

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA II
Unidad Docente de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

***MODIFICACIÓN DE ARCILLAS
COMERCIALES Y NATURALES PARA EL
DISEÑO DE NUEVOS SISTEMAS
CATALÍTICOS.***

Claudimar Camejo Abreu

Alcalá de Henares, 2013

UNIVERSIDAD DE ALCALÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA II
Unidad Docente de Química Inorgánica



TESIS DOCTORAL

***MODIFICACIÓN DE ARCILLAS
COMERCIALES Y NATURALES PARA EL
DISEÑO DE NUEVOS SISTEMAS
CATALÍTICOS.***

Memoria presentada en la
Universidad de Alcalá, para
optar al grado de Doctora en
Química por la Licenciada
Claudimar Camejo Abreu

TOMÁS CUENCA ÁGREDA, Catedrático de la Unidad Docente de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá y,

M^a VANESSA TABERNERO MAGRO, Profesor Contratado Doctor de la Unidad Docente de Química Inorgánica de la Universidad de Alcalá,

CERTIFICAN:

Que la presente Memoria titulada: *“Modificación de Arcillas Comerciales y Naturales para el Diseño de Nuevos Sistemas Catalíticos”* ha sido realizada con nuestra inmediata dirección en el Departamento de Química II de la Universidad de Alcalá por la Licenciada Claudimar Camejo Abreu y autorizamos su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, marzo de 2013

Fdo.: Dra. M^a Vanessa Tabernero Magro

Fdo.: Prof. Dr. Tomás Cuenca Ágreda.

MANUEL GÓMEZ RUBIO, Subdirector del Departamento de Química II de la Universidad de Alcalá,

CERTIFICA:

Que la presente Memoria titulada: *“Modificación de Arcillas Comerciales y Naturales para el Diseño de Nuevos Sistemas Catalíticos”* ha sido dirigida por el Prof. Dr. Tomás Cuenca Ágreda y la Dra. M^a Vanessa Tabernero Magro y realizada por la Licenciada Claudimar Camejo Abreu en el Departamento de Química II de la Universidad de Alcalá y cumple todos los requisitos para su presentación como Tesis Doctoral.

Alcalá de Henares, marzo de 2013

Fdo.: Prof. Dr. Manuel Gómez Rubio.

ÍNDICE DE MATERIALES

El material de partida se identifica con las siglas recogidas en la *tabla 1*.

Tabla 1. Materiales de partida utilizados

Origen del material	Nombre	Abreviatura
Comercial	Montmorillonita K10	K10
	Montmorillonita K30	K30
Natural	Montmorillonita SAz-2	MMt1
	Montmorillonita SCa-3	MMt2
	Beidelita SBId-1	Beid
	Hectorita SHCa-1	Hect

Los tratamientos realizados sobre los materiales se identifican según las abreviaturas de la *tabla 2*, utilizando como separación una barra inclinada. Cuando el material se somete a varios tratamientos, se indican seguidos en el orden en que fueron realizados. Por ejemplo, K10/TMA se refiere a la montmorillonita comercial K10 que ha sido sometida a tratamiento con TMA, Hect/NH₄/100/TMA indica que el material de partida utilizado es una hectorita, intercambiada con cationes NH₄⁺, sometida a calentamiento a 100 °C y finalmente tratada con TMA.

Tabla 2. Modificaciones hechas a los materiales estudiados.

Tipo de modificación	Tratamiento	Abreviatura
Tratamiento químico	Reacción con TMA	Material/TMA
	Reacción con TEA	Material/TEA
Intercambio catiónico	H ₂ SO ₄	Material/H
	AlCl ₃	Material/Al
	NH ₄ Cl	Material/NH ₄
Tratamiento térmico	Calentamiento a 100 °C a vacío durante 12 h	Material/100

Los materiales de partida y los soportes activadores obtenidos se recogen en la *tabla 3*.

Tabla 3. Listado de los materiales de partida y de los soportes activadores.

Material de partida	Soporte activador
K10	K10/TMA
	K10/TEA
K30	K30/TMA
	K30/TMA
MMt1	MMt1/TMA
MMt1/H	MMt1/H/TMA
MMt1/Al	MMt1/Al/TMA
MMt1/NH ₄	MMt1/NH/TMA
MMt2	MMt2/TMA
Beid	Beid/TMA
Hect	Hect/TMA
Hect /H	Hect /H/TMA
Hect /Al	Hect /Al/TMA
Hect /NH ₄	Hect /NH ₄ /TMA

En la *figura 1* se resume la clasificación de las esmectitas.

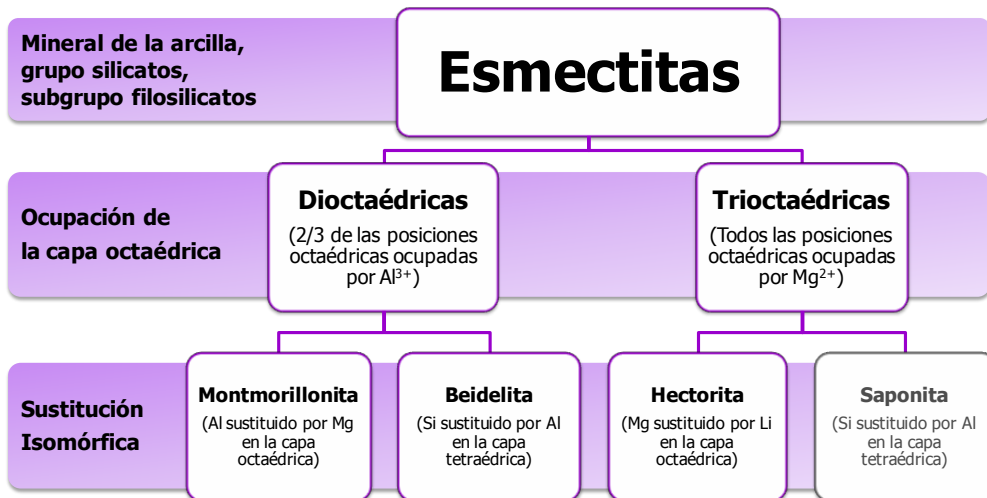


Figura 1. Clasificación de las esmectitas.

ABREVIATURAS

a	Albita (en los difractogramas)
Å	Angstrom
AIPEA	Association Internationale pour l'Etude des Argiles (Asociación Internacional para el Estudio de Arcillas)
Al _{IV}	Átomo de aluminio en entorno tetraordinado
Al _V	Átomo de aluminio en entorno pentacoordinado
Al _{VI}	Átomo de aluminio en entorno hexacoordinado
AlR ₃	Compuesto trihaluro de aluminio
ANC	Anión no coordinante
ASTM	American Society for Testing Materials (Sociedad Americana para el Análisis de Materiales)
atm	Atmósferas de presión
Beid	Beidelita
<i>bio</i> -PET	<i>Bio</i> -based polyethylene terephthalate (politereftalato de polietileno biobasado)
<i>bio</i> -PTT	<i>Bio</i> -based polytrimethylene terephthalate (politereftalato de trimetilo biobasado)
cco	Cationes capa octaédrica
cct	Cationes capa tetraédrica
CEC	Cation Exchange Capacity (Capacidad de intercambio catiónico)
CHO	Cyclohexene oxide (óxido de ciclohexeno)
CICIC	Centro de Investigaciones Científicas de la Isla de la Cartuja
CITIUS	Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla
CMS	Clay Mineral Society (Sociedad Americana de Arcillas)
Cp	Ciclopentadienilo (η^5 -C ₅ H ₅)
CSIC	Consejo Superior de Investigaciones Científicas
D	Diámetro de partícula
d _p	Densidad de la partícula
d _l	Densidad del líquido

DSC	Differential Scanning Calorimetry (calorimetría diferencial de barrido)
DTA-TGA	Differential Thermal Analysis- Thermogravimetric Analysis (análisis térmico diferencial- análisis termogravimétrico)
Eq.	Equivalente
FN	Factor de normalización
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier)
g	Gravedad
GPC	Gel Permeation Chromatography (cromatografía de permeación en gel)
η	Viscosidad del líquido
HDPE	High Density Polyethylene (polietileno de alta densidad)
Hect	Hectorita
HMQC	Heteronuclear Multiple Quatum Coherence (coherencia cuántica heteronuclear múltiple)
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence (coherencia cuántica heteronuclear simple)
ICDD	International Center for Diffraction Data (centro internacional de datos de difracción)
ICMS	Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla
IR-ATR	Attenuated total Reflectance Infrared Spectroscopy (espectroscopia de infrarrojo por reflectancia total atenuada)
IS	International System (Sistema Internacional)
ISO	International Standards Organization (Organización Internacional de Estándares)
ISSS	International Soil Science Society (Sociedad Internacional de la Ciencia del Suelo)
ITQ	Instituto de Tecnología Química
LDPE	Low Density Polyethylene (polietileno de baja densidad)
LLDPE	Lineal Low Density Polyethylene (polietileno lineal de baja densidad)
m	Montmorillonita (en los difractogramas)
MAO	Metilaluminoxano

mm	Triada tipo isotáctico
MMt	Montmorillonita
M_n	Peso molecular promedio en número
mr	Triada tipo atáctico
M_w	Peso molecular promedio en peso del polímero
n.d.	No determinado
O_a	Átomo de oxígeno en posición apical
O_b	Átomo de oxígeno en posición basal
p	Mica (en los difractogramas)
PBS	Poly(Butylene Succinate) [poli(succinato butileno)]
PCHO	Poly(Cyclohexene Oxide) [poli(óxido de ciclohexeno)]
PCL	Poly(ϵ -Caprolactone) (policaprolactona)
PDF	Powder Diffraction File (archivo de difracción en polvo)
PDI	Polydispersity Index (Polidispersidad)
PE	Polyethylene (polietileno)
PHA	Polyhydrobutirate (polihidrobutirato)
PLA	Polylactic Acid (poliácido láctico)
P_m	Peso molecular
PP	Polypropylene (polipropileno)
PPQF	Planta Piloto de Química Fina
PS	Polystyrene (poliestireno)
PUR	Polyurethane (poliuretano)
PVC	Polyvinil Chloride (policloruro de vinilo)
py	Pyridine (Piridina)
q	Cuarzo (en los difractogramas)
R	Alquilo o sustituyente
ROP	Ring Opening Polymerization (polimerización por apertura de anillo)
rr	Triada tipo sindiotáctico
Sap	Saponita
SEM-EDX	Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (microscopía electrónica de barrido-espectroscopia de energía dispersiva de rayos x)
ssb	Satellite Side Bands (bandas satélite)

TEA	Trietilaluminio
TEOS	Tetraortosilicato
TIBA	Triisobutilaluminio
T_m	Temperatura de fusión del polímero
TMA	Trimetilaluminio
TMS	Trimetilsilano
TOT	Lámina de tetraedros-octaedros-tetraedros
USDA	United States Department of Agriculture (Departamento de Agricultura de los Estados Unidos)
v	Velocidad
V_T	Velocidad terminal
XRD	Powder X-Ray Diffraction (Difracción de Rayos X en polvo)
XRF	X-Ray Fluorescence (Fluorescencia de Rayos X)
ϕ	Diámetro de partícula
MAS-NMR	Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (resonancia magnética nuclear bajo giro en ángulo mágico)

AGRADECIMIENTOS

*Dedico esta Tesis Doctoral a mis padres,
Claudio y Maryluz, por amarme, educarme y
apoyarme siempre.*

Los amo.

Sueños... Fue la primera palabra que vino a mi mente cuando empecé a pensar en escribir los agradecimientos. Al llegar al final de esta etapa sólo puedo decir que no tenía idea del alcance que puede llegar a tener un sueño. Me escucho a mi misma hace unos años, cuando empecé mi Licenciatura en Química en la Universidad Central de Venezuela, diciendo que después de graduarme haría un Doctorado en España. La verdad no me imaginaba el sacrificio, esfuerzo y dedicación que implica realizar una Tesis Doctoral. Sé que estar el día de hoy, escribiendo estas palabras, frente esta computadora –u ordenador, hablando en español de España y redundando con premeditación y alevosía- es directamente mi responsabilidad, pero también soy consciente de que son muchas las personas que han contribuido para que yo culminara con éxito esta meta. El sentimiento de gratitud que me embarga en este momento es muy grande y es complicado expresarlo en palabras sin que se me agüen los ojos.

Para no perder la costumbre, mi primer agradecimiento es para Dios, porque es el mejor nombre que conozco para definir la fuerza que me levantó y me mantuvo en pie cada día.

Agradezco al Dr. Tomás Cuenca, director de esta tesis, por haberme dado la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación, por ofrecerme sus valiosos conocimientos y sobre todo por mostrarme su pasión por la Química.

A la Dra. Vanessa Taberno, quien también dirigió este trabajo, le agradezco desde lo más profundo de mi corazón su guía, apoyo, dedicación, crítica constructiva e incansable paciencia en la lectura y corrección de esta Memoria que, sin su dirección, sus sugerencias y sus consejos benevolentes, hubiera sido imposible concluir. Pero por encima de todo eso le agradezco sus

palabras de ánimo en los momentos difíciles y por todo el cariño que me brindó durante este tiempo.

A los profesores, técnicos y compañeros de laboratorio del Departamento de Química Inorgánica, a los que siguen aquí y los que por una u otra circunstancia ya no están, les agradezco por todo lo que me enseñaron, por toda la química de la que pudimos conversar y por la ayuda que me prestaron. Muy especialmente le agradezco a todas y cada una de las personas que me brindaron una sonrisa, su simpatía, su cercanía o sus buenos deseos. Sin duda contribuyeron a hacer más llevadero el día a día lejos de mi tierra.

A la Dra. Pilar Terreros por colaborar en muchas oportunidades con el desarrollo práctico y científico de mi trabajo de Tesis. Gracias a su visión y experiencia he aprendido mucho sobre el arte de la investigación.

A la Dra. María Dolores Alba por ser tan bella persona, por ayudarme y escucharme en tantos momentos de duda, no sólo de química, sino también de la vida. Muchas gracias a la Dra. Esperanza Pavón por toda la ayuda que me ha prestado y por ser siempre tan amable conmigo. Le deseo muchísimo éxito en todos los aspectos de su vida. También mi más sincero agradecimiento a todas las personas que conocí en Sevilla y con las que tuve la oportunidad de trabajar y compartir, por su colaboración y alegría, pero en especial por hacer de mi paso por esa bendita ciudad una experiencia hermosa, agradable y divertida.

I would like to express my sincere gratitude to Dr. Régis Gauvin for his patience, his enthusiasm and for the support he gave me during my stay in the UCCS at Lille. My sincere thanks also go to my lab mates in the UCCS for all the fun we have had during my three months there and for continuing to help me up to now.

Mi más sentido agradecimiento a todos los maravillosos amig@s que tuve la oportunidad de hacer durante este tiempo, a los que fueron y a los que aún son, tod@s han sido muy especiales para mí. En mi memoria siempre estarán porque a su paso por mi camino, en algún momento de estos 4 años, contribuyeron a hacer de mí una persona mejor. Para mí ha sido un inmenso honor que compartieran su tiempo y su visión de la vida conmigo. Gracias por estar pendiente de mí, por ayudarme, por escucharme, por aconsejarme y por darme tanto cariño.

Y para finalizar, todo mi agradecimiento a las personas más importantes: mi familia, especialmente a mis padres. Mami y papi, sé que no me alcanzará la vida para agradecer su constante amor, sacrificio, apoyo y confianza. Les doy las gracias por animarme siempre a soñar en grande, a pesar de todo. Espero que comprendan que mis ideales, esfuerzos y logros han sido también suyos e inspirados en ustedes. Este libro es para ustedes, con todo mi amor y agradecimiento.

Alcalá de Henares, 2013.

Claudimar

Y no podía terminar este agradecimiento, sin dedicarle una canción al país que tanto añoro...

Venezuela

Llevo tu luz y tu aroma en mi piel
y el cuatro en mi corazón
llevo en mi sangre la espuma del mar
y tu horizonte en mis ojos...

No envidio el vuelo ni el nido al turpial
soy como el viento en la mies
siento el Caribe como una mujer,
soy así que voy a hacer...

Soy desierto, selva, nieve y volcán
y al andar dejo mi estela
el rumor del llano en una canción
que me desvela...

Con tu paisaje y mis sueños me iré
por esos mundos de Dios
y tus recuerdos al atardecer
me harán más corto el camino...

Entre tus playas quedó mi niñez
tendida al viento y al sol
y esa nostalgia que sube a mi voz
sin querer se hizo canción...

De los montes quiero la inmensidad
y del río la acuarela
y de ti los hijos que sembrarán
nuevas estrellas...

Y si un día tengo que naufragar
y un tifón rompe mis velas
enterrad mi cuerpo cerca del mar
en Venezuela...



ÍNDICE GENERAL

Pág.

CAPÍTULO 1. PRESENTACIÓN DE LA MEMORIA..... 1

6. 1. <i>Introducción General.</i>	3
6. 2. <i>Catálisis Homogénea y Catálisis Heterogénea.</i>	5
6. 3. <i>Conceptos Básicos Acerca de los Sistemas Catalíticos de Polimerización de Olefinas.</i>	11
6. 4. <i>Soportes Inorgánicos Utilizados Habitualmente en Catálisis Heterogénea.</i>	16
1. 4. 1. <i>Alúmina.</i>	18
1. 4. 2. <i>Sílice.</i>	19
1. 4. 3. <i>Zeolitas.</i>	19
6. 5. <i>Clasificación y Descripción Estructural de los Silicatos.</i>	21
6. 6. <i>Las Arcillas y sus Componentes.</i>	27
6. 2. 1. <i>Descripción Estructural de las Esmectitas.</i>	29
6. 2. 2. <i>Propiedades Físico-Químicas de las Esmectitas.</i>	35
6. 7. <i>Objetivos y Justificación del Trabajo de Tesis Doctoral.</i>	39
6. 8. <i>Distribución de la Memoria.</i>	43
6. 9. <i>Bibliografía.</i>	46

CAPÍTULO 2. LAS ARCILLAS K10 Y K30 COMO SOPORTES ACTIVADORES..... 51

2. 1. <i>Introducción.</i>	53
2. 2. <i>Objetivos.</i>	59
2. 3. <i>Caracterización de los Materiales de Partida K10 y K30.</i>	60
2. 4. <i>Obtención de los Soportes Activadores. Caracterización Estructural de las Arcillas K10 y K30 Modificadas con TMA y TEA.</i>	76
2. 5. <i>Pruebas de Polimerización de Etileno Utilizando la K10 y la K30 como Soportes Activadores.</i>	87
2. 6. <i>Estudio de la Acidez de los Soportes Activadores.</i>	94
2. 7. <i>Caracterización de los Polímeros Obtenidos Utilizando las Arcillas Comerciales como Soportes Activadores.</i>	98
2. 8. <i>Conclusiones.</i>	100
2. 9. <i>Bibliografía.</i>	102

CAPÍTULO 3. LAS ARCILLAS NATURALES COMO SOPORTES ACTIVADORES.....107

3. 1. <i>Introducción.....</i>	109
3. 2. <i>Objetivos.....</i>	112
3. 3. <i>Purificación de las Arcillas y Obtención de las Esmectitas de Partida.....</i>	113
3. 3. 1. <i>Caracterización de las Esmectitas de Partida.....</i>	115
3. 4. <i>Proceso de Intercambio Catiónico en las Esmectitas de Partida.....</i>	130
3. 4. 1. <i>Caracterización de las Esmectitas tras ser Homoionizadas.....</i>	133
3. 5. <i>Obtención de los Soportes Activadores Derivados de las Arcillas Naturales.....</i>	142
3. 5. 1. <i>Caracterización de los Soportes Activadores Obtenidos a partir de las Arcillas Naturales.....</i>	144
3. 6. <i>Pruebas de Polimerización de Etileno Utilizando las Arcillas Naturales como Soportes Activadores.....</i>	157
3. 7. <i>Caracterización de los Polímeros Obtenidos con las Arcillas Naturales como Soportes Activadores.....</i>	161
3. 8. <i>Conclusiones.....</i>	163
3. 9. <i>Bibliografía.....</i>	166

CAPÍTULO 4. LAS ARCILLAS COMERCIALES Y NATURALES COMO CATALIZADORES.169

4. 1. <i>Introducción General.....</i>	171
4. 1. 1. <i>Clasificación de los Plásticos.....</i>	172
4. 1. 2. <i>Reacciones de Polimerización mediante Apertura de Anillo (ROP).....</i>	175
4. 1. 3. <i>Polimerización de Óxido de Ciclohexeno (CHO) mediante ROP.....</i>	178
4. 1. 4. <i>Las Arcillas como Catalizadores.....</i>	180
4. 2. <i>Objetivos.....</i>	181
4. 3. <i>Estudio de las Arcillas Comerciales y Naturales como Catalizadores para la Reacción de Polimerización del CHO.....</i>	181
4. 4. <i>Análisis del PCHO obtenido usando los nuevos catalizadores.....</i>	189
4. 5. <i>Conclusiones.....</i>	194
4. 6. <i>Bibliografía.....</i>	195

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE FUTURO.....197

CHAPTER 6. SUMMARY.201

6. 1. Introduction.....	203
6. 2. Results and Discussion.....	206.
6. 2. 1. Characterization of Commercial and Natural Clays.	206
6. 2. 2. Commercial and Natural Clays as Support Activators for Ethylene Polymerization.....	207
6. 2. 3. Commercial and Natural Clays as Catalysts in Ring Opening Polymerization Reactions.	208
6. 3. Experimental Section.....	208
6. 4. Conclusions.....	209
6. 5. References.....	210

CAPÍTULO 7. PARTE EXPERIMENTAL.....211

PARTE I.

7. 1. Descripción de las Técnicas Estructurales y de Análisis de Sólidos.....	214
7. 1. 1. Microfluorescencia de Rayos X (μ XRF) y Fluorescencia de Rayos X (XRF).	214
7. 1. 2. Técnicas de Análisis Térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico (DTA-TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	215
7. 1. 3. Difracción de Rayos X en Polvo (XRD).....	218
7. 1. 4. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR).....	222
7. 1. 5. Resonancia Magnética Nuclear bajo Giro en Ángulo Mágico (MAS-NMR).	226
7. 1. 6. Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis por Energía Dispersiva de Rayos X (SEM-EDX).....	232
7. 1. 7. Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).....	234

PARTE II.

7. 2. Obtención de las Arcillas a partir de los Suelos.....	235
---	-----

PARTE III.

7. 3. Condiciones Generales de Trabajo.	239
7. 4. Productos de Partida.....	240
7. 5. Técnicas Estructurales y de Análisis.....	241
7. 5. 1. μ XRF.....	241

7. 5. 2.	XRF.....	242
7. 5. 3.	DTA-TGA y DSC.	242
7. 5. 4.	FT-IR.	242
7. 5. 5.	IR-ATR.....	243
7. 5. 6.	XRD.....	243
7. 5. 7.	^{27}Si MAS-NMR, ^{29}Al MAS-NMR y ^1H MAS-NMR.	247
7. 5. 8.	SEM- EDX.	247
7. 5. 9.	GPC.	248
7. 6.	Descripción del Proceso de Obtención de los Materiales.	248
7. 6. 1.	Obtención y Purificación de las Arcillas Naturales a Partir de las Muestras de Suelo.....	248
7. 6. 2.	Tratamiento de las Arcillas Naturales MMT1 y Hect utilizando AlCl_3 y NH_4Cl	251
7. 6. 3.	Tratamiento de las Arcillas Naturales con H_2SO_4	252
7. 6. 4.	Modificación de las Arcillas con Compuestos de AlR_3	253
7. 7.	Descripción de las Pruebas de Polimerización.	257
7. 7. 1.	Polimerización de Etileno.	257
7. 7. 2.	Polimerización de CHO.....	259
7. 8.	Bibliografía.....	260

ANEXOS.....263

Anexo 1.	Cálculo de la Fórmula Estructural de las Esmectitas a partir de su Análisis Químico.....	265
Anexo 2.	Determinación de la Relación de Cationes de la Capa Tetraédrica frente a la Capa Octaédrica para la K10.....	268
Anexo 3.	Determinación del Contenido de Aluminio de los Materiales tras el Tratamiento con Compuestos de AlR_3	270
Anexo 4.	Selección de Espectros.	271

Capítulo 1

Presentación de la Memoria

CAPÍTULO 1. PRESENTACIÓN DE LA MEMORIA.

Contenido

1. 1. *Introducción General.*
 1. 2. *Catálisis Homogénea y Catálisis Heterogénea.*
 1. 3. *Conceptos Básicos Acerca de los Sistemas Catalíticos de Polimerización de Olefinas.*
 1. 4. *Soportes Inorgánicos Utilizados Habitualmente en Catálisis Heterogénea.*
 1. 4. 1. *Alúmina.*
 1. 4. 2. *Sílice.*
 1. 4. 3. *Zeolitas.*
 1. 5. *Clasificación y Descripción Estructural de los Silicatos.*
 1. 6. *Las Arcillas y sus Componentes.*
 1. 6. 1. *Descripción Estructural de las Esmectitas.*
 1. 6. 2. *Propiedades Físico-Químicas de las Esmectitas.*
 1. 7. *Objetivos y Justificación del Trabajo de Tesis Doctoral.*
 1. 8. *Distribución de la Memoria.*
 1. 9. *Bibliografía.*
-

1. 1. *Introducción General.*

Los avances en la catálisis se consideran de excepcional importancia para el bienestar de nuestra sociedad. La investigación y el avance en el conocimiento de los sistemas catalíticos aporta innovación, introduce mejoras en la calidad de vida, favorece el uso más eficiente de los recursos y ayuda a proteger el clima. Además, la catálisis industrial es un área en continuo crecimiento, que contribuye al fortalecimiento de la economía mundial. El progreso en el campo de la catálisis implica la introducción de mejoras en la actuación de los catalizadores utilizados actualmente, así como el desarrollo de nuevos procesos catalíticos. La investigación académica fundamental puede acelerar drásticamente este progreso, a través del estudio de las relaciones entre la estructura y la reactividad que gobiernan la actividad y la selectividad de los catalizadores.¹

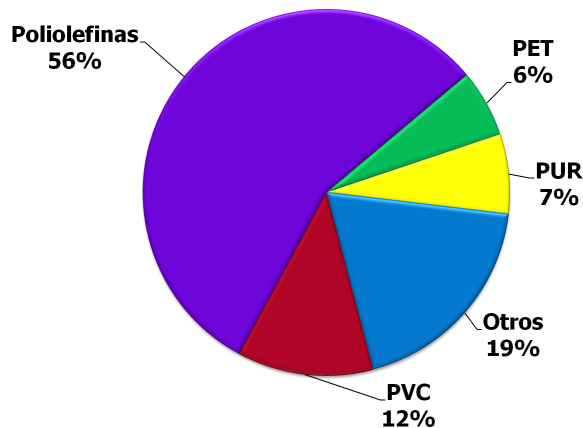
Un ciclo catalítico se considera de alto rendimiento, si el catalizador posee actividad y selectividad elevadas para una reacción o proceso específico.

Además, para las aplicaciones industriales, se espera que el catalizador se pueda separar con facilidad después de la reacción, que no sea corrosivo y que tenga estabilidad química, térmica y mecánica. Es deseable que el catalizador sea resistente al ataque con ácidos, álcalis y otros elementos que puedan envenenarlo y así prevenir su desactivación. En definitiva, un buen catalizador es aquel que cuenta con beneficios tales como la minimización de los tiempos de reacción y de la producción de desechos, así como la maximización en el rendimiento de los productos deseados.

Entre los muchos procesos catalíticos conocidos, uno de los más importantes es el que implica el uso de complejos organometálicos en las reacciones de polimerización, por lo que es evidente la íntima relación que existe entre la catálisis, la química organometálica y la ciencia de los polímeros. Uno de los hitos más grandes de la conjunción de estas tres ramas, lo constituye el descubrimiento de los catalizadores para la polimerización de olefinas realizado por Ziegler y Natta en la década de 1950. Este descubrimiento fue de especial relevancia para la síntesis industrial de poliolefinas. El uso de estos materiales abarca prácticamente todos los sectores de la industria y la vida cotidiana. Por ejemplo, la elaboración de materiales de construcción, embalajes, juguetes, productos deportivos, aparatos electrónicos, textiles, alfombras y productos médicos se basa en el uso de poliolefinas. En muchas de estas aplicaciones, los polímeros sustituyen a otras sustancias como la madera, el vidrio, los metales, etc. La evolución en este campo ha sido tremenda haciendo de la producción de poliolefinas una actividad industrial multimillonaria.²

El término **poliolefina** se utiliza para describir de manera general los tipos de plásticos que incluyen entre los más importantes el polipropileno (PP, **polypropylene**), el poliestireno (PS, **polystyrene**) y las distintas variedades del polietileno (PE, **polyethylene**): polietileno de baja densidad (LDPE, **low density polyethylene**), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE, **lineal low density polyethylene**) y el polietileno de alta densidad (HDPE, **high density polyethylene**). Las poliolefinas se producen a partir de compuestos simples y de fácil disponibilidad, como el etileno, el propileno y el estireno, que son obtenidos a partir del petróleo y del gas natural. Las poliolefinas tienen una excelente resistencia química, elevada fortaleza y dureza, incluso a bajas temperaturas. Estos polímeros pueden ser procesados con facilidad, lo que se traduce en una producción de bajo coste para las industrias. Cuando pierden sus propiedades, las poliolefinas pueden ser recicladas y utilizadas para

producir energía. Además pueden ser degradadas a través de procesos térmicos para producir CO_2 y H_2O . Por todo esto, no es de extrañar que entre todos los polímeros sintéticos, las poliolefinas sean los plásticos con los volúmenes de producción más altos a nivel mundial, particularmente en Europa. Sólo por citar algunos números, se tiene que la producción global de plásticos durante el año 2010 fue de 256 millones de toneladas, de las cuales Europa consumió 57 millones de toneladas (21.5% del total). Las poliolefinas constituyeron el 56% de esta cantidad de plásticos consumida en el continente europeo (*Figura 1. 1*).³



**Producción de plásticos en Europa para 2010:
57 millones de toneladas.**

PET: Tereftalato de polietileno; PUR: Poliuretano y PVC: Policloruro de vinilo.

Fuente: Grupo de Estudios de Mercado y de Estadística de PlasticsEurope

Figura 1. 1. Demanda Europea de Plásticos en 2010.

La demanda de catalizadores para preparar nuevas variedades de poliolefinas ha inspirado un esfuerzo extraordinario por parte de los investigadores tanto a nivel industrial como académico debido a la permanente explotación comercial de estos materiales. Sin embargo, el mayor reto lo constituye la racionalización y posible predicción de las diferencias en actividad manifestadas por los distintos catalizadores utilizados en la síntesis de poliolefinas.

1. 2. Catálisis Homogénea y Catálisis Heterogénea.

Cualquier proceso catalítico puede clasificarse según la fase en la que se encuentre el catalizador respecto a los reactivos, en un proceso catalítico en

fase homogénea o en un proceso catalítico en fase heterogénea. Se habla de **catálisis homogénea**, cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, sea líquida o gaseosa. Por otro lado, en la **catálisis heterogénea**, el catalizador está en una fase diferente a la de los reactivos. En los catalizadores heterogéneos hay por tanto una interfase (sólido/líquido, líquido/gas) y sólo los átomos de esa superficie son catalíticamente activos. Entre la catálisis homogénea y heterogénea existen diferencias muy significativas, que afectan al tipo de reacciones que se pueden dar por estos procesos, así como a la manera en que estas reacciones ocurren.⁴

Los sistemas catalíticos homogéneos tienen grandes ventajas. Son sistemas que tienen elevada actividad debido a que la movilidad de las moléculas en el medio de reacción facilita la aproximación de los reactivos a los centros catalíticamente activos, sin que la reacción en uno de los centros impida que se produzcan otras en los centros vecinos. Esto permite utilizar bajas concentraciones de catalizador y condiciones de reacción suaves. En los procesos en fase homogénea, se puede conseguir una elevada selectividad y la investigación de los aspectos mecanísticos es viable, ya que los sitios de reacción están bien definidos.

A pesar de las ventajas señaladas, la aplicación industrial de los catalizadores homogéneos en el caso de la polimerización de olefinas es limitada, puesto que no se tiene control sobre la morfología del polímero. La separación del catalizador y los productos es complicada y como se describirá en detalle más adelante, el uso de cocatalizadores como el **metilaluminoxano** (MAO) incrementa los costes, por las dificultades de manejo que suponen su elevada peligrosidad y las altas cantidades en que debe ser utilizado.

Entre las ventajas de los sistemas catalíticos heterogéneos tenemos la posibilidad de controlar el crecimiento de las partículas poliméricas. De este modo, se producen polímeros con formas que reflejan la morfología de los catalizadores de partida. Además, estos sistemas minimizan la obstrucción de los reactores, permitiendo la fácil separación de los productos finales de la reacción y la regeneración del catalizador. Estos efectos implican una disminución importante de los costes en los procesos industriales. Sin embargo, un parámetro importante en la heterogeneización, es la ubicación de los sitios activos tanto en el interior como en la superficie del soporte lo que da lugar a un gran número de sitios activos hecho que no es deseado.⁵ Por todo

esto, en la actualidad se realizan grandes esfuerzos en la investigación de procesos catalíticos heterogéneos.^{6,7}

Además de los procesos de polimerización de olefinas, muchas otras reacciones químicas ocurren en fase heterogénea. Esto incluye la mayoría de los procesos industriales de gran escala y un gran número de procesos de protección ambiental, como la limpieza de los gases del escape de los automóviles. El sector energético es particularmente dependiente de la catálisis heterogénea; por ejemplo, la gasolina en las estaciones de combustible pasa por al menos 10 catalizadores en su viaje a lo largo de la refinería. Las futuras tecnologías energéticas basadas en el hidrógeno y otras fuentes de energía, también requerirán catalizadores heterogéneos, de hecho, muchos de los retos futuros conectados con la producción de hidrógeno y las celdas de energía están muy relacionados con el descubrimiento de nuevos catalizadores y procesos catalíticos de este tipo.^{8,9}

Pese a las ventajas descritas para los sistemas catalíticos heterogéneos, la actividad en los mismos se ve altamente influenciada por procesos de desactivación del catalizador como son la sinterización o envejecimiento, el envenenamiento y el ensuciamiento (Figura 1. 2). La desactivación por envenenamiento se produce cuando ciertas moléculas (venenos) presentes en el medio de reacción se quimisorben irreversiblemente sobre los centros activos evitando que éstos reaccionen. En la sinterización la estructura del catalizador se degrada o colapsa por efecto de las condiciones de reacción (principalmente por efecto de la temperatura), disminuyendo el número de centros activos accesibles. Finalmente, el ensuciamiento por formación de los productos de reacción puede obstruir los poros del catalizador. Éstos quedan taponados de manera que el acceso de los monómeros a los centros activos se ve impedido. Todos estos efectos producen la disminución de la actividad del catalizador heterogéneo.^{10,11}

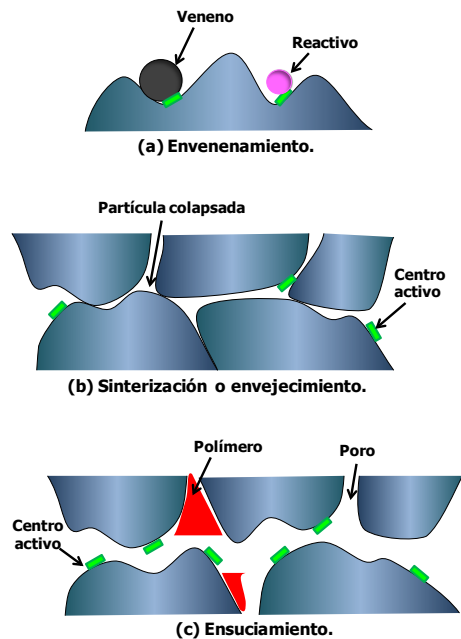


Figura 1. 2. Procesos de desactivación en los catalizadores heterogéneos.

El componente clave de los estudios en catálisis heterogénea es el soporte, ya que constituye la matriz sobre la cual ocurre el proceso catalítico y permite, en el caso de la reacción de polimerización, optimizar las propiedades del polímero. Es de importancia primaria entender la estructura, características y comportamiento químico del mismo para poder seleccionar los grupos funcionales activos, controlar su reactividad y la estructura potencial de la especie activa en el proceso catalítico. De ahí que la elección del soporte juegue un papel definitivo en el proceso de polimerización en fase heterogénea. Por ello a continuación comentaremos algunos de los aspectos más importantes a destacar sobre la naturaleza de estos soportes.

La mayoría de las propiedades físicas y químicas de los sólidos que se utilizan como soportes se atribuyen al fenómeno que tiene lugar en la interfase entre las fases líquida y sólida, por lo que es conveniente que el soporte posea elevada área superficial y un tamaño y volumen de poro apropiados para las reacciones que se van a dar. El área superficial de un sólido es una propiedad fundamental para su uso como soporte en catálisis heterogénea. Un área superficial elevada implica más espacio para que se dé el proceso catalítico y por ello una cantidad mayor de sitios activos disponibles para el proceso. Otra característica deseable es que el soporte sea compatible con distintos disolventes y que esté disponible comercialmente manteniendo propiedades reproducibles como textura, pureza, etc. La resistencia térmica y mecánica, así como la estabilidad química del soporte son cualidades muy importantes para que no interfiera en la reacción de polimerización.

Las partículas presentes en los sólidos finamente divididos contienen muchos átomos coordinativamente insaturados en la superficie. Debido a esto, algunas de las partículas pueden unirse débilmente para formar una partícula secundaria, denominada **agregado** (Figura 1. 3). Si estas partículas están unidas de forma rígida, como ocurre cuando el sólido se somete a presión mecánica y temperatura elevada, el ensamblaje de las mismas se denomina **aglomerado**. Las cavidades que pueden formarse en los agregados de partículas esféricas y/o planas son los denominados **poros** y se ilustran en la

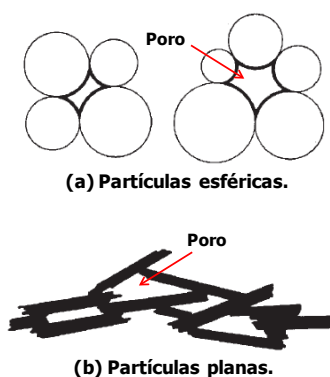


Figura 1. 3. Poros en diferentes tipos de agregados: (a) partículas esféricas y (b) partículas planas.

figura 1. 3.¹² Debido a ello los sólidos pueden dividirse en **porosos** y **no porosos**. Los sólidos no porosos, (por ejemplo: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZnO, cuarzo (SiO_2) entre otros) son materiales densos que poseen un área superficial muy baja. Los sólidos porosos ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, las arcillas, los geles de sílice (SiO_2), las zeolitas, etc.), tienen un área superficial elevada, que resulta de la presencia de diferentes tamaños de poro presentes en la superficie y en el interior del sólido.

Los poros pueden clasificarse de acuerdo a lo accesibles que son para un fluido externo, como puede verse en la *Figura 1. 4*. En este contexto, el primer tipo consiste en poros que son inaccesibles a un fluido externo y están totalmente aislados de los poros vecinos como en la región (a). A este tipo de poros se les denomina **poros cerrados** e influyen en las propiedades macroscópicas del sólido como su densidad, elasticidad, fuerza mecánica y conductividad térmica, pero son inactivos

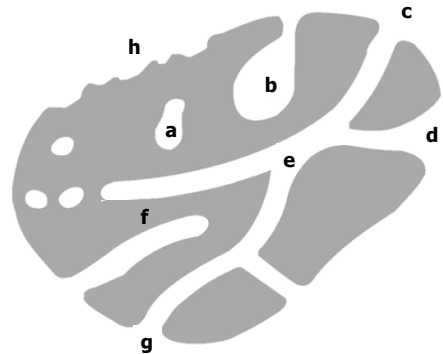


Figura 1. 4. Sección transversal de un sólido poroso.

en procesos como el flujo de fluidos y la adsorción de gases. Por otro lado, los poros que tienen canales de comunicación con la superficie externa del sólido (como b, c, d, e y f) se describen como **poros abiertos**. A su vez, los poros abiertos se clasifican en **poros ciegos** y **poros continuos**. Los poros continuos tienen un canal abierto que comienza en un lugar de la superficie, se extiende dentro de la partícula y resurge en un lugar diferente de la superficie (como los canales c-e-g y c-e-d). Los poros ciegos (o poros muertos) están abiertos a la superficie por un solo lado (b y f). En la *figura 4*, (h) representa un tipo particular de poro ciego formado por irregularidades superficiales muy anchas y muy poco profundas. Por convección, estas irregularidades se denominan rugosidad superficial y sólo se consideran poros si su anchura es menor que su profundidad.¹³

La descripción de los sólidos porosos reales se complica por la existencia de poros de diferentes formas en el mismo material, conexiones entre los poros, que pueden variar en tamaño, forma y localización y por la distribución en el tamaño de los poros. En la mayoría de los usos de estos sólidos, el tamaño del poro es un parámetro fundamental.¹³ De acuerdo a la clasificación hecha por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada

(IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry)¹⁴, en la que se considera el tamaño de poro (diámetro, d) de los sólidos, los materiales pueden ser clasificados en tres categorías principales.

- **Microporosos** ($d < 2$ nm).
- **Mesoporosos** (2 nm $< d < 50$ nm).
- **Macroporosos** ($d > 50$ nm).

Los macroporos son esenciales para permitir una eficiente penetración de los reactivos a los poros más pequeños presentes en el sólido. Los poros más pequeños son también importantes para tener una mayor área superficial. Los materiales macroporosos y microporosos son usados como adsorbentes, pero están limitados para su aplicación en los procesos catalíticos puesto que son incapaces de distinguir una gran cantidad de sustratos evitando que el proceso de polimerización ocurra de manera selectiva. Sin embargo, los materiales mesoporosos son fácilmente aplicables para una gran cantidad de moléculas orgánicas de interés técnico.¹⁵ La reciente demanda de materiales mesoporosos estructurados (mesoestructurados) se debe a los éxitos conseguidos no sólo a nivel académico sino industrial y comercial utilizándose como adsorbentes, catalizadores y soportes catalíticos de elevada área superficial. Además, son susceptibles de modulación en sus propiedades, en función de las necesidades de cada aplicación, mediante diferentes procedimientos de síntesis o modificación química. Algunos ejemplos de materiales mesoestructurados son las arcillas y las zeolitas, de las cuales se hablará más adelante en este capítulo.

Otra propiedad importante de los soportes es la presencia de sitios ácidos y/o básicos en la superficie.

Por ejemplo, cuando materiales como la γ - Al_2O_3 , son expuestos a la humedad ambiental, adsorben moléculas de agua en su superficie. Cuando la γ - Al_2O_3 es sometida a calentamiento entre 100 y 150 °C (Figura 1. 5), el agua es desorbida, pero los grupos OH en la superficie se mantienen y actúan como ácidos de Brönsted. A temperaturas más

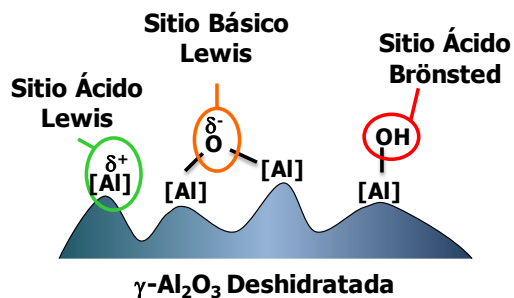


Figura 1. 5. Acidez y basicidad superficial en la γ - Al_2O_3 deshidratada.

elevadas, ocurre la deshidroxilación del material, es decir, los grupos OH

adyacentes se condensan para liberar más agua y generar tanto sitios ácidos de Lewis (Al^{3+}) como sitios básicos de Lewis (O^{2-}). La rigidez de la superficie permite la coexistencia de estos sitios ácidos y básicos de Lewis, que de otra manera se combinarían para formar complejos ácido-base de Lewis. Estos sitios ácidos y básicos superficiales son muy activos para catalizar reacciones, como la deshidratación de alcoholes, la isomerización de alcanos, las reacciones de polimerización de ésteres mediante mecanismos de apertura de anillo (ROP, ring opening polymerization), etc.

Finalmente, atendiendo a la naturaleza química de los soportes, éstos pueden clasificarse en orgánicos o inorgánicos. Como soportes orgánicos para la heterogeneización de catalizadores tipo Ziegler-Natta se utilizan polímeros como el poliestireno o los polisiloxanos.⁵ Los soportes inorgánicos más utilizados son el Al_2O_3 , el MgCl_2 o los silicatos, los cuales están disponibles en la naturaleza, son menos contaminantes y su síntesis puede realizarse con relativa facilidad. Además, tienen mayor resistencia térmica y mecánica que los soportes orgánicos. De ahí que los soportes inorgánicos sean más utilizados que los soportes orgánicos.

En esta Memoria se utilizarán sólidos inorgánicos de tipo silicato como materiales de partida para la obtención de soportes activadores para la polimerización de olefinas, por ello los siguientes apartados se dedicarán a explicar en detalle su estructura. Una vez realizada la descripción estructural de estos materiales se definirá el concepto de soporte activador, el cual constituye uno el eje central del trabajo de investigación realizado.

1. 3. Conceptos Básicos acerca de los Sistemas Catalíticos de Polimerización de Olefinas.

Los **catalizadores Ziegler-Natta** consisten en la asociación de un compuesto de un metal de transición de los grupos 4-8 (por ejemplo, TiCl_4), que funciona como **precatalizador** y un derivado alquilo o arilo de los grupos 1, 2 ó 13 (usualmente $\text{AlR}_x\text{Cl}_{(3-x)}$) que tiene propiedades ácidas y que actúa como **cocatalizador**.¹⁶ La reacción entre el precatalizador y el cocatalizador produce una **especie catiónica**, denominada **especie activa**, que es la responsable de que ocurra la reacción de polimerización. Los catalizadores Ziegler-Natta dominan el mercado en la producción de poliolefinas debido a

su bajos costes y elevado rendimiento.¹⁷ En 2004, las ventas de estos catalizadores fueron mayores a los 1000 millones de dólares.⁵

La forma más habitual de definir la actividad en los sistemas catalíticos es en Kg de polímero/mol de catalizador. h. atm. Es interesante señalar que, de acuerdo a la bibliografía consultada, la actividad se clasifica como muy alta (> 1000), alta (1000-100), moderada (100-10), baja (10-1) y muy baja (< 1).¹⁸

En los últimos 50 años se han introducido mejoras al sistema catalítico Ziegler-Natta para incrementar su productividad y para obtener sistemas con un mayor control en términos de selectividad y estereoespecificidad. En este sentido, el desarrollo de los catalizadores basados en complejos dicitclopentadienilo (metaloceno), se considera una segunda revolución en el campo de las poliolefinas, puesto que tienen la habilidad para actuar como **catalizadores de sitio único** produciendo poliolefinas con polidispersidades estrechas ($M_w/M_n = 2$) y distribución regular de las ramificaciones a lo largo de la cadena polimérica.

Los metalocenos son un tipo de complejos organometálicos, de los cuales el ferroceno [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$] fue el primero en ser descubierto en 1951.^{19,20} El término metaloceno se utiliza para describir un complejo constituido por dos ligandos de tipo ciclopentadienilo pentacoordinados al metal ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) que se sitúa entre ambos, de allí que también se llamen compuestos tipo sándwich (Figura 1. 6. 1). Desde el descubrimiento del ferroceno, se han preparado un gran número de metalocenos²¹⁻²⁴ y el término ha evolucionado para incluir una amplia variedad de estructuras organometálicas, como compuestos con anillos ciclopentadienilo conectados o complejos con un puente sililamido entre otros (Figura 1. 6).

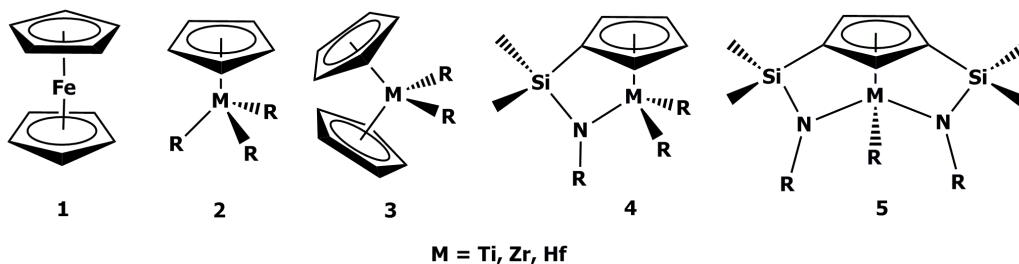
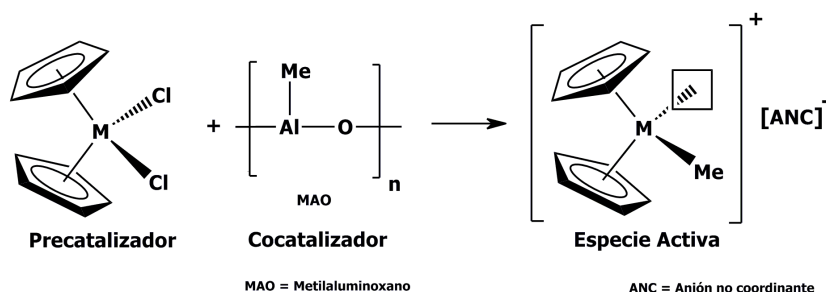


Figura 1. 6. Algunos tipos de complejos organometálicos con anillos ciclopentadienilo.

La historia de los metallocenos como catalizadores en la polimerización de olefinas alcanza una gran relevancia a mediados de la década de 1970. Sinn y Kaminsky realizaban estudios con el sistema homogéneo $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{Al}(\text{CH}_3)_3$.²⁵ De manera accidental, se introdujo agua en el reactor obteniéndose un sistema extremadamente activo para la polimerización de etileno. Estudios subsecuentes revelaron que la elevada actividad se debía a la formación del metilaluminoxano (MAO),²⁶ como resultado de la hidrólisis controlada del trimetilaluminio (TMA), el cual debía actuar como cocatalizador. En la actualidad, la síntesis del MAO a nivel industrial sigue haciéndose mediante la hidrólisis del TMA utilizando hielo o vapor de agua, o llevando a cabo la reacción de hidrólisis en presencia de sales hidratadas como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.²⁷⁻²⁹

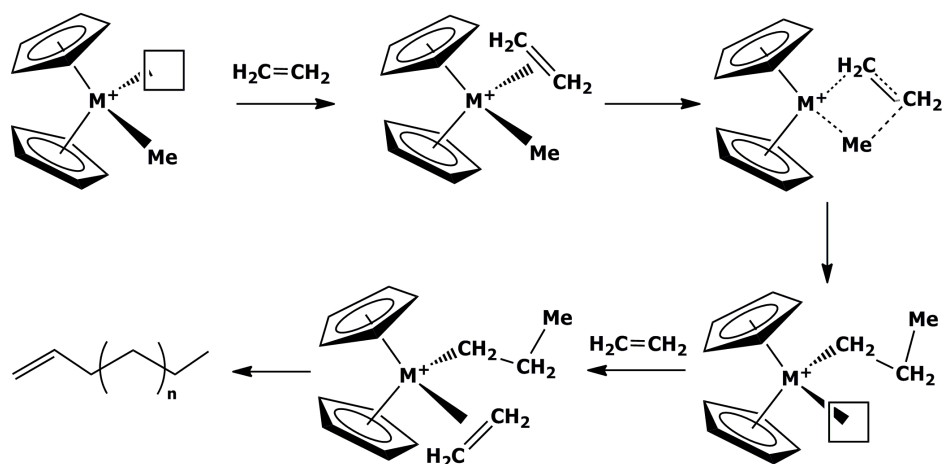
El cocatalizador juega un papel muy importante en la reacción catalítica, puesto que se encarga de generar una vacante de coordinación en el complejo organometálico y así obtener la especie activa catiónica responsable de la reacción de polimerización (*Esquema 1. 1*). Además, el cocatalizador convertido en anión tras el proceso de activación es una parte vital del par iónico catión-anión catalíticamente activo e influye significativamente en las características de la reacción de polimerización y las propiedades del polímero obtenido. Este anión debe ser capaz de estabilizar la especie catiónica sin impedir que ésta actúe como especie catalítica, es decir, debe comportarse como un **anión no coordinante (ANC)**.



Esquema 1. 1. Formación de la especie activa.

El mecanismo aceptado para la polimerización de etileno es el mecanismo Cossee-Arlman y se presenta en el *esquema 1. 2*. La especie activa electrónicamente deficiente, tiene una vacante de coordinación en la cual se coordina la olefina formando un complejo π , en el que la orientación de la olefina depende de la propia estructura del monómero, de la cadena

polimérica en crecimiento y de la naturaleza del catalizador. En el siguiente paso, se forma un estado de transición de cuatro centros y posteriormente la olefina se inserta en el enlace metal-alquilo que todavía queda en la molécula (inserción migratoria de la cadena polimérica) con lo que se produce el crecimiento de la cadena polimérica. De esta forma se produce una nueva vacante de coordinación que permite que se repita el proceso de coordinación. Finalmente, la polimerización se interrumpe por diferentes procesos de terminación: a) una reacción de β -eliminación, b) por transferencia de un H_{β} al metal o a una unidad monomérica coordinada al mismo o por c) una transferencia de la cadena polimérica al átomo de aluminio del cocatalizador, dando lugar a grupos finales saturados tras hidrólisis.



Esquema 1. 2. Mecanismo Cossee-Arlman para la polimerización del etileno.

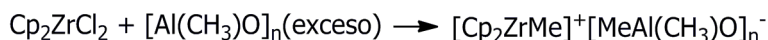
Tal y como se ha dicho la generación de la especie activa en la polimerización de olefinas se produce por reacción entre el precatizador y el cocatalizador y puede ocurrir a través de varios tipos de procesos. Se destacan en este trabajo aquellos que dependen de la acidez del cocatalizador.³⁰ Si el cocatalizador se comporta como ácido de Brönsted, esto es, como una especie capaz de ceder protones, ocurre la protonólisis de un enlace metal-alquilo presente en el precatizador, lo que genera la especie catiónica (Esquema 1. 3. a). Cuando el cocatalizador actúa como aceptor de electrones, es decir, como un ácido de Lewis, se produce la abstracción de un grupo del complejo organometálico para así obtener la especie activa (Esquema 1. 3. b). Una diferencia importante entre ambos mecanismos es que en el primero se requiere que el precatizador sea un derivado de tipo alquilo. En el segundo

caso, dependiendo del cocatalizador empleado, esta precaución no es necesaria.



Esquema 1. 3. Mecanismos de generación de la especie activa dependientes de la acidez del cocatalizador: (a) acidez de Brönsted y (b) acidez de Lewis.

Un cocatalizador excepcional es el MAO. Este compuesto tiene una estructura compleja en la que se repite la unidad [-O-Al-(CH₃)₂-], formando clústeres y cajas, con pesos moleculares entre 1200 y 1600 g/mol. Los átomos de aluminio están coordinativamente insaturados por lo que el MAO posee una elevada acidez de Lewis.³¹ En la reacción de generación de la especie activa ejerce simultáneamente tres funciones: puede actuar como agente alquilante del precatalizador, genera la especie catiónica por abstracción de un grupo alquilo o haluro y es un excelente ANC pues se coordina débilmente a la especie catiónica proporcionándole estabilidad sin bloquearla para su reacción posterior con la olefina (*Esquema 1. 4*).³²



Esquema 1. 4. Generación de la especie activa utilizando MAO como cocatalizador.

La conjunción de estas tres funciones, sumado a su acción como agente limpiador en el medio de reacción, hace del MAO una herramienta única y lo convierte en el cocatalizador por excelencia en los sistemas catalíticos Ziegler-Natta o basados en metallocenos. Sin embargo, no todo son ventajas, el MAO posee varias limitaciones que complican su aplicación a escala industrial. Entre ellas podemos mencionar que reacciona muy violentamente con la humedad y el aire por lo que es altamente pirofórico. Además debe ser utilizado en cantidades excesivas en comparación con el precatalizador ([MAO]/[Precat]>1000 bajo condiciones homogéneas). Todo esto conlleva a que el MAO sea un compuesto de difícil manejo y que su uso en la industria suponga costes muy elevados.

Uno de los primeros intentos de heterogeneizar un catalizador de tipo metaloceno se debe a Slotfeldt-Ellingsen y colaboradores en 1980.³³ El complejo Cp₂TiCl₂ fue soportado en sílica gel y se utilizó para polimerizar etileno con

$AlEt_nCl_{3-n}$ como cocatalizador. Desde entonces, se han publicado numerosos estudios con relación a la heterogeneización de estos catalizadores.

Las rutas preparatorias más habituales para obtener catalizadores de este tipo en fase heterogénea pueden ser de tres tipos³⁴ y dependen básicamente del orden en el que los implicados se anclan en el sólido:

- a. El complejo organometálico como precatalizador se soporta en el sólido y posteriormente se genera la especie activa, por reacción con el cocatalizador.
- b. El cocatalizador es incorporado al soporte para después hacerlo reaccionar con el precatalizador.
- c. La especie activa, previamente generada por reacción entre el precatalizador y cocatalizador, se ancla al sólido.

En este trabajo de investigación se plantea el concepto novedoso de soporte activador que evitaría el uso de estas tres rutas para conseguir que el proceso de polimerización de olefinas transcurra en fase heterogénea.

1. 4. Soportes Inorgánicos utilizados Habitualmente en Catálisis Heterogénea.

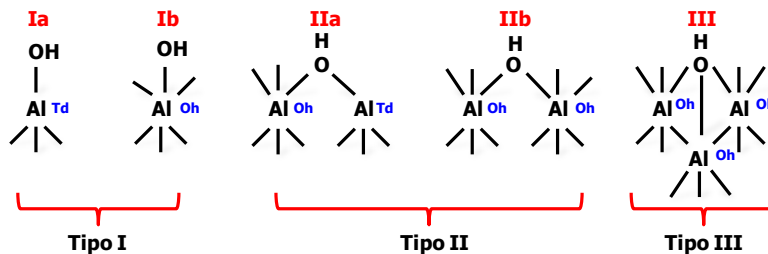
Existen muchos sólidos inorgánicos que se pueden utilizar como soportes para llevar a cabo reacciones catalíticas para la polimerización de olefinas, en este apartado describimos brevemente tres de ellos: la alúmina, la sílice y las zeolitas.

1. 4. 1. Alúmina.

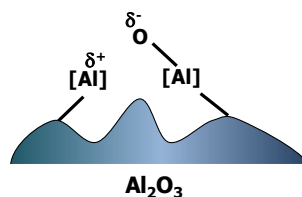
La γ -alúmina ($\gamma-Al_2O_3$) es un soporte de gran importancia en catálisis heterogénea debido a su baja cristalinidad y elevadas área superficial y porosidad. La alúmina es un sólido iónico en el que los átomos de aluminio se encuentran en diferentes entornos de coordinación. Dependiendo de la temperatura de deshidroxilación utilizada en su preparación la composición superficial de la alúmina varía. En la superficie se pueden hallar tres tipos de grupos OH (*Figura 1. 7*):

- Tipo I: corresponde a grupos OH terminales unidos a un átomo de aluminio. Pueden ser **tipo Ia** cuando el átomo de aluminio se encuentra en entorno tetraédrico (*Td*) o **tipo Ib** cuando el átomo de aluminio se encuentra en entorno octaédrico (*Oh*).
- Tipo II: se refiere a grupos OH puente. Son de **tipo IIa** cuando se forma un puente entre un átomo de aluminio en entorno tetraédrico y un átomo de aluminio en entorno octaédrico. Los grupos OH **tipo IIb** hacen de puente entre dos átomos de aluminio en posiciones octaédricas.
- Tipo III: son grupos OH coordinados a tres átomos de aluminio en entorno octaédrico.

La acidez Brønsted de los grupos OH presentes en la alúmina ha sido objeto de numerosas investigaciones.³⁵⁻³⁷ En la mayoría de ellas se ha estudiado la absorción-desorción de piridina en el sólido mediante **espectroscopía de infrarrojo (IR, infrared spectroscopy)**. Mediante este procedimiento se ha determinado que la acidez Brønsted decrece en el orden III > IIa > IIb > Ia > Ib (Figura 1. 7. a).³⁸



(a) Sitios ácidos Brønsted



(b) Sitios ácidos y básicos Lewis

Figura 1. 7. Especies superficiales presentes en la alúmina, (a) grupos OH y (b) centros ácidos y básicos de Lewis.

En la superficie de la alúmina también están presentes grupos ácidos de Lewis correspondientes a átomos de aluminio insaturados coordinativamente, donde los átomos de aluminio están en una geometría trigonal o pentaédrica, asociada con un sitio básico de Lewis adyacente (AlO^-). Estos puentes (Al^{3+} , AlO^-) se forman durante el proceso de deshidroxilación y las cargas están separadas debido al carácter iónico del átomo de aluminio y a la congestión estérica en el sólido. También existen defectos superficiales con grupos extremadamente reactivos, con vacantes (Al^{3+}) o clústeres con grupos AlO^- , con elevadas acidez y basicidad de Lewis, respectivamente (Figura 1. 7. b).³⁷ La desventaja principal de las alúminas es que poseen una distribución de tamaño de poro muy ancha.^{39,40}

1. 4. 2. Sílice.

Las sílices amorfas (gel de sílice) poseen elevada área superficial y tamaño de poro y además son inertes bajo las condiciones de reacción y procesado, razones por las cuales han sido ampliamente utilizadas como soportes en catálisis heterogénea. La distribución de su tamaño de poro varía desde 1 hasta 20 nm, por lo que pueden ser clasificados como micro y mesoporos. Estos poros son sustancialmente responsables de su elevada área superficial que se ubica entre 250 y 1000 m^2/g , dependiendo del tipo de poro que prevalezca (microporos o mesoporos).⁴¹

Los tipos y concentración de sitios superficiales presentes en la sílice dependen de la temperatura de pretratamiento a la que la sílice haya sido sometida y pueden clasificarse como sigue (Figura 1. 8):²

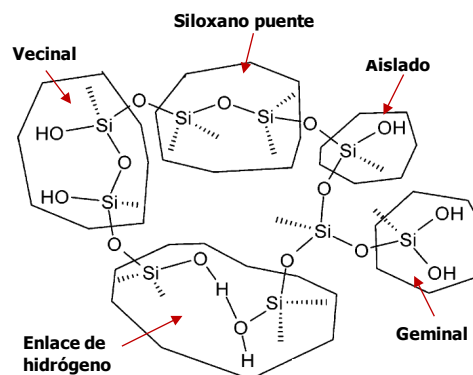


Figura 1. 8. Representación de los grupos SiOH y Si-O-Si presentes en la superficie de la sílice amorfa hidratada.

- Grupos **siloxano puente** (Si-O-Si): estos grupos se encuentran en la estructura de la sílice formando anillos de cuatro, seis, ocho o más miembros. Su presencia depende de la temperatura de pretratamiento a la que haya sido sometida la sílice: cuanto mayor sea ésta menor será la cantidad de grupos Si-O-Si en la sílice.
- Grupos **silanol** (SiOH): estos grupos pueden estar aislados, pueden ser geminales o vecinales o pueden estar interactuando para formar enlaces de hidrógeno.

Al someter la sílice a calentamiento, los grupos SiOH se condensan para producir puentes Si-O-Si y agua. Este proceso denominado deshidroxilación parcial, transforma los grupos SiOH vecinales en grupos aislados, que son los componentes principales de la sílice después del tratamiento térmico a 700 °C. Por encima de 800 °C, se producen anillos de 4 miembros de puentes Si-O-Si, con una disminución significativa del área superficial de la sílice, lo que se conoce como sinterización. La sílice posee una estructura amorfa, pero es bastante homogénea en términos del tipo de grupo funcional reactivo (SiOH) y muestra una acidez muy baja (Lewis o Brönsted) en comparación con otros soportes.⁴²

1. 4. 3. Zeolitas.

Las zeolitas son materiales con poros ordenados con formas cilíndricas, hexagonales o cúbicas que pueden ser modificados por la incorporación de elementos como el aluminio.⁴³ Se componen de unidades estructurales tetraédricas SiO₄/AlO₄ que se unen entre sí compartiendo todos los vértices y formando poliedros, cadenas o capas que se unen a su vez generando empaquetamientos aniónicos tridimensionales altamente porosos. En esas cavidades y canales de dimensiones concretas pueden alojarse los contraiones que contrarrestan la carga del material final o diferentes moléculas y precisamente en ellas radica su utilidad.

Las zeolitas se pueden considerar como materiales cristalinos microporosos, caracterizados por tamaños y estructuras de poro estrictamente regulados, anchuras de poro con dimensiones moleculares que permite la selección por tamaño y forma del catalizador. Los sitios ácidos pueden ser modulados tanto en su naturaleza (acidez de Brönsted *vs.* acidez de Lewis),

densidad, fortaleza y localización. Tienen elevada estabilidad térmica, capacidad de alojar diferentes compuestos con propiedades catalíticas muy atractivas, como iones de metales de transición, clústeres metálicos pequeños y complejos de metales de transición altamente selectivos.⁴⁴

Estos sólidos tienen tamaños de poro que los ubican en el grupo de los sólidos microporosos ($d < 1 \text{ nm}$)⁴⁵. La estructura rígida de las zeolitas limita el tamaño de las moléculas que pueden acomodar en su interior, dificultando en muchos casos el crecimiento de la cadena polimérica y disminuyendo su actividad en polimerización.^{46,47} Para subsanar esta limitación se han sintetizado zeolitas cuyos poros están en el orden de los mesoporos (entre 0 y 50 nm) también denominados **materiales mesoporosos**.⁴⁸ Estos materiales están ordenados uniformemente, pero su armazón se construye a partir de sílice cuya estructura es amorfa. Para obtener poros más grandes, se utilizan moléculas de surfactante que actúan como plantillas o agentes directores de la estructura. Entre los materiales mesoporosos más conocidos se encuentran los sintetizados por la empresa Mobil.⁴³ Pueden poseer estructuras de tipo hexagonal, cúbica y laminar, con la designación correspondiente MCM-41, MCM-48 y MCM-50 (**Mobil Catalitic Material N° 41, N° 48 y N° 50**). Estas zeolitas también pueden tener estructuras tridimensionales más complejas como es el caso de la MCM-22 que consiste en dos sistemas de poros independientes, el primero está compuesto por canales sinusoidales con anillos de 10 miembros o 10 MR (MR = *member ring*) mientras que el segundo está constituido por supercavidades de 12 MR enlazadas a través de canales de 10 MR (*Figura 1. 9*).^{49,50}

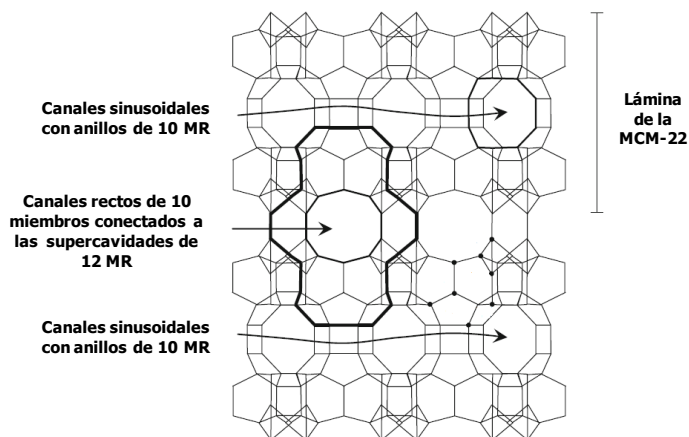


Figura 1. 9. Estructura de la MCM-22. La supercavidad de 12 MR se resalta con la línea de trazo grueso.

La familia de las zeolitas ITQ se sintetizaron en el Instituto de Tecnología Química de la Universidad Politécnica de Valencia. Un ejemplo de esta familia de zeolitas es la ITQ-1 (Instituto de Tecnología Química N^o1)⁵¹⁻⁵³ que es un polimorfo de la sílice con estructura isomórfica a la zeolita MCM-22. Otro tipo de zeolita es la SBA-15 (Santa Bárbara N^o 15),⁵⁴ que tiene paredes gruesas hexagonales con microporos conectando los canales mesoporosos, fue sintetizada en la Universidad de Santa Bárbara en Estados Unidos.⁵⁵ La acidez intrínseca de las zeolitas mesoporosas es similar a las sílices y bastante menor que la acidez en las zeolitas microporosas debido a la ausencia de grupos Si-OH-Al.⁴⁸

1. 5. *Clasificación y Descripción Estructural de los Silicatos.*

Los silicatos son sin duda los soportes más usados a nivel industrial y de laboratorio para realizar procesos catalíticos en fase heterogénea, por ello y por la importancia que tienen en esta Memoria, en este apartado se describirán exhaustivamente su clasificación y estructura.

Los elementos más abundantes en la corteza terrestre son el oxígeno, el silicio y el aluminio (62.6%, 21.2% y 6.5%, respectivamente),⁵⁶ Por ello no es de extrañar que estos elementos sean los constituyentes principales de los **silicatos**, los minerales más abundantes sobre la tierra (constituyen el 90% de la corteza terrestre y el 30% de todos los minerales). Los silicatos poseen una gran diversidad estructural, por lo que su estudio es de elevado interés académico.¹⁹ La unidad estructural básica de los silicatos es el **tetraedro de silicio** [SiO₄]⁴⁻, que puede estar aislado o unido por compartición de vértices con otros tetraedros, para generar estructuras poliméricas, con forma de lazos, cadenas, anillos, láminas o redes tridimensionales. El origen de esta diversidad estructural radica en la gran flexibilidad de los ángulos Si-O-Si.

La mayoría de los minerales no son compuestos químicos puros que se puedan representar exactamente por una fórmula química simple. Las fórmulas dadas son idealizadas y la composición real de los minerales es variable. Existen minerales con la misma estructura cristalina y composiciones diferentes. Estas variaciones resultan principalmente de la **sustitución isomórfica** de un ión por otro, la cual está determinada por el tamaño relativo de los iones. Es decir, un ión puede ser reemplazado por otro si sus radios


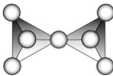
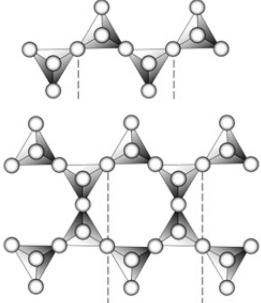
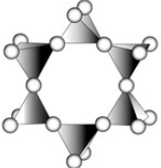
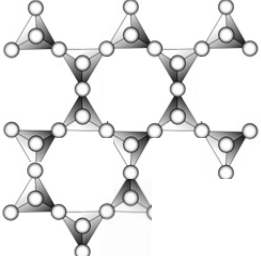
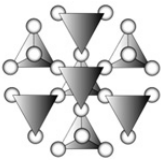
iónicos son comparables, aunque sus cargas sean diferentes. Cuando se produce una sustitución isomórfica se genera una deficiencia de carga que requiere la presencia de iones adicionales con cargas apropiadas para mantener la electroneutralidad de la estructura.^{57,58} En los silicatos es frecuente que ocurra la sustitución isomórfica en que la unidad estructural básica $[\text{SiO}_4]^{4-}$ de los átomos de silicio por átomos de aluminio, ya que los radios iónicos de estos dos átomos tienen valores muy cercanos (0.41 Å y 0.53 Å, respectivamente). Cuando se produce esta sustitución los sólidos resultantes se denominan **aluminosilicatos**.

La descripción y clasificación de los silicatos se hace de acuerdo al número de vértices que la unidad estructural básica $[\text{SiO}_4]^{4-}$ comparte con unidades análogas. En la *tabla 1. 1* se presenta esta clasificación.

Los **nesosilicatos** también llamados ortosilicatos, son los silicatos más simples. En ellos los tetraedros están aislados y su carga se compensa con cationes que se unen a ellos mediante interacciones electrostáticas. Las estructuras dependen del índice de coordinación del catión. En el circón ZrSiO_4 , los átomos de circonio ocupan huecos tetraédricos y su índice de coordinación es cuatro. En la forsterita Mg_2SiO_4 , el catión Mg^{2+} ocupa huecos octaédricos y su índice de coordinación es seis. Un ejemplo de sustitución isomórfica en los nesosilicatos es la olivina, la cual tiene un empaquetamiento hexagonal al igual que la forsterita, pero se diferencia de ésta en que una décima parte de los cationes Mg^{2+} están sustituidos por cationes Fe^{2+} . Estos cationes tienen la misma carga y radios iónicos similares, ($\text{Fe}^{2+} = 0.77 \text{ \AA}$ y $\text{Mg}^{2+} = 0.71 \text{ \AA}$).¹⁹

Los **sorosilicatos** o pirosilicatos, se componen de dos tetraedros que comparten un vértice, con un empaquetamiento con fórmula empírica $[\text{Si}_2\text{O}_7]_n^{6-}$. Este subgrupo tiene muy pocos miembros, en comparación con otros silicatos. Lo cual se atribuye a la extraña forma de reloj de arena que tiene el anión $[\text{Si}_2\text{O}_7]_n^{6-}$. Se denominan pirosilicatos por la similitud que tienen sus estructuras con los pirofosfatos como el $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$, que a su vez reciben su nombre porque se obtienen por el calentamiento de ortofosfatos. La barilita $\text{BaBe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ es un ejemplo de este subgrupo de silicatos.²³

Tabla 1. 1. Clasificación de los silicatos.

