall, 3^{ra}, México, 471-479.1987
- [19] Figueras F., "Pillared Clays as Catalysts", *Catalysis Review-Science Engineering*, 30(1988) 457-499.
- [20] Jones S.L., "The preparation and solution chemistry of Al(III) and Zr(IV) pillaring species", *Catalysis Today* 2 (1988) 209-217
- [21] Bartley G.J.J, " Zirconium Pillared Clays", *Catalysis Today* 2 (1988) 233-241
- [22] Burch R., Warburton C.I., "Zr-Containing Pillared Interlayer Clays", *Journal of Catalysis*, 97 (1986) 511-515
- [23] Gandía L.M., "Non-agressive pillaring of clays with zirconium acetate. Comparison with alumina pillared clays", *Applied Catalysis A: Tgeneral* 183 (1999) 23-33
- [24] Moreno S., Sukouo, Molina R, Poncelet G., "Al-, Al,Zr- and Zr-Pillared montmorillonites and saponites : Preparation, Characterization and Catalytic Activity in Heptene hydroconversion", *Journal of Catalysis*, 182 (1999) 174-185.
- [25] Técnicas de caracterización de catalizadores, IMP
- [26] Sibilía J.P., "A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis", VHC
- [27] Ewing G. W., "Métodos Instrumentales de Análisis Químico", McGraw-Hill, México, 166-175.1978
- [28] Martínez O.M., "Síntesis, caracterización y evaluación de arcilladas como soportes de catalizadores para hidrodesulfuración". 1999
- [29] Vogel A.I., "Química Analítica Cualitativa", Ed. Kapelus, 6^{ta}, México, 463-470.1979
-
-