

## Estudio de la Naturaleza de los Sitios de Adsorción de las Arcillas

Rafael Varela, Eduardo Choren\*, Jorge Sánchez,  
Arnedo Arteaga y Geomar Arteaga

Centro de Superficies y Catálisis, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia,  
Apartado 15251, Maracaibo 4003A, Venezuela.

### Resumen

La eficacia de las arcillas comerciales utilizadas en procesos de purificación y decoloración las ha hecho objeto de estudios para establecer el origen de su gran capacidad de adsorción. En este trabajo se utilizan dos arcillas comerciales similares que difieren solamente en su acidez superficial medida por el procedimiento normalizado de titulación acuosa con KOH. Sin embargo su comportamiento en presencia de olefinas, cicloolefinas y cicloparafinas es totalmente análogo, lo cual indica que este procedimiento no es adecuado para caracterizar su actividad.

Los resultados obtenidos muestran que a las temperaturas de 273K y 298K las parafinas se adsorben solamente por fisisorción, mientras las olefinas y cicloolefinas lo hacen física y químicamente. Dado el papel que juegan los hidroxilos superficiales en el comportamiento de las arcillas y que las moléculas de hidrocarburo irreversiblemente adsorbidas exceden en decenas de veces el número de posibles protones activos, se sugiere un proceso de polimerización catiónica que se inicia con la formación de un ión carbonio adsorbido.

Se informa la formación de coque a temperatura ambiente.

**Palabras Clave:** Arcilla, Adsorción, Olefinas, Polimerización.

## Study of the Nature of Adsorption Sites in Clays

### Abstract

The efficiency of commercial clays in decoloration and purification processes has made them the object of studies aimed at discovering the origin of their great adsorption capacity. In this work two commercial clays of similar characteristics are used. They differ only in the surface acidity measured by the standard procedure of aqueous titration with KOH. However, their behavior in presence of olefins, cicloolefines and paraffins is almost identical, indicating that this procedure is not adequate to characterize their activity.

The results obtained show that, at 273K and 298K, paraffins are adsorbed only by physisorption but olefins and cicloolefins do it both physically and chemically. Given the role that surface hydroxils play in the behavior of clays and that the number of irreversibly adsorbed hydrocarbon molecules exceeds that of possible active protons by tens, a process of cationic polymerization is proposed. This process is initiated by the formation of an adsorbed carbonium ion.

Coke formation at room temperature is observed.

**Key Words:** Clay, Adsorption, Olefins, polimerization.

\* A quien debe dirigirse la correspondencia.

## Introducción

Se conocen numerosas reacciones en las cuales participan arcillas tratadas de diversas maneras: isomerización y craqueo de cicloolefinas [1], reacción de alquenos con agua, reacción de alquenos con alcoholes o tioles, producción de ésteres por reacción de alquenos con ácidos carboxílicos, formación de éteres a partir de alcoholes, formación de aminas disustituidas a partir de monoaminas, formación de tioésteres a partir de tioles [2], aquilación de tolueno con metanol [3], polimerización de estireno [4,5] y fenoles [6]. Un número considerable de publicaciones atribuyen la capacidad adsorbente de las arcillas a la existencia de sitios ácidos superficiales.

Benesi y Winqvist [7] definen la existencia de dos tipos de sitios y los clasifican en sitios ácidos de Brønsted, que corresponden a protones asociados a aniones superficiales y poseen actividad catalítica para reacciones con hidrocarburos, y sitios ácidos de Lewis, los cuales están constituidos por iones metálicos superficiales incompletamente coordinados, que serían inactivos para este tipo de reacciones.

Davalillo y Soto [8] hallaron que la selectividad de las arcillas para la adsorción de colorantes es independiente del área superficial y de la acidez (medida por el método de titulación acuosa). Stock y col. [9] operando con arcillas intercambiadas observaron que la capacidad adsorbente varía en función de la temperatura de adsorción, el método de activación y la naturaleza del ión intercambiado. Shawney [6] propone que la polimerización de fenoles sobre arcillas comienza con un proceso de oxidación, la cual puede inhibirse en atmósfera de nitrógeno.

El objetivo de este trabajo es estudiar la variación de la capacidad de arcillas comerciales en la adsorción de distintos hidrocarburos con el fin de conocer la naturaleza de los sitios de adsorción irreversible. Los métodos utilizados para la caracterización de las arcillas fueron: granulometría, acidez (por titulación acuosa), difracción de rayos X, análisis termogravimétrico y químico y área superficial específica.