Grupo/Vértices compartidos por los tetraedros	Estructura	Fórmula de los tetraedros	Ejemplos
Nesosilicatos u Ortosilicatos (0)		$[\text{SiO}_4]_n^{4-}$	TEOS, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{SiO}_4$ Circón, ZrSiO_4
Sorosilicatos o Piroxilicatos (1)		$[\text{Si}_2\text{O}_7]_n^{6-}$	Barilita, $\text{BaBe}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ Hemimorfita, $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$
Inosilicatos (2)		Piroxenos $[\text{Si}_2\text{O}_6]_n^{4-}$ Anfiboles $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6-}$	Espodumeno, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ Tremolita, $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_4$
Ciclosilicatos (2)		$[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$	Dioptasa, $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$ Berilo, $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$
Filosilicatos ^(*) (3)		$[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_n^{4-}$ $[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}]_n^{4-}$	Talco, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Pirofilita, $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Esmectitas y Micas
Tectosilicatos ^(*) (4)		$[\text{SiO}_2]_n^0$ $[\text{Al}_x\text{Si}_{y-x}\text{O}_{2y}]_n^{x-}$	Cuarzo, SiO_2 Albita (Feldespato), $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Cabasita (Zeolita), $\text{Ca}(\text{Si}_4\text{Al}_2)\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(*) A este grupo de silicatos pertenecen algunos de los aluminosilicatos mencionados en este capítulo.

Los **inosilicatos** forman cadenas simples mediante compartición de dos átomos de oxígeno del tetraedro $[\text{SiO}_4]^{4-}$ con otras unidades adyacentes. También es posible que estas cadenas se unan lateralmente compartiendo más átomos de oxígeno, dando lugar a la formación de cadenas dobles. Las cadenas simples se denominan piroxenos e incluyen minerales como el espodumeno $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, que supone una de las mayores fuentes de litio. Las cadenas dobles son llamadas anfíboles, de los cuales los más conocidos son algunos tipos de asbestos, como la tremolita $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_4$.²³

Los **ciclosilicatos** son agrupaciones cíclicas de tetraedros, cuya fórmula empírica es del tipo $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$. Se conocen estructuras con tres, cuatro, seis y ocho anillos de tetraedros, siendo los más comunes los de tres y seis miembros. En este grupo se encuentran varias piedras preciosas, entre las que se pueden citar la aguamarina de color azul y la esmeralda de color verde. Estas piedras preciosas son variedades del mineral incoloro berilo $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ en las que ocurren sustituciones isomórficas en pequeñas proporciones de átomos de hierro y cromo que son las responsables de que estos minerales presenten coloración.²³

Los **filosilicatos** (del griego *phyllon* que significa hoja), o silicatos laminares, son estructuras cristalinas en las que cada tetraedro de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ comparte tres átomos de oxígeno (denominados oxígenos basales, O_b) con sendos tetraedros en el mismo plano. Debido a esta compartición, se genera una estructura laminar en la que se originan huecos con forma hexagonal (anillos hexagonales). El átomo de oxígeno del vértice que queda sin compartir en cada tetraedro se denomina oxígeno apical (O_a). Todos los átomos de oxígeno apicales apuntan en la misma dirección. Es interesante señalar que la distancia entre dos átomos de oxígeno apicales es muy similar a la distancia O-O que existe entre dos átomos de oxígeno adyacentes de un octaedro $[\text{MgO}_6]^{10-}$ o de un octaedro $[\text{AlO}_6]^{9-}$. Dada esta circunstancia podemos entender que en la naturaleza exista una capa de octaedros (O) que puede encajar con la capa de tetraedros (T) para formar una **lámina**.¹⁹ Las láminas pueden estar compuestas por una capa de tetraedros y una de octaedros, formando los **filosilicatos tipos 1:1 o TO** (tetraedro/octaedro), entre los que se encuentran la crisolita $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ o la caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. La agrupación de las láminas también puede ser de **tipo 2:1 o TOT** (tetraedro/octaedro/tetraedro), en las que una capa de octaedros está rodeada por encima y por debajo, de dos capas de tetraedros. Ejemplos de este tipo de estructura son el talco $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ y la pirofilita $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ cuyas láminas son eléctricamente neutras. Como ya

se ha mencionado, en la naturaleza es común la existencia de imperfecciones y en este subgrupo de silicatos es común que ocurran sustituciones isomórficas tanto en la capa tetraédrica como en la capa octaédrica, lo que genera una carga negativa en la superficie externa de las láminas. La neutralidad eléctrica se consigue a través de cationes que se ubican entre las láminas, denominados **cationes interlaminares** (Figura 1. 10). Entre los filosilicatos con estas características se pueden citar las esmectitas y las micas. Los filosilicatos son los componentes principales de las **arcillas** y también son denominados **minerales de la arcilla**. Serán descritos más adelante en este capítulo.

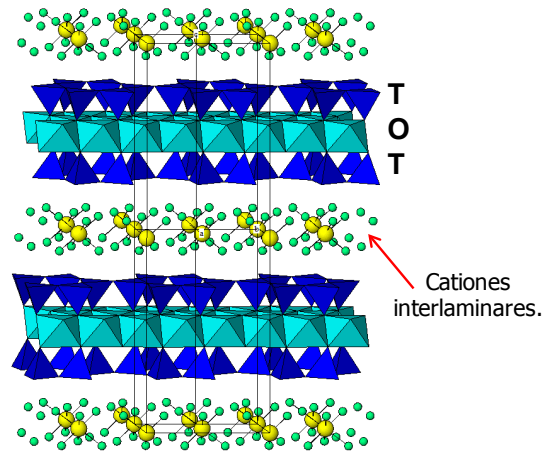


Figura 1. 10. Estructura de los filosilicatos 2:1.

Finalmente, los **tectosilicatos** son estructuras tridimensionales donde los cuatro átomos de oxígeno del tetraedro están compartidos con otros tetraedros. La fórmula empírica para este tipo de sustancias es simplemente SiO_2 , que corresponde a la estructura del cuarzo, estable a temperatura ambiente y a sus variedades tridimita estable entre $870\text{ }^\circ\text{C}$ y $1470\text{ }^\circ\text{C}$ y cristobalita estable entre $1470\text{ }^\circ\text{C}$ y $1713\text{ }^\circ\text{C}$. La tridimita y la cristobalita son polimorfos del cuarzo, es decir, tienen la misma composición química pero poseen estructuras cristalinas diferentes.⁵⁹ Otro de los polimorfos del cuarzo es el gel de sílice, que tiene una estructura amorfa⁴¹ y elevada porosidad. En los tectosilicatos, al igual que ocurre con los filosilicatos, es común que los átomos de silicio sean reemplazados por átomos de aluminio, generando una carga negativa en la estructura, que requiere ser compensada por iones positivos adicionales que se ubican en los huecos intersticiales de las estructuras tridimensionales de estos silicatos. Con estas estructuras encontramos los feldspatos (ejemplo la albita) y las zeolitas (ejemplo la cabacita).

En mineralogía, para describir el entorno de los átomos de silicio en los silicatos se emplea la clasificación de Liebau (Q^n).⁶⁰ Es muy importante tener muy presente esta denominación, pues será utilizada continuamente a lo largo de esta Memoria para describir el entorno químico de los átomos de silicio en

los materiales estudiados mediante la técnica espectrometría de **resonancia magnética nuclear** (*NMR*, nuclear magnetic resonance) del núcleo ^{29}Si . En la clasificación de Liebau, Q representa un átomo de silicio enlazado a cuatro átomos de oxígeno formando el tetraedro $[\text{SiO}_4]^{4-}$. El superíndice n indica la conectividad, esto es el número de vértices que el tetraedro $[\text{SiO}_4]^{4-}$ comparte con otros tetraedros (Figura 1. 11). Así, Q^0 denota un tetraedro aislado o unidad monomérica como la que hay en los nesosilicatos, Q^1 la estructura en los sorosilicatos o los grupos terminales en una cadena, Q^2 los grupos intermedios en los inosilicatos o ciclosilicatos, Q^3 se usa para las estructuras bidimensionales como las de los filosilicatos en las que se comparten tres átomos de oxígeno y Q^4 hace referencia a los tectosilicatos donde todos los vértices del tetraedro están compartidos con otros tetraedros.

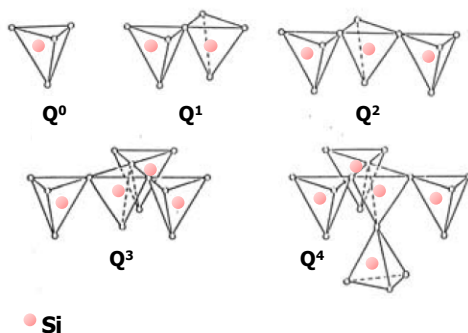


Figura 1. 11. Clasificación de las unidades estructurales en los silicatos, de acuerdo a la notación Q^n .

Para los aluminosilicatos, se utiliza la notación $Q^n(mAl)$, donde m indica el número de átomos de aluminio que han sustituido a átomos de silicio en una unidad Q^n dada. Por ejemplo, en un filosilicato que según la notación de Liebau sería siempre un material de tipo Q^3 , si ha ocurrido la sustitución isomórfica de un átomo de silicio por un átomo de aluminio, se pueden observar señales de tipo $Q^3(1Al)$. Si la sustitución se da para dos átomos de silicio por sendos átomos de aluminio la señal será $Q^3(2Al)$ y así sucesivamente podríamos hablar de $Q^3(3Al)$ (Figura 1. 12). Los tectosilicatos son de tipo Q^4 porque cada tetraedro comparte sus cuatro vértices con otros tetraedros. En este caso la sustitución isomórfica de átomos de silicio por átomos de aluminio generaría entornos desde $Q^4(0Al)$ hasta $Q^4(4Al)$.

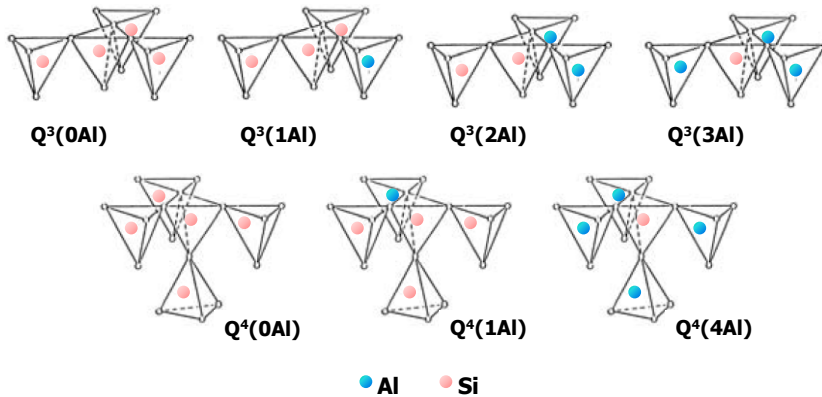


Figura 1. 12. Entorno químico en aluminosilicatos, $Q^n(mAl)$.

1. 6. Las Arcillas y sus Componentes.

Las arcillas se han utilizado por la humanidad desde la Edad de Piedra para diversos fines. Están presentes en nuestro planeta en zonas erosionadas, depósitos geológicos y sedimentos marinos. Entre sus propiedades se puede mencionar tamaño de partícula pequeño, carga laminar (X), acidez y capacidad de hinchamiento. Estas propiedades son altamente dependientes de su estructura y composición. En este sentido, el contenido en minerales no arcillosos (minerales asociados) así como la presencia de carbonatos y materia orgánica,⁶¹ son factores determinantes pues limitan su uso.

No obstante, las arcillas son materiales abundantes, baratos y amigables con el ambiente, además poseen una extraordinaria versatilidad que se debe a la facilidad con que sus propiedades pueden ser manipuladas. De ahí que existan cientos de aplicaciones industriales documentadas para estos materiales. Se utilizan como materiales cerámicos y de construcción y como absorbentes de contaminantes naturales e industriales, debido a su gran propensión a absorber e inmovilizar especies. Se emplean como soportes para la liberación controlada de principios activos o excipientes en las fórmulas farmacéuticas, además de ser útiles como fármacos en el tratamiento de desórdenes intestinales y para su uso en el área cosmética. Se usan en la fabricación de sensores, electrodos, etc. Además la versatilidad de los minerales de la arcilla también se refleja en su creciente uso en la industria para diferentes reacciones catalíticas y para la formación y preparación de nanocompuestos arcilla-polímero. Estos materiales híbridos son hoy en día objeto de intensa investigación debido a su gran potencial para aplicaciones novedosas.^{62,63}

En primer lugar, hemos de definir **las arcillas y sus componentes**. Se empleará el concepto propuesto por la Asociación Internacional para el estudio de Arcillas (**AIPEA, Association Internationale pour l'Etude des Argiles**) y la Sociedad de Minerales Arcillosos (**CMS, Clay Mineral Society**).⁶⁴

Según estas instituciones la característica principal de las arcillas es que son **materiales de origen natural**. Las arcillas están compuestas principalmente por minerales cuyo tamaño de grano es muy fino (2 μm) y se caracterizan por su capacidad para endurecerse al ser secadas o sometidas a calentamiento. Además, pueden moldearse sin que se rompan o pierdan su forma cuando son sometidos a presión. De esta definición lo más importante es la exclusión de aquellos materiales de origen sintético que puedan tener las mismas propiedades que las arcillas. Las arcillas están constituidas por: los **minerales de la arcilla** y los **minerales asociados**.

Los **minerales de la arcilla** son los filosilicatos, que ya hemos descrito anteriormente. Los minerales de la arcilla son los responsables de las características que éstas poseen, es decir son los que hacen a las arcillas moldeables y permiten que las mismas se endurezcan con el secado o el calentamiento.⁶⁵

Los **minerales asociados** son minerales de tipo no-filosilicato (como el cuarzo, los feldespatos, los carbonatos, los óxidos, etc.) que hacen menos moldeables las arcillas. Estos sólidos interfieren en la identificación de los minerales de la arcilla además de reducir su valor comercial por lo que son considerados impurezas. Por tanto es importante purificar las arcillas o sintetizar minerales de la arcilla con la mayor pureza posible. Para eliminar estas impurezas existen varios métodos que básicamente consisten en la disolución selectiva de las mismas mediante reacciones químicas con agentes quelantes, agentes reductores, reactivos oxidantes, ácidos, bases, etc., en condiciones que mantengan inalterada la estructura del mineral de la arcilla.⁶⁶

En el trabajo experimental que se describe en esta Memoria y que constituye parte de la investigación de esta Tesis Doctoral se han empleado minerales de la arcilla pertenecientes al grupo de las **esmeclitas**. Como veremos, las propiedades de estos materiales son consecuencia de sus características estructurales. A continuación ahondaremos un poco más en la descripción de la estructura y de las propiedades de las arcillas.

1. 6. 1. Descripción Estructural de las Esmectitas.

Los minerales de la arcilla tipo 2:1 constituyen un grupo importante dentro de la clasificación de los silicatos. Tal y como se describió anteriormente, los filosilicatos 2:1 consisten en una **capa de octaedros (O)** colocada en medio de dos **capas de tetraedros (T)**, formando una **lámina TOT** (Figura 1. 13).

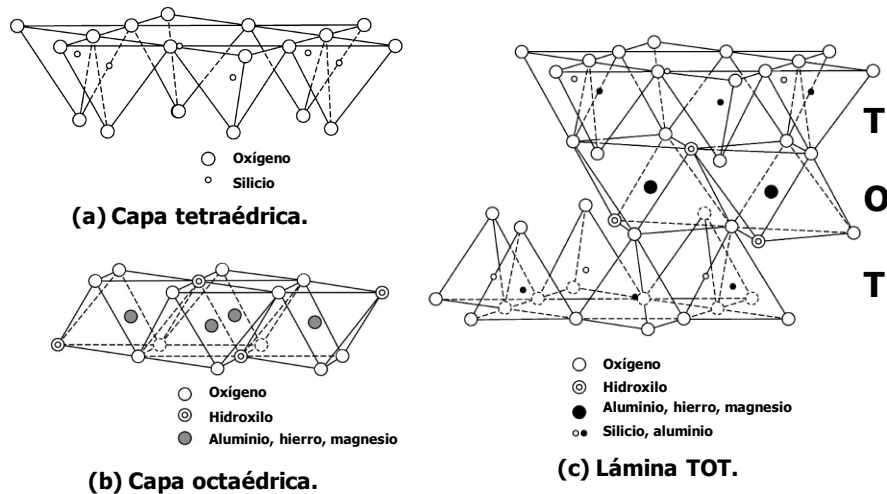


Figura 1. 13. Estructura de los filosilicatos 2:1 o TOT, (a) capa tetraédrica, (b) capa octaédrica y (c) lámina TOT.

Los tetraedros están compuestos idealmente de un átomo de silicio como átomo central y cuatro átomos de oxígeno ubicados en los vértices del tetraedro, generando la unidad estructural $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Los átomos centrales en los octaedros pueden ser tanto cationes divalentes (Mg^{2+}) como cationes trivalentes (Al^{3+} o Fe^{3+}), con un entorno octaédrico, cuyos vértices están constituidos por cuatro átomos de oxígeno y dos grupos OH y por tanto tienen la unidad estructural $[\text{MgO}_4(\text{OH})_2]^{8-}$ o $[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]^{7-}$ respectivamente.

La conexión entre tetraedros vecinos se hace mediante la compartición de tres vértices a través de los oxígenos basales. Los tetraedros se ubican de manera que sus bases están en el mismo plano generando por ello **cavidades pseudo hexagonales**. Así se obtiene una malla hexagonal cuyo ordenamiento es bidimensional. El cuarto vértice de los tetraedros se encuentra en sentido opuesto al plano definido por la base de los mismos y conecta la capa tetraédrica con la octaédrica (Figura 1. 14). En la capa octaédrica, las conexiones

entre cada octaedro a los octaedros vecinos se hace por compartición de aristas. Como consecuencia de la disposición estructural los vértices de estos octaedros están constituidos por cuatro de los átomos de oxígeno apicales de las capas tetraédricas y por dos grupos OH, uno apuntando a la capa tetraédrica superior y otro a la inferior. Cada octaedro puede ser visto como dos planos de oxígenos con un empaquetamiento compacto, de forma que los huecos octaédricos formados entre los dos planos están ocupados por cationes.

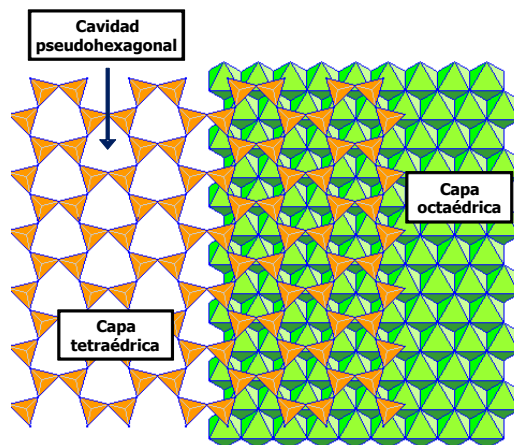


Figura 1. 14. Vista superior de la conexión entre las capas tetraédrica y octaédrica.

Si todas las posiciones octaédricas están ocupadas por cationes divalentes (principalmente Mg^{2+}), el filosilicato pertenece a la serie de **minerales de tipo trioctaédrico**. Si sólo dos tercios de estas posiciones están ocupadas por cationes trivalentes (principalmente Al^{3+}), el filosilicato será de la serie de **minerales de tipo dioctaédrico** (Figura 1. 15).

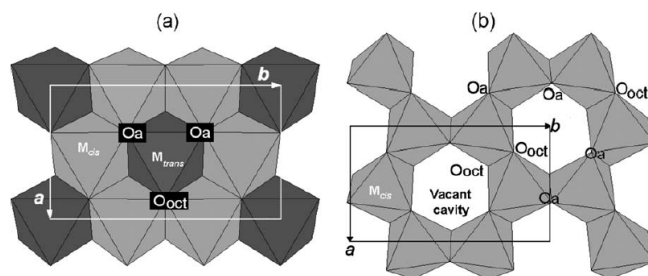


Figura 1. 15. Vista de la capa octaédrica: (a) capa de tipo trioctaédrico, (b) capa de tipo dioctaédrico.

Si consideramos la descripción estructural realizada hasta el momento y las posibles sustituciones isomórficas, podemos entender la gran variedad de minerales de la arcilla que existen. Para facilitar esta descripción estructural es común utilizar la fórmula mineral, también denominada **fórmula estructural**, en la que se recoge la siguiente información:

- a) El tipo de cationes presentes en la capa octaédrica.
- b) La composición estructural de la capa tetraédrica.
- c) La naturaleza y grado de las sustituciones isomórficas.
- d) La presencia o no de cationes interlaminares.

A partir de la fórmula estructural se puede deducir la procedencia y densidad de la carga laminar, la cual se utiliza como parámetro de clasificación de los filosilicatos 2:1. Como es lógico, el valor de la carga laminar depende no sólo del grado de sustituciones isomórficas, sino también de sustituciones en las que los cationes sustituyentes tienen valencias menores que los cationes que fueron sustituidos. En la clasificación también se agrupan los filosilicatos de acuerdo a la ocupación de la capa octaédrica en minerales de tipo dioctaédrico y minerales de tipo trioctaédrico, tal y como se explicó anteriormente. Esta información se resume en la *tabla 1. 2*.

Los miembros de la familia de filosilicatos 2:1 son:

- a) **Talco y pirofilita:** son minerales no expansibles e hidrofóbicos. No tienen sustituciones isomórficas en las capas por lo que sus láminas son eléctricamente neutras, es decir tienen $X = 0$.
- b) **Esmectitas:** en estos minerales la carga laminar se encuentra en el intervalo de 0.2 a 0.6 e⁻ para la celda unidad. Son minerales de la arcilla expansibles y tienen un tamaño de partícula del orden de los micrómetros.
- c) **Vermiculitas:** los valores la carga laminar en estos minerales se ubican en el intervalo entre 0.6 y 0.9 e⁻. Son minerales de la arcilla expansibles, pero con tamaños de partícula del orden de los milímetros.

- d) **Micas:** son minerales con carga laminar $X \geq 1$ e-. Al ser tan altas las interacciones electrostáticas entre las láminas los cationes interlaminares se unen muy fuertemente a las mismas evitando que ocurra la expansión del espacio interlaminar.

Tabla 1. 2. Clasificación de los filosilicatos 2:1, (TOT).

DIOCTAÉDRICOS (2/3, Al)	TRIOCTAÉDRICOS (todos, Mg)	CARGA LAMINAR (e⁻)
Pirofilita $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4$	Talco $Mg_6Si_8O_{20}(OH)_4$	X = 0
Esmectitas		X = 0.2-0.6
Montmorillonita $M^+_{y}(Al_{4-y}Mg_y)(Si_8)O_{20}(OH)_4$ <i>Sustitución isomórfica en la capa octaédrica</i>	Hectorita $M^+_{y}(Mg_{6-y}Li_y)(Si_8)O_{20}(OH)_4$ <i>Sustitución isomórfica en la capa octaédrica</i>	
Beidellita $M^+_x(Al_4)(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$ <i>Sustitución isomórfica en la capa tetraédrica</i>	Saponita $M^+_x(Mg_6)(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$ <i>Sustitución isomórfica en la capa tetraédrica</i>	
Vermiculitas		
Micas		X = 1

De particular interés para nuestro estudio son las esmectitas (Figura 1. 16), entre las que encontramos los minerales montmorillonita (MMt), beidellita (Beid), saponita (Sap) y hectorita (Hect). Las esmectitas MMt y Beid son minerales dioctaédricos, por tanto sólo dos tercios de los sitios octaédricos en las láminas están ocupados por cationes trivalentes. En la MMt la deficiencia de carga de la lámina está situada en la capa octaédrica puesto que parte de los átomos de aluminio presente en la misma se sustituye por átomos de magnesio. En la Beid la carga de la lámina se ubica en la capa tetraédrica debido a que los átomos de silicio son sustituidos parcialmente por átomos de aluminio. El mineral Hect es trioctaédrico, lo que implica que todos los sitios octaédricos están ocupados por cationes divalentes y al igual que la MMt tiene deficiencia de carga en la capa octaédrica, producto de la sustitución de parte de los átomos de magnesio por átomos de potasio o litio. La Sap también es

trioctaédrica pero la deficiencia de carga se ubica en la capa tetraédrica, producto de la sustitución de los átomos de silicio por átomos de aluminio.

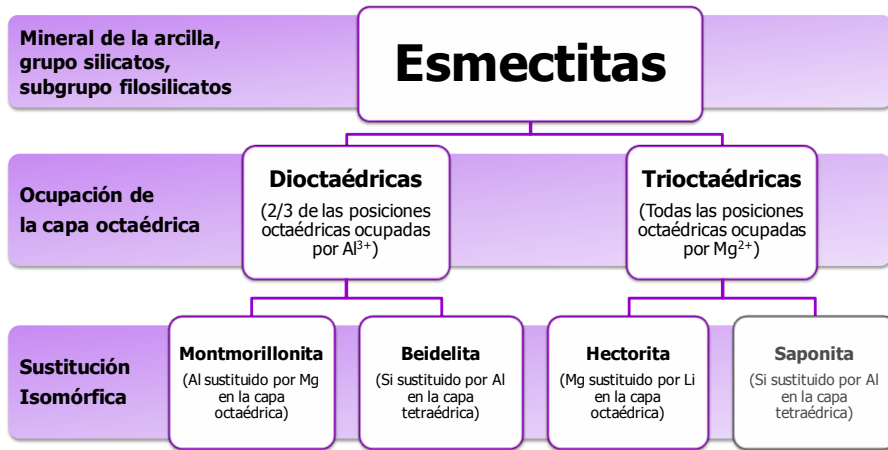


Figura 1. 16. Clasificación de las esmectitas.

La representación gráfica de la estructura de las esmectitas de tipo dioctaédrico y de tipo trioctaédrico aparece en la figura 1. 17 y nos servirá como guía para la descripción de la fórmula estructural de las mismas.

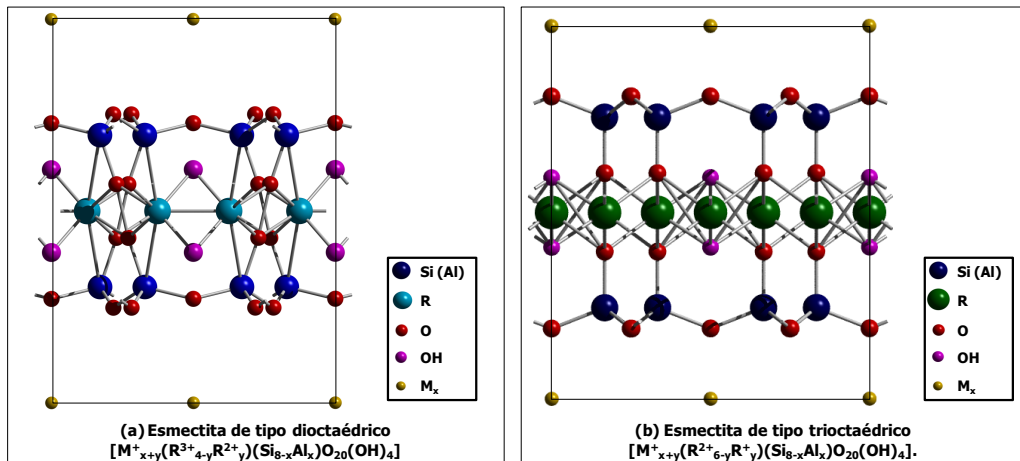


Figura 1. 17. Celda unidad de las esmectitas (a) esmectita de tipo dioctaédrico y (b) esmectita de tipo trioctaédrico.

La fórmula estructural para las esmectitas de tipo dioctaédrico es $[M^{+}_{x+y}(R^{3+}_{4-y}R^{2+}_y)(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4]$ y para las esmectitas de tipo trioctaédrico es $[M^{+}_{x+y}(R^{2+}_{6-y}R^+_y)(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4]$. Su descripción se hace en el siguiente orden:

- 1) M representa a los cationes ubicados en el espacio interlaminar, la carga total de estos debe compensar la carga negativa de las láminas producida por las sustituciones isomórficas en las capas octaédrica y/o tetraédrica.
- 2) R se refiere al tipo y proporción de los cationes ubicados en la capa octaédrica. Cuando el filosilicato es de tipo dioctaédrico contiene en total cuatro cationes trivalentes por fórmula estructural, mientras que cuando el filosilicato es de tipo trioctaédrico contiene seis átomos divalentes por fórmula estructural. En ambos casos esto suma doce cargas positivas si no existen sustituciones isomórficas en la capa octaédrica.
- 3) Seguidamente se colocan los cationes ubicados en la capa tetraédrica y la proporción de éstos en la fórmula estructural. Por definición los átomos que componen principalmente la capa tetraédrica en las esmectitas de tipo dioctaédrico y de tipo trioctaédrico son los átomos silicio, los cuales pueden ser sustituidos por átomos de aluminio. Si no hay sustituciones isomórficas la proporción de átomos en esta capa sería de ocho cationes Si^{4+} por fórmula estructural para sumar en total treinta y dos cargas positivas.
- 4) Finalmente se colocan veinte átomos de oxígeno y cuatro grupos OH que en total suman cuarenta y cuatro cargas negativas. De ellos dieciséis átomos de oxígeno compensan las treinta y dos cargas positivas generadas por los cationes Si^{4+} de la capa tetraédrica. Los cuatro átomos de oxígeno restantes junto con los grupos OH compensan las doce cargas positivas generadas por los cationes de la capa octaédrica.

De este modo, la relación de cationes de la capa tetraédrica (cct) con respecto a los cationes de la capa octaédrica (cco) queda definida como sigue: para las esmectitas de tipo dioctaédrico (MMt y Beid) $\text{cct}/\text{cco} = 2$, mientras que para las esmectitas trioctaédricas (Hect y Sap) esta relación es $\text{cct}/\text{cco} = 2/3$. La fórmula estructural de las esmectitas y por tanto la relación de cct/cco , pueden determinarse a partir del análisis de la composición química de un material, tal y como se describe en el *anexo I* de esta Memoria. En este punto, es importante resaltar que toda la descripción estructural que hemos hecho, implica que el material que estamos estudiando debe cumplir obligatoriamente con la

relación cct/cco, de lo contrario no puede ser considerado como una esmectita pura. Además el cálculo de la relación cct/cco es una forma de comprobar que los cálculos de la fórmula estructural a partir de la composición química se han hecho correctamente.

1. 6. 2. *Propiedades Físico-Químicas de las Esmectitas*

Las propiedades físico-químicas de las esmectitas derivan de todas las propiedades estructurales descritas y se comentan a continuación:

- a) **Capacidad de intercambio catiónico (CEC, catión exchange capacity):** esta propiedad consiste en la posibilidad de sustituir los cationes interlaminares que neutralizan la carga de las láminas, sin que se afecte la estructura del mineral. En la naturaleza estos cationes interlaminares son principalmente Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^{+} en proporciones variables. La CEC se expresa por convención en miliequivalentes por 100 g de mineral (meq/100 g de mineral). Habitualmente, para facilitar los estudios con las esmectitas, éstas se someten a un proceso de **homoionización**, el cual consiste en realizar un intercambio catiónico con el fin de que en el espacio interlaminar se sitúe un determinado catión.
- b) **Capacidad de hinchamiento:** los cationes interlaminares tienen la tendencia a solvatare lo que genera la expansión o hinchamiento de la esmectita, por separación de las láminas. Esta propiedad permite variar el espacio interlaminar de modo que es posible alojar en su interior diferentes moléculas.
- c) **Materiales exfoliables:** tienen la capacidad de romperse o separarse fácilmente generando superficies planas lo que se debe a la estructura laminar de estos minerales.
- d) **Elevada área superficial:** los minerales de la arcilla son materiales con tamaño de poro $\phi < 2 \mu\text{m}$, lo que hace que posean un área superficial considerable.

Una propiedad de particular interés para nuestra investigación es la acidez de estos materiales, la cual se deriva de su propia estructura y puede ser

modificada mediante diferentes tratamientos. Las esmectitas poseen tanto **acidez de tipo Brönsted** como **acidez de tipo Lewis**.⁶⁷

La acidez de tipo Brönsted puede proceder de los grupos SiOH presentes en los defectos estructurales generados por la ruptura de uniones Si-O-Si de la capa tetraédrica (*Figura 1. 18*). Asimismo, pueden provenir de la hidrólisis de complejos de tipo $[M(H_2O)]^{6^{3+}}$ presentes en el espacio interlaminar, como por ejemplo el complejo $[Al(H_2O)]^{6^{3+}}$ (*Esquema 1. 5*).

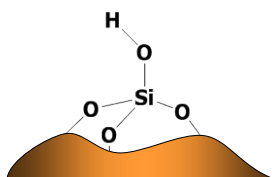
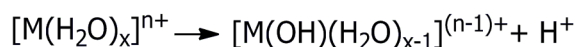


Figura 1. 18. Sitios ácidos de tipo Brönsted en las esmectitas.



Esquema 1. 5. Hidrólisis de las moléculas de agua en el espacio interlaminar.

Debido a estas características ácidas estos materiales se han usado como catalizadores en multitud de procesos.⁴⁶ Cuando el proceso es catalizado por ácidos de tipo Brönsted es importante considerar la distancia en el espacio interlaminar, ya que si los protones proceden de la disociación del agua en dicho espacio interlaminar el tamaño de éste debe permitir acomodar los reactivos y los productos implicados en el proceso.

Por otro lado, la acidez de Lewis se debe principalmente a átomos coordinativamente insaturados (generalmente cationes Al^{3+}) que suelen estar ubicados en los bordes de las láminas (*Figura 1. 19*). Estos átomos coordinativamente insaturados se pueden originar por la ruptura de enlaces Si-O-Al de estas láminas o por procesos de deshidroxilación que involucran grupos AlOH presentes en la estructura.⁶⁸



Figura 1. 19. Sitios ácidos de tipo Lewis en las esmectitas.

En la bibliografía existen numerosos ejemplos de materiales de tipo esmectita cuya acidez de Lewis se modifica tratando el material con ácidos de Lewis. Así la clayzic es una MMT tratada con $ZnCl_2$ o la clayfen es una MMT tratada con $Fe(NO_3)_3$ y ambas son comerciales.

Por tanto, tal y como se ha indicado anteriormente la acidez se puede modificar. En este sentido cabe destacar dos tipos de procesos: el tratamiento térmico y el tratamiento ácido. El primero, porque el proceso de deshidratación a altas temperaturas produce la pérdida del agua en el espacio interlaminar. Incluso dependiendo de la temperatura de tratamiento puede darse un proceso de deshidroxilación similar al que ocurre en la sílice. Consecuentemente se reduce notablemente la acidez de Brønsted del material original.

El tratamiento ácido, dependiendo de las condiciones, puede llegar a destruir la estructura laminar de las arcillas con la consecuente liberación de los cationes que formaban las mismas. En el siguiente capítulo hablaremos en detalle de las arcillas comerciales K10 y K30 que están basadas en una esmectita de tipo MMT sometida a tratamiento con un ácido de Brønsted (H_2SO_4). Veremos que las consecuencias de este tratamiento sobre la estructura y la acidez inherente de las arcillas son muy significativas.

La determinación de las características ácidas de una matriz sólida se hace usando una molécula sonda que ha de tener características ácido-base entre las que se pueden citar la piridina, el amoníaco, el acetonitrilo, entre otras. Se sigue la reacción de adsorción de la molécula prueba en el sólido por *Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy)*. Como en esta Memoria se utilizó piridina, se presentan a continuación los procesos ácido-base que puede dar esta molécula en su interacción con un sólido.

- i. Mediante una interacción de tipo Brønsted con la piridina (representada simbólicamente como Bpy) en la que el par de electrones libres del átomo de nitrógeno interactúa con los grupos OH formando un enlace de hidrógeno que dependiendo de la acidez del sitio ácido de tipo Brønsted puede generar el ácido conjugado de la piridina por transferencia total del átomo de hidrógeno.
- ii. A través de una interacción de tipo Lewis con la piridina que consiste en la coordinación directa del par libre del átomo de nitrógeno al sitio

ácido Lewis localizado en la superficie del sólido (se representa simbólicamente como Lpy).

En el caso que nos concierne, cuando la piridina interacciona con el sólido, se puede coordinar directamente a través del par libre del átomo de nitrógeno a un centro ácido Lewis formando un enlace dativo. En nuestro caso los centros ácidos de tipo Lewis serán los cationes Al^{3+} presentes en la superficie de la arcilla (Lpy). Por otro lado puede que la interacción se produzca por enlace de hidrógeno entre el par libre del átomo de nitrógeno y un grupo OH presente en la estructura del mineral (por ejemplo un grupo SiOH), si la acidez de Brönsted de los grupos OH superficiales es suficientemente alta, ocurre una transferencia total del protón del sitio ácido Brönsted a la piridina, resultando en la protonación de la base y consecuente formación de su ácido conjugado (Bpy) (Figura 1. 20).

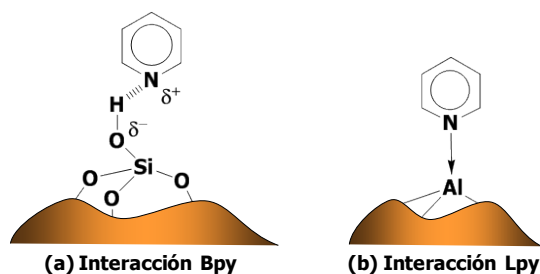


Figura 1. 20. Modelo de interacción entre la piridina y los sitios ácidos presentes en los sólidos: (a) interacción con sitios ácidos tipo Brönsted (Bpy) y (b) interacción sitios ácidos tipo Lewis (Lpy).

Como ya mencionamos, la perturbación electrónica sufrida por la piridina tras estas interacciones puede seguirse mediante *FT-IR*. En la bibliografía las bandas utilizadas para evaluar la acidez de los materiales usando esta molécula prueba aparecen en el espectro de *IR* en el rango de frecuencias de 1700 a 1400 cm^{-1} . Cuando existe interacción de esta molécula con el sólido sus enlaces se debilitan y por ello las vibraciones se ven afectadas. Se encuentra claramente establecido que las bandas a 1640 cm^{-1} y 1540 cm^{-1} corresponden a la interacción Bpy donde la banda a 1540 cm^{-1} es debida al enlace N-H producto de la formación del ácido conjugado de la piridina [$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$]. Cuando aparecen bandas en torno a 1450 cm^{-1} y 1610 cm^{-1} hay una interacción de tipo Lpy.⁶⁹

Todas las características explicadas en este apartado hacen de las arcillas y las esmectitas una serie muy interesante de materiales para ser utilizados en catálisis heterogénea como soportes activadores y catalizadores. En el siguiente apartado describiremos brevemente las técnicas estructurales y de análisis que se han utilizado en el trabajo experimental descrito en esta Memoria. Asimismo, se comentará de manera general la información que se puede extraer de estas técnicas, la cual permitirá caracterizar los materiales de partida y los productos obtenidos en la modificación de los mismos.

1. 7. Objetivos y Justificación del Trabajo de Tesis Doctoral.

Nuestro grupo de investigación lleva varias décadas desarrollando su labor investigadora en el campo de la síntesis de complejos ciclopentadienilo de metales de transición y su aplicación para reacciones de catálisis homogénea. Con dichos antecedentes, esta Memoria se construye sobre el interés de extender el amplio conocimiento que tiene nuestro equipo de investigación sobre estudios catalíticos de polimerización de etileno en fase homogénea, al maravilloso y complejo mundo de la catálisis heterogénea. En esta Memoria se recoge el primer trabajo de investigación realizado en nuestro grupo de investigación con este enfoque. De acuerdo a ello, los objetivos generales planteados en este trabajo son:

- [1] Estudio del comportamiento catalítico de las arcillas comerciales K10 y K30 cuando actúan simultáneamente como cocatalizadores y soportes (soportes activadores) para la polimerización de etileno.
- [2] Estudio del comportamiento catalítico de las arcillas naturales (MMt, Beid y Hect) como soportes activadores para la polimerización de etileno.
- [3] Caracterización estructural de las arcillas comerciales y naturales, así como de los soportes activadores obtenidos a partir de ellas.
- [4] Establecimiento de correlaciones entre el comportamiento catalítico y la caracterización estructural para obtener conocimiento acerca del modo de generación y estabilización de la especie activa.

- [5] Estudio de las arcillas comerciales y naturales como catalizadores en reacciones de polimerización óxido de ciclohexeno (CHO, cyclohexene oxide), como modelo de reacciones de polimerización mediante apertura de anillo (**ROP**, ring opening polymerization).

Los objetivos por tanto se resumen en el estudio de sólidos inorgánicos de tipo esmectita para su uso como cocatalizadores sólidos en la polimerización de olefinas o como catalizadores en la ROP.

Un concepto fundamental en el trabajo desarrollado en esta Memoria es el de **soporte activador**.^{70,71} Tal y como hemos explicado anteriormente la catálisis heterogénea es la preferida nivel industrial. Además, en el caso de la polimerización de olefinas el uso del MAO tiene una serie de inconvenientes que dificultan considerablemente su manejo. La investigación presentada en esta Memoria parte de la hipótesis de que es posible el uso de matrices inorgánicas que por su naturaleza de sólidos ejerzan en primer lugar el papel de soporte y en segundo lugar, gracias a sus características estructurales y químicas ya sean inherentes a su naturaleza o inducidas por distintos tratamientos, sean capaces de generar la especie activa lo cual las habilitaría como cocatalizadores, evitando de esta manera el uso de compuestos tan problemáticos como el MAO.

Por lo tanto, un soporte activador se define como un sólido inorgánico, que bien por su propia naturaleza, o por una modificación química realizada en el mismo, ejerce simultáneamente las funciones de soporte y de cocatalizador. De este modo los soportes activadores suponen una estrategia para subsanar los problemas de la catálisis homogénea aprovechando las ventajas de la catálisis heterogénea.

Es fundamental conocer que se han elegido materiales de tipo esmectita gracias a las propiedades que presentan y en concreto por dos razones esenciales:

1. La primera es una razón inherente a sus características químicas y es que estos materiales presentan acidez de Brønsted y/o de Lewis por lo que pueden generar la especie activa responsable del proceso de polimerización.

2. La segunda es una razón estructural y es que su estructura laminar, capaz de alojar cationes en su espacio interlaminar, tendría la capacidad de estabilizar la especie activa de la polimerización que en los dos procesos escogidos (ROP y polimerización de etileno) es catiónica. El sólido por tanto, una vez formada la especie activa, ejercería la función de anión no coordinante. La capacidad de hinchamiento de ese espacio interlaminar permitiría el crecimiento de la cadena polimérica.

A continuación describiremos brevemente los argumentos que fundamentan estos objetivos.

[1] *Estudio de las arcillas comerciales K10 y K30 como soportes activadores para la polimerización de etileno.*

Para la consecución de este objetivo se eligieron como materiales de partida las arcillas comerciales K10 y K30, distribuidas por la casa comercial Aldrich. Estas arcillas son esmectitas de tipo MMt y aunque en esta Memoria nos vamos a referir a estas arcillas como arcillas comerciales es importante señalar que son de origen natural y por tanto no han sido sintetizadas en el laboratorio. No obstante, las suministra la casa comercial Aldrich y de ahí que las denominemos arcillas comerciales. Está especificado en sus características que han sido sometidas a un tratamiento ácido para aumentar el área superficial de las mismas. Tal y como se explicará más adelante la modificación química aplicada a la K10 y la K30 para obtener los soportes activadores consistió en el tratamiento de los sólidos con derivados alquilo de aluminio (AlR_3), como trimetilaluminio (TMA) o trietilaluminio (TEA).

Una vez obtenidos los soportes activadores se han utilizado en la polimerización de etileno con complejos ciclopentadienilo de elementos del grupo cuatro y se ha caracterizado detalladamente. El fin último sería conocer si el proceso de generación de la especie activa en la catálisis transcurre por un mecanismo de acidez de tipo Brønsted o de acidez de tipo Lewis.

[2] *Estudio de las arcillas naturales como soportes activadores para la polimerización de etileno.*

La familia de las esmectitas no solo comprende a las MMt sino que también está formada por Beid, Sap y Hect (*Figura 1. 16*). Estos minerales

poseen diferente composición química en las capas octaédricas de las láminas: la MMT y la Beid tienen aluminio como componente principal de la capa octaédrica y la Hect tiene magnesio como constituyente principal de la capa octaédrica. Asimismo, las esmectitas dioctaédricas MMT y la Beid difieren en la posición de las sustituciones isomórficas en las capas de las láminas que componen su estructura. En la MMT estas sustituciones ocurren en la capa octaédrica, donde los átomos de aluminio son sustituidos por átomos de magnesio. En la Beid las sustituciones isomórficas se dan en la capa tetraédrica por sustitución de los átomos de silicio por átomos de aluminio. Finalmente, en la Hect también ocurren sustituciones isomórficas en la capa octaédrica, pero en este caso los átomos de magnesio son sustituidos por átomos de litio. Como ya hemos comentado, estas sustituciones isomórficas generan una carga laminar que puede situarse en la capa tetraédrica y octaédrica y que determina la capacidad de intercambio catiónico. Gracias a la posibilidad de sustituir los cationes del espacio interlaminar por otros podremos modificar la acidez inherente del material de partida. Además el tratamiento con los compuestos de aluminio (TMA o TEA) servirá para modificar la acidez intrínseca de las esmectitas, como veremos en detalle más adelante. Por lo tanto en este objetivo se estudiará la capacidad de diferentes esmectitas de actuar como soportes activadores en la polimerización de etileno usando complejos ciclopentadienilo como precatalizadores. El estudio se completará relacionando la estructura del soporte activador y su acidez inherente con la actividad catalítica en estas reacciones. Al elegir distintos componentes de una misma familia podremos establecer interesantes conclusiones acerca de si la composición estructural de la esmectita determina su comportamiento o bien si es el tratamiento químico el que determina su actuación.

[3] *Estudio de las arcillas comerciales y naturales como catalizadores en reacciones de polimerización óxido de ciclohexeno como modelo de reacciones de polimerización mediante apertura de anillo.*

Finalmente el tercer gran objetivo es estudiar estos materiales como posibles catalizadores en la reacción de polimerización por apertura de anillo (ROP, ring opening polymerization) del óxido de ciclohexeno (CHO, cyclohexene oxide).

En la actualidad la síntesis de polímeros biodegradables se hace cada vez más importante debido a la creciente preocupación por la contaminación del medio ambiente. De estos polímeros se espera que además de ser biocompatibles tengan propiedades que permitan sustituir a los materiales que no son biodegradables. En este sentido los polímeros obtenidos a partir de esteres cíclicos son ampliamente utilizados, por ello se pretende estudiar el proceso de polimerización del CHO que transcurre por un mecanismo de apertura de anillo que requiere en primer lugar la coordinación del monómero a una especie con características ácidas. Dada la acidez de las esmectitas, los estudios realizados en esta Memoria se extendieron a la aplicación de estos sólidos como catalizadores en este tipo de reacciones.

1. 8. Distribución de la Memoria.

La Memoria consta de siete capítulos. Todos responden a la misma estructura y cada uno de ellos contiene una introducción que permite situar el tema a discutir, seguido de los resultados experimentales obtenidos, su discusión y las conclusiones derivadas de los mismos. Finalmente se recogen las referencias bibliográficas citadas a lo largo capítulo.

El *Capítulo 1* es una introducción general en la que se describen los conceptos básicos necesarios para entender la discusión de resultados presentada en los capítulos posteriores. Además se describen los objetivos generales perseguidos en el desarrollo de esta Memoria. En el *Capítulo 2* se presenta el estudio de las arcillas comerciales K10 y K30 como soportes activadores en la polimerización de etileno con diferentes complejos ciclopentadienilo de elementos del grupo 4. El capítulo presenta el estudio estructural de los sólidos de partida y de los soportes activadores. Las conclusiones acerca de los mismos y de la forma de generar la especie activa plantearon el desarrollo del trabajo que se presenta en el *Capítulo 3*, el cual comienza con la caracterización estructural de las arcillas naturales y de los soportes activadores obtenidos a partir de éstas. Los datos de polimerización y su correlación con la caracterización estructural permiten obtener importantes conclusiones acerca del proceso de generación de la especie activa. En el *Capítulo 4*, se detalla el estudio de los diferentes sólidos preparados como catalizadores para la ROP del CHO. Asimismo se establece una relación entre el comportamiento catalítico y la caracterización estructural. En el *Capítulo 5* se recogen las aportaciones más significativas extraídas de los resultados presentados en los capítulos anteriores. El *Capítulo 6 (Chapter 6)* es un

resumen en inglés de los aspectos más importantes del trabajo tal y como exige la normativa para optar al Doctorado Europeo. El *Capítulo 7* presenta la parte experimental del trabajo realizado y se ha dividido en tres partes. En la *Parte I* se describen brevemente los aspectos teóricos más relevantes de las técnicas de caracterización y análisis utilizadas durante el desarrollo de la Tesis Doctoral, haciendo especial énfasis en la información más significativa que aportan a nuestra investigación. En la *Parte II* se describe el proceso de separación de las arcillas del suelo y en la *Parte III* se describen las condiciones generales del trabajo experimental, los procesos de purificación y modificación de los sólidos inorgánicos empleados, los equipos utilizados en la caracterización y la manera de realizar los ensayos de polimerización realizados. La Memoria termina con un apartado de *Anexos* en el que se explican algunos de los cálculos realizados en este trabajo y se recoge una selección de espectros.

Hasta el momento, el trabajo de investigación realizado ha sido parcialmente publicado y ha dado lugar a las siguientes aportaciones científicas:

- *“Complejos Tipo Zirconoceno Soportados en Montmorillonitas”*. Claudimar Camejo, Vanessa Tabernero y Tomás Cuenca. *XXXII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química*. Oviedo (España, 2009). Póster.
- *“Silicoaluminates as “Support Activator” Systems in Olefin Polymerization Processes”*. Vanessa Tabernero; Claudimar Camejo; Pilar Terreros; María Dolores Alba and Tomás Cuenca. *Materials*, 2010, 3(2), 1015-1030.
- *“Silicoaluminates as catalyst in ring-opening polymerization of 1,2-cyclohexene oxide”*. Claudimar Camejo, Vanessa Tabernero, Pilar Terreros, María Dolores Alba y Tomás Cuenca. *International School on Polymer Synthesis and Characterization. ISOPSC 2010*. Fisciano, Salerno (Italia, 2010). Comunicación oral y póster.
- *“Sistemas catalíticos basados en minerales arcillosos para la polimerización de etileno”*. Claudimar Camejo, Vanessa Tabernero, María Dolores Alba y Tomás Cuenca. *III Jornadas de Jóvenes Investigadores*. Alcalá de Henares, Madrid (España, 2010). (ISBN 978-84-8138-925-8).

- *“Una cuestión de acidez. Soportes activadores en polimerización de olefinas”*. Claudimar Camejo; Tomás Cuenca Vanessa Tabernero. XXX Reunión Grupo Especializado Química Organometálica (GEQO). Castellón (España, 2012). Póster.

1. 9. Bibliografía.

- (1) Tilley, T. D. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 182-183, 17-24.
- (2) Groppo, E.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Spoto, G.; Zecchina, A. *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 115-183.
- (3) Plastics Europe; El Portal de los Plásticos. Centro de Aprendizaje, Publicaciones: Plásticos, Situación 2011. <http://www.plasticseurope.es> (Revisado el 28.10.2012).
- (4) Falbe, J.; Bahrmann, H. *J. Chem. Educ.*, **1984**, 61, 961-967.
- (5) Heurtefeu, B.; Bouilhac, C.; Cloutet, E.; Taton, D.; Deffieux, A.; Cramail, H. *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, 36, 89-126.
- (6) Silveira, F.; Martins Alves, M. d. C.; Stedile, F. C.; Pergher, S. B.; Rigacci, A.; Zimnoch dos Santos, J. H. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2009**, 298, 40-50.
- (7) Turunen, J. P. J.; Pakkanen, T. T. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, 263, 1-8.
- (8) Bligaard, T.; Norskov, J. K. Chapter 4. Heterogeneous catalysis. En *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*; Elsevier: 2008, pp 255-321.
- (9) Bligaard, T.; Norskov, J. K.; Lundqvist, B. I.; Hasselbrink, E. Chapter 8. Understanding Heterogeneous Catalysis from the Fundamentals. En *Handbook of Surface Science*; North-Holland: 2008; Vol. 3, pp 269-340.
- (10) Hughes, R. *Deactivation of Catalysts*; Academic Press, 1984.
- (11) Moulijn, J. A.; van Diepen, A. E.; Kapteijn, F. *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 212, 3-16.
- (12) Klobes, P.; Meyer, K.; Munro, R. G. *Porosity and specific surface area measurements for solid materials*; U.S. Dept. of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology, 2006.
- (13) Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. H.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K. *Pure Appl. Chem.*, **1994**, 66, 1739-1758.
- (14) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603-619.
- (15) Bowker, M. *The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis*; Oxford University Press, 1998.
- (16) Alley, W. M.; Hamdemir, I. K.; Johnson, K. A.; Finke, R. G. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2010**, 315 1-27.
- (17) Soares, J. B. P.; Kim, J. D.; Rempel, G. L. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 36, 1144-1150.
- (18) Delferro, M.; Marks, T. J. *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 2450-2485.

- (19) Porterfield, W. *Inorganic Chemistry, a Unified Approach*; Addison Wesley Publishing Co., 1984.
- (20) Helfferich, F. G. Chapter 8. Homogeneous catalysis. En *Comprehensive Chemical Kinetics*; Elsevier: 2004; Vol. 40, pp 209-272.
- (21) Cuenca, T.; Royo, P. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 193-195 447-498.
- (22) Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K. *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 283-316.
- (23) Lee, J. *Concise Inorganic Chemistry*; 5th ed.; Blackwell Science, 1996.
- (24) Alt, H. G.; Köppl, A. *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1205-1221.
- (25) Andresen, A.; Cordes, H. G.; Herwig, H.; Kaminsky, W.; Merk, A.; Mottweiler, R.; Pein, J.; Sinn, H.; Vollmer, H. J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1976**, 15, 630-632.
- (26) Silva, L.; Metzger, J. O. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 977-981.
- (27) Cramail, H.; Radhakrishnan, K.; Deffieux, A. C. R. *Chimie*, **2002**, 5, 49-52.
- (28) Peng, K.; Xiao, S. J. *Mol. Catal.*, **1994**, 90, 201-211.
- (29) Tornqvist, E. G. M.; Welborn, H. C., Patente EP 208561A2, 6, **1987**.
- (30) Chen, E. Y.-X.; Marks, T. J. *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1391-1434.
- (31) Kaminsky, W. *Catal. Today*, **2000**, 62, 23-34.
- (32) Kristen, M. *Top. Catal.*, **1999**, 7, 89-95.
- (33) Slotfeldt-Ellingsen, D.; Dahl, I. M.; Ellested, O. H. J. *Mol. Catal.*, **1980**, 9, 423-434.
- (34) Ribeiro, M. R.; Deffieux, A.; Portela, M. F. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 36, 1224-1237.
- (35) Shen, J.; Cortright, R. D.; Chen, Y.; Dumesic, J. A. *J. Phys. Chem. A*, **1994**, 98, 8067-8073.
- (36) Auroux, A.; Gervasini, A. *J. Phys. Chem. A*, **1990**, 94, 6371.
- (37) Morterra, C.; Magnacca, G. *Catal. Today*, **1996**, 27, 497-532.
- (38) Jezequel, M.; Dufaud, V.; Ruíz-García, M. J.; Carrillo-Hermosilla, F.; Neugebauer, U.; Niccolai, G. P.; Lefebvre, F.; Bayard, F.; Corker, J.; Fiddy, S.; Evans, J.; Broyer, J. P.; Malinge, J.; Basset, J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 3520-3540.
- (39) Cejka, J. *Appl. Catal., A.*, **2003**, 254, 327-338.
- (40) Nimmo, J. R. *Porosity and Pore Size Distribution*; Elsevier, 2004; Vol. 3, pp 295-303. .
- (41) Fink, G.; Steinmetz, B.; Zechlin, J.; Przybyla, C.; Tesche, B. *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1377-1390.
- (42) Copéret, C.; Chabanas, M.; Saint-Roman, R. P.; Basset, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 156-181.

- (43) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10834-10843.
- (44) Weitkamp, J.; Hunger, M. Chapter 22. Acid and base catalysis on zeolites. En *Stud. Surf. Sci. Catal.*; Elsevier: 2007; Vol. 168, pp 787-835.
- (45) Soler-illia, G. J. D.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J. *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 4093-4138.
- (46) Adams, J. M.; McCabe, R. W. Chapter 10.2. Clay Minerals as catalyst. En *Developments in Clay Science*; Elsevier: 2006; Vol. 1, pp 501-540.
- (47) Choplin, A.; Quignard, F. *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *178-180*, 1679-1702.
- (48) Cejka, J.; Vinu, A. Catalysis by Mesoporous Molecular Sieves. En *Ordered Porous Solids*; Elsevier: 2009, pp 669-692.
- (49) Yang, S. T.; Kim, J. T.; Kim, J.; Ahn, W. S. *Fuel*, **2012**, *97* 435-442.
- (50) Van Miltenburg, A.; Pawlesa, J.; Bouzga, A. M.; Zilková, N.; Cejka, J.; Stöcker, M. *Top. Catal.*, **2009**, *52*, 1190-1202.
- (51) Camblor, M. A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Corell, C.; Corma, A., Patente WO 9719021, 21, **1995**.
- (52) Camblor, M. A.; Corell, C.; Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Nicolopoulos, S.; González-Calbet, J. M.; Vallet-Regi, M. *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 2415-2417.
- (53) Camblor, M. A.; Corma, A.; Díaz-Cabañas, M. J.; Baerlocher, C. J. *Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 44-51.
- (54) Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G.; Chmelka, B.; Stucky, G. *Science.*, **1998**, *279*, 548-552.
- (55) Yang, C. M.; Zibrowius, B.; Schuth, F. *Chem. Commun.*, **2003**, 1772-1773.
- (56) Swaddle, T.; Salerno, J.; Tregloan, P. *Chem. Soc. Rev.*, **1994**, *23*, 319.
- (57) Day, M.; Selbin, J. *Theoretical Inorganic Chemistry*; Van Nostrand-Reinhold, 1969.
- (58) Douglas, B.; McDaniel, D.; Alexander, J. *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*; John Willey and Sons, 1983.
- (59) Huheey, J. E. *Química Inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad*; 2ª ed.; Editorial Harla, 1981.
- (60) Liebau, F. *Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding and Classification*; Springer-Verlag, 1985.
- (61) Grim, R. E. *Clay mineralogy*; McGraw-Hill, 1953.
- (62) Fukushima, K.; Tabuani, D.; Camino, G. *Mater. Sci. Eng., C*, **2012**, *32*, 1790-1795.
- (63) Shokrieh, M. M.; Kefayati, A. R.; Chitsazzadeh, M. *Mater. Des.*, **2012**, *40*, 443-452.

-
- (64) Guggenheim, S.; Martin, R. T. *Clays Clay Miner.*, **1995**, *43*, 255-256.
- (65) Murray, H. H. Chapter 1. Introduction. En *Developments in Clay Science*; Elsevier: 2006; Vol. 2, pp 1-6.
- (66) Guggenheim, S.; Adams, J. M.; Bain, D. C.; Bergaya, F.; Brigatti, M. F.; Drits, V. A.; Formoso, M. L. L.; Galán, E.; Kogure, T.; Stanjek, H. *Clays Clay Miner.*, **2006**, *54*, 761-772.
- (67) Busca, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1999**, *1*, 723-736.
- (68) Bhattacharyya, K. G.; Sen Gupta, S. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2008**, *140*, 114-131.
- (69) Taillandier, M.; Taillandier, E. *Spectrochim. Acta*, **1969**, *25*, 1807-1814.
- (70) Nakano, H.; Takahashi, T.; Uchino, H.; Tayano, T.; Sugano, T. Polymerization Behavior with Metallocene Catalyst Supported by Clay Mineral Activator En *Progress in Olefin Polymerization Catalysts and Polyolefin Materials. Studies in Surface Science and Catalyst*. Shiono, T., Nomura, K., Terano, M., Eds.; Elsevier 2006; Vol. 161, pp 19-24.
- (71) Nakayama, Y.; Saito, J.; Bando, H.; Fujita, T. *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 7546-7556.

Capítulo 2

**Las Arcillas K10 y K30 como
Soportes Activadores**

CAPÍTULO 2. LAS ARCILLAS K10 Y K30 COMO SOPORTES ACTIVADORES

Contenido

- 2.1. *Introducción.*
- 2.2. *Objetivos.*
- 2.3. *Caracterización de los Materiales de Partida K10 y K30.*
- 2.4. *Obtención de los Soportes Activadores. Caracterización Estructural de las Arcillas K10 y K30 Modificadas con TMA y TEA.*
- 2.5. *Pruebas de Polimerización de Etileno Utilizando la K10 y la K30 como Soportes Activadores.*
- 2.6. *Estudio de la Acidez de los Soportes Activadores.*
- 2.7. *Caracterización de los Polímeros Obtenidos Utilizando las Arcillas Comerciales como Soportes Activadores.*
- 2.8. *Conclusiones.*
- 2.9. *Bibliografía.*

2.1. *Introducción.*

Las arcillas y muy particularmente los filosilicatos que las componen se consideran materiales de elevado interés en la catálisis heterogénea debido a las interesantes propiedades que poseen. Como se puso de manifiesto en el capítulo anterior, las esmectitas son filosilicatos 2:1 cuyas propiedades más relevantes son la capacidad de intercambio catiónico, el hinchamiento, la acidez y la elevada área superficial. Es notable la asombrosa propiedad de estos minerales de ser capaces de expandir y contraer sus estructuras mientras mantienen su integridad cristalográfica,¹ de modo que el tamaño de su espacio interlamilar se puede modificar. Este efecto puede proporcionar una aplicabilidad muy importante en los procesos de polimerización de olefinas, puesto que puede facilitar el crecimiento del polímero en el interior de los mismos.² En particular dirigiremos nuestra atención al mineral **MMt**, que es un filosilicato 2:1, dentro de la familia de las esmectitas (*Figura 2. 1*).

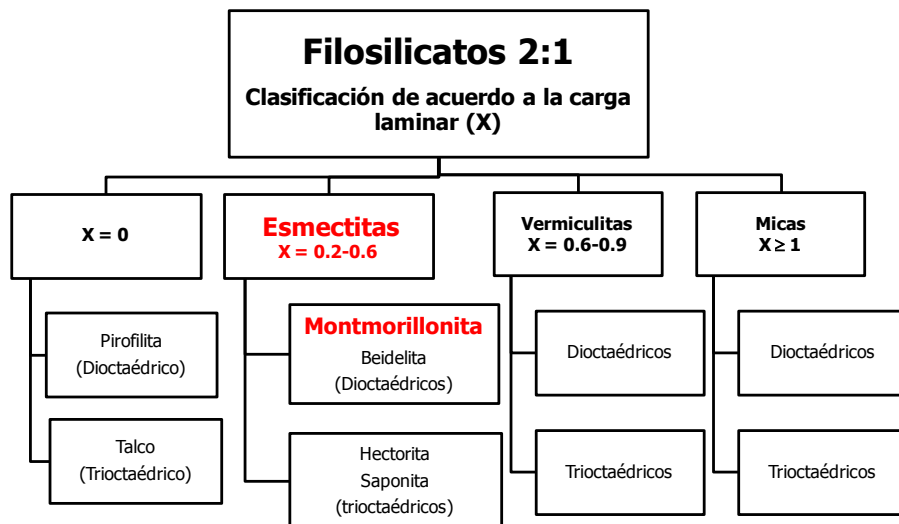


Figura 2. 1. Clasificación de los filosilicatos 2:1.

Los valores de área superficial de las esmectitas³ se encuentran en el intervalo entre 40 y 160 m²/g. Para que puedan ser efectivas en su uso como soportes deben poseer áreas superficiales con valores similares a lo que tienen materiales como la alúmina y la sílice cuyos valores de área superficial están entre 200 y 1000 m²/g. Por ello se han diseñado varios tratamientos de modificación para incrementar el área superficial de las esmectitas, como el **tratamiento ácido** también llamado activación ácida. Éste consiste en la reacción del mineral de la arcilla con ácidos inorgánicos como H₂SO₄, H₃PO₄ o HCl. Las condiciones del tratamiento como la concentración del ácido, temperatura y tiempo de reacción determinan las características del material final obtenido y dependen de la naturaleza del material de partida, su composición, nivel de hidratación y tipo de cationes intercambiables en el mismo.⁴ El tratamiento ácido produce cambios significativos en la estructura del material:

- 1) En primer lugar, los cationes interlaminares se intercambian por los protones del ácido.
- 2) Además los protones pueden atacar los bordes de las láminas produciendo su disgregación o ruptura generando agregados desorientados (materiales amorfos).

El primer hecho ocurre siempre, el segundo se produce cuando el tratamiento ácido es muy intenso y prolongado. En casos extremos puede

llegar a causar la destrucción total de la estructura laminar ya que los átomos centrales de la capa octaédrica y de la capa tetraédrica se eliminan y liberan a la mezcla de reacción, por lo que se forma una fase poco cristalina y altamente porosa.⁵ De este modo se incrementa considerablemente el área superficial del material y se obtienen sólidos porosos poco cristalinos con una elevada cantidad de centros ácidos que pueden contener o no aluminio.^{6,7}

Tal y como se ha explicado en el *Capítulo 1*, los sistemas catalíticos utilizados en la polimerización de olefinas se basan en la reacción entre un complejo denominado precatalizador y una especie con acidez de Lewis o de Brønsted que actúa como cocatalizador. Los precatalizadores más ampliamente utilizados con este fin son complejos de tipo metalloceno de metales del grupo 4, que se transforman en la especie catalíticamente activa en la presencia del cocatalizador.^{8,9} El metilaluminoxano (MAO) constituye el cocatalizador más utilizado a nivel industrial para la activación del precatalizador metalloceno en la polimerización de olefinas.¹⁰ El MAO se obtiene por hidrólisis parcial del trimetaluminio (TMA).^{11,12} Aunque su estructura no se conoce exactamente,^{13,14} se sabe que el MAO puede producir un intercambio de ligandos con el precatalizador y que debido a su acidez de Lewis puede ocasionar la subsecuente abstracción de los ligandos del complejo metalloceno para dar el complejo catiónico que es la especie activa en la reacción de polimerización.^{15,16} Además del MAO, otros cocatalizadores se han desarrollado para controlar la actividad, selectividad, peso molecular y otras características de la polimerización.^{14,15,17-24}

Por analogía al método de síntesis del MAO, podemos pensar en generar cocatalizadores alternativos al mismo mediante el tratamiento de un soporte inorgánico (generalmente sílice) con TMA.²⁵ En este caso se produciría la reacción del compuesto de aluminio con los protones ácidos que tuviera el sólido liberando metano.^{26,27} Por ejemplo, la reacción del TMA con los grupos silanol (SiOH) se basa en el carácter ácido del protón del grupo SiOH y en la liberación de metano.

El objetivo último y más novedoso que nos planteamos cuando nos propusimos realizar el trabajo que se describe en esta Memoria, para llegar a obtener el grado de Doctor, fue obtener sistemas alternativos a los cocatalizadores que vienen empleándose de forma habitual en las reacciones de polimerización de olefinas. Estos cocatalizadores deberían de ser sólidos, con lo cual conseguiríamos que la catálisis fuera en fase heterogénea y además

tendrían que ser capaces de generar la especie activa por lo que finalmente se obtendría un sistema que ejercería la función dual de cocatalizador y soporte. Como ventaja adicional se utilizarían materiales de origen natural, como son las MMT, cuya omnipresencia e inocuidad resultan ideales para sus futuras aplicaciones tanto a nivel académico como industrial. Las MMT se modificarán convenientemente para ser usadas como **soportes activadores**. Por tanto, conseguiremos desarrollar un soporte activador constituido por un sólido inorgánico que modificado químicamente cumplirá de manera simultánea las funciones de soporte por su condición de sólido y las condiciones de cocatalizador al ser combinado con el precatalizador para generar la especie activa en la reacción de polimerización.

La modificación química realizada para obtener los soportes activadores deberá consistir en tratarlos con un compuesto de tipo AlR_3 . Todas las reacciones tienen el mismo fundamento químico y es la acidez del protón que reaccione en el soporte y que dé lugar a la eliminación de alcano. No obstante no son fáciles de sintetizar ya que hay que tener en cuenta que éstos dependerán del punto en el que se dé la reacción en el material original, de la estequiometría del proceso y de los posibles procesos evolutivos que sufran los productos iniciales, con lo que la variedad de especies generadas al final podrá ser muy variada. De acuerdo con lo encontrado en la bibliografía, cuando la reacción se produce con un centro ácido de tipo Brønsted como un grupo SiOH se forma un enlace Si-O-Al y se elimina alcano. No obstante el proceso podría seguir si hay grupos SiOH vecinales tal y como se recoge en la *figura 2. 2*.

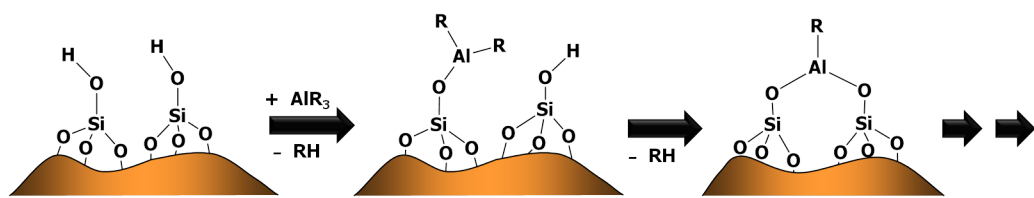


Figura 2. 2. Reacción del compuesto AlR_3 con centros ácidos tipos Brønsted en el sólido.

Otra posibilidad es que las reacciones no se dieran con estequiometría 1:1 sino con estequiometría variable. En este caso dependiendo del número de grupos $SiOH$ involucrados en la reacción la incorporación del TMA a la estructura del material producirá átomos de aluminio en entornos tetracoordinado (Al_{IV}), pentacoordinado (Al_V) o hexacoordinado (Al_{VI}) (*Figura 2. 3*).^{26,28-30}

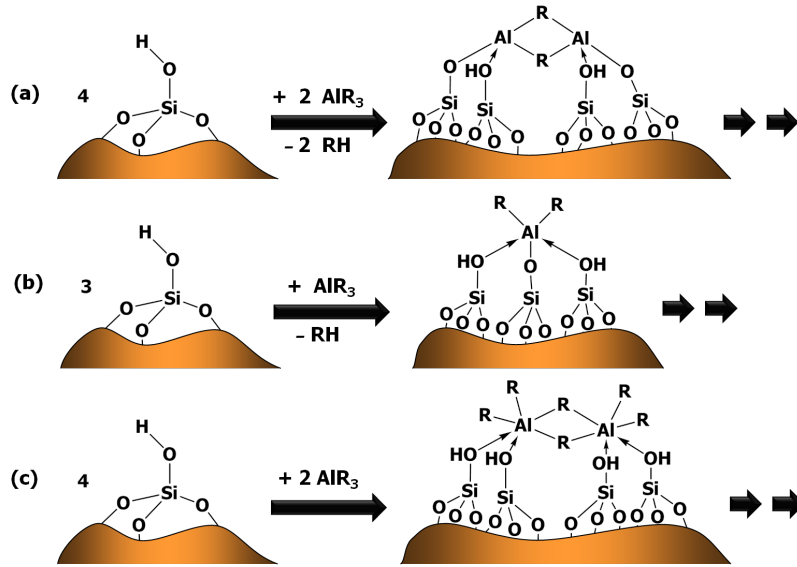


Figura 2. 3. Otras posibles reacciones del compuesto AlR_3 con centros ácidos tipos Brønsted en el sólido en las que se forman especies con átomos de aluminio entorno (a) tetracoordinado (Al_{IV}), (b) pentacoordinado (Al_{V}) y (c) hexacoordinado (Al_{VI}).

También puede ocurrir que la reacción se dé con los protones ácidos del H_2O que se encuentra bien en el espacio interlamilar o bien adsorbida en la superficie de la estructura. De nuevo, la característica común es que este proceso transcurre eliminando alcano. La especie final de aluminio no es clara ya que puede llegar a formar compuestos de tipo aluminoxano en los que los átomos de aluminio tengan diferentes índices de coordinación (Figura 2. 4).



Figura 2. 4. Reacción del compuesto de AlR_3 del agua en la estructura de la MMT.

Lo más importante a considerar en este tratamiento es que la acidez inherente del material ya sea de tipo Brønsted o de tipo Lewis variará tras la reacción con el compuesto de AlR_3 . La acidez de Brønsted variará por la desaparición de los protones ácidos tras la reacción con el compuesto de AlR_3 . La acidez de Lewis variará por la generación de nuevos átomos de aluminio con entornos coordinativamente insaturados.

En este punto hay que señalar que se pueden producir situaciones como las recogidas en la figura 2. 5. Esta situación se denomina efecto sinérgico o cooperativo se describe como acidez de Brønsted exaltada por la interacción

con un centro ácido de Lewis.^{31,32} La consecuencia final de este efecto sinérgico entre dos centros ácidos adyacentes será un aumento en la acidez del material final. Este efecto recogido en la bibliografía también se denomina acidez de Brønsted asistida por acidez de Lewis.

