

Comparative study among a Venezuelan clay, its modifications, and commercial clays

Eduardo Choren*, **Alexander Moronta***, **Lenín Huerta****
y Alfredo Meyer**

**Centro de Superficies y Catálisis, Facultad de Ingeniería
Apartado 15251. Maracaibo 4003-A, Venezuela.*

***Laboratorio de Espectroscopía Molecular y Atómica, Departamento de Química
Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia*

Abstract

A Venezuelan clay from Tinaquillo, Estado Cojedes and three modifications: a protonated form, obtained by changing metallic ions for protons, and two PILCs, one of aluminum and another of iron, were studied. The applied characterization techniques were: X ray diffraction, chemical analysis, specific area measurement, IR spectrometry, thermal gravimetric analysis, differential thermal analysis, scanning electron microscopy, and zonal microprobe analysis. Likewise, the clays' catalytic activity for the 1-butene oligomerization at room temperature was studied, gravimetrically and spectroscopically. For comparison's sake, the same techniques were applied to two commercial activated clays. The clays studied present the general characteristics and behaviour of smectites.

The results suggest that part of the structural hydroxyls participate in the reversible adsorption of olefins but do not either in their isomerization or in the oligomerization.

Key words: Smectites, Brønsted acidity, PILC, oligomerization.

Estudio comparativo entre una arcilla venezolana, sus modificaciones y arcillas comerciales

Resumen

Se estudió una arcilla venezolana procedente de Tinaquillo, Estado Cojedes, y tres modificaciones: una forma protonada, cambiando iones metálicos por protones y dos PILC, uno de aluminio y el otro de hierro. Las técnicas de caracterización aplicadas fueron difracción de rayos X, análisis químico, medición del área específica, espectroscopía en el infrarrojo, análisis térmico gravimétrico, análisis térmico diferencial, microscopía electrónica y análisis zonal por microsonda. Asimismo se estudió la actividad catalítica de las arcillas para la oligomerización de 1-buteno a temperatura ambiente tanto gravimétrica como espectroscópicamente. Con el objeto de contar con criterios de comparación las mismas técnicas se aplicaron a dos arcillas activadas comerciales. Las arcillas estudiadas presentan las características generales y el comportamiento de las esmectitas.

Los resultados obtenidos sugieren que parte de los hidroxilos estructurales participan en la adsorción reversible de la olefina, pero no en la isomerización ni en la oligomerización.

Palabras clave: Esmectitas, ácidos de Brønsted, PILC, oligomerización.

Introducción

Las singulares propiedades de las arcillas, en particular por sus posibilidades de modifica-

ción las han hecho objeto de numerosos estudios que han puesto de manifiesto su gran versatilidad como adsorbentes o catalizadores. Así, reemplazando sus iones alcalinos o alcalinoté-

reos por metales de transición o protones, aumentando su espaciado por la intercalación de óxidos metálicos o, simplemente purificadas, como soportes de metales, se las ha encontrado capaces de promover una variedad de reacciones de muy distinta naturaleza, tales como, conversión de gas de síntesis a hidrocarburos [1], craqueo de hidrocarburos, isomerización y craqueo de cicloolefinas [2], alquilación de tolueno con metanol [3], polimerización de estireno [4,5], esterificaciones con olefinas y ácidos carboxílicos, hidratación de olefinas [6], como catalizadores de desmetalización [7], entre muchas otras.

El propósito de este trabajo es el estudio de la actividad oligomerizante de una esmectita venezolana y varios derivados, en comparación con arcillas comerciales de actividad conocida [8]. Para ello se emplearon diversas técnicas que permitieron caracterizar tanto los sólidos estudiados como su comportamiento.

Parte Experimental

Materiales

Adsorbato

Se utilizó como adsorbato 1-buteno (1B) pureza 99.0%, Matheson.

Adsorbentes

F24 y **F124**, son dos arcillas activadas comerciales de Filtrol-Harshaw, Filtrol 24 y Filtrol 124. Se molieron y tamizaron por tamiz 200. Se pretrataron de la manera indicada en cada experiencia.

T1, esta arcilla y sus modificaciones provienen de una arcilla extraída de la región de Tinaquillo, Estado Cojedes. Esta materia prima se molió y tamizó, de manera de contar con partículas de tamaño menor a 45 μm , se trató con Na_2CO_3 , se disgregó con ultrasonido y lavó por sucesivas suspensiones en agua destilada, decantación y centrifugado, de modo que finalmente se obtuvo una arcilla de alta pureza.

T1Fe, el PILC (Pillared Interlayered Clay) de hierro de la arcilla T1 se preparó por intercambio catiónico de los metales alcalinos y alcalinotérreos de la arcilla y el nitrato del complejo acetohierrotrinuclear $[\text{Fe}_3(\text{OCOCH}_3)_7\text{OH}]\text{NO}_3$. Este complejo se obtiene por reacción de nitrato férrico

nanohidratado $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ con anhídrido acético en medio etílico [9].