## Parte Experimental

Se utilizaron como adsorbentes dos arcillas comerciales: Filtrol 24 y Filtrol 124, sus características se resumen en la Tabla 1. Los adsorbatos usados fueron etileno (Linde CP pureza > 99.5%), propileno, 1-buteno y 1,3-butadieno (Matheson CP, pureza > 99.0%), ciclohexeno, ciclohexano (J.T. Baker, Reagent) y metilciclopentano (Fluka, pureza > 99% GC). Los adsorbatos líquidos a temperatura ambiente se purificaron mediante ciclos de destilación (freezing-thaw).

Todas las mediciones se llevaron a cabo en una línea de adsorción gravimétrica (Fig. 1) mediante el siguiente procedimiento: sobre la arcilla tratada a 383K y 0.01 Pa hasta constancia de peso y termostata a la temperatura elegida se expande el adsorbato a la temperatura y presión de operación. Después de alcanzado el tiempo de adsorción se evacua hasta masa constante. La máxima masa adsorbida se registra como **adsorción total**, la residual, luego de evacuar, es la **adsorción irreversible** y la diferencia entre ambas, la **reversible**.

## Resultados y Discusión

### Adsorción Irreversible y Acidez Superficial

En la Fig. 2 se observa que las arcillas Filtrol 24 y 124 presentan similar capacidad adsorbente, a tiempo, temperatura y presión de adsorción iguales, tanto para hidrocarburos saturados como insaturados. La acidez titulada de la arcilla Filtrol 24 es aproximadamente el doble de la acidez de la 124 por lo tanto debería adsorber una cantidad mayor que ésta. Sin embargo las cantidades obtenidas experimentalmente son iguales lo que indica que el método de titulación acuosa no es adecuado para caracterizar arcillas.

Benesi y Winqvist [7] comentan la poca confiabilidad del método de titulación acuosa debido al efecto del agua al variar la naturaleza del sitio ácido por la creación de nuevos sitios tipo Brønsted por reacción del agua con sitios de Lewis preexistentes y la solvatación de los protones superficiales.

Tabla 1  
Características fisicoquímicas de las arcillas

Característica	Arcilla 24	Arcilla 124
Area superficial(m <sup>2</sup> /g)	337	352
Acidez (mgKOH/g)	15	8
Composición	Cuarzo Esmectita	Cuarzo Esmectita
SiO <sub>2</sub>	66.45%	67.25%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.20%	8.87%
CaO	0.10%	0.13%
MgO	2.66%	2.67%
K <sub>2</sub> O	0.12%	0.13%
Na <sub>2</sub> O	0.10%	0.12%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.78%	0.71%
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.20%	1.30%
Cl <sup>-</sup>	0.09%	0.10%
Pérdida por Calcinación (s/base seca)	18.28%	18.62%
Total	99.98%	99.90%

#### Area de la Molécula de Metilciclopentano

Las curvas de la Fig. 3 fueron construidas con una presión de equilibrio (1.47 kPa) muy inferior a las presiones de saturación a las temperaturas de la experiencia (por ejemplo para 273K, la presión de vapor del ciclohexano es de ca. 4.0 kPa y la del metilciclopentano, ca. 5.3 kPa). La adsorción de la parafina es rápida y alcanza un valor limite. Dado que la evacuación no deja residuo y que la adsorción no es activada se está, sin duda, ante una adsorción física. Aplicando el método de BET se calculó la cantidad correspondiente a la monocapa y, relacionando ésta con el área determinada con N<sub>2</sub>, se estableció que el área de la molécula de metilciclopentano es de 0.46 nm<sup>2</sup> en su estado adsorbido a 298K. Gonzo [10] estudió la adsorción de n-hexano a 323K y obtuvo un tamaño promedio

de la molécula de 0.51 nm<sup>2</sup>. Adicionalmente, Gregg y Sing [11] dan valores obtenidos por otros investigadores del área molecular de varias parafinas a diferentes temperaturas: 0.40 nm<sup>2</sup> para el n-butano, 0.59 nm<sup>2</sup> para el n-hexano y 0.64 nm<sup>2</sup> para el n-heptano.

#### Efecto del Tratamiento Térmico

La Fig. 4 muestra que la adsorción total del 1-buteno, a la misma presión y temperatura, decae al aumentar la temperatura de tratamiento de la arcilla. Como puede verse en la Tabla 2 el paso de 383K a 573K produce una disminución del área específica de sólo un 5.7%, la paralela pérdida de agua entre ambas temperaturas es solamente de un 18.5% (sobre el total de agua registrado en Tabla 1), sin embargo, la caída en la capacidad de adsorción irreversible, que es la causa fundamental de la disminución en la ad-