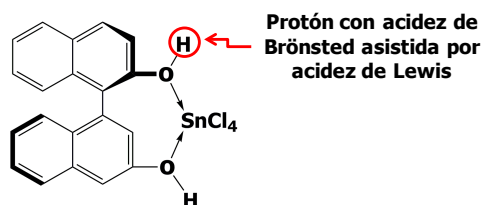


Figura 2. 5. Ejemplo del efecto sinérgico entre la acidez de tipo Brønsted y la acidez de tipo Lewis encontrado en la bibliografía.

Es posible que el efecto cooperativo entre dos centros ácidos se puede ver propiciado tras la reacción del soporte con el compuesto de AlR_3 gracias a la generación de nuevos centros ácidos de Lewis adyacentes a grupos SiOH que no hayan reaccionado (Figura 2. 6).

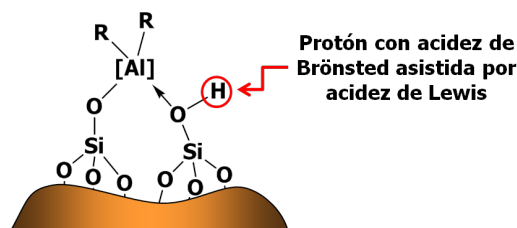


Figura 2. 6. Efecto sinérgico entre la acidez de tipo Brønsted y la acidez de tipo Lewis en el soporte.

Los primeros materiales utilizados en nuestra investigación han sido las MMT comerciales K10 y K30 (de la empresa Sud-Chemie, distribuidos por Aldrich). Tanto la K10 como la K30 son MMT denominadas Tonsil-13 procedentes del estado alemán de la Baviera (el nombre Tonsil proviene de la palabra *tonsilikate* que en alemán significa *silicato de la arcilla*).³³⁻³⁵ Estos materiales que son arcillas de tipo MMT han sido sometidas a un tratamiento industrial con ácido sulfúrico en diferentes concentraciones.^{6,33} En base a la bibliografía actual la K10 es, con gran diferencia, la arcilla comercial más ampliamente utilizada debido a que es un sólido de manipulación sencilla y de fácil acceso.^{6,36,37} En la industria ha sido utilizada como adsorbente, en la obtención de hidrocarburos, en reacciones de síntesis orgánica y en otras reacciones catalíticas.^{34,38,39}

Las características químicas suministradas por la casa comercial para estos materiales se presentan en la *tabla 2. 1*.

Tabla 2. 1. Características químicas de las arcillas K10 y K30.

Material	pH	Área superficial (m ² /g)
K10	2.5 – 3.5	250
K30	2.8 – 3.8	330

Como se mencionó anteriormente el área superficial para la MMt (una esmectita) está en el intervalo de 40 a 160 m²/g, mientras que para la K10 y la K30 estos valores son de 250 y 330 m²/g respectivamente. Este aumento en los valores de área superficial es producto del tratamiento ácido al que estos materiales fueron sometidos comercialmente. Por otro lado el pH ácido que presentan estos sólidos también es evidencia del tratamiento ácido realizado sobre ellos.

2. 2. *Objetivos.*

Teniendo en cuenta los aspectos que hemos descrito, inicialmente nos planteamos los siguientes objetivos concretos.

- [1] Realizar la caracterización de los materiales de partida (K10 y K30) en lo correspondiente a su composición y estructura.
- [2] Modificar las características de estos materiales mediante la reacción de los mismos con los compuestos de AlR₃ (TMA y TEA) para obtener los materiales que se utilizarán como soportes activadores en la polimerización de etileno.
- [3] Caracterizar los materiales obtenidos tras la reacción con los compuestos de AlR₃.
- [4] Estudiar las reacciones de polimerización de etileno con distintos precatalizadores y usando los nuevos materiales como soportes activadores.
- [5] Establecer correlaciones entre los resultados catalíticos y la caracterización estructural para obtener conocimiento acerca de la forma de generación y de estabilización de la especie activa.

2. 3. Caracterización de los Materiales de Partida K10 y K30.

Consideramos oportuno completar la caracterización estructural de los materiales comerciales K10 y K30 ya que la información suministrada por la casa comercial no era suficiente para el conocimiento que nosotros queríamos obtener.

♠ μ XRF:

En primer lugar se determinó la composición química de la K10 y la K30 mediante microfluorescencia de rayos X (μ XRF, μ X-Ray Fluorescence) y se presenta en la *tabla 2. 2*. Debido al método utilizado los resultados se expresan como porcentaje en peso (% p/p) de los óxidos de los elementos constituyentes de los materiales objeto de estudio.

Tabla 2. 2. Composición química de los materiales de la K10 y la K30 obtenida por μ XRF.

% p/p	K10	K30
SiO₂	83.2	80.4
Al₂O₃	13.7	15.4
Fe₂O₃	0.3	0.6
MgO	1.2	1.4
Na₂O	0.8	0.9
CaO	0.1	0.1
K₂O	0.6	1.0
TiO₂	0.1	0.2

Antes de comentar los resultados es conveniente recordar que la composición típica de la MMt es la siguiente:

- La capa tetraédrica de las láminas está compuesta por átomos de silicio que pueden estar reemplazados por átomos de aluminio.

- La capa octaédrica tienen átomos de aluminio como átomo central, los cuales pueden estar sustituidos por átomos de magnesio, hierro o titanio.
- Los cationes que suelen encontrarse de manera natural en los espacios interlaminares son Ca^{2+} , Na^+ y K^{2+} , aunque en algunos casos es posible encontrar cationes como Al^{3+} o Mg^{2+} .

Considerando la descripción anterior, en el análisis de los datos de μXRF , resulta llamativo el elevado contenido de silicio en los materiales lo cual es poco común para las MMT ya que los análisis de este tipo encontrados en la bibliografía sitúan el contenido de SiO_2 para estos minerales entre 60 y 70%.⁴⁰ En cuanto a la capa octaédrica que aporta el aluminio, se observa que el contenido de aluminio ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 13.7\%$ en la K10 y 15.4% en la K30) es relativamente bajo para los valores esperados, ya que este dato se encuentra alrededor de un 20% para minerales similares.⁴⁰ Asimismo, se detecta la presencia de hierro (Fe_2O_3), magnesio (MgO) y titanio (TiO_2); sus valores de porcentaje son bastante bajos y no resultan inusuales ya que estos elementos constituyen parte de las sustituciones isomórficas en la capa octaédrica y por tanto su proporción en el análisis químico debe ser baja. El resto de los óxidos presentes en la muestra han de corresponderse con el contenido de los cationes típicamente presentes en el espacio interlaminar (CaO , K_2O y Na_2O) y es bastante bajo. La interpretación que ha de hacerse de estos datos es que el contenido elevado de SiO_2 es consecuencia del tratamiento ácido al que han sometido las arcillas K10 y K30, que ha provocado la disolución de las láminas y la consecuente formación de una estructura colapsada. Este resultado junto con el pH ácido observado en estas arcillas comerciales y el bajo contenido de cationes interlaminares confirma que el tratamiento ácido sobre las mismas también ha reemplazado los cationes iniciales por protones. Todo ello está en concordancia con estudios análogos descritos en la bibliografía.^{21,41}

Con los resultados del análisis químico obtenido se puede calcular la fórmula estructural de las esmectitas. Retomando la composición química para una esmectita de tipo MMT descrita en el *Capítulo 1*, se tiene que la fórmula estructural teórica para este mineral se define de manera general como $[\text{M}^+_{\text{y}}(\text{Al}_{4-\text{y}}\text{Mg}_{\text{y}})(\text{Si})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$. En el capítulo anterior se explicó (ver apartado *1.6.1*) que la relación ideal de cationes de la capa tetraédrica (cct) frente a los cationes en la capa octaédrica (cco) debería ser $\text{cct}/\text{cco} = 2$, pues para la celda

unidad la capa tetraédrica la MMt está compuesta por ocho átomos de silicio y la capa octaédrica por cuatro átomos de aluminio con posible sustitución isomórfica por átomos de magnesio o hierro, entre otros. Suponiendo que los materiales K10 y K30 fueran únicamente MMt, se utilizaron los valores de composición química obtenidos mediante μXRF para calcular la proporción de los elementos en la fórmula estructural (tal y como se describe en el *anexo I*) y con estos datos se determinó la relación cct/cco experimental (*Tabla 2. 3*). Se observa que en las muestras analizadas tanto la cct/cco experimental como la proporción de cationes Si^{4+} tienen valores mayores que los esperados teóricamente (8). Esto indica que las muestras suministradas por la casa comercial no eran solo MMt.

Tabla 2. 3. Relación experimental de cationes en la capa tetraédrica frente a la capa octaédrica.

Cación Material	Cationes en la capa tetraédrica (cct)	Cationes en la capa octaédrica (cco)				cct/cco
	Si^{4+}	Al^{3+}	Mg^{2+}	Fe^{3+}	Ti^{4+}	
K10	8.63	1.69	0.22	0.03	0.01	4.43
K30	8.61	1.95	0.23	0.05	0.01	3.84

Por lo tanto, el paso siguiente fue determinar si las impurezas de las muestras eran puntuales o globales para todo el material en estudio. Para ello, se realizó el análisis puntual y por mapeo de estos materiales. Es interesante recordar que para realizar las medidas de μXRF la muestra se soporta en una cinta de carbono. Cuando se habla de análisis puntual se hace referencia a la medida realizada en diferentes puntos escogidos al azar en la superficie del material soportado, mientras que un análisis por mapeo se refiere al escaneo de una zona seleccionada de esta superficie. La comparación de los resultados se muestra en la *figura 2. 7*, donde el color azul indica los valores promedio del análisis puntual y el color verde es la medida realizada en modo mapeo. Los valores de los porcentajes de los componentes de las muestras son idénticos para las dos medidas. Por lo tanto se concluye que los materiales analizados tienen una composición homogénea y que por los resultados de μXRF son válidos para todo el material que es realmente una mezcla de materiales y no únicamente MMt.

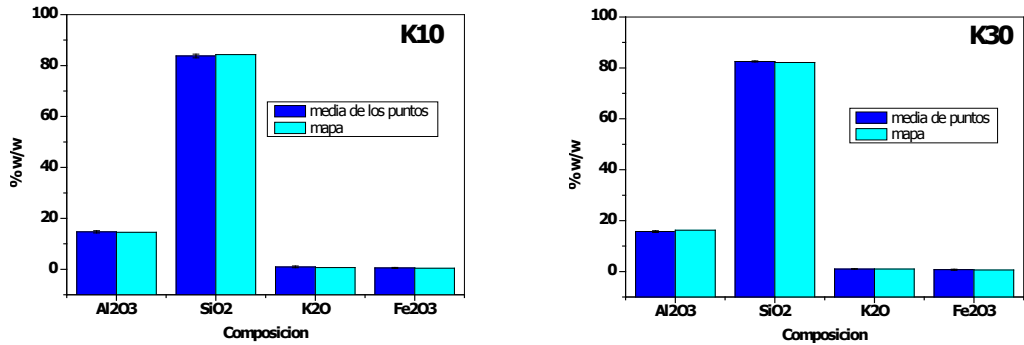


Figura 2. 7. Comparación del análisis puntual y del mapeo obtenido por μ XRF para las arcillas K10 y K30.

♠ XRD:

Por lo tanto, en este punto era necesario saber qué otros materiales estaban presentes las arcillas K10 y K30. Para ello se utilizó la difracción de rayos X en polvo (*XRD*, powder X-Ray Diffraction), la cual permitió evaluar el orden a largo alcance de la estructura cristalina de estos sólidos. Los patrones de difracción (difractogramas) obtenidos se recogen en la *figura 2. 8*. La comparación de los difractogramas con la base de datos PDF-4 (Powder Diffraction File de International Centre for Diffraction Data©, ICDD©), reveló la presencia de cuatro fases cristalinas tanto para la K10 como para la K30, las cuales se corresponden con materiales de tipo filosilicato y tectosilicato. Los filosilicatos presentes en las muestras son de tipo esmectita, en concreto montmorillonita (MMt) y de tipo mica, en concreto fenguita [K(AlMg)₄(SiAl)₈O₂₀(OH)₄]. Para simplificar la discusión, en adelante se hará referencia a la fenguita simplemente como mica. Las fases de tipo tectosilicato detectadas fueron el cuarzo [SiO₂] y la albita [NaAlSi₃O₈] que es un feldespato. En el difractograma presentado en la *figura 2. 8* estas cuatro fases se identifican como sigue: **m** para la **MMt** (PDF 3-0015), **p** para la mica (**p**henguite-2M1, PDF 76-0928), **q** para el cuarzo (**q**uartz, PDF 78-2315) y **a** para la albita (**a**lbite, PDF 41-1480).

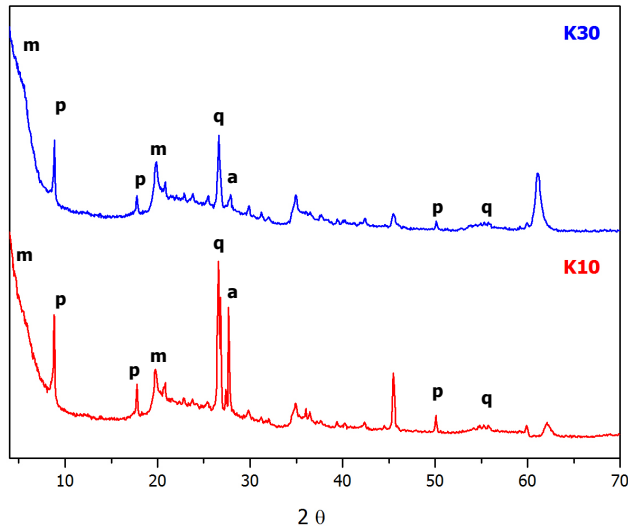


Figura 2. 8. Difractograma de las muestras K10 y K30 (*m* = montmorillonita; *a* = albita; *p* = mica; *q* = cuarzo).

La información anterior se resume en la figura 2. 9.

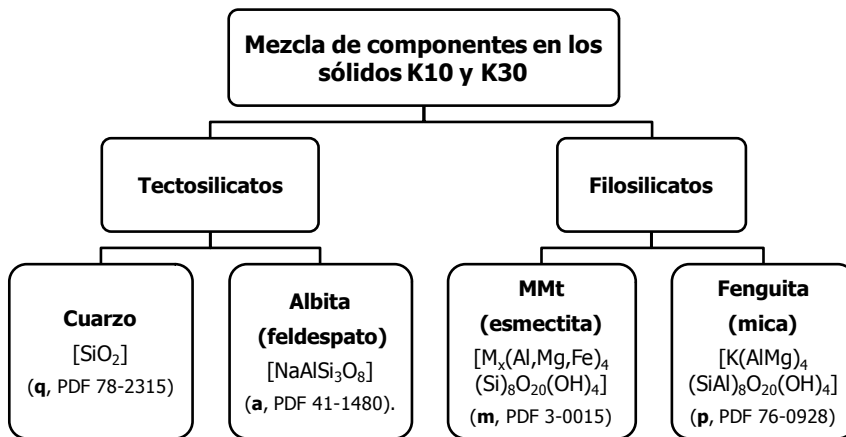


Figura 2. 9. Componentes cristalinos de la K10 y la K30.

Es importante incidir en la descripción estructural de las cuatro fases cristalinas anteriormente mencionadas. La mica y la MMt son filossilicatos 2:1 dioctaédricos, es decir, tienen estructuras laminares con dos capas tetraédricas que rodean una capa octaédrica en la que sólo dos tercios de las posiciones octaédricas están ocupadas por cationes Al^{3+} . Estos filossilicatos se diferencian en el grado de sustitución isomórfica en las láminas que los constituyen y por tanto en la carga laminar que poseen. En la MMt hay principalmente sustituciones isomórficas en la capa octaédrica (de átomos de aluminio por

átomos de magnesio) en un grado tal que la carga laminar de este mineral se ubica en el intervalo entre 0.2 y 0.6 e⁻. En la mica el grado de sustitución isomórfica en la capa octaédrica es mayor que para MMt y también ocurren sustituciones isomórficas en la capa tetraédrica (de átomos de silicio por átomos de aluminio), que hacen que el valor de carga laminar en la mica sea mayor que para la MMt ($X \geq 1$ e⁻ para la mica). Los tectosilicatos cuarzo y albita tienen una estructura tridimensional constituida por tetraedros de [SiO₄]⁴⁻ y el cuarzo es el que más se aproxima a un compuesto químico puro, ya que su estructura está formada exclusivamente por átomos de silicio y oxígeno (no tiene sustituciones isomórficas). La albita es también un tectosilicato que pertenece a la familia de los feldespatos. Su estructura es similar a la del cuarzo, pero hay sustituciones isomórficas de los átomos de silicio por átomos de aluminio.

Haciendo un análisis más detallado del difractograma de la *figura 2. 8*, observamos una reflexión ancha a $5.82^\circ 2\theta$, que se corresponde con la reflexión 001 de una MMt. Esta señal ancha indica un alto grado de desorden en las láminas, con un espaciado basal de 15.17 Å. La intensidad de esta reflexión es mayor en la K30 que en la K10, lo que indica un mayor grado de desorden en esta última que ha de ser causado por el tratamiento ácido. También se observa una reflexión que coincide con el patrón de difracción de la mica, con un espaciado basal de 9.92 Å, típico para filosilicatos 2:1 colapsados.

Las reflexiones que coinciden con los patrones de difracción del cuarzo y la albita, son más evidentes para la K10 que para la K30 indicando que el contenido es mayor en ambos minerales para la K10. Finalmente, el patrón de *XRD* exhibe un ruido de fondo prominente a ángulos entre 20° y $30^\circ 2\theta$, correspondiente a fases amorfas (sílice amorfa) lo cual de nuevo es consecuencia del tratamiento ácido. Como se mencionó anteriormente los tratamientos ácidos muy severos causan que los átomos centrales de la capa octaédrica (aluminio y magnesio) se vean atacados y de este modo se produce la destrucción de la estructura laminar del mineral de la arcilla y la formación de sílice amorfa, que es poco cristalina y altamente porosa.⁴¹ Este hecho está de acuerdo la observación realizada para los datos de *μXRF*.

Por tanto las arcillas K10 y K30 eran en realidad una mezcla de silicatos que se identificaron por *XRD*. El siguiente paso suponía saber la concentración de cada uno de ellos y para esto se realizó un análisis cuantitativo mediante *XRD*. A partir del difractograma de una muestra multifásica existe la

posibilidad de cuantificar el porcentaje de cada mineral en la mezcla. El mineral más abundante producirá intensidades de difracción mayores y la altura relativa de los picos de difracción permitiría obtener la cantidad de cada fase.⁴² Para llevar a cabo el proceso de cuantificación se siguió el protocolo habitual para la preparación del agregado orientado (como se comenta en detalle en el *Capítulo 7*).^{1,43} El agregado orientado se refiere a la fracción con tamaño de partícula menor a 2 μm , es decir, a la fracción correspondiente a los filosilicatos, la cual puede ser obtenida por sedimentación de la muestra en agua, siguiendo la ley de Stokes. En resumen, el procedimiento consiste en el registro del difractograma de la muestra en diferentes condiciones para la identificación de cada uno de los componentes en el agregado orientado. Los pasos seguidos para la cuantificación fueron:

- 1) Obtención del difractograma de la fracción total de la muestra (agregado sin orientar).
- 2) Sedimentación de la muestra en agua para extraer la fracción menor de 2 μm (agregado orientado).
- 3) Saturación del agregado orientado con etilenglicol.
- 4) Calentamiento del agregado orientado a 400 °C.
- 5) Calentamiento del agregado orientado a 500 °C.

Con el diagrama en polvo de la muestra sin orientar se identifican y cuantifican todas las fases de la muestra. El contenido en filosilicatos que se determina en este punto corresponde al contenido total de los mismos, pero para determinar la cantidad exacta de cada uno de ellos se utiliza el agregado orientado. Se elige el pico *001* de las arcillas y el pico de 100% intensidad de las demás fases y se determina la composición porcentual de cada una de ellas, calculada a partir del área bajo la curva de los picos indicados y del poder reflectante de cada componente. Acto seguido se utiliza el agregado orientado para diferenciar los distintos tipos de filosilicato 2:1. Si recordamos los conceptos presentados en el *Capítulo 1* (ver apartado 1. 9. 3) tenemos que las estructuras de los filosilicatos 2:1 se construyen por apilamiento de planos *ab* a lo largo del eje *c*. Esto implica que los parámetros de celdilla a lo largo de este eje son diferentes para cada miembro de la familia de filosilicatos 2:1. Los

distintos tratamientos a los que es sometido el agregado orientado inducen cambios en la posición de las reflexiones basales $00l$ y por tanto en el espaciado d_{00l} . Esta es la razón por la que este parámetro es utilizado para deducir en presencia de qué filosilicato nos encontramos.

Volviendo al esquema presentado en la *figura 2. 1*, vemos que la familia de filosilicatos 2:1 está constituida tanto por minerales cuyas láminas son eléctricamente neutras como por minerales con una carga negativa neta en sus láminas, como son las esmectitas, las micas y las vermiculitas.⁴⁴ Esta carga laminar es un factor importante para entender la variaciones observadas en este análisis cuantitativo. Como ya se ha mencionado, el valor de la carga laminar en las esmectitas está en el intervalo entre 0.2 y 0.6 e⁻ y debe ser compensada por cationes que se ubican entre las láminas y que pueden estar hidratados, esta H₂O asociada a ellos se puede eliminar por calentamiento. La carga laminar en las esmectitas es tal que permite que tengan la capacidad de expandir su espacio interlaminar, es decir, hace posible que se hinchen cuando se solvatan con diferentes líquidos orgánicos, como por ejemplo etilenglicol, glicerol o dimetilsulfóxido. En las vermiculitas la carga laminar se ubica en el intervalo entre 0.6 y 0.9 e⁻ y debe ser compensada por cationes interlaminares hidratados, al igual que ocurre para las esmectitas. Por ello, las vermiculitas también son minerales expansibles como las esmectitas.⁴⁵ Sin embargo, la capacidad de hinchamiento está más restringida en las vermiculitas justamente por efecto de la mayor carga laminar que evita la expansión de las láminas en presencia de líquidos orgánicos como los mencionados anteriormente. En cuanto a las micas su carga laminar es mayor o igual que 1, lo que hace que el catión interlaminar que posean se una fuertemente a las láminas. Esto evita que las micas sufran variaciones de su estructura con el calentamiento y que se hinchen en la presencia de líquidos orgánicos y hace que no varíen con los tratamientos de solvatación o calentamiento. Con base a esto, cuando se realiza la cuantificación mediante **XRD**, se consideran los efectos que producen estos tratamientos en el espaciado basal de la reflexión 001 de estos minerales. Cuando no se han modificado, las esmectitas y las vermiculitas tienen por definición espaciados basales de 14 Å, mientras que en las micas este espaciado basal tiene un valor de 10 Å. Cuando las esmectitas y vermiculitas se calientan a 400 °C pierden el agua interlaminar y por lo tanto ambas colapsan a 10 Å. Para diferenciar entre las esmectitas y las vermiculitas simplemente se recurre al agregado orientado tratado con etilenglicol, en el que la esmectita mostrará un aumento en el d_{001} de la reflexión 001 hasta aproximadamente 17 Å mientras

que la misma señal para la vermiculita no se verá alterada. Finalmente, el calentamiento a 500 °C es parte del protocolo para descartar la presencia de otros filosilicatos como la caolinita, que pertenece a los filosilicatos 1:1 y cuyas láminas colapsan a esa temperatura.⁴⁴

Los resultados de la cuantificación se presentan en la *tabla 2. 4* y permitieron determinar que los minerales de tipo filosilicato son los constituyentes mayoritarios de la K10 y la K30. En la K10 el contenido de MMT alcanza el 51.4% y el de mica un 43.7%, mientras que para la K30 estos porcentaje son del 58.4% y 37.8% respectivamente. El contenido de albita es el mismo para los dos materiales (1.7%), mientras que la cantidad de cuarzo es más elevada para la K10, lo que se vincula con el mayor porcentaje de SiO₂ detectado por μ XRF para este material. Como se mencionó anteriormente en los difractogramas se observa una señal ancha debida a sílice amorfa. Es importante resaltar que mediante XRD no es posible analizar las fases amorfas en la muestra, porque la cuantificación sólo permite determinar la concentración de los componentes cristalinos en el material. Por tanto, el contenido de sílice amorfa no pudo ser cuantificado mediante esta técnica y aunque sabemos que está presente por la información aportada por otras técnicas.

Tabla 2. 4. Cuantificación de los minerales presentes en las muestras de partida mediante XRD.

Mineral Arcilla	Filosilicatos		Tectosilicatos	
	Montmorillonita (% p/p)	Fenguita (% p/p)	Cuarzo (% p/p)	Albita (% p/p)
K10	51.4	43.7	3.2	1.7
K30	58.4	37.8	2.1	1.7

♠ MAS-NMR:

Para complementar la información estructural se estudiaron los sólidos por resonancia magnética nuclear de giro bajo ángulo mágico (*MAS-NMR*, Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance). En la *figura 2. 10* se recogen los resultados del análisis a corto alcance de las arcillas K10 y K30 utilizando ²⁹Si MAS-NMR.

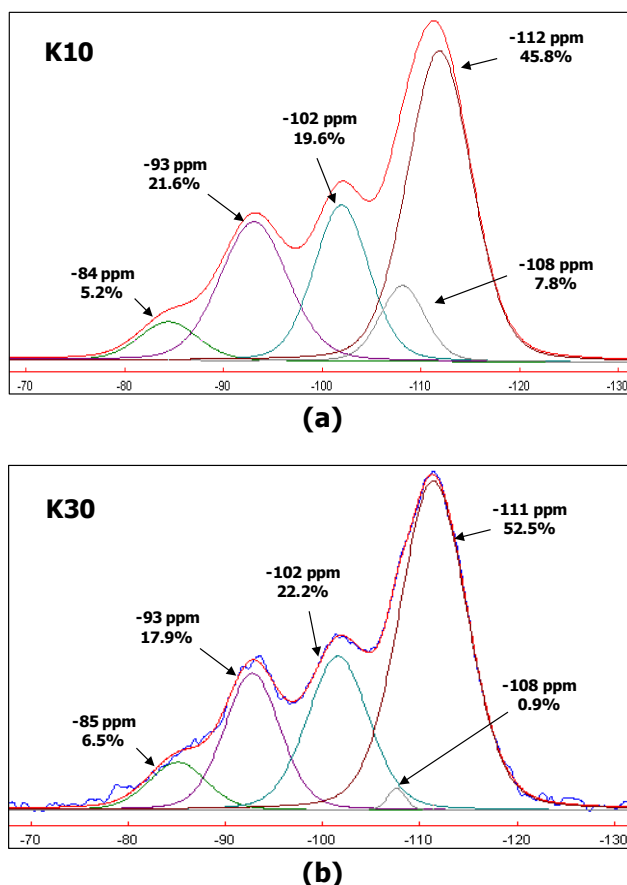


Figura 2. 10. Espectros de ^{29}Si MAS-NMR de los materiales (a) K10 y (b) K30.

La deconvolución de los espectros llevó a la obtención de cinco señales entre -80 y -120 ppm que de acuerdo con lo descrito en la bibliografía se corresponde con átomos de silicio con entornos Q^3 y Q^4 , siguiendo la clasificación de Liebau descrita en el capítulo anterior. Este hecho está de acuerdo con lo encontrado mediante otras técnicas, según las cuales la K10 y la K30 son una mezcla de mica y MMT que son filosilicatos (por tanto tienen átomos de silicio en entornos de tipo Q^3) y de albita y cuarzo que son tectosilicatos (por tanto tienen átomos de silicio en entornos de tipo Q^4). El desplazamiento químico del núcleo ^{29}Si es dependiente de su entorno químico y se ve influenciado incluso por las perturbaciones que pueden sufrir los átomos presentes en la segunda esfera de coordinación del mismo. El aluminio es menos electronegativo que el silicio por lo que su presencia en la segunda esfera de coordinación produce un desapantallamiento en el núcleo de ^{29}Si . Debido a este efecto las señales de ^{29}Si MAS-NMR se desplazan a campos más bajos a medida que aumenta el contenido de aluminio en la capa tetraédrica de

las esmectitas.⁴⁶ Para hacer la asignación concreta de cada señal hay que recordar algunas de las características estructurales de los silicatos. Por definición las micas tienen un alto grado de sustitución isomórfica de átomos de silicio por átomos de aluminio en la capa tetraédrica, mientras que en la MMt la sustitución isomórfica se da sólo en la capa octaédrica. Por tanto, la señal que aparece más a la izquierda ha de ser la que se corresponde con la mica y su entorno es de tipo $Q^3(2Al)$.⁴⁷⁻⁴⁹ Las leves diferencias entre esta señal para la K10 (-84 ppm) y la K30 (-85 ppm) se deben a que la mica presente en uno y otro sólido es diferente. La señal a -93 ppm se puede asociar a dos tipos de entorno para los átomos de silicio a entornos de tipo $Q^4(2Al)$ propios de un tectosilicato como la albita o bien un entorno de tipo $Q^3(0Al)$ que es propio de un filosilicato.⁵⁰ Puesto que uno de los filosilicatos que es la mica ya se ha asignado, esta señal se asigna a la MMt que es el otro filosilicato presente en la muestra. Las señales entre -120 y -80 ppm se corresponden con átomos de silicio en entornos de tipo Q^4 o sea de tectosilicatos. De acuerdo con los resultados de *XRD* tenemos dos tipos de tectosilicatos en la muestra que son el cuarzo y la albita. La señal a -102 ppm puede asociarse a dos tipos de entorno para el átomo de silicio. Primero hay que recordar que las arcillas K10 y K30 fueron sometidos a intercambio catiónico con ácido y que uno de los posibles efectos del mismo es la disgregación de las láminas que produce la sílice amorfa. En la bibliografía la señal para el entorno de tipo $Q^3(1OH)$ de la sílice amorfa se referencia al desplazamiento indicado, pero al mismo desplazamiento químico aparece la señal para el entorno de tipo $Q^4(1Al)$ de la albita.⁵⁰ Así, la señal a -102 ppm se debe a la contribución de estos dos tipos de entorno químico para el átomo de silicio. Finalmente, no hay que olvidar que la técnica *XRD* no permite detectar fases amorfas. Sin embargo, el análisis detallado de las señales de ²⁹Si MAS-NMR junto con la información encontrada en la bibliografía nos permiten detectar la presencia de una fase más que es la sílice amorfa. Hay que recordar que el cuarzo y la sílice amorfa son polimorfos, es decir, tienen la misma composición (SiO₂) pero diferente estructura cristalina, así las señales a -108 y -112 ppm se asignan al cuarzo y a la sílice amorfa, respectivamente y tienen entornos de tipo $Q^4(0Al)$.^{49,51} El valor relativo de las intensidades para las diferentes señales permite cuantificar la cantidad aproximada de cada uno de los componentes de la mezcla. Lo interesante es que estos datos están de acuerdo con los resultados obtenidos por otras técnicas como μ XRF y reiteran que el ataque ácido ha disgregado la estructura original del filosilicato de partida y provocado la aparición de sílice amorfa. De acuerdo con este análisis, para la K10 tenemos un porcentaje mayor de tectosilicatos que para la K30.

Los datos aportados por ^{27}Al MAS-NMR () ayudan a identificar la estructura de los distintos componentes presentes en la muestra. En la *figura 2.11* se recogen los espectros de ^{27}Al MAS-NMR de la K10 y la K30.

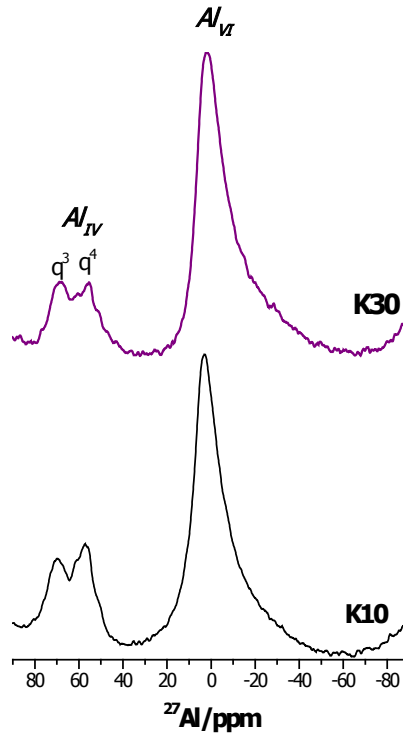


Figura 2. 11. Espectros de ^{27}Al MAS-NMR para las arcillas K10 y K30.

En el espectro de cada material se observan tres señales, dos en torno a 60 ppm y una cercana a aproximadamente 0 ppm, la asignación de las mismas se hará más adelante.

Considerando las características estructurales de todos los componentes determinados por *XRD* en la K10 y la K30 nos encontramos con que los átomos de aluminio en entorno hexacoordinado Al_{VI} podrían ser:

- Cationes Al^{3+} correspondientes a la capa octaédrica de filosilicatos dioctaédricos como la MMT o la mica.
- Cationes Al^{3+} localizados en el espacio interlaminar de los filosilicatos y que compensan la carga laminar en los mismos.

- c) Cationes Al^{3+} ubicados en los espacios intersticiales de los tectosilicatos que balancean la deficiencia de carga que pueda existir en la estructura tridimensional de estos silicatos.⁵²

En el capítulo anterior vimos que no es posible realizar distinciones en el entorno químico de los átomos de aluminio con un mismo número de coordinación ya que el desplazamiento químico del núcleo ^{27}Al no es muy sensible a las variaciones en la naturaleza química de las especies vecinas. Sin embargo, el entorno de tipo Al_{IV} para la mezcla de componentes en la K10 y la K30 ha sido una excepción ya que ha sido posible ver diferencias en el desplazamiento químico del entorno de tipo Al_{IV} proveniente de la estructura de los filosilicatos y del entorno de tipo Al_{IV} proveniente de la estructura de los tectosilicatos. Conviene resaltar que en los filosilicatos los átomos de aluminio en entorno de tipo Al_{IV} proceden de la sustitución isomórfica que estos ejercen sobre los átomos de silicio ubicados en la capa tetraédrica de la estructura laminar, mientras que los átomos de aluminio en entorno de tipo Al_{IV} de los tectosilicatos provienen del reemplazo de los átomos de silicio por átomos de aluminio en la estructura tridimensional de los mismos. En adelante, se utilizará una notación análoga a la utilizada en los espectros de ^{29}Si MAS-NMR para describir los entornos de Al_{IV} en los espectros de ^{27}Al MAS-NMR. Como se ha explicado, la notación utilizada para describir el entorno de los átomos de silicio en los filosilicatos se especifica como tipo Q^3 y para los tectosilicatos como tipo Q^4 . Para diferenciar los dos tipos de átomos de aluminio en entorno de tipo Al_{IV} , la señal correspondiente a la fase filosilicato se indicará como $Al_{IV}(q^3)$ y la señal de la fase tectosilicato se indicará como $Al_{IV}(q^4)$.

De este modo las señales del espectro de ^{27}Al MAS-NMR presentado en la *figura 2. 11*, se interpretan como sigue: las señales a 0 ppm y 70 ppm son típicas de átomos de aluminio en filosilicatos 2:1 dioctaédricos y corresponden a átomos de aluminio en entornos de tipo Al_{VI} y $Al_{IV}(q^3)$ respectivamente.⁵³⁻⁵⁵ Estas señales se deben a la mica y la MMT presentes en nuestras muestras.

En la K10 y la K30 encontramos los tectosilicatos cuarzo, silica amorfa y albita. De ellos, solo la albita es detectada por esta técnica ya que es la única que posee átomos de aluminio en su estructura. La señal debida a este silicato aparece a 55 ppm y corresponde a un entorno de tipo $Al_{IV}(q^4)$. La intensidad de esta señal es mayor para el material K10 lo cual es consistente con los resultados obtenidos por XRD y μXRF .

Para completar el estudio estructural mediante *MAS-NMR* también se realizaron experimentos de $^1\text{H MAS-NMR}$. Los resultados se presentan en la *tabla 2. 5*. Tenemos que considerar que la mezcla de sólidos está compuesta por filosilicatos y tectosilicatos, tal y como indican los resultados de *XRD*. De acuerdo con la descripción estructural presentada en el capítulo anterior, se pueden diferenciar tres tipos de átomos de hidrógeno en estos silicatos:

- a) Los átomos de hidrógeno correspondientes a grupos OH estructurales que están presentes tanto en las láminas de los filosilicatos como en las estructuras tridimensionales en los tectosilicatos.
- b) Los átomos de hidrógeno pertenecientes a las moléculas de H_2O libre que se pueden encontrar en el espacio interlaminar de los filosilicatos.
- c) Los protones con características ácidas producto de la disociación de moléculas de agua bajo el efecto polarizante de cationes como el Al^{3+} . Estos cationes interlaminares compensan las cargas negativas producidas por las sustituciones isomórficas que se dan en las láminas de los filosilicatos.

Adicionalmente, hay que recordar que la K10 y la K30 fueron sometidas a tratamiento ácido. Como se explicó al inicio de este capítulo, el tratamiento ácido en las esmectitas (MMt) provoca en primer lugar el intercambio de los cationes interlaminares por los átomos de hidrógeno que actuarían ahora como cationes de compensación de carga. En segundo lugar, cuando el tratamiento ácido sobre los filosilicatos es muy fuerte, los protones atacan los bordes de las láminas y producen la disgregación de las mismas produciendo sílice amorfa.

Teniendo en cuenta todo esto, las señales observadas en el espectro de $^1\text{H MAS-NMR}$ recogidas en la *tabla 2. 5* se interpretan de la siguiente forma: las señales a frecuencias más elevadas, entre 5.0 y 8.0 ppm, se asignan a los protones ubicados en el espacio interlaminar de la MMt. Las señales entre 3.8 y 4.9 ppm se deben a la presencia de H_2O libre en el espacio interlaminar de la MMt. No obstante, la asignación de las señales a campo alto no es unívoca, en el sentido de que en la muestra inicial no sólo hay filosilicatos sino también tectosilicatos y el intervalo de desplazamiento químico que presentan los grupos OH en estos materiales son muy similares por lo que es complicado distinguir entre ellos.^{54,56-58} No obstante, dada la baja proporción de los tectosilicatos albita y cuarzo en la proporción cristalina de la muestra inicial

determinada a partir de **XRD** consideramos que la contribución que puedan tener en las señales observadas ha de ser muy pequeña. Sin embargo no se puede descartar que en las señales exista la contribución de los grupos SiOH de la sílice amorfa. Así las señales en el intervalo entre 3.0 y 4.0 ppm se asocian a los grupos OH estructurales pero no se ha podido diferenciar a qué material de la mezcla pertenecen.

Tabla 2. 5. Desplazamiento químico e intensidad de las señales de ^1H MAS-NMR de los materiales K10 y K30.

K10		K30	
$\delta(\text{ppm})$	%	$\delta(\text{ppm})$	%
7.4	2.4	7.2	0.9
6.2	12.3	5.1	98.6
4.3	7.2	4.6	0.1
4.0	73.9	3.5	0.4
3.1	4.3	-	-

♣ SEM-EDX:

Finalmente, para completar el estudio de los materiales de partida se realizó el estudio por microscopía electrónica de barrido y análisis por energía dispersiva de rayos X (Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, **SEM-EDX**). Conviene mencionar que con esta técnica obtenemos información de la morfología de las muestras y a la vez se puede hacer un análisis semicuantitativo de la composición química de las mismas. El análisis morfológico de las muestras revela que la mayoría de las partículas tiene una forma laminar (ver micrografías de la *figura 2. 12*), si bien se observan algunas partículas compactas pequeñas. De nuevo este hecho concuerda con los resultados obtenidos por el resto de las técnicas. Los filosilicatos (MMt y mica) se caracterizan por su estructura laminar y por tanto a ellos se deben las partículas con forma de lámina. Por otro lado, los tectosilicatos (cuarzo y albita) presentes en la muestra han de ser los responsables de las partículas con morfología granular. Las mismas conclusiones se obtienen por el análisis semicuantitativo por **EDX** ya que la composición de las partículas laminares es compatible con la esperada para filosilicatos 2:1. Además el contenido en silicio de las partículas granulares fue mayor que para las partículas laminares, lo que está en correspondencia con la presencia de tectosilicatos en la muestra.

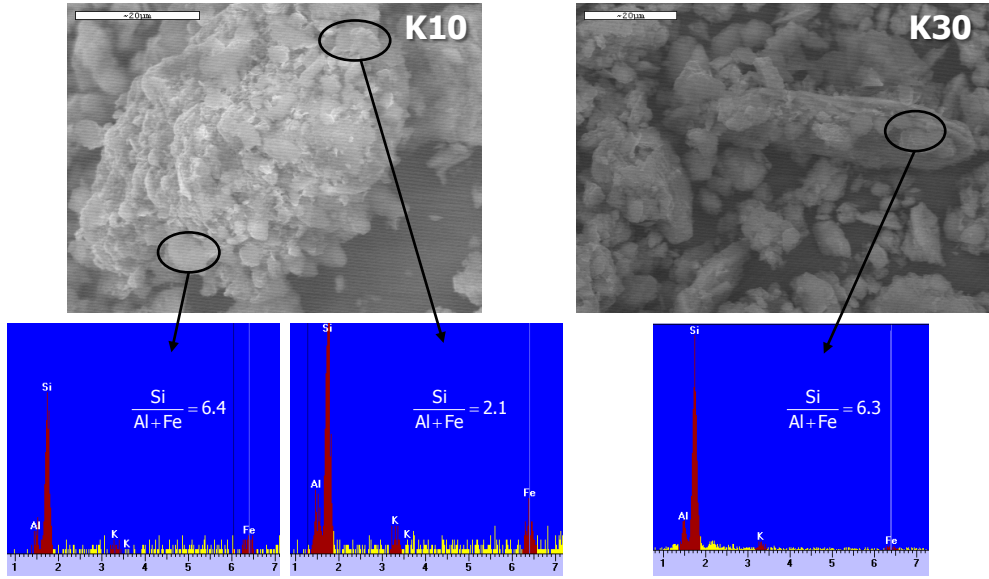


Figura 2. 12. Micrografías SEM y espectros EDX de las partículas laminares presentes en la K10 y la K30.

Para concluir este apartado, hemos de resaltar que en la caracterización estructural que hemos llevado a cabo para completar la información estructural de los materiales comerciales K10 y K30, nos encontramos que los datos aportados por todas las técnicas utilizadas indican que tanto la K10 como la K30 no son exclusivamente MMt como vende la casa comercial, sino que en realidad son una mezcla de silicatos. En esta mezcla hay filosilicatos (MMt y mica), tectosilicatos (cuarzo y albita) y sílice amorfa. Esta última ha debido formarse como consecuencia del tratamiento ácido al que han sido sometidos estos sólidos y que ha producido la ruptura de las láminas de la MMt. Sin embargo, no está claro el origen de los otros componentes (mica, cuarzo y albita) ya que se desconoce si la MMt fue purificada antes de su tratamiento con ácido. Por esta razón no se puede descartar que los otros componentes estuvieran presentes en del material de partida Tonsil-13, a partir del cual se obtienen la K10 y la K30.

2. 4. Obtención de los Soportes Activadores. Caracterización Estructural de las Arcillas K10 y K30 Modificadas con TMA y TEA.

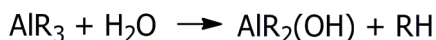
En el apartado anterior se describieron las propiedades de los sólidos K10 y K30 que se usarán como materiales de partida para la obtención de los soportes activadores así como la caracterización completa de estos materiales. En este apartado, se describirá en primer lugar la modificación que se produce sobre estos materiales cuando se tratan con derivados trialquilo de aluminio AlR_3 [R = Me (TMA), Et (TEA)], con el fin de generar soportes activadores. La razón de elegir dos compuestos de aluminio con diferentes grupos alquilo es estudiar el efecto que induce dicho grupo sobre los materiales finales y su influencia en los procesos de polimerización. Es importante señalar que, tal y como se ha explicado anteriormente, el MAO usado como cocatalizador a nivel industrial se obtiene por hidrólisis controlada del TMA en presencia de sales hidratadas como $AlCl_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$, hielo o vapor de agua.⁵⁹ No hay que desestimar que en principio las arcillas K10 y K30 pueden tener H_2O en su estructura y esto plantearía tanto la posibilidad de que los soportes activadores resultantes fueran activos, cuando se tratan con TMA, por la formación de MAO con el H_2O estructural. Si trasladamos este hecho al uso del TEA, ocurre que la hidrólisis controlada del mismo no conduce a la obtención de ningún cocatalizador activo en polimerización de olefinas. Por tanto, si los soportes activadores resultantes del tratamiento de las arcillas K10 y K30 con TEA son activos, quedaría descartado que la actividad catalítica se deba a la generación de un posible producto de hidrólisis del TEA con el H_2O en la estructura de los materiales de partida. De este modo, desentrañar el papel del grupo alquilo se plantea como algo fundamental y por ello se han elegido dos compuestos AlR_3 .

La elección de un compuesto de tipo AlR_3 para modificar la arcilla se fundamenta en tres razones:

- 1) Modificación de la acidez del material de partida.
- 2) Eliminación de H_2O del material de partida.
- 3) Inducción de capacidad alquilante al material obtenido para que pueda actuar de cocatalizador.

En lo que respecta al primer punto, ya se ha explicado en el capítulo anterior cómo la MMT tiene acidez de Lewis (debida principalmente a átomos de aluminio insaturados) y acidez de Brønsted asociada a los grupos OH estructurales y a los protones presentes en el espacio interlaminar que proceden de la disociación de las moléculas de agua por el efecto polarizante de los cationes interlaminares y/o del tratamiento ácido realizado a las arcillas K10 y K30. Cuando se da la reacción de la MMT con el compuesto de AlR_3 esta transcurre mediante la eliminación del alcano correspondiente, gracias a la reacción con los protones ácidos del material, tal y como se explicó al inicio de este capítulo. El resultado final de este proceso es que se modificaría la acidez de Brønsted por desaparición de los hidrógenos ácidos y la acidez de Lewis porque se generan nuevos entornos de coordinación para el átomo de aluminio. Pero también se puede producir un aumento significativo de la acidez de Brønsted por el llamado efecto sinérgico entre los grupos SiOH y los centros ácidos de Lewis.

La segunda razón que justifica su elección es la eliminación de H_2O y está íntimamente relacionado con el anterior en el sentido de que la reacción también transcurre eliminando alcano (*Esquema 2. 1*). No obstante, es importante considerar que es difícil de eliminar el agua en la MMT mediante procedimientos físicos (es decir, calentando mientras se hace vacío a las muestras), ya que el uso de temperaturas muy elevadas puede colapsar su estructura.⁶⁰



Esquema 2. 1. Reacción del H_2O presente en las arcillas con el AlR_3 .

Finalmente, la capacidad alquilante del material que se va a usar como soporte activador no es una cualidad estructural necesaria para un cocatalizador. Ciertamente, el MAO puede actuar con precatalizadores basados en derivados halo ejerciendo el papel de agente alquilante, pero existen otros cocatalizadores que para actuar como tales requieren usar como precatalizador un derivado de tipo alquilo y actuarían produciendo la abstracción del grupo alquilo y generando la especie catiónica activa en la polimerización. El hecho de que el soporte activador tenga capacidad alquilante puede suponer una ventaja ya que no sería necesaria la utilización de derivados alquilo como precatalizadores. En este caso, la acidez de tipo Brønsted de nuestros materiales haría posible la formación de la especie activa a partir del derivado

alquilo mediante eliminación de alcano, tal y como se ha explicado en el *esquema 1.3* del *Capítulo 1*.

El problema ha sido determinar qué cantidad de compuesto AlR_3 habría que añadir al sólido de partida. En este punto la bibliografía es escasa y está plagada de patentes donde no se indica claramente qué cantidad de compuesto AlR_3 usar ni qué método seguir. Por tanto, la determinación de la cantidad de AlR_3 añadida a las arcillas K10 y K30 se realizó experimentalmente mediante el seguimiento de la evolución de los gases generados durante la reacción, puesto que en la reacción de incorporación del AlR_3 a la MMt se produce la eliminación de alcano. Así se añadió gota a gota el compuesto de AlR_3 hasta que ya no se observó burbujeo en un borboteador acoplado al sistema de reacción. Posteriormente se añadió el compuesto AlR_3 en exceso (2 mL) y la mezcla se dejó reaccionar durante 3 h para garantizar que pudieran reaccionar aquellos grupos OH y/o moléculas de H_2O que no estuvieran fácilmente accesibles en el material. El producto final fue lavado tres veces para eliminar los restos de compuesto de AlR_3 que quedaran sin reaccionar y estuvieran adsorbidos en la superficie del sólido inicial (ver *Capítulo 7*). Finalmente el material resultante fue secado a vacío para su almacenamiento. Una vez obtenidos los materiales modificados se procedió a analizar las características de los mismos.

♠ XRF:

En primer lugar se determinó la composición de los materiales resultantes tras la incorporación de los compuestos de AlR_3 utilizando la técnica *XRF*. Los resultados obtenidos (*Tabla 2.6*) muestran un aumento en el contenido de Al_2O_3 en todos los casos respecto del material de partida (*Tabla 2.2*), lo cual evidencia que el compuesto de aluminio se ha incorporado a la estructura de las arcillas comerciales.

Tabla 2. 6. Composición de las arcillas K10 y K30 modificadas con TMA y TEA.

% p/p	K10/TMA	K10/TEA	K30/TMA	K30/TEA
SiO₂	70.3	69.8	54.2	60.7
Al₂O₃	26.8	27.0	32.8	34.9
Fe₂O₃	0.3	0.3	0.2	0.4
MgO	1.9	2.2	4.2	2.3
Na₂O	0.0	0.0	8.1	0.7
CaO	0.1	0.1	0.0	0.1
K₂O	0.5	0.6	0.4	0.8
TiO₂	0.1	0.1	0.1	0.1

El análisis resulta más significativo si se normalizan los datos considerando la cantidad de AlR₃ incorporado [(Al₂O₃)_{inc}] en 100 g de muestra (Tabla 2. 7). Para este análisis se calcula la diferencia entre la cantidad de Al₂O₃ incorporado con respecto a la cantidad de Al₂O₃ en las muestras iniciales (los cálculos realizados se recogen en el *Anexo 2*). Tal y como se observa en los resultados de la *tabla 2. 7* es evidente determinar que el sólido K10 incorpora menos cantidad de compuesto de aluminio que el sólido K30. Sin embargo, parece que la naturaleza del grupo alquilo del AlR₃ no es tan determinante ya que prácticamente la cantidad incorporada es similar para TMA y para TEA (K10 ≈ 18 g/100 g de soporte y la K30 ≈ 26 g/100 g de soporte). Por lo tanto, parece que la diferencia en la incorporación de aluminio sólo se debe al tipo de soporte y no depende del compuesto AlR₃ empleado.

Tabla 2. 7. Cantidad de aluminio incorporado a las arcillas K10 y K30 tras su tratamiento con AlR₃.

	K10 g(Al₂O₃)_{inc}/100g de arcilla	K30 g(Al₂O₃)_{inc}/100g de arcilla
Inicial	--	--
TMA	17.6	25.8
TEA	18.0	30.0

♠ XRD:

Para analizar los cambios estructurales que se producen cuando se forma el soporte activador necesitamos la información que aportan otras técnicas. El estudio mediante *XRD* permite estudiar los cambios a largo alcance en los materiales originales (*Figura 2. 13*). En general, se puede decir que el tratamiento con AlR_3 no produce grandes variaciones en la estructura original. En los difractogramas se puede observar la reflexión 001 ($6^\circ 2\theta$) que se debe a fase esmectita de tipo MMT. Esta reflexión está desplazada ligeramente para los materiales modificados con respecto a los materiales de partida. Además, se puede deducir que el tratamiento causa un cierto grado de desorden en las láminas. Esto se atribuye al hecho de que la reflexión $9.5^\circ 2\theta$ que se debe a la fase de tipo mica disminuye en intensidad para las arcillas K10 y K30 tratados con TEA (K10/TEA y K30/TEA) y desaparece totalmente para la K30/TMA. Además se observa una nueva reflexión a $27^\circ 2\theta$ en la K10/TMA (indicada con *) que corresponde a Al_2O_3 (PDF 88-2111).

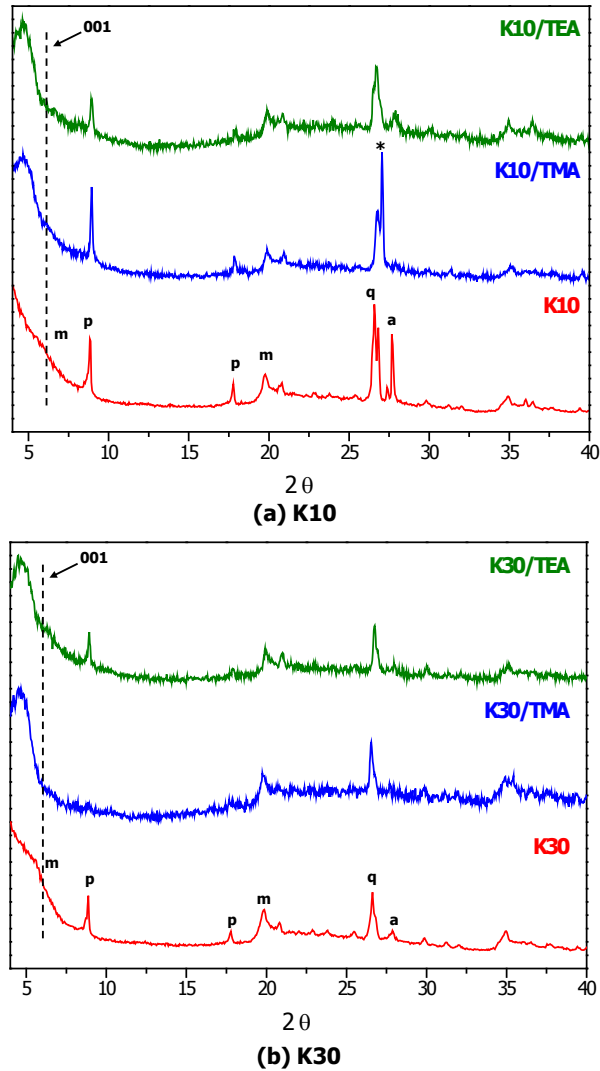


Figura 2. 13. Comparación de los difractogramas de las arcillas modificados con AlR_3 (a) K10, (b) K30 (TMA: $R = \text{Me}$; TEA: $R = \text{Et}$), ($m = \text{montmorillonita}$; $a = \text{albita}$; $p = \text{mica}$; $q = \text{cuarzo}$; $* = \text{Al}_2\text{O}_3$).

▲ MAS-NMR:

Para ver cómo la modificación química realizada sobre los las arcillas K10 y K30 ha afectado el orden a corto alcance de los materiales se realizaron estudios de *MAS-NMR* de los núcleos ^{29}Si , ^{27}Al y ^1H .

En los espectros de ^{29}Si *MAS-NMR* de los materiales modificados obtenidos a partir de la K10 (Figura 2. 14) y de la K30 (Figura 2. 15), se observa que la posición del desplazamiento químico de los diferentes entornos

asociados el átomo de silicio se mantiene con respecto a la posición de las señales en los espectros de los materiales de partida (Figura 2. 10) y que no hay diferencias significativas según se haya tratado el material de partida con TMA o con TEA. La principal diferencia se debe a que la intensidad de las señales varía notablemente. De manera significativa comparando con los espectros de los materiales de partida (Figura 2. 10), se observa que ocurre un aumento en la intensidad de las señales de los átomos de silicio asociados a los entornos $Q^3(0Al)$ y $Q^4(2Al)$ y de los átomos de silicio debidos a entornos $Q^3(1OH)$ y $Q^4(1Al)$. Por otro lado, la contribución relacionada a los átomos de silicio en entorno $Q^4(0Al)$ disminuye en intensidad. Ambas observaciones se explican por la formación de nuevos entornos de tipo $Q^4(1Al)$ en la reacción con el AlR_3 y cuya contribución se solapa con las dos primeras señales mencionadas.

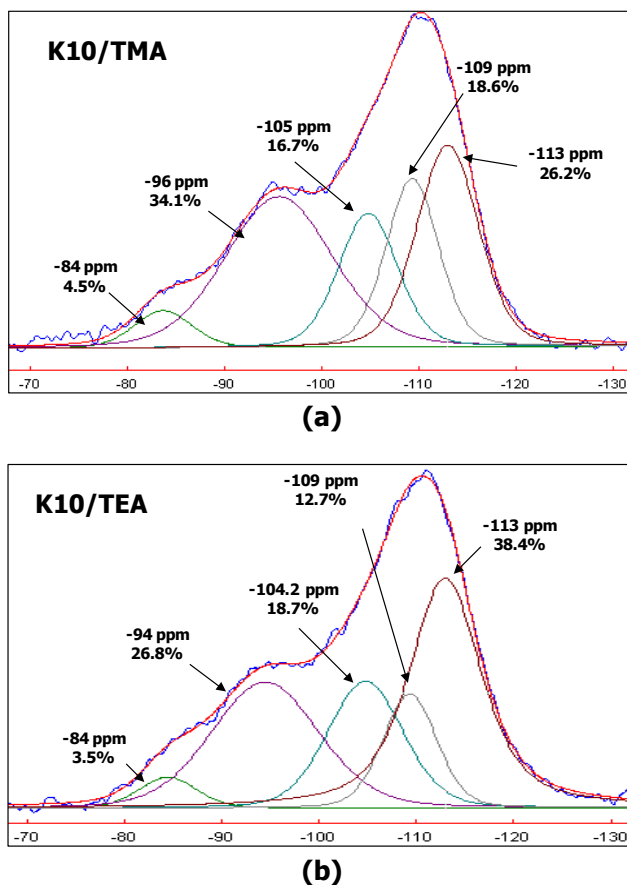


Figura 2. 14. Espectros de ^{29}Si MAS-NMR de los materiales derivados de la K10.

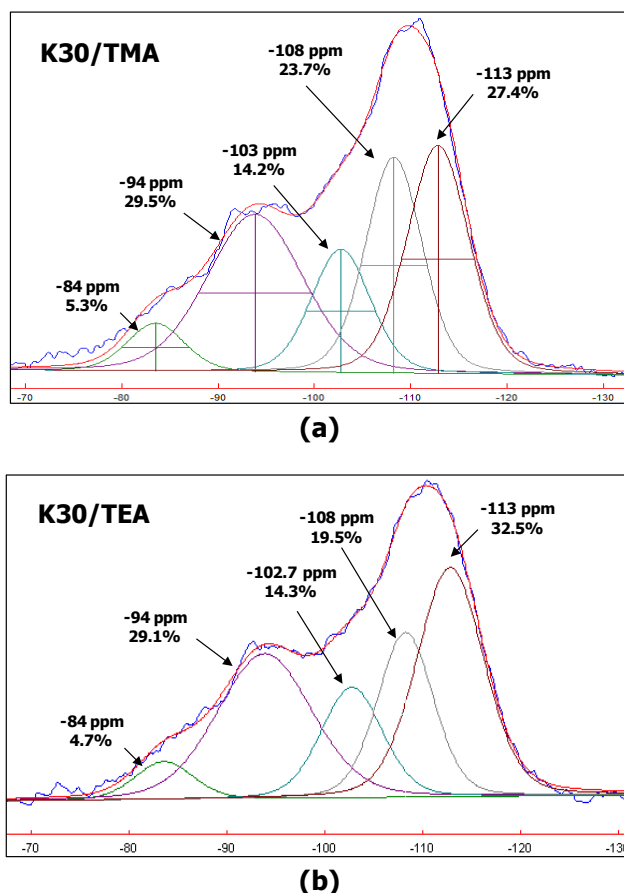


Figura 2. 15. Espectros de ^{29}Si MAS-NMR de los materiales derivados de la K30.

Para completar la información obtenida mediante ^{29}Si MAS-NMR sobre la estructura de los componentes de la mezcla en las arcillas K10 y K30 se registraron también los espectros de ^{27}Al MAS-NMR. En la figura 2. 16 se han representado los espectros obtenidos para la K10 y la K30 tratadas con TMA y TEA. En este punto conviene recordar que en los espectros ^{27}Al MAS-NMR no es posible realizar estudios cuantitativos debido a la falta de sensibilidad de la técnica de MAS-NMR para núcleos cuadrupolares como el ^{27}Al . Este hecho se comenta porque la señal a aproximadamente 60 ppm debida al entorno de tipo Al_{IV} no registra variaciones significativas con respecto a las señales de este tipo encontradas en los materiales de partida, lo que puede indicar que la reacción de los materiales iniciales con los compuestos de AlR_3 no genera entornos de este tipo. Pero no se puede descartar la aparición de nuevos entornos de tipo Al_{IV} ya que la cantidad que se haya generado de los mismos puede no ser detectable por la técnica.

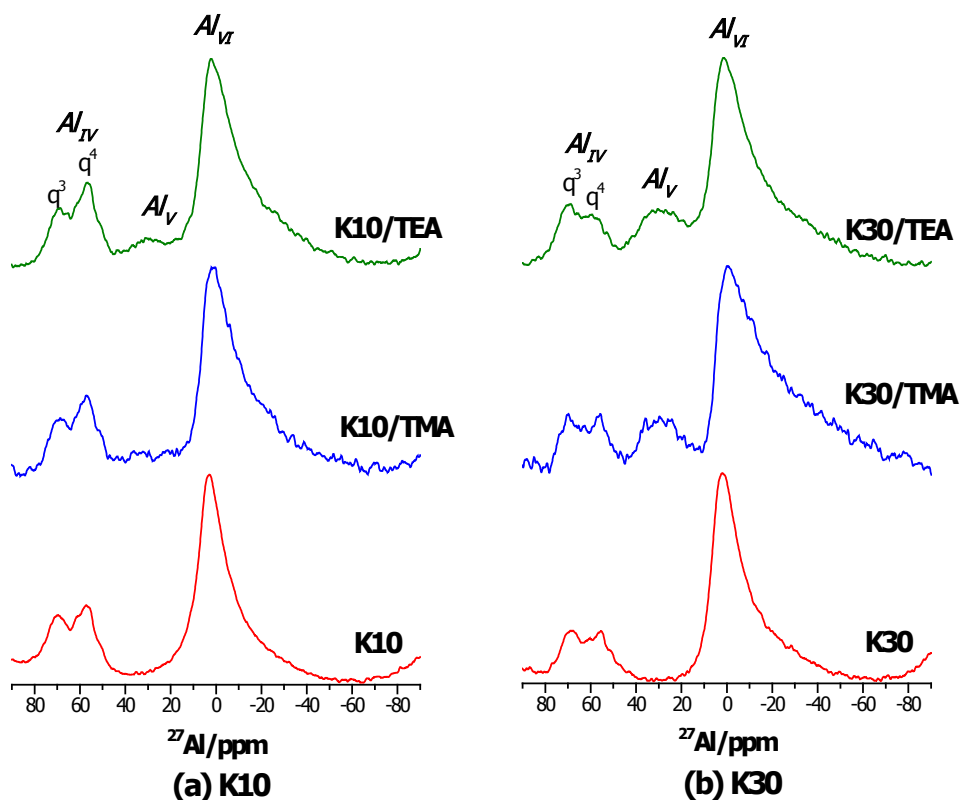


Figura 2. 16. Espectros de ^{27}Al MAS-NMR para las arcillas K10 y K30 modificadas con TMA y TEA.

Por otro lado, también es importante recordar que en el caso de los filosilicatos el átomo de aluminio con coordinación octaédrica puede ocupar dos lugares distintos en la estructura de los mismos: bien en la capa octaédrica o bien en el espacio interlamilar. La señal a 0 ppm debida a Al_{VI} se ensancha en su base adquiriendo una forma de sierra, hecho que se vincula a la formación de nuevas especies con entorno hexacoordinado tras la reacción de sílice con TMA como aparece en la bibliografía.²⁷ Lamentablemente, dada la complejidad de las muestras estudiadas y la falta de sensibilidad de la técnica, no se puede asociar la señal de Al_{VI} de manera definitiva a ninguno de los casos descritos. Sería necesaria la realización de experimentos adicionales utilizando métodos de MAS-NMR más sofisticados, como por ejemplo experimentos bidimensionales de **correlación heteronuclear de cuanto múltiple (HMQC, heteronuclear multiple quantum correlation)** o de **cuanto simple (HSQC, heteronuclear simple quantum correlation)**, por citar algunos de los experimentos posibles. Los experimentos bidimensionales generan espectros que tienen sensibilidad y resolución mayor que los experimentos de una

dimensión, de manera que la información obtenida facilitaría la asignación concluyente del entorno químico de los átomos de aluminio en los espectros de $^{27}\text{Al MAS-NMR}$. Para obtener estos experimentos con una buena resolución es necesario utilizar equipos con un campo magnético elevado (a partir de 18,8 T o 800 MHz) y por motivos de tiempo y disponibilidad no fue posible realizarlos.

Uno de los hechos más significativos observados en todos los espectros es la aparición de una nueva señal en torno a 30 ppm y que corresponde con un entorno de tipo Al_V ,⁶¹ de acuerdo con lo observado en estudios realizados por otros autores²⁷ sobre sílice tratada con TMA. Estos átomos de aluminio en entorno de tipo Al_V pueden generarse como consecuencia de la reacción del compuesto de AlR_3 con algún grupo presente en el sólido que tenga hidrógenos ácidos, quedándose enlazado covalentemente a la estructura del material. También puede ser el resultado de la reacción del compuesto AlR_3 con alguno de los vértices de los octaedros de los filosilicatos, de forma tal que la coordinación del átomo de aluminio pasaría de un entorno Al_{V_i} a un entorno Al_V .

El estudio de $^1\text{H MAS-NMR}$ es complicado pero aporta importantes conclusiones acerca del tratamiento de las arcillas K10 y K30 con AlR_3 . En primer lugar cabe destacar la aparición de nuevas señales a campo alto, en algunos casos con desplazamientos negativos. Éstas han de deberse a los protones de los grupos alquilo unidos a átomos de aluminio tras la reacción con el soporte.

No se puede establecer una tendencia clara en cuanto a las señales correspondientes a las moléculas de H_2O . La señal que hemos asignado al H_2O en el material de partida K10 a 4.4 ppm ahora aparece a 3.4 ppm, pero se encuentra en el intervalo en cual puede aparecer el H_2O para el tipo de compuestos estudiados. Sin embargo, para la K30 el hecho es un poco diferente, ya que en el intervalo entre 4.0 y 4.9 ppm no hay señales. Por tanto, esta técnica indicaría que en este material no queda H_2O , sin embargo los estudios realizados mediante *IR* para estos materiales apuntan a que el tratamiento de la K10 y la K30 con los compuestos de AlR_3 , disminuye significativamente el contenido de H_2O en los materiales, pero no se puede eliminar del todo.⁶²

En cuanto a las señales correspondientes a protones con características más ácidas siguen apareciendo después del tratamiento del material con AlR_3 . En este sentido no se pueden establecer mayores conclusiones pues cada material sigue una tendencia dependiendo de su propia naturaleza y del compuesto de AlR_3 utilizado.

Tabla 2. 8. Desplazamiento químico de ^1H MAS-NMR de los materiales derivados de la K10.

K10 $\delta(\text{ppm})$	K10/TMA $\delta(\text{ppm})$	K10/TEA $\delta(\text{ppm})$
7.4	6.8	6.1
6.2	6.4	0.8
4.3	3.4	-4.5
4.0	2.6	-
3.1	1.9	-
-	0.3	-
-	-0.2	-

Tabla 2. 9. Desplazamiento químico de ^1H de los materiales derivados de la K30.

K30 $\delta(\text{ppm})$	K30/TMA $\delta(\text{ppm})$	K30/TEA $\delta(\text{ppm})$
7.2	7.9	7.0
5.1	7.1	6.3
4.6	2.3	2.0
3.5	2.2	0.8
-	0.0	-0.2
-	-0.10	-0.22

De cualquier manera el análisis conjunto de los resultados aportados por las técnicas utilizadas permite concluir en primer lugar que los materiales de partida han incorporado el compuesto de AlR_3 a su estructura. En este proceso la formación de nuevos enlaces Si-O-Al ha dado lugar a átomos de aluminio en entorno pentacoordinado y globalmente dará lugar a la modificación de la acidez inherente al material, tanto de tipo Brønsted como

de tipo Lewis. El siguiente paso en nuestra trayectoria investigadora será realizar las pruebas de polimerización utilizando estos materiales como soportes activadores, estudiar la actividad y tratar de establecer relaciones entre los resultados, las propiedades catalíticas y la estructura determinada para estos sólidos.

2. 5. Pruebas de Polimerización de Etileno Utilizando la K10 y la K30 como Soportes Activadores.

Conseguido el primer objetivo que fue la caracterización de los soportes activadores, el siguiente paso consistió en probarlos en la polimerización de etileno utilizando diferentes precatalizadores.

El estudio se ha realizado con varios tipos de compuestos organometálicos en los que se han variado diferentes factores. Se pretende así a partir de los datos experimentales obtener la máxima información posible y optimizar las condiciones en cuanto al tipo de complejo organometálico a utilizar para polimerizar etileno con los soportes activadores como cocatalizadores.

En primer lugar se ha variado el centro metálico, para lo que se eligieron compuestos de circonio o de titanio. La razón que fundamenta la elección de los complejos organometálicos de metales del grupo 4 resultan ser muy efectivos en polimerización de etileno.

Por otro lado, también se ha estudiado el efecto del anillo ciclopentadienilo que puede ser muy importante a la hora de estabilizar la especie activa (recordemos que ésta es de origen catiónico). En este sentido se eligieron compuestos con uno o dos anillos ciclopentadienilo. Además los sustituyentes de dichos anillos también pueden ejercer un papel determinante por dos razones. En primer lugar es de esperar que la especie catiónica se sitúe en el espacio interlaminar, pero no es desdeñable que algún enlace de los sustituyentes de los anillos ciclopentadienilo (por ejemplo los enlaces Si-Cl) reaccionen con otros puntos del soporte activador. Esto provocaría que el crecimiento de la cadena polimérica pudiera ser diferente y por ello la morfología del polímero final sería distinta. En segundo lugar, estos sustituyentes podrían estabilizar el centro metálico si éste se sitúa en el espacio interlaminar con lo que también se vería influenciada la actividad catalítica.

Por ejemplo, se han descrito en nuestro grupo de investigación estudios en fase homogénea en los que el sustituyente de tipo alilo se coordina al centro metálico y por ello determina la estabilización de la especie catiónica.⁶³ Es importante recordar que la fuerza de interacción por contacto del par iónico, en la que el soporte activador sería el anión, debe ser suficiente para estabilizar la especie catiónica pero a su vez debe ser lo más pequeña posible como para que pueda ser superada por la débil capacidad coordinativa de la olefina. La suma de todos estos efectos estabilizadores haría que la especie catiónica fuera menos electrofílica y que por tanto estuviera menos disponible a la coordinación de la olefina.

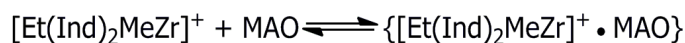
Asimismo, fueron necesarios estudios preliminares para establecer las condiciones óptimas para la polimerización. En estos ensayos se variaron de manera sistemática los factores que pueden influir en el proceso catalítico y que son:⁶⁴

- 1) Cantidad de soporte activador.
- 2) Disolvente.
- 3) Temperatura de la reacción de polimerización.

Estos ensayos preliminares se realizaron utilizando el soporte activador K10/TMA y el precatalizador $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}\text{Cl}_2]$. En primera instancia, se fijó la cantidad de precatalizador en 7×10^{-5} moles, ya que este valor se encuentra en el orden de magnitud de las cantidades utilizadas habitualmente en la bibliografía.^{15,65}

Para estudiar el efecto del primer factor, o sea la cantidad de soporte activador se hicieron ensayos con 1.5, 2.5 y 3.5 g del mismo. En todos los casos el sistema resultó ser activo (9, 19 y 20 KgPE/mol Zr. h. atm, respectivamente). Se observó que al aumentar la cantidad de soporte también había un incremento en la actividad del sistema, pero al llegar a un punto en el que este incremento no era muy marcado. Para llegar a un compromiso entre la actividad catalítica del sistema y la cantidad de soporte utilizada, se fijó 2.5 g como la cantidad de soporte activador idónea para la realización de las pruebas de polimerización.

En cuanto al parámetro referente al efecto de la temperatura en la actividad catalítica, a través de la revisión bibliográfica se encontró que generalmente las pruebas de polimerización en fase homogénea para este tipo de sistemas se hacen en el intervalo entre 40 y 100 °C con el fin de emular los procesos industriales, que transcurren en ese intervalo de temperatura.⁶⁶ Los datos obtenidos a 25, 50 y 70 °C (con actividades de 7, 19 y 10 KgPE/mol Zr. h. atm, respectivamente) permitieron concluir que la temperatura óptima para la realización de las pruebas era 50 °C. Probablemente a 70 °C se den procesos de desactivación de la especie catalíticamente activa, mientras que se cree que la baja actividad a 25 °C guarda relación con observaciones similares realizadas en catálisis homogénea, utilizando MAO como cocatalizador. En la bibliografía se han encontrado estudios en los que se propone la existencia de un equilibrio entre las especies catiónicas libres y las especies catiónicas coordinadas al MAO, tal y como se representa en el *esquema 2. 2*.⁶⁴ El estudio sugiere que la actividad de las especies catalíticas libres se vería reducida al estar coordinadas al MAO y los autores proponen que a bajas temperaturas el equilibrio está desplazado hacia la derecha, o sea a la formación de especies activas coordinadas. Este mismo efecto es el que proponemos para el soporte activador. Es decir, a bajas temperaturas las especies catiónicas presentarían interacciones más fuertes con el ANC y estarían menos accesibles para reaccionar, lo que explicaría la menor actividad a 25 °C.