El procedimiento es el siguiente: se prepara una dispersión de la arcilla al 1% en agua destilada, se agrega luego una solución del complejo en concentración tal que la cantidad de complejo en la solución supere en varias veces la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la arcilla. Luego de varias horas se separa la arcilla, se lava, seca y calcina a 450°C por 4 horas. La concentración de complejo, la temperatura de intercambio, el agregado o no de un agente floculante y la temperatura de calcinación afectan las propiedades del PILC resultante. [10]

T1Al, es el PILC de aluminio de la arcilla T1. En este caso el agente intercalado es el catión de Johansson $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{+7}$, preparado por neutralización parcial de una solución de AlCl_3 y maduración. La intercalación de oxihidróxido de aluminio se llevó a cabo de manera similar a la de hierro, por intercambio catiónico. El PILC final se obtuvo por secado y calcinación. [11]

T1H, la arcilla protonada T1H fue preparada por intercambio con solución de NH_4NO_3 1.6 molar en caliente, la arcilla fue luego lavada, secada y calcinada a 300°C para desprender el amoníaco y dejar protones en reemplazo del metal sustituido. El análisis químico mostró que el intercambio había sido del orden o superior al 70%.

Difractometría de Rayos X (XRD)

Las arcillas y sus derivados se identificaron por difracción de rayos X sobre muestras de polvo. Inicialmente se intentó utilizar cátodo de cobre, pero como se observaron pocos picos, de baja intensidad y total ausencia de los correspondientes al espaciado interbasal se cambió a cátodo de cobalto.

Análisis Químico

La composición química de las arcillas se determinó por espectroscopia de absorción atómica con llama y emisión para los metales alcalinos. El contenido de sílice se determinó por gravimetría.

Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

Los distintos tratamientos fueron seguidos por SEM como complemento de la XRD para verificar si las arcillas y sus derivados habían conservado su morfología.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

A todas las muestras se les hizo TGA, por medio de una microelectrobalanza CAHN D-200, operada por computadora, en una línea de vacío equipada con una bomba mecánica, una difusora y dos medidores de presión MKS, uno para bajas presiones, 0-1500 Pa y el otro de 0 a 1300 kPa, además de un medidor Veeco con transductor de ionización para el rango 1 a 10⁻⁸ Pa.

Area Específica

La superficie específica de las muestras se midió por el método de BET mediante el registro gravimétrico de la adsorción de nitrógeno de 99.9999% en baño de nitrógeno líquido, utilizando una balanza CAHN RG-HV, equipada con medidor de bajo vacío de termopar Veeco y otro de ionización, igual al ya descrito, para el alto vacío. Las presiones de nitrógeno se midieron con un manómetro Wallace and Tiernan, de doble vuelta, para las presiones de 1 a 800 Torr. El tubo que contenía la canastilla con la muestra era de kovar y nónex para facilitar el equilibrio térmico con el baño de nitrógeno líquido.

Análisis Térmico Diferencial (DTA)

Se llevó a cabo sobre varias muestras como complemento del TGA en un equipo TA (sucesora de Du Pont Instrument) computarizado. Las temperaturas se calibraron con patrones de In (156.6°C) y Ag (962°C). Se utilizó He como gas de barrido.

Adsorción de 1-Buteno

La adsorción del 1-buteno sobre los sólidos estudiados se midió gravimétricamente en la balanza CAHN D-200 ya descrita. La actividad de las arcillas y sus derivados se determinó de la siguiente manera: 150 mg de muestra se secaron

en la balanza a 120°C por tres horas a una presión de 0.1 Pa y a temperatura ambiente se registró la masa inicial deshidratada. Se dio luego acceso al hidrocarburo a una presión total de 2.6 kPa registrando continuamente la masa adsorbida durante dos horas. Al término de este lapso y determinada la masa final del sólido en equilibrio con la fase gaseosa el sistema se evacuó por media hora y volvió a registrarse la masa. Se denominó como "masa total adsorbida" a la diferencia entre la masa de la muestra al término de las 2 horas de adsorción y la masa inicial deshidratada. La "masa irreversiblemente adsorbida" se obtuvo luego de la evacuación, restándole también la masa inicial deshidratada.

Espectros de Infrarrojo

Se utilizó un espectrómetro por transformada de Fourier, Perkin-Elmer 1700 de un solo haz, con control computarizado y detector de MCT de resolución 1 cm⁻¹, enfriado con nitrógeno líquido.

Para las observaciones, los sólidos se molieron muy finamente y se compactaron 15-20 mg de muestra en un troquel de 3 cm de diámetro, con una presión de 700 kg/cm². Del disco resultante se cortaron láminas de 1 cm x 2 cm. La celda era de acero inoxidable con ventanas de NaCl. Las láminas se colocaban en el extremo de una varilla de vidrio de borosilicato que podía desplazarse por una tubuladura lateral, también de vidrio, que permitía colocar la muestra en el camino del haz o en la zona de pretratamiento, por medio de un imán exterior. La pastilla se secó a 120°C durante 2 horas en flujo de argón de pureza cromatográfica. Antes de cada observación se tomó el "background" de la celda vacía con reductores interpuestos en la ventana del interferómetro de modo de obtener valores de energía similares a los que permitía la lámina de arcilla. Las observaciones se llevaron a cabo invariablemente con 100 barridos. Luego se daba acceso a una dosis de 1-buteno a aproximadamente 2.5 kPa y se tomaba inmediatamente un espectro que se denominó "adsorción inicial" y luego se dejaba 90 minutos el sistema en presencia del buteno. Cumplido este periodo se barría la celda con argón durante 10 minutos y se tomaba un último espectro que se denominó

Tabla 1
Composición química de los materiales estudiados

Sólido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Si/Al
F24	66.4	10.2	0.1	0.1	2.6	0.1	0.8	1.2	5.9
F124	67.2	8.8	0.1	0.1	2.7	0.1	0.7	1.3	5.5
T1	57.6	18.3	0.9	0.08	1.3	ND	21.8	ND	2.7
T1H	61.2	16.0	Tr	Tr	1.1	ND	20.5	ND	3.3
T1Al	47.8	34.1	0.56	0.04	0.4	ND	17.1	ND	1.2
T1Fe	25.9	8.5	0.54	0.04	0.39	ND	64.7	ND	2.7

ND: No determinado. Tr: Trazas.