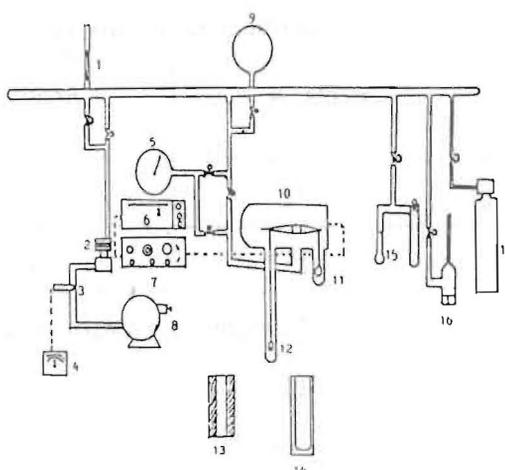


Figura 1. Línea de Adsorción

- |                              |                       |                        |
|------------------------------|-----------------------|------------------------|
| 1. Trampa de sílice/venteo   | 7. Control de balanza | 13. Horno              |
| 2. Difusora                  | 8. Bomba mecánica     | 14. Termo              |
| 3. Sensor de bajo vacío      | 9. Reservorio de gas  | 15. Dedo frío          |
| 4. Medidor de bajo vacío     | 10. Microbalanza      | 16. Mc.Leod            |
| 5. Manómetro de alta presión | 11. Contrapeso        | 17. Adsorbato gaseosos |
| 6. Registrador               | 12. Portamuestra      |                        |

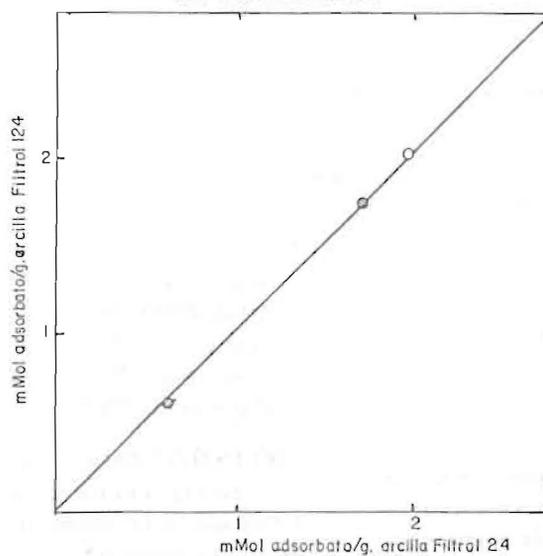


Fig. 2. Cantidad adsorbida/g de arcilla Filtral 124 vs. cantidad adsorbida/g de arcilla Filtral 24 tratadas en iguales condiciones. Adsorción durante 10 min.

(○) - metilciclopentano a 298K y 1.74 kPa.  
 (●) - metilciclopentano a 298K y 5.33 kPa.  
 (⊙) - ciclohexano a 273K y 1.47 kPa.  
 (⊗) - ciclohexeno a 273K y 1.07 kPa.

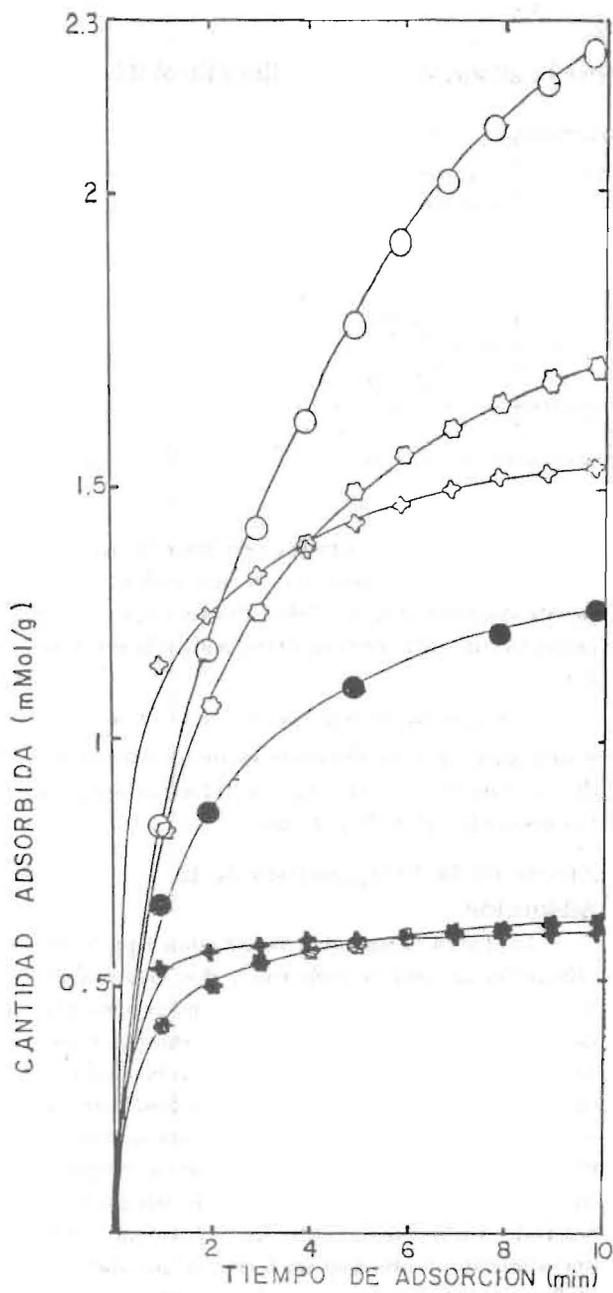


Fig. 3: Efecto de la temperatura de adsorción sobre la cantidad total adsorbida a 1.47 kPa y 10 min de contacto (Filtrol 24)