*Esquema 2. 2. Especies activas libres y las especies activas coordinadas en estudios de fase homogénea.*⁶⁴

El tercer factor a estudiar es el efecto del disolvente en la actividad catalítica. Se sabe que la actividad catalítica se ve afectada por el disolvente de dos formas: en primer lugar el disolvente cambia la concentración del monómero ya que su solubilidad depende de la polaridad del disolvente y en segundo lugar el disolvente puede ejercer un efecto de solvatación sobre las especies activas en el proceso de polimerización. En estudios en fase homogénea referenciados en la bibliografía para el sistema Cp₂ZrCl₂-MAO, se ha encontrado que en disolventes como el *n*-decano sólo el 60% de las especies catiónicas son activas y que la actividad obtenida es sólo el 10% de la actividad para las pruebas realizadas en tolueno. Es decir, un aumento en la polaridad del disolvente favorecería la actividad catalítica del sistema.⁶⁴ Este hecho está en concordancia con los estudios realizados en las pruebas de polimerización con

el soporte activador. Se observó que el sistema en el que se empleó tolueno como disolvente la actividad obtenida (19 KgPE/mol Zr. h. atm) era prácticamente el doble de la actividad conseguida en las pruebas en las que el disolvente utilizado era hexano (11 KgPE/mol Zr. h. atm). Hay que recordar que la constante dieléctrica para el tolueno tiene un valor de 2.4 mientras que para el hexano este valor es de 1.9, lo que es una medida de la mayor polaridad del tolueno en relación con el hexano. La explicación anterior fundamenta la elección del tolueno como disolvente para las reacciones de polimerización.

El siguiente paso fue establecer el procedimiento de polimerización y no fue fácil ya que las patentes existentes al respecto no eran claras.⁶⁷⁻⁷⁶ Tras numerosos ensayos se estableció el procedimiento que se ha seguido en todas las pruebas que se han hecho en nuestro trabajo experimental. La prueba de polimerización consiste en la preparación de una suspensión del soporte activador a la que se añade el precatalizador. Tras 1h de reacción se filtra y se hacen dos lavados con las filtraciones sucesivas para eliminar todo el precatalizador que no haya reaccionado con el soporte activador. De este modo es posible asegurar que no hay especie activa en fase homogénea y por eso no es la que está polimerizando. El sólido obtenido se seca a vacío y se transfiere al reactor de polimerización al que se añade el disolvente y triisobutilaluminio (TIBA) como agente limpiador del medio de reacción. Los ensayos han sido repetidos al menos dos veces y en la *tabla 2. 10* se recoge la media de los resultados obtenidos en las medidas. En todos los casos se ha hecho una prueba de polimerización en fase homogénea con el mismo precatalizador utilizado en fase heterogénea.

A la vista de los resultados de la *tabla 2. 10* se pueden obtener varias conclusiones. En primer lugar, es bien sabido que el proceso de heterogeneización de un catalizador conlleva a una pérdida de actividad, debido a procesos de desactivación del catalizador (sinterización, envenenamiento y ensuciamiento) y que han sido descritos previamente en el *Capítulo 1*.⁷⁷ Un sistema catalítico heterogéneo con una actividad de un 30% en comparación con la actividad catalítica de precatalizador en fase homogénea se consideraría aceptable para su aplicación a nivel industrial. Por tanto, los resultados encontrados para el sistema catalítico más activo en nuestra investigación $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})_2\text{Cl}_2]\text{-K30/TEA}$ son aceptables puesto que la actividad alcanzada (81 KgPE/mol Zr. h. atm) es un 32% de la actividad en fase homogénea (252 KgPE/mol Zr. h. atm).

Tabla 2. 10. Resultados de las pruebas de polimerización de etileno utilizando la K10 y la K30 modificadas como soportes activadores y diferentes precatalizadores.

Precatalizador	Soporte Activador	Cantidad de PE (g)	Actividad (KgPE/mol [M]. h. atm)
<p>$[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}\text{Cl}_2]$</p>	Fase homogénea	3.0	258
	K10/TMA	1.3	19
	K10/TEA	0.5	7
	K30/TMA	0.3	4
	K30/TEA	1.0	14
<p>$[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})_2\text{Cl}_2]$</p>	Fase homogénea	2.9	252
	K10/TMA	2.6	37
	K10/TEA	4.4	63
	K30/TMA	3.8	54
	K30/TEA	5.7	81
<p>$[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_2]$</p>	Fase homogénea	1.4	120
	K10/TMA	0.1	2
	K10/TEA	1.0	14
	K30/TMA	1.8	25
	K30/TEA	2.0	28
<p>$[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMeCl}_2)\text{Cl}_3]$</p>	Fase homogénea	0.4	33
	K10/TMA	0.0	0
	K30/TMA	0.0	0
<p>$[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMeCl}_2)\text{Cl}_3]$</p>	Fase homogénea	1.8	252
	K10/TMA	0.2	2
	K30/TMA	0.0	0

[M] = Zirconio o titanio según el precatalizador.

Ahora haciendo un análisis detallado de la influencia del precatalizador en la actividad catalítica tenemos que los compuestos de circonio son más activos que los compuestos de titanio, hecho que también se observa en fase homogénea. Por otro lado el efecto del anillo ciclopentadienilo es notable. Así los compuestos con un solo anillo ciclopentadienilo resultan ser inactivos, incluso el compuesto de circonio. Este hecho indica que el papel de este ligando no es banal y tienen una influencia importante en la estabilización de la especie activa. Cuando hay dos anillos ciclopentadienilo la especie activa está más estabilizada debido al efecto dador de este ligando, lo que se traduce en que los sistemas que involucran precatalizadores de este tipo sí sean activos en la reacción de polimerización. En cuanto a los sustituyentes en dicho anillo ciclopentadienilo hay dos casos claramente diferenciados, aquellos que tienen un enlace Si-Cl y el que tiene un enlace Si-alilo. La elección de ambos no se ha hecho al azar sino que está precedida por los estudios previos que se han hecho en nuestro grupo de investigación acerca de las especies activas generadas a partir de estos complejos.⁷⁸ La especie catiónica derivada del complejo $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}\text{Cl}_2]$ presenta coordinación del grupo alilo que ejerce un efecto estabilizador que no es posible en los complejos con el grupo Si-Cl $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_2]$. Este efecto estabilizador para las pruebas catalíticas en fase homogénea no produce grandes diferencias en la actividad del precatalizador con el grupo alilo, sin embargo en fase heterogénea sí se observa una actividad menor para el precatalizador $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}\text{Cl}_2]$ porque la especie catiónica quedaría alojada en el espacio interlaminar y no sólo estaría estabilizada por la coordinación del grupo alilo, sino también por el efecto del soporte activador como anión que disminuiría en cierta medida la disponibilidad de la especie catiónica para la reacción de polimerización. No obstante, puede ser importante la presencia de un enlace de tipo Si-Cl $[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{SiMe}_2\text{Cl})_2\text{Cl}_2]$ y $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_2]$, el cual es susceptible de sufrir protonólisis porque ayudaría a anclar la especie activa en el soporte activador y por lo tanto de alguna manera podría estabilizarla también en la superficie del mismo y no sólo en el espacio interlaminar.

En lo que respecta al soporte activador, establecer conclusiones acerca de la influencia del mismo no es fácil, puesto que no hay una tendencia clara. En principio parece que el soporte activador generado en el tratamiento de la K30 con TEA es en todos los casos el que genera un sistema catalítico más activo. Si consideramos los datos de μXRF , la K30 es también el sólido que más aluminio ha incorporado (30 g Al_2O_3 /100 g K30, ver *tabla 2. 7*). Estos hechos

tienen una marcada importancia para los planteamientos que hemos realizado, en el sentido de que permite corroborar la hipótesis en la que proponemos que la actividad catalítica del sistema que involucra a los soportes activadores no proviene de la generación de productos de hidrólisis en la reacción entre los compuestos AlR_3 y el H_2O que pueda haber en los materiales estudiados, sino que esta actividad catalítica se debe a la estructura y acidez de los soportes activadores preparados. Otro dato valioso que queremos hacer notar es que cuando hicimos la cuantificación de las fases cristalinas mediante *XRD* de cada uno de los componentes en el sólido K30, observamos que este material es el que ligeramente más filossilicatos contiene (96.2% en la K30 frente a un 95.1% en la K10, ver *tabla 2. 4*). No sólo eso, sino que considerando nuestra hipótesis de partida es también el material que mayor contenido de MMt presenta (58.4% en la K30 y 51.46% en la K10). Por lo tanto estos resultados apuntarían a que efectivamente es la fase MMt la responsable de la actividad catalítica en el soporte activador.

Por otro lado, los datos que aporta la técnica de *MAS-NMR* resultan muy interesantes. En lo que respecta a los espectros de ^{27}Al *MAS-NMR*, hemos de resaltar que la información que se puede extraer de los mismos es muy significativa, ya que hay una diferencia importante en los datos del material de partida respecto a los soportes activadores. En todos los casos el tratamiento del soporte inicial, ya sea K10 o K30 produce la aparición en el espectro de ^{27}Al *MAS-NMR* de una nueva señal correspondiente a átomos de aluminio en entorno de tipo Al_V . Esta señal tiene mayor intensidad en el caso de los sólidos K30/ AlR_3 que en el caso de los sólidos K10/ AlR_3 . El interés de este dato es que, tal y como se dijo en un principio, la acidez de Lewis del material se verá modificada y por tanto su capacidad de generar especies activas. En cuanto a la información obtenida a partir de los espectros de 1H *MAS-NMR*, fue posible observar las señales correspondientes a protones ácidos pero ya estaban en los materiales de partida. Todo lo anterior, plantea la necesidad de realizar estudios adicionales para ampliar la información que poseemos acerca de las propiedades ácidas de los soportes activadores.

Por tanto, con el fin de establecer una relación más concluyente entre la naturaleza del soporte activador y la actividad catalítica experimentalmente observada, procedimos seguidamente a estudiar la acidez de Brønsted y/o Lewis de estos materiales y para analizar su influencia en los resultados catalíticos obtenidos. Los resultados de este estudio se presentan en el siguiente apartado.

2. 6. Estudio de la Acidez de los Soportes Activadores.

Hasta el momento hemos visto que ha sido posible la obtención de soportes activadores que producen sistemas catalíticos activos a la polimerización de etileno. Con el fin de obtener una mayor información acerca de la relación entre la naturaleza de los materiales y los resultados catalíticos, emprendimos el estudio de la acidez en dichos materiales.

Se sabe que las propiedades ácidas de los minerales de la arcilla pueden influir en el proceso de activación del complejo metalloceno, con efectos consecuentes en la actividad catalítica. También pueden influir en el tipo de interacción con la especie activa y en este sentido la rigidez de la superficie del sólido favorece la separación del par iónico especie activa-anión no coordinante,⁷⁹ haciendo más asequible la especie catiónica activa en el proceso de polimerización.

Los minerales de la arcilla, a los cuales pertenece la MMT poseen sitios ácidos de Lewis y de Brönsted y por tanto su actuación para generar especies activas puede transcurrir de dos formas por analogía a los métodos de generación de la especie activa descritos en catálisis homogénea. Por ello se propone que el soporte activador en su actuación como cocatalizador puede ejercer el papel de ácido de Lewis y/o el papel de ácido de Brönsted (Figura 2. 17).

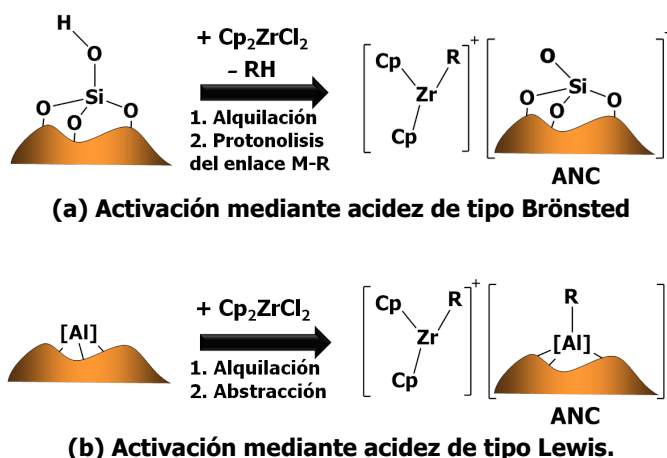


Figura 2. 17. Posibles mecanismos de generación de la especie activa, (a) mediante acidez de tipo Brönsted o (b) mediante acidez de tipo Lewis.

Si el soporte activador se comportara como un ácido Lewis, el proceso de activación ocurriría mediante la abstracción de un ligando del complejo organometálico. Si el soporte activador se comportara como un ácido de Brønsted, ocurriría la protonólisis de un enlace metal-alquilo para generar la especie catiónica. Una característica común en estos modelos es la generación de especies activas catiónicas altamente electrofílicas que son las responsables de la polimerización de olefinas.

Uno de los objetivos más ambiciosos de nuestro trabajo experimental es llegar a conocer lo máximo posible acerca del proceso de generación de la especie activa para así diseñar modificaciones en el soporte activador que ayuden a optimizar el proceso. Por ello, es tan importante estudiar lo máximo acerca de las características ácidas de los materiales. Puesto que las técnicas de caracterización mencionadas con anterioridad no nos permitieron establecer más conclusiones acerca de la acidez de los sistemas con los soportes activadores, se realizó un estudio con una molécula sonda mediante espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (*FT-IR*, Fourier Transform Infrared Spectroscopy) en modo transmisión para detectar los tipos de centros ácidos presentes en estos sólidos.

Tal y como se explicó en el capítulo anterior (ver apartado 1.6), la piridina puede interactuar con la superficie de las arcillas dos maneras: con los centros ácidos de Brønsted (Bpy) o bien con los centros ácidos de Lewis (Lpy). La perturbación electrónica sufrida por la piridina tras estas interacciones puede seguirse mediante *FT-IR* gracias a la aparición de nuevas bandas de vibración producto de la formación del ácido conjugado de la piridina [$C_5H_5NH^+$] en el caso (Bpy) o a través del desplazamiento de la posición de ciertas bandas características en la piridina libre que por la interacción de ésta con el soporte se mueven de su posición original a frecuencias mayores (Lpy).⁸⁰ Las bandas habitualmente utilizadas para la evaluación de la acidez aparecen en el espectro de *IR* en el intervalo de frecuencia entre 1700 y 1400 cm^{-1} . La posición en el espectro de *IR* de estas bandas junto con otras características de la piridina se recogen en la *tabla 2. 11*.

Tabla 2. 11. Características de la piridina y posición de las bandas vibracionales utilizadas para diagnosticar los sitios ácidos en un sólido.

Base	C ₅ H ₅ N
Ácido conjugado	C ₅ H ₅ NH ⁺
pKa	5.2
Posición de las bandas para la interacción (Hpy) (cm⁻¹)	~1600
Posición de las bandas para la interacción (Bpy) (cm⁻¹)	~1640
	~1540 (no aparece en la piridina libre)
Posición de las bandas para la interacción (Lpy) (cm⁻¹)	~1610
	~1450 (1430 piridina libre)

Como se puede observar en la tabla anterior las bandas cercanas a 1600 cm⁻¹ están presentes en los tres tipos de interacción y suelen aparecer solapadas en los espectros.⁸¹⁻⁸⁴ Debido a esto, la detección de los sitios ácidos Brönsted se hará utilizando la banda de absorción (Bpy) que aparece a aproximadamente 1540 cm⁻¹, que se debe a la formación del ácido conjugado de la piridina [C₅H₅NH⁺] y no se detecta para la piridina libre. Para el diagnóstico de los sitios ácidos de tipo Lewis se eligió la banda (Lpy) a 1450 cm⁻¹, que en la piridina sin interactuar aparece a aproximadamente 1430 cm⁻¹.

Experimentalmente el estudio consiste en un proceso de adsorción-desorción sobre una pastilla autosoportada de la muestra, tal y como expresa el procedimiento en la bibliografía consultada.⁸⁵ En primer lugar se hizo la adsorción de la piridina mediante ciclos, que consistieron en la saturación del sistema con la piridina y su posterior desgasificación a vacío, proceso que se repitió hasta que no ocurrió más adsorción de piridina, lo que se constató porque la presión de vapor del sistema se mantuvo constante. En segundo lugar se procedió a la desorción de la piridina a 200 °C para eliminar la piridina fisisorbida y finalmente se realizó el espectro de *FT-IR*.

Con los datos obtenidos a partir del espectro de la pastilla desgasificada a 200 °C se determinó la posición de las bandas asociadas a la piridina unida a sitios ácidos Lewis y Bronsted. Una vez localizados estos sitios se hizo el cálculo del área bajo el pico y se normalizó con el peso de la pastilla. Así se determinó la cantidad de sitios ácidos en el sólido (*Figura 2. 18*).⁸¹

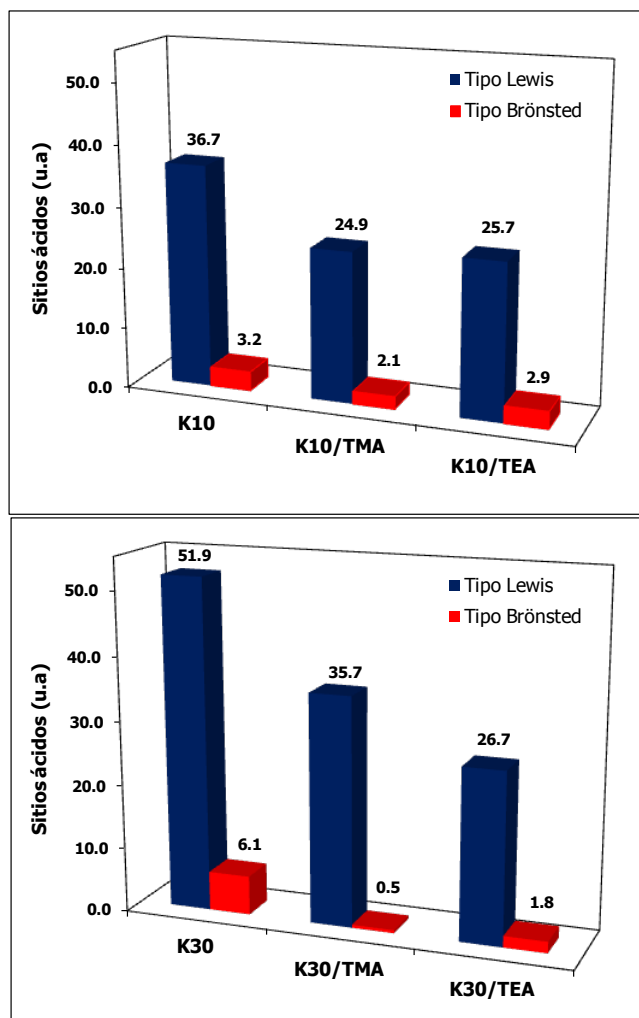


Figura 2. 18. Evaluación de la acidez de los materiales por adsorción de piridina (muestras desgasificadas a 200 °C).

En lo que se refiere a los materiales de partida, los resultados de este análisis muestran que la K30 es el material que posee el mayor número de centros ácidos tanto de tipo Brønsted como de tipo Lewis. Además, la fracción principal de sitios ácidos detectada en la K10 y la K30 se debe a ácidos de Lewis. Por lo tanto, mediante esta técnica podemos deducir que la disminución del número de centros ácidos en los materiales originales tras la reacción con los compuestos de tipo AlR_3 es una evidencia más de la incorporación de del compuesto de aluminio al soporte.

Establecer una correlación entre los resultados de acidez y actividad catalítica no es fácil, si bien se puede decir que la K30 modificada es siempre el

material que presenta la mayor actividad y el que presenta mayor acidez. Los resultados del análisis de acidez apuntan a la acidez de tipo Lewis como la responsable de la actividad de los soportes activadores para la polimerización de etileno. Esta prueba no es totalmente concluyente y no nos permite descartar completamente el papel que podría ejercer la acidez de Brönsted de los soportes activadores, puesto que se observa por $^1\text{H MAS-NMR}$ la presencia de protones muy ácidos (en torno a 7 ppm) asociados a la acidez de Brönsted del material. Además hay que recordar que mediante $^{27}\text{Al MAS-NMR}$ se pudo detectar la formación de nuevos centros con átomos de aluminio en una coordinación de tipo Al_V , que pueden influir positivamente en este efecto sinérgico. Por ello, con los resultados disponibles hasta el momento, proponemos que la actividad se debe al efecto sinérgico entre centros ácidos de tipo Brönsted y centros ácidos de tipo Lewis presentes en los soportes activadores.

2. 7. Caracterización del PE Obtenido Utilizando las Arcillas Comerciales como Soportes Activadores.

Con el fin de completar los resultados de la investigación realizada hasta el momento, se llevó a cabo un estudio de las propiedades de los polímeros obtenidos usando los soportes activadores derivados de las arcillas comerciales con el complejo organometálico deseado.

♠ DSC.

Las propiedades térmicas de algunos de estos polímeros se determinaron mediante calorimetría diferencial de barrido (*DSC*, Differential Scanning Calorimetry) (Tabla 2. 12).

Tabla 2. 12. Determinación del punto de fusión del PE obtenido usando los diferentes soportes activadores.

Muestra	T _m (°C)
PE (fase homogénea)	132
K10/TMA/PE	136
K30/TMA/PE	132
K10/TEA/PE	137
K30/TEA/PE	134

Todos los materiales presentan un punto de fusión típico para polietileno de alta densidad (*HDPE*, High Density Polyethylene) cercano a 135 °C, lo que indica que no hay procesos de ramificación ni de terminación de cadena pese a la cercanía que puedan tener los centros activos responsables de la polimerización.

♣ SEM:

Por razones de tiempo sólo se abordó el análisis mediante otras técnicas del PE obtenido a partir de la K10/TMA. Primeramente, se hizo un estudio de la morfología del polímero utilizando *SEM*. En la *figura 2. 19* se presenta una comparativa de las imágenes del soporte activador K10/TMA y del PE obtenido a partir del mismo.

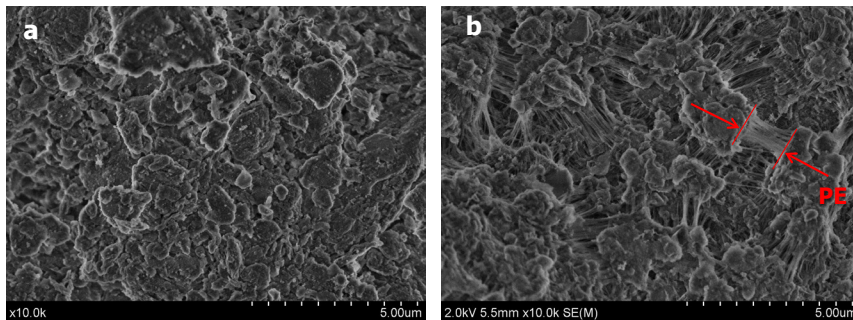


Figura 2. 19. SEM de la K10/TMA (a) y del PE obtenido usando la K10/TMA (b).

Es destacable que en la *figura 2. 19. b* se observa que el polímero ha crecido entre los bordes de las partículas del material, sin embargo no se puede descartar el colapso de la estructura del material tras la reacción de polimerización debido al crecimiento de la cadena polimérica.

♣ XRD:

Para tener información adicional con respecto al estado de la estructura del polímero lo analizamos mediante *XRD* (*Figura 2. 20*).

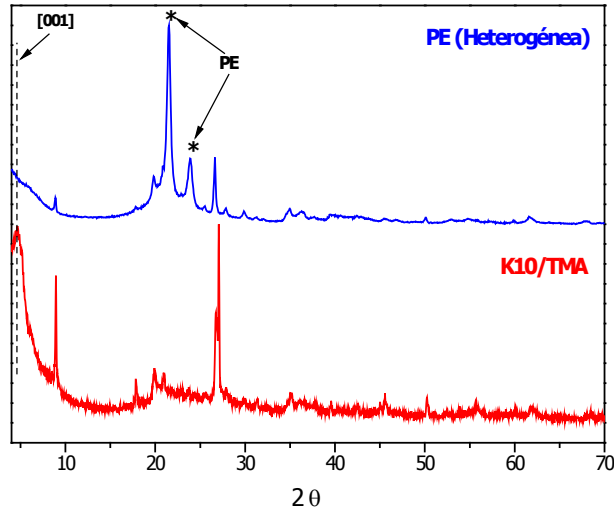


Figura 2. 20. Comparación de los difractogramas de la K10/TMA y del PE obtenido en fase heterogénea.

En el difractograma del polímero obtenido utilizando la K10/TMA se observan dos nuevas señales a $21.48\ 2\theta$ y $23.93\ 2\theta$, asociadas al PE. Además las reflexiones de la K10/TMA disminuyen en intensidad. Merece una mención especial la reflexión asignada a los filosilicatos (reflexión 001) ya que un descenso en la intensidad de ésta se interpreta como el colapso de la estructura laminar. Este hecho nos permite proponer que la especie catiónica activa en polimerización se sitúa en el espacio interlaminar de estos materiales y que el crecimiento del polímero en ese espacio ha producido la destrucción de la estructura laminar.

2. 8. Conclusiones.

Las conclusiones más importantes que podemos deducir de los estudios descritos en este capítulo:

- (1) Las arcillas comerciales K10 y K30 adquiridas para realizar los estudios han resultado ser una mezcla de materiales. La composición exacta de dichos sólidos se ha establecido mediante un estudio estructural extenso y consiste en filosilicatos (MMt y mica) y tectosilicatos (cuarzo, albita y sílice amorfa).
- (2) Estos sólidos, mezcla de diferentes tipos de materiales, se han modificado por tratamiento con derivados trialkilo de aluminio para

obtener los **soportes activadores**, que han resultado ser eficaces para generar especies activas en procesos de polimerización de etileno, frente a una variedad de derivados ciclopentadienilo de circonio o de titanio. El soporte activador más efectivo es siempre un derivado de la K30.

- (3) La caracterización estructural de los soportes activadores apunta a que los materiales activos presentan átomos de aluminio en entornos pentacoordinado y centros ácidos de Brönsted. Por lo tanto, sería un efecto cooperativo entre centros ácidos de Brönsted y centros ácidos de Lewis el responsable de la actividad catalítica.
- (4) El uso de soportes activadores como cocatalizadores sólidos ha permitido obtener sistemas catalíticos libres de MAO.

A la vista de estas conclusiones, las perspectivas de continuación del trabajo eran inmediatas. Nuestro interés inicial se basaba en la utilización de la MMt como material de origen para preparar los soportes activadores. Por tanto, nos planteamos la utilización de MMt pura obtenida a partir de una fuente natural. Para ello, recurrimos al organismo internacional “The Clay Mineral Society” para adquirir la arcilla en cuestión. Además, las observaciones encontradas en el trabajo descrito en este capítulo nos hacían pensar que también podríamos utilizar otros materiales miembros de las esmectitas con el mismo propósito de generar soportes activadores. Los estudios encaminados en este sentido se describen en el próximo capítulo de esta Memoria.

2. 9. Bibliografía.

- (1) Moore, D.; Reynolds, R. C. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*; Oxford University Press, 1997.
- (2) Choplin, A.; Quignard, F. *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 178-180, Part 2, 1679-1702.
- (3) Hussin, F.; Aroua, M. K.; Daud, W. M. A. W. *Chem. Eng. J.*, **2011**, 170, 90-106.
- (4) Chitnis, S. R.; Sharma, M. M. *React. Funct. Polym.*, **1997**, 32, 93-115.
- (5) Zhou, C. H. *Appl. Clay Sci.*, **2011**, 53, 87-96.
- (6) Wallis, P. J.; Gates, W. P.; Patti, A. F.; Scott, J. L.; Teoh, E. *Green Chem.*, **2007**, 9, 980-986.
- (7) Vicente-Rodríguez, M. A.; Suárez, M.; López-González, J.; Bañares-Muñoz, M. A. *Langmuir.*, **1996**, 12, 566-572.
- (8) Alt, H. G.; Köppl, A. *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1205-1221.
- (9) Rappe, A. T.; Skiff, W. M.; Casewit, C. J. *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1435-1456.
- (10) Kaminsky, W. *Macromolecules.*, **2012**.
- (11) Sinn, H.; Kaminsky, W. *Adv. Organomet. Chem.*, **1980**, 18, 99-149.
- (12) Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H. J.; Woldt, R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1980**, 19, 390-392.
- (13) Chen, E. Y. X.; Marks, T. J. *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1391-1434.
- (14) Meshkova, I. N.; Ushakova, T. M.; Ladygina, T. A.; Kovaleva, N. Y.; Novoshonova, L. A. *Polym. Bull.*, **2000**, 44, 461-468.
- (15) Meshkova, I. N.; Ushakova, T. M.; Gultseva, N. M.; Ladygina, T. A.; Kovaleva, N. Y.; Novoshonova, L. A. *Polymery*, **2001**, 46, 529-533.
- (16) Meshkova, I. N.; Ushakova, T. M.; Ladygina, T. A.; Kovaleva, N. Y.; Novokshonova, L. A. *Polym. Bull.*, **2000**, 44, 461-468.
- (17) Novokshonova, L. A.; Ushakova, T. M.; Krasheninnikov, V. G.; Kovaleva, N. Y.; Ladygina, T. A.; Lysova, M. V.; Leipunskii, I. O.; Zhigach, A. N.; Kuskov, M. L. *Kinet. Catal.*, **2006**, 47, 251-256.
- (18) Novokshonova, L. A.; Kovaleva, N. Y.; Ushakova, T. M.; Meshkova, I. N.; Krasheninnikov, V. G.; Ladygina, T. A.; Leipunskii, I. O.; Zhigach, A. N.; Kuskov, M. L. *Kinet. Catal.*, **2005**, 46, 853-860.
- (19) Novokshonova, L.; Kovaleva, N.; Meshkova, I.; Ushakova, T.; Krasheninnikov, V.; Ladygina, T.; Leipunskii, I.; Zhigach, A.; Kuskov, M. *Macromol. Symp.*, **2004**, 213, 147-155.

- (20) Meshkova, I. N.; Ladygina, T. A.; Ushakova, T. M.; Kovaleva, N. Y.; Novokshonova, L. A. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2002**, 142A, 691-697.
- (21) Flessner, U.; Jones, D. J.; Roziere, J.; Zajac, J.; Storaro, L.; Lenarda, M.; Pavan, M.; Jiménez-López, A.; Rodríguez-Castellón, E.; Trombetta, M.; Busca, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, 168, 247-256.
- (22) Jeong, D. W.; Hong, D. S.; Cho, H. Y.; Woo, S. I. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 206, 205-211.
- (23) Kurokawa, H.; Morita, S.; Matsuda, M.; Suzuki, H.; Ohshima, M. A.; Miura, H. *Appl. Catal., A*, **2009**, 360, 192-198.
- (24) Weiss, K.; Wirth-Pfeifer, C.; Hofmann, M.; Botzenhardt, S.; Lang, H.; Bruning, K.; Meichel, E. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 182, 143-149.
- (25) Ciardelli, F.; Altomare, A.; Michelotti, M. *Catal. Today*, **1998**, 41, 149-157.
- (26) Bartram, M. E.; Michalske, T. A.; Rogers, J. W. *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 4453-4463.
- (27) Li, J.; DiVerdi, J. A.; Maciel, G. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 17093-17101.
- (28) Puurunen, R. L.; Root, A.; Haukka, S.; Iiskola, E. I.; Lindblad, M.; Krause, A. O. I. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 6599-6609.
- (29) Lakomaa, E. L.; Root, A.; Suntola, T. *Appl. Surf. Sci.*, **1996**, 107, 107-115.
- (30) Panchenko, V. N.; Zakharov, V. A.; Danilova, I. G.; Paukshtis, E. A.; Zakharov, I. I.; Goncharov, V. G.; Suknev, A. P. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, 174, 107-117.
- (31) Wilson, K.; Clark, J. H. *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 1313-1319.
- (32) Yamamoto, H.; Futatsugi, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 1924-1942.
- (33) Yadav, G. D.; Kirthivasan, N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 203-204.
- (34) Loh, T. P.; Li, X. R. *Tetrahedron*, **1999**, 55, 10789-10802.
- (35) Hart, M. P.; Brown, D. R. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 212, 315-321.
- (36) Vaccari, A. *Appl. Clay Sci.*, **1999**, 14, 161-198.
- (37) Varma, R. *Tetrahedron*, **2002**, 58, 1235-1255.
- (38) Yao, Y. Z.; Kawi, S. *J. Porous Mater.*, **1999**, 6, 77-85.
- (39) Farias, M.; Martinelli, M.; Rolim, G. K. *Appl. Catal., A*, **2011**, 403, 119-127.
- (40) Mermut, A. R.; Cano, A. F. *Clays Clay Miner.*, **2001**, 49, 381-386.
- (41) Temuujin, J.; Jadambaa, T.; Burmaa, G.; Erdenechimeg, S.; Amarsanaa, J.; MacKenzie, K. J. D. *Ceram. Int.*, **2004**, 30, 251-255.
- (42) Melgarejo, J. C.; Proenza, J. A.; Galí, S.; Llovet, X. *Bol. Soc. Geol. Mex.*, **2010**, 62, 1-23.

- (43) Martín, J. D. M.; Montolío, T. S.; Gras, D. G. *Mineralogía de Arcillas Cerámicas: El Permo-Trías de Castelló*; Universitat Jaume I, 2005.
- (44) Brigatti, M. F.; Galan, E.; Theng, B. K. G. Structures and Mineralogy of Clay Minerals. En *Developments in Clay Science*. Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G., Eds.; Elsevier: 2006, pp 19-86.
- (45) Srodon, J. Identification and Quantitative Analysis of Clay Minerals. En *Developments in Clay Science*. Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G., Eds.; Elsevier: 2006, pp 765-787.
- (46) Weiss, C. A.; Altaner, S. P.; Kirkpatrick, R. J. *Am. Mineral.*, **1987**, 72, 935-942.
- (47) Sanz, J.; Serratos, J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 4790-3.
- (48) Alba, M. D.; Castro, M. A.; Chain, P.; Naranjo, M.; Perdigón, A. C. *Phys. Chem. Miner.*, **2005**, 32, 248-254.
- (49) Tkac, I.; Komadel, P.; Mueller, D. *Clay Miner.*, **1994**, 29, 11-19.
- (50) MacKenzie, K.; Smith, M. E. Chapter 4. ²⁹Si NMR. En *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*. MacKenzie, K., Smith, M. E., Eds.; Pergamon: 2002; Vol. 6, pp 201-268.
- (51) Engelhardt, G.; Michel, D. *High-resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites*; John Wiley & Sons, 1987.
- (52) Shinoda, T.; Onaka, M.; Izumi, Y. *Chem. Lett.*, **1995**, 495-496.
- (53) Tennakoon, D. T. B.; Schlogl, R.; Rayment, T.; Klinowski, J.; Jones, W.; Thomas, J. M. *Clay Miner.*, **1983**, 18, 357-371.
- (54) Alba, M. D.; Becerro, A. I.; Castro, M. A.; Perdigón, A. C. *Chem. Commun.*, **2000**, 37-38.
- (55) Tennakoon, D. T. B.; Thomas, J. M.; Jones, W.; Carpenter, T. A.; Ramdas, S. J. *Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1986**, 82, 545-562.
- (56) Alba, M. D.; Becerro, A. I.; Castro, M. A.; Perdigón, A. C.; Trillo, J. M. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 3996-4001.
- (57) Delitala, C.; Alba, M. D.; Becerro, A. I.; Delpiano, D.; Meloni, D.; Musu, E.; Ferino, I. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**, 118, 1-10.
- (58) Hunger, M.; Ernst, S.; Steuernagel, S.; Weitkamp, J. *Microporous Mater.*, **1996**, 6, 1349-1353.
- (59) Cramail, H.; Radhakrishnan, K.; Deffieux, A. C. R. *Chimie*, **2002**, 5, 49-52.
- (60) Heller-Kallai, L. Chapter 7.2. Thermally Modified Clay Minerals. En *Developments in Clay Science*. Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G., Eds.; Elsevier: 2006, pp 289-308.
- (61) MacKenzie, K.; Smith, M. E. Chapter 5. ²⁷Al NMR. En *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*; Pergamon: 2002; Vol. 6, pp 271-330.

- (62) Dioses, J. F. *Tesina de Máster, Universidad de Alcalá*, **2008**.
- (63) Cano, J.; Gómez-Sal, P.; Heinz, G.; Martínez, G.; Royo, P. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *345*, 15-26.
- (64) Huang, J.; Rempel, G. L. *Prog. Polym. Sci.*, **1995**, *20*, 459-526.
- (65) Imanishi, Y.; Naga, N. *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, *26*, 1147-1198.
- (66) Delferro, M.; Marks, T. J. *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 2450-2485.
- (67) Calemma, V.; Flego, C.; Carluccio, L. C.; Millini, R.; Parker, W., Patente WO 2005002725, 51, **2005**.
- (68) Cotter, M. A., Patente US 20070031308, 56, **2007**.
- (69) Dockter, D. W.; Hauger, B. E.; Welch, M. B.; Muninger, R. S., Patente US 6239060 B1, 8, **2001**.
- (70) Holtcamp, M. W., Patente US 20060079394, 24, **2006**.
- (71) Jacobsen, G. B.; Vogel, A.; Sun, T., Patente WO 2001042320, 37, **2001**.
- (72) Jens, K.; Follestad, A.; Palmquist, U.; Dahl, I. M.; Blom, R., Patente WO 2000047640, 24, **2000**.
- (73) Peterson, T. H.; Lucas, E., Patente WO 2002045854, 53, **2002**.
- (74) Roland, K., Patente WO 2004041871, 36, **2004**.
- (75) Spencer, L.; Springs, M. A., Patente WO 9605236, 38, **1996**.
- (76) Yang, Q.; Jensen, M. D.; Thorn, M. G.; Jayaratne, K. C.; Crain, T. R., Patente 2008287721, 25, **2008**.
- (77) Chien, J. C. W. *Top. Catal.*, **1999**, *7*, 23-36.
- (78) Galakhov, M. V.; Heinz, G.; Royo, P. *Chem. Commun.*, **1998**, 17-18.
- (79) Jezequel, M.; Dufaud, V.; Ruiz-Garcia, M. J.; Carrillo-Hermosilla, F.; Neugebauer, U.; Niccolai, G. P.; Lefebvre, F.; Bayard, F.; Corker, J.; Fiddy, S.; Evans, J.; Broyer, J. P.; Malinge, J.; Basset, J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 3520-3540.
- (80) Taillandier, M.; Taillandier, E. *Spectrochim. Acta*, **1969**, *25*, 1807-1814.
- (81) Tyagi, B.; Chudasama, C. D.; Jasra, R. V. *Appl. Clay Sci.*, **2006**, *31*, 16-28.
- (82) Busca, G. *Catal. Today*, **1996**, *27*, 323-352.
- (83) Lercher, J. A.; Gründling, C.; Eder-Mirth, G. *Catal. Today*, **1996**, *27*, 353-376.
- (84) Morterra, C.; Magnacca, G. *Catal. Today*, **1996**, *27*, 497-532.
- (85) Reddy, C. R.; Bhat, Y. S.; Nagendrappa, G.; Prakash, B. S. J. *Catal. Today*, **2009**, *141*, 157-160.

Capítulo 3

**Las Arcillas Naturales como
Soportes Activadores**

CAPÍTULO 3. LAS ARCILLAS NATURALES COMO SOPORTES ACTIVADORES.

Contenido

- 3.1. *Introducción.*
 - 3.2. *Objetivos.*
 - 3.3. *Purificación de las Arcillas y Obtención de las Esmectitas de Partida.*
 - 3.3.1. *Caracterización de las Esmectitas de Partida.*
 - 3.4. *Proceso de Intercambio Catiónico en las Esmectitas de Partida.*
 - 3.4.1. *Caracterización de las Esmectitas tras ser Homoionizadas.*
 - 3.5. *Obtención de los Soportes Activadores Derivados de las Arcillas Naturales.*
 - 3.5.1. *Caracterización de los Soportes Activadores Obtenidos a partir de las Arcillas Naturales.*
 - 3.6. *Pruebas de Polimerización de Etileno Utilizando las Arcillas Naturales como Soportes Activadores.*
 - 3.7. *Caracterización del PE Obtenido Usando las Arcillas Naturales como Soportes Activadores*
 - 3.8. *Conclusiones.*
 - 3.9. *Bibliografía.*
-

3.1. Introducción.

Tal y como se ha demostrado en el capítulo anterior las arcillas comerciales K10 y K30 están constituidas por una mezcla de cinco componentes que consiste en dos filosilicatos (MMt y mica) y tres tectosilicatos (albita, cuarzo y sílice amorfa). No obstante, resultan ser activas como soportes activadores en reacciones de polimerización de etileno, pero al ser una mezcla no se puede asignar qué componente o componentes son los responsables de esa actividad catalítica. Por ello, el planteamiento para este capítulo es trabajar con materiales de partida constituidos por un solo mineral cuya composición sea conocida, para que tras su posterior modificación sean usados como soportes activadores en la polimerización de olefinas. De este modo, será factible establecer correlaciones entre las características estructurales de los

materiales modificados (soportes activadores) y los resultados de polimerización obtenidos.

A pesar de estar en presencia de una mezcla de componentes, partimos de la hipótesis de que la MMT podría ser la causante de la actividad catalítica debido a sus propiedades estructurales y químicas. En este punto conviene recordar dos de ellas, como la capacidad que tiene la MMT de alojar compuestos en su espacio interlaminar y su acidez de Brönsted y/o Lewis. Ambas características serían cruciales en el proceso de polimerización ya que permitirían en primer lugar generar y en segundo lugar estabilizar la especie catiónica activa en polimerización. Dado que las MMT pertenecen al grupo de filosilicatos 2:1 y dentro de ellos a la familia de las esmectitas, decidimos hacer extensivo el estudio a otros miembros de esta familia. En la *tabla 3. 1*, se detalla la fórmula estructural ideal para estos minerales, junto con la ubicación de la sustitución isomórfica en las capas de las láminas que los constituyen.

Tabla 3. 1. Clasificación de las esmectitas.

ESMECTITAS		
Ubicación de las sustituciones isomórficas	DIOCTAÉDRICAS (2/3, Al)	TRIOCTAÉDRICAS (todos, Mg)
<i>Capa octaédrica</i>	Montmorillonita $M^+_y(Al_{4-y}Mg_y)(Si_8)O_{20}(OH)_4$	Hectorita $M^+_y(Mg_{6-y}Li_y)(Si_8)O_{20}(OH)_4$
<i>Capa tetraédrica</i>	Beidelita $M^+_x(Al_4)(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$	Saponita $M^+_x(Mg_6)(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$

Con todas estas consideraciones previas a continuación se recogen las características estructurales y la de composición más importantes de los minerales escogidos. Éstos son algunos miembros representativos de la familia de las esmectitas tanto de tipo dioctaédrico como de tipo trioctaédrico:

- Montmorillonita (MMT) se trata de una esmectita de tipo dioctaédrico por lo que 2/3 de los octaedros de la capa octaédrica están ocupados por cationes de Al^{3+} . En ella las sustituciones isomórficas ocurren justamente en la capa octaédrica y consisten comúnmente en el reemplazo de los cationes de Al^{3+} por cationes de Mg^{2+} (aunque también puede darse la sustitución por cationes de Fe^{3+} , Ti^{4+} o Mn^{2+}).

De esta manera la deficiencia de carga de la lámina se encuentra situada en la capa octaédrica.

- Beidelita (Beid) es también una esmectita de tipo dioctaédrico. Pero en este caso las sustituciones isomórficas se dan principalmente en la capa tetraédrica porque los cationes de Si^{4+} que constituyen esta capa son sustituidos por cationes de Al^{3+} , lo que provoca que la carga negativa de la lámina se sitúe en esta capa.
- Hectorita (Hect) es un mineral de tipo trioctaédrico en el que capa octaédrica está ocupada por cationes de Mg^{2+} que pueden ser sustituidos por cationes de Li^+ , lo cual genera una deficiencia de carga en esa capa.
- Saponita (Sap) es una esmectita de tipo trioctaédrico cuya capa octaédrica está ocupada en su totalidad por cationes Mg^{2+} . En este caso la carga laminar procede de la sustitución isomórfica de los cationes de Si^{4+} de la capa tetraédrica por cationes de Al^{3+} .

De esta forma, los minerales escogidos para actuar como soportes activadores se caracterizan por ser todos esmectitas con estructura laminar (TOT) con un espacio interlamilar que aloja los cationes que garantizan la neutralidad eléctrica. Sin embargo, difieren en las sustituciones isomórficas estructurales; tanto en la naturaleza del catión como en la capa donde se producen.

En cuanto a la composición estructural, los minerales de tipo MMT y Beid son dioctaédricos y tienen aluminio como componente principal de la capa octaédrica. Los minerales de tipo Hect son trioctaédricos y su capa octaédrica está constituida por magnesio. En este punto conviene dejar claro que las Hect son diferentes de todos sus congéneres porque carecen de aluminio estructural. Por lo tanto, se deduce que la acidez inherente a cada uno de estos materiales será distinta. Esta característica será importante para determinar si es la acidez propia de las esmectitas o la acidez inducida tras el tratamiento químico la responsable de la actividad catalítica. Hay que señalar que fue desestimado el uso de esmectitas de tipo Sap debido a que estudios previos presentados en algunas patentes indican la falta de actividad catalítica

en reacciones de polimerización de olefinas para los sistemas en que se utilizaba este mineral.¹⁻³

En cuanto a las sustituciones isomórficas, éstas generan cargas en las láminas que determinan la cantidad de cationes que hay en el espacio interlaminar del mineral y por tanto la capacidad de intercambio catiónico (*CEC*, *cation exchange capacity*). Los minerales escogidos se someterán a un proceso de homoionización que consiste en introducir en el espacio interlaminar un catión determinado.⁴ La naturaleza del catión escogido (por ejemplo H^+ o Al^{3+}) modificará la acidez del material de partida. La medida en que esto ocurre dependerá de cuánto catión quede retenido, lo que a su vez obedece a la naturaleza del material escogido y a la *CEC*.⁵ Tal y como ya se ha comentado en el *Capítulo 1*, esta propiedad es fundamental para explicar la actividad catalítica cuando la especie activa responsable de la polimerización es un catión. Sería de esperar que el sólido que tenga mayor *CEC* produzca los soportes activadores con mayor actividad catalítica para la polimerización de etileno pues sería mayor la posibilidad de intercambiar los cationes interlaminares por la especie catiónica responsable de la polimerización que estaría estabilizada por el soporte activador en su actuación como ANC.

Pese a que las arcillas se adquieren (a la Clay Mineral Society, *CMS*), como muestras de suelo puras, hay que hacer el tratamiento explicado con detalle en el *Capítulo 7* para obtener el mineral de la arcilla que nos interesa. La primera fase de este proceso consiste en separar la fracción menor de $2\ \mu m$ y la segunda fase del mismo es la eliminación de las impurezas (materia orgánica y carbonatos) presentes en esa fracción.⁶⁻¹¹ Los materiales se someterán después a un tratamiento de homoionización y finalmente serán tratados con derivados trialquilo de aluminio como son el TMA o el TEA. Con todos estos factores se generará una importante batería de soportes activadores. En este punto hay que destacar que por razones de tiempo, las esmectitas sólo pudieron tratarse con TMA y no con TEA.

3.2. *Objetivos.*

Atendiendo a los aspectos descritos anteriormente los objetivos marcados en este capítulo son:

- [1] Separación, purificación y caracterización de los minerales de arcillas obtenidos a partir de las muestras de suelo puras.
- [2] Homoionización de las esmectitas mediante procesos de intercambio catiónico y caracterización de los materiales obtenidos.
- [3] Obtención de los soportes activadores mediante tratamiento de los materiales de partida puros y de los materiales homoionizados por reacción con TMA.
- [4] Caracterización de los soportes activadores para poder establecer correlaciones entre la misma y su comportamiento catalítico en las reacciones de polimerización.
- [5] Estudio de los materiales modificados con TMA como soportes activadores en reacciones de polimerización de etileno.
- [6] Correlación de la estructural con la actividad catalítica y de los datos estructurales para proponer un mecanismo de generación de la especie activa.

3.3. Purificación de las Arcillas y Obtención de las Esmectitas de Partida.

Los suelos que contienen las arcillas utilizadas en este estudio fueron adquiridos a la CMS de los Estados Unidos y sus nombres y ciudades de procedencia se recogen en la *tabla 3. 2*.

Tabla 3. 2. Muestras de suelo.

Muestra de suelo	Ciudad de Origen	Nomenclatura para la arcilla extraída
Montmorillonita SAz-2	Arizona	MMt1
Montmorillonita SCa-3	San Diego, California	MMt2
Beidelita SBId-1	Idaho	Beid
Hectorita SHCa-1	San Bernardino, California	Hect

Para la elección de estas arcillas se tomó en consideración que fueran muestras monominerales con bajo contenido en cationes Fe^{3+} , para evitar los

efectos negativos que este catión puede tener a la hora de hacer la caracterización.

Tras realizar todo el proceso de purificación detallado en el *Capítulo 7* se obtuvieron las cantidades de mineral de la arcilla que se recogen en la *tabla 3. 3*. Los resultados demuestran la importancia de purificar el suelo para obtener las arcillas. En las muestras MMt1 y Hect la fracción mineral representa aproximadamente un 20% del suelo, mientras que para la MMt2 y Beid la fracción es aproximadamente un 6% del suelo, el resto correspondería a minerales no asociados e impurezas. Evidentemente este hecho constituirá una limitación determinante en el número de pruebas catalíticas que se podrán realizar con estos últimos materiales.

Tabla 3. 3. Cantidad de mineral obtenida tras la purificación del suelo.

Nombre	Peso de la muestra de suelo (g)	Cantidad de mineral extraído (g)	% peso del mineral en el suelo
MMt1	150	31	21
MMt2	150	8	5
Beid	150	12	8
Hect	250	40	16

La fórmula estructural de los minerales de la arcilla aportada por la CMS y la CEC calculada a partir de la misma se recoge en la *tabla 3. 4*.

Tabla 3. 4. Fórmula estructural y CEC de las esmectitas de partida.

Mineral	Fórmula estructural del mineral (CMS)	CEC (meq/100g de mineral)
MMt1	$[Ca_{0.39}Na_{0.36}K_{0.01}][Al_{2.71}Fe(III)_{0.12}Mg_{1.11}Mn_{0.01}Ti_{0.03}]$ $[Si_8]O_{20}(OH)_4$	156
MMt2	$[Mg_{0.45}Ca_{0.15}Na_{0.27}K_{0.01}][Al_{2.55}Fe(III)_{0.12}Mg_{1.31}Ti_{0.02}]$ $[Si_{7.81}Al_{0.19}]O_{20}(OH)_4$	198
Beid	$[Ca_{0.12}Na_{0.02}K_{0.32}][Al_{3.57}Fe(III)_{0.21}Mg_{0.09}Ti_{0.09}Mn_{0.001}]$ $[Si_{7.54}Al_{0.46}]O_{20}(OH)_4$	46
Hect	$[Mg_{0.56}Na_{0.42}K_{0.05}][Mg_{4.60}Li_{1.39}Ti_{0.01}]$ $[Si_{7.78}Al_{0.17}Fe(III)_{0.05}]O_{20}(OH)_4$	245

La CEC de los minerales se obtuvo calculando el número equivalente de cationes interlaminares por fórmula de mineral para posteriormente expresarla en las unidades apropiadas. De los minerales escogidos, la Hect posee la mayor CEC, seguidamente estarían la MMt2, la MMt1 y finalmente la Beid. Por lo tanto como se apuntó en el apartado anterior en los referente a la estabilización de la especie activa sería de esperar que la Hect tenga *a priori* un comportamiento diferente al resto de las esmectitas en la polimerización de etileno.

Conviene incidir en las características estructurales de los materiales de partida de acuerdo a estas fórmulas estructurales de los mismos. Se va a trabajar con tres minerales dioctaédricos que serán la MMt1 (procedente del suelo SAz-2), MMt2 (proveniente del suelo SCa-3) y la Beid (obtenida a partir del suelo SBId-1). La diferencia será que en la MMt1 y MMt2 la deficiencia de carga se encuentra en la capa octaédrica, mientras que en la Beid está en la capa tetraédrica. Además la diferencia entre los dos tipos de MMt es que en la MMt2 también hay un ligero grado de sustitución isomórfica en la capa tetraédrica. El único material trioctaédrico de trabajo es la Hect (resultante de la purificación del suelo SHCa-1) y la deficiencia de carga en la misma proviene principalmente de la capa octaédrica. Este último mineral es el único que por definición no tiene aluminio estructural, aunque la fórmula estructural que da la CMS revela una pequeña cantidad del mismo en la capa tetraédrica.

En el próximo apartado se comentará con detalle la caracterización estructural de las esmectitas de partida haciendo particular énfasis en las diferencias estructurales inherentes a ellas. Sin embargo, en los siguientes apartados en los que los materiales se someterán a diferentes tratamientos sólo se comentarán los datos más relevantes que reflejen algún cambio respecto al material de partida.

3.3.1. *Caracterización de las Esmectitas de Partida.*

♣ XRF.

La composición química de los minerales se determinó mediante fluorescencia de rayos X (*XRF*) y se presenta en la *tabla 3.5*. Como es usual, los resultados se expresan como %p/p de los óxidos de los elementos que constituyen estos minerales. Los valores de composición obtenidos en todos los

casos son coherentes con la composición estructural.^{12,13} Como es de esperar los minerales dioctaédricos (MMt1, MMt2 y Beid) presentan un contenido elevado de Al_2O_3 pues el aluminio está presente en 2/3 de los huecos octaédricos. Aún es mayor este porcentaje en la Beid debido a que en este mineral las sustituciones isomórficas se dan con aluminio. En la Hect el contenido de Al_2O_3 es bajo, tal y como corresponde a un mineral que por defecto no tiene aluminio. De hecho el porcentaje de Al_2O_3 debería ser cero y si aparece algo es porque existe cierto grado de sustitución isomórfica en la capa tetraédrica o en la capa octaédrica de la estructura del mineral. Por otro lado, como el silicio presente en la capa tetraédrica es el principal constituyente de todos estos minerales el porcentaje de SiO_2 es elevado en todos los casos. En la Hect este valor es inusualmente elevado (65.7%), ya que según la bibliografía este dato debería tener valores cercanos a 47.0%, hecho que indica que el mineral sigue conteniendo alguna impureza. Otros autores hicieron esta misma observación y encontraron que el cuarzo era la impureza presente en esta Hect (proveniente del suelo SHCa-1).^{14,15} El resultado no es muy extraño, dado el origen natural de estos materiales.

Tabla 3. 5. Análisis de la composición química de las esmectitas de partida.

Material (%)p/p	MMt1	MMt2	Beid	Hect
SiO₂	67.6	65.9	62.0	65.7
Al₂O₃	19.2	19.1	31.1	0.7
Fe₂O₃	2.0	2.5	1.7	0.3
MgO	6.1	8.2	0.7	25.7
Na₂O	0.2	1.6	0.3	1.4
CaO	3.6	1.2	1.4	0.1
K₂O	0.3	0.3	2.0	0.2
TiO₂	0.4	0.4	0.8	0.1
MnO	0.1	0.1	0.0	0.0
F	0.0	0.0	0.0	5.8

Con los datos de la composición química obtenidos por *XRF* se puede calcular la fórmula estructural de los materiales de partida. Los resultados se recogen en *tabla 3. 6* y concuerdan bastante bien con la fórmula suministrada por la CMS (ver *Tabla 3. 4*).

Tabla 3. 6. Fórmula estructural de las esmectitas determinada a partir de la composición química.

Mineral	Fórmula estructural (Experimental)
MMt1	$[\text{Ca}_{0.49}\text{Na}_{0.05}\text{K}_{0.05}][\text{Al}_{2.67}\text{Fe(III)}_{0.17}\text{Mg}_{1.08}\text{Ti}_{0.08}][\text{Si}_8]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
MMt2	$[\text{Mg}_{0.33}\text{Ca}_{0.15}\text{Na}_{0.36}\text{K}_{0.05}][\text{Al}_{2.55}\text{Fe(III)}_{0.23}\text{Mg}_{1.15}\text{Ti}_{0.07}][\text{Si}_{7.87}\text{Al}_{0.13}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Beid	$[\text{Ca}_{0.18}\text{Na}_{0.07}\text{K}_{0.29}][\text{Al}_{3.66}\text{Fe(III)}_{0.15}\text{Mg}_{0.12}\text{Ti}_{0.07}][\text{Si}_{7.33}\text{Al}_{0.67}]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$

En todos los casos la fórmula estructural es consistente con la esperada para estos materiales. En ambas MMt queda confirmada la presencia de magnesio en la capa tetraédrica. Para la MMt2 queda recogida la ligera sustitución de átomos de silicio por átomos de aluminio en la capa tetraédrica. Con respecto a las esmectitas de tipo Beid hemos visto que en este mineral, de manera habitual, la sustitución isomórfica es consecuencia de que parte de los sitios tetraédricos ocupados por átomos de silicio son reemplazados por átomos de aluminio. El mineral Beid obtenido a partir del suelo suministrado por la CMS, tenía además algo de sustitución isomórfica en la capa octaédrica y los resultados experimentales corroboraron este hecho, tal como ocurrió para los dos tipos de mineral MMt mencionados anteriormente. Sin embargo, donde vuelve a haber disonancia es en la Hect. Se calculó la fórmula estructural suponiendo que el mineral no contenía impurezas y se obtuvo la relación cct/ccu de 1.66 (Tabla 3. 7). Sin embargo para un mineral trioctaédrico como la Hect esta relación debe tener un valor de 0.67. Este hecho evidencia nuevamente la presencia de impurezas en el mineral, por lo que se requiere el uso de otras técnicas para corroborar la composición del mismo.

Tabla 3. 7. Relación experimental de cationes en la capa tetraédrica frente a la capa octaédrica.

Cación Material	Cationes en la capa tetraédrica (cct)		Cationes en la capa octaédrica (cco)			cct/ccu
	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺	Ti ⁴⁺	
Hect	8.34	0.10	4.88	0.03	0.01	1.66

♠ IR-ATR.

Para profundizar en la evaluación de las características de los minerales de partida hemos utilizado la técnica de espectroscopia de infrarrojo mediante reflectancia total atenuada (*IR-ATR*). Los espectros de *IR-ATR* de las esmectitas se muestran en las *figuras 3.1 - 3.4* y las bandas características pueden agruparse en dos grandes zonas: la región entre 4000-2800 cm^{-1} y la región entre 1800-600 cm^{-1} .

En la primera región entre 4000-2800 cm^{-1} se observa un conjunto de bandas típicas de todas las esmectitas. La banda principal en torno a 3600 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión de los grupos OH enlazados a los cationes de la capa octaédrica, si bien la posición de esta banda está condicionada a la composición química de la capa octaédrica y aparece en posiciones distintas en cada mineral. Se ha encontrado en la bibliografía que la presencia de cationes trivalentes como el Al^{3+} y el Fe^{3+} desplazan la banda a frecuencias menores, mientras que la presencia de cationes divalentes como el Mg^{2+} desplaza la posición de la banda a frecuencia más elevadas. Como las esmectitas MMT1, MMT2 y Beid son minerales de tipo dioctaédrico, la banda aparece a frecuencias menores (aproximadamente a 3620 cm^{-1}) mientras que en la Hect como es un mineral de tipo trioctaédrico aparece a 3631 cm^{-1} . En la misma región entre 4000-2800 cm^{-1} aparece además otra banda más ancha cerca de 3400 cm^{-1} , correspondiente a los grupos OH que participan en enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua localizadas en el espacio interlaminar. Como esta banda se encuentra presente en los cuatro minerales analizados demuestra sin duda la presencia de agua en los mismos.

La molécula de H_2O en el espacio interlaminar completa sus bandas con la señal en torno a 1600 cm^{-1} debida a la vibración de flexión de los grupos OH que tal y como se ha dicho está presente en los cuatro minerales. Seguidamente en la zona entre 1200-1000 cm^{-1} aparecen un conjunto de bandas características de las esmectitas, que iremos desglosando una a una. La primera banda, la más intensa, aparece en torno a 1000 cm^{-1} y es característica de la vibración de tensión del enlace Si-O-Si de la capa tetraédrica en las esmectitas. La aparición de un pequeño hombro a aproximadamente 1110 cm^{-1} es consecuencia de la sustitución isomórfica de átomos de silicio por átomos de aluminio en la capa tetraédrica. A frecuencias mayores, correspondientes al número de onda entre 920-600 cm^{-1} aparecen generalmente un conjunto de bandas de baja intensidad

debidas a las vibraciones de flexión de los enlaces que constituyen las capas del mineral.

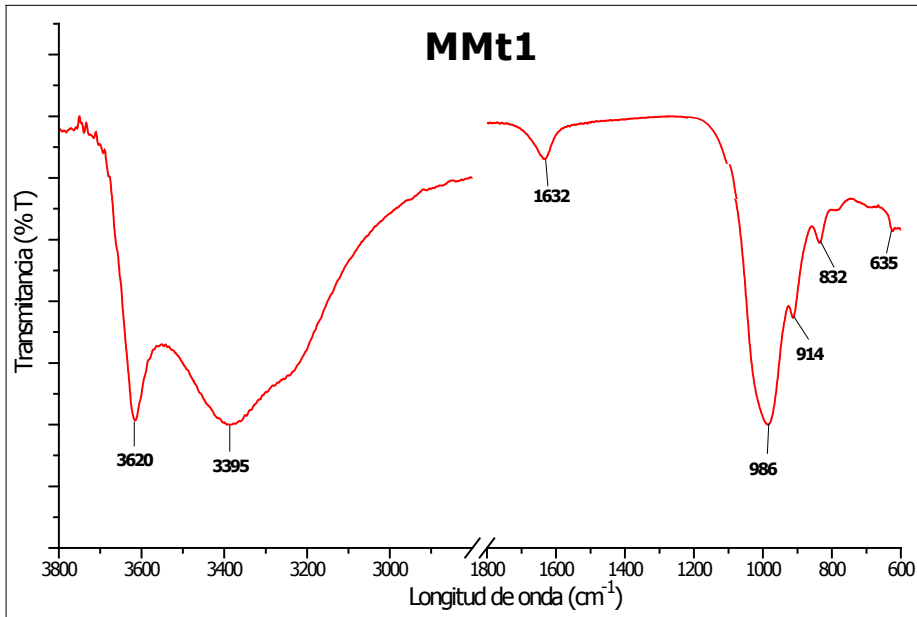


Figura 3. 1. Espectro de IR-ATR de la MMt1.

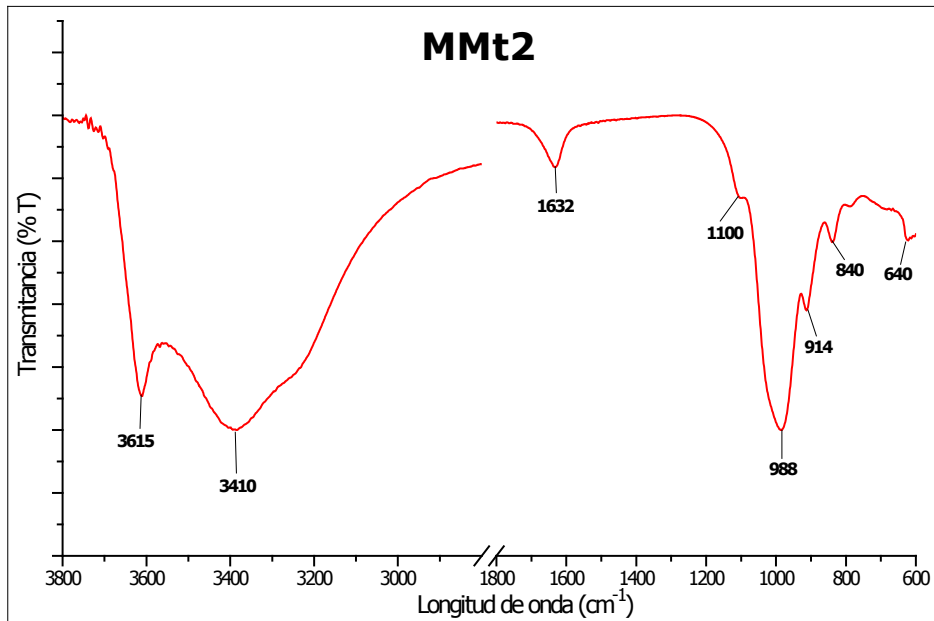


Figura 3. 2. Espectro de IR-ATR del mineral MMt2.

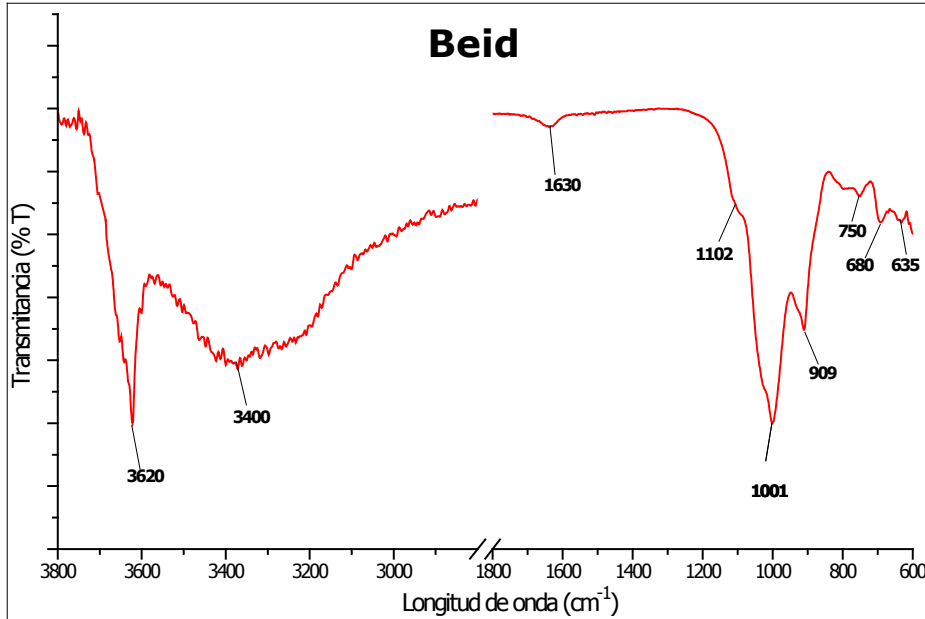


Figura 3. 3. Espectro de IR-ATR del mineral Beid.

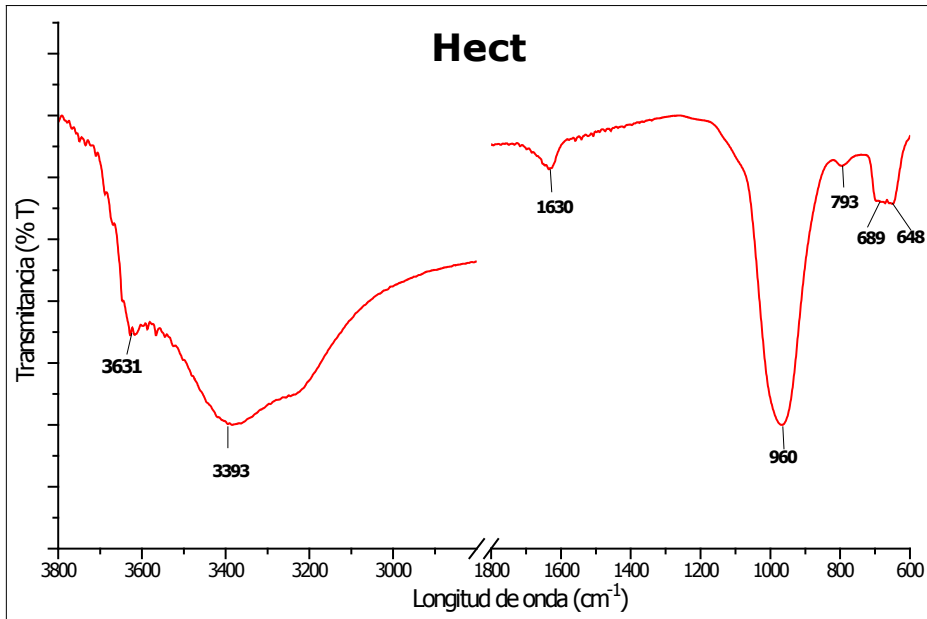


Figura 3. 4. Espectro de IR-ATR del mineral Hect.

En la *tabla 3. 8* se recoge con detalle la posición y la asignación de las bandas para los espectros de cada mineral, junto con las referencias bibliográficas en las que puede encontrarse información acerca de las mismas.

Tabla 3. 8. Posición y asignación de las bandas de vibración en los espectros de IR-ATR para los minerales de partida.

Posición de la señal (cm^{-1})				Asignación de la banda de vibración	Referencia
MMt1	MMt2	Beid	Hect		
3620	3615	3620	-	$\nu_{\text{Al-OH-Al}}$, capa octaédrica	4,14,16-18
-	-	-	3631	$\nu_{\text{Al-OH-Mg}}$, capa octaédrica	14,19
3395	3410	3400	3393	$\nu_{\text{H-O-H}}$, H_2O	4,14,16,17
1632	1632	1630	1630	$\delta_{\text{H-O-H}}$, H_2O formando enlaces de H con la estructura del mineral	4,14,16,17,20
-	1100	1102	-	$\nu_{\text{Si-O-Al}}$ (hombro), Si-O-Al capa tetraédrica	4,14,16,17
986	988	1001	960	$\nu_{\text{Si-O-Si}}$, Si-O-Si capa tetraédrica	4,14,16,17
914	914	909	-	$\delta_{\text{Al-OH-Al}}$, Al-OH-Al capa octaédrica	4,14,16-18,20
832	840	-	-	$\delta_{\text{Al-OH-Mg}}$, Al-OH-Mg capa octaédrica	4,16
-	-	-	793	$\delta_{\text{Si-OH}}$, Si-OH en el cuarzo	21
-	-	750	-	$\delta_{\text{Al-OH}}$, Al-OH capa tetraédrica	22
-	-	680	689	$\delta_{\text{Si-O-Al}}$, Si-O-Al	21,22
635	640	635	648	$\delta_{\text{Mg-OH-Mg}}$, Mg-OH-Mg capa octaédrica	14,19,23

ν = vibración de tensión, δ = vibración de flexión.

El grupo formado por la MMt1, MMt2 y Beid tiene un conjunto de bandas en común por ser todas dioctaédricas. Así se observa una banda correspondiente a la vibración del enlace Si-O-Si de la capa tetraédrica entre 1000 y 980 cm^{-1} . Para la MMt2 y la Beid es común la aparición de un hombro en torno a 1100 cm^{-1} , que ha de interpretarse como consecuencia de la distorsión que introduce la sustitución isomórfica de átomos de silicio por átomos de aluminio en la capa tetraédrica. Este hecho es de esperar, por su propia definición en la Beid y a tenor de los datos de XRF obtenidos también es esperable para la MMt2. Además supone una evidencia de la complejidad del análisis estructural de sólidos que hace necesaria la interpretación conjunta de los datos aportados por todas las técnicas.

Como la MMt1 y la MMt2 tienen sustituciones de átomos de aluminio por átomos de magnesio en la capa octaédrica se asignan las bandas correspondientes a este hecho y que son las de 840-830 cm^{-1} (debidas a la vibración de flexión enlace Al-OH-Mg) y las de 640-630 cm^{-1} correspondiente a la vibración de flexión del enlace Mg-OH-Mg. La presencia de magnesio también es una característica común en la MMt1 y en la MMt2 (señal 635 cm^{-1} que se asocia a la vibración de flexión del enlace Mg-OH-Mg). La singularidad de la Beid dentro de las esmectitas dioctaédricas, la aportan las bandas a 750

cm^{-1} y 680 cm^{-1} debidas a vibraciones de flexión en las que están involucrados los átomos de aluminio en la capa tetraédrica (sustituyendo átomos de silicio).

La Hect presenta las bandas propias del enlace Si-O-Si de la capa tetraédrica de una esmectita. La singularidad de este material es que carece de átomos de aluminio en la capa octaédrica y en su lugar hay átomos de magnesio, por ello aparece la banda a 650 cm^{-1} propia del enlace Mg-OH-Mg de la capa octaédrica. Aunque hay una serie de señales de difícil asignación, merece una especial atención la banda a 793 cm^{-1} , la cual es consistente con la presencia de cuarzo.²¹ Este hecho confirma lo observado por *XRF* en lo referente al elevado contenido en SiO_2 .

♠ *XRD*.