Tabla 2
Espaciados d₀₀₁ de las arcillas

Arcilla	d ₀₀₁ (Å)
F24	15.3
F124	16.6
T1	9.9
T1H	15.4
T1Al	18.7
T1Fe	17.1

"adsorción irreversible", constituida esencialmente por oligómeros del buteno.

Se tomaron, además, espectros de muestras secadas sucesivamente a 120, 300 y 500 °C para observar los efectos de la temperatura sobre las arcillas y, sobre todo, la evolución de agua molecular

Resultados y Discusión

Composición Química

La Tabla 1 muestra la composición química de las arcillas utilizadas y los derivados de la T1. Como puede verse la relación Si/Al para las arcillas F24 y F124 es bastante más alta que la que se encuentra usualmente en las esmectitas.

Estructuras

Los difractogramas de rayos X mostraron que las arcillas F24 y F124, a pesar de poseer

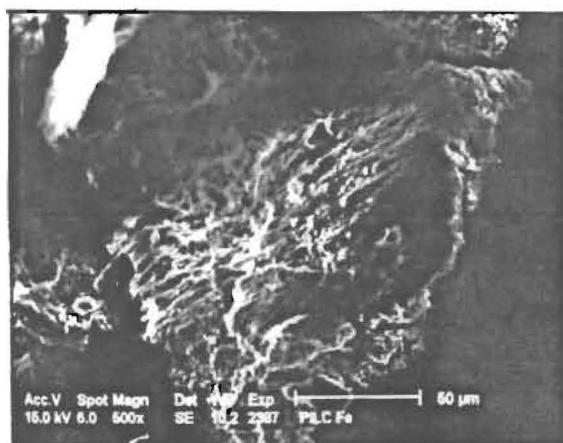


Figura 1. Microfotografía electrónica 500x de la arcilla T1Fe.

una relación Si/Al alta, presentaban un difractograma característico de esmectita con impurezas de cuarzo. La arcilla T1 mostró una esmectita de alta pureza con trazas de cuarzo. Los espaciados d₀₀₁ se exponen en la Tabla 2.

Análisis por SEM

Todas las muestras fueron observadas por microscopía electrónica de barrido luego de cada tratamiento para verificar si conservaban la estructura de la arcilla madre, como una confirmación complementaria de la difracción de rayos X. La Figura 1 muestra partículas de T1Fe, en las cuales puede observarse la estructura estratificada. Dada la baja magnificación utilizada (500x), la figura naturalmente no muestra la estructura fina, sin embargo se advierte claramente que la fracción amorfa es una componente menor del sólido.

El alto contenido de hierro de la arcilla T1 sugería la posibilidad de que estuviera impurificada con mineral de hierro amorfo. Numerosas observaciones por EDX en áreas dispersas, permitieron verificar que el contenido de hierro de todas las partículas observadas permanecía prácticamente invariable, con valores que no se alejaban de la media, a diferencia de lo que ocurría con la arcilla madre (T0) sin tratar, que mostró nódulos ferrosos.

Análisis Térmico Gravimétrico

Las arcillas F24, F124, T1, T1H, T1Al y T1Fe presentaron todas un mismo comportamiento cuando se las sometió a un aumento continuo de la temperatura en la microbalanza. Este comportamiento está tipificado, en la Figura 2 que corresponde a la arcilla T1. Se colocaron en el platillo entre 100 y 150 mg de la muestra finamente pulverizada, se hizo pasar el gas de

arrastre (N₂) para asegurar una baja presión de vapor de agua en el entorno de la arcilla y se inició el programa de calentamiento con un $d\theta/dt$ de 10°C/min hasta 500°C. Terminada la corrida se graficaron dos curvas, la integral y la primera derivada, que permitía registrar con mayor precisión las temperaturas de las máximas pérdidas de masa. La curva integral muestra dos regiones casi lineales con pendientes negativas. La de más baja temperatura tiene una pendiente un orden de magnitud mayor que la de alta temperatura. La primera corresponde a la pérdida de agua higroscópica y alcanza su máximo valor en las proximidades de los 100°C. La segunda, mucho más lenta, está asociada a la pérdida de agua fuertemente adsorbida y la deshidroxilación de la arcilla.

Los termogramas del precursor del PILC de hierro (T1Fe) presentan características diferentes, como puede verse en la Figura 3. Es oportu-

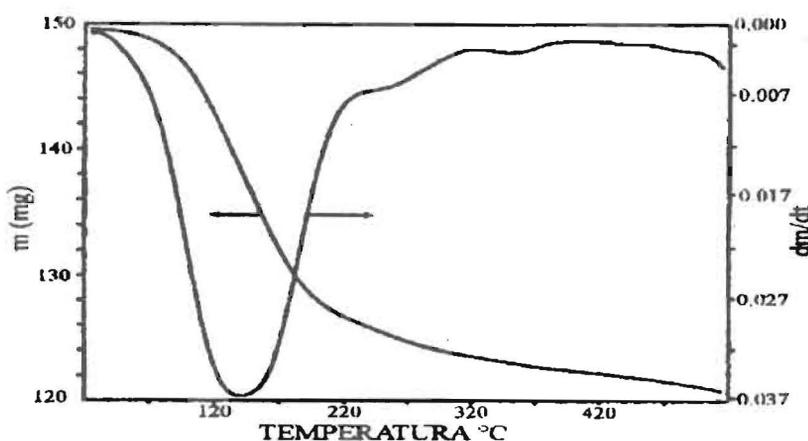


Figura 2. Termograma (TGA) de la arcilla T1, curvas integral y diferencial.