- (●) - ciclohexeno a 298K (○) - ciclohexeno a 273K
- (\*) - ciclohexano a 298K (☆) - ciclohexano a 273K.
- (♣) - metilciclopentano a 298K
- (♠) - metilciclopentano a 273K

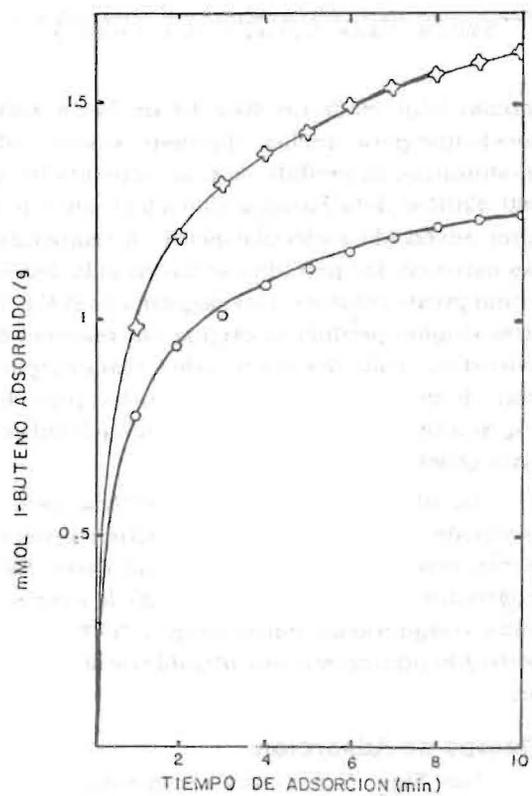


Fig. 4: Cantidad adsorbida de 1-buteno (mmol/g) vs. tiempo de adsorción (min) en arcilla Filtrol 24 tratada a diferentes temperaturas.

- (♠) - muestra tratada a 383K
- (○) - muestra tratada a 573K

Tabla 2.  
Efecto de la temperatura de tratamiento sobre la adsorción de la arcilla Filtrol 24

Temperatura	Area	Pérdida de Agua	Adsorción Reversible	Adsorción Irreversible
K	m <sup>2</sup> /g	mmol/g	mmol/g	mmol/g
383	350	9.6	0.52	1.10
573	330	12.6	0.59	0.66
Variación (%)	5.7	18.5 <sup>a</sup>	-	40

a. Sobre agua total (ver texto)

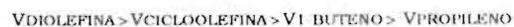
sorción total, es de un 40%. Es un hecho reconocido que para arcillas, alúminas, silices y silice-alúminas, la pérdida de peso ocurrida hasta 380-420K se debe básicamente a la desorción de agua adsorbida molecularmente. A temperaturas mayores, las pérdidas se hacen más débiles -como puede verse en el termograma de la Fig. 5- pues el agua perdida se origina por reacción de hidroxilos geminales o vecinales, con desaparición de dos sitios ácidos de Brønsted para dar origen a un sitio de Lewis por cada molécula de agua generada.

La adsorción física es inespecífica, pero la adsorción química requiere de sitios generalmente específicos para un sistema dado. Esto sugiere fuertemente que en el rango de temperaturas comprendido entre 383K y 573K se ha destruido un número considerable de sitios activos.

#### Tiempo de Adsorción

Las Figs. 6 y 7 son representativas del comportamiento de las parafinas y olefinas en contacto con las arcillas a 298K. Los minutos iniciales se ven con mayor claridad en la fig. 3. La Fig. 6 muestra claramente que la adsorción física es rápida y alcanza la saturación en corto tiempo, mientras la adsorción irreversible de las olefinas prosigue durante horas, como se ve en la Fig. 7. Por otra parte, la Tabla 7 y la Fig. 8 permiten apreciar que el propileno es la menos activa de las olefinas. En la Tabla 7 la columna de  $dM/dt$  es el valor medio entre los minutos 100 y 150. De la observación de las Fig. 3, 6, 7 y 8 se induce que la adsorción irreversible de las olefi-

nas y cicloolefinas se produce en dos etapas, una "rápida" (menos rápida que la reversible, como puede verificarse en la Tabla 3) que depende de la estructura de la olefina y responde a la secuencia:



y una lenta que no depende ni de la estructura de la olefina, ni de la cantidad adsorbida inicialmente, ni de la presión.