La *XRD* nos permite evaluar el orden a largo alcance. Las esmectitas, tal y como se puso de manifiesto en el *Capítulo 1*, presentan en sus difractogramas dos tipos de reflexiones de interés, las reflexiones basales (reflexiones $00l$) y las reflexiones generales (reflexiones $hk0$ ó hk).²⁴ En particular, hay que estudiar el valor del espaciado de la reflexión 060 (d_{060}) porque es distinto para las esmectitas de tipo dioctaédrico (1.48 y 1.50 \AA) y de tipo trioctaédrico (1.51 \AA y 1.54 \AA).²⁵ En cuanto a la reflexión basal 001 aporta el valor de distancia interlamina y como tal se puede ver afectado por los cationes presentes en dicho espacio, por el grado de hidratación, por la naturaleza del filosilicato o por los tratamientos del mismo.

En la *figura 3. 5* se muestran los patrones de difracción de las esmectitas de partida junto con la asignación de las señales para cada muestra.

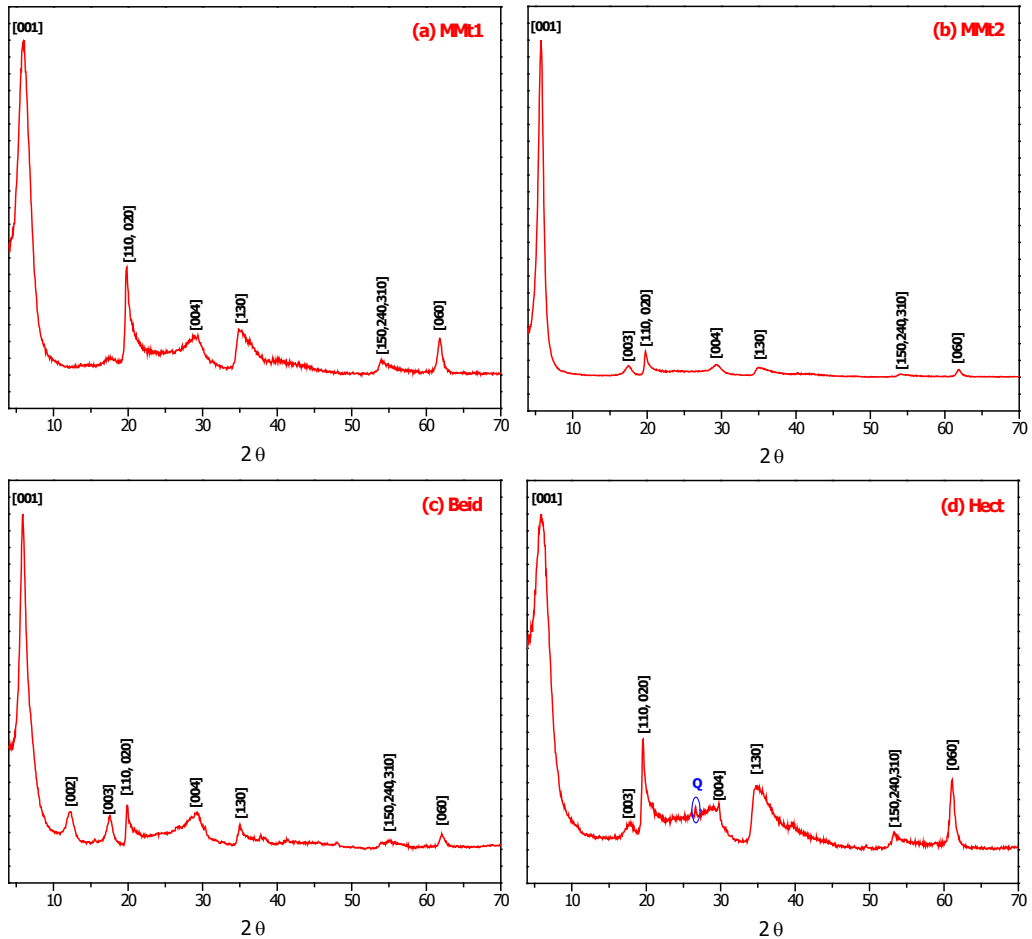


Figura 3. 5. Difractogramas de los minerales de partida y asignación de las señales.

La tabla 3. 9 recoge los datos de las reflexiones 001 y 060. Posteriormente será importante considerar dichos valores ya que servirán como punto de referencia para identificar los efectos que puedan tener los tratamientos químicos que se realizarán sobre las esmectitas y que se comentarán en los próximos apartados.

La reflexión 060 se corresponde con una distancia entre 1.50 y 1.52 Å propia de esmectitas dioctaédricas (MMt1, MMt2 y Beid) o trioctaédrica (Hect), hecho que se pudo constatar por comparación de los datos en la bibliografía.^{22,26}

De nuevo hay dos grupos claramente diferenciados a la hora de interpretar la reflexión basal 001. En los minerales dioctaédricos (MMt1, MMt2 y Beid) el espacio interlaminar se interpreta como consecuencia de una bicapa

de moléculas de H₂O alrededor de los cationes en el espacio interlaminar. No obstante, la Hect, que es un mineral trioctaédrico, tiene un espaciado basal menor que se ha de interpretar como consecuencia de la presencia de sólo una capa de moléculas de H₂O alrededor de los cationes interlaminares. En este caso la presencia de cuarzo es indiscutible pues aparece la reflexión correspondiente a dicho material a 27° 2 θ .²⁷

Tabla 3. 9. Reflexiones representativas de las esmectitas de partida determinadas a partir de XRD.

Mineral	Reflexión 001		Reflexión 060	
	Pos. [°2 θ]	d ₀₀₁ [Å]	Pos. [°2 θ]	d ₀₆₀ [Å]
MMt1	5.83	15.16	61.81	1.50
MMt2	5.80	15.24	61.88	1.50
Beid	5.85	15.12	62.05	1.50
Hect	5.90	14.97	61.06	1.52

La información obtenida mediante *XRD* es muy valiosa, pero es insuficiente para determinar la localización de las sustituciones isomórficas en las láminas, ya que los factores atómicos de dispersión de los elementos silicio y aluminio son muy similares.²⁸ Por ello, el estudio multinuclear por *MAS-NMR*, que permite determinar el orden a corto alcance en la estructura, es vital para la caracterización de los minerales en estudio. La técnica *MAS-NMR* se utilizó como complemento a las utilizadas hasta el momento para completar la evaluación de las características estructurales de las esmectitas. Se estudiará el entorno químico de los elementos hidrógeno, silicio y aluminio ya que son los componentes fundamentales de la estructura de estos minerales.

♣ MAS-NMR

Para comprender la información que puede extraerse de esta técnica es necesario recordar ciertos aspectos de la descripción estructural de las esmectitas y de la nomenclatura utilizada para describir los entornos químicos de estos núcleos.

- Según la notación de Liebau las esmectitas tienen para los átomos de silicio un entorno de tipo Q³, ya que los tetraedros de la capa tetraédrica comparten tres vértices con sendos tetraedros en la misma capa y el vértice restante se comparte con la capa octaédrica. Cuando la capa

tetraédrica está constituida únicamente por átomos de silicio el entorno químico se define como tipo $Q^3(0Al)$. En la medida que los átomos de silicio son reemplazados por átomos de aluminio el entorno químico para los átomos de silicio pasa a ser de tipo $Q^3(1Al)$, $Q^3(2Al)$ hasta $Q^3(3Al)$ cuando todos los átomos de silicio alrededor del átomo de interés hayan sido sustituidos por átomos de aluminio con coordinación tetraédrica. A medida que aumenta el número de átomos de aluminio alrededor del átomo de silicio, las señales de ^{29}Si MAS-NMR se desplazan a frecuencias más altas. Por ello las señales de ^{29}Si MAS-NMR para las esmectitas trioctaédricas (que no contienen aluminio en su estructura) aparecen a frecuencias más bajas que para las esmectitas dioctaédricas.

- Recordemos que la ^{27}Al MAS-NMR es poco sensible al entorno químico y solo nos da información de la coordinación del átomo de aluminio. Los átomos de aluminio en las esmectitas pueden aparecer de manera natural en entornos hexacoordinados (Al_{VI}) y/o tetraacoordinados (Al_{IV}). La coordinación Al_{VI} se debe a los átomos de aluminio localizados en capa octaédrica en los minerales dioctaédricos o a los cationes Al^{3+} ubicados en el espacio interlamilar. Los átomos de aluminio con coordinación Al_{IV} se deben a las sustituciones isomórficas en la capa tetraédrica en los materiales de partida. Las señales de ^{27}Al MAS-NMR para entornos Al_{VI} aparecen aproximadamente a 0 ppm y para entornos Al_{IV} se observan a aproximadamente 60 ppm
- Los átomos de hidrógeno presentes en la estructura de las esmectitas se deben a los grupos OH de la capa octaédrica o a los defectos que pueda haber en la estructura, es decir, en grupos OH presentes en los bordes o en los vértices rotos de tetraedros u octaedros estructurales. En el interior del espacio interlamilar pueden ubicarse moléculas de agua, algunas de ellas pueden estar disociadas por efecto del poder polarizante de los cationes para generar átomos de hidrógeno con un fuerte carácter ácido de Brönsted. Las señales 1H MAS-NMR para los grupos OH estructurales aparecen en el intervalo de 0 a 2.5 ppm mientras que las señales asociadas a los protones de las moléculas de agua en el espacio interlamilar y a los protones que poseen elevada acidez de Brönsted se observan a desplazamientos químicos superiores a 3.2 ppm.

Hasta el momento la información obtenida mediante las otras técnicas se ha hecho de manera más o menos conjunta para todos los materiales. En el caso de los espectros de *MAS-NMR* se analizarán los espectros de manera individual.

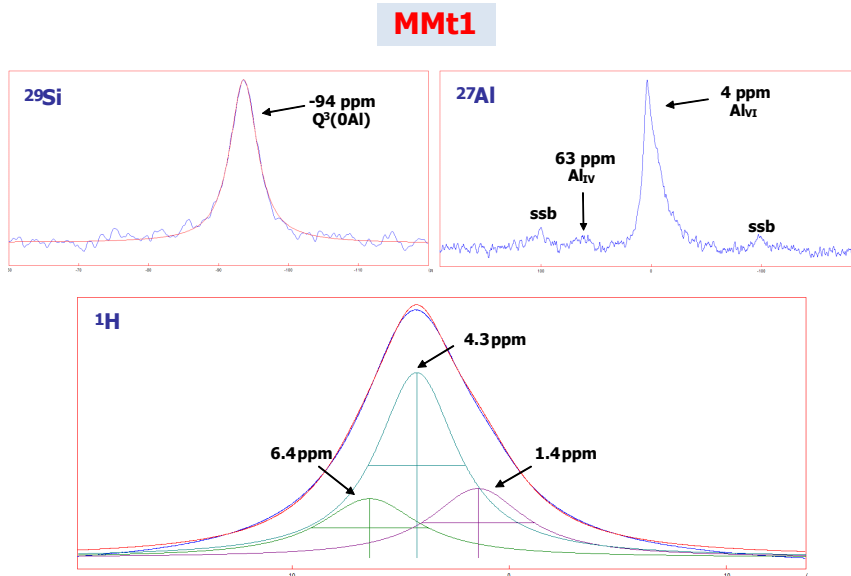


Figura 3. 6. Espectros de ^{29}Si , ^{27}Al y ^1H MAS-NMR de la MMt1.

En la figura 3. 6 se recogen los espectros de *MAS-NMR* para la MMt1. En el espectro de ^{29}Si MAS-NMR para la MMt1 se observa la señal a -94 ppm correspondiente a un entorno de los átomos de silicio de tipo $\text{Q}^3(0\text{Al})$ típica de una esmectita tipo MMt.^{20,29} Mediante ^{27}Al MAS-NMR, se confirmó la presencia de átomos de aluminio en entorno Al_{VI} presente en la capa octaédrica de la MMt1 y se observa una señal de poca intensidad a 63 ppm que se asocia a átomos de aluminio en coordinación Al_{IV} y no se había detectado por las otras técnicas de caracterización utilizadas. En el espectro de ^1H MAS-NMR se detecta una señal a 1.4 ppm, vinculada a los grupos OH estructurales y se confirma la presencia del agua interlamilar mediante la señal a 4.3 ppm. Esto se corresponde con lo observado en los espectros de *IR-ATR*. Finalmente, se observa la presencia de una señal a 6.4 ppm que debe ser atribuida a protones con una elevada acidez de Brönsted.

La figura 3. 7 muestra los espectros de *MAS-NMR* para la MMt2. Los datos obtenidos por otras técnicas indicaban que este mineral de tipo dioctaédrico tenía cierto grado de sustitución isomórfica en la capa tetraédrica.

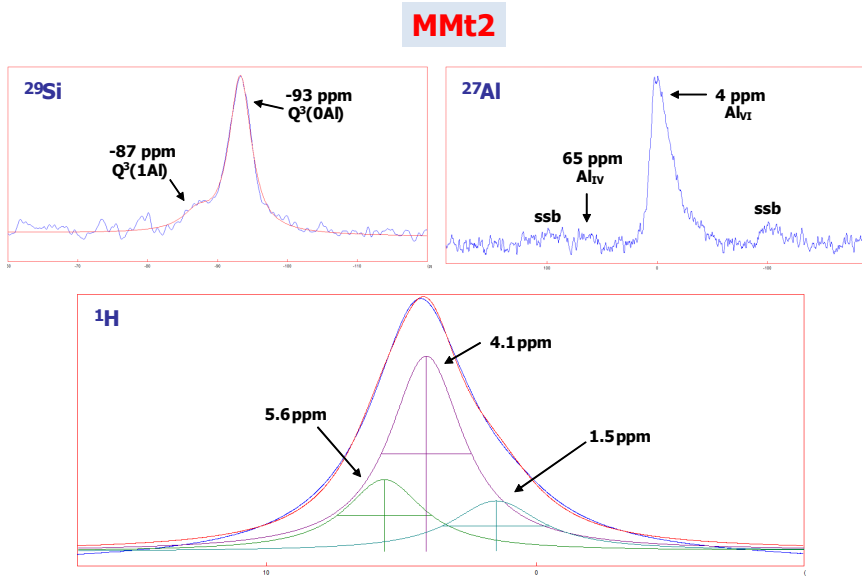


Figura 3. 7. Espectros de ^{29}Si , ^{27}Al y ^1H MAS-NMR de la MMT2.

En el espectro de ^{29}Si MAS-NMR para la MMT2 se observan dos señales: la señal típica para de un entorno $Q^3(0Al)$ a -93 ppm^{20,29} y otra señal a -87 ppm asociada a átomos de silicio en entorno $Q^3(1Al)$. Esta última es consistente con la sustitución isomórfica de átomos de silicio por átomos de aluminio en la capa tetraédrica,³⁰ hecho que corrobora las observaciones hechas mediante las técnicas *XRF* e *IR-ATR*. En los espectros de ^{27}Al MAS-NMR, se observa una señal a 4 ppm debida a átomos de aluminio en entorno Al_{VI} propia de átomos de aluminio en la capa octaédrica. La señal a 65 ppm que se asocia a átomos de aluminio en entorno Al_{IV} corrobora una vez más que el mineral MMT2 presenta cierto grado de sustitución isomórfica de átomos de silicio por átomos de aluminio en la capa tetraédrica. El espectro de ^1H MAS-NMR muestra 3 señales: la primera a 1.5 ppm que se debe a los grupos OH estructurales, la segunda a 4.1 ppm asociada al agua presente en el espacio interlamilar y una señal a 5.6 ppm debida a átomos de hidrógeno con carácter ácido de tipo Brönsted.

Los espectros de MAS-NMR para la Beid se recogen en la figura 3. 8. Conviene recordar que en este mineral, por definición, las sustituciones isomórficas provienen principalmente del reemplazo de átomos de silicio por átomos de aluminio en la capa tetraédrica.

Beid

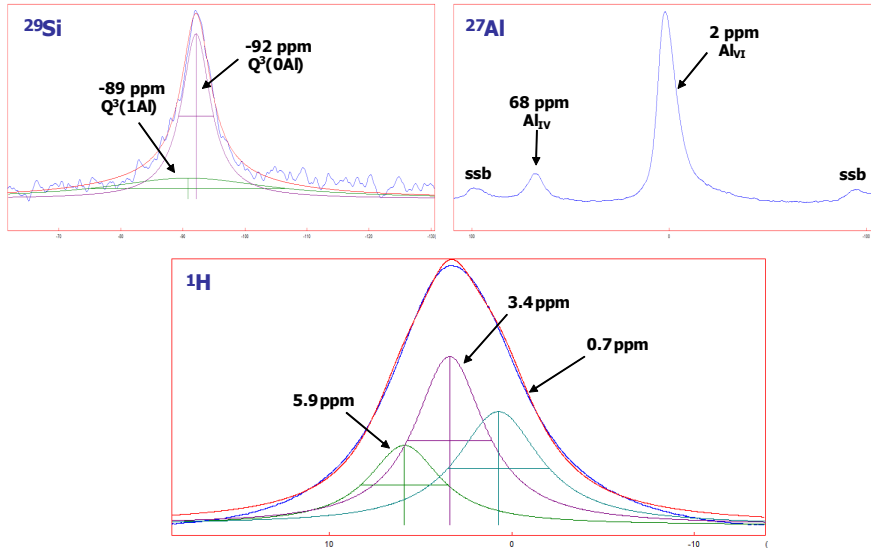


Figura 3. 8. Espectros de ^{29}Si , ^{27}Al y ^1H MAS-NMR de la Beid.

Del espectro de ^{29}Si MAS-NMR se extrae la presencia de átomos de silicio en dos entornos diferentes, con señales a -92 y -89 ppm. La primera señal se debe al entrono $\text{Q}^3(0\text{Al})$ típico para una esmectita y la segunda señal se asocia a átomos de silicio en entorno $\text{Q}^3(1\text{Al})$ propia de una esmectita de tipo Beid en la que ocurre el reemplazo de los átomos de silicio por átomos de aluminio en la capa tetraédrica.^{29,31} En los espectros de ^{27}Al MAS-NMR se detectan señales a 68 ppm y 2 ppm debidas a Al_{IV} y Al_{VI} , respectivamente.²⁷ Estas señales confirman la estructura dioctaédrica de la Beid y la sustitución isomórfica en la capa tetraédrica. En los espectros de ^1H MAS-NMR se observan señales con desplazamientos a 5.9 ppm, 3.4 ppm y 0.7 ppm, la primera debida a átomos de hidrógeno con carácter ácido de Brönsted, la segunda debida al agua presente en el espacio interlamilar y la última correspondiente a los grupos OH estructurales.

Finalmente para la Hect, debemos recordar que atendiendo a una estructura ideal de una Hect no presentaría átomos de aluminio. Pero las otras técnicas ofrecían información contraria a esta definición ya que mediante el análisis por XRF se detectó la presencia de dichos átomos y mediante IR-ATR se pudo intuir que este aluminio se encontraba en la capa tetraédrica. Los espectros de MAS-NMR de la Hect se recogen en la figura 3. 9.

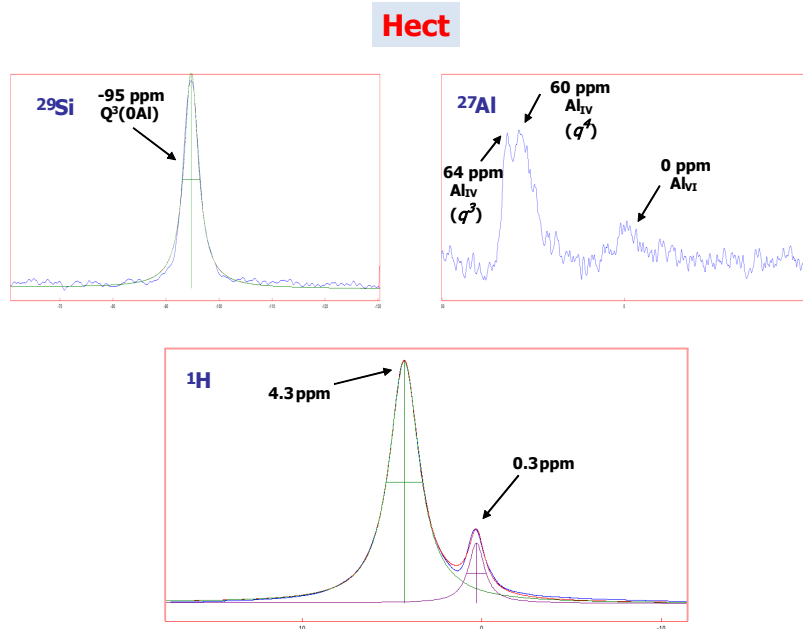


Figura 3. 9. Espectros de ^{29}Si , ^{27}Al y ^1H MAS-NMR del mineral Hect.

El espectro de ^{29}Si MAS-NMR muestra una señal a -95 ppm que es típica para las esmectitas y que se asocia a átomos de silicio en entornos $\text{Q}^3(0\text{Al})$.^{23,29,32} Es importante hacer notar que la deconvolución del espectro de ^{29}Si MAS-NMR para la Hect no reveló la presencia de entornos correspondientes al cuarzo $\text{Q}^4(0\text{Al})$, porque muy probablemente la cantidad de esta impureza en la muestra era muy poca como para ser detectada por la técnica. En el espectro de ^{27}Al MAS-NMR, se observa la presencia de átomos de aluminio en entorno Al_{IV} , la señal a 60 ppm corresponde a átomos de aluminio en entorno Al_{IV} de tipo q^4 que han de deberse a impurezas en el cuarzo, mientras que la señal a 64 ppm ha de asociarse a átomos de aluminio en entorno Al_{IV} de tipo q^3 producto de sustituciones isomórficas en la capa tetraédrica en la Hect. Además en el espectro de ^{27}Al MAS-NMR se observa una ligera componente debida a átomos de aluminio en entorno Al_{VI} y que ha de deberse a sustituciones isomórficas en la capa octaédrica de la Hect.¹⁹ Todo esto confirma la información encontrada mediante XRF e IR-ATR que evidenciaba la presencia de átomos de aluminio en este mineral. En el espectro de ^1H MAS-NMR se observan señales con desplazamientos a 4.3 y 0.3 ppm, la primera debida al agua presente en el espacio interlamilar y la última asociada a los grupos OH estructurales. Se evidencia a la vista del espectro que en los minerales trioctaédricos el entorno químico para los átomos de hidrógeno de los grupos OH estructurales es más simétrico, ya que los mismos son

perpendiculares a la capa tetraédrica y apuntan justo al centro de la cavidad hexagonal en la misma, por lo que es posible distinguir mejor las señales de protón para estos minerales porque las señales son más estrechas.

Por tanto el análisis conjunto de todas las técnicas estructurales utilizadas ha permitido describir perfectamente los materiales de partida y disponer de un conocimiento estructural muy acertado de las mismas. En todos ellos hay una buena correspondencia con la fórmula propuesta por la casa comercial (CMS) y con lo que esperábamos para los mismos. Podemos por tanto asegurar que vamos a usar como sólidos inorgánicos de partida cuatro esmectitas, tres de ellas dioctaédricas MMt1, MMt2 y Beid y una de ellas trioctaédrica como es la Hect.

3. 4. Proceso de Intercambio Catiónico en las Esmectitas de Partida.

Una vez caracterizados perfectamente los materiales de partida, el siguiente paso fue la homoionización, mediante la cual se aprovecha la CEC del mineral para introducir un solo tipo de catión en el espacio interlaminar. Hemos llevado a cabo este proceso por dos razones:

- a. Para garantizar que el material de partida es homogéneo en el sentido de que el catión interlaminar presente en todas las pruebas de polimerización es el mismo.
- b. Para modificar la acidez inherente del material de partida eligiendo adecuadamente los cationes que colocamos en el espacio interlaminar. En el caso que nos ocupa se utilizaron cationes que proporcionaban acidez adicional a las esmectitas. Así, se empleó el catión Al^{3+} para modificar la acidez de tipo Lewis en los minerales de partida y los cationes NH_4^+ y H^+ para modificar la acidez de tipo Brönsted en dichos materiales.

En vista de las cantidades de mineral que se obtuvieron tras la purificación de las arcillas madre sólo fue posible realizar el intercambio catiónico a los minerales MMt1 y Hect.

Experimentalmente, el procedimiento de homoionización para introducir los cationes deseados consiste, en hacer lavados prolongados y repetidos del mineral con una disolución que contenga el catión de interés, en una concentración que sea 10 veces la CEC del mineral, para garantizar el reemplazo total de los cationes localizados inicialmente en el espacio interlaminar. Se utilizó una disolución de AlCl_3 para introducir el catión Al^{3+} y una disolución de NH_4Cl para introducir el catión NH_4^+ . Para eliminar el exceso de los mismos se hicieron varios lavados con H_2O y finalmente el material obtenido se secó a temperatura ambiente.

El intercambio catiónico con H^+ es un proceso diferente al intercambio catiónico descrito anteriormente ya que los H^+ pueden reaccionar con las láminas del mineral. De hecho, tal y como vimos en el capítulo anterior, el tratamiento de la arcilla con ácido produce en primer lugar el intercambio de los cationes interlaminares por H^+ . Además los protones pueden atacar los bordes de las láminas, lo que provocaría un incremento en el área superficial del material. De ahí que sea común encontrar el intercambio ácido en la bibliografía bajo el nombre de activación ácida, puesto que el aumento en el área superficial del mineral puede incrementar también la utilidad del mismo.¹⁶ Sin embargo, si este tratamiento no se realiza con extremo cuidado puede ocurrir la destrucción total de la estructura del mineral porque los átomos centrales de las capas de las láminas son eliminados y liberados a la mezcla de reacción (lixiviado). En nuestro caso, esto no es deseable porque se perderían las propiedades del sólido arcilloso que tanto han sido exaltadas y se generaría SiO_2 amorfa. Es importante considerar en el intercambio con ácido que varios estudios han demostrado que la composición de las láminas afecta substancialmente su estabilidad contra el ataque ácido: así las láminas trioctaédricas se disuelven más fácilmente que las láminas dioctaédricas.³³

Las condiciones adecuadas para que el tratamiento ácido sólo produzca el intercambio catiónico de los H^+ se alcanzan combinando las diferentes fuerzas ácidas, los tiempos de reacción y la temperatura.³⁴ En la bibliografía se ha encontrado que la velocidad de disolución de las esmectitas crece con la concentración de ácido y decrece en el orden $\text{HCl} \geq \text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4$ a la misma concentración molar.²³ Tras la revisión bibliográfica se encontró que la concentración apropiada para el tratamiento con ácido no debía ser mayor a 2 M ni debía hacerse a temperaturas mayores a 100 °C ni durante más de 5 h.^{35,36} Considerando todo a la vez se decidió hacer el intercambio ácido con H_2SO_4 en

una concentración de 1.5 M a 80 °C durante 4 h para la MMt1 y durante 3 h para la Hect. Para eliminar el exceso de H₂SO₄ tras la reacción se hicieron lavados con H₂O y se comprobó la ausencia de sulfatos en las aguas de lavado cuando no se producía precipitado de BaSO₄ tras reaccionar con una disolución de BaCl₂ al 10% p/v.

En la *tabla 3. 10* se recogen los materiales obtenidos tras los intercambios catiónicos. A partir de ahora y para facilitar la lectura se utilizará una notación que consiste en colocar el material de partida (con la notación utilizada hasta el momento) seguido de una barra y tras ésta el catión que ha de situarse en el espacio interlaminar tras el tratamiento de homoionización. Así por ejemplo:

- **MMt1/Al:** se refiere a la MMt1 tratada con AlCl₃ para introducir los cationes Al³⁺ en el espacio interlaminar.
- **Hect/NH₄:** es la Hect sometida a intercambio catiónico con NH₄Cl para que el catión interlaminar sea NH₄⁺.

Tabla 3. 10. Materiales obtenidos después del intercambio catiónico.

Mineral	Tratamiento	Material obtenido
MMt1	AlCl ₃	MMt1/Al
	NH ₄ Cl	MMt1/NH ₄
	H ₂ SO ₄	MMt1/H
Hect	AlCl ₃	Hect/Al
	NH ₄ Cl	Hect/NH ₄
	H ₂ SO ₄	Hect/H

Con las esmectitas iniciales y las sometidas a intercambio catiónico, contaremos con un grupo variado de materiales de partida que permitirá estudiar la influencia de las características estructurales inherente a las esmectitas de partida y a la acidez que confiere el catión interlaminar en la producción de soportes activadores.

3. 4. 1. Caracterización de las Esmectitas tras ser Homoionizadas.

En este apartado describiremos los cambios estructurales sufridos por las esmectitas MMt1 y Hect tras haber sido sometidas a intercambio catiónico. Se utilizarán las mismas técnicas que las usadas para describir las esmectitas iniciales y se explicarán las diferencias observadas entre los minerales de partida y los minerales homoionizados.

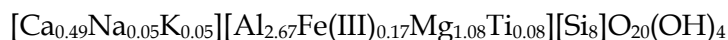
♣ XRF.

Utilizando la *XRF* fue posible obtener la composición química de las esmectitas sometidas a intercambio catiónico. En la *tabla 3. 11* se presenta la composición de la MMt1 tratada con AlCl_3 , NH_4Cl y H_2SO_4 .

Tabla 3. 11. Composición química de la MMt sometida a intercambio catiónico determinada mediante XRF.

Material (%)p/p	MMt1/Al	MMt1/NH ₄	MMt1/H
SiO₂	67.8	69.4	75.2
Al₂O₃	22.2	20.4	16.2
Fe₂O₃	2.5	2.4	2.0
MgO	6.8	7.0	5.5
Na₂O	0.0	0.0	0.1
CaO	0.0	0.0	0.3
K₂O	0.3	0.3	0.2
TiO₂	0.4	0.4	0.5
MnO	-	0.1	-

Para la descripción de las variaciones observadas con esta técnica conviene recordar la fórmula estructural del mineral de partida, determinada a partir del análisis mediante *XRF*:



Según esta fórmula los elementos que se encontraban en el espacio interlamilar de la MMt1 eran calcio, sodio y potasio. Para los tres materiales homoionizados es evidente la disminución en el contenido de estos elementos

que ahora es prácticamente nula con respecto a la esmectita inicial lo cual es una clara evidencia de que el tratamiento de intercambio catiónico en todos los casos ha sido efectivo.

Es interesante destacar el incremento en el contenido de Al_2O_3 (22.2%) para la MMt1/Al con respecto a la MMt1 (19.2%). Este dato, junto con la disminución en el contenido de los elementos en el espacio interlamilar, confirma que los cationes Al^{3+} han sustituido los cationes que había inicialmente en el espacio interlamilar de la MMt1.

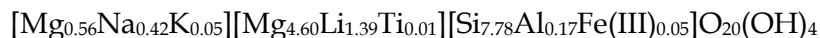
Con respecto a la MMt1/H, es interesante la disminución del contenido de Al_2O_3 (16.2%) y MgO (5.5%) respecto al material de partida (Al_2O_3 19.1% y MgO 6.1%). Este hecho es indicativo de la destrucción parcial de la capa octaédrica del material de partida que es donde se alojan esos elementos. También se detecta el aumento del contenido de SiO_2 (75.2%) respecto a la MMt1 (67.6%), lo que puede indicar la formación de sílice en el sólido.

La composición química de los materiales obtenidos a partir de la Hect tras ser sometida a intercambio catiónico se recoge en la *tabla 3. 12*.

Tabla 3. 12. Composición química de la Hect sometida a intercambio catiónico determinada mediante XRF.

Material (%)p/p	Hect/Al	Hect/NH_4	Hect/H
SiO_2	65.6	67.5	97.1
Al_2O_3	5.2	1.1	0.1
Fe_2O_3	0.3	0.7	0.1
MgO	23.0	24.4	0.1
Na_2O	0.1	0.2	0.0
CaO	0.0	0.0	0.0
K_2O	0.1	0.3	0.1
TiO_2	0.1	0.1	0.0
F	5.6	5.8	2.5

Como modelo para la interpretación de los resultados para la Hect usaremos la fórmula proporcionada por la CMS, ya que no fue posible calcular la fórmula estructural de este mineral a partir del análisis químico mediante *XRF* debido a la presencia de cuarzo como impureza:



En este caso los elementos correspondientes al contenido del espacio interlaminar son Mg, Na y K. Es importante tener presente que el Mg también se encuentra como componente principal de la capa octaédrica.

La efectividad del intercambio catiónico queda evidenciada porque el contenido de los elementos que se pueden encontrar en el espacio interlaminar disminuye (MgO 23.0%, K₂O 0.1% y Na₂O 0.1%) con respecto a los valores en la Hect inicial (MgO 25.7%, K₂O 0.2% y Na₂O 1.5%).

Asimismo, para la Hect/Al se observa que el contenido de Al₂O₃ (5.2%) es bastante más elevado que el encontrado para la esmectita de partida (0.7%). Lo que prueba una vez más el intercambio de los cationes presentes en el espacio interlaminar de manera natural por los cationes Al³⁺. Del mismo modo, la composición química de la Hect/NH₄ muestra la eficiencia del intercambio de los cationes interlaminares iniciales por cationes NH₄⁺, ya que el contenido de los óxidos de los elementos presentes en el espacio interlaminar es menor que para los materiales de partida.

Finalmente, hay que resaltar el caso del material Hect/H. El contenido de SiO₂ en el mismo es excesivamente elevado (97.1%) con respecto a la Hect original (65.7%). Además el contenido de MgO que era el principal componente de la capa octaédrica es casi despreciable (pasa de ser 25.7% en la Hect a un 0.1% en la Hect/H). Todo lo anterior muestra que a pesar del cuidado tenido en el tratamiento con H₂SO₄ la estructura del sólido inicial se destruyó completamente tras el tratamiento con ácido.

♣ IR-ATR.

Como complemento a los resultados obtenidos mediante *XRF* las esmectitas sometidas a intercambio catiónico se estudiaron mediante *IR-ATR*. Debido a que los espectros registrados para las muestras del intercambio catiónico son sustancialmente idénticos a los espectros de las esmectitas de partida sólo se comentarán los cambios más significativos que se han observado en los resultados obtenidos en la caracterización estructural mediante *IR-ATR*. Los espectros para los materiales sometidos a intercambio catiónico se recogen en el *Anexo 4*.

Es importante hacer mención al hecho de que los espectros de *IR-ATR* de los materiales MMt1/Al, MMt1/NH₄ y MMt1/H mantienen la posición de las bandas representativas de la estructura de la esmectita de partida, lo cual da muestra de la estabilidad de la MMt1 en las condiciones de intercambio catiónico utilizadas. Esta misma observación se hizo para los materiales Hect/Al y Hect/NH₄, pero no así para la Hect/H, donde el espectro obtenido evidencia la destrucción de la estructura de la Hect inicial por ataque de los protones, lo cual se describirá con más detalle más adelante.

Una de las variaciones más significativas observadas en la comparación de los espectros de *IR-ATR* de las muestras tras el intercambio catiónico y las muestras iniciales, aparece en las muestras en las que el catión de cambio introducido es el catión NH₄⁺. Tanto en el espectro de *IR-ATR* del material MMt1/NH₄ como en el espectro del material Hect/NH₄ se registra la aparición de una nueva banda en torno a 1440 cm⁻¹, la cual se asigna a la vibración de flexión del catión NH₄⁺.^{5,37,38} En la bibliografía se cita también una banda a aproximadamente 3250 cm⁻¹ vinculada a las vibraciones de estiramiento del enlace N-H en el catión NH₄⁺,^{5,37-39} pero en los espectros de las muestras analizadas esta banda se ve enmascarada por la banda a aproximadamente 3400 cm⁻¹ debida a la vibración de tensión del H₂O.

En lo que respecta a los materiales sometidos a tratamiento con H₂SO₄, el ataque ácido queda evidenciado por un leve desplazamiento de la señal que aparece a aproximadamente 1000 cm⁻¹ característica de la vibración de tensión del enlace Si-O-Si de la capa tetraédrica en las esmectitas. Esta banda se desplaza a frecuencias mayores en la medida que la estructura se destruye hasta llegar a 1100 cm⁻¹ cuando se forma la sílice amorfa.^{23,33,40} En el material MMt1/H esta señal aparece a 1015 cm⁻¹ frente a los 988 cm⁻¹ de la MMt original. En la Hect/H se observa que la banda correspondiente a la vibración de tensión del enlace Si-O-Si se desplaza a 1098 cm⁻¹ desde 960 cm⁻¹ en el material original. Además aparecen otras bandas a 950 cm⁻¹ y 793 cm⁻¹ propias de la sílice amorfa protonada (en concreto de los enlaces Si-OH).⁴¹ Estos datos por tanto apuntan de nuevo a la destrucción total de la estructura de la Hect, hecho que queda confirmado por la desaparición de la banda a 665 cm⁻¹ que es propia de la vibración Mg-OH-Mg.⁴²

♠ XRD.

En lo que respecta al análisis mediante *XRD* también con esta técnica se observó, de manera general, que los patrones de difracción de los materiales modificados muestran pocas variaciones con respecto a los patrones de difracción de las esmectitas de partida (*Tabla 3. 13*). Las reflexiones generales se mantienen, lo que indica que los tratamientos no modificaron, al menos a largo alcance, la estructura de las esmectitas siendo de nuevo la única excepción la Hect/H. Por ello en los párrafos siguientes sólo se discutirán las diferencias observadas en los resultados obtenidos a partir de esta técnica.

Como se mencionó en el apartado **3. 3. 1** de este capítulo, las reflexiones *001* (basal) y *060* (general) son las que aportan más información respecto a la influencia de los tratamientos químicos y físicos sobre la estructura de las esmectitas (ver *Tabla 3. 13*).

Tabla 3. 13. Reflexiones representativas de las esmectitas sometidas a intercambio catiónico, determinadas a partir de XRD.

Muestra	Reflexión 001		Reflexión 060	
	Pos. [°2θ]	d_{001} [Å]	Pos. [°2θ]	d_{060} [Å]
MMt1/Al	5.64	15.68	61.90	1.50
MMt1/NH₄	7.25	12.19	61.85	1.50
MMt1/H	5.78	15.30	61.78	1.50
Hect/Al	5.94	14.87	61.13	1.52
Hect/NH₄	7.14	12.39	61.08	1.52

Muestra	Reflexión	
	Pos. [°2θ]	d [Å]
Hect/H	21.72	4.093

Una característica común a todos los materiales es que la reflexión *060*, indicativa del tipo de material, mantiene en todos los casos el valor de la distancia d_{060} a 1.50 Å o a 1.52 Å según se trate de una esmectita de tipo dioctaédrico (MMt1) o de tipo trioctaédrico (Hect), respectivamente. Este hecho indica que el material no ha sufrido cambios significativos en el orden a largo alcance (exceptuando el material Hect/H).

La reflexión basal *001* referente al espacio interlaminar para la MMT/Al aparece a un ángulo menor ($5.64^\circ 2\theta$) respecto al material no homoionizado ($5.83^\circ 2\theta$) con una distancia algo mayor (15.68 \AA) que en la muestra sin tratar (15.16 \AA). En la Hect/Al esta reflexión *001* varía muy ligeramente (14.87 \AA) con respecto al material de partida (14.97 \AA). Como se describió en el *Capítulo 1* las esmectitas tienen la asombrosa propiedad de ser capaces de expandir y contraer sus estructuras manteniendo su integridad cristalográfica,⁴³ por lo que la variación del espacio interlaminar se justifica por un fenómeno de hinchamiento estructural debido al tratamiento realizado.

Para la MMT1/NH₄ la posición de la reflexión *001* ($7.25^\circ 2\theta$) muestra una distancia interlaminar de 12.19 \AA indicativa de una capa agua sobre los cationes presentes en el espaciado laminar y es bastante más bajo que para la muestra original (15.16 \AA). La disminución de este valor se justifica porque el catión NH₄⁺ es más voluminoso y no permite la presencia de un mayor número de moléculas de agua en dicho espacio. Algo similar se observa para la Hect/NH₄, cuya reflexión basal *001* aparece a $7.14^\circ 2\theta$ con un espaciado basal de 12.39 \AA que también es compatible con una monocapa de moléculas de H₂O en el espaciado interlaminar.

En cuanto a la MMT1/H únicamente varía la posición de la reflexión *001* con un espaciado de 15.30 \AA , pero que aún indica la presencia de una bicapa de moléculas de agua alrededor de los cationes interlaminares.

De nuevo, los datos de *XRD* para el material Hect/H muestran un cambio radical con respecto del material de partida. Particularmente hay que hacer notar la aparición de un prominente ruido de fondo a $21.72^\circ 2\theta$ y la desaparición de las señales típicas para una esmectita de tipo Hect.⁴⁴ Este hecho implica un cambio en el patrón regular de la estructura del mineral que corrobora las observaciones experimentales obtenidas a partir de *XRF* e *IR-ATR* que apuntaban claramente a la destrucción de la estructura del mineral por efecto del tratamiento con H₂SO₄.

♣ MAS-NMR.

Para complementar la caracterización de los materiales se ha utilizado la técnica *MAS-NMR*. Con los resultados obtenidos se analizará el efecto local que produce el tratamiento de intercambio catiónico sobre la estructura de las esmectitas. Al igual que con las técnicas de caracterización anteriores,

únicamente se describirán las variaciones más significativas encontradas en la caracterización de los materiales sometidos a intercambio catiónico.

Para los materiales MMT1/Al y MMT1/NH₄ los únicos espectros que experimentan cambios significativos son los de ¹H MAS-NMR (Figura 3. 10).

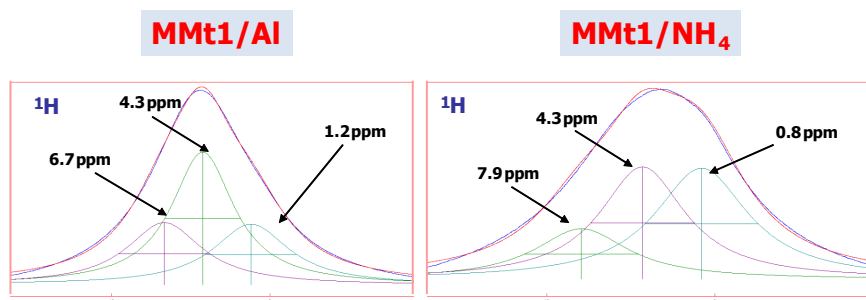
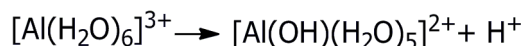


Figura 3. 10. Espectros de ¹H MAS-NMR de los materiales MMT1/Al y MMT1/NH₄.

En estos espectros se observan dos señales que permanecen prácticamente inalteradas respecto al material de partida (Figura 3. 6) y la tercera señal que era la que aparecía a desplazamientos mayores se modifica ligeramente desplazándose a campos menores. Este hecho se puede interpretar porque tras el tratamiento de homoionización en los dos materiales aparecen protones con características ácidas si bien las causas que los originan son distintas. En el caso de la MMT1/Al ocurre la hidrólisis del complejo [Al(H₂O)₆]³⁺, lo cual incrementa la acidez del material (Esquema 3. 1). También es posible la formación de enlaces de hidrógeno entre el catión Al³⁺ y los oxígenos basales de los grupos OH de la estructura laminar y de ahí que se observe esta señal que indica un protón ácido.



Esquema 3. 1. Hidrólisis del complejo [Al(H₂O)₆]³⁺ localizado en el espacio interlaminar.

Cuando el tratamiento se realiza con el catión NH₄⁺ simplemente la presencia de éste en el espacio interlaminar origina protones con características ácidas. La señal en este caso aparece a desplazamientos químicos entre 7.0 y 7.5 ppm según se recoge en la bibliografía.⁴⁵

La situación es ligeramente diferente cuando la MMT1 se trata con ácido, ya que la estructura original del material se afecta y esto se evidencia en

cambios en todos los núcleos estudiados, siendo el espectro de ^{29}Si MAS-NMR el que aporta más información (Figura 3. 11).

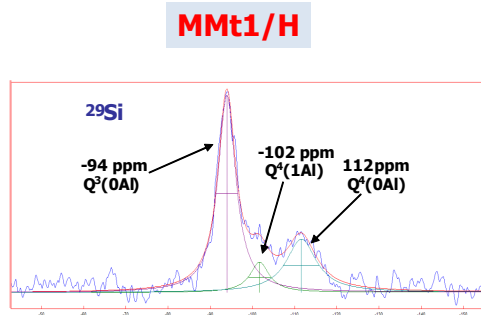


Figura 3. 11. Espectro de ^{29}Si MAS-NMR de la MMt1/H.

Se observa la señal $Q^3(\text{OAl})$ propia de los filosilicatos, pero aparecen dos señales nuevas. La señal de tipo $Q^4(\text{OAl})$ a -112 ppm y la señal de tipo $Q^4(1\text{Al})$ a -102 ppm que indican la formación de sílice pero con sustitución isomórfica de silicio por aluminio.^{32,42}

En la figura 3. 12 se ha incluido los espectros de ^{27}Al y ^1H MAS-NMR registrados para la Hect/Al.

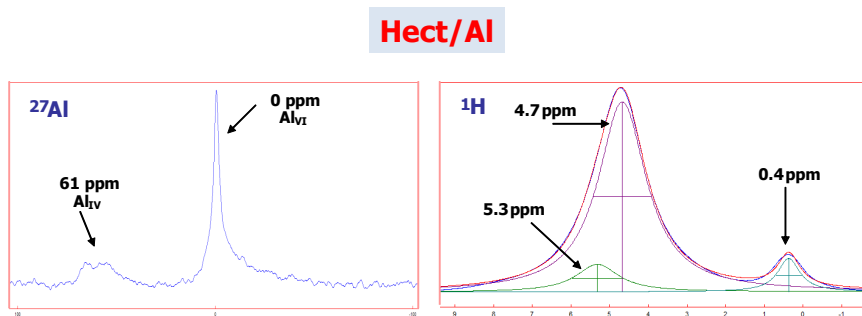


Figura 3. 12. Espectros de ^{27}Al y ^1H MAS-NMR de la Hect/Al.

Hay que resaltar que en el espectro de ^{27}Al MAS-NMR para la Hect/Al se detectan dos señales a 61 ppm y 0 ppm asociadas a átomos de aluminio en entornos Al_{IV} y Al_{VI} , respectivamente. Esta misma observación se hacía para la esmectita de partida, sin embargo, para la muestra que nos ocupa, la señal a 0 ppm tiene una mayor intensidad y es menos ancha. Este hecho es consistente con la presencia del catión $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ que exhibe una coordinación octaédrica, lo que confirma una vez más la efectividad del intercambio de los cationes iniciales por el catión Al^{3+} . Con respecto a la información obtenida a

partir del espectro de ^1H MAS-NMR, tenemos que aparece una nueva señal a campo bajo con un desplazamiento químico de 5.3 ppm que se debe a la presencia de protones con acidez de Brönsted. Tal y como se comentó para el material MMT1/Al esta observación se explica por la hidrólisis del complejo $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Para el material Hect/ NH_4 la información más importante se extrae del espectro de ^1H MAS-NMR, en el que se observa una nueva señal a 5.9 ppm, que se explica por la acidez de Brönsted del catión NH_4^+ (Figura 3. 13).

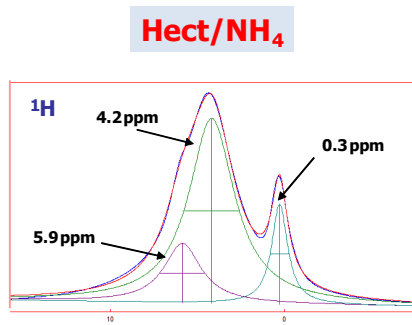


Figura 3. 13. Espectro de ^1H MAS-NMR de la Hect/ NH_4 .

El material Hect/H ha demostrado ser el más afectado por el tratamiento según los datos aportados por otras técnicas. Este hecho se corrobora mediante las observaciones realizadas en los espectros de MAS-NMR para este material (Figura 3. 14).

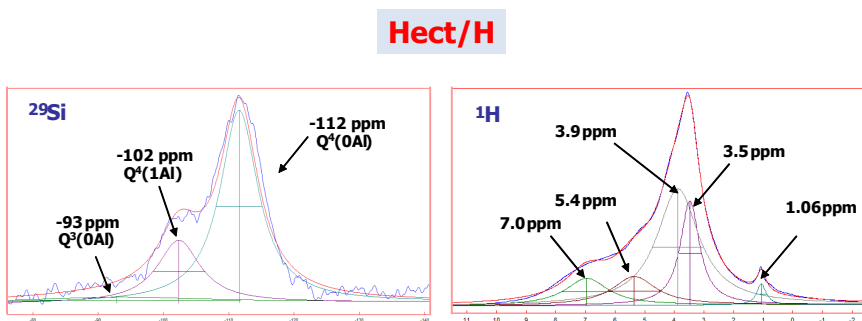


Figura 3. 14. Espectros de ^{29}Si y ^1H MAS-NMR de la Hect/H.

En el espectro de ^{29}Si MAS-NMR se observan 3 señales: la señal propia del filosilicato a -93 ppm que tiene un entorno de tipo $\text{Q}^3(\text{OAl})$,²³ y dos señales a -102 ppm y -112 ppm que se asignan a átomos de silicio en entornos de tipo $\text{Q}^4(1\text{Al})$ y $\text{Q}^4(\text{OAl})$ respectivamente,^{32,42} que aparecen como consecuencia de

destrucción de las láminas del mineral de partida y subsecuente formación de sílice amorfa.^{23, 46} En el espectro de $^1\text{H MAS-NMR}$ se observan dos señales con desplazamientos a campo bajo (7.0 y 5.4 ppm) que se asignan a protones con acidez de Brönsted. El resto de señales son las típicas para el H_2O presente en la estructura y para los grupos OH estructurales.

A modo de resumen, en este apartado se ha comprobado que el intercambio catiónico sobre las esmectitas ha sido efectivo. Los cationes de cambio introducidos en estos minerales fueron Al^{3+} , NH_4^+ y H^+ . Los materiales obtenidos al modificar las esmectitas MMt1 y Hect por tratamiento con los cationes Al^{3+} y NH_4^+ no vieron afectada la integridad estructural de las esmectita de partida. En lo que respecta a los materiales tratados con H_2SO_4 éstos sí presentaron modificaciones en la estructura. En el material MMt1/H no se llegó a destruir la estructura del mismo, pero en el material Hect/H la estructura se destruyó completamente por efecto del tratamiento realizado.

3.5. Obtención de los Soportes Activadores Derivados de las Arcillas Naturales.

Hasta este momento, hemos centrado nuestra atención en el estudio de las características de las esmectitas naturales. Las técnicas de caracterización utilizadas en su conjunto revelaron que, en efecto, los materiales de partida son minerales de la arcilla tipo esmectita (MMt, Beid y Hect). Recordemos que el eje central de este capítulo es la preparación de los soportes activadores a partir de las esmectitas, por lo que su obtención con una elevada pureza es de vital importancia para comprender y controlar las modificaciones realizadas sobre la estructura de las mismas. De este modo será posible comprender la estructura de estos últimos y cómo ésta se relaciona con la actividad catalítica que los soportes activadores presentan en las reacciones de polimerización de etileno.

Una vez caracterizados los materiales de partida y por las mismas razones que se explicaron en el *Capítulo 2* los sólidos han sido modificados con TMA. En este caso, por razones de tiempo, no ha sido posible hacer el tratamiento con TEA.

El procedimiento utilizado en el laboratorio para la obtención de los soportes activadores es similar al descrito en el capítulo anterior y se presenta

en detalle en el *Capítulo 7* de esta Memoria. En la reacción entre las esmectitas y el TMA se produce la eliminación de metano, por lo que la cantidad de TMA que se debía añadir a cada esmectita se determinó mediante el seguimiento de la evolución de los gases mediante un borboteador acoplado al sistema de reacción. El compuesto TMA se añadió en cada caso hasta que cesó el burbujeo en el borboteador y una vez finalizado el mismo se añadió un exceso de 2 mL. Tras 3 h de reacción se hicieron tres lavados sucesivos con tolueno y hexano para eliminar los restos de TMA sin reaccionar con el producto final. Para terminar, el producto obtenido, llamado soporte activador, se secó a vacío y se almacenó en la caja seca.

Primero se discutirán los efectos de la modificación química que ejerce el TMA sobre las esmectitas iniciales. Seguidamente se verá la influencia de este mismo tratamiento sobre las esmectitas sometidas a intercambio catiónico. En la *tabla 3. 14* se recoge el listado de los materiales de partida y la denominación de los materiales tras ser sometidos al tratamiento con TMA.

Tabla 3. 14. Listado de posibles soportes activadores.

Material de partida	Posible soporte activador
<i>Esmectitas iniciales</i>	
MMt1	MMt1/TMA
MMt2	MMt2/TMA
Beid	Beid/TMA
Hect	Hect/TMA
<i>Esmectitas sometidas a intercambio catiónico</i>	
MMt1/H	MMt1/H/TMA
MMt1/Al	MMt1/Al/TMA
MMt1/NH ₄	MMt1/NH/TMA
Hect/H	Hect/H/TMA
Hect/Al	Hect/Al/TMA
Hect/NH ₄	Hect/NH ₄ /TMA

3.5.1. Caracterización de los Soportes Activadores Obtenidos a partir de las Arcillas Naturales.

♠ XRF.

Una vez obtenidas las esmectitas modificadas por reacción con el TMA se procedió a la caracterización de las mismas, comenzando por la determinación de la composición química de las muestras mediante *XRF*, la cual se recoge en las *tabla 3. 15, 3. 16 y 3. 17*. Si comparamos estos resultados con los obtenidos para los materiales de partida y los homoionizados (ver *Tabla 3. 5, 3. 11 y 3. 12*), es evidente el aumento en el contenido de Al_2O_3 en todos los casos, lo que da cuenta de que el compuesto de aluminio se ha incorporado efectivamente a la estructura de estas esmectitas.

Tabla 3. 15. Composición química de las esmectitas iniciales sometidas a tratamiento químico con el TMA.

Material (%)p/p	MMt1/TMA	MMt2/TMA	Beid/TMA	Hect/TMA
SiO₂	49.7	49.6	48.2	32.6
Al₂O₃	38.9	40.4	45.4	32.3
Fe₂O₃	2.1	1.8	1.6	0.2
MgO	5.5	4.0	0.5	11.1
Na₂O	1.2	0.1	0.2	0.2
CaO	1.0	3.3	1.0	0.6
K₂O	0.3	0.2	1.9	0.1
TiO₂	0.4	0.3	0.8	0.0
MnO	0.1	0.1	0.0	0.0
F	0.0	0.0	0.0	1.7
Cl	0.8	0.2	0.4	0.1
P.C	0.0	0.0	0.0	21.1

P.C. Pérdida por calcinación.

Tabla 3. 16. Composición química de la MMT1 homoionizada y sometida a tratamiento con TMA.

Material (%)p/p	MMt1/Al/TMA	MMt1/NH ₄ /TMA	MMt1/H/TMA
SiO₂	43.8	55.0	48.0
Al₂O₃	49.9	37.0	47.0
Fe₂O₃	1.8	1.8	1.2
MgO	3.9	5.4	3.1
Na₂O	0.1	-	-
CaO	-	-	0.2
K₂O	0.2	0.3	0.2
TiO₂	0.3	0.4	0.3
MnO	-	0.1	-

Tabla 3. 17. Composición química de las Hect homoionizada y sometida a tratamiento con TMA.

Material (%)p/p	Hect/Al/TMA	Hect/NH ₄ /TMA	Hect/H/TMA
SiO₂	44.2	46.8	78.9
Al₂O₃	11.7	14.8	7.9
Fe₂O₃	0.2	0.5	0.1
MgO	16.6	16.2	0.1
Na₂O	0.1	0.1	-
CaO	-	0.1	0.0
K₂O	0.1	0.2	0.0
TiO₂	-	0.0	-
MnO	-	-	-
F	3.3	2.8	1.5
Cl	-	0.1	-
P.C	23.8	18.4	11.5

P.C: Pérdida por calcinación.

Tal y como se hizo en el capítulo anterior este resultado es más significativo si se analiza desde el punto de vista de la cantidad de TMA incorporado por cada 100 g de esmectita.

Tabla 3. 18. Cantidad de Al incorporado a los materiales tras el tratamiento con TMA.

Material	%(Al_2O_3) _{TMA} incorporado	g(Al_2O_3) _{TMA} /100g soporte	moles Al /100g soporte
MMt1/TMA	24.44	32.35	0.634
MMt2/TMA	26.34	35.77	0.701
Beid/TMA	22.34	28.76	0.564
Hect/TMA	31.84	46.71	0.916

En los resultados de la *tabla 3. 18* para los materiales iniciales modificados con TMA es claro que la esmectita que incorpora mayor cantidad de TMA es la Hect, seguidamente estarían las esmectitas MMt2 y MMt1 y finalmente la esmectita que menos cantidad de TMA incorpora en su estructura es la Beid. La Hect tiene un espaciado basal menor que indica sólo una capa de moléculas de H_2O y sin embargo es la que más TMA incorpora, luego la reacción no es sólo con el H_2O interlaminar

El análisis de los resultados por cada 100 g de compuesto para los materiales homoionizados y tratados con TMA es curioso (*Tabla 3. 19*).

Tabla 3. 19. Cantidad de Al incorporado a los materiales homoionizados tras el tratamiento con TMA.

Material	%(Al_2O_3) _{TMA} incorporado	g(Al_2O_3) _{TMA} /100g soporte	moles Al /100g soporte
MMt1/Al/TMA	35.4	54.7	1.07
MMt1/NH_4/TMA	20.7	26.1	0.51
MMt1/H/TMA	36.0	56.2	1.10
Hect/Al/TMA	6.8	7.3	0.14
Hect/NH_4/TMA	13.2	15.2	0.30
Hect/H/TMA	7.8	8.4	0.16

Los datos de la *tabla 3. 19* muestran que entre los materiales derivados de la MMt1 los que incorporan más cantidad de TMA y además de una manera similar entre ellos, son MMt1/Al/TMA y MMt1/H/TMA. Sin embargo la MMt1/ NH_4 /TMA es el material que menos compuesto de aluminio incorpora. La tendencia es similar pero contraria en cantidad en lo que respecta a los materiales derivados de la Hect, poniendo de manifiesto la influencia que ejerce la estructura de los materiales originales en la incorporación de TMA.

Más adelante veremos qué relación tiene este análisis con la actividad catalítica de estos materiales.

♣ IR-ATR.

Se observó la misma tendencia en los espectros de *IR-ATR* tanto para los materiales iniciales como para los homoionizados después de ser modificados con TMA. La reacción con el TMA produce la desaparición de las bandas de vibración que se asocian a la molécula de agua [3400 cm^{-1} (vibración de tensión) y 1600 cm^{-1} (vibración de flexión)]. Tras la reacción con TMA aparece una nueva banda de vibración a aproximadamente 2950 cm^{-1} que en la bibliografía se asigna a la vibración de tensión del enlace C-H de los grupos metilo unidos a aluminio.⁴⁷ Estas observaciones suponen de nuevo la confirmación de la incorporación del TMA a la estructura de las esmectitas ya realizada por la técnica *XRF*. Los espectros de *IR-ATR* se recogen en el *Anexo 4* de esta Memoria.

♣ XRD.

Mediante la técnica *XRD* estudiaremos los cambios a largo alcance que puede sufrir la estructura cristalina de las esmectitas al ser tratadas con TMA para obtener los soportes activadores. En la *tabla 3. 20* se recoge la posición y el espaciado basal de las reflexiones más significativas para los minerales originales modificados con TMA.

Tabla 3. 20. Reflexiones representativas de las esmectitas modificadas con TMA, determinadas a partir de XRD.

Muestra	Reflexión 001		Reflexión 060	
	Pos. [$^{\circ}2\theta$]	d_{001} [Å]	Pos. [$^{\circ}2\theta$]	d_{060} [Å]
MMt1/TMA	5.99	14.76	61.81	1.50
MMt2/TMA	5.97	14.81	61.96	1.50
Beid/TMA	6.03	14.66	62.12	1.49
Hect/TMA	5.80	15.23	61.06	1.52

Al comparar estos datos con los obtenidos para las muestras originales (ver *tabla 3. 9*) se puede apreciar que la reflexión general *060* para todas las esmectitas tras ser modificadas con TMA permanece intacta lo que indica que no se ha producido ninguna alteración en la estructura fundamental de la

esmetita y ésta sigue siendo la única fase cristalina presente en el material. En lo que respecta a la reflexión basal 001, que informa de los efectos del tratamiento químico sobre la estructura en el espacio interlamilar, observamos que los valores de la distancia d_{001} para los soportes generados a partir de las esmetitas de tipo dioctaédrico (MMt1/TMA, MMt2/TMA y Beid/TMA), ha disminuido con respecto a los materiales iniciales y ha pasado a los valores típicos indicativos de una monocapa de moléculas de agua en el espacio interlamilar. Este resultado indica que la reacción del TMA con las esmetitas MMt1, MMt2 y Beid ha eliminado parte del agua presente en las mismas. Sin embargo la tendencia es distinta en el caso del material Hect/TMA en el que la distancia d_{001} se ha incrementado, lo que podría indicar que el TMA se ha incorporado al espacio interlamilar de este material.

Los datos para las reflexiones 001 y 060 de los materiales homoionizados y tratados con TMA se presentan a continuación en la *tabla 3. 21*. El valor de la distancia d_{060} para todos los materiales se mantiene invariable, lo que indica que se mantiene la estructura laminar de tipo dioctaédrico para los materiales procedentes de la MMt1 y de tipo trioctaédrico para los materiales procedentes de la Hect (*Tabla 3. 13*). En este caso, el valor de d_{001} para todos los materiales tratados con TMA es menor que para los materiales originales, lo que apunta a que el TMA ha reaccionado con el H₂O presente en el espacio interlamilar con la subsecuente disminución del mismo. Este efecto es casi imperceptible para el material Hect/NH₄/TMA.

Tabla 3. 21. Reflexiones representativas de las esmetitas sometidas a intercambio catiónico y tratadas con TMA, determinadas a partir de XRD.

Muestra	Reflexión 001		Reflexión 060	
	Pos. [°2θ]	d_{001} [Å]	Pos. [°2θ]	d_{060} [Å]
MMt1/Al/TMA	5.98	14.77	61.65	1.50
MMt1/NH₄/TMA	7.63	11.60	61.72	1.50
MMt1/H/TMA	5.90	14.99	61.83	1.50
Hect/Al/TMA	6.30	14.03	61.09	1.52
Hect/NH₄/TMA	7.18	12.32	60.99	1.52

Muestra	Reflexión	
	Pos. [°2θ]	d [Å]
Hect/H/TMA	22.18	4.009

♣ DTA-TGA

Una técnica que resulta de particular interés para evaluar los efectos de la reacción del TMA con las esmectitas es el Análisis Térmico Diferencial acoplado a Análisis Termogravimétrico (*DTA-TGA*, Differential Thermal Analysis - Thermogravimetric Analysis). Si recordamos los conceptos introducidos en el *Capítulo 1* para esta técnica tenemos que los procesos que se observan en el calentamiento de una esmectita se dan en tres etapas:

- La primera etapa tiene lugar a temperaturas comprendidas en el intervalo entre 30 y 225 °C y consiste en la deshidratación de las muestras.
- La segunda etapa en el tratamiento térmico de los minerales ocurre en el intervalo de temperaturas entre 225-500 °C y es consecuencia de la liberación de moléculas de agua con entalpías de hidratación crecientes y del comienzo del proceso de deshidroxilación de las esmectitas. Asimismo en esta etapa se eliminaría el TMA incorporado a los materiales tratados con ese compuesto.
- La tercera etapa ocurre a temperaturas superiores a 500 °C y en ella se produce la deshidroxilación de las muestras.

Los resultados del análisis mediante *DTA-TGA* para las esmectitas de partida tratadas con TMA se recogen en la *tabla 3. 22* y para las esmectitas sometidas a intercambio catiónico y tratadas con TMA se resumen en la *tabla 3. 23*. Los datos se agrupan de acuerdo a los intervalos de temperatura para las etapas anteriormente descritas. Al comparar los datos obtenidos para los materiales iniciales con los datos de las muestras tratadas con TMA lo primero que llama la atención es que en el intervalo entre 25 °C y 225 °C la pérdida de peso es menor para las muestras modificadas con TMA. Este hecho es normal ya que en la reacción del TMA con la esmectita se ha debido eliminar parte del H₂O en la estructura. En el intervalo entre 225 °C y 500 °C se observa lo contrario y la pérdida de peso es mayor para las muestras tratadas con TMA. Este hecho se debe que como el TMA se ha incorporado a la estructura a estas temperaturas se han de romper los enlaces que el TMA haya formado con las láminas de las esmectitas. Por tanto, este sería el intervalo de temperaturas en el que se degradaría la estructura de los soportes activadores. A partir de 500 °C, no se observan grandes variaciones en la pérdida de peso registrada para

las esmectitas originales y las modificadas con TMA, lo cual hace pensar que el proceso de deshidroxilación para todos estos materiales es muy similar.

Tabla 3. 22. Resultados del análisis por DTA-TGA de los materiales originales y modificados con TMA.

Muestra	25 °C-225 °C (% de pérdida en peso)	225 °C-500 °C (% de pérdida en peso)	500 °C-1000 °C (% de pérdida en peso)
MMt1	14.9	1.8	3.2
MMt1/TMA	9.3	3.1	3.3
MMt2	18.5	1.2	3.4
MMt2/TMA	11.9	3.4	3.8
Beid	9.7	5.6	2.8
Beid/TMA	9.2	5.8	3.0
Hect	12.7	1.0	3.2
Hect/TMA	11.2	2.9	3.1

Tabla 3. 23. Resultados del análisis por DTA-TGA de los materiales homogeneizados y tratados con TMA.

Muestra	25 °C- 225 °C (% en peso)	225 °C- 500 °C (% en peso)	500 °C- 1000 °C (% en peso)
MMt1/Al	18.13	2.85	2.43
MMt1/Al/TMA	15.01	5.50	2.92
MMt1/H	18.76	2.33	2.42
MMt1/H/TMA	15.08	5.69	2.90
MMt1/NH₄	10.56	4.10	3.02
MMt1/NH₄/TMA	10.23	5.48	3.20
Hect/Al	18.05	1.82	2.97
Hect/Al/TMA	12.35	3.05	4.04
Hect/H	2.83	0.43	2.75
Hect/H/TMA	5.14	2.02	2.31
Hect/NH₄	11.19	1.90	3.41
Hect/NH₄/TMA	8.24	2.88	3.73

♠ MAS-NMR.

El complemento final para la caracterización de las esmectitas modificadas con TMA lo constituye la técnica de *MAS-NMR* que permitirá observar los efectos locales que haya tenido dicho tratamiento, sobre las

estructura de los sólidos. Los espectros para las muestras tratadas con TMA se recogen a continuación (Figura 3. 15- 3. 18).

MMt1/TMA

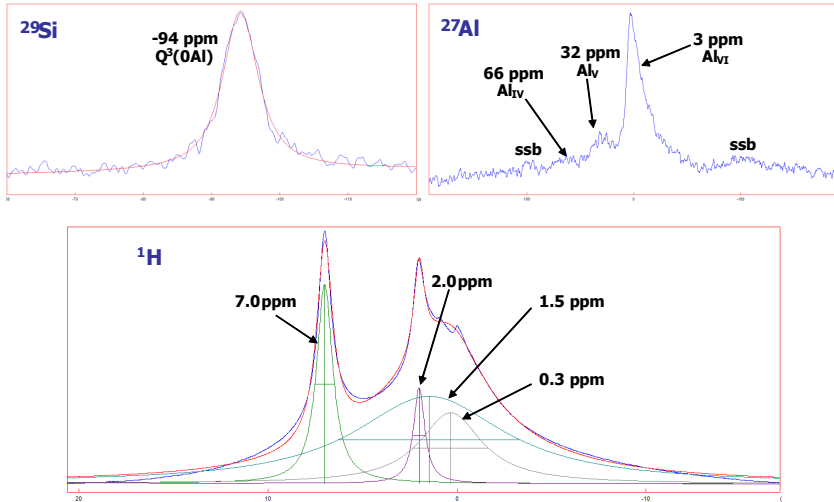


Figura 3. 15. Espectros de ^{29}Si , ^{27}Al y ^1H MAS-NMR de la MMt1/TMA.

MMt2/TMA

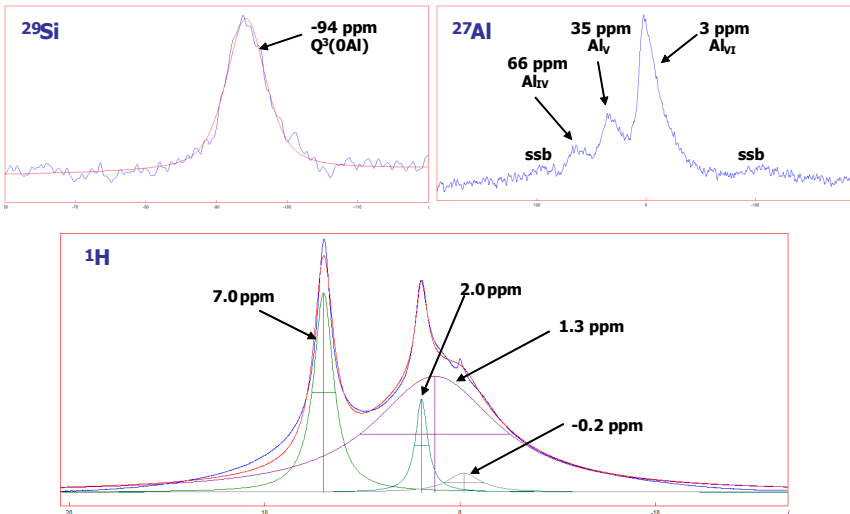


Figura 3. 16. Espectros de ^{29}Si , ^{27}Al y ^1H MAS-NMR de la MMt2/TMA.

Beid/TMA

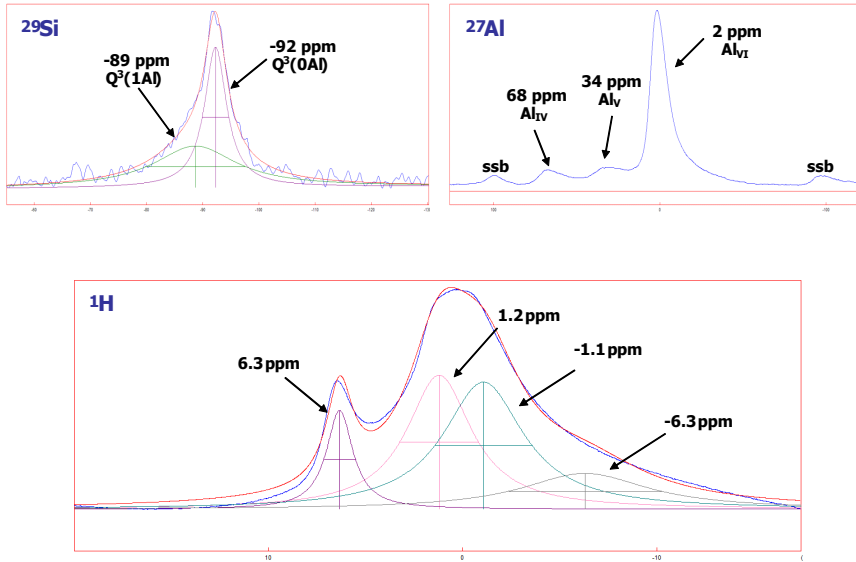


Figura 3. 17. Espectros de ^{29}Si , ^{27}Al y ^1H MAS-NMR de la Beid/TMA.

Hect/TMA

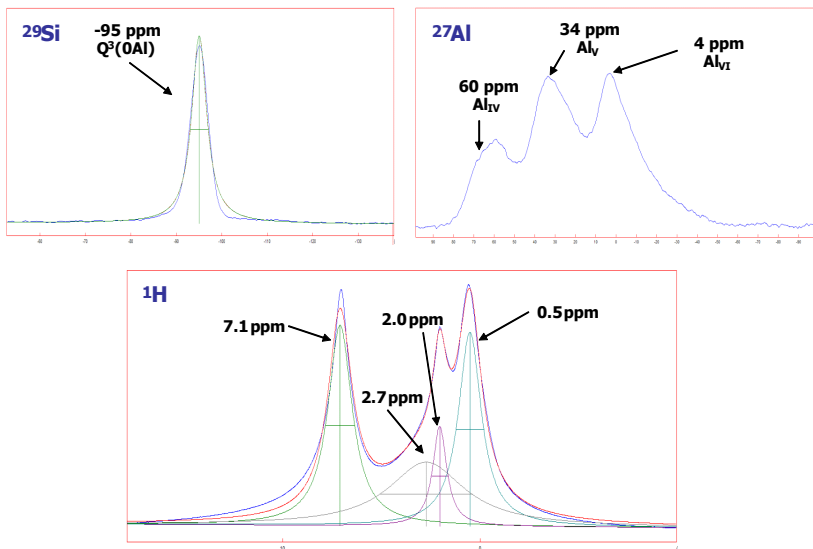


Figura 3. 18. Espectros de ^{29}Si , ^{27}Al y ^1H MAS-NMR de la Hect/TMA.

Las señales de los espectros de ^{29}Si MAS-NMR para la mayoría de los materiales apenas se ven modificadas y son las propias de un filosilicato cuyo entorno químico de silicio es $\text{Q}^3(0\text{Al})$. Este hecho indica que la estructura original de los materiales de partida no se ve alterada.