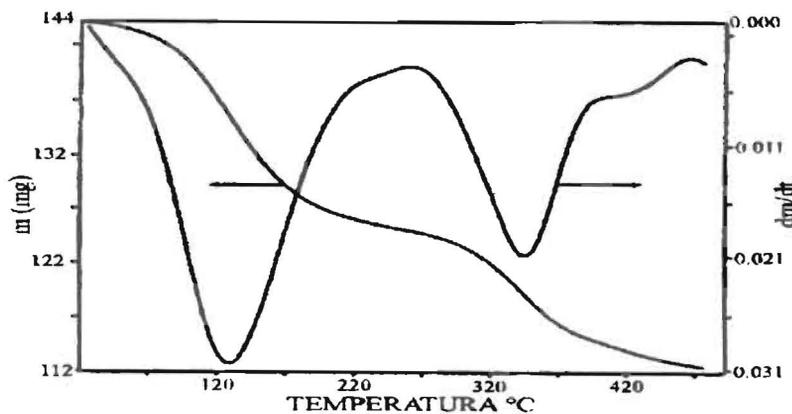


Figura 3. Termograma (TGA) del precursor de la arcilla T1Fe.

no señalar que este precursor es la arcilla T1 intercalada por el complejo de hierro pero sin calcinar. La curva diferencial muestra dos mínimos, el ya descrito, correspondiente al agua higroscópica y otro alrededor de 320°C, que corresponde a la descomposición del complejo para dar presumiblemente oxihidróxidos de hierro, que formarán los pilares.

Análisis Térmico Diferencial

La Figura 4 muestra los diagramas de las arcillas F124 y T1 y los derivados T1H, T1Al y T1Fe. Como puede verse, todas presentan un comportamiento térmico cualitativamente análogo, con diferencias cuantitativas entre los distintos materiales.

Los gráficos se inician con una pronunciada endoterma con los mínimos entre 67 y 90°C, atribuibles al agua higroscópica. Las posiciones de estos máximos están relacionadas con las fuerzas de adsorción, mayores temperaturas indican agua más fuertemente adsorbida, en concordancia con los espectros de IR. Pueden observarse las grandes diferencias entre los máximos del DTA y los del TGA (Tabla 3) que oscilan entre 30 y 40°C, correspondiendo al mismo proceso. Este es un efecto de la masa utilizada, ya que mientras en el TGA se utilizaron del orden de 150 mg de muestra para asegurar la máxima precisión en la pesada, en el DTA se emplean entre 5 y 9 mg. Estas diferencias han sido explicadas experimentalmente por Schilling [12], están asociadas a problemas difusionales dependientes del tamaño de la muestra y no afectan en nada la validez de los resultados cualitativos del TGA aunque su técnica complementaria, el DTA, sea más preciso en la lectura de las temperaturas. A esta endoterma le sigue una rampa endotérmica, con excepción de T1Al, que corresponde a pérdida de agua por reacción entre hidroxilos y también al agua fuertemente adsorbida. Las arcillas F124, T1, T1H y T1Fe presentan pendientes negativas en este tramo con ciertos máximos menores intermedios. Esas pendientes son coherentes con la heterogeneidad del sistema y entalpías de reacción mayores a medida que avanza el proceso.

La pendiente positiva en el caso del PILC de aluminio sugiere que, acoplado a la deshidratación, hay algún proceso exotérmico. Entre 480 y

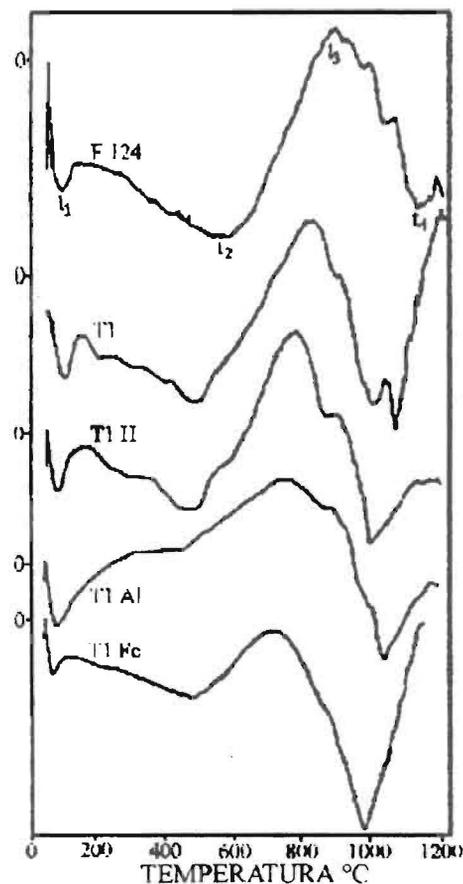


Figura 4. Diagramas de DTA de las arcillas.