#### Efecto de la Temperatura de la Adsorción

La Tabla 3 muestra resultados típicos de adsorción de una cicloolefina y dos cicloparafinas a 273K y 295K. La adsorción física presenta un comportamiento termodinámicamente esperable de aumento de la cantidad adsorbida al disminuir la temperatura a presión constante. La adsorción irreversible de la olefina, por el contrario, varía en la misma dirección que la temperatura lo cual indica la presencia de un proceso activado. Cabe hacer notar que el mismo comportamiento se observó en todas las parafinas y olefinas estudiadas: las parafinas y el etileno no dejan residuo irreversible al evacuar el adsorbato, en cambio, todas las olefinas estudiadas, con excepción del etileno, como ya se dijo, dejan un residuo luego de la evacuación.

#### Efecto del Bloqueo Superficial

Como resultado de la adsorción irreversible de alquenos y cicloalquenos se pueden bloquear gradualmente los sitios de quimisorción en las arcillas con un adsorbato que deje residuos, para adsorber luego otro de diferente naturaleza.

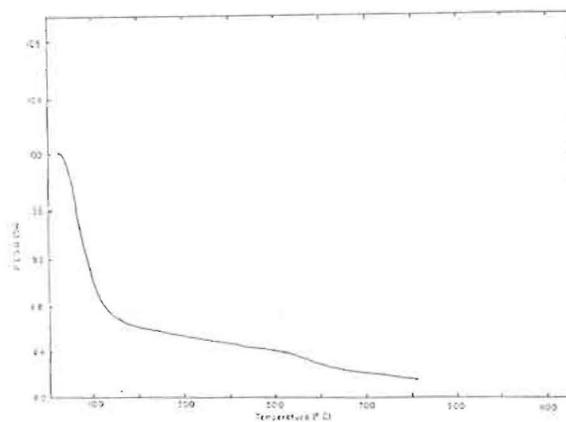


Fig. 5: Diagrama termogravimétrico (TGA) de arcilla Filtrol 24.

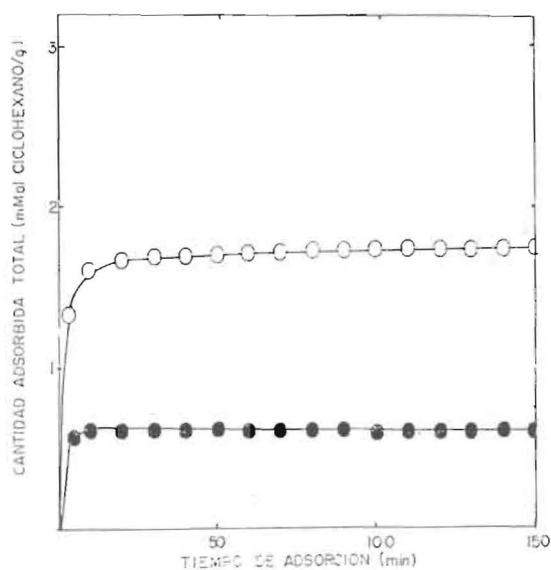


Fig. 6: Cantidad adsorbida de ciclohexano (mmol/g) vs. tiempo de adsorción (min) a 298K y diferentes presiones en arcilla tratada a 383K en vacío.

(●) - ciclohexano a 1.61 kPa.

(O) - ciclohexano a 5.46 kPa.

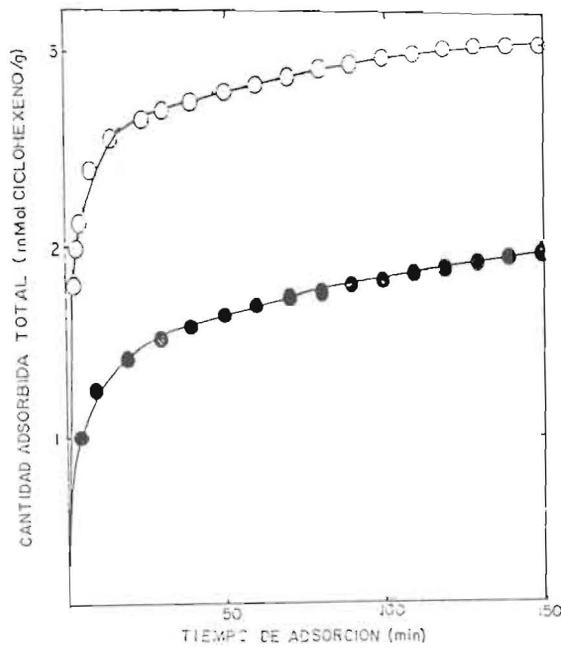


Fig. 7: Cantidad adsorbida de ciclohexeno (mmol/g) vs. tiempo de adsorción (min) a 298K y diferentes presiones en arcilla tratada a 383K en vacío.