En este punto merecen una mención especial los materiales que fueron sometidos a tratamiento con H_2SO_4 , debido a que muestran un comportamiento diferente. En el espectro de ^{29}Si MAS-NMR para la MMt1/H/TMA (Figura 3. 19), se observa la aparición de una nueva señal a -102 ppm que se debe a un entorno $Q^4(1Al)$, la cual es consecuencia de la incorporación del compuesto de aluminio a la sílice $Q^4(0Al)$ que se había formado durante el tratamiento ácido.⁴²

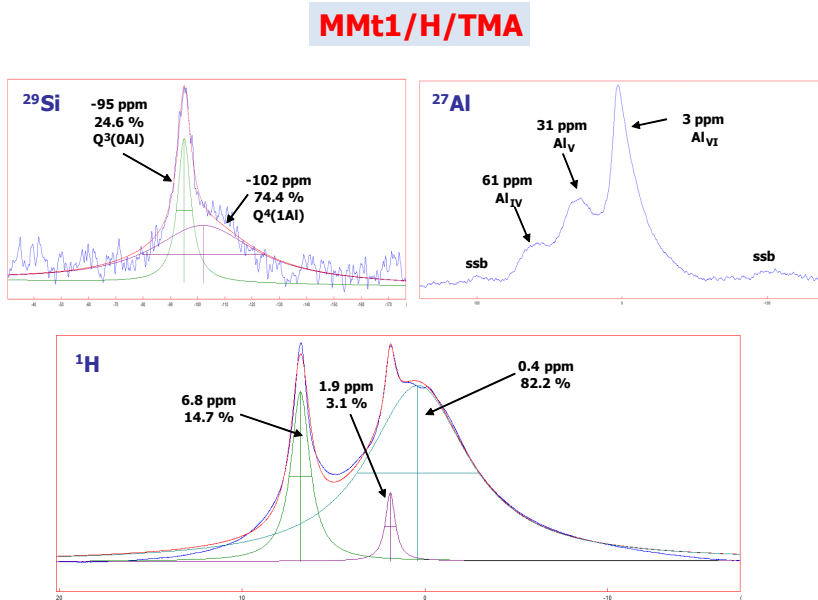


Figura 3. 19. Espectros de ^{29}Si , ^{27}Al y ^1H MAS-NMR de la MMt1/H/TMA.

Para la Hect/H/TMA se observa la desaparición de la señal $Q^3(0Al)$ propia del filosilicato y que seguía presente tras el tratamiento ácido. Aumenta la intensidad de la señal para entornos de tipo $Q^4(1Al)$ que ya existía inicialmente (Figura 3. 20) debido a la incorporación de aluminio en la estructura de la sílice $Q^4(0Al)$ formada tras el tratamiento ácido.

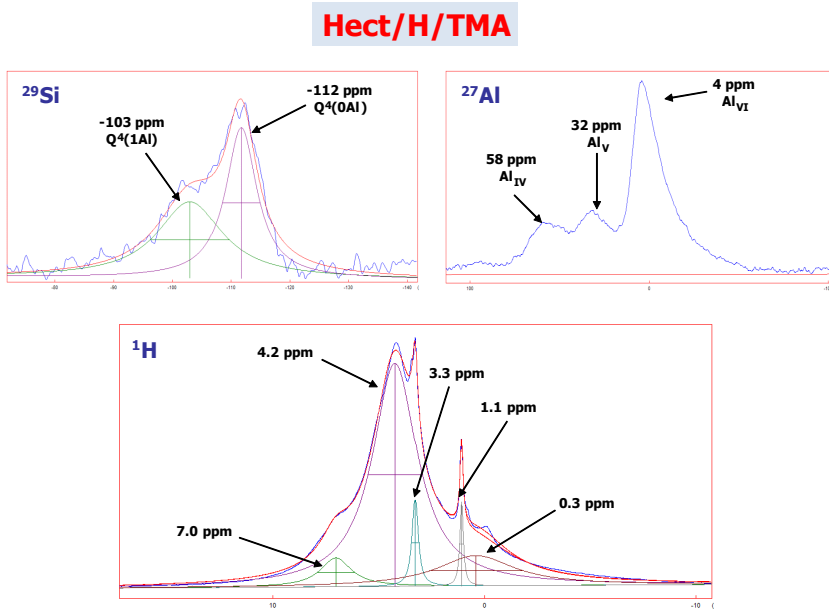


Figura 3. 20. Espectros de ^{29}Si , ^{27}Al y ^1H MAS-NMR de la Hect/H/TMA.

En todos los materiales modificados es de vital importancia la información obtenida de los espectros de ^{27}Al MAS-NMR por dos razones. En primer lugar, sirve como evidencia de la incorporación del TMA a la estructura. En segundo lugar informa del entorno que tienen los átomos de aluminio, sin olvidar en este punto que cuando estos átomos estén en entornos coordinativamente insaturados la acidez de Lewis del material original se verá modificada sustancialmente. En todos los materiales de partida (MMt1, MMt2 y Beid), excepto en la Hect, aparece la señal correspondiente a los átomos de aluminio de la capa octaédrica por tanto de Al_{VI} . También aparece la señal de aluminio Al_{IV} debida a las sustituciones isomórficas que se pueden dar en la capa tetraédrica. Sin duda, el hecho más interesante, común a todos los materiales, es la aparición tras el tratamiento con TMA de una nueva señal correspondiente a átomos de aluminio en entorno pentacoordinado Al_{V} y que por lo tanto han de comportarse como centros ácidos de tipo Lewis. La figura 3. 21 representa una propuesta del entorno pentacoordinado que podría presentar un átomo de aluminio en esta situación.

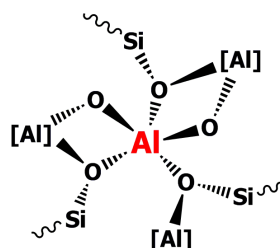


Figura 3. 21. Posible estructura de un átomo de aluminio en entorno pentacoordinado (Al_V).

Estos entornos de Al_V podrían generarse mediante dos procesos:

- El TMA reacciona con alguno de los vértices de los octaedros que tiene el material de partida y que están ocupados por átomos de aluminio. Consecuentemente el átomo de aluminio central que tenía un índice de coordinación de seis (Al_{VI}) pasaría a tener un índice de coordinación de cinco (Al_V).
- El TMA reacciona con algún grupo presente en el sólido que tenga hidrógenos ácidos. Consecuentemente queda enlazado covalentemente a la estructura del material por ese nuevo enlace e interaccionando con algún grupo vecino presente en la estructura generando diferentes situaciones según la ubicación de este grupo reactivo en el material de partida, donde una posible sería la que estamos considerando.

Es decir, lo que no podemos saber es si el Al_V procede de los átomos de aluminio del material o del TMA. Es indicativo en este caso considerar que la Hect que no tiene aluminio estructural también presenta Al_V lo cual apuntaría a que el origen de esta situación de coordinación lo da el TMA.

Por otro lado, si analizamos las señales de 1H MAS-NMR es significativa la aparición de señales a desplazamientos cercanos a cero e incluso negativos, que son propias de grupos metilo enlazados a átomos de silicio o aluminio, respectivamente.⁴⁷ También es interesante la desaparición de la señal correspondiente al H_2O interlaminar, lo cual quiere decir que el TMA ha reaccionado con ella (hecho que se corrobora con los datos obtenidos por otras técnicas). Finalmente, hay que destacar la aparición en todos los casos de una nueva señal a desplazamiento cercano a 7 ppm, la cual es indicativa de la aparición de protones que tienen un elevado carácter ácido de Brönsted.⁴⁸

Sin duda este último aspecto es muy significativo y se puede interpretar como una consecuencia del efecto cooperativo entre un grupo con un protón ácido de Brønsted y un centro ácido de Lewis. Esta interacción entre centros ácidos de diferente naturaleza produce una mayor polarización del enlace en el que estaba implicado inicialmente el protón en cuestión. Un efecto similar se ha postulado para otros materiales similares a los aquí estudiados y aparece tras someterlos a determinados tratamientos.⁴⁹ En nuestro casos el efecto propuesto podría deberse a una situación como la que se representa en la *figura 3. 22*.

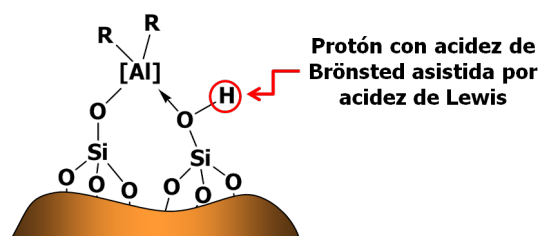


Figura 3. 22. Aumento de la acidez de Brønsted por combinación con un centro ácido de Lewis.

Un análisis global de las observaciones realizadas hasta el momento permite concluir que la reacción del TMA con las esmectitas conduce a la incorporación de este compuesto a los materiales de partida, sin producir alteraciones en la integridad estructural en el orden a largo alcance de los mismos. La conservación de la estructura de los materiales resulta vital para el sistema catalítico en estudio, ya que se prevé que la especie catiónica se aloje en el espacio interlaminar de las esmectitas. Éstas actuarían como anión no coordinante y estabilizador de esta especie catiónica, la cual es fundamental para que ocurra la reacción de polimerización.

Una consecuencia importante del tratamiento con TMA es la generación de centros ácidos de Lewis y de centros con elevada acidez de Brønsted, los cuales fueron detectados mediante *MAS-NMR*. Este hecho es importante de cara a la reacción de polimerización, ya que la acidez inherente a los materiales de partida se vería afectada tras la incorporación del TMA gracias a un efecto sinérgico entre centros ácidos de Lewis y de Brønsted. La acidez del material resultante ha de ser la responsable de la capacidad del soporte activador de generar la especie catalíticamente activa.

Una vez establecido el efecto del tratamiento con TMA en la acidez y en la estructura, quedaría por determinar en qué medida afecta el catión interlamilar introducido en la homoionización en estos parámetros. Los datos estructurales no permiten establecer ningún tipo de discriminación pues aparentemente todos los materiales siguen una tendencia similar. Por lo tanto habrá que recurrir a los datos de actividad catalítica para ver si podemos llegar a alguna conclusión en este respecto.

3. 6. Pruebas de Polimerización de Etileno Utilizando las Arcillas Naturales como Soportes Activadores.

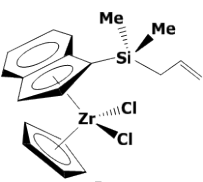
Una vez caracterizados los materiales de partida y los soportes activadores procedimos a utilizarlos en reacciones de polimerización de etileno. En el capítulo anterior se ha visto que los soportes activadores generados a partir de las arcillas comerciales (K10 y K30) eran activos para la polimerización de etileno. Considerando aquellos estudios preliminares válidos, establecimos como condiciones de polimerización las allí utilizadas: 50 °C, 1h de reacción y tolueno como disolvente. El único problema en este caso era determinar la cantidad de soporte activador a usar en cada prueba de polimerización. En el caso de las arcillas comerciales se habían usado 2.5 g en cada prueba catalítica, pero hay que recordar que dichos sólidos eran en realidad una mezcla de 5 componentes. Asumiendo que el responsable de la actividad catalítica era la MMT y como, gracias al estudio mediante *XRD*, se cuantificó la proporción de cada componente en la mezcla que constituye las arcillas K10 y K30 se determinó que de los 2.5 g de sólido sólo 1.5 g aproximadamente correspondería a la fase MMT. Así se resolvió el problema de la cantidad de soporte activador a utilizar cuando se utilizaban esmectitas puras, la cual se fijó en 1.5 g por prueba catalítica.

El precatalizador elegido fue el complejo $[Zr(\eta^5-C_5H_5)\{\eta^5-C_9H_6SiMe_2(CH_2CH=CH_2)\}Cl_2]$ y la cantidad que se utilizó de éste fue 7×10^{-5} moles. El estudio en fase homogénea para este precatalizador mostró una actividad de 258.0 Kg/mol Zr.atm.h. Las pruebas de polimerización se realizaron por duplicado siguiendo el mismo procedimiento experimental que se describió en el capítulo anterior. En este caso por motivos de tiempo no se utilizaron otros precatalizadores. Se hicieron pruebas preliminares con los materiales originales y homoionizados pero sin modificar con TMA, pero secados a 100 °C para ver si con el tratamiento térmico se podía

eliminar el H₂O y así los materiales arcillosos puros actuaban sin más como soportes activadores. En la *tabla 3. 24* se recogen los resultados de polimerización para los soportes activadores obtenidos a partir de las esmectitas.

En este punto conviene recordar que la cantidad que se pudo extraer de los materiales MMt2 y Beid fue muy poca, por lo que no fue posible homoionizar estos materiales. Esta es la razón por la que únicamente se realizaron las pruebas de polimerización con los materiales Beid/TMA y MMt2/TMA.

Tabla 3. 24. Resultados de las pruebas de polimerización de etileno utilizando las esmectitas modificadas como soportes activadores.

Precatalizador	Soporte Activador	Cantidad de PE (g)	Actividad (Kg PE/mol Zr.h.atm)
 <p>[Zr(η⁵-C₅H₅) {η⁵-C₉H₆SiMe₂ (CH₂CH=CH₂)}Cl₂]</p>	MMt1/100	0.0	0
	MMt2/100	0.0	0
	Beid/100	0.0	0
	Hect/100	0.0	0
	MMt1/Al/100	0.0	0
	MMt1/H/100	0.0	0
	MMt1/NH₄/100	0.0	0
	Hect/Al/100	0.0	0
	Hect/H/100	0.0	0
	Hect/NH₄/100	0.0	0
	MMt1/TMA	0.0	0
	MMt2/TMA	0.0	0
	Beid/TMA	0.0	0
	Hect/TMA	1.5	21
	MMt1/Al/TMA	2.0	29
	MMt1/H/TMA	0.6	9
	MMt1/NH₄/TMA	4.0	57
	Hect/Al/TMA	1.6	23
Hect/H/TMA	0.2	3	
Hect/NH₄/TMA	4.9	70	

El análisis de los datos de polimerización se hará conjuntamente con los datos de la caracterización estructural para poder obtener conclusiones. Es importante recordar que partimos del concepto de que un soporte activador es un sólido con propiedades tales que puede generar y estabilizar la especie catiónica responsable de la polimerización.

En primer lugar hay que señalar que si los materiales no se tratan con TMA y sólo se someten a tratamiento térmico a 100 °C no son activos en polimerización y esto es independiente de si se trata del material original o del homoionizado. Por lo tanto, la primera conclusión es que el TMA juega un papel fundamental en la transformación del sólido que ha de actuar como cocatalizador. En este punto hay que hacer una explicación fundamental y es la presencia o no de H₂O en los sólidos inorgánicos. El uso de métodos físicos, como el secado a altas temperaturas, tiene una limitación en tanto en cuanto a partir de una determinada temperatura la estructura se puede destruir. Por ello no se puede exceder un máximo de temperatura, pero tampoco se llega a eliminar el H₂O sólo por calentamiento a 100 °C, luego el papel del TMA podría ser simplemente el de eliminar el H₂O que de otra manera envenenaría el precatalizador. No obstante, existe una serie de datos experimentales que nos hacen pensar que el TMA tiene un papel que va más allá y que es crucial, ya que consiste en modificar la acidez de los materiales permitiendo así que generen la especie activa.

Todos los materiales que son activos tienen dos características comunes, deducidas de los datos de *MAS-NMR* y que son la presencia de centros con elevada acidez de Brønsted y la presencia de centros ácidos de Lewis (en concreto de *Al_v*). Ambos factores están íntimamente relacionados por el efecto cooperativo entre ellos y que genera protones muy ácidos.

También hay que destacar el papel fundamental que juega en la actividad catalítica del soporte activador el catión interlaminar. Solamente los materiales homoionizados y luego tratados con TMA (excepto la Hect/TMA) fueron activos en polimerización y entre ellos los intercambiados con cationes NH₄⁺ (MMt1/NH₄/TMA y Hect/NH₄/TMA) son con diferencia los más activos. Es bien sabido que la acidez que inducen estos cationes interlaminares ha de ser de tipo Brønsted, pero por sí sola no es suficiente para generar la especie activa porque ningún material de tipo esmectita/NH₄ resultó ser activo. Sin embargo, cuando la esmectita/NH₄ se trata con TMA el cambio en la actividad es radical y se obtienen los materiales más activos. De nuevo este

hecho apunta a la acidez de Brönsted asistida por centros ácidos de Lewis como responsable de la actividad catalítica. Los materiales homoionizados con cationes Al^{3+} y después tratados con TMA serían los siguientes en actividad, hecho que corrobora de nuevo la observación anterior y apunta al papel tan importante que juega el catión interlaminar en la acidez del soporte activador.

En este punto hay que incidir en un dato fundamental. El material más activo como cocatalizador es siempre un derivado homoionizado de la Hect que hay que recordar que según los datos de *XRF* (Tabla 3. 18 y 3. 19) no son los sólidos que más TMA incorpora a su estructura y que además carece de aluminio estructural (es una esmectita trioctaédrica). Este hecho apunta a que la actividad catalítica no se puede relacionar con la cantidad de aluminio presente en la muestra, sino con cómo se dispone el aluminio en la misma y el efecto que tiene en la acidez que induce en el soporte activador.

Por otro lado, la hipótesis de partida que avala el uso de las esmectitas es la capacidad de estos sólidos de estabilizar la especie catiónica una vez generada. En este sentido, se usaban esmectitas precisamente por la capacidad de alojar cationes en su espacio interlaminar y estabilizarlos gracias a la carga aniónica de las láminas que actuarían como anión no coordinante. En este aspecto entre los materiales más activos siempre está la Hect que es precisamente la esmectita que mayor CEC tiene (al menos en el material de partida). Pero existen datos experimentales muy interesantes que avalan la importancia que tiene la estructura de la esmectita en la estabilización de la especie activa. Si consideramos un material cualquiera de tipo esmectita/ NH_4 /TMA y esmectita/H/TMA habría de esperar un comportamiento similar en polimerización, pues en ambos la acidez de Brönsted inducida por el catión interlaminar se vería exaltada tras la reacción con TMA. Sin embargo los resultados de polimerización son muy diferentes y eso refleja que la estructura colapsada, caso que ocurre tras el tratamiento ácido, no tiene la capacidad de estabilizar la especie activa al no poder alojarla en su interior. Este hecho pone de manifiesto pues que es necesario que el soporte activador cumpla simultáneamente las dos funciones que se esperaría para un cocatalizador: capacidad de generar y de estabilizar la especie activa. De los resultados obtenidos destaca el sistema catalítico Hect/ NH_4 /TMA que fue el más activo en esta parte del estudio ya que su actividad catalítica (70 Kg PE/ mol Zr. H. atm) tiene un valor que corresponde al 27 % de la actividad catalítica al sistema homogéneo (258 Kg PE/ mol Zr. H. atm) que se corresponde con los valores considerados como aceptables para su aplicación industrial.

Desafortunadamente, no ha sido posible hacer estudios de la posible especie activa derivada del complejo de circonio. Ni en lo que respecta a la cantidad que queda retenida en el sólido inorgánico con técnicas como la espectroscopia de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (*ICP-AES*, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) por problemas con los límites de detección de la misma ni con la *MAS-NMR* debido a limitaciones en la sensibilidad de la técnica, ya que el núcleo ^{91}Zr es cuadrupolar y además tiene una abundancia natural muy baja que dificulta su análisis en sólidos.

La conclusión final más interesante de este estudio es que se han generado soportes activadores derivados de las esmectitas por tratamiento con TMA que resultan ser activos en la polimerización de etileno. El análisis estructural de los mismos revela que el soporte activador cumple dos requisitos fundamentales que cualquier cocatalizador usado en catálisis Ziegler-Natta debe cumplir. En primer lugar posee la acidez suficiente para generar la especie activa responsable de la polimerización, si bien no es posible discriminar, con los datos que tenemos si es la acidez de Brönsted o la acidez de Lewis la responsable de la formación de dicha especie activa. Lo que hay es un claro efecto sinérgico entre centros ácidos de Brönsted y centros ácidos de Lewis que confieren al material la posibilidad de actuar como cocatalizador. En segundo lugar la estructura laminar del mismo y la carga aniónica presente en las láminas permite estabilizar la especie catiónica catalíticamente activa en la polimerización.

3.7. Caracterización del PE Obtenido Usando las Arcillas Naturales como Soportes Activadores.

Al igual que en el capítulo anterior también se estudiaron algunas de las características de los polímeros obtenidos a partir de los soportes activadores.

♠ DSC:

En la *tabla 3. 25* se recogen los puntos de fusión de algunos de las muestras de PE obtenidas con las arcillas naturales (esmectitas) actuando como soportes activadores obtenidos mediante *DSC*. Del mismo modo que ocurría para el PE obtenido a partir de las arcillas comerciales (ver *Capítulo 2*) el punto

de fusión para todos los materiales es el observado típicamente para HDPE (135 °C). Nuevamente este hecho se interpreta por la ausencia de procesos de ramificación y de terminación de cadena durante la reacción de polimerización.

Tabla 3. 25. Determinación del punto de fusión del polietileno obtenido a partir de las esmectitas como soportes activadores.

Muestra	Tm(°C)
PE Homogénea	132
MMt1/Al/TMA/PE	135
MMt1/NH ₄ /TMA/PE	136
MMt1/H/TMA/PE	137
Hect/TMA/PE	135
Hect/Al/TMA/PE	133

♠ SEM:

Un estudio paralelo al realizado en el capítulo anterior con el PE obtenido a partir de la K10/TMA se realizó utilizando el PE obtenido a partir del soporte activador MMt1/Al/TMA. En la primera parte se analizó mediante SEM el soporte activador junto con el PE obtenido. Las micrografías obtenidas se presentan en la *figura 3. 23*.

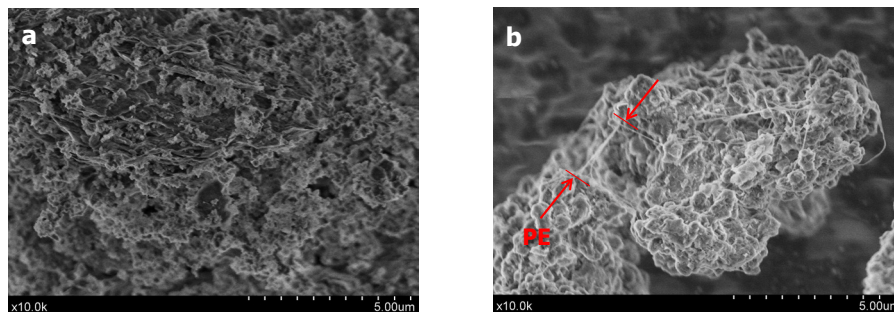


Figura 3. 23. Polimerización con MMt1/Al/TMA: a) MMt1/Al/TMA y b) PE obtenido en fase heterogénea.

Las imágenes obtenidas en este caso indican que el polímero se forma en los bordes de las partículas. Se intentó obtener imágenes a mayores aumentos para determinar si el polímero crecía en el espacio interlamilar, pero no fue posible. Por tanto se procedió a realizar el estudio mediante XRD para obtener más información.

♣ XRD:

En la *figura 3. 24*, se presenta una comparativa de los patrones de difracción del material MMT1/Al/TMA y del PE obtenido a partir del mismo.

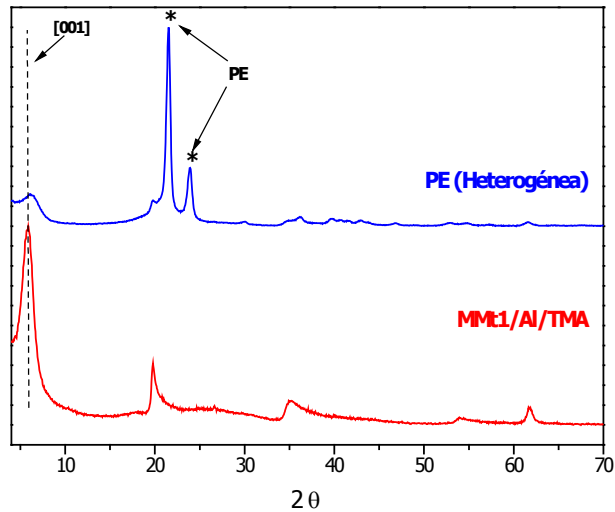


Figura 3. 24. Comparación de los difractogramas de la MMT1/Al/TMA, PE obtenido en fase heterogénea y PE obtenido en fase homogénea.

Hay que destacar que en el patrón de difracción del PE en fase heterogénea se observa que la reflexión *001* que es debida al espacio interlaminar en el soporte activador prácticamente desaparece. Este hecho se interpreta como consecuencia del crecimiento de la cadena polimérica entre las láminas de la esmectita. De nuevo estos resultados apuntan a que es posible que la especie catiónica responsable de la polimerización se ubique en el espacio interlaminar de los materiales. No obstante, por limitaciones técnicas no es posible establecer una conclusión determinante en este respecto.

3. 8. Conclusiones.

Como resultado de los experimentos y análisis desarrollados en este capítulo podemos alcanzar las siguientes conclusiones:

- (1) Se han obtenido **soportes activadores** utilizando las arcillas naturales u homoionizadas tras modificarlas por tratamiento con derivados trialkilo de aluminio. Estos soportes activadores mostraron ser

eficaces para generar especies activas en procesos de polimerización de etileno.

- (2) Los estudios demuestran que la acidez del soporte activador es de vital importancia en su comportamiento catalítico en procesos de polimerización de olefinas. Se demuestra que la actividad catalítica depende de un efecto cooperativo entre la acidez de Lewis y la acidez de Brönsted que tiene el material de partida.
- (3) La acidez que inducen los cationes presentes en el espacio interlaminar es determinante en el comportamiento de las esmectitas utilizadas como soportes activadores. Sólo los materiales homoionizados y después tratados con TMA actúan como soportes activadores.
- (4) Los soportes activadores que contienen como catión interlaminar NH_4^+ fueron los que mostraron la mayor actividad catalítica en todos los casos. Esto implica que es necesario que los materiales iniciales tengan ya un cierto grado de acidez de Brönsted antes de que el tratamiento con TMA genere los nuevos centros ácidos de Lewis. Finalmente, en estos materiales el efecto sinérgico entre los centros ácidos de Brönsted y los centros ácidos de Lewis es el que conduce a la obtención de los cocatalizadores más activos.
- (5) El papel que ejerce el TMA en la generación del soporte activador es doble. Primero consiste en eliminar el H_2O que pueda quedar presente en la estructura, la cual puede envenenar el catalizador y segundo genera nuevos centros ácidos de Lewis gracias a la formación de especies de aluminio coordinativamente insaturadas. Estas han de ser las responsables del efecto sinérgico con centros ácidos de Brönsted
- (6) La CEC en los materiales de partida tiene un papel crucial, ya que los materiales obtenidos a partir de la esmectita con mayor CEC (Hect), resultaron ser los soportes activadores más activos en la polimerización de etileno. En este punto hay que recordar la capacidad del material de actuar como anión no coordinante y así estabilizar la especie activa en polimerización.
- (7) La presencia de aluminio en la estructura original no es una condición necesaria para que los materiales actúen como soportes activadores. De

hecho, el material sin aluminio estructural (Hect) es el más activo en polimerización.

Hasta el momento hemos demostrado que el efecto que tiene el tratamiento con TMA sobre la acidez de las esmectitas es bastante significativo. Es claro que tanto las arcillas comerciales como las esmectitas modificadas con TMA tienen un gran potencial que permite utilizarlas en otras reacciones catalíticas. En el siguiente capítulo de esta Memoria explotaremos la capacidad de los sólidos modificados para actuar como catalizadores, y no como cocatalizadores, en reacciones de polimerización que transcurren por apertura de anillo.

3. 9. Bibliografía

- (1) Kaneko, T.; Ikeda, R.; Yano, A.; Sato, M., Patente EP786466A1, 33, **1997**.
- (2) Maehama, S.; Yano, A.; Sato, M., Patente EP881232A1, 26, **1998**.
- (3) Yamada, S.; Yamaguchi, M.; Yano, A.; Wakabayashi, Y.; Inatomi, K., Patente US20040214953A1, 37, **2004**.
- (4) Bukka, K.; Miller, J. D.; Shabtai, J. *Clays Clay Miner.*, **1992**, 40, 92-102.
- (5) Petit, S.; Righi, D.; Madejová, J. *Appl. Clay Sci.*, **2006**, 34, 22-30.
- (6) Gupta, A.; Yan, D. S. Chapter 15 - Gravity Separation. En *Mineral Processing Design and Operation*; Elsevier Science: Amsterdam, 2006, pp 494-554.
- (7) Lee, S. O.; Tran, T.; Park, Y. Y.; Kim, S. J.; Kim, M. J. *Int. J. Miner. Process.*, **2006**, 80, 144-152.
- (8) Mehra, O. P.; Jackson, M. L. *Clays and Clay Mineral*, **1958**, 7, 317-327.
- (9) Arroyo, L. J.; Li, H.; Teppen, B. J.; Boyd, S. A. *Clays Clay Miner.*, **2005**, 53, 512-520.
- (10) Hyeong, K.; Capuan, R. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2000**, 64, 3829-3837.
- (11) Mikutta, R.; Kleber, M.; Kaiser, K.; Jahn, R. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **2005**, 69, 120-135.
- (12) Galunin, E.; Alba, M. D.; Avilés, M. A.; Santos, M. J.; Vidal, M. J. *Hazard. Mater.*, **2009**, 172, 1198-1205.
- (13) Mermut, A. R.; Cano, A. F. *Clays Clay Miner.*, **2001**, 49, 381-386.
- (14) Olphen, H. V.; Fripiat, J. J. *Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals.*; Pergamon Press, 1979.
- (15) Komadel, P.; Janek, M.; Madejová, J.; Weekes, A.; Breen, C. J. *Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, 93, 4207-4210.
- (16) Tyagi, B.; Chudasama, C. D.; Jasra, R. V. *Spectrochim. Acta, Part A*, **2006**, 64, 273-278.
- (17) Madejová, J. *Vib. Spectrosc.*, **2003**, 31, 1-10.
- (18) Komadel, P. *Clay Miner.*, **2003**, 38, 127-138.
- (19) Madejová, J.; Penetrák, M.; Pálková, H.; Komadel, P. *Vib. Spectrosc.*, **2009**, 49, 211-218.
- (20) Gates, W. P.; Komadel, P.; Madejová, J.; Bujdák, J.; Stucki, J. W.; Kirkpatrick, R. J. *Appl. Clay Sci.*, **2000**, 16, 257-271.
- (21) Klopogge, J. T.; Komarneni, S.; Yanagisawa, K.; Frost, R. L.; Fry, R. J. *Mater. Sci. Lett.*, **1998**, 17, 1853-1855.
- (22) Klopogge, J. T.; Ben, J.; Jansen, H.; Geus, J. *Clays Clay Miner.*, **1998**, 38, 409-414.

- (23) Komadel, P.; Madejová, J.; Janek, M.; Gates, W. P.; Kirkpatrick, R. J.; Stucki, J. W. *Clays Clay Miner.*, **1996**, *44*, 228-236.
- (24) Pushpalettha, P.; Rugmini, S.; Lalithambika, M. *Appl. Clay Sci.*, **2005**, *30*, 141-153.
- (25) Mantovani, M.; Escudero, A.; Alba, M. D.; Becerro, A. I. *Appl. Geochem.*, **2009**, *24*, 1251-1260.
- (26) Chipera, S. J.; Bish, D. L. *Clays Clay Miner.*, **2001**, *49*, 398-409.
- (27) Trezza, M.; Scian, A. *Mater. Res.*, **2009**, *12*, 489-494.
- (28) Sanz, J.; Serratos, J. M.; Stone, W. E. E. *J. Mol. Struct.*, **1986**, *141*, 269-277.
- (29) Weiss, C. A.; Altaner, S. P.; Kirkpatrick, R. J. *American Mineralogist*, **1987**, *72*, 935-942.
- (30) Sanz, J.; Serratos, J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 4790-4793.
- (31) Klopogge, T. *Appl. Clay Sci.*, **2006**, *31*, 165-179.
- (32) Breen, C.; Zahoor, F. D.; Madejová, J.; Komadel, P. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 5324-5331.
- (33) Komadel, P.; Schmidt, D.; Madejová, J.; Cícel, B. *Appl. Clay Sci.*, **1990**, *5*, 113-122.
- (34) Komadel, P.; Madejová, J. Chapter 7.1. Acid Activation of Clay Minerals. En *Developments in Clay Science*; Elsevier: 2006; Vol. 1, pp 263-287.
- (35) Madejová, J.; Pálková, H.; Pentrák, M.; Komadel, P. *Clays Clay Miner.*, **2009**, *57*, 392-403.
- (36) Jovanovic, N.; Janackovic, J. *Appl. Clay Sci.*, **1991**, *6*, 59-68.
- (37) Gautier, M.; Muller, F.; Le Forestier, L.; Beny, J. M.; Guegan, R. *Appl. Clay Sci.*, **2010**, *49*, 247-254.
- (38) Bishop, J. L.; Banin, A.; Mancinelli, R. L.; Klovstad, M. R. *Planetary and Space Science*, **2002**, *50*, 11-19.
- (39) Madejová, J.; Komadel, P. *Clays Clay Miner.*, **2001**, *49*, 410-432.
- (40) Vicente Rodríguez, M. A.; López González, J. D.; Bañares Muñoz, M. A. *Microporous Mater.*, **1995**, *4*, 251-264.
- (41) Madejová, J.; Bujdák, J.; Janek, M.; Komadel, P. *Spectrochim. Acta, Part A*, **1998**, *54*, 1397-1406.
- (42) Tkac, I.; Komadel, P.; Mueller, D. *Clay Miner.*, **1994**, *29*, 11-19.
- (43) Moore, D.; Reynolds, R. C. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*; Oxford University Press, 1997.
- (44) Bhattacharyya, K. G.; Sen Gupta, S. *Advances in Colloid and Interface Science*, **2008**, *140*, 114-131.

- (45) Freude, D.; Kärger, J. NMR Techniques. En *Handbook of Porous Solids*; Wiley-VCH Verlag GmbH: 2008, pp 465-505.
- (46) Thomas, J. M. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007**, *104*, 5-9.
- (47) Puurunen, R. L.; Root, A.; Haukka, S.; Iiskola, E. I.; Lindblad, M.; Krause, A. O. I. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 6599-6609.
- (48) Brunner, E.; Beck, K.; Koch, M.; Heeribout, L.; Karge, H. G. *Microporous Mater.*, **1995**, *3*, 395-399.
- (49) Yamamoto, H.; Futatsugi, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 1924-1942.

Capítulo 4

**Las Arcillas Comerciales y
Naturales como Catalizadores**

CAPÍTULO 4. LAS ARCILLAS COMERCIALES Y NATURALES COMO CATALIZADORES

Contenido

- 4. 1. *Introducción General.*
 - 4. 1. 1. *Clasificación de los Plásticos.*
 - 4. 1. 2. *Reacciones de Polimerización mediante Apertura de Anillo (ROP).*
 - 4. 1. 3. *Polimerización de Óxido de Ciclohexeno (CHO) mediante ROP.*
 - 4. 1. 4. *Las Arcillas como Catalizadores.*
- 4. 2. *Objetivos.*
- 4. 3. *Estudio de las Arcillas Comerciales y Naturales como Catalizadores para la Reacción de Polimerización del CHO.*
- 4. 4. *Análisis del PCHO Obtenido Usando los Nuevos Catalizadores.*
- 4. 5. *Conclusiones.*
- 4. 6. *Bibliografía.*

4. 1. *Introducción General.*

En el primer capítulo de esta Memoria se puso de manifiesto la importancia de las poliolefinas como materiales de consumo en nuestra sociedad. La presencia de estos polímeros abarca un número muy amplio sectores de la industria y de la vida cotidiana, como son la agricultura, la medicina, la fabricación de embalajes, materiales de construcción, productos deportivos, aparatos electrónicos, entre otros. Por tanto, no es de extrañar que las poliolefinas sean comercialmente los polímeros más comunes además de ser también económicos.

A pesar de todo ello, el uso de las poliolefinas trae consigo algunas desventajas. Una de ellas es la creciente amenaza medioambiental que significa el aumento del número de vertederos para desechar los residuos que generan estos materiales, después de su utilización y el poco volumen de almacenamiento que estos vertederos poseen. Esta desventaja se ha intentado subsanar con la introducción de sistemas de reciclado de plásticos y con la construcción de nuevas plantas de incineración en las empresas, pero la contaminación generada en los procesos de reciclado e incineración sigue

siendo un problema ambiental importante. Otro factor en contra de las poliolefinas es que la producción de estos materiales depende de fuentes fósiles importadas desde países con elevada inestabilidad política y social como Irak, Libia o Venezuela,¹ que conlleva una gran incertidumbre y muchos riesgos económicos para las industrias que los producen.

Por todo lo anteriormente expuesto surge la necesidad de desarrollar procesos y materiales que eviten o reduzcan la producción de desechos, permitan el ahorro de energía y minimicen las emisiones tóxicas, partiendo de fuentes más accesibles. En este sentido, es fundamental considerar que las necesidades de nuestra sociedad se orientan cada vez más a la construcción de una economía sostenible que combine procesos eficientes con fuentes biológicas y biodegradables.

4.1.1. Clasificación de los Plásticos.

Los plásticos se pueden clasificar siguiendo diversos criterios, sin que éstos sean excluyentes entre sí. Entre los más comunes podemos citar: su origen, su composición, su estructura o sus propiedades físicas. En este apartado abordaremos la clasificación de estos materiales de acuerdo a sus fuentes de origen y a la naturaleza biodegradable o no de los mismos.

- ***Plásticos degradables y no degradables***

El criterio de clasificación que involucra la naturaleza degradable o no de un plástico es utilizado ampliamente por la Sociedad Americana para el Análisis de Materiales (*ASTM*, American Society for Testing Materials) y la Organización Internacional de Estándares (*ISO*, International Standards Organization).² Las definiciones empleadas por estos organismos son las siguientes: un **plástico degradable** es aquel que ha sido diseñado para experimentar cambios químicos significativos bajo condiciones ambientales específicas en un periodo de tiempo razonable. Estos cambios resultan en una pérdida de sus propiedades físicas y mecánicas, lo cual puede medirse por métodos estándar de análisis.³ Un **plástico no degradable**, es aquel que no cumple con ninguna de las condiciones anteriores.

Los plásticos degradables pueden ser de varios tipos según el agente que cause su degradación:

- a. **Plástico biodegradable:** este tipo de plástico sufre la degradación como resultado de la acción de microorganismos naturales como las bacterias, los hongos y las algas.
- b. **Plástico fotodegradable:** en este caso la degradación se debe al efecto de la luz natural.
- c. **Plástico degradable químicamente:** en este tipo de plástico la degradación se produce debido a una reacción química.
- d. **Plástico convertible en abono (compostable):** es un tipo de plástico cuya degradación se debe a procesos biológicos en los que se produce CO₂, H₂O, compuestos inorgánicos y materia orgánica que puede usarse como fuente de energía. Este tipo de plástico no deja residuos sólidos visualmente distinguibles o tóxicos.

- ***Plásticos convencionales y bioplásticos.***

Otra posible clasificación para los plásticos es la que ofrece la Asociación Europea de Bioplásticos (European Bioplastics).⁴ El criterio en el cual se basa esta clasificación es el origen y la naturaleza biodegradable o no de los polímeros que los constituyen. Así surgen dos grandes categorías los **plásticos convencionales** y los **bioplásticos** (*Figura 4. 1*).

Los **plásticos convencionales** se definen como aquellos plásticos que se obtienen a partir de fuentes fósiles y que son resistentes a la biodegradación. En esta categoría se encuentran las poliolefinas como el PE, el PP y el PS.

Los **bioplásticos** se definen como los plásticos que se producen a partir de fuentes de origen biológico (son biobasados) y/o son biodegradables. Esta definición implica que:

- a. Los bioplásticos pueden tener su origen tanto en fuentes fósiles como en fuentes biológicas (almidón, celulosa, etc.).
- b. Los plásticos que se obtienen a partir de fuentes fósiles deben ser biodegradables para que puedan ser considerados como biopolímeros. Algunos ejemplos de este tipo de biopolímeros son la policaprolactona

[PCL, poly(ϵ -caprolactone)] y el poli(succinato butileno) [PBS, poly(butylene succinate)].

- c. Los bioplásticos biobasados pueden ser o no biodegradables. Entre los bioplásticos que no son biodegradables tenemos el tereftalato de polietileno de origen biológico (*bio*-PET, *biobased polyethylene terephthalate*) y el politereftalato de trimetilo de origen biológico (*bio*-PTT, *biobased polytrimethylene terephthalate*). Entre los bioplásticos biobasados y biodegradables los más comunes son el poliácido láctico (PLA, *polylactic acid*) y el polihidrobutirato (PHA, *polyhidrobutirate*).

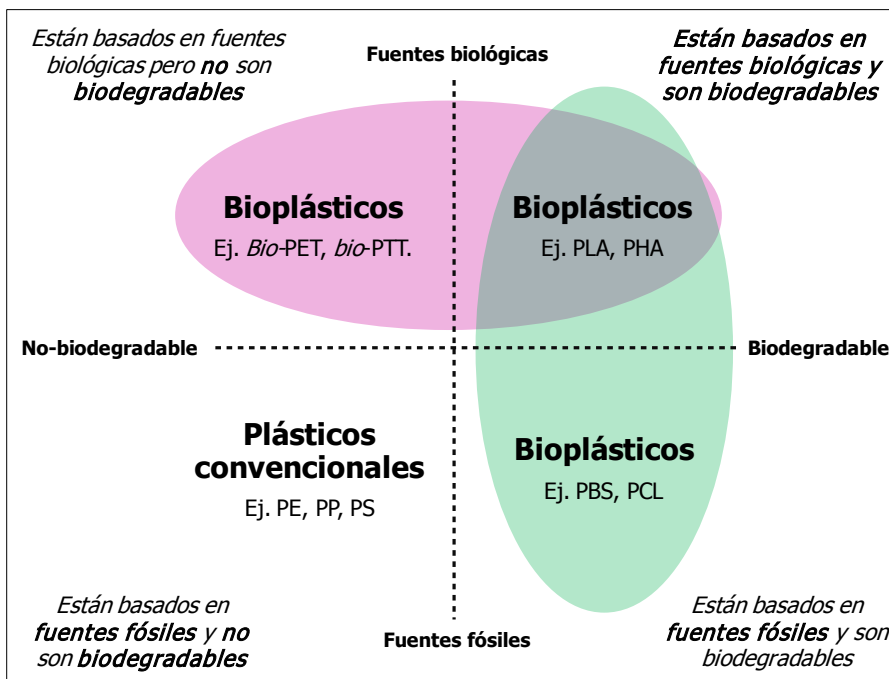


Figura 4. 1. Clasificación de los tipos de plástico de acuerdo a las fuentes que los originan y a su carácter de biodegradable o no biodegradable.

En este punto conviene enfatizar que la importancia del concepto **bioplástico** estriba en el tiempo de degradación y el carácter ecológico de sus residuos. Técnicamente se puede decir que todos los plásticos son bien degradables o bien biodegradables, sin embargo, las variables definitivas en este sentido son justamente esas: el tiempo que tardan en descomponerse y sus efectos en el ambiente. Los plásticos que se pueden biodegradar en periodos más cortos de tiempo y que a su vez pueden ser reutilizados rápidamente por su entorno sin dejar huellas largas y duraderas en la tierra, son sin duda

considerados “amigables con el ambiente”. Los plásticos que tardan muchos años, décadas o incluso siglos en descomponerse son biodegradables, pero no amigables con el ambiente. Por tanto, el reto real en la obtención de bioplásticos es minimizar tanto el tiempo de degradación como el impacto ambiental de los mismos.

Buena parte de los plásticos biodegradables se obtienen a partir de monómeros cíclicos⁵ y la reacción de polimerización que sufren estos monómeros se denomina reacción de polimerización por apertura de anillo (*ROP*, ring opening polymerization). En el siguiente apartado describiremos algunos de los mecanismos por los que se pueden dar este tipo de reacciones.

4.1.2. Reacciones de Polimerización mediante Apertura de Anillo (ROP).

Recientemente, el desarrollo de sistemas catalíticos para las reacciones de polimerización mediante apertura de anillo ha atraído considerablemente la atención de los investigadores debido a su interés tecnológico porque como indicamos en el apartado anterior, permiten la obtención de bioplásticos (procedentes de monómeros cíclicos) con aplicaciones médicas y medioambientales.⁶

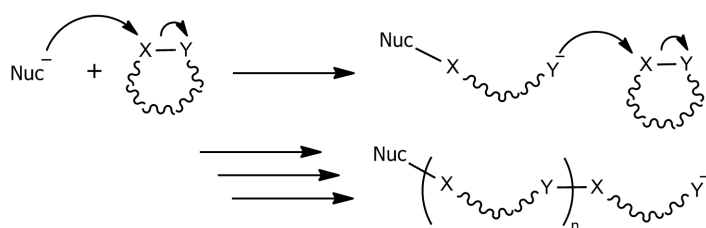
Los mecanismos que pueden operar en una reacción de polimerización mediante ROP dependen del monómero, del sistema catalítico y de la naturaleza de las especies activas resultantes. Los tipos de mecanismo pueden ser de coordinación-inserción, iónico (aniónico y catiónico), enzimático, radicalico o por procesos de metátesis.⁷ A continuación, sólo describiremos el mecanismo de tipo iónico, porque, como veremos más adelante, los catalizadores que vamos a utilizar actúan siguiendo ese tipo de mecanismo.

- ***Mecanismo de polimerización de tipo iónico.***

Las reacciones de ROP que proceden por un mecanismo iónico pueden ocurrir por dos vías catiónica o aniónica dependiendo del catalizador utilizado.

a. Mecanismo de polimerización aniónico.

El mecanismo de tipo aniónico se produce con catalizadores nucleofílicos, entre los que se pueden citar reactivos organometálicos (como por ejemplo, derivados alquilo de litio, derivados alquilo de aluminio, derivados bromuro alquilo de magnesio, etc.), hidruros, amidas metálicas, alcóxidos, fosfinas, aminas, alcoholes o H₂O. El mecanismo general para este tipo de reacción se muestra en el *esquema 4. 1*.⁷



Esquema 4. 1. Reacción de ROP mediante mecanismo aniónico.

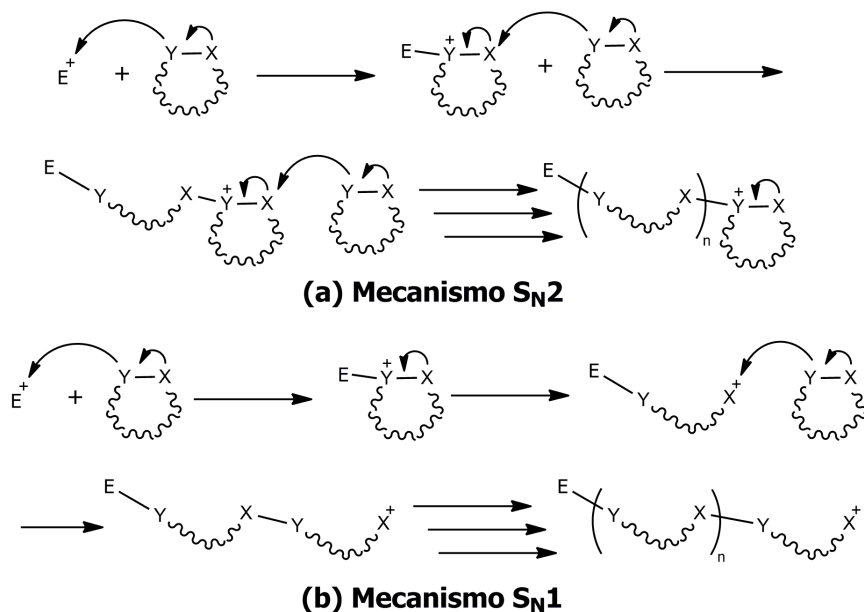
Los monómeros cíclicos que se polimerizan mediante este mecanismo poseen enlaces polarizados. El grupo funcional polarizado en los mismos puede representarse como X-Y (*Esquema 4. 1*), donde el átomo X (usualmente un átomo de carbono) se vuelve electrodeficiente, debido a la elevada naturaleza electroattractora del átomo Y (el cual suele ser un átomo de oxígeno, de nitrógeno o de azufre, entre otros). En este caso, el proceso se inicia por un ataque nucleofílico del catalizador al átomo electrodeficiente (X) y como resultado se produce la ruptura heterolítica del enlace en el que este átomo participaba además de generarse una nueva especie nucleofílica (Y⁻) que será la que ahora ataque a otra molécula de monómero. La repetición de este proceso generará el correspondiente polímero. De manera general, estas reacciones aniónicas proceden a través de un mecanismo de tipo S_N2 porque el ataque del nucleófilo sobre el monómero cíclico y la ruptura del ciclo transcurren de manera simultánea.⁸ A su vez dentro del mecanismo aniónico se pueden dar dos casos según sea la localización de la especie activa. Cuando el nucleófilo se sitúa al final de la cadena polimérica el mecanismo será de tipo *final de cadena activado (ACE, activated chain end)*. Por contra, si el nucleófilo se ubica en el monómero, el mecanismo será de tipo *monómero activado (MA, activated monomer)*.

Dado que como se ha indicado anteriormente los monómeros que se polimerizan mediante mecanismo aniónico suelen tener funciones polarizadas

entre ellos tenemos los ésteres, los carbonatos, las amidas, los uretanos y los fosfatos, que darían lugar a los polímeros correspondientes (poliésteres, policarbonatos, poliamidas, poliuretanos y polifosfatos, respectivamente). Este mecanismo también puede darse en monómeros con funciones menos polarizadas que tienen en su estructura un anillo de tres miembros, como es el caso de los epóxidos, las aminas cíclicas o los tioéteres cíclicos, en los que la distorsión del anillo (y por ende la liberación de la tensión en el mismo) es la fuerza impulsora que permite que estos monómeros experimenten ROP de tipo aniónico. Entre estos monómeros se incluyen los epóxidos, las aziridinas y los episulfuros, muy importantes por las aplicaciones prácticas que tienen sus polímeros.

b. Mecanismo de polimerización catiónico.

La ROP de tipo catiónico representa otra clase de reacción de polimerización de monómeros cíclicos. Un mecanismo general para la polimerización catiónica mediante ROP se describe en el *esquema 4. 2*. En este caso el catalizador tiene naturaleza electrofílica y se trata generalmente de ácidos de Lewis o de ácidos de Brönsted.⁷



Esquema 4. 2. Reacción de ROP mediante mecanismo catiónico.

Los monómeros capaces de sufrir ROP mediante un mecanismo catiónico también tienen enlaces polarizados que se pueden representar por un

enlace X-Y, donde el átomo Y tiene un par de electrones libres, de forma tal que puede actuar como una base de Lewis y por tanto es capaz de reaccionar con agentes electrófilos. El átomo X, deberá ser un átomo que pueda ser estabilizado por sus átomos vecinos, ya que se convertirá en un centro catiónico como resultado de la apertura del anillo del monómero. La reacción de ROP del monómero se iniciará por el ataque nucleofílico del átomo Y hacia el catalizador (que es un catión) y por tanto es electrofílico (representado por E^+). Como consecuencia del ataque se forma una nueva especie catiónica, que ahora tiene una estructura cíclica y puede ser atacada por el grupo Y de otra molécula de monómero. Cuando la reacción de ROP transcurre mediante un mecanismo de tipo S_N2 se produce la ruptura y la formación de los enlaces de manera simultánea (*Esquema 4. 2. a*). Alternativamente los monómeros resultantes tras la primera reacción con el catión E^+ pueden dar una reacción ROP espontánea para producir nuevas especies catiónicas lineales que podrán ser atacadas por otro monómero. En este caso opera un mecanismo de tipo S_N1 , ya que primero ocurre la ruptura del enlace Y-X para formar la especie catiónica (carbocatión, X^+) y después se da la reacción con el monómero (*Esquema 4. 2. b*). El mecanismo predominante será de tipo S_N1 cuando X^+ está lo suficientemente estabilizada por el efecto electrodonador de sus átomos vecinos o del grupo funcional al que pertenece.⁹

Al igual que en el mecanismo aniónico, dentro de los procesos que transcurren por vía catiónica podemos hablar de mecanismo de final de cadena (ACE) o de mecanismo de monómero activado (MA). El criterio es el mismo que se explicó anteriormente y depende de dónde se encuentre localizada la especie activa. Conviene recordar que si el catión (que es la especie activa en este caso) se ubica al final de la cadena en crecimiento hablamos de ACE y ahí se dará el ataque del monómero que actúa como nucleófilo. Sin embargo, cuando la especie activa es el catión resultante tras una activación previa del monómero entonces hablamos de MA. En este caso el ataque nucleofílico será ejercido por la cadena en crecimiento.¹⁰

4. 1. 3. *Polimerización de Óxido de Ciclohexeno (CHO) mediante ROP.*

El poli(óxido de ciclohexeno) [*PCHO*, poly(cyclohexene oxide)] y tiene varias aplicaciones comerciales entre las que destacan la producción de resinas

epoxídicas utilizadas para la fabricación de sistemas eléctricos y electrónicos, de adhesivos, de pinturas anticorrosivas, etc.¹¹

En contraste con los múltiples avances en el desarrollo de materiales poliolefínicos, la química de los derivados polioxigenados obtenidos a través de reacciones de ROP que involucran monómeros de tipo 1,2-epóxido, ha progresado mucho más lentamente. En el caso del óxido de ciclohexeno (**CHO**, cyclohexene oxide), se han utilizado catalizadores ácidos tales como $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, AlCl_3 , SnCl_4 y compuestos trialquilo de aluminio. Además, en la bibliografía también se han encontrado compuestos con enlaces Si-O-Al, capaces de polimerizar epoxi-compuestos.¹² Estos catalizadores presentan inconvenientes pues son caros, pueden ser envenenados por los productos de reacción y requieren del uso de condiciones extremas de presión y temperatura para al final, obtener rendimientos bajos.¹³ Por ello se plantea la necesidad de desarrollar nuevos catalizadores capaces de subsanar estas desventajas.

Por otro lado, una de las características más interesantes del PCHO es que posee centros quirales en su cadena carbonada. Por analogía con polímeros como el PP, el PCHO se puede clasificar de acuerdo con el ordenamiento espacial de las unidades estructurales que lo componen (**tacticidad**). De acuerdo a la relación que guardan entre sí los sustituyentes de la cadena polimérica puede ser **sindiotáctico** cuando los sustituyentes se alternan en forma regular, **isotáctico** cuando todos los sustituyentes se encuentran colocados en el mismo lado de la cadena y **atáctico** cuando la distribución de los grupos sustituyentes es totalmente aleatoria, sin que se observe ningún tipo de regularidad en la misma (Figura 4. 2).⁸

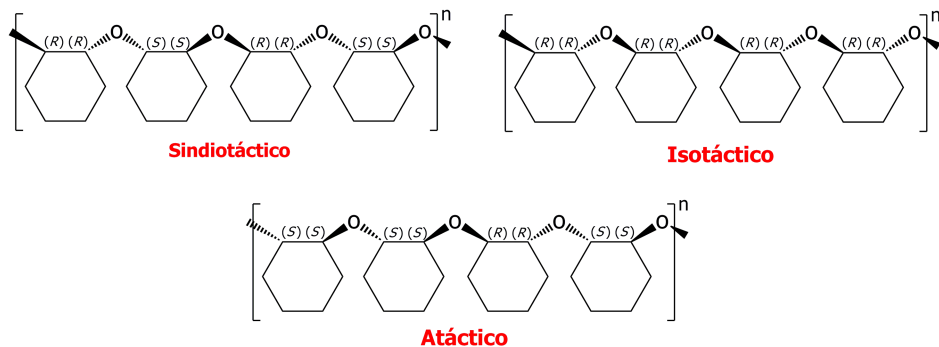


Figura 4. 2. Clasificación del PCHO de acuerdo a su tacticidad.

4.1.4. *Las arcillas como Catalizadores.*

Las arcillas tienen una historia muy interesante como catalizadores ácidos y de hecho las arcillas tratadas con ácido ya fueron utilizadas como catalizadores para el refinado de petróleo a principios de la década de 1930.¹⁴ Sin embargo, su aplicabilidad se vio restringida por la falta de estabilidad térmica que estos materiales presentaban en las condiciones empleadas en el craqueo catalítico del petróleo (principalmente por las altas temperaturas por encima de 400 °C). Por ello, las arcillas fueron reemplazadas por catalizadores más estables, como las sílica-alúminas o las zeolitas. Para subsanar el problema referido a la inestabilidad térmica, las arcillas, se modificaron dando lugar a arcillas con estructura pilareada y con ello su uso sufrió un nuevo empuje en la década de los 70.^{15,16} Algunos procesos industriales basados en el uso de arcillas como catalizadores son la dimerización de ácidos grasos, la decoloración de aceites industriales y de derivados del petróleo, la purificación de queroseno y otras reacciones de síntesis orgánica como isomerizaciones, esterificaciones, condensaciones, acilaciones, etc.¹⁷

Tal y como se ha dicho en el *Capítulo 1* las arcillas al ser materiales de origen natural están disponibles fácilmente y son baratas en comparación con otros tipos de catalizadores ácidos, como por ejemplo, las resinas de intercambio iónico.¹⁸

En este punto conviene precisar que nuestra motivación en la investigación de este tipo de materiales (arcillas) va más allá de generar sistemas catalíticos alternativos para producir polímeros convencionales y hacer que su proceso de obtención sea más amigable con el ambiente. Nuestras perspectivas de futuro van enfocadas al diseño de nuevos polímeros a partir de fuentes biológicas (como por ejemplo el PLA). De este modo, tendremos la posibilidad de aportar información que sirva al desarrollo de tecnologías menos contaminantes y más ecológicas. Todo ello, con el ferviente deseo de que el conocimiento generado en nuestras Universidades continúe siendo garante del bienestar de las futuras generaciones. Con esta premisa, el objetivo principal planteado para este capítulo consiste en usar las arcillas comerciales o naturales como catalizadores en procesos de obtención de polímeros que transcurran mediante mecanismos de ROP. Creemos que las arcillas son agentes apropiados para este objetivo ya que tanto sus propiedades estructurales como sus propiedades químicas, en concreto la acidez (ya sea la

inherente a ellos o la inducida por otros tratamientos), las capacitan para actuar como catalizadores en esos procesos.

Se ha escogido como monómero el CHO puesto que cumple los requisitos necesarios para ser polimerizado mediante un proceso de ROP. El estudio planteado es una primera aproximación y según los resultados que se obtengan se podrá extender a otros monómeros susceptibles de ser polimerizados por el mismo proceso.

4.2. *Objetivos.*

De acuerdo con la información expuesta en el apartado anterior y teniendo en cuenta que las arcillas representan un tipo de material muy estable, barato, de fácil disposición y manejo, que poseen tanto acidez de Brønsted como acidez de Lewis, se decidió investigar su comportamiento en la reacción de polimerización por apertura de anillo del CHO. Los objetivos muy concretos y definidos que se persiguen en este capítulo son:

- [1] Estudiar el comportamiento catalítico de las arcillas comerciales (K10 y K30) o naturales (MMt1, Beid y Hect), tras ser sometidas a distintos tratamientos en el proceso de ROP del CHO.
- [2] Establecer correlaciones entre el análisis estructural y el comportamiento catalítico de las arcillas comerciales o naturales modificadas y sin modificar.
- [3] Análisis de los polímeros obtenidos en la reacción de ROP del CHO.

4.3. *Estudio de las Arcillas Comerciales y Naturales como Catalizadores para la Reacción de Polimerización del CHO.*

Para comenzar este apartado conviene recordar las características de los materiales utilizados en este estudio y que ya se describieron en detalle en los capítulos anteriores. En la investigación que hemos desarrollado elegimos trabajar con las arcillas teniendo como premisa sus magníficas propiedades, como son su capacidad de intercambio catiónico (*CEC*, *cation exchange capacity*), el hinchamiento, la acidez, etc. Además, el amplio espectro de

posibles modificaciones estructurales, texturales y composicionales aplicable a estos materiales permite la manipulación controlada de sus propiedades, haciendo de ellos materiales extremadamente interesantes para muchas aplicaciones catalíticas.

En el trabajo que presentamos en esta Memoria hemos dividido los materiales utilizados en dos grupos que son las arcillas comerciales y las arcillas naturales. Las arcillas K10 y K30 son comerciales y han sido sometidas a tratamiento ácido industrial para modificar propiedades como el área superficial, el tamaño de poro y para inducir en ellos acidez de tipo Brønsted. A través del análisis estructural determinamos que estos sólidos en realidad consisten en una mezcla de cinco componentes, de los cuales dos son filosilicatos (MMt y mica) y tres son tectosilicatos (albita, cuarzo y sílica). Los filosilicatos tienen una estructura laminar y se diferencian entre ellas por la carga que poseen las láminas, la cual procede de las sustituciones isomórficas en las mismas. La MMt pertenece a la familia de las esmectitas y su carga laminar se ubica en el intervalo entre 0.2 y 0.6 e⁻, mientras que en la mica esta carga laminar es mayor o igual a 1 e⁻. Los tectosilicatos tienen una estructura tridimensional constituida por tetraedros de [SiO₄]⁴⁻. El cuarzo no tiene sustituciones isomórficas y su estructura está formada exclusivamente por átomos de silicio y oxígeno. La sílice amorfa es un polimorfo del cuarzo, es decir, tienen la misma composición química, pero diferente estructura cristalina. La albita es un tectosilicato que pertenece a la familia de los feldespatos y aunque su estructura es similar a la del cuarzo, en ella se dan sustituciones isomórficas de los átomos de silicio por átomos de aluminio. La naturaleza diversa de estas arcillas comerciales complica la asignación de la actividad catalítica a uno de sus cinco componentes. Sin embargo, nos decantamos por la esmectita (MMt) debido a que cumple con las propiedades que nos interesan como la CEC, el hinchamiento, la acidez, etc. Por todo ello, escogimos trabajar con las arcillas naturales MMt1, Beid y Hect, pertenecientes también a la familia de las esmectitas. De ellas tanto la MMt1 como la Beid son dioctaédricas (contienen principalmente aluminio en la capa octaédrica) y se diferencian en que en la MMt1 hay sustituciones isomórficas en la capa octaédrica (de átomos de aluminio por átomos de magnesio, principalmente), mientras que en la Beid estas sustituciones se dan en la capa tetraédrica (de átomos de silicio por átomos de aluminio). Por otro lado, la Hect es una esmectita 2:1 trioctaédrica y tiene sustituciones isomórficas en la capa octaédrica (de átomos de magnesio por átomos de litio). Teóricamente este

sólido carece de aluminio en su composición estructural si bien el análisis ha revelado una ligera sustitución isomórfica de aluminio en la capa tetraédrica y en la capa octaédrica. Estas arcillas se extraen de muestras de suelo, por lo que se purificaron previo a su uso y se sometieron a procesos de intercambio catiónico para modificar su acidez de tipo Brønsted y de tipo Lewis. Además tanto las arcillas comerciales como las naturales, se modificaron químicamente con compuestos de AlR_3 , lo cual condujo a la formación de nuevos centros ácidos. La caracterización estructural por *MAS-NMR* demostró claramente la aparición de nuevos centros ácidos de Lewis adscritos a átomos de aluminio en entorno pentacoordinado Al_V y de centros ácidos de Brønsted (con desplazamientos químicos de protón con valores mayores a 7 ppm). Hemos explicado este hecho se explicó gracias al efecto cooperativo entre ambos y se demuestra un interesante comportamiento catalítico en polimerización de olefinas para los materiales que tienen estas características (ver *Capítulo 2* apartado 2.5 y *Capítulo 3* apartado 3.6).

En primer lugar y con el fin de establecer las condiciones de polimerización óptimas para la ROP del CHO se realizaron algunas pruebas en las que se varió de manera sistemática la temperatura, el tiempo de reacción o los disolventes utilizados. Este estudio se realizó únicamente con las arcillas comerciales ya que en la extracción y purificación de las arcillas naturales se obtuvo muy poca cantidad de muestra. De acuerdo con esta limitación y con la información encontrada en las diversas publicaciones consultadas, se estableció 0.5 g como la cantidad de catalizador a utilizar en cada prueba, mientras que la cantidad de CHO empleada en cada caso fue de 4.9 g (por tanto en una relación de peso de catalizador a peso de monómero de 1/10).

El procedimiento seguido en todos los ensayos de polimerización involucraba la preparación de una suspensión del catalizador en el disolvente deseado, a la cual se añadía lentamente una disolución del monómero en el mismo disolvente. Esta adición debía hacerse de manera controlada porque la reacción de polimerización del CHO era muy exotérmica. Transcurrido el tiempo de reacción, el ensayo se detenía utilizando etanol acidificado y el polímero se recuperaba por filtración.

En primer lugar se estudió de manera sistemática la influencia de la temperatura y del tiempo sobre la reacción de polimerización. Para ello se utilizaron los catalizadores K10/TMA y K30/TMA realizando un seguimiento de la reacción en el intervalo de tiempo desde 15 min hasta 120 min a

temperaturas de 0 °C (Tabla 4. 1) y a 25 °C (Tabla 4. 2) utilizando como disolvente CH₂Cl₂.

Tabla 4. 1. Ensayos de polimerización de CHO a 0 °C.

Catalizador	Tiempo (h)	g PCHO	Rendimiento ^(a) (%)
K10/TMA	15 min	0.2	4
	30 min	0.3	6
	60 min	0.4	7
	90 min	0.4	8
	120 min	0.5	10
K30/TMA	15 min	0.0	0
	30 min	0.0	0
	60 min	0.2	5
	90 min	0.4	7
	120 min	0.4	8

Condiciones de polimerización: 5 mL CHO (4.9 g), 0.5 g catalizador, disolvente = CH₂Cl₂.

(a) Rendimiento = peso polímero/peso monómero x 100

Tabla 4. 2. Ensayos de polimerización CHO a 25 °C.

Catalizador	Tiempo (h)	g PCHO	Rendimiento ^(a) (%)
K10/TMA	15 min	3.2	66
	30 min	3.5	71
	60 min	3.8	78
	90 min	3.9	79
	120 min	3.9	80
K30/TMA	15 min	2.8	57
	30 min	3.0	61
	60 min	3.9	79
	90 min	3.9	80
	120 min	4.0	82

Condiciones de polimerización: 5 mL CHO (4.9 g), 0.5 g catalizador, disolvente = CH₂Cl₂.

(a) Rendimiento = peso polímero/peso monómero x 100

De los resultados mostrados en las tablas anteriores se observa que el rendimiento de la polimerización aumenta con la temperatura. Sin embargo, como la reacción de polimerización del CHO es un proceso exotérmico, fue

imposible la realización de los ensayos a temperaturas superiores. Por ello había que elegir unas condiciones críticas y se eligió como temperatura de trabajo la temperatura ambiente, la cual resultaba beneficiosa para disipar el calor de reacción sin afectar en gran medida el rendimiento de la reacción catalítica.

En lo que respecta al factor tiempo se observó que los dos catalizadores utilizados mostraban la misma tendencia hacia un ligero incremento en el rendimiento de la reacción al aumentar el tiempo. Sin embargo, se puede observar que tras 1 h de reacción el aumento en el rendimiento es prácticamente nulo. Por ello, se consideró que 1 h de reacción era un tiempo apropiado para realizar el resto de los ensayos de polimerización.

En la segunda parte del ensayo se estudió la influencia del disolvente. Por similitud con lo encontrado en la bibliografía las reacciones de polimerización tipo ROP del CHO se probaron en tolueno o en diclorometano. Los resultados de los ensayos utilizando estos disolventes se presentan en la *tabla 4. 3*.

Tabla 4. 3. Estudio de la influencia del disolvente en las reacciones de polimerización mediante ROP del CHO

Catalizador	Disolvente	g PCHO	Rendimiento ^(a) (%)
K10/120	CH ₂ Cl ₂	0.2	4
K10/120	Tolueno	0.0	0
K10/TMA	CH ₂ Cl ₂	3.8	78
K10/TMA	Tolueno	1.9	39
K30/120	CH ₂ Cl ₂	0.5	0
K30/120	Tolueno	0.0	0
K30/TMA	CH ₂ Cl ₂	3.9	79
K30/TMA	Tolueno	0.7	14

Condiciones de polimerización: 5 mL CHO (4.9 g), 0.5 g catalizador, T^o=25 °C, t= 1h.

(a) Rendimiento = peso polímero/peso monómero x 100

A partir de los datos anteriores se comprueba experimentalmente que la reacción de polimerización ocurre con mayor rapidez cuando se utiliza diclorometano como disolvente que cuando se utiliza tolueno. Este resultado ha de interpretarse como consecuencia de la mayor polaridad del disolvente clorado (constante dieléctrica = 9.1) con respecto al tolueno (constante

dieléctrica = 2.4), la cual favorecería la reacción de polimerización, cuando ésta transcurriese mediante un mecanismo de polimerización iónica.

El análisis global de todos estos resultados permitió fijar como condiciones de polimerización para la realización de los próximos experimentos: 0.5 g de catalizador, 4.9 g (0.049 moles) de monómero, diclorometano como disolvente, una temperatura de 25 °C y 1 h como tiempo de reacción. A continuación, se recogen los resultados de los ensayos de polimerización del CHO empleando como catalizadores bien las arcillas comerciales o bien las naturales modificadas y sin modificar (*Tabla 4. 4*).

Tabla 4. 4. Resultados de las pruebas de polimerización por apertura de anillo del CHO utilizando las arcillas comerciales y las naturales.

Catalizador	g PCHO	Rendimiento^(a) (%)
<i>Arcillas comerciales</i>		
K10/100	0.0	0
K10/TMA	3.8	78
K10/TEA	3.2	72
K30/100	0.1	2
K30/TMA	3.9	79
K30/TEA	3.0	66
<i>Arcillas naturales</i>		
MMt1/100	0.0	0
MMt1/TMA	0.7	14
MMt1/Al/100	3.8	78
MMt1/Al/TMA	4.4	92
Hect/100	0.0	0
Hect/TMA	0.0	0
Hect/Al/100	2.5	52
Hect/Al/TMA	2.9	59
Beid/100	1.8	38
Beid/TMA	2.8	58

Condiciones de polimerización: 5 mL CHO (4.9 g), 0.5 g catalizador, T^o=25 °C, t= 1h.

(a) Rendimiento = peso polímero/peso monómero x 100

En primer lugar, de los datos de polimerización podemos destacar que ni los materiales naturales ni los materiales comerciales son activos cuando no han sido sometidos a ningún tratamiento químico (con la excepción de la Beid/100). Los materiales comerciales nunca son activos en polimerización a no ser que se traten con un derivado alquilo de aluminio. Este hecho podría explicarse por dos razones:

- a. Si el material no se trata con AlR_3 , el H_2O presente de forma natural en el mismo no se elimina y entonces la especie activa se envenena.
- b. Cuando el material no se trata con AlR_3 la acidez inherente propia del material no es suficiente para producir la especie activa responsable de la polimerización.

En este sentido, los datos que aportan las arcillas naturales son muy interesantes, ya que hay tres materiales (Beid/100, MMT1/Al/100 y Hect/Al/100) que resultan ser activos en polimerización pese a no estar tratados con AlR_3 . De estos sólidos dos de ellos sí se habían sometido a intercambio catiónico con aluminio (MMT1/Al/100 y Hect/Al/100) y además todos ellos se secaron a $100\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que parte del H_2O que contenían se eliminó. El que estos materiales sean activos apuntaría a que efectivamente la acidez intrínseca de los materiales comerciales no es suficiente para generar centros responsables de la polimerización, pero que no es necesario el tratamiento con AlR_3 para generar catalizadores activos. Ahora bien, el intercambio catiónico induce en los materiales una acidez que influye considerablemente en la actividad catalítica, sobre todo si el tratamiento se combina con la reacción del material con el compuesto AlR_3 . De hecho se obtiene el material más activo (MMT1/Al/TMA) y este dato apunta al papel crucial que tiene la acidez en el comportamiento de estos sólidos como catalizadores.

Si retomamos los datos de caracterización de estos materiales, hay que recordar que la caracterización por *MAS-NMR* indica la presencia de protones ácidos y de átomos de aluminio en entorno pentacoordinado Al_V que aparecen en todos ellos tras el tratamiento con AlR_3 . Este hecho apuntaría de nuevo a que el efecto sinérgico entre los centros ácidos de Brönsted y los centros ácidos de Lewis es responsable de la actividad catalítica. Un mecanismo posible sería que la polimerización ROP transcurriese vía catiónica tal y como se muestra en la *figura 4. 3*. Se ha descrito por otros autores que la activación del monómero

también puede ocurrir por coordinación de un grupo alquilo del compuesto AlR_3 ,¹⁹ lo cual también explicaría el proceso y el que los sólidos modificados con AlR_3 sean en general más activos en la polimerización. De nuevo el papel de las láminas de las esmectitas sería la de anión no coordinante que estabiliza la especie catiónica responsable de la polimerización. La terminación del proceso puede ser causada por el H_2O , hecho que explicaría que los materiales que han sido tratados con AlR_3 y que ya no contienen H_2O en su estructura fueran los más activos.