Tabla 3
Temperatura de máxima pérdida de agua

Arcilla	TGA(°C)	DTA(°C)
F124	125	86
T1	125	90
T1H	107	75
TAl	125	77
T1Fe	105	67

560°C se produce un cambio de pendiente para todas las muestras, a partir de estas temperaturas aparece un proceso fuertemente exotérmico que se extiende a 722-879°C. Esta exoterma se atribuyó a un reordenamiento cristalino por contracción de los espaciados mayores. Por último esta exoterma es seguida por una endoterma que termina a temperaturas comprendidas entre 970

Tabla 4
Temperaturas extremas del DTA

Muestra	t ₁ endo	t ₂ endo	t ₃ exo	t ₄ endo
F124	86	560	879.5	1110
T1	90	480	776	1030
T1H	75	479	771	981
T1Al	77	442	733	1024
T1Fe	67	480	722	978

t₁: pérdida de agua higroscópica. t₂: inicio de la exoterma del reordenamiento cristalino. t₃: comienzo de la endoterma que lleva a la desaparición de los espaciados mayores. t₄: fin de la endoterma.

Tabla 5
Espaciados de las muestras T1,
T1 calcinada a 800°C y 1100°C

2θ	d(Å)	I/I ₀
T1		
6.6	15.4	100
22.8	4.52	30
33.2	3.13	30
T1-800		
10.8	9.5	100
23.2	4.45	70
32.8	3.17	75
39.0	2.69	30
41.8	2.50	30
T1-1100		
35.7	2.93	45
38.6	2.70	30
42.2	2.49	100
51.5	1.14	30

y 1100°C, esta presenta generalmente breves cambios de pendiente intermedios, atribuibles a otras transiciones. La Tabla 4 resume las temperaturas correspondientes a estas transiciones para todas las arcillas.

Para comprobar estas suposiciones se calcinaron durante tres horas, en aire, sendas muestras de arcilla T1 a 800°C y 1100°C para

observarlas por difracción de rayos X, la Tabla 5 muestra los resultados.

Como puede verse, en la muestra calcinada a 800°, se produjo una sensible reducción del espaciado interbasal que indica una tendencia a una estructura más estable que la de la arcilla, del tipo de los feldespatos. La muestra calcinada a 1100°C presenta la desaparición de los espaciados de 3Å o mayores, conservando solamente los espaciados menores. Considerando que se trata de reacciones en fase sólida, los resultados no corresponden a los estados de equilibrio, pues ello hubiera requerido varios días de tratamiento térmico, sin embargo son suficientemente claros como para considerarlos comprobatorios de las interpretaciones formuladas.

En casi todas las muestras se observa que luego de llegar a un mínimo, por encima de t₄ el gráfico vuelve a adquirir pendiente positiva. Si bien el DRX de la arcilla T1 calcinada a 1100°C muestra un ligero levantamiento de la línea de base en 35°>2θ>20°, que correspondería a la aparición de material amorfo, las temperaturas listadas en t₄ son muy bajas para pensar en una vitrificación, de modo que es de esperar una serie de reordenamientos cristalinos antes de llegar a esta transición.

Adsorción de 1-Buteno y Área Específica

La Tabla 6 muestra la adsorción de 1-buteno y el área específica de los materiales estudiados. El área específica de las arcillas comerciales es alrededor de un quintuplo de la arcilla T1.

Tabla 6
Adsorción de 1-buteno

Muestra	MTA mol/g x 10 ⁵	MIA mol/g x 10 ⁵	Area Espec. m ² /g	AI mol/m ² x 10 ⁵
F24	103	85	337	0.25
F124	118	98	332	0.29
T1	35	34	65	0.52
T1H	37	33	257	0.13
T1Al	66	63	109	0.58
T1Fe	55	43	65	0.66

MTA: Masa total adsorbida. MIA: Masa irreversiblemente adsorbida. AI: Adsorción irreversible por m².

Con excepción del PILC de hierro los derivados de T1 poseen áreas mayores que esta arcilla. Del grupo, la más activa para la oligomerización es el PILC de aluminio. Dividiendo la cantidad adsorbida por gramo por el área específica se obtiene la cantidad adsorbida por unidad de superficie, que se muestra en la última columna. Se observa que el orden de actividad se modifica drásticamente. Mientras la tercera columna muestra como más activas las arcillas F24 y F124, la columna 5 muestra a los PILC de la arcilla T1 como los más activos. Dado que ni las alúminas transicionales ni los óxidos de hierro son activos para la oligomerización de las olefinas, las diferencias entre las arcillas T1Fe y T1Al y las de estas con las arcillas comerciales sólo pueden explicarse admitiendo que una parte substancial del proceso se cumple en la superficie exterior de las partículas y que dividir por el área accesible al nitrógeno implica desfavorecer a los sólidos de alta área pues una parte de esta no es accesible a la olefina.

Espectros de IR

Los espectros de las arcillas deshidratadas a temperaturas crecientes entregan información importante acerca del agua molecular presente en las muestras. En general, en la región de altos números de onda, la ancha banda de alargamiento del agua oscurece los espectros y dificulta la identificación de las bandas y su relación con las características estructurales del sólido. Este hecho es más marcado en las arcillas T1 y sus derivados que en las comerciales F24 y F124. La Figura 5 que muestra dos espectros tomados a