(●) - ciclohexeno a 1.61 kPa

(○) - ciclohexeno a 5.54 kPa.

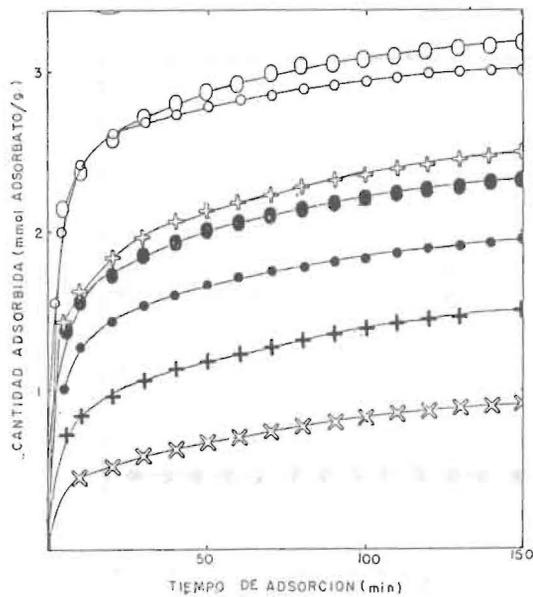


Fig. 8: Cantidad adsorbida (mmol/g) vs. tiempo de adsorción (min) a 298K sobre muestra de arcilla tratada a 383K en vacío.

1,3-butadieno(O)-a 19.34 kPa(O)-a 5.74 kPa

1-buteno( + )-a 19.33 kPa(+)-a 5.74 kPa

ciclohexano(O)-a 5.54 kPa(●)-a 1.61 kPa

Propileno( × )-a 5.77 kPa

Tabla 3  
Efecto de la temperatura de adsorción para diversos adsorbatos con 10 minutos de adsorción y desorción hasta masa constante

Adsorbato	Temperatura	Cantidad Total Adsorbida	Cantidad Adsorbida Irreversiblemente
	K	mmol/g	mmol/g
Ciclohexeno	295	1.253	0.69
	273	2.236	0.42
Ciclohexano	295	0.650	0.00
	273	1.718	0.00
Metilciclopentano	295	2.132	0.00
	273	2.704	0.00

Tabla 4  
Cantidad adsorbida de 1-buteno en función de la cantidad previamente adsorbida irreversiblemente de ciclohexeno y 1,3-butadieno a 298K. (mmol/g de arcilla)

c-Hexeno Irrevers.	1-Buteno Total	1-Buteno Irreversible	Presión (kPa)
0.000	0.759	0.577	3.06
0.538	0.218	0.000	3.08
0.866	0.165	0.000	3.09
1,3 Dieno			
0.000	0.759	0.577	3.06
0.535	0.236	0.000	3.09
1.318	0.137	0.000	3.09

Tabla 5  
Cantidad adsorbida de ciclohexeno en función de la cantidad previamente adsorbida irreversiblemente de 1-buteno y 1,3-butadieno a 298K (mmol/g de arcilla)

1-Buteno Irreversible	c-Hexeno Total	c-Hexeno Irreversible	Presión (kPa)
0.000	1.253	0.690	1.48
0.577	1.020	0.256	1.49
1.100	0.761	0.038	1.49
1.192	0.736	0.061	1.49
1.434	0.593	0.000	1.52
<b>1,3-Dieno</b>			
0.000	1.253	0.690	1.48
1.329	0.572	0.047	1.49
1.351	0.516	0.022	1.49
1.441	0.570	0.000	1.49

Tabla 6  
Cantidad adsorbida de 1,3-butadieno en función de la cantidad previamente adsorbida irreversiblemente de ciclohexeno y 1-buteno a 298K (mmol/g de arcilla)

c-Hexeno irreversible	Dieno Total	Dieno irreversible	Presión (kPa)
0.000	1.567	1.311	6.12
0.538	1.061	0.840	6.10
0.866	0.732	0.527	6.13
<b>1-Buteno</b>			
0.000	1.567	1.311	6.12
1.434	0.573	0.271	6.13

En las tablas 4, 5 y 6 se registran los resultados de la preadsorción de 1-buteno, ciclohexeno y butadieno sobre la adsorción irreversible de otra olefina. Se fijó arbitrariamente el tiempo de adsorción de la olefina sonda en 10 minutos, para asegurar condiciones estándar en el período en el cual la adsorción irreversible es función de la estructura de la olefina. Los tiempos de adsorción de la olefina preadsorbida se regularon en función de contar con cantidades crecientes. Bastan 0.535 mmol/g de butadieno ó 0.538 mmol/g de ciclohexeno para bloquear totalmente la adsorción irreversible del 1-buteno. En cambio hacen falta cantidades casi tres veces mayores de cualquiera de ellas para impedir la adsorción irreversible tanto del butadieno como del ciclohexeno.