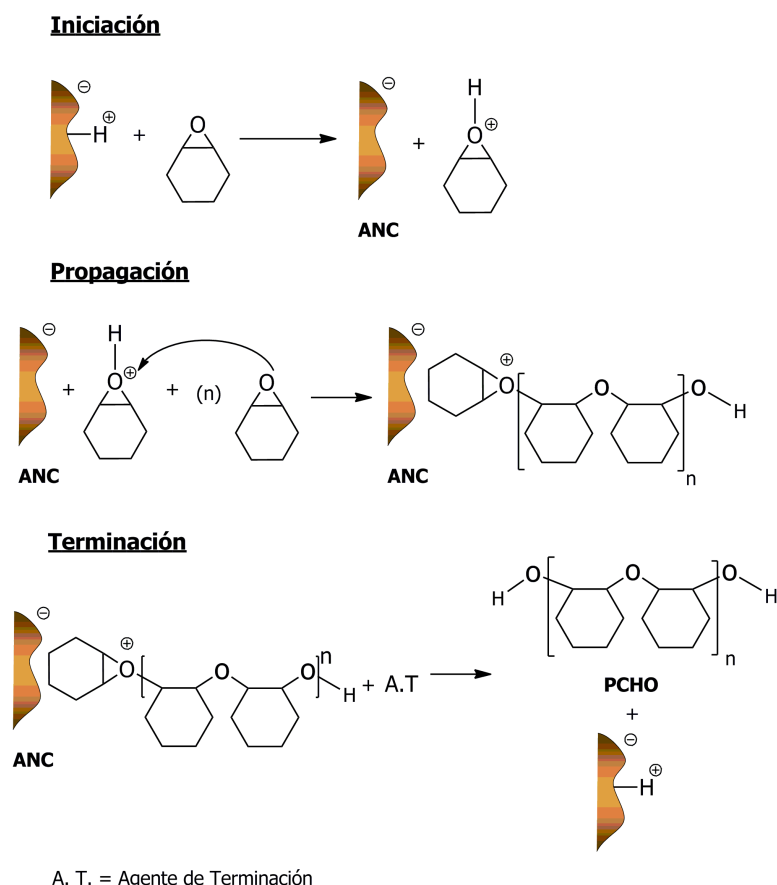


Figura 4. 3. Posible mecanismo catiónico para la ROP del CHO.

Es interesante señalar que entre las arcillas naturales, las más activas son las derivadas de la MMT y no las derivadas de la Hect, justo lo contrario a lo observado en la polimerización de etileno. Conviene recordar que la Hect es el sólido con mayor CEC si bien carece de aluminio estructural excepto por alguna sustitución isomórfica. Esta observación no es rara pues se trata de dos procesos catalíticos distintos y apuntaría a que la especie activa causante de la

polimerización en un caso es distinta al otro. Además explicaría que en el caso de las arcillas naturales la CEC no es fundamental en este proceso ya que probablemente la especie catiónica responsable de iniciar la polimerización en este caso de ROP no es tan inestable como era el catión derivado del complejo organometálico en aquel caso. Por ello, aunque se generen menos centros catiónicos en los catalizadores provenientes de la MMT1 éstos serían más activos y darían lugar a la polimerización (frente a los materiales procedentes de la Hect). De nuevo se pone de manifiesto el papel de la estructura de la esmectita si consideramos que además la Hect tenía el menor espacio interlaminar (ver *Capítulo 3, Tabla 3.9*), lo cual dificultaría la entrada del CHO y el crecimiento del polímero.

Hay un dato muy interesante que no se ha comentado hasta el momento en referencia con las arcillas comerciales. Para éstas en cada prueba de polimerización se ha usado, al igual que en las naturales, 0.5 g de catalizador, pero en realidad si consideramos que son una mezcla de componentes el contenido de MMT en las mismas sería aproximadamente 0.25 g (en la K10 la fracción de MMT es 54.1 % y en la K30 es 60.7 %). Aún así la actividad que tienen es elevada por ejemplo, en el material K30/TMA la actividad es de un 79 %. Este hecho puede deberse a dos causas, bien porque otro de los componentes presentes en la mezcla de forma natural (mica, cuarzo, albita) también es activo en la polimerización de CHO, o bien porque como consecuencia del tratamiento ácido tal y como se demostró en la caracterización (ver *Capítulo 2*), aparece sílice amorfa con grupos Si-OH ácidos que de igual manera producirían la ROP del CHO. Otra posible explicación es que el aumento del área superficial, consecuencia de dicho tratamiento, fuera causante de un aumento en el número de centros ácidos o de la mayor accesibilidad de los mismos por parte del monómero.

4. 4. Análisis del PCHO obtenido usando los nuevos catalizadores.

Para completar los resultados de la investigación presentada hasta el momento se hizo un estudio de las propiedades de los polímeros obtenidos mediante ROP del CHO utilizando las arcillas como catalizadores. Debido a razones de tiempo, el estudio se centró únicamente en los polímeros obtenidos a partir de las arcillas comerciales.

♠ (GPC).

La PDI es una medida de la distribución de pesos moleculares en un polímero. Se hizo el análisis de algunos de los polímeros obtenidos utilizando cromatografía de permeación en gel (*GPC*, *gel permeation chromatography*) para determinar de la polidispersidad (PDI) de los mismos. Los resultados se muestran en la *tabla 4. 5*.

Para los polímeros obtenidos a partir de las arcillas comerciales modificadas con compuestos de tipo AlR_3 , los valores de PDI son grandes, lo cual indica una distribución de pesos moleculares ancha y puede explicarse por la falta de uniformidad en los centros activos responsables de la polimerización. Este resultado concuerda con la naturaleza diversa de los sólidos ya que es posible que en el tratamiento con el compuesto de AlR_3 se forme una gran variedad de especies dado que partimos de una mezcla de sólidos, hecho que explicaría la diversidad de especies activas y los valores elevados de PDI.

Tabla 4. 5. Análisis mediante GPC del PCHO obtenido utilizando diferentes catalizadores.

Catalizador	Disolvente	$M_n^{(a)}$ (g/mol)	$M_w^{(a)}$ (g/mol)	PDI ^(a)
K10/TMA	CH ₂ Cl ₂	11450	33041	2.9
K10/TMA	Tolueno	3763	19565	5.2
K10/TEA	CH ₂ Cl ₂	12026	42128	3.5
K30/TMA	CH ₂ Cl ₂	21818	47774	2.2
K30/TMA	Tolueno	14101	59113	4.2
K30/TEA	CH ₂ Cl ₂	21684	50768	2.3
K30/TEA	Tolueno	9870	50151	5.1

Condiciones de polimerización: 5 mL CHO (4.9 g), 0.5 g de catalizador, T^o=25 °C, t= 1h.

(a) Obtenido por GPC utilizando poliestireno como estándar.

♠ FT-IR.

Los polímeros obtenidos también se estudiaron mediante *FT-IR*. Como todos los espectros mostraban las mismas características los resultados del estudio del PCHO mediante *FT-IR* se recogen en la *tabla 4. 6*.

En primer lugar hay que destacar que las bandas correspondientes al monómero han desaparecido y aparece una banda a 1094 cm^{-1} correspondiente al grupo éter que se forma durante la polimerización.^{12,20} Aparecen otras bandas significativas en el espectro del PCHO como las correspondientes a los grupos metileno que aparecen a 2930 cm^{-1} (vibración de tensión asimétrica) y en el intervalo entre 1450 y 1350 cm^{-1} (vibraciones de flexión), así como las bandas del grupo metino que se observan a 2850 cm^{-1} (vibración de tensión) y en el intervalo entre 895 y 780 cm^{-1} (vibraciones de flexión).

Tabla 4. 6. Posición y asignación de las bandas de IR del PCHO obtenido utilizando las arcillas como catalizadores.

Posición de la señal (cm^{-1})	Asignación de la banda de vibración
2930	νCH_2
2850	νCH
1449	δCH_2
1365	δCH_2
1094	$\delta\text{C-O-C}$
890	δCH
850	
780	

PCHO

$\nu =$ vibración de tensión, $\delta =$ vibración de flexión.

♠ NMR.

Para completar la información obtenida hasta el momento, la estereoquímica del PCHO se estudió mediante espectroscopia ^1H . Es interesante destacar que los espectros de todos los polímeros obtenidos en las pruebas realizadas con las arcillas comerciales modificadas fueron muy similares, por ello sólo se comentará uno como modelo. La *figura 4. 4* muestra el espectro de $^1\text{H NMR}$ del PCHO obtenido utilizando la K10/TMA como catalizador. En el espectro de $^1\text{H NMR}$, los grupos metileno del fragmento ciclohexilo aparecen entre 1.20 y 2.10 ppm mientras que los protones del grupo metino en la posición α al grupo éter puente (OCH) aparecen como tres picos a 3.54, 3.63 y 3.75 ppm, los cuales pueden atribuirse a las triadas de tipo

isotáctico (mm), heterotáctico (mr y rm) y sindiotáctico (rr), respectivamente. El hecho de que aparezcan las tres triadas es indicativo de que el PCHO obtenido es atáctico.²¹ De nuevo este resultado apunta a que los centros activos responsables de la polimerización no son uniformes y presentan distintos entornos químicos produciendo por ello polímeros con una estereoquímica variable.

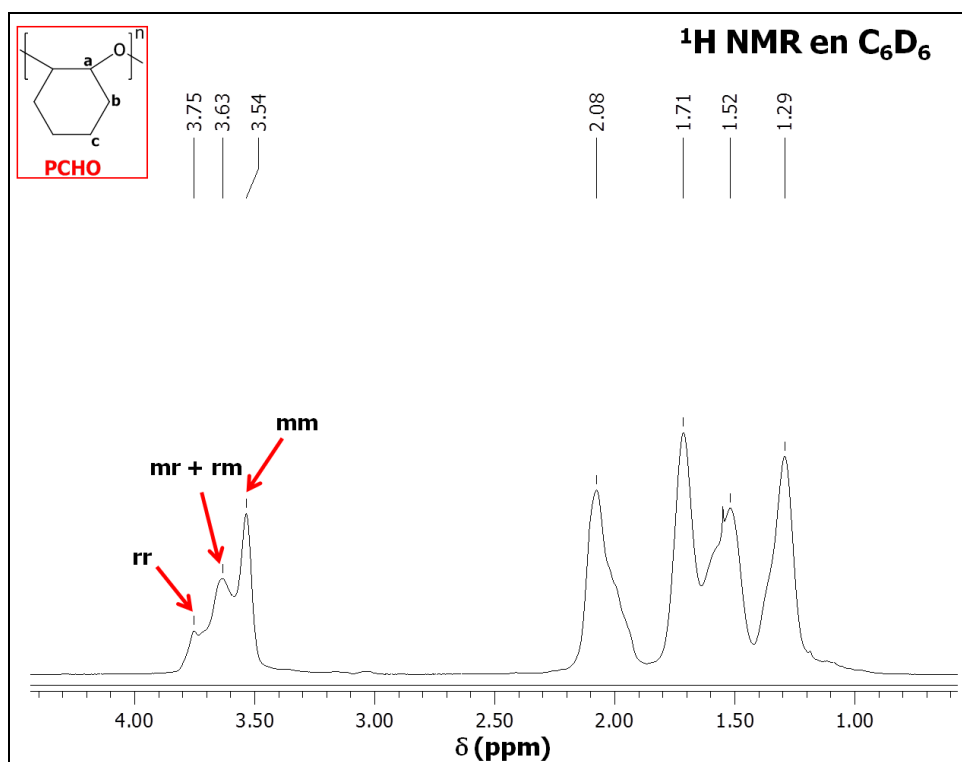


Figura 4. 4. Espectro de ¹H NMR del PCHO realizado en C₆D₆.

En la figura 4. 5 podemos observar el espectro de ¹³C NMR del PCHO obtenido utilizando la K10/TMA como catalizador. El dato más significativo del espectro de ¹³C NMR es la presencia de tres señales a 78.7, 78.1 y 76.5 ppm en la región del carbono para el grupo metino (a en la Figura 4. 5), las cuales confirman la presencia de regiones de diferente tacticidad en los polímeros,^{11,22} y prueba una vez más el carácter atáctico de los mismos. Además observamos que los grupos metileno del fragmento ciclohexilo aparecen en dos intervalos, el primero entre 29.3 y 30.3 ppm (b en la Figura 4. 5) y el segundo entre 22.8 y 23.6 ppm (c en la Figura 4. 5).

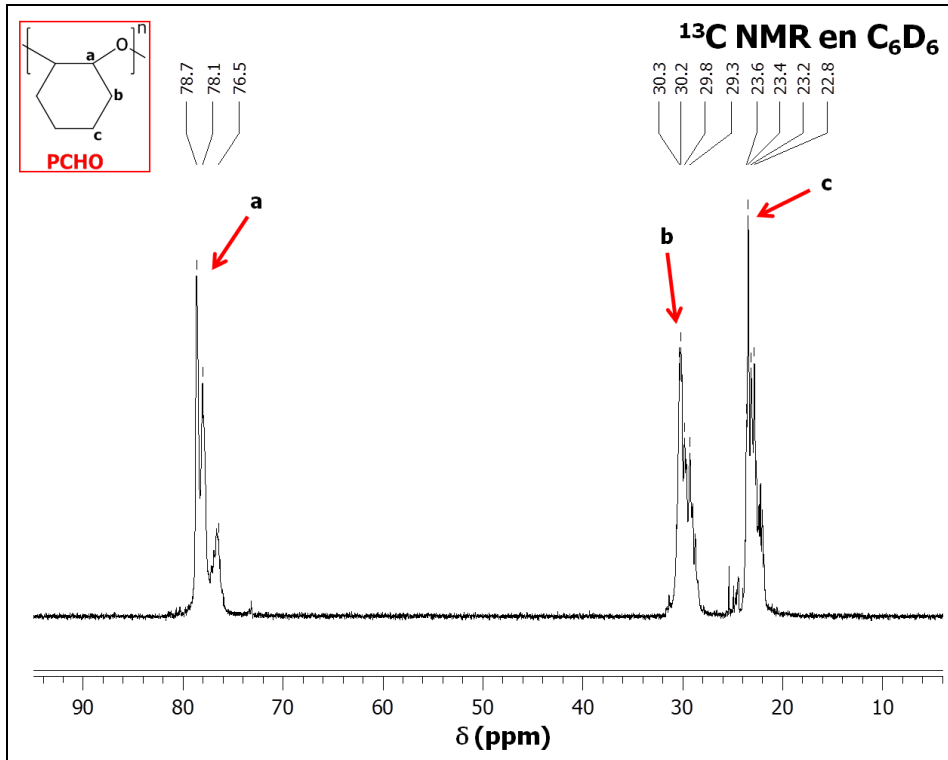


Figura 4. 5. Espectro de ^{13}C NMR del PCHO realizado en C_6D_6 .

Del análisis global de los polímeros se puede decir que el carácter atáctico de los mismos es consecuencia de dos factores. El primer factor es que las arcillas comerciales son una mezcla de sólidos, de modo que el tratamiento con el compuesto AlR_3 generaría centros catalíticos de naturaleza diversa, que serían los responsables de la tacticidad presentada por los polímeros. El segundo factor es que al tratarse de una reacción que transcurre por un mecanismo catiónico, en el que la arcilla modificada actúa como anión no coordinante, el ataque nucleofílico del monómero sobre las especies activas catiónicas puede darse de forma distinta cada vez, lo cual explicaría la estereoquímica variable observada en el PCHO. El estado actual de este tema deja por definir la influencia de estos dos factores en la estereoquímica del PCHO, para discriminar entre ellos sería interesante completar el estudio con el análisis de los polímeros obtenidos a partir de las arcillas naturales.

4.5. Conclusiones

La realización del estudio catalítico presentado en este capítulo permite concluir que:

- (1) Las arcillas comerciales o naturales sometidas a diferentes tratamientos funcionan como catalizadores en reacciones de ROP de CHO. El tratamiento con un derivado alquilo de aluminio no es determinante en el comportamiento catalítico, si bien aumenta considerablemente la actividad de los materiales estudiados.
- (2) El efecto sinérgico entre centros ácidos de Lewis y centros ácidos de Brønsted se postula como una cooperación fundamental en la actividad catalítica de los sólidos estudiados. Se postula un mecanismo que transcurre vía catiónica con diferentes tipos de centros catiónicos responsables de la polimerización.
- (3) Los polímeros PCHO resultaron ser atácticos con elevada polidispersidad la cual se debe a una falta de uniformidad en los centros catalíticos presentes en los catalizadores estudiados.
- (4) El uso de las arcillas como catalizadores es positivo desde el punto de vista ecológico porque son materiales de partida baratos, no corrosivos y amigables con el ambiente.

4. 6. Bibliografía.

- (1) Feasibility of Production of Bio-based Polymers in Europe. <http://www.biodeg.net/Download.html>. (Revisado 22.11.12).
- (2) Federal Trade Commission. ASTM Standardization News. <http://www.ftc.gov/os/comments/greenguiderevisions/00181-56737.pdf> (Revisado el 26.11.2012).
- (3) Müller, R.-J. Biodegradability of Polymers: Regulations and Methods for Testing. En *Biopolymers Online*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2005.
- (4) European Bioplastics. <http://en.european-bioplastics.org/>. (Revisado el 23.11.12.).
- (5) Nair, L. S.; Laurencin, C. T. *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, *32*, 762-798.
- (6) Li, C. Y.; Wu, C. R.; Liu, Y. C.; Ko, B. T. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 9628-9630.
- (7) Endo, T. Chapter 2. General mechanisms in ring opening polymerization. En *Handbook of ring opening polymerization*. Dubois, P., Coulembier, O., Raquez, J. M., Eds.; Wiley VCH: 2008, pp 53-63.
- (8) Marcano, D.; Cortés, L. *Química Orgánica*; Reverté Venezolana, 1982.
- (9) Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E. *Química Orgánica*; Ediciones Omega, S.A., 2008.
- (10) Odian, G. *Principles of Polymerization*; Wiley, 2004.
- (11) Thiam, M.; Spassky, N. *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, *200*, 2107-2110.
- (12) Yahiaoui, A.; Belbachir, M.; Soutif, J. C.; Fontaine, L. *Mater. Lett.*, **2005**, *59*, 759-767.
- (13) Oral, A.; Tasdelen, M. A.; Demirel, A. L.; Yagci, Y. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2009**, *47*, 5328-5335.
- (14) Kathleen, C. Chapter 1. Introduction. En *Handbook of Layered Materials*; CRC Press: 2004.
- (15) Adams, J. M. *Appl. Clay Sci.*, **1987**, *2*, 309-342.
- (16) Trombetta, M.; Busca, G.; Lenarda, M.; Storaro, L.; Ganzerla, R.; Piovesan, L.; López, A. J.; Alcántara, M.; Rodríguez, E. *Appl. Catal., A*, **2000**, *193*, 55-69.
- (17) Reddy, C. R.; Iyengar, P.; Nagendrappa, G.; Jai, P. S. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, *229*, 31-37.
- (18) Chitnis, S. R.; Sharma, M. M. *React. Funct. Polym.*, **1997**, *32*, 93-115
- (19) Bacskai, R. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1963**, *1*, 2777-2790.
- (20) Pasto, D. J.; Johnson, C. R. *Determinación de Estructuras Orgánicas*; Reverté, 1981.

- (21) Ling, J.; You, L.; Wang, Y.; Shen, Z. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2012**, *124*, 2537-2540.
- (22) Zevaco, T. A.; Sypien, J. K.; Janssen, A.; Walter, O.; Dinjus, E. *J. Organomet. Chem.*, **2007**, *692*, 1963-1973.

Capítulo 5

**Conclusiones Finales y
Perspectivas de Futuro**

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES FINALES Y PERSPECTIVAS DE FUTURO.

El análisis de los resultados obtenidos del trabajo de investigación presentado en esta Memoria nos ha permitido alcanzar una serie de conclusiones concretas incluidas en los *Capítulos 2, 3 y 4*. En este capítulo se presentan las conclusiones globales.

- (1) Se han preparado cocatalizadores sólidos (soportes activadores) a partir de arcillas comerciales (K10 y K30) y a partir de arcillas naturales (MMt1, MMt2, Beid y Hect) mediante tratamiento térmico, de intercambio catiónico o tratamiento químico con compuestos de AlR_3 .
- (2) Los soportes activadores en combinación con complejos ciclopentadienilo de zirconio dan lugar a sistemas catalíticos activos con una actividad moderada en las reacciones de polimerización de etileno. Por lo tanto, estos soportes activadores son sistemas bifuncionales que suponen una alternativa al uso del MAO en procesos de polimerización de etileno.
- (3) La caracterización estructural permite proponer como causante de la actividad catalítica un efecto sinérgico entre la acidez de tipo Brønsted y de tipo Lewis. Dicho efecto cooperativo sólo aparece tras el tratamiento de los sólidos anteriormente citados con compuestos de AlR_3 y se evidencia experimentalmente por la aparición de protones con elevada acidez de Brønsted y de átomos de aluminio en entorno pentacoordinado (Al_V).
- (4) Las arcillas (comerciales o naturales) también resultan ser activas como catalizadores para las reacciones de polimerización por apertura de anillo utilizando como monómero el CHO con un rendimiento elevado. Este hecho supone el uso de materiales de partida baratos y fácilmente reciclables.
- (5) La caracterización estructural de estos catalizadores demuestra que el tratamiento con AlR_3 no es imprescindible para generar catalizadores activos si bien la actividad catalítica aumenta considerablemente después del mismo.
- (6) El análisis estructural de las arcillas comerciales K10 y K30 demuestra que se trata de mezcla de cinco componentes (MMt, mica, cuarzo, sílice amorfa y albita) debido al tratamiento ácido al que han sido sometidas.

Estas conclusiones abren una puerta a nuevas líneas de investigación, entre las que podemos mencionar las siguientes perspectivas de futuro:

- Preparación de soportes activadores a partir de otros silicatos de la familia de filosilicatos 2:1 de origen natural, como las micas o las vermiculitas para estudiar la influencia de la carga laminar y de la composición de estos materiales en la actividad catalítica de reacciones como la polimerización de etileno.
- Estudio de la actividad catalítica de los soportes activadores con otros complejos organometálicos como precatalizadores en reacciones de polimerización de etileno.
- Utilización de los soportes activadores en reacciones de polimerización de otras olefinas como el propileno, así como en reacciones de copolimerización utilizando 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, etc.
- Síntesis de filosilicatos de tipo 2:1 con composición química perfectamente conocida para su uso como materiales de partida en la preparación de soportes activadores.
- Estudio de las arcillas comerciales o naturales como catalizadores en otras reacciones de polimerización, como por ejemplo la copolimerización de CHO y CO₂ para la obtención de policarbonatos.
- Investigación de las propiedades mecánicas, físicas y térmicas de los materiales poliméricos obtenidos utilizando las arcillas comerciales o naturales como soportes activadores o como catalizadores.

Chapter 6

Summary

CHAPTER 6. SUMMARY.

Contents

6.1 *Introduction.*

6.2 *Results and Discussion.*

6.2.1. *Characterization of Commercial and Natural Clays.*

6.2.2. *Commercial and Natural Clays as Support Activators for Ethylene Polymerization.*

6.2.3. *Commercial and Natural Clays as Catalysts in Ring Opening Polymerization Reactions.*

6.3 *Experimental Section.*

6.4 *Conclusions.*

6.5 *References.*

6.1. *Introduction.*

The worldwide consumption of polyolefins or polymers made from α -olefin monomers, such as ethylene, propylene, 1-butene, 1-hexene, etc. represents 56 % of the total worldwide plastic market.¹ The origin of the importance of polyolefins dates back from the Ziegler and Natta's discovery in the 1950's that group 4 and 5 transition metal halides, combined with aluminium compounds, can polymerize olefins with remarkable activity. Since then, considerable efforts have been devoted to the understanding and development of this family of catalysts. The most widely-used catalytic systems in α -olefin polymerization reactions combine organometallic complexes (typically of group 4 metals) with an alkylaluminium compounds such as methylaluminoxane (MAO) acting as co-catalyst. MAO is obtained by partial hydrolysis of trimethylaluminium (TMA) and it is used as a scavenger in the reaction medium, acts as alkylating agent, and through ligand abstraction, generates the catalytically active species. However, the use of this compound in industry has several drawbacks: it is highly pyrophoric and is required in large quantities.^{2,3} Given these considerations, our objective is to develop alternative MAO free catalytic systems.

From the industrial points of view, heterogeneous catalysts are preferred, mostly due to process considerations. The development of catalytic materials that comprise active sites amenable to structure-activity relationships as in homogeneous

catalysis is of high interest. In heterogeneous catalysis the most common ways to produce polymerization catalysts consist of the immobilization of the pre-catalyst (organometallic complex), the co-catalyst or the active species previously formed, on the inorganic support. In all of these examples, the nature of the interactions between the polymerization-active organometallic cation and the (weakly-coordinated) anion is of prime importance as it is directly connected to the catalytic activity.

Different co-catalysts have been developed to control the activity, selectivity, molecular weight and other olefin polymerization catalytic features. A recent approach consists of the modification of the structure or the acidic properties of the supports to convert them into efficient co-catalysts for different chemical processes. Clays are important industrial raw materials that can be used for this purpose. Clays alone form an entire world in which geologists, mineralogists, physicists, mechanical engineers and chemists find extraordinary subjects for research. There are well over one hundred documented industrial applications for clay materials. Hundreds of million tons are used in ceramics, the paper industry, the iron ore and metal industries, oil drilling and the manufacture of pet food. Clays are used as adsorbents, bleaching agents, ion exchangers, as supports and as catalysts.⁴ In agriculture, the clays determine the structure, texture, water retention and the inorganic and organic fertilizer composition of the soils.⁵ But what is more important is to understand why their crystal structure affords them such compositional diversity. The physical and chemical properties of the clays are related to its structure and composition and on the type of processing used to modify the clay product.⁶

Clays main constituents, known as clay minerals, belong to the phyllosilicate group (from the Greek *phyllon*: leaf and from the Latin *silic*: flint). The structural unit in clay minerals is a layer built from the stacking of sheets of cations in tetrahedral coordination (tetrahedral sheet **T**) and cations in octahedral coordination (octahedral sheet **O**).⁷ Tetrahedrons are mainly occupied by silicon, while octahedrons are mainly occupied by either aluminium or magnesium. Various clay minerals may be defined depending on the nature of the aforementioned assemblage. In the smectite phyllosilicate family two tetrahedral sheets sandwich an octahedral sheet forming a TOT structure (also called 2:1 type). When aluminium is the central atom present in the octahedral sheet, only two-thirds of the possible positions are filled in order to balance the charges, in this case the 2:1 phyllosilicate is termed dioctahedral. Smectites with this description are montmorillonite (MMt) and beidellite (Beid). When magnesium is the central atom located in the octahedral sheet, all three positions are filled to balance the structure and the mineral is termed trioctahedral.

Examples of this type of smectites are hectorite (Hect) and saponite (Sap).⁸ Silicon atoms in the tetrahedral sheets and aluminium or magnesium atoms in the octahedral sheets can be substituted for other cations which fit into the voids of the tetrahedrons and octahedrons. When these (isomorphic) substitutions lead to charge unbalance, electroneutrality is ensured by cations located in the interlayer spaces (known as interlayer cations). The interlayer cations can be exchanged by other cations, conferring to the clays an important property known as cation exchange capacity (CEC). The unbalanced charge in smectites is relatively low, so it is possible that the interlayer cations can be hydrated, expanding the interlayer space on these phyllosilicates. This property is called swelling. Another important property in clays from smectite family is their acidity; they possess both Brönsted and Lewis acidity.⁹⁻¹¹ Brönsted acidity may come from the SiOH groups located in the structural defects caused by the rupture of bonds Si-O-Si in the tetrahedral sheet. It also may be consequence of the hydrolysis of complexes such as $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})]^{6+}$ which are placed in the interlayer space. On the other hand, Lewis acidity mainly may arise principally from coordinatively unsaturated atoms (usually Al^{3+} cation) usually located at the edges of the sheets. These coordinatively unsaturated atoms may originate from the breaking of Si-O-Al links of the sheets or by processes involving dehydroxylation of AlOH groups present in the structure.^{12,13}

Our proposal is to use of commercial clays (K10 and K30) and natural clays (MMt, Beid and Hect) which, after modification by treatment with conventional trialkylaluminium derivatives AlR_3 [R = Me (TMA), Et (TEA)], provide a new material which can act simultaneously as co-catalyst (like MAO) and as a carrier when they are combined with metallocene type complexes to produce active species in olefin polymerization. These new bi-functional materials are called **support activators**. There are many advantages of combining the two fields, for example, the development of systems without an expensive organoaluminum compound (*i.e.*, MAO free) but with high catalytic activity and low cost would be a desirable objective. Preparation, characterization and application have a triangular interrelation in each study on a catalyst, so as to gain a better understanding of the nature of the active species and the possible activation mechanism. We have studied the acidity and textural properties of these materials in order to correlate them with their activity in the polymerization reaction.

Another approach given in this Thesis is the use of the modified clays as catalysts in polymerization reactions, taking advantage of their acidity to produce bio-based and biodegradable polymers. Recently, these kind of polymers have raised interest in fundamental research and also in chemical industry, owing to the

environmental concerns about waste pollution,¹⁴ in view of the fact that they represent an alternative to solving the problem of plastic accumulation in the environment. Polymers obtained from cyclic monomers play a key-role in this domain. These polymers may be obtained through ring opening polymerization (ROP) reactions. We selected as monomer cyclohexene oxide (CHO), a cyclic ether widely used in pharmacy, perfumery, dyestuffs and coating industries.¹⁵

6. 2. Results and Discussion.

6. 2. 1. Commercial and Natural Clays Characterization.

The commercial clays K10 and K30 are MMT minerals, industrially modified through an acid treatment to enhance their surface area and acidity. We had to perform a complete structural characterization of these solids, as the information supplied by the provider was insufficient for our purpose. The structural analysis using various techniques (e.g. *XRF*, *XRD* and *MAS-NMR*) revealed that they consist in a mixture of five compounds: the crystalline materials mica, MMT, quartz and albite together with the non-crystalline silica. This is a consequence of the reaction of the acid with the materials in which extreme conditions are used, causing the attack of the protons on the layer edges and the consequent destruction of the structure.

According to the former observation we decided to extend the study to natural clays based on just one component. To achieve this objective we extracted and purified these natural clays from monomineral soil samples. We decide to use clays from the smectite family due to the interesting properties that we mentioned previously. The minerals we used are listed in the *table 6. 1*.

Table 6. 1. Natural clays used in this research work.

Soil Sample	Clay Mineral Nomenclature	Clay Mineral Structural formula (provider)
Montmorillonite SAz-2	MMt1	$[Ca_{0.39}Na_{0.36}K_{0.01}][Al_{2.71}Fe(III)_{0.12}Mg_{1.11}Mn_{0.01}Ti_{0.03}]$ $[Si_8]O_{20}(OH)_4$
Montmorillonite SCa-3	MMt2	$[Mg_{0.45}Ca_{0.15}Na_{0.27}K_{0.01}][Al_{2.55}Fe(III)_{0.12}Mg_{1.31}Ti_{0.02}]$ $[Si_{7.81}Al_{0.19}]O_{20}(OH)_4$
Beidellite SBId-1	Beid	$[Ca_{0.12}Na_{0.02}K_{0.32}][Al_{3.57}Fe(III)_{0.21}Mg_{0.09}Ti_{0.09}Mn_{0.001}]$ $[Si_{7.54}Al_{0.46}]O_{20}(OH)_4$
Hectorite SHCa-1	Hect	$[Mg_{0.56}Na_{0.42}K_{0.05}][Mg_{4.60}Li_{1.39}Ti_{0.01}]$ $[Si_{7.78}Al_{0.17}Fe(III)_{0.05}]O_{20}(OH)_4$

The commercial clays have later been modified by treatment with aluminium compounds AlR_3 [$\text{R} = \text{Me}$ (TMA), Et (TEA)] to obtain the support activator material and to understand the role of the R alkyl group. The AlR_3 compound has different functions; as a consequence of incorporation of aluminium, the Brönsted and Lewis acidity of the original clay might be modified; in addition, it prevents the catalytic sites from being poisoned by adventitious water or by hydroxyl groups present in the clay. The aluminium compounds were attached to the clay by alkane elimination through reaction with the hydroxyl groups of the clay or with the protons of the cations in the interlayers; gas evolution is observed during the process. Because an excess amount of AlR_3 compound was used in the preparation, the solid obtained was washed three times and vacuum dried. The resulting solid was stored at low temperature in a dry box.

The former procedure was also carried out with the natural clays but just using only TMA due to timing restrictions.

The characterization of support activators showed various evidences of the reaction between the AlR_3 compound and the materials. The *IR* spectra in all cases exhibit a significant decrease in the intensity of the bands related to the water of hydration (at 3400 cm^{-1} and 1600 cm^{-1}) and the appearance of a new signal at $2,900\text{ cm}^{-1}$ assigned to the alkyl group incorporated on the clay. The most important effect of this reaction was the appearance of new signals on $^1\text{H MAS-NMR}$ spectra with acidic character and aluminium atoms in a pentacoordinated environment on the $^1\text{H MAS-NMR}$ spectra.

6.2.2. Commercial and Natural Clays as Support Activators for Ethylene Polymerization.

These support activators combined with different metallocene derivatives gave catalytic systems with activity for ethylene polymerization. It is important to point out that before the polymerization experiment, the mixture of support activator and the organometallic complex was washed twice to ensure that the possible complexes in the homogeneous phase of the supernatant were eliminated and that they are not the species responsible for the catalytic activity. This activity reveals that organic aluminium compounds incorporated on clays generate some species effective as activators of the zirconocene compound for ethylene polymerization.

The structural analysis of the support activators reveals that they fulfil the two fundamental requirements needed for any co-catalyst used in Ziegler-Natta catalytic systems. Firstly, they possess enough acidity to generate the active species responsible for the polymerization reaction. By considering the results obtained in our research work up to now, it is difficult to determine what kind of acidity is the responsible for the generation of the active species. However, we propose that there is a synergic effect between the Brönsted acid centres and the Lewis acid centres providing the support activators with the ability of acting as co-catalyst. In addition, the lamellar structure of the materials and their anionic charge benefit the stabilization of the cationic species active in polymerization.

6. 2. 3. *Commercial and Natural Clays as Catalysts in Ring Opening Polymerization Reactions.*

After undergoing different treatments, commercial clays or natural clays were active as catalyst in ROP reactions. We observed that in this case the treatment with the alkyl aluminium derivatives did not have a determining role in the catalytic behaviour although it significantly increased the activity of the materials studied. Again, the catalytic activity comes from the acid protons, produced as consequence of the synergic effect between Brönsted and Lewis acid sites. Therefore, the catalytic reaction should follow a cationic mechanism. The use of clays is highly beneficial to the environment because they are non-corrosive, cheap and environmental friendly materials.

6. 3. *Experimental Section.*

The experimental procedures for the modification of commercial or natural clays are described in the *Chapter 7*. All manipulations involving air sensitive compounds and materials were performed under Argon (Air Liquid, with O₂ and H₂O content below 3 ppm), using standard Schlenk and vacuum line techniques or in a MBraun Model 150-BG glove box continuously purged with high purity dry nitrogen (O₂ and H₂O content less than 1 ppm). Solvents were dried using a MB-SPS purification system or were purified by distillation under argon using appropriate drying agents. The commercial clays, the natural clays and the support activators were characterized by μ XRF, XRF, XRD, IR, DTA-TGA and MAS-NMR methods. The PE was analysed using DSC and SEM-EDX techniques. The PCHO was characterized using IR, NMR and GPC procedures.

6.4. Conclusions.

The conclusions that could be drawn are:

- (1) The preparation of solid co-catalysts (support activators) is reported. The support activators have been prepared using commercial clays (K10 and K30) and natural clays (MMt1, MMt2, Beid and Hect) by heat treatment, cation exchange treatment or chemical treatment with AlR_3 compounds.
- (2) The support activators combined with zirconium cyclopentadienyl complexes produce active catalytic systems in ethylene polymerization reactions with moderate activity. These solid co-catalysts represent an alternative to the use of MAO in ethylene polymerization processes.
- (3) The structural characterization allows the proposal that the catalytic activity is a consequence of a synergic effect between the Brønsted acidity and the Lewis acidity. This synergic effect appears exclusively when the clays are treated with the AlR_3 compound and is experimentally evidenced by the presence of highly acidic protons ($^1H\ MAS-NMR$) and aluminium atoms in a pentacoordinated environment (Al_V , $^{27}Al\ MAS-NMR$).
- (4) The modified clays (commercial and naturals) were also active as catalysts for ring opening polymerization reactions using cyclohexene oxide as monomer, with an elevated yield and the advantage of using cheap and easily recyclable sources.
- (5) The structural characterization of the catalysts demonstrates that the treatment with the AlR_3 compound is not indispensable to obtain active catalysts, even though the catalytic activity increases considerably after this treatment.
- (6) The structural analysis of the commercial clays indicates that they are a mixture of five components (MMt, mica, quartz, amorphous silica and albite) as result of the acid treatment which they underwent.

6. 5. References.

- (1) Plastics Europe; El Portal de los Plásticos. Centro de Aprendizaje, Publicaciones: Plásticos, Situación 2011. <http://www.plasticseurope.es> (Revisado el 28.10.2012).
- (2) Fink, G.; Steinmetz, B.; Zechlin, J.; Przybyla, C.; Tesche, B. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, **2000**, *100*, 1377-1390.
- (3) Cramail, H.; Radhakrishnan, K.; Deffieux, A. *C. R. Chimie*, **2002**, *5*, 49-52.
- (4) Centi, G.; Perathoner, S. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, *107*, 3-15.
- (5) Konta, J. *Appl. Clay Sci.*, **1995**, *10*, 275-335.
- (6) Pushpaletha, P.; Rugmini, S.; Lalithambika, M. *Appl. Clay Sci.*, **2005**, *30*, 141-153.
- (7) Grim, R. E. *Clay mineralogy*; McGraw-Hill, 1953.
- (8) Murray, H. H. Chapter 2. Structure and Composition of the Clay Minerals and their Physical and Chemical Properties. In *Developments in Clay Science*; Elsevier: 2006; Vol. 2, pp 7-31.
- (9) Alba, M. D.; Becerro, A. I.; Castro, M. A.; Perdigón, A. C.; Trillo, J. M. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 3996-4001.
- (10) Komadel, P.; Janek, M.; Madejova, J.; Weekes, A.; Breen, C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, *93*, 4207-4210.
- (11) Pichowicz, M.; Mokaya, R. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, **2001**, 2100-2101.
- (12) Novikova, L. A.; Bel'chinskaya, L. I.; Roessner, F. *Russian Journal of Physical Chemistry*, **2006**, *80*, S185-S188.
- (13) Sanz, J.; Serratos, J. M.; Stone, W. E. *J. Mol. Struct.*, **1986**, *141*, 269-277.
- (14) Amine, H.; Karima, O.; El Amine, B. M.; Belbachir, M.; Meghabar, R. *J. Polym. Res.*, **2005**, *12*, 361-365.
- (15) Abu-Abdoun, I.; Ledwith, A. *J. Polym. Res.*, **2007**, *14*, 269-276.

Capítulo 7

Parte Experimental

CAPÍTULO 7. PARTE EXPERIMENTAL.

Contenido

PARTE I.

7.1. Descripción de las Técnicas Estructurales y de Análisis de Sólidos.

7.1.1. Microfluorescencia de Rayos X (μ XRF) y Fluorescencia de Rayos X (XRF).

7.1.2. Técnicas de Análisis Térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico (DTA-TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

7.1.3. Difracción de Rayos X en Polvo (XRD).

7.1.4. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR).

7.1.5. Resonancia Magnética Nuclear bajo Giro en Ángulo Mágico (MAS-NMR).

7.1.6. Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis por Energía Dispersiva de Rayos X (SEM-EDX).

7.1.7. Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

PARTE II.

7.2. Obtención de las Arcillas a partir de los Suelos.

PARTE III.

7.3. Condiciones Generales de Trabajo.

7.4. Productos de Partida.

7.5. Técnicas Estructurales y de Análisis.

7.5.1. μ XRF.

7.5.2. XRF.

7.5.3. DTA-TGA y DSC.

7.5.4. FT-IR.

7.5.5. IR-ATR.

7.5.6. XRD.

7.5.7. ^{27}Si MAS-NMR, ^{29}Al MAS-NMR y ^1H MAS-NMR.

7.5.8. SEM-EDX.

7.5.9. GPC.

7.6. Descripción del Proceso de Obtención de los Materiales.

7.6.1. Obtención y Purificación de las Arcillas Naturales a partir de las Muestras de Suelo.

7.6.2. Tratamiento de las Arcillas Naturales MMt1 y Hect Utilizando AlCl_3 y NH_4Cl .

- 7. 6. 3. *Tratamiento de las Arcillas Naturales con H₂SO₄.*
 - 7. 6. 4. *Modificación de las Arcillas con Compuestos de AlR₃.*
 - 7. 7. *Descripción de las Pruebas de Polimerización.*
 - 7. 7. 1. *Polimerización de Etileno.*
 - 7. 7. 2. *Polimerización de CHO.*
 - 7. 8. *Bibliografía.*
-

PARTE I.

7. 1. Descripción de las Técnicas Estructurales y de Análisis de Sólidos.

En el estudio presentado en esta Memoria se han aplicado algunos de las técnicas estructurales y de análisis que habitualmente se utilizan para la caracterización de materiales. El uso de algunas de ellas resulta novedoso para nuestro grupo de investigación, por lo que hemos considerado pertinente incluir este apartado en el que haremos una breve descripción de los aspectos más relevantes de estas técnicas, incidiendo especialmente en la información más significativa que aportan a nuestra investigación. Se pretende así entender las modificaciones estructurales realizadas a los sólidos estudiados y establecer correlaciones entre la estructura de los sólidos y su reactividad en las reacciones de polimerización. Hemos decidido hacer referencia a las técnicas utilizando sus siglas en inglés, para tener un criterio unificado en la descripción de las mismas durante toda la Memoria.

7. 1. 1. Microfluorescencia de Rayos X (μ XRF) y Fluorescencia de Rayos X (XRF).

Mediante la **fluorescencia de rayos X (XRF, X-Ray Fluorescence)** se registra el espectro de emisión característico de los elementos presentes en una muestra, previamente excitada con una fuente de radiación X. La técnica se basa en que al bombardear la materia con electrones de alta energía, los electrones de las capas interiores del átomo son expulsados fuera del mismo originando como consecuencia vacantes electrónicas. Los electrones de las capas externas ocupan los lugares vacantes que se han generado en los niveles internos y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones o de radiación X fluorescente (*Figura 7. 1*).

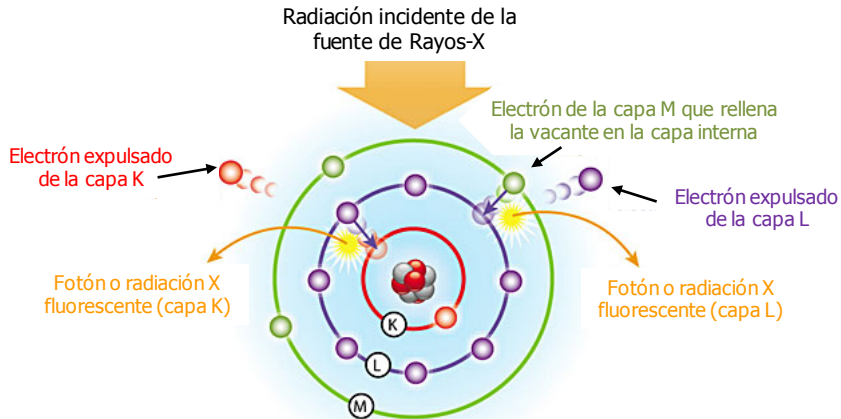


Figura 7. 1. Esquema del proceso de fluorescencia de rayos X.

El espectro es diferente para cada elemento ya que las posiciones de los picos dependen del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, los cuales están relacionados con el número atómico del elemento (ley de Moseley). Además la intensidad de los picos es directamente proporcional a la concentración del elemento en la muestra, lo que permite utilizar esta técnica para realizar análisis semicuantitativos. La principal limitación de la *XRF* es que no permite analizar elementos más ligeros que el sodio ($Z = 11$). En este trabajo esta técnica se ha utilizado para realizar el análisis elemental de los materiales estudiados.

7.1.2. Técnicas de Análisis Térmico: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico (DTA-TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

El análisis térmico engloba una serie de técnicas en las que se mide de manera continua algún parámetro físico del sistema en función de la temperatura o del tiempo mientras la muestra es sometida a una variación controlada de temperatura.¹

Entre las técnicas de análisis térmico más comúnmente utilizadas se encuentra la **termogravimetría** (*TGA*, Thermogravimetric Analysis), que consiste en la medida *in situ* de las pérdidas de masa sufridas por una sustancia en función de la temperatura al someter la sustancia a un programa de cambio de temperatura controlada. Cuando se producen fenómenos tales como la deshidratación o la deshidroxilación de las muestras, se registra una

pérdida de peso que permite realizar cálculos cuantitativos de, por ejemplo, la cantidad de agua presente en la muestra. Dicha técnica puede estar acoplada a un **análisis térmico diferencial (DTA, Differential Thermal Analysis)** o **calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry)**. Mediante *DTA* se determina la diferencia de temperatura entre la sustancia objeto de estudio y una sustancia de referencia en función de la temperatura. Las diferencias de temperatura entre ambas pueden ser debidas a procesos endotérmicos (como una deshidratación o una deshidroxilación) o exotérmicos (como una cristalización) ocurridos en la muestra estudiada. Mediante *DSC* se mide la energía en función de la temperatura que es necesario suministrar a la muestra para mantenerla a idéntica temperatura que la sustancia de referencia. El cambio de temperatura es una magnitud extensiva por lo que es posible realizar, bajo ciertas condiciones, una medida cuantitativa de los cambios de energía implicados en las reacciones que ocurren en el sistema.^{2,3}

El empleo combinado de las técnicas *DTA-TGA* es fundamental en el estudio de las transformaciones y descomposiciones de numerosos minerales y entre ellos de los filosilicatos 2:1. Básicamente las reacciones que sufren estos materiales con el tratamiento térmico se resumen a continuación:

- En el rango de temperaturas entre 30-225 °C ocurre una pérdida de peso debido al proceso de deshidratación de las muestras. Se observa entonces un pico endotérmico en el diagrama de *DTA*, que puede a veces separarse en dos o más contribuciones consecuencia de los distintos valores de entalpía de hidratación de las moléculas de agua asociadas al catión interlamilar y de las distintas energías de ionización de los cationes.
- A temperaturas entre 225-500 °C, se puede observar una pérdida muy ligera de peso, consecuencia de la liberación de moléculas de agua con entalpía de hidratación creciente, así como al comienzo del proceso de deshidroxilación.
- Por encima de 500 °C ocurre la deshidroxilación de las muestras, esto es la pérdida de los grupos OH pertenecientes al esqueleto del mineral. Consecuentemente se genera un tipo de agua conocida como agua estructural⁴ y una pérdida de peso. La posición y el número de picos

son característicos de cada muestra y se han interpretado de forma cualitativa en la mayoría de los casos.⁵

En el caso de los polímeros esta técnica también es importante ya que un número importante de cambios físicos se pueden medir mediante *DSC*. Estos incluyen la temperatura de cristalización (T_c), temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de transición vítrea (T_g). En la *figura 7. 2* se muestra un gráfico típico de *DSC* para un polímero con estas transiciones. Cuando un polímero es cristalino, las cadenas que lo componen tienen una disposición espacial ordenada cuando están por debajo de la T_c . Al producirse la fusión del polímero aparece un pico máximo en la curva del *DSC* que es la T_m . Si el polímero es amorfo, las cadenas están desordenadas. Un

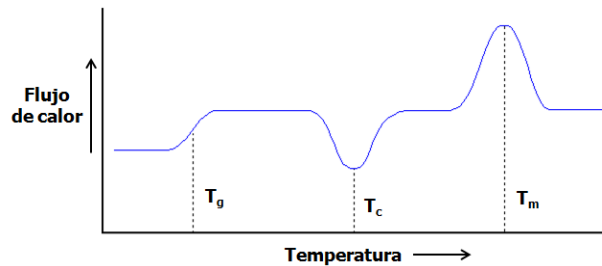


Figura 7. 2. Curva genérica de DSC de un polímero.

descenso de temperatura ralentiza el cambio conformacional de los eslabones hasta que se alcanza la T_g , en ella la movilidad es muy pequeña y las cadenas están prácticamente fijas. A temperaturas superiores a la T_g el polímero está en estado plástico y a temperaturas inferiores en estado vítreo. Los polímeros completamente amorfos, no exhibirán ni cristalización ni fusión. Pero los polímeros que contengan dominios tanto cristalinos como amorfos, mostrarán todas las transiciones anteriormente descritas.

7. 1. 3. Difracción de Rayos X en Polvo (XRD).

La **difracción de rayos X en polvo** (*XRD*, powder X-Ray Diffraction) es una técnica de importancia vital para el estudio y caracterización de materiales sólidos cristalinos.

En la *figura 7. 3(a)*, se muestra esquemáticamente la formación progresiva de sólidos a partir de los átomos que los constituyen.⁶ La **celda unidad** es la representación más simple de la estructura de un cristal. Se define como la agrupación de átomos más pequeña, repetitiva, que contiene todas las características de simetría del cristal. Las dimensiones de la celda unidad se describen por la longitudes de los ejes a , b , c y los tres ángulos interaxiales α , β ,

γ (Figura 7. 3(b)). El **crystal** es la agrupación de celdas unidad ordenadas sistemáticamente. Si el material es amorfo, su estructura no tendrá orden a largo alcance y por ello carecerá de celda unidad.

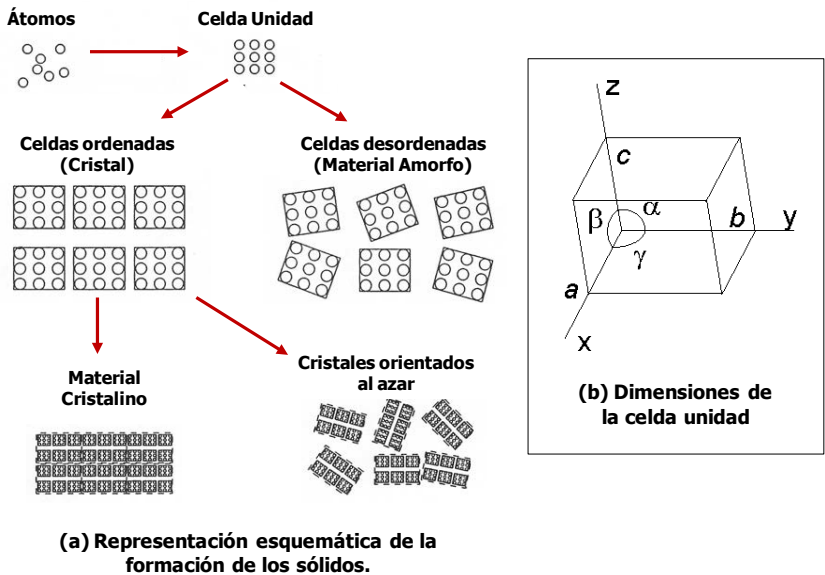


Figura 7. 3. Composición estructural de los materiales cristalinos y amorfos: (a) representación esquemática de la formación de los sólidos y (b) dimensiones de la celda unidad.

La difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión. Cuando un haz de rayos X incide en un cristal, parte de los rayos lo atraviesan y parte son dispersados por los electrones de los átomos del cristal (Figura 7. 4). La mayor parte de las ondas de los fotones dispersados interfieren y se anulan. En ciertas direcciones, sin embargo, los fotones salen en fase y sus ondas se refuerzan dando lugar a un haz de rayos X difractados.

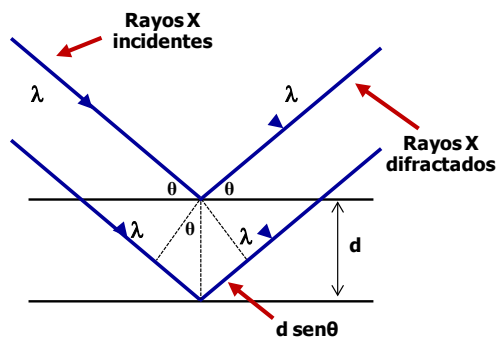


Figura 7. 4. Difracción de rayos X.

Las direcciones en que los fotones se refuerzan están determinadas por la **ley de Bragg**, la cual define la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción (Esquema 7. 1).

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{n = \text{Número de haces difractados en fase.}} \\ \lambda = \mathbf{\text{Longitud de onda de rayos X.}} \\ \mathbf{d = \text{Distancia interplanar.}} \\ \theta = \mathbf{\text{Ángulo de difracción de Bragg.}} \end{array} \right.$$

Esquema 7. 1. Ley de Bragg.

Para que un grupo de planos de reflexión paralelos cumpla la ley de Bragg, debe haber un número entero de ellos en cada celda unidad, es decir, deben cruzar los ejes de la celda unidad un número entero de veces, esto implica que se puede caracterizar cada reflexión por tres números enteros h, k, l iguales al número de intersecciones de los planos con los ejes a, b, c de la celda unidad. Los números (h, k, l) reciben el nombre de **índices de Miller**. Matemáticamente, los índices de Miller describen un vector perpendicular al plano de reflexión en el sistema de coordenadas definido por la red cristalina. Por este motivo, los planos de reflexión son también nombrados planos de Miller.

El conjunto de señales correspondientes a los haces difractados por un cristal constituye su **patrón de difracción o difractograma**. Las características del mismo son su **posición, intensidad relativa, anchura** de los picos y el **ruido de fondo**.

- La **posición** de los picos en un patrón de difracción se mide usualmente en grados 2θ y se determina a partir de la geometría de la celda unidad. Cada pico representa al menos una reflexión y a menudo varias reflexiones que tienen valores similares de 2θ . Los valores de 2θ están relacionados con el espacio d de la reflexión correspondiente (espacio de los planos difractados), por tanto están relacionados con la forma y tamaño de la celda unidad.
- La **intensidad relativa** de los picos viene determinada por el tipo y posición de varios átomos presentes en la celda unidad. Es importante resaltar que la intensidad de cada reflexión es dependiente de la posición de todos los átomos en la celda unidad. Cambiar un solo átomo, por ejemplo por un proceso de intercambio catiónico, tendría un efecto en la intensidad de todas las reflexiones.

- La **anchura** de los picos en el patrón de difracción es un indicativo de la cristalinidad de la muestra. La anchura es dependiente del tamaño del cristal, es decir, por el tamaño de dominio coherente donde se lleva a cabo la difracción de rayos X.
- El **ruido de fondo** en un patrón de difracción en polvo indica la presencia o no de materiales amorfos en la muestra. Una señal de fondo muy elevada respecto a los picos es causado generalmente por una gran cantidad de material amorfo o porque ha ocurrido fluorescencia de rayos X.⁷ Este último fenómeno ocurre porque algunos átomos en la muestra pueden absorber la radiación de rayos X incidente (cuya magnitud es adecuada para generar esta absorción) y posteriormente la emiten en forma de su radiación fluorescente característica. Por ejemplo, la fuente más utilizada para generar rayos X es la radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($Z = 29$). Cuando se analizan muestras que contienen hierro ($Z = 26$) o cobalto ($Z = 27$) estas absorben la radiación de rayos X del cobre y después la emiten como energía fluorescente, lo que genera el ruido de fondo en el difractograma de estas muestras.⁸

La estructura de los filosilicatos se puede entender como el apilamiento de planos ab a lo largo del eje c . De modo que estos minerales se diferencian en el valor del parámetro de celda a lo largo del eje c . Los valores en la dirección del eje b dependen del carácter dioctaédrico o trioctaédrico del mineral y las medidas en la dirección del eje a son iguales en todos los filosilicatos (Figura 7. 5). Así, los filosilicatos presentan dos tipos de reflexiones observables en sus difractogramas en polvo. Estas reflexiones, indicadas por sus índices de Miller son **reflexiones basales** (reflexiones $00l$) y **reflexiones generales** (reflexiones $hk0$ ó hk) y aparecen representadas en el recuadro de la figura 7. 5.

- Las reflexiones basales ($00l$) indican la separación entre las láminas, por ello nos informan de la dimensión longitudinal de la celda unidad también denominado espaciado basal d_{00l} . Éstas se ven afectadas por: (a) los cationes de intercambio presentes entre las láminas, (b) la cantidad y naturaleza de moléculas absorbidas en el espacio interlaminar, (c) la carga laminar y (d) los tratamientos que se hayan hecho al silicato.
- Las reflexiones generales ($hk0$) son características de la estructura de la lámina y se consideran independientes de las condiciones físicas del

medio. Son las mismas para toda la familia de filosilicatos, pero varían ligeramente en sus posiciones e intensidades relativas. Las reflexiones generales tienen una característica **forma de sierra** con **cola** hacia ángulos 2θ mayores. Esta forma se debe a variaciones en el carácter bidimensional de la estructura laminar. En las esmectitas no hay correlación interlaminar puesto que el apilamiento de las láminas tiene una distribución en la cual los planos basales de la estructura cristalina están deslizados lateralmente unos respecto a otros, hecho que se define como **distribución turbostrática** (se representa en el recuadro de la Figura 7. 5).⁹ Este efecto hace que el espaciado entre los planos sea mayor que el ideal y produce la aparición de las reflexiones hkl con $l \neq 0$ y explica la forma de sierra en las reflexiones generales implicando que cuanto menor sea la correlación entre las láminas, más asimétricas serán estas reflexiones.

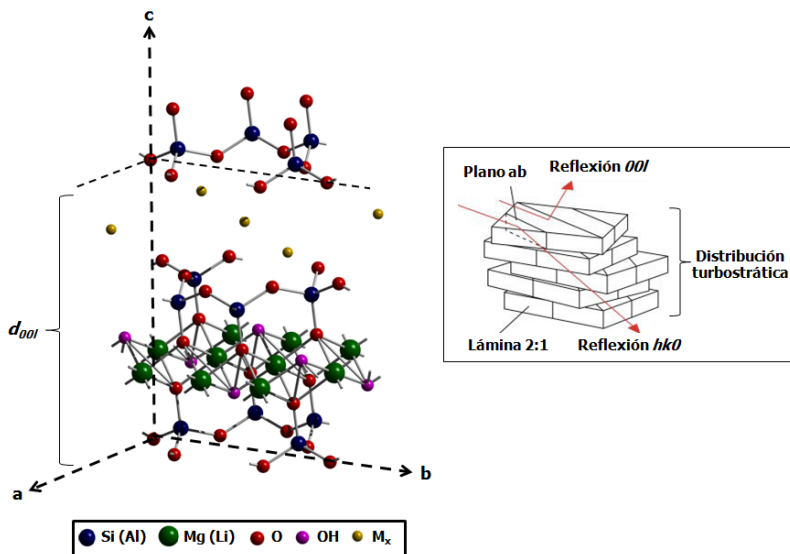


Figura 7. 5. Celda unidad de la esmectita. En el cuadro se representa la distribución turbostrática típica en las esmectitas, así como las reflexiones basales $00l$ y generales hkl observables en estos minerales.

Como se mencionó anteriormente los valores de las reflexiones en la dirección del eje b en las esmectitas están determinados por las características de la capa octaédrica del mineral. Por ello, la naturaleza dioctaédrica o trioctaédrica puede determinarse mediante la identificación de la reflexión 060 , dada la alta sensibilidad del parámetro de celda b a las dimensiones del catión y a la situación del mismo en la capa octaédrica.¹⁰ Para una esmectita

dioctaédrica la reflexión 060 aparecerá entre 1.48 y 1.50 Å mientras que para una esmectita trioctaédrica esta reflexión aparecerá entre 1.51 y 1.54 Å.¹¹

Cuando se tiene una mezcla compleja de compuestos sólidos finamente divididos, cada tipo de partícula cristalina genera un diagrama de difracción de rayos X característico que se superpone al resto de los componentes de la mezcla. La comparación de los difractogramas con bases de datos como PDF-4 (Powder Diffraction File de International Centre for Diffraction Data©, ICDD©), que contienen las posiciones e intensidades de las reflexiones típicas de gran parte de los materiales sólidos conocidos, permite la identificación de mezclas sólidas multicomponentes. El punto débil de la técnica radica en que todos los componentes de la mezcla deben tener un cierto grado de cristalinidad para poder ser detectados por la misma.

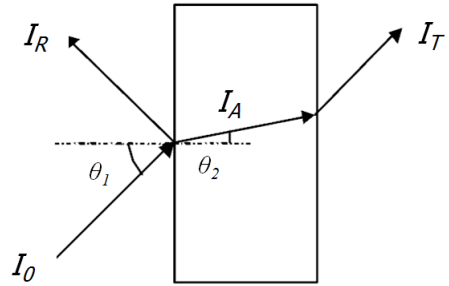
La *XRD*, se ha utilizado en este trabajo para caracterizar las fases cristalinas presentes en los materiales de partida, así como para estudiar el orden a largo alcance en los soportes activadores generados.

7.1.4. *Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR).*

La **espectroscopia de infrarrojo (IR, Infrared Spectroscopy)** tiene una larga y exitosa historia como técnica analítica. Es una técnica común, rápida y económica porque permite obtener espectros en poco tiempo, además los instrumentos son lo suficientemente baratos como para estar disponibles en muchos laboratorios. Para el estudio de arcillas y minerales arcillosos se emplea como método de análisis complementario a otras técnicas.¹²

Los átomos en los sólidos vibran a frecuencias de 10^{12} y 10^{13} Hz. Los modos vibracionales pueden ser excitados a estados de más alta energía por la absorción de radiación a una frecuencia apropiada (resonancia). Las longitudes de onda absorbidas representan la excitación de la vibración de los enlaces químicos y son específicas para el tipo de enlace y el grupo de átomos involucrados en la vibración. De tal forma que el espectro de *IR* puede servir como huella dactilar para la identificación de minerales, para distinguir entre el agua molecular y los grupos OH estructurales, para detectar la presencia de impurezas cristalinas o no cristalinas, etc.¹³

El objetivo básico de un experimento de **IR** es determinar el cambio de intensidad del haz incidente de radiación infrarroja después de que interactúa con la muestra en función de la frecuencia (ω) o de la longitud de onda (λ) (4000-200 cm^{-1} o 2.5-50 μm , respectivamente). Cuando la radiación incide en la muestra puede sufrir diferentes fenómenos: transmisión, reflexión y absorción (Figura 7. 6). La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra (I_T) es menor que la intensidad incidente (I_0). Una parte de esta intensidad incidente se ha reflejado (I_R), mientras que otra parte ha sido absorbida por la muestra (I_A). Se determina la relación entre la intensidad de la luz antes y después de que el haz de radiación haya interactuado con la muestra. El gráfico de esta relación en función de la frecuencia es el espectro de infrarrojo. La medida más común en la espectroscopia de **IR** es la que se basa en la absorción (o la intensidad transmitida), aunque también se han desarrollado espectroscopias basadas en el fenómeno de reflexión, como la reflectancia total atenuada. A continuación se describen ambas técnicas.



$$I_0 = I_A + I_T + I_R$$

Figura 7. 6. Fenómenos de absorción, transmisión y reflexión de la radiación electromagnética al interactuar con la muestra.

- **Absorción/Transmisión (FT-IR):**

Si se ha medido la fracción de luz transmitida a través de la muestra podemos definir la transmitancia (T_ω) como el cociente entre la radiación transmitida y la relación incidente (Esquema 7. 2):

$$T_\omega = \left(\frac{I_0}{I_T} \right) \quad \left\{ \begin{array}{l} T_\omega = \text{Transmitancia.} \\ I_0 = \text{Intensidad de radiación incidente.} \\ I_T = \text{Intensidad de radiación transmitida.} \end{array} \right.$$

Esquema 7. 2. Definición de la transmitancia.

La absorbancia, se relaciona con la transmitancia a través de la Ley de Beer-Lambert (Esquema 7. 3).

$$A_{\omega} = -\log T_{\omega} = \varepsilon_{\omega} (cl) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_{\omega} = \text{Absorbancia.} \\ c = \text{Concentración de la muestra.} \\ l = \text{longitud del camino óptico.} \\ \varepsilon_{\omega} = \text{Absortividad.} \end{array} \right.$$

Esquema 7. 3. Definición de la ley de Beer- Lambert.

La ley de Beer-Lambert se cumple únicamente para disoluciones diluidas ($c \leq 0.1 \text{ M}$), pudiéndose producir desviaciones de la linealidad a concentraciones más elevadas al variar la absorptividad (ε_{ω}) como consecuencia de cambios en el índice de refracción de la muestra. A pesar de esta limitación en la ley lineal de Beer-Lambert es posible utilizar la técnica de IR para hacer medidas cuantitativas de las muestras.¹⁴

La representación de la transmitancia o de la absorbancia como función de la frecuencia (o la longitud de onda), es lo que conforma el espectro de la muestra. Las medidas por absorción y transmisión, constituyen el método más familiar de análisis mediante *IR*. Esta técnica se usó en el trabajo presentado en esta Memoria para la estimación de la acidez de las arcillas comerciales y se basa en las perturbaciones vibracionales que sufren ciertas moléculas, denominadas moléculas sonda o prueba, cuando son adsorbidas en una matriz sólida. Las adsorciones involucran principalmente interacciones de tipo ácido-base y se suele utilizar una molécula sonda con características básicas para estudiar los sitios ácidos en un material o bien se usa una molécula sonda de tipo ácido para estudiar los sitios básicos en el mismo. En nuestro caso la molécula sonda utilizada para la detección de sitios ácidos ha sido la piridina, ya que la misma puede coordinarse tanto a los sitios ácidos de tipo Brønsted como a los sitios ácidos de tipo Lewis.

La metodología seguida para la realización de los experimentos se describe en detalle en la *PARTE III* de este capítulo.

- **Reflectancia Total Atenuada (IR-ATR).**

El principio de la **reflectancia total atenuada (IR-ATR, Attenuated Total Reflectance)** se basa en el fenómeno de la reflexión total interna y la transmisión de la luz a través de un cristal con elevado índice de refracción (*Figura 7. 7*).¹⁵ La radiación penetra (unos μm) más allá de la superficie del cristal (también denominado elemento de reflexión interna *IRE*, internal

reflection element) en el que se produce la reflexión total en forma de onda evanescente.¹⁶ Si en el lado exterior del cristal se coloca una material absorbente (muestra), la luz que viaja a través del cristal se verá atenuada (de ahí el nombre de la técnica) y se puede registrar el espectro de la muestra.

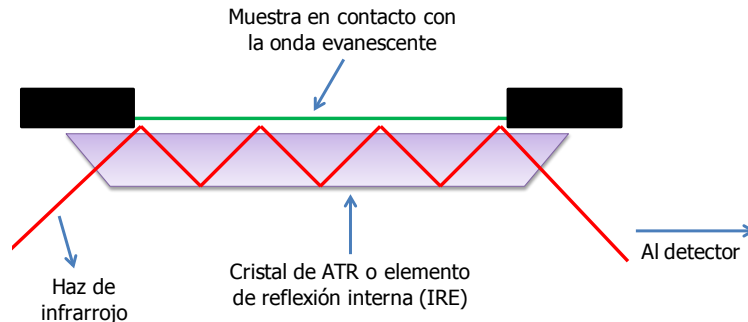


Figura 7. 7. Sistema de múltiple reflexión del ATR.

El ángulo de luz incidente y la geometría del cristal facilitan que se produzcan reflexiones sucesivas en sus caras internas. El espectro medido tiene una apariencia similar al espectro de transmisión, excepto por ciertas variaciones en la intensidad en función de la longitud de onda. El cambio en el índice de refracción de la superficie del cristal causa que el haz sea reflejado varias veces y se propague a lo largo del mismo, antes de que llegue al detector. Como la muestra se coloca en contacto directo con la superficie del cristal, el haz interactúa débilmente con la muestra en varios puntos. Para muestras extremadamente delgadas, esto se traduce en un incremento en la longitud de camino óptico efectivo. Además, el haz propagado en el cristal penetra muy poco a través de la superficie de la muestra adyacente al cristal, generando un aumento de la señal. Todo esto ayuda al estudio de muestras opacas, puesto que es posible lograr una amplificación de la señal de cinco órdenes de magnitud en comparación con una medida en modo transmisión.^{14,17}

La técnica *IR-ATR* fue utilizada tanto para la caracterización de los minerales de los materiales de partida como de los soportes activadores generados a partir de ellos determinando el tipo de enlaces presentes en los mismos y obtener así información estructural.

7.1.5. *Resonancia Magnética Nuclear bajo Giro en Ángulo Mágico (MAS-NMR).*

La **resonancia magnética nuclear (NMR, Nuclear Magnetic Resonance)** se basa en el magnetismo de ciertos núcleos isotópicos. Los núcleos de masa atómica impar, número atómico impar, o ambos, poseen un momento magnético permanente, el cual puede ser detectado por la aplicación de un campo magnético externo. La mecánica cuántica establece que los momentos magnéticos adoptan solo ciertas orientaciones discretas relativas a la dirección del campo. El número de estas orientaciones discretas es $2I+1$, donde I , es el número cuántico de espín nuclear. Para el caso de $I = 1/2$, resultan dos orientaciones (estados), con espín paralelo y antiparalelo en la dirección del campo. Como las orientaciones paralelas son energéticamente más favorables que las antiparalelas, la población de ambos estados no es equivalente. En consecuencia, una muestra colocada en un campo magnético desarrolla una magnetización macroscópica (M_0). Esta magnetización constituye la fuente de la señal espectroscópica medida por **NMR**.

La **NMR** se fundamenta en la interacción de los momentos magnéticos nucleares con ondas electromagnéticas en la región de las radiofrecuencias (1 - 600 MHz). En el experimento, la muestra a analizar se coloca en un campo magnético externo (típicamente 1-14 Tesla) y es irradiado con un pulso de radiofrecuencias intenso sobre un intervalo requerido, para excitar un núcleo atómico específico desde su estado de menor energía a otro estado de mayor energía. Cuando el núcleo regresa a su estado fundamental, se detecta el decaimiento de la señal en el plano XY con respecto al tiempo y después tras hacer una transformada de Fourier la señal se convierte en un espectro de intensidad frente a la frecuencia.

En la espectroscopia de **NMR** por lo tanto se miden las diferencias de energía entre los estados magnéticos nucleares. Se aplican ondas electromagnéticas en la región de radiofrecuencias a fin de detectar la frecuencia a la cual ocurren las diferencias de energía o transiciones entre los estados. La condición de resonancia viene dada por la ecuación representada en el *esquema 7.4*.

$$\omega = \gamma B_{loc} = \gamma (B_0 + B_{int}) \left\{ \begin{array}{l} \omega = \text{Frecuencia.} \\ \gamma = \text{Constante giromagnética.} \\ B_{loc} = \text{Campo electromagnético del núcleo estudiado.} \\ B_0 = \text{Campo electromagnético externo.} \\ B_{int} = \text{Campo electromagnético interno.} \end{array} \right.$$

Esquema 7. 4. Condición necesaria para que se dé resonancia.

En esta condición de resonancia se cumple que la frecuencia ω , a la cual ocurre la absorción de radiación electromagnética, es directamente proporcional al campo electromagnético presente en el núcleo estudiado (B_{loc}) y a la constante giromagnética γ , la cual es característica para el núcleo isotópico estudiado y varía desde 106 a 108 rad/Tesla.s. El campo B_{loc} es cercano generalmente al campo externo aplicado B_0 , pero difiere ligeramente de él debido al campo interno B_{int} que proviene de los momentos magnéticos cercanos y del entorno electrónico del núcleo en estudio. Así el experimento de *NMR* siempre es selectivo para un elemento, ya que a un valor de campo dada, cada núcleo isotópico posee un único rango de frecuencias de resonancia.¹⁴

La técnica de *NMR* en sus comienzos, fue utilizada en muestras líquidas y sólo se logró emplear con éxito en muestras sólidas a finales de los años 70 utilizando el giro bajo ángulo mágico (*MAS*, **Magic Angle Spinning**). La diferencia principal entre los espectros de *NMR* de líquidos y los adquiridos en estado sólido es la anchura de banda. En los líquidos la anchura de banda es menor que para los sólidos debido a que el movimiento de las moléculas promedia las interacciones anisotrópicas. La técnica de **resonancia magnética nuclear de giro bajo ángulo mágico** (*MAS-NMR*, **Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance**) se basa en la rápida rotación de la muestra a frecuencias de varios kHz bajo un ángulo de inclinación de 54.7° respecto al campo magnético externo que hace que se estrechen las señales en los espectros de *NMR* de los sólidos. Aplicando esta herramienta se imita la libre rotación de las moléculas que ocurre en los líquidos, reduciendo el ensanchamiento de banda debido a las interacciones dipolares, a la anisotropía de desplazamiento químico y a las interacciones cuadrupolares de primer orden. De este modo se obtienen señales más estrechas y los picos isotrópicos que pueden llegar a observarse de manera individual.