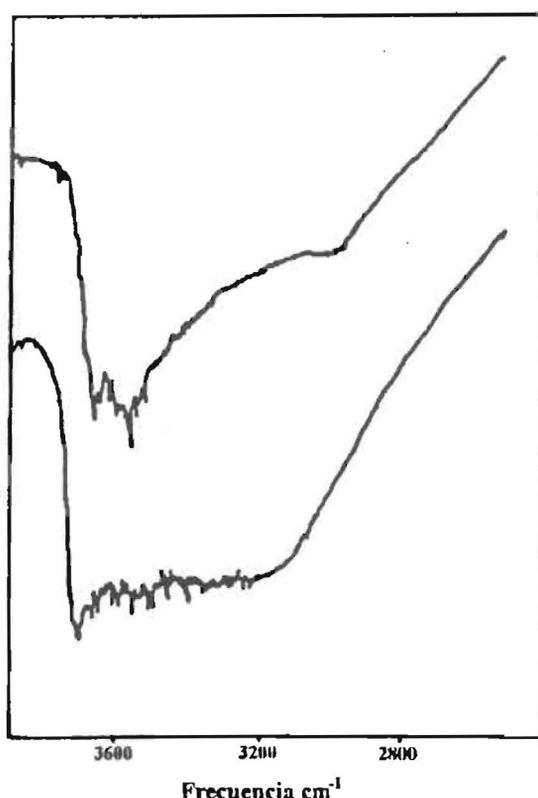


Figura 5. Zona de altas frecuencias de dos muestras de arcilla T1 secadas a 120°C.

distintas láminas de arcilla T1, secadas a 120°C dan prueba de la baja reproducibilidad de las lecturas.

La Figura 6 de la arcilla F24 que es muy similar al espectro de la F124, muestra que el secado a 120°C ya deja en evidencia la banda aguda de 3740 cm⁻¹, que corresponde al alargamiento

miento de grupos silanol libres (SiOH) y muestra claramente la banda de 3640 cm^{-1} que se encuentra con frecuencia en las montmorillonitas [12]. La existencia de una banda notoria en la zona de deformaciones a 1630 cm^{-1} aun a 450°C muestra que estas arcillas adsorben fuertemente el agua molecular.

En cambio la arcilla T1 muestra un comportamiento totalmente distinto, como puede verse en la Figura 7. La banda de 3740 cm^{-1} aparece recién luego del tratamiento a 450°C como una indentación de la rama ascendente de la ancha banda de agua. Hasta los 300°C se mantiene una clara banda a 3700 cm^{-1} que aparece usualmente en las kaolinitas pero no en

las esmectitas [13]. Recién a 450°C la banda se recorta a 3630 cm^{-1} . A 300°C se reduce la adsorbancia de las bandas comprendidas entre aproximadamente 3200 y 3500 cm^{-1} perfilándose una banda roma a alrededor de 3180 cm^{-1} . El calentamiento posterior a 450°C tiene efectos curiosos en esta región pues, mientras esta última banda reduce sensiblemente su intensidad, aumenta la absorbancia en la zona central dando lugar a dos bandas a 3490 y 3340 cm^{-1} que acompañan a la de 3630 cm^{-1} . Mientras tanto, la banda de 1630 cm^{-1} prácticamente ha desaparecido, dejando una pequeña banda a 1595 cm^{-1} .

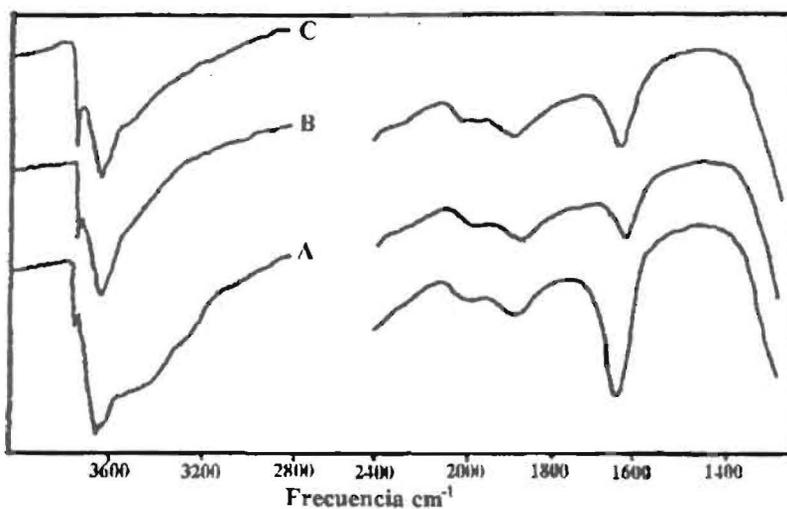


Figura 6. Espectros de deshidratación de la arcilla F24: A, 120°C ; B, 300°C y C, 450°C .

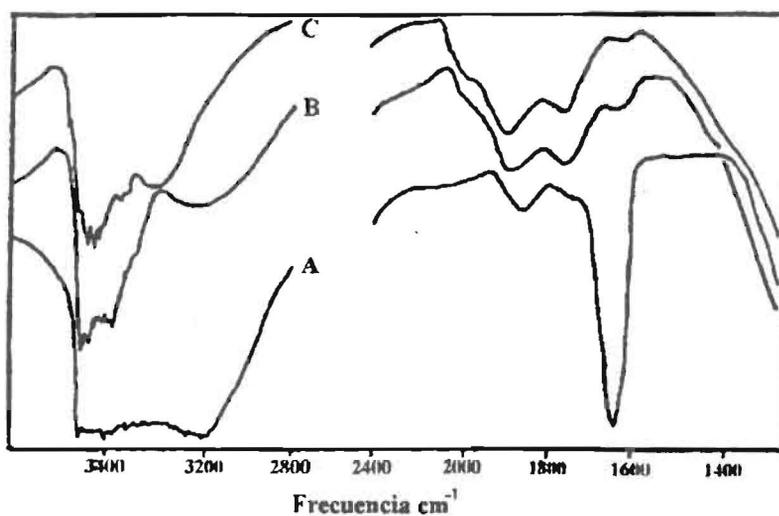


Figura 7. Espectros de deshidratación de la arcilla T1: A, 120°C ; B, 300°C y C, 450°C .