### Polimerización

Si se toma como referencia la titulación con KOH de la acidez superficial se obtiene para la arcilla 24, 0.3 mmol/g y para la 124 aproximadamente la mitad, de acidez total. Se ha determinado que sobre sílice-alúmina -un sólido ácido mucho más activo que las arcillas- el número de sitios participantes en una reacción de ión carbonio es de  $1 \text{ a } 5 \times 10^{12}$  sitios/cm<sup>2</sup> [12-14]. Sobre un área de 350 m<sup>2</sup>, esto equivale a 0.03 mmol/g,

un 10% de la acidez total. Si tomamos esta cantidad como cota superior de los sitios en la arcilla capaces de generar iones carbonio, el número medio de monómeros acumulados sobre cada sitio, luego de 150 minutos de adsorción sería (Tabla 7) de 26 para el propileno, 64 para el 1-buteno, 93 para el butadieno y 61 para el ciclohexeno. Estas cifras, a las cuales es necesario agregar el fuerte efecto de la deshidratación sobre la cantidad adsorbida irreversiblemente sugiere firmemente la existencia de un proceso de polimerización catiónico. En este caso el mecanismo sería el siguiente:

#### Iniciación:

Sigue la regla de Markownikov, por ejemplo, para una olefina alifática terminal:

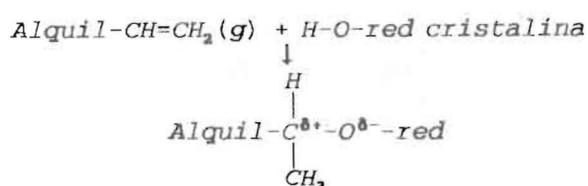
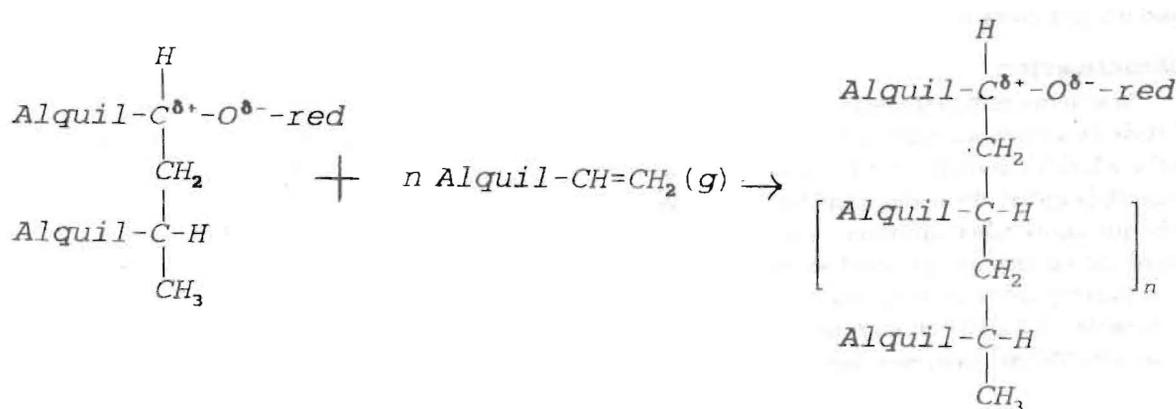
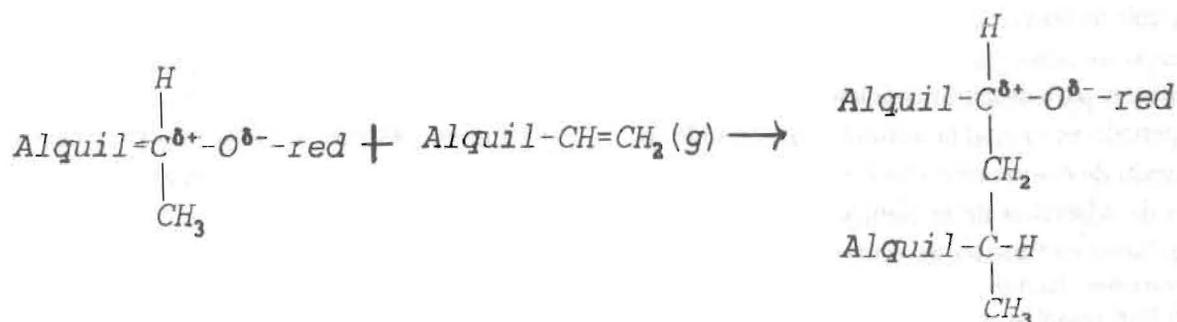


Tabla 7

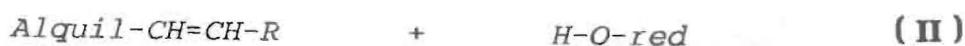
Cantidades totales irreversiblemente adsorbidas de diferentes adsorbatos en función de la presión a 298K y 150 minutos de adsorción

Adsorbato	Masa Total (mmol/g)	Masa Irrev. (mmol/g)	Presión (kPa)	dM/dt (mmol/g.h)
Propileno	0.911	0.768	5.77	0.098
1-Buteno	1.493 2.481	1.145 1.925	5.74 19.33	0.098 0.113
Butadieno	2.324 3.186	2.092 2.787	5.74 19.34	0.128 0.137
c-Hexeno	1.953 3.062	1.425 1.819	1.61 5.54	0.110 0.139
c-Hexano	0.598 1.740	0.000 0.000	1.61 5.46	0 0

**Propagación:****Terminación:**

Dejando de lado las posibles reacciones de transferencia de cadena, la interrupción del proceso cuando se evacua el monómero sugiere la presencia de alguno de los mecanismos de terminación que se sabe pueden tener lugar en

polimerización catiónica. Los mecanismos posibles en este caso pueden ser dos [15,16]: Por pasaje de la unión iónica  $-\text{C}^{\delta+}-\text{O}^{\delta-}$  a covalente (I) o por eliminación de un protón y formación de una olefina (II):



### Colores y Coque

Paralelamente a la reacción principal suelen ocurrir reacciones laterales o sucesivas que generan color en la arcilla impregnada. En ocasiones, sobre todo cuando el tratamiento ha sido prolongado, es decir que la masa del polímero es alta o al dejar entrar aire en la línea para extraer el material, se verifica la formación de coque. No se han encontrado en la literatura menciones de formación de coque a temperatura ambiente. Se supone la generación de grupos cromóforos por deshidrogenación por algún mecanismo por radicales libres o radical-ión. Estos fenómenos son objeto de una investigación en curso.

### Conclusiones

El comportamiento de las arcillas en la adsorción de alquenos sugiere un mecanismo de polimerización o condensación catalizada por protones. La ausencia de adsorción irreversible del etileno indica que la polarización de la doble ligadura por efecto inductivo de las cadenas alquilo unidas a los carbonos insaturados y la conjugación en el caso del butadieno son determinantes de la reactividad de los hidrocarburos, la que podría ordenarse en la siguiente secuencia:

butadieno > c-hexeno > buteno > propileno.

### Agradecimiento

Se agradece al Laboratorio de Difracción de Rayos X del Ministerio de Energía y Minas la identificación de las arcillas por difracción de rayos X.

Este trabajo fue financiado parcialmente por el Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia.

### Referencias

- [1] Corma, A., Pérez-Pariente, J., Fomes, V. y Mifsud, A., *Clay Minerals*, **19**, 673 (1984).
- [2] Ballantine, J.A., Purnell, J.H. y Thomas, J.M., *Clay Minerals*, **18**, 347 (1983).
- [3] Horio, M., Suzuki, K., Masuda, H. y Mori, T., *Applied Catalysis*, **72**, 109 (1991).
- [4] Njopwouo, D., Roques, G. y Wandji, R., *Clay Minerals*, **22**, 145 (1987).
- [5] Njopwouo, D., Roques, G. y Wandji, R., *Clay Minerals*, **23**, 35 (1988).
- [6] Shawney, B.L., *Clay and Clay Minerals*, **33**, 123 (1985).
- [7] Benesi, H. y Winkvist, B., *Advances in Catalysis*, Academic Press, Vol.27, pg. 97-182 (1978).
- [8] Davalillo, L. y Soto, E., *Tesis de Grado*, Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería, (1987).
- [9] Stock, L., Bahranowski, K. y Gatarz, Z., *Mineralogía Polonica*, **10**, 21 (1979).
- [10] Gonzo, E.E., *Applied Catalysis*, **2**, 359 (1982).
- [11] Gregg, S.J. y Sing, K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 1967.
- [12] Hall, W.K., Larson, J.G. y Gerberich, H.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3711 (1963).
- [13] Benesi, H.A., *J. Catal.* **28**, 176, (1973).
- [14] Basila, M.R., Kantner, Th.R. y Rhee, K.H. *J. Phys.Chem.* **68**, 3197, (1964).
- [15] Stevens, M.P., *Polymer Chemistry*, Addison-Wesley, Reading, (Massachusetts), 1975.
- [16] Tager, A., *Physical Chemistry of Polymers*, MIR, Moscú, 1978.

Recibido el 25 de Mayo de 1990

En forma revisada el 07 de Julio de 1993