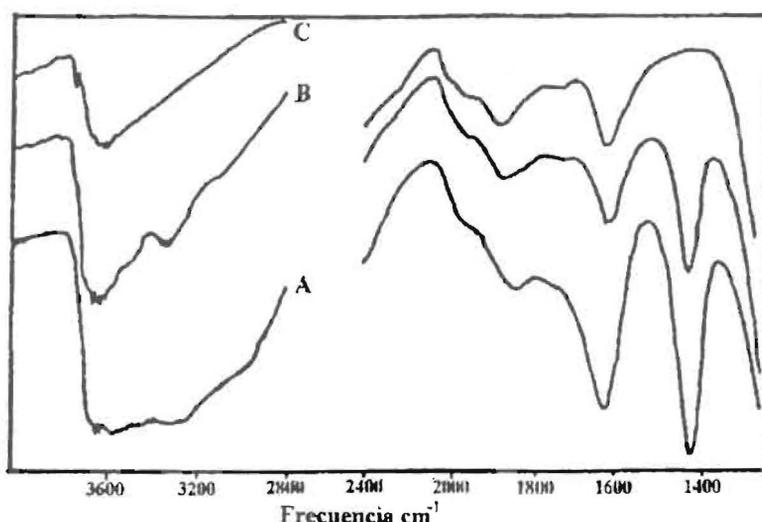


Figura 8. Espectros de deshidratación de la arcilla T1H: A, 120°C; B, 300°C y C, 450°C.

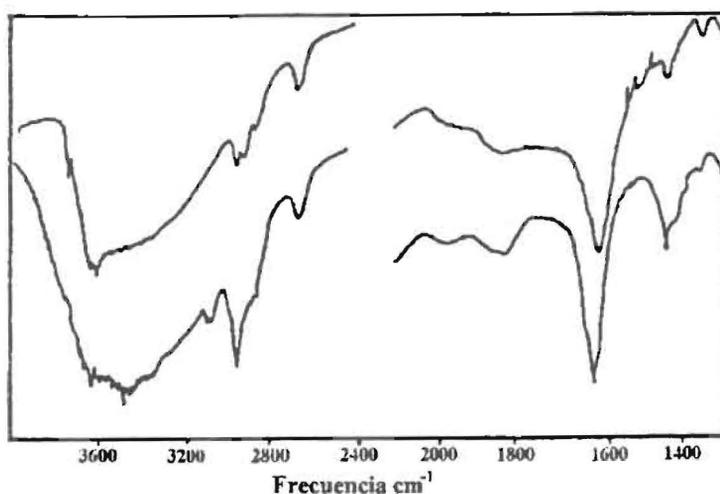


Figura 9. Espectros de la adsorción de 1-Buteno, inicial e irreversible sobre la arcilla F124 deuterada y secada a 120°C.

La arcilla T1H presenta un espectro más parecido al de las arcillas comerciales que al de la T1, como se muestra en la Figura 8. Secada a 120°C presenta dos bandas romas alrededor de 3595 y 3295 cm^{-1} . La banda de 1627 cm^{-1} y una nueva banda, intensa, a 1430 cm^{-1} , que no aparece en ninguno de los restantes espectros y que, en consecuencia, estaría vinculada a los hidroxilos generados por intercambio catiónico. El espectro posterior al calentamiento a 450°C muestra la banda de 3740 cm^{-1} y otra alrededor de 3630 cm^{-1} , mientras en la región de las deformaciones se advierte todavía con bastante intensidad la banda de 1630 cm^{-1} , la de 1430 cm^{-1} desaparece totalmente.

Con los PILC de Fe y Al no pudieron obtenerse espectros reproducibles.

Espectros del 1-Buteno Adsorbido

Como se dice más arriba, las arcillas F24 y F124 secadas a 120°C presentan tres bandas de interés, la correspondiente a los silanoles libres a 3740 cm^{-1} , la de 3640 cm^{-1} , característica de las esmectitas y la banda de deformación del agua molecular a 1630 cm^{-1} . Como las bandas de número de onda superiores a 3000 cm^{-1} aparecen perturbadas por el agua adsorbida, se deuteraron sendas muestras de ambas por intercambio con agua pesada a temperatura de ebullición. La única banda nueva que apareció fue una de deuteróxilo a 2680 cm^{-1} , que se corres-

ponde con la de 3640 cm^{-1} para el hidroxilo. Luego de la adsorción de la olefina se advirtió, como se ve en la Figura 9 la desaparición de la banda de 3740 cm^{-1} , mientras la de 2680 cm^{-1} permanecía invariable, las bandas comprendidas entre los 2990 cm^{-1} y 2880 cm^{-1} corresponden a alargamientos C-H del hidrocarburo, pero la observación de interés es que aparece nítida la banda de 3080 cm^{-1} que corresponde a una olefina terminal, lo cual indica que no hay corrimiento de la doble ligadura. La banda de 1630 cm^{-1} se corrió ligeramente a 1635 cm^{-1} y aumentó su intensidad por superposición del alargamiento de la unión C=C, que tiene la misma frecuencia. Entre 1380 y 1460 cm^{-1} aparece un racimo de bandas de deformación de los grupos C-H de la olefina. El residuo que queda luego de la eliminación de la parte volátil arroja evidencias espectroscópicas interesantes. Reaparece la banda de 3740 cm^{-1} , la gruesa banda de altas frecuencias reduce su absorbancia, indicando deshidratación ulterior; la banda de 3080 cm^{-1} desaparece, mientras las otras bandas del grupo prueban la presencia de un hidrocarburo parafínico. La banda de 2680 cm^{-1} sigue invariable, la de 1630 cm^{-1} se ha reducido a su intensidad original y del grupo de bandas de deformación del hidrocarburo restan solamente dos, una a 1463 cm^{-1} y la segunda a 1380 cm^{-1} .

Los espectros de la arcilla T1, con excepción de la banda de 3740 cm^{-1} , que no aparece, presentan características semejantes, si bien las bandas del oligómero aparecen tenues en razón de que la arcilla T1 adsorbe solamente un 40% de la cantidad que adsorben las otras dos.

En la arcilla T1H el espectro de la adsorción inicial se asemeja más a la olefina gaseosa que a la adsorbida, aunque las bandas, tanto de alargamiento como de deformación se hallan seriamente perturbadas. El espectro de la adsorción irreversible no presenta rastros de hidrocarburo, a pesar de que la masa adsorbida es semejante a la de la arcilla T1.

No fue posible obtener espectros reproducibles con los PILC de hierro y aluminio.

Conclusiones

Las arcillas procedentes de Tinaquillo, Estado Cojedes poseen las características generales y el comportamiento de las montmorillonitas.

Son menos activas para la oligomerización de olefinas a temperatura ambiente que las arcillas comerciales con las cuales se las comparó. Sin embargo resta por probar su comportamiento como soporte de catalizadores metálicos, pues su estabilidad térmica hasta los 450°C , las hace utilizables para reacciones de hidrogenación u oxidación.

Los espectros de infrarrojo de las arcillas estudiadas muestran que a temperatura ambiente parte de los hidroxilos estructurales participan en la adsorción reversible pero no en la isomerización ni en la oligomerización de la olefina.

Agradecimiento

Particular agradecimiento a los señores Ramón Labarca y Elías Yabrudy de Schlumberger-Dowell por su generosa colaboración en la obtención de los DRX. Al profesor Orlando Pérez del Laboratorio de Microscopía Electrónica del Centro de Corrosión de la Facultad de Ingeniería de LUZ. Al Lic. Johny Paredes del Laboratorio de Petroquímica y Catálisis de la Facultad Experimental de Ciencias.

Este trabajo fue financiado parcialmente por un subsidio de ayuda institucional del Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de LUZ.

Referencias Bibliográficas

1. Rosa-Brussin M., Meyer A., Machado F., Ovalles C., Peluzo E. y León V. "Conversión de gas de síntesis a hidrocarburos. Estudio comparativo entre catalizadores de cobalto en arcillas (PILC) y alúmina". XII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Río de Janeiro, Brasil. Vol. II, (1990), 388.
2. Corma A., Pérez-Pariente J., Fornes V. y Mifsud A. "Surface acidity and catalytic activity of a modified sepiolite". Clay Minerals. Vol. 19, (1984), 673.
3. Horio M., Suzuki K., Masuda H. y Mori T. "Alkylation of toluene with methanol on alumina-pillared montmorillonite". App. Catal. Vol. 72, (1991), 109.
4. Njopwouo D., Roques G. y Wandji R. "A contribution to the study of the catalytic

- action of clays on the polymerization of styrene: I characterization of polystyrenes". *Clay Minerals*. Vol. 22, (1987), 145.
5. Njopwouo D., Roques G. y Wandji R. "A contribution to the study of the catalytic action of clays on the polymerization of styrene: II reaction mechanism". *Clay Minerals*. Vol. 23, (1988), 35.
 6. Ballantine J.A., Purnell J.H. y Thomas J.M. "Organic reactions in a clay microenvironment". *Clay Minerals*. Vol. 18, (1983), 347.
 7. Vauhan D.E.W., Maher P.K. y Albers E.W. U.S. Patent 3,838,037, (1974).
 8. Varela R., Choren E., Sánchez J., Arteaga A. y Arteaga G. "Estudio de la naturaleza de los sitios de adsorción de las arcillas". *Rev. Téc. Ing. Universidad del Zulia*. Vol. 16, No.2, (1993), 135.
 9. Yamanaka, S., Doi, T., Sako, S., Hattori, M. "High surface area solids obtained by intercalation of ion oxide pillars in montmorillonite". *Mat. Res. Bull.* 19 (2), (1984), 161.
 10. Huerta L. "Síntesis y caracterización de arcillas expandidas con pilares de óxido de hierro". Tesis de grado. Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, (1994), 77.
 11. Meyer A. "Síntesis, caracterización y aplicaciones de tamices moleculares obtenidos a partir de arcillas". Trabajo de ascenso. Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, (1990), 26.
 12. Schilling M. "Effects of sample size and packing in the thermogravimetric analysis of calcium montmorillonite". *Clays and Clay Minerals*. Vol. 38, No.5, (1990), 556.
 13. Van der Marel H.W. y Beutelspacher H. "Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures". Elsevier Scientific Publishing Company. (1976), 131.

Recibido el 18 de Julio de 1995

En forma revisada el 27 de Mayo de 1996