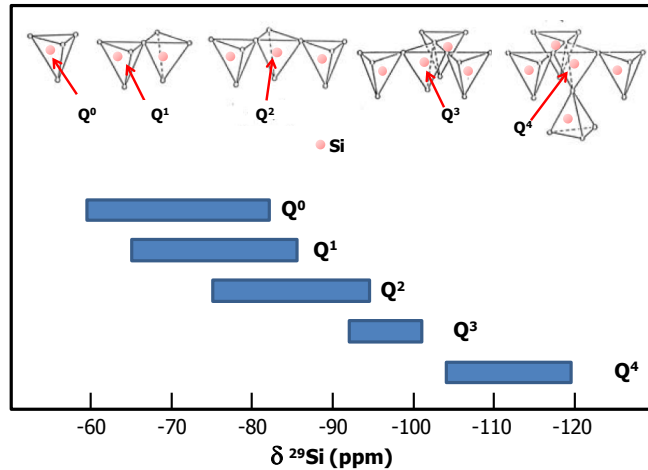
El uso de esta técnica en la presente Memoria es fundamental ya que suministra información a corto alcance sobre determinados núcleos tanto en materiales cristalinos como amorfos. En concreto, se ha utilizado para analizar

los entornos químicos del silicio, aluminio y protón, principales constituyentes de los silicatos usados como materiales de partida y de los soportes activadores estudiados. A continuación se comentarán los datos más relevantes para cada uno de estos núcleos.

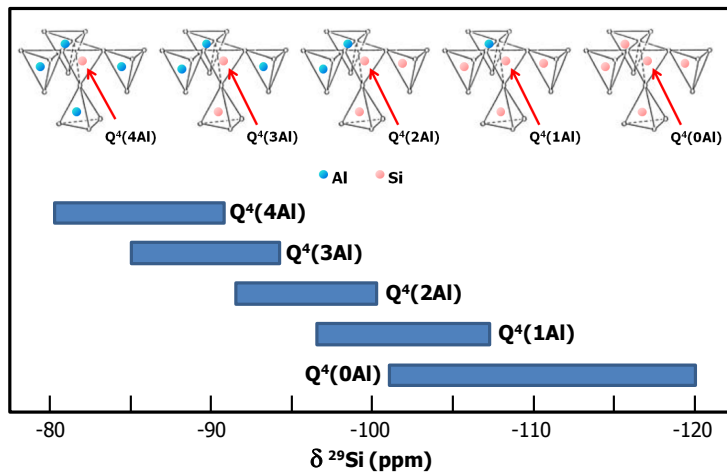
- **Resonancia magnética nuclear de silicio ($^{29}\text{Si MAS-NMR}$).**

Tal y como se explicó en el *Capítulo 1*, los silicatos se pueden clasificar de acuerdo a la notación de Liebau [$Q^n(mAl)$] en la que se consideran tanto el grado de condensación en la unidad estructural básica [SiO_4] $^{4-}$ como las sustituciones isomórficas de los átomos de silicio por átomos de aluminio en la misma. La técnica $^{29}\text{Si MAS-NMR}$ es muy sensible y permite distinguir estos dos factores. En la *figura 7. 8(a)* se recoge el intervalo de desplazamiento químico de $^{29}\text{Si MAS-NMR}$ para los silicatos de acuerdo a su grado de condensación. La señal para un anión monomérico Q^0 aparece en la región de campo bajo del espectro, seguida en una secuencia regular por las señales de las unidades de tipo Q^1 a Q^4 . Cada nuevo enlace Si-O-Si formado va desplazando la señal aproximadamente 10 ppm hacia campo más alto. En la *figura 7. 8(b)* se presenta el rango de desplazamiento químico de $^{29}\text{Si MAS-NMR}$ para los aluminosilicatos de la familia de los tectosilicatos cuyo entorno es de tipo $Q^4(mAl)$.¹⁸ Se ha encontrado que la sustitución isomórfica de átomos de silicio por átomos de aluminio da lugar a un desplazamiento a campo bajo de aproximadamente cinco ppm.

En lo que se refiere a los filosilicatos el entorno para los átomos de silicio es de tipo Q^3 ya que el cuarto átomo de oxígeno está compartido con la capa octaédrica. En este caso el intervalo de desplazamiento de las señales de $^{29}\text{Si MAS-NMR}$ se ubica entre -95 y -101 ppm. No obstante, cuando estamos en presencia de entornos de tipo $Q^3(1Al)$ la señal de $^{29}\text{Si MAS-NMR}$ aparece a aproximadamente -95 ppm, cuando son entornos de tipo $Q^3(2Al)$ a -90 ppm y para entornos de tipo $Q^3(3Al)$ la señal aparece aproximadamente a -85 ppm. Esto se debe como se explicó anteriormente a la influencia de la sustitución isomórfica sobre el desplazamiento químico. Por lo tanto, mediante la técnica de $^{29}\text{Si MAS-NMR}$ es posible establecer importantes relaciones entre los desplazamientos químicos y la estructura.



(a) En función del grado de condensación en los silicatos.



(b) En función de las sustituciones isomórficas en los tectosilicatos.

Figura 7. 8. Valores de desplazamiento químico de ^{29}Si MAS-NMR.

- Resonancia magnética nuclear de aluminio (^{27}Al MAS-NMR).

Los espectros de ^{27}Al MAS-NMR son más complejos de interpretar que los espectros de ^{29}Si MAS-NMR. Esto se debe al ensanchamiento de las señales producto de los efectos combinados de la anisotropía de desplazamiento químico, la susceptibilidad magnética y a las interacciones cuadrupolares de segundo orden. En este caso, la técnica permite determinar sin ambigüedad el número de coordinación del átomo de aluminio en un poliedro AlO_n . La nomenclatura que se empleará en este caso consiste en indicar el índice de coordinación del átomo de aluminio como un subíndice en números romanos.

Los átomos de aluminio en entorno tetraédrico se identifican como Al_{IV} , los átomos de aluminio en entorno pentacoordinado como Al_V y los átomos de aluminio en entorno hexacoordinado como Al_{VI} . Como se observa en la *figura 7.9*, se puede distinguir fácilmente cada uno de estos entornos para el núcleo de aluminio dependiendo del desplazamiento químico al que aparecen las señales.¹⁹

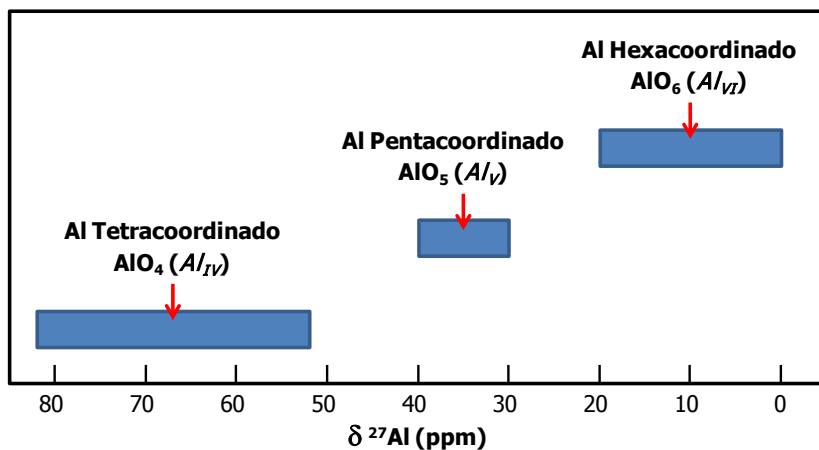


Figura 7.9. Valores de desplazamiento de ^{27}Al MAS-NMR de acuerdo al índice de coordinación en los poliedros AlO_n .

La limitación de la ^{27}Al MAS-NMR reside en que es muy difícil distinguir entre átomos de aluminio con diferente entorno químico pero igual número de coordinación, debido a que el desplazamiento químico del aluminio no es muy sensible a las variaciones en la naturaleza química de las especies vecinas. Esta falta de sensibilidad es consecuencia de efectos cuadrupolares de segundo orden.²⁰

En este punto conviene resaltar el caso de las arcillas comerciales estudiadas en esta memoria. En ellas los átomos de aluminio en entorno tetraédrico pueden pertenecer tanto a tetraedros que son parte de la estructura de un filosilicato (cuya notación en ^{29}Si MAS-NMR es Q^3) como a tetraedros que son parte de un tectosilicato (con cuya notación Q^4 en los espectros de ^{29}Si MAS-NMR). Para diferenciar entre estos dos tipos de entorno químico para el aluminio en entorno tetraédrico se indicará como q^3 la señal correspondiente a un filosilicato y como q^4 la señal debida a un tectosilicato.

En el caso de las esmectitas, los átomos de aluminio pueden estar ubicados en tres posiciones diferentes: en la capa tetraédrica sustituyendo a los átomos de silicio, en la capa octaédrica del mineral y en el espacio interlaminar como cationes de compensación de la carga negativa de la lámina, exhibiendo en este caso una coordinación octaédrica.¹⁹ En el primer caso los átomos de aluminio estarán en entorno Al_{IV} y en los dos últimos se corresponderán con un entorno Al_{VI} .

- **Resonancia magnética nuclear de protón (1H MAS-NMR).**

Los átomos de hidrógeno presentes en las esmectitas se pueden ubicar en los grupos OH estructurales ubicados en la capa octaédrica de las láminas o en las moléculas de agua presentes en el espacio interlaminar. En la *figura 7. 10* se muestra la ubicación de los átomos de hidrógeno en la esmectita así como su rango de desplazamiento de 1H MAS-NMR.^{21,22}

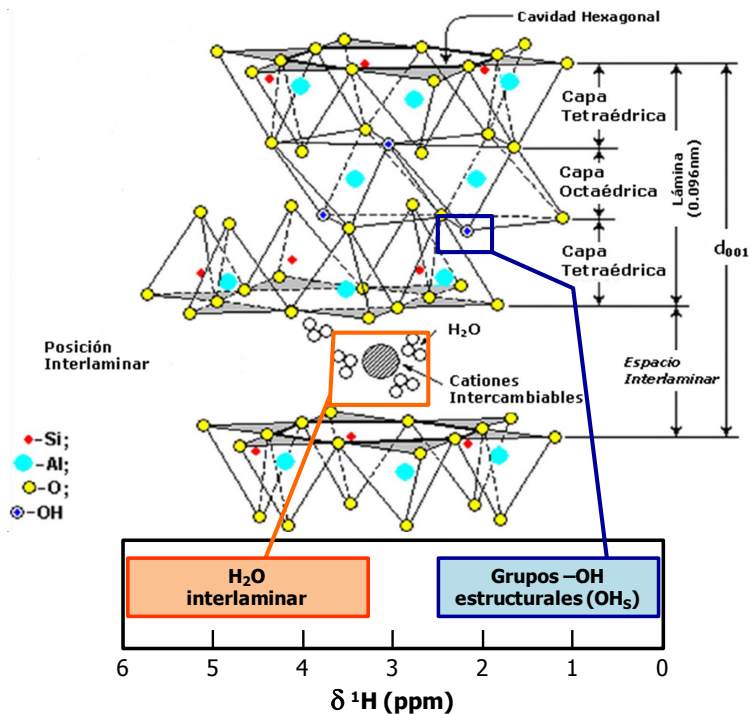


Figura 7. 10. Posición de los átomos de hidrógeno y desplazamiento químico de 1H MAS-NMR para las esmectitas.

La posición de la banda del H_2O en el espectro de 1H MAS-NMR se ve afectada únicamente por la carga del catión que se encuentra en el espacio

interlaminar. Con el aumento de la carga del catión interlaminar la polarización de la molécula de agua es mayor y por tanto la acidez de los protones se incrementa produciendo un desplazamiento a campos más bajos de esta banda.²²

Los protones de los grupos OH de la capa octaédrica, aparecen a campo alto, cuya posición y ensanchamiento de banda depende de la naturaleza de la esmectita. En este punto conviene destacar que los materiales clasificados como trioctaédricos presentan un entorno más simétrico para los protones del grupo OH que los minerales dioctaédricos. En los minerales trioctaédricos los enlaces de los grupos OH son perpendiculares a las láminas tetraédricas y apuntan hacia los huecos hexagonales, mientras que los grupos OH en los minerales dioctaédricos son casi paralelos a las láminas y apuntan hacia uno de los tetraedros de la malla pseudo-hexagonal (Figura 7. 11). Esta orientación permite la formación de un enlace de hidrógeno entre los grupos OH y los átomos de oxígeno apicales de las capas tetraédricas, que causa un desapantallamiento de los protones y por tanto un desplazamiento de su resonancia a campo bajo. De ahí que los minerales dioctaédricos muestren un promedio de diferentes orientaciones de los grupos OH tengan bandas anchas en los espectros de $^1\text{H MAS-NMR}$, mientras que los protones en las esmectitas de tipo trioctaédrico tienen un único entorno químico y por ello señales estrechas en $^1\text{H MAS-NMR}$.²²

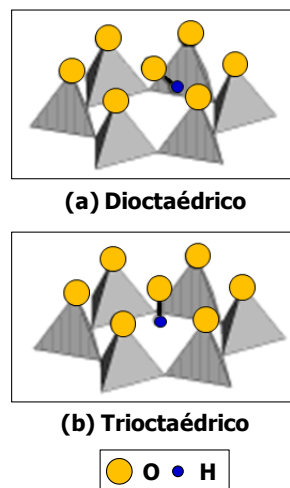


Figura 7. 11. Orientación de los grupos OH de la capa octaédrica en la cavidad hexagonal de la capa tetraédrica, (a) mineral dioctaédrico y (b) mineral trioctaédrico.

7.1.6. Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis por Energía Dispersiva de Rayos X (SEM-EDX).

La técnica de **microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy)** es la más empleada para determinar la morfología de los materiales. El fundamento de esta técnica radica en la interacción de un haz de

electrones focalizado sobre la superficie de una muestra con adecuada conductividad eléctrica. Dicha interacción produce, entre otros fenómenos, la generación de electrones secundarios y retrodispersados, que permite la reproducción bidimensional de la superficie enfocada y así obtener una imagen de la muestra. También se puede hacer el análisis relativo de concentraciones de diferentes elementos químicos en la zona superficial afectada a través de los rayos X dispersados por **espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX, energy dispersive X-ray spectroscopy)**. Esta última es una técnica semicuantitativa ya que la intensidad de los picos asociados a cada elemento en el espectro no refleja, de forma absoluta, la concentración de los mismos.

Las interacciones entre los electrones incidentes y los átomos de la muestra pueden ser elásticas e inelásticas. En las colisiones elásticas no hay transferencia de energía entre los átomos y la radiación, sino un simple cambio de dirección de la radiación electromagnética incidente. Esto es lo que ocurre en *XRD*. En las colisiones inelásticas la radiación es absorbida por la materia produciendo una pérdida de energía. Durante estas colisiones inelásticas, los electrones incidentes pueden arrancar electrones de las capas más profundas de los átomos, siempre y cuando la energía del electrón incidente sea superior al umbral de ionización de la capa electrónica en cuestión. Cuando un átomo tiene una vacante en una capa interna, se produce un salto de un electrón de una capa superior para llenar dicha vacante, que dejará otra vacante en la capa superior. Ésta se llenará a su vez mediante un salto electrónico de una capa superior y así sucesivamente. Durante cada salto, el átomo puede emitir rayos X característicos, que se denominan así ya que su energía es característica de cada elemento químico (la energía de los rayos X es igual a la diferencia de energías de los niveles atómicos involucrados). Como resultado del impacto electrónico, el átomo emite una familia de rayos X característicos, generando un espectro el cual se registra mediante *EDX*. La intensidad de los rayos X producidos por cada elemento depende de la cantidad de éste en la muestra, de modo que el espectro obtenido contiene dos niveles de información: por una parte, la posición de cada pico indica la energía de una radiación X característica de un elemento y por otra parte, la intensidad de cada pico es directamente proporcional a la cantidad de este elemento en la muestra. Por tanto, este método se puede utilizar para determinar la composición química de un volumen de muestra puntual (aproximadamente de $1 \mu\text{m}^3$). Desgraciadamente, muchos electrones producen rayos X con energías próximas a las de los otros elementos y debido a la baja resolución espectral de los espectros de *EDX*, los análisis obtenidos no siempre son muy precisos. No

obstante, resulta efectivo para el análisis semicuantitativo de cristales de tamaño de grano muy fino (menos de 1 μm).

Los electrones secundarios son electrones de la muestra que son emitidos durante las colisiones inelásticas. En cambio, los electrones retrodispersados son aquellos electrones del haz incidente que son reflejados por la muestra tras sufrir múltiples colisiones elásticas e inelásticas. Los electrones secundarios tienen por convenio una energía menor a 50 eV. El número de electrones secundarios que se produce con el bombardeo de la muestra varía con el ángulo de incidencia del haz sobre la muestra, sin que el número atómico promedio de los elementos presentes en la misma tenga mucha influencia. En cambio, el número de electrones retrodispersados aumenta casi linealmente con el número atómico Z .

Los electrones secundarios son ideales para el estudio morfológico de muestras rugosas, puesto que cada sector de la muestra enviará hacia el detector una diferente cantidad de estos electrones, dependiendo de la inclinación del sector en estudio. La sensación de relieve que se obtiene en las imágenes es producto de la asociación de zonas claras, oscuras e intermedias. En las zonas claras se han producido muchos electrones secundarios mientras que en las zonas oscuras la producción de estos electrones es muy poca.²³

El número de electrones del haz incidente que son retrodispersados depende de la composición química promedio del mineral excitado. De este modo, cuanto más alto sea el promedio de los números atómicos de los elementos que componen el mineral, tanto mayor será el número de electrones retrodispersados. Así pues, las áreas donde existan más elementos pesados se verán más brillantes y donde aparezcan elementos más ligeros, más oscuras. Por tanto el análisis mediante electrones retrodispersados es muy útil para obtener imágenes de los cambios de composición en el material.

Consecuentemente, la técnica *SEM-EDX* permitió realizar la determinación elemental semicuantitativa y el estudio de la morfología de algunos de los materiales y polímeros obtenidos.

7.1.7. Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

La cromatografía de permeación en gel (*GPC*, *Gel Permeation Chromatography*) es un método rutinario utilizado para la caracterización de

polímeros. Los polímeros muestran una distribución de pesos moleculares que puede promediarse de muchas maneras. El experimento de *GPC* consiste en la separación de las moléculas del polímero por tamaño o volumen hidrodinámico cuando estas atraviesan una fase estacionaria de un determinado tamaño de poro. El polímero se disuelve y esta disolución se hace pasar por la columna que contiene la fase estacionaria. Las moléculas pequeñas quedan retenidas en los poros del gel incrementando su tiempo de retención, mientras que las partículas grandes son eluidas rápidamente y tienen tiempos de retención menores. El peso molecular se determina midiendo el tiempo que la muestra tarda en eluir a través de la columna.²⁴ Esta técnica sirve para obtener el peso molecular promedio en peso (M_w), el peso molecular promedio en número (M_n) y la polidispersidad (M_w/M_n) de un polímero.

PARTE II.

7.2. Obtención de las Arcillas a partir de los Suelos.

Las arcillas naturales utilizadas en el estudio desarrollado en esta Memoria se obtuvieron a partir de muestras provenientes del suelo. Para entender el proceso de obtención conviene definir las diversas fracciones que constituyen los suelos. Estas fracciones se pueden clasificar según su tamaño de partícula en: gravas y piedras (> 2 mm), arenas (2 mm - 50 μ m), limos (50 μ m a 2 μ m) y **arcillas** o fracción fina (< 2 μ m). El porcentaje de cada una de esas fracciones es lo que en edafología, se denomina textura del suelo.²⁵

- a. Gravas y piedras: son partículas minerales sólidas, de diámetro comprendido entre 2 mm y 7 cm para las gravas o mayor para las piedras.
- b. Arena: son partículas minerales sólidas de tamaño comprendido entre 2 mm y 0.02 mm. La arena es la fracción mayoritaria del suelo, compuesta principalmente por granos de cuarzo más o menos meteorizados y feldespatos. La arena no tiene capacidad de agregación, de modo que sus partículas no se unen entre sí y aparecen de manera individualizada, por lo que son fácilmente visibles. Un suelo que contenga una gran proporción de arena tendrá poros numerosos y relativamente grandes y tendrá una capacidad de intercambio catiónico muy baja.

- c. Limo: es una clase de partículas minerales de tamaño comprendido entre 0.02 y 0.002 mm. El limo está constituido por partículas de tamaño medio a fino, como el talco. Su composición química es semejante a la de la arena ya que al igual que ésta, el limo no tiene capacidad de agregación. No sufren expansión ni contracción y porque tienen una capacidad de intercambio catiónico baja.

- d. Arcilla: es la fracción más pequeña del suelo. Mientras que la arena y el limo provienen del fraccionamiento físico de la roca, la arcilla se origina por meteorización de los suelos. Las partículas de arcilla tienen capacidad de agregación y no se comportan como granos individuales en el suelo.

En la actualidad existen otros tipos de clasificación de los componentes del suelo. Aunque todas las clasificaciones aceptan de manera establecida los términos de grava, arena, limo y arcilla, difieren ligeramente en los límites establecidos para cada fase y coinciden en que la grava y otros materiales de tamaño mayor que 2 mm no se consideran como parte del suelo a la hora de evaluar su textura. La *tabla 7. 1* recoge algunas de las clasificaciones texturales más usadas en la actualidad: la propuesta por el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (**USDA, United States Department of Agriculture**), la clasificación del Sistema Internacional (**IS, International System**) y la clasificación empleada por la Sociedad Internacional de la Ciencia del Suelo (**ISSS, International Soil Science Society**). Hemos de enfatizar que en todas estas clasificaciones texturales, las arcillas corresponden a la fracción menor de 2 μm . Lo más importante que se destaca de todas estas clasificaciones es que en todas la característica común es que la arcilla es la fracción con tamaño de partícula inferior a 2 μm , lo cual es importante de cara a la separación de las arcillas del resto de los componentes del suelo.

Tabla 7. 1. Clasificación de los componentes del suelo de acuerdo a su tamaño de partícula.

<i>USDA</i>	ϕ (μm)
Arena muy gruesa	2000 - 1000
Arena gruesa	1000 - 500
Arena media	500 - 250
Arena fina	250 - 100
Arena muy fina	100 - 50
Limo grueso	50 - 20
Limo fino	20 - 2
Arcilla	< 2

<i>IS</i>	ϕ (μm)
Arena gruesa	2000 - 1000
Arena fina	200 - 20
Limo fino	20 - 2
Arcilla	< 2

<i>ISSS</i>	ϕ (μm)
Arena gruesa	2000 - 200
Arena fina	200 - 50
Limo grueso	50 - 20
Limo fino	20 - 2
Arcilla	< 2

El procedimiento de separación de la arcilla consiste en suspender la arcilla en H_2O destilada y proceder a la sedimentación de la mezcla, durante un tiempo determinado mediante la ley de Stokes. La ley de Stokes es una expresión numérica que describe a una partícula empujada por la gravedad, pero cuya caída se resiste debido a la viscosidad de un fluido. El balance entre estos dos efectos resulta en una velocidad denominada **velocidad terminal** V_T , que se refiere a la velocidad de la partícula cuando ya no está acelerada. Esta ley se cumple para partículas con tamaños menores a $20 \mu\text{m}$ y por tanto puede ser aplicada perfectamente a la separación de las arcillas.²⁶ La ecuación para la ley de Stokes se muestra en el *esquema 7. 5*.

$$V_T = g (d_p - d_l) D^2 / 18\eta$$

$\left\{ \begin{array}{l} V_T = \text{Velocidad terminal.} \\ g = \text{Gravedad.} \\ d_p = \text{Densidad de la partícula.} \\ d_l = \text{Densidad del líquido.} \\ D = \text{Diámetro de partícula.} \\ \eta = \text{Viscosidad del líquido.} \end{array} \right.$

Esquema 7. 5. Ley de Stokes.

Esta ley resulta más útil si utilizamos la relación de la velocidad con la distancia (h) y el tiempo (t) ($V = h/t$), en la que h se refiere a la altura de la muestra que se ha de extraer del cilindro donde se prepara la suspensión. Por tanto la expresión utilizada es la que se representa en el *esquema 7. 6*:

$$t = 18\eta h / g (d_p - d_l) D^2$$

Esquema 7. 6. Ley de Stokes expresada en función del tiempo.

A partir de la ecuación anterior, se determina el tiempo necesario para que la fracción de interés ($\phi < 2 \mu\text{m}$) quede sobrenadante y pueda ser separada. Considerando que la densidad de partícula para las esmectitas se ubica en el intervalo de 2100 a 2700 kg/m^3 y si deseamos extraer 10 cm de la mezcla sobrenadante, se obtiene un tiempo de sedimentación de 8 h (ver el resto de los parámetros en la *Tabla 7. 2*). Este proceso se repite hasta que ya no es posible extraer más arcilla.²⁷

Tabla 7. 2. Parámetros utilizados para el cálculo del tiempo de sedimentación mediante la ley de Stokes.

Parámetro	Valor
g	9.81 m/s^2
d_p (esmectita)	2400 kg/m^3
d_l (H_2O 25 °C)	997 kg/m^3
D (esmectita)	2 μm
η (H_2O 25 °C)	0.001 Pa.s
h	0.1 m

La arcilla obtenida de esta forma, no sólo contiene los minerales propios de ésta, sino que además puede contener otros minerales asociados así como materia orgánica, los cuales se consideran impurezas ya que reducen su valor comercial.

Entre los minerales asociados más comunes tenemos el Fe_2O_3 . Su presencia en las muestras dificulta la caracterización de los minerales de la arcilla. Por ejemplo, tal y como se ha explicado para la *XRD* se suele utilizar la radiación $K\alpha$ del cobre ($\text{Cu } K\alpha$), la cual es absorbida por los átomos de hierro en la muestra y después es emitida como radiación X fluorescente. Este fenómeno genera un ruido de fondo en el difractograma que puede enmascarar los picos de los componentes de la muestra. Además un alto contenido en cationes Fe^{3+} también puede generar interferencias paramagnéticas en los estudios mediante *NMR*. El método más comúnmente utilizado para la eliminación de esta impureza implica el uso de ácido oxálico que actúa como agente reductor y quelante.^{28,29}

Otros minerales asociados bastante comunes son los carbonatos. El tratamiento recomendado para su eliminación consiste en utilizar un buffer de acetato de sodio (CH_3COONa con un pH igual a 5) para que las condiciones ácidas sean muy débiles pero suficientes para eliminar los carbonatos evitando alterar la estructura de los minerales de la arcilla.³⁰

En lo que respecta a la materia orgánica, ésta puede estar constituida por combustibles fósiles, carbón, compuestos alifáticos y aromáticos, etc.³¹ Para degradar este tipo de impureza se suelen utilizar reactivos oxidantes como H_2O_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ o NaOCl . El procedimiento más sencillo de aplicar consiste en el uso de H_2O_2 en condiciones suaves para garantizar no sólo que se elimina la materia orgánica, sino que además se conserva la fase mineral.^{31,32}

PARTE III.

7.3. Condiciones generales de trabajo.

La manipulación de la mayoría de los reactivos y productos, así como las preparaciones y experiencias descritas en esta memoria, se ha realizado bajo atmósfera inerte de argón (tipo U-N45 suministrado por la empresa Air-Liquide, con un contenido de O_2 y H_2O inferior a 3 ppm) empleando técnicas de Schlenk y línea de vacío-argón. Los compuestos preparados fueron manipulados y conservados en una caja seca MBraun modelo 150-BG con un contenido en O_2 y H_2O inferior a 1 ppm.

El manejo de los disolventes utilizados se hizo mediante un sistema de purificación de disolventes de tipo MB-SPS o bien haciendo la purificación de los mismos por destilación, sobre los agentes desecantes apropiados (Tabla 7. 3). Los disolventes fueron almacenados en ampollas con cierre de teflón tipo Young, sobre tamiz molecular de 4 Å previamente activado.

Tabla 7. 3. Disolventes y agentes desecantes empleados.

Disolvente	Agente desecante
Tolueno	Na
Hexano	Na/K
CH ₂ Cl ₂	P ₂ O ₅

7. 4. Productos de partida.

En las tabla 7. 4 y 7. 5 aparecen recogidos los reactivos y precatalizadores utilizados, señalando la referencia bibliográfica en la que se describe su preparación o bien la casa comercial que los suministra.

Tabla 7. 4. Reactivos utilizados.

REACTIVO	Casa Comercial	REACTIVO	Casa Comercial
K10	Aldrich	Triisobutilaluminio (TIBA) 1 M en hexano	Aldrich
K30	Aldrich	Etanol absoluto 99.5% de pureza	Panreac
Montmorillonita SAz-2 (MMt1)	CMS	HCl 37% p/v	Panreac
Montmorillonita SCa-3 (MMt2)	CMS	AlCl ₃ 99.9% de pureza	Aldrich
Beidelita SBId-1 (Beid)	CMS	NH ₄ Cl 99.9% de pureza	Aldrich
Hectorita SHCa-1 (Hect)	CMS	H ₂ SO ₄ 96% p/v	Panreac
Etileno	AGA polymer grade	Piridina anhídrida	Aldrich
Óxido de ciclohexeno (CHO)	Aldrich	CH ₃ COOH 0.1 M	Aldrich
Metilaluminoxano (MAO) 10% p/v en tolueno	Aldrich	CH ₃ COONa · 3H ₂ O	Aldrich
Trimetilaluminio (TMA) 2 M en tolueno	Aldrich	H ₂ O ₂ 33% p/v	Panreac
Trietilaluminio (TEA) 1 M en hexano	Aldrich	KBr	Aldrich

Tabla 7. 5. Precatalizadores usados en esta Memoria.

Precatalizadores	REFERENCIA
$[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\{\eta^5\text{-C}_9\text{H}_6\text{SiMe}_2(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\}\text{Cl}_2]$	33
$[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})\text{Cl}_2]$	34
$[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMeCl}_2)\text{Cl}_3]$	35
$[\text{Zr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{Cl})_2\text{Cl}_2]$	34
$[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMeCl}_2)\text{Cl}_3]$	36

7. 5. Técnicas estructurales y de análisis.

En este epígrafe se describen las configuraciones y características de los equipos usados para la caracterización de los materiales estudiados en el desarrollo del trabajo presentado en esta Memoria, así como las condiciones experimentales para la adquisición de las medidas realizadas.

7. 5. 1. μXRF .

El equipo de medida empleado fue un espectrómetro marca EDAX (modelo Eagle III), que cuenta con un tubo de rayos X con anticátodo de rodio y un detector de energías dispersivas de rayos X. Este espectrofotómetro consta de una cámara mediante la que se enfoca la superficie de la muestra. Sobre la superficie del material se analizan los elementos presentes desde el sodio hasta el uranio de manera cualitativa y cuantitativa. La preparación de las muestras consistió en soportar el material a estudiar en la superficie de una cinta de carbono (0.5 cm²). Todas las medidas se hacen a vacío durante 150 s. La determinación de la composición de las muestras se hizo en seis puntos diferentes de la superficie que contenía la muestra soportada. Además, se seleccionó una zona de esta superficie sobre la cual se realizó un análisis por mapeo, que consiste en hacer un barrido de la composición de la muestra en la zona seleccionada. Comparando los resultados del análisis puntual y del análisis por mapeo se comprobó la homogeneidad en la composición de las muestras. Los experimentos se realizaron en el Laboratorio de Rayos X, Centro de Investigación, Tecnología e Innovación (*CITIUS*) de la Universidad de Sevilla (*USE*).

7.5.2. XRF.

El equipo utilizado fue un espectrofotómetro de dispersión de longitud de onda AXIOS PW4400 fabricado por Panalytical, con ánodo de rodio como fuente de radiación. Las muestras fueron soportadas en pastillas de ácido bórico sobre las cuales se depositó y prensó la muestra diluida al 10% p/p en cera. Estos experimentos también se llevaron a cabo en el Laboratorio de Rayos X en el *CITIUS* de la *USE*.

7.5.3. DTA-TGA y DSC.

Las medidas de análisis térmico se llevaron a cabo en un analizador térmico SDT Q600 de TA Instruments. El sistema cuenta con un termopar de platino/rodio mediante el cual se hacen medidas directas de la temperatura en los crisoles que contienen la muestra y la referencia. La velocidad de calentamiento utilizada en todos los experimentos fue de 10 °C/min en presencia de aire con un flujo de 100 mL/min. Para el análisis de los materiales de partida y los soportes activadores se evaluó simultáneamente los cambios de peso (*TGA*) y las variaciones de temperatura (*DTA*) sobre la muestra, desde temperatura ambiente hasta 1000 °C. El estudio de los polímeros se realizó midiendo los cambios en el flujo diferencial de calor mediante *DSC*, entre la muestra y la referencia utilizada (γ -alúmina: γ -Al₂O₃), realizando 2 ciclos de calentamiento- enfriamiento desde 30 °C hasta 200 °C. Todos los experimentos de caracterización mediante las técnicas de análisis térmico se realizaron en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (*ICMS*), perteneciente al Centro Mixto *CSIC-USE* (Consejo Superior de Investigaciones Científicas - Universidad de Sevilla).

7.5.4. FT-IR.

Para el estudio de acidez de las arcillas comerciales se empleó un espectrofotómetro Thermo Nicolet 510 Omnic, equipado con un detector de sulfato de triglicina deuterado (DTGS) y fuente de radiación IR Glover. La corrección automática de la deriva y la línea base se llevó a cabo con el software OMNIC 6.1 de Termo Nicolet Corporation. Los espectros son la suma de 800 barridos en un rango de frecuencias entre 1700 y 1300 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹. Las medidas se realizaron en pastillas autosoportadas, con aproximadamente 30 mg de muestra compactada durante 20 s con 8 ton.

La pastilla así obtenida se pesó y se colocó en un tubo de medida con ventanas de cadmio/teluro. Posteriormente, el sistema se desgasificó a vacío, calentando durante 2 h a 200 °C para las arcillas comerciales sin modificar y a 70 °C durante 12 h para las muestras tratadas con AlR₃. La adsorción de piridina se hizo mediante la saturación del sistema con la molécula prueba y su posterior desgasificación hasta alcanzar una presión de vapor constante en el sistema, este procedimiento se repitió tres veces. A continuación se procedió a la desorción de la piridina en las muestras a diferentes temperaturas, hasta llegar a 200 °C para las arcillas sin tratar y 250 °C para las arcillas modificadas, recolectando en cada punto un espectro de *FT-IR*. Las bandas de absorción analizadas fueron las señales características para la piridina adsorbida sobre sitios ácidos Brønsted que aparece a 1540 cm⁻¹ y la banda debida a la piridina adsorbida sobre sitios ácidos de Lewis a 1450 cm⁻¹.³⁷⁻⁴⁰ Se determinó el área bajo cada uno de estos picos y se calculó la cantidad de sitios ácidos, normalizando los datos considerando el peso de la pastilla utilizada. Estas medidas se realizaron en el *ICMS*. Para el estudio del PCHO los espectros de infrarrojo se registraron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum 200 en el intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹. Las muestras se prepararon en pastillas de KBr secado a 120 °C. Estos experimentos se realizaron en la Universidad de Alcalá.

7. 5. 5. *IR-ATR*.

Las medidas de caracterización de las arcillas naturales y de los soportes activadores fueron realizadas en un espectrofotómetro JASCO FT/IR-6200 con detector tipo MCT-M y fuente de radiación de mercurio, equipado con un accesorio horizontal de reflexión simple con cristal de diamante JASCO ATR PRO470-H. Las muestras se analizaron a temperatura ambiente, en el intervalo de 4000-600 cm⁻¹ haciendo 2600 barridos con una resolución de 4 cm⁻¹. Los datos espectrales fueron procesados utilizando el software Spectra Manager de JASCO Corporation. Estos experimentos se realizaron en el *ICMS*.

7. 5. 6. *XRD*.

En todos los casos, la comparación de los difractogramas obtenidos se hizo con la base de datos PDF-4 del *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*, que contiene las posiciones e intensidades de las reflexiones típicas de

gran parte de los materiales sólidos conocidos, permitiendo la identificación de los distintos integrantes de las mezclas sólidas multicomponentes.

- **Estudio de las arcillas comerciales.**

Los patrones de difracción de todas las muestras se registraron en el intervalo de ángulos comprendido entre 3° y $70^\circ 2\theta$, con una velocidad de escaneo de 3 s y un tamaño de paso $\Delta\theta = 0.05^\circ$. Para el análisis de las arcillas comerciales sin modificar se utilizó un difractómetro de polvo marca Bruker (modelo D8 Advance A25), equipado con detector de centelleo y una fuente de radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54\text{\AA}$) que trabaja a 40 mA y 40 kV. Las medidas se hicieron al aire sin monocromador. El estudio realizado consistió en la identificación y la cuantificación de las fases minerales presentes en las muestras. El protocolo para la cuantificación de las fases minerales consiste en primer lugar, en determinar el contenido de cada componente del sólido y particularmente del porcentaje total de fracción arcillosa. Para ello se obtiene el difractograma del sólido sin tratar (agregado sin orientar), se elige el pico hk de las arcillas y el pico de 100% intensidad de las demás fases, se calcula el área bajo la curva de esos picos y se divide por el poder reflectante del mineral (Tabla 7. 6). Los datos obtenidos siguiendo este procedimiento se recogen en la tabla 7. 7.

Tabla 7. 6. Poder reflectante de los minerales presentes en una muestra de sólido.

<i>Diagrama de polvo</i>		
Mineral	Posición reflexión (Å)	Poder reflectante
Cuarzo	3.33	2
Feldespatos	3.24	1
Calcita	3.03	1
Yeso	7.56	1.5
Arcillas	4.45	0.1 (0.15 si hay mucha esmectita)
Goethita	4.18	1
Hematitas	2.69	1
Jarosita	3.08	0.5
Pirita	2.70	0.25
Moscovita	10.0	0.3 (si no hay otros filosilicatos)

Tabla 7. 7. Cuantificación total de las fases cristalinas presentes en las arcillas comerciales.

Componente	2 θ	Poder reflectante	Área	Área _{corr}	%
K10					
Fracción arcillosa	19.88°	0.1	623.56	6235.6	95.1
Cuarzo	26.73°	2.0	421.56	210.78	3.2
Albita	27.9°	1.0	109.98	109.98	1.7
K30					
Fracción arcillosa	19.88°	0.1	686.87	6868.7	96.2
Cuarzo	26.73°	2.0	301.37	150.69	2.1
Albita	27.9°	1.0	117.73	117.73	1.7

En el siguiente paso del protocolo para la cuantificación de las fases minerales se estudia el agregado orientado, el cual se obtiene mediante la separación de la fracción arcillosa siguiendo la ley de Stokes (ver *PARTE II* de este capítulo) y así poder cuantificar los distintos minerales presentes en esa fracción. Para ello, el agregado orientado se somete a tres tratamientos que consisten en saturar este agregado con etilenglicol, calentarlo a 400 °C y calentarlo a 500 °C. Tras cada uno de estos tratamientos se registra el difractograma correspondiente. A continuación, se calcula el área bajo la curva de los picos 001 en el agregado saturado en etilenglicol y después en los agregados tratados a 400 °C y 500 °C. El área obtenida se divide por el poder reflectante que se indica en la *tabla 7. 8*.

Tabla 7. 8. Poder reflectante para los agregados orientados en una muestra de sólidos.

Diagrama de agregado orientado		
Mineral	Posición reflexión (Å)	Poder reflectante
Caolinita	7	1
Mica	10	0.5
Esmectitas (EG)	17	2
Esmectitas (calentada a 300-400 °C)	9.6	0.5
Clorita + Caolinita	7	1 (contribución de la Caolinita a 14 Å a 500 °C es de 1.5)
Vermiculita	14	3
Vermiculita (calentada a 300-400 °C)	<10	0.5
Cuarzo	3.33	1 (hay que restar la mica)
Cuarzo	4.24	0.2

A partir del cálculo anteriormente descrito se obtiene el porcentaje de cada componente de la fracción arcillosa (Tabla 7. 9).

Tabla 7. 9. Cuantificación de las distintas especies dentro de la fracción arcillosa.

Componente	2 θ	Índice de refracción	Área	Área _{corr}	%
<i>K10</i>					
Esmectita	5.28°	2.0	865.62	432.81	54.1
Mica	9.00°	0.5	183.54	367.08	45.9
<i>K30</i>					
Esmectita	5.28°	2.0	1019.82	509.91	60.7
Mica	9.00°	0.5	165.06	330.12	39.3

Por tanto, extrapolando los resultados de la tabla anterior a los datos obtenidos en la cuantificación total de la muestra (Tabla 7. 7) se obtiene que la fracción total de esmectita en la K10 es 51.46% y en la K30 es 58.4%.

El estudio de las arcillas comerciales modificadas con AlR₃ fue realizado en un difractor Bruker AXS (modelo D8 Advance), este equipo también utiliza una fuente de radiación Cu K α , posee una cámara de tratamiento Anton Paar XRK900 Austria que se utilizó para trabajar en atmósfera inerte. El equipo está dotado de un detector sensible a la posición marca Bruker Vantec PSD. El estudio descrito en esta sección se llevó a cabo en el laboratorio de rayos X ubicado en el *CITIUS*.

- **Estudio de las arcillas naturales.**

Tanto las arcillas naturales de partida como las modificadas con TMA fueron analizadas en un difractor marca PANalytical X'Pert PRO con ánodo de cobre y detector X'elerator. Las medidas también se realizaron con radiación Cu K α . Las condiciones de medida fueron 3 s de velocidad de escaneo, utilizando un tamaño de paso $\Delta\theta = 0.05^\circ$ para registrar los ángulos 2 θ en el intervalo de 3° a 70°. Estos experimentos se llevaron a cabo en el laboratorio de rayos X del *ICMS*.

7. 5. 7. ^{27}Si MAS-NMR, ^{29}Al MAS-NMR y ^1H MAS-NMR.

La adquisición de datos de *MAS-RMN* de pulso simple se llevó a cabo en un espectrometro Bruker DRX 400, equipado con una sonda multinuclear. Las muestras pulverulentas se compactaron adecuadamente en rotores cilíndricos de óxido de zirconio de 4 mm de diámetro y se giraron bajo ángulo mágico a una frecuencia de 10 KHz.

Los espectros de ^{29}Si *MAS-RMN* se obtuvieron a una frecuencia de 79.49 MHz, empleando valores de anchura de pulso de 2.7 μs ($\pi/2 = 7.1 \mu\text{s}$) y tiempos de espera entre pulsos de 3 a 60 s. Los espectros de ^{27}Al *MAS-RMN* se adquirieron a una frecuencia de 104.26 MHz, usando valores de anchura de pulso de 0.92 μs ($\pi/2 = 9.25 \mu\text{s}$) y tiempos de espera de 3 a 60 s. Los espectros de ^1H *MAS-RMN* se registraron a 400.13 MHz, empleando valores de anchura de pulso de 4.1 μs , correspondientes a $\pi/2$ y tiempos de espera de 5 s. Los desplazamientos químico en ppm (δ) se determinaron tomando como referencia externa una disolución de AlCl_3 0.1 M para el núcleo ^{27}Al y respecto a la señal del TMS (*tetrametilsilano*) para los núcleos ^{29}Si y ^1H .

En general los espectros obtenidos consistieron en bandas anchas. Para determinar con precisión los desplazamientos químicos correspondientes a cada entorno de los núcleos estudiados se llevó a cabo la deconvolución de los espectros, utilizando la versión 2009 del programa DMFIT.⁴¹ Todas las medidas de *MAS-NMR* se realizaron en el Centro de Investigaciones Científicas de la Isla de la Cartuja (*CICIC*).

7. 5. 8. SEM-EDX.

La morfología de las arcillas comerciales y de algunos de los polímeros obtenidos en las reacciones de polimerización de etileno, se analizó mediante *SEM-EDX* empleando un microscopio JEOL JMS-5400, equipado con un tubo de fotoemisión térmica de wolframio como fuente electrónica (tensión de 20 KV). El equipo cuenta con una sonda LINK Pentafet y ventana ATW para el análisis mediante *EDX*. En la realización de las medidas se utilizó un portamuestra de cobre. Los experimentos se llevaron a cabo en el servicio de microscopía del *ICMSE*.

7.5.9. GPC.

El equipo utilizado fue un cromatógrafo Varian HPLC que cuenta con columnas Plgel mixed-D (300 x 7.5 mm) y un detector PI-ELS 1000 de Polimer Laboratories. Se utilizó poliestireno como patrón en la realización de las medidas y THF como eluyente con un flujo de 1 mL/min a 25 °C. Estos experimentos se realizaron en Planta Piloto de Química Fina (PPQF) de la Universidad de Alcalá.

7.6. Descripción del Proceso de Obtención de los Materiales.

7.6.1. Obtención y purificación de las arcillas naturales a partir de las muestras de suelo.

La separación de las arcillas naturales (MMt1, MMt2, Beid y Hect) a partir de las muestras de suelo implicó un laborioso procedimiento experimental. Las muestras de suelo se reciben como rocas por lo que se pulverizan utilizando un mortero de ágata para realizar la separación de la fracción correspondiente a la arcilla ($\phi < 2 \mu\text{m}$). Seguidamente, en un vaso alto de 10 L de capacidad se prepara una suspensión de la roca pulverizada en H₂O destilada y se deja sedimentar durante 8 h, tiempo tras el que se extraen 10 cm de la mezcla sobrenadante (Figura 7.12).



Figura 7.12. Proceso de sedimentación para la extracción de la fracción arcillosa a partir del suelo.

El proceso de suspensión-sedimentación-extracción se repite hasta que ya no se observan partículas de sólido en la fracción de líquido extraída. Terminada la extracción la muestra extraída se lleva a sequedad a una temperatura máxima de 60 °C con el fin de evitar daños en la estructura del sólido. El material seco queda compactado (Figura 7.13), por lo que se vuelve a pulverizar en un mortero para la realización de las manipulaciones posteriores.



Figura 7. 13. Aspecto que muestra la arcilla seca tras su separación del suelo.

Las arcillas utilizadas en este estudio se eligieron de forma que su contenido en Fe_2O_3 fuera prácticamente despreciable, para evitar que esta impureza genere inconvenientes en la caracterización de las esmectitas. Las otras impurezas que pueden encontrarse en las arcillas son la materia orgánica y los carbonatos y se detectan a través de las siguientes pruebas cualitativas:

- *Detección de materia orgánica:* a una porción de aproximadamente 10 mg de la arcilla se añaden unas gotas de H_2O_2 concentrado. El desprendimiento de burbujas evidencia la descomposición de la materia orgánica en el material.
- *Detección de carbonatos:* a una porción de aproximadamente 10 mg de la arcilla se añaden unas gotas de HCl concentrado. La formación de burbujas por desprendimiento de CO_2 evidencia la presencia de materia orgánica.

Cabe destacar que en ninguno de los sólidos extraídos se detectó la presencia de materia orgánica y que únicamente la Hect contenía carbonatos. Para su eliminación se hizo un lavado que consiste en suspender 35 g de la Hect en 1 L de una disolución buffer ($\text{pH} = 5$) de CH_3COONa (0.3 M) y CH_3COOH (0.15 M) durante 15 h a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo la mezcla se centrifuga a 6°C con una velocidad de 15000 rpm durante 20 min. El líquido sobrenadante se decanta y el sólido obtenido se somete a dos lavados con H_2O destilada, agitándolo el sólido durante 8 h para después centrifugarlo a temperatura ambiente, con una velocidad de 15000 rpm durante 30 min. El sólido obtenido se seca a 60°C para evitar su

descomposición. Finalmente se pulveriza en un mortero para que tenga la granulometría adecuada para las manipulaciones posteriores.

Las cantidades de suelo de partida y de arcilla obtenidas al final del proceso de purificación se reflejan en la *tabla 7. 10*.

Tabla 7. 10. Cantidad de material obtenido tras la purificación de las arcillas naturales.

Muestra	Cantidad de suelo (g)	Cantidad de arcilla obtenida (g)
MMt1	150	31
MMt2	150	8
Beid	150	12
Hect	250	40

En la *tabla 7. 11* se resume la localización dentro de la memoria de la información referente a la caracterización de estos sólidos.

Tabla 7. 11. Caracterización de las arcillas naturales.

Arcilla	Técnica	Ubicación	Arcilla	Técnica	Ubicación
MMt1	XRF	Tabla 3. 5	Beid	XRF	Tabla 3. 5
	IR-ATR	Figura 3. 1		IR-ATR	Figura 3. 3
	XRD	Figura 3. 5		XRD	Figura 3. 5 Tabla 3. 9
	²⁹ Si MAS-NMR	Figura 3. 6		²⁹ Si MAS-NMR	Figura 3. 8
	²⁷ Al MAS-NMR			²⁷ Al MAS-NMR	
	¹ H MAS-NMR			¹ H MAS-NMR	
DTA-TGA	Tabla 3. 22	DTA-TGA	Tabla 3. 22		
MMt2	XRF	Tabla 3. 5	Hect	XRF	Tabla 3. 5
	IR-ATR	Figura 3. 2		IR-ATR	Figura 3. 4
	XRD	Figura 3. 5 Tabla 3. 9		XRD	Figura 3. 5 Tabla 3. 9
	²⁹ Si MAS-NMR	Figura 3. 7		²⁹ Si MAS-NMR	Figura 3. 9
	²⁷ Al MAS-NMR			²⁷ Al MAS-NMR	
	¹ H MAS-NMR			¹ H MAS-NMR	
DTA-TGA	Tabla 3. 22	DTA-TGA	Tabla 3. 22		

En este punto conviene resaltar que las arcillas comerciales K10 y K30 no se purificaron, sino que se utilizaron tal cual se recibieron de la casa

comercial. La ubicación de la información de caracterización de las mismas se recoge en la *tabla 7. 12*.

Tabla 7. 12. Caracterización de las arcillas comerciales.

Material	Técnica	Ubicación
K10 y K30	μ -XRF	Tabla 2. 2
	XRD	Figura 2. 7 Tabla 2. 4
	^{29}Si MAS-NMR	Figura 2. 10
	^{27}Al MAS-NMR	Figura 2. 11
	^1H MAS-NMR	Tabla 2. 5
	SEM-EDX	Figura 2. 12

7. 6. 2. *Tratamiento de las arcillas naturales MMt1 y Hect utilizando AlCl_3 y NH_4Cl .*

Este tratamiento se realiza con el fin de conseguir que en la arcilla haya un solo tipo de catión interlamina. La concentración de las disoluciones de AlCl_3 y NH_4Cl utilizada en este proceso de homoionización es al menos diez veces la CEC del mineral en cuestión, para garantizar que el intercambio catiónico es completo. La CEC se determina a partir de la fórmula estructural del mineral calculando el número de equivalentes correspondiente a los cationes presentes en el espacio interlamina, para ello se utilizó la fórmula estructural de las arcillas que ofrece la CMS (ver *Capítulo 3, Tabla 3. 4*). Los datos de CEC, peso fórmula de la arcilla, concentración de AlCl_3 y concentración de NH_4Cl utilizada para realizar el intercambio catiónico de 10 g de muestra se recogen en la *tabla 7. 13*.

Tabla 7. 13. CEC de las arcillas y concentración de las disoluciones utilizadas en el proceso de homoionización.

Arcilla	CEC (meq/100g)	Peso fórmula (g/mol)	Concentración molar de AlCl_3	Concentración molar de NH_4Cl
MMt1	156	746.1	0.07	0.22
Hect	245	648.4	0.11	0.34

El procedimiento de homoionización consiste en suspender 10 g de la arcilla en 180 mL de la disolución de AlCl_3 o NH_4Cl correspondiente y agitar la suspensión resultante durante 8 h. Transcurrido este tiempo la suspensión se

centrifuga a 10 °C con una velocidad de 16000 rpm durante 20 min y se descarta el líquido sobrenadante, este proceso cuatro veces. A continuación se hacen cuatro lavados con H₂O destilada, que consisten en agitar la muestra durante 6 h, centrifugar a 10 °C con una velocidad de 16000 rpm durante 20 min y tirar el sobrenadante. Finalmente el material se seca a temperatura ambiente y se pulveriza en un mortero para las manipulaciones subsecuentes.

En la *tabla 7. 14* se resume la caracterización de los materiales obtenidos tras la homoionización.

Tabla 7. 14. Caracterización de las arcillas homoionizadas con AlCl₃ y NH₄Cl.

Material	Técnica	Ubicación	Material	Técnica	Ubicación
MMt1/Al	XRF	Tabla 3. 11	Hect/Al	XRF	Tabla 3. 12
	IR-ATR	Figura a. 5		IR-ATR	Figura a. 8
	XRD	Tabla 3. 13		XRD	Tabla 3. 13
	²⁹ Si MAS-NMR	Figura 3. 6		²⁹ Si MAS-NMR	Figura a. 14
	²⁷ Al MAS-NMR	Figura a. 11		²⁷ Al MAS-NMR	Figura 3. 12
	¹ H MAS-NMR	Figura 3. 10		¹ H MAS-NMR	Figura 3. 12
	DTA-TGA	Tabla 3. 23		DTA-TGA	Tabla 3. 23
MMt1/NH ₄	XRF	Tabla 3. 11	Hect/NH ₄	XRF	Tabla 3. 12
	IR-ATR	Figura a. 6		IR-ATR	Figura a.9.
	XRD	Tabla 3. 13		XRD	Tabla 3. 13
	²⁹ Si MAS-NMR	Figura a. 12		²⁹ Si MAS-NMR	Figura a. 15
	²⁷ Al MAS-NMR			²⁷ Al MAS-NMR	Figura 3. 13
	¹ H MAS-NMR	Figura 3. 10		¹ H MAS-NMR	Figura 3. 13
	DTA-TGA	Tabla 3. 23		DTA-TGA	Tabla 3. 23

7. 6. 3. Tratamiento de las arcillas naturales con H₂SO₄.

El objetivo de este procedimiento consiste en intercambiar los cationes interlaminares por protones, sin embargo, no puede considerarse meramente como un proceso de homoionización debido a que el ácido ataca la estructura del mineral. Por tal razón este tratamiento debe realizarse bajo condiciones controladas. Tanto la MMt1 como la Hect se someten a mismo procedimiento. Se prepara una suspensión de 9 g del mineral en 45 mL de una disolución de H₂SO₄ 1.5 M contenida en un matraz (la proporción utilizada es 0.736 g de H₂SO₄ por 1 g de esmectita). Al matraz se conecta una columna de destilación con camisa para controlar hacer reflujo en el sistema. La suspensión se calienta a 80 °C en un baño de H₂O durante 4 h. La suspensión resultante se deja enfriar

y se filtra. El sólido se lava con H₂O destilada caliente, hasta que el filtrado esté libre de iones sulfato. El producto se seca a temperatura ambiente.

La información sobre la caracterización de estos materiales se resume en la *tabla 7. 15*.

Tabla 7. 15. Caracterización de las arcillas tratadas con H₂SO₄.

Material	Técnica	Ubicación	Material	Técnica	Ubicación
MMt1/H	XRF	Tabla 3. 11	Hect/H	XRF	Tabla 3. 12
	IR-ATR	Figura a.7		IR-ATR	Figura a.10
	XRD	Tabla 3. 13		XRD	Tabla 3. 13
	²⁹ Si MAS-NMR	Figura a. 13		²⁹ Si MAS-NMR	Figura 3. 14
	²⁷ Al MAS-NMR				
	¹ H MAS-NMR	Figura 3. 11		¹ H MAS-NMR	Figura 3. 14
DTA-TGA	Tabla 3. 23	DTA-TGA	Tabla 3. 23		

7. 6. 4. *Modificación de las arcillas con compuestos de AlR₃.*

Este procedimiento se realiza para obtener los materiales que se probaran como soportes activadores en reacciones de polimerización de etileno y como catalizadores en las reacciones de polimerización mediante ROP de CHO. Las arcillas comerciales se modificaron con TMA y TEA mientras que las arcillas naturales se modificaron únicamente con TMA.

- **Determinación de la cantidad de AlR₃ para la modificación de los materiales.**

En un matraz de 250 mL de fondo redondo y con llave se prepara una suspensión de 1 g del material a estudiar en aproximadamente 50 mL del disolvente de interés [tolueno para el tratamiento con la disolución comercial de TMA (2 M, Aldrich) y hexano para el tratamiento con la disolución de TEA (Aldrich, 2 M en hexano)], a este matraz se conecta un embudo de adición de presión compensada que contiene la disolución de AlR₃ y al que se acopla un borboteador. La disolución de AlR₃ se añade gota a gota a la suspensión del sólido puesto que la reacción es exotérmica. La adición de AlR₃ se lleva a cabo hasta que la generación de gases se detiene (esto se evidencia porque ya no hay burbujeo en el borboteador) y se añade un exceso de 2 mL del compuesto AlR₃ en todos los casos. Tras repetir el proceso al menos tres veces se determina la

media de la cantidad de AlR_3 y con ella se determina la proporción de moles de aluminio con respecto al sólido correspondiente que será la cantidad a utilizar para la modificación de los materiales (Tabla 7. 16).

Tabla 7. 16. Cantidad de aluminio utilizada para obtener los soportes activadores.

Material de partida	Cantidad de Al (moles)/ 1 g de material
Arcillas comerciales (Tratadas con TMA y TEA)	6.6×10^{-3}
Arcillas naturales originales y homoionizadas (Tratadas con TMA)	17.3×10^{-3}

- **Modificación con TMA.**

En un matraz de 250 mL de fondo redondo con una llave, se prepara una suspensión de 5 g del material que se desea tratar en 150 mL de tolueno. Al matraz se conecta un embudo de adición de presión compensada que contiene la disolución comercial de TMA (2 M Aldrich) de acuerdo a la proporción que se recoge en la *tabla 7. 16*, para cerrar el sistema se acopla un borboteador que se utilizará para seguir la generación de gases durante la reacción. La disolución de TMA se añade gota a gota a la suspensión del material, cuando la evolución de gases de detiene el embudo de adición se retira y el matraz se conecta directamente al borboteador. La reacción se deja evolucionar a temperatura ambiente durante 3 h, tiempo tras el cual se detiene la agitación y se deja precipitar el producto para que la filtración sea más eficaz. Después de filtrar y con el fin de eliminar el TMA que no haya reaccionado con el material, el producto sólido se lava dos veces con 50 mL de tolueno y una vez con 50 mL de hexano, durante 30 min cada vez. Finalmente, para secar el producto contenido en el matraz de reacción y evitar que pase a la línea de vacío, se conecta entre medias el dispositivo de la *figura 7. 14* que contiene una placa porosa en su interior (tamaño de poro entre 10 y 16 μm). El proceso de secado se realiza durante 1 h y el producto final se almacena en la caja seca dentro de la nevera a $-20\text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 7. 14. Dispositivo para el secado de los materiales en línea de vacío.

Las *tabla 7. 17 a 7. 19* recogen la información de la caracterización de los materiales obtenidos tras el tratamiento de las arcillas modificadas con TMA.

Tabla 7. 17. Caracterización de las arcillas comerciales tratadas con TMA.

Material	Técnica	Ubicación	Material	Técnica	Ubicación
K10/TMA	μ -XRF	Tabla 2. 6	K30/TMA	μ -XRF	Tabla 2. 6
	XRD	Figura 2. 13		XRD	Figura 2. 13
	^{29}Si MAS-NMR	Figura 2. 14		^{29}Si MAS-NMR	Figura 2. 15
	^{27}Al MAS-NMR	Figura 2. 16		^{27}Al MAS-NMR	Figura 2. 16
	^1H MAS-NMR	Tabla 2. 8		^1H MAS-NMR	Tabla 2. 9

Tabla 7. 18. Caracterización de las arcillas naturales tratadas con TMA.

Arcilla	Técnica	Ubicación	Arcilla	Técnica	Ubicación
MMt1/TMA	XRF	Tabla 3. 15	Beid/TMA	XRF	Tabla 3. 15
	IR-ATR	Figura a. 1		IR-ATR	Figura a. 3
	XRD	Tabla 3. 20		XRD	Tabla 3. 20
	^{29}Si MAS-NMR	Figura 3. 15		^{29}Si MAS-NMR	Figura 3. 17
	^{27}Al MAS-NMR			^{27}Al MAS-NMR	
	^1H MAS-NMR			^1H MAS-NMR	
DTA-TGA	Tabla 3. 22	DTA-TGA	Tabla 3. 22		
MMt2/TMA	XRF	Tabla 3. 15	Hect/TMA	XRF	Tabla 3. 15
	IR-ATR	Figura a. 2		IR-ATR	Figura a. 4
	XRD	Tabla 3. 20		XRD	Tabla 3. 20
	^{29}Si MAS-NMR	Figura 3. 16		^{29}Si MAS-NMR	Figura 3. 18
	^{27}Al MAS-NMR			^{27}Al MAS-NMR	
	^1H MAS-NMR			^1H MAS-NMR	
DTA-TGA	Tabla 3. 22	DTA-TGA	Tabla 3. 22		

Tabla 7. 19. Caracterización de las arcillas homoionizadas y tratadas con TMA.

Material	Técnica	Ubicación	Material	Técnica	Ubicación
MMt1/Al/TMA	XRF	Tabla 3. 16	Hect/Al/TMA	XRF	Tabla 3. 17
	IR-ATR	Figura a. 5		IR-ATR	Figura a. 8
	XRD	Tabla 3. 21		XRD	Tabla 3. 21
	²⁹ Si MAS-NMR	Figura a. 16		²⁹ Si MAS-NMR	Figura a.18
	²⁷ Al MAS-NMR			²⁷ Al MAS-NMR	
	¹ H MAS-NMR			¹ H MAS-NMR	
DTA-TGA	Tabla 3. 23	DTA-TGA	Tabla 3. 23		
MMt1/NH ₄ /TMA	XRF	Tabla 3. 16	Hect/NH ₄ /TMA	XRF	Tabla 3. 17
	IR-ATR	Figura a. 6		IR-ATR	Figura a. 9
	XRD	Tabla 3. 21		XRD	Tabla 3. 21
	²⁹ Si MAS-NMR	Figura a. 17		²⁹ Si MAS-NMR	Figura a. 19
	²⁷ Al MAS-NMR			²⁷ Al MAS-NMR	
	¹ H MAS-NMR			¹ H MAS-NMR	
DTA-TGA	Tabla 3. 23	DTA-TGA	Tabla 3. 23		
MMt1/H/TMA	XRF	Tabla 3. 16	Hect/H/TMA	XRF	Tabla 3. 17
	IR-ATR	Figura a. 7		IR-ATR	Figura a. 10
	XRD	Tabla 3. 21		XRD	Tabla 3. 21
	²⁹ Si MAS-NMR	Figura 3. 19		²⁹ Si MAS-NMR	Figura 3. 20
	²⁷ Al MAS-NMR			²⁷ Al MAS-NMR	
	¹ H MAS-NMR			¹ H MAS-NMR	
DTA-TGA	Tabla 3. 23	DTA-TGA	Tabla 3. 23		

• **Modificación con TEA.**

Este procedimiento se utilizó para las dos arcillas comerciales K10 y K30. En un matraz de 250 mL de fondo redondo con una llave se prepara una suspensión de 5 g del material en 150 mL en hexano. Utilizando un embudo de adición de presión compensada con un borboteador acoplado, se añade gota a gota la disolución comercial TEA (2 M Aldrich) en una proporción de 6.6×10^{-3} moles de Al por 1 g de arcilla. Tras la adición de TEA, se retira el embudo y el matraz se conecta directamente al borboteador. La reacción se deja evolucionar a temperatura ambiente durante 3 h. Transcurrido este tiempo la suspensión se

deja decantar y después se filtra. El sólido obtenido se lava dos veces con 50 mL de hexano y una vez con 50 mL de tolueno (30 min cada lavado). El producto final se seca a vacío conectando el dispositivo de la *figura 7. 14* a la línea, finalmente, el sólido obtenido se almacena en la caja seca dentro de la nevera a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. La caracterización de estos materiales se resume en la *tabla 7. 20*.

Tabla 7. 20. Caracterización de las arcillas comerciales tratadas con TEA.

Material	Técnica	Ubicación	Material	Técnica	Ubicación
K10/TEA	μ -XRF	Tabla 2. 6	K30/TEA	μ -XRF	Tabla 2. 6
	XRD	Figura 2. 13		XRD	Figura 2. 13
	^{29}Si MAS-NMR	Figura 2. 14		^{29}Si MAS-NMR	Figura 2. 15
	^{27}Al MAS-NMR	Figura 2. 16		^{27}Al MAS-NMR	Figura 2. 16
	^1H MAS-NMR	Tabla 2. 8		^1H MAS-NMR	Tabla 2. 9

7. 7. Descripción de las pruebas de polimerización.

7. 7. 1. Polimerización de etileno.

Los ensayos de polimerización se llevan a cabo en un sistema (*Figura 7. 14*) acoplado a una línea de vacío. Las disoluciones utilizadas en estos experimentos se preparan en la caja seca para garantizar que todo el proceso se realice en atmósfera inerte. El tratamiento y purificación de los polímeros se hace al aire.

Para todas las pruebas de polimerización se prepara una disolución del precatalizador con una concentración 70 mM (7×10^{-4} moles de precatalizador en 10 mL de tolueno) la cual se utiliza inmediatamente o se almacena por un tiempo máximo de una semana.



Figura 7. 15. Sistema utilizado en esta Memoria para las pruebas de polimerización de etileno.

- **Polimerización en Fase Homogénea.**

Las pruebas de polimerización también se han realizado en fase homogénea para tener una referencia de control para el sistema heterogéneo. El procedimiento con el que se llevaron a cabo estas pruebas consiste en preparar en la caja seca un reactor con 50 mL de tolueno y 1 mL de TIBA como agente limpiador. El reactor se coloca en un baño de aceite, cuya temperatura se regula a 50 °C. El sistema se satura con etileno hasta alcanzar 1 atm de presión durante diez minutos. Como cocatalizador se ha empleado MAO en disolución (10% Al) en una proporción molar con el complejo organometálico de $Al/M = 800$ ($M =$ metal, zirconio o titanio). Se añade la cantidad requerida de la disolución de MAO y después se inyecta 1 mL de la disolución 70 mM del precatalizador (7×10^{-5} moles), momento en el que comienza el proceso de polimerización. Tras 10 min se detiene la reacción cortando la alimentación de monómero. Los restos de especie activa se destruyen utilizando una mezcla al 5% de HCl en etanol. El polímero obtenido se agita durante una noche y se recupera por filtración, realizando lavados con etanol y agua. El PE obtenido se seca a vacío a 80 °C durante una noche. Las pruebas de polimerización se realizan por duplicado y como valor de peso de etileno se toma el promedio de los pesos obtenidos en las mismas. La actividad catalítica del sistema (kg de PE/mol [M]. atm. h) se determina a partir del peso promedio de etileno y de la cantidad de complejo organometálico utilizado.

- **Polimerización en Fase Heterogénea.**

La metodología con la que se realizan todas las pruebas de polimerización de etileno utilizando los soportes activadores es la misma y consiste en preparar en la caja seca utilizando un schlenk una suspensión del soporte activador (2.5 g para las pruebas con arcillas comerciales y 1.5 g para las pruebas con las arcillas naturales) en 40 mL de tolueno, a la que se añade 1 mL de la disolución 70 mM del precatalizador (7×10^{-5} moles) utilizando una jeringa. La mezcla obtenida se hace reaccionar durante 1 h, tiempo tras el cual se deja decanta decantar y se retira la disolución sobrenadante. El sólido resultante se lava durante 30 min con 20 mL tolueno y después se filtra la disolución sobrenadante. El sólido obtenido se seca en la línea de vacío y en la caja seca se transfiere a un reactor de polimerización que contiene un agitador magnético, 1 mL de TIBA y 50 mL de tolueno. El reactor se saca de la caja seca y se coloca en el baño de aceite a 50 °C. Cuando se alcanza la temperatura deseada, se introduce el etileno a una presión constante de 1 atm durante toda

la prueba. Transcurrida una hora se detiene la reacción parando alimentación del monómero y destruyendo los restos de la especie activa con 150 mL de una mezcla al 5% de HCl en etanol. El polímero obtenido se agita durante 12 h, se filtra, se lava con H₂O y se seca a 80 °C durante 24 h. Las pruebas de polimerización se hacen por duplicado y el peso de etileno es el promedio de los valores obtenidos en las mismas. A partir de este valor y de la cantidad de complejo organometálico utilizado se determina la actividad catalítica del sistema (kg de PE/mol [M]. atm. h).

7. 7. 2. *Polimerización de CHO.*

La preparación de las disoluciones y los ensayos de polimerización han sido realizados bajo atmósfera inerte y en la línea de vacío, mientras que el tratamiento y purificación de los polímeros se han llevado a cabo al aire. Es necesario purificar el CHO antes de utilizarlo. Para ello se seca una noche con CaH₂ y se destila a vacío. Además, conviene almacenarlo durante periodos cortos de tiempo, a -5 °C y en ausencia de luz.

La metodología del proceso de polimerización de CHO consiste en preparar una disolución de 5 ml de CHO (4.5 g, 0.05 moles) y 25 mL del disolvente de reacción (CH₂Cl₂ o tolueno). A continuación, en la caja seca se pesan 0.5 g del catalizador en un schlenk y después, en la línea de vacío, se añaden 25 mL del disolvente de reacción. El schlenk con la suspensión del catalizador se termostatiza antes de añadir, gota a gota, la disolución del monómero. Transcurrido el tiempo de polimerización se detiene el proceso por adición a la mezcla de reacción de 50 mL de una disolución al 5 % de HCl en etanol y se transfiere a un vaso de 250 mL donde, se añaden 100 mL más de etanol acidificado para precipitar el polímero que se deja agitando toda una noche. Posteriormente, el polímero se filtra y se lava varias veces con H₂O. El polímero se seca en una estufa de vacío a 80 °C durante una noche, se pesa y se calcula el rendimiento de la reacción. Este proceso se realiza por duplicado.

Para caracterizar el polímero se deben separar de las partículas de catalizador que quedan entremezcladas con él. La cristalización del polímero consiste en disolver el PCHO añadiendo 40 mL de CH₂Cl₂ y filtra la suspensión obtenida. Posteriormente el PCHO se precipita añadiendo 150 mL de disolución al 5 % de HCl en etanol, se filtra, se lava varias veces con H₂O y finalmente se seca a 80 °C durante 24 h.

7. 8. Bibliografía.

- (1) Yariv, S. *Appl. Clay Sci.*, **2004**, 24, 225-236.
- (2) Brown, M. E. *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*; Chapman and Hall, 1988.
- (3) Haines, P. J.; Reading, M.; Wilburn, F. W.; Michael, E. B. Chapter 5. Differential Thermal Analysis and Differential Scanning Calorimetry. En *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*; Elsevier Science B.V.: 1998; Vol. 1, pp 279-361.
- (4) Meyers, K. S.; Speyer, R. F.; Michael, E. B. a. P. K. G. Chapter 6. Thermal analysis of clays. En *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*; Elsevier Science B.V.: 2003; Vol. 2, pp 261-306.
- (5) Fajnor, V.; Jesenák, K. J. *Therm. Anal. Calorim.*, **1996**, 46, 489-493.
- (6) Jenkins, R.; Snyder, R. L. *Introduction to X-Ray Powder Diffraction*; Wiley-Interscience, 1996.
- (7) Hood, W. C. *Am. Mineral.*, **1968**, 53, 1054-1056.
- (8) Martín, J. M. A. *Introducción a la Ciencia de Materiales: Técnicas de Preparación y Caracterización*; Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1993.
- (9) Cheng, H.; Hu, E.; Hu, Y. J. *Contam. Hydrol.*, **2012**, 129-130, 80-90.
- (10) Laguna, O. H. C.; Martín Molina, C. M.; Moreno, S.; Molina G., R. *Boletín de Ciencias de la Tierra*, **2008**, 23, 54-68.
- (11) Schoonheydt, R. A.; Jacobs, K. Y. Chapter 7. Clays: from two to three dimesions. En *Stud. Surf. Sci. Catal.* van Bekkum, H., Flanigen, E. M., Jacobs, P. A., Jansen, J. C., Eds.; Elsevier Science: 2001; Vol. 137, pp 299-343.
- (12) Madejova, J. *Vibrational Spectroscopy*, **2003**, 31, 1-10.
- (13) Farmer, V. C. Infrared Spectroscopy En *Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals*. Fripiat, J. J., Van Olphen, H., Eds.; Oxford: Pergamon, 1979, pp 285-337.
- (14) Brundle, C. R.; Evans, C. A.; Wilson, S. *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*; Butterworth-Heinemann, 1992.
- (15) John, W. M. Infrared (IR) and ultraviolet (UV) probes for surface analysis. En *Pergamon Materials Series*; Pergamon: 2003; Vol. 9, pp 41-65.
- (16) Vasilis G, G. Fourier transform infrared spectroscopy of polymers. En *Applied Polymer Science: 21st Century*; Pergamon: 2000, pp 709-757.

- (17) Coates, J.; Workman, J.; Springsteen, A. W. Chapter 3. A Review of Sampling Methods for Infrared Spectroscopy. En *Appl. Spectrosc.*; Academic Press: 1998, pp 49-91.
- (18) Thomas, J. M. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007**, *104*, 5-9.
- (19) Alba, M. D.; Castro, M. A.; Naranjo, M.; Perdigón, A. C. *Phys. Chem. Miner.*, **2004**, *31*, 195-202.
- (20) Sanz, J.; Serratos, J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 4790-4793.
- (21) Alba, M. D.; Becerro, A. I.; Castro, M. A.; Perdigón, A. C.; Trillo, J. M. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 3996-4001.
- (22) Alba, M. D.; Becerro, A. I.; Castro, M. A.; Perdigón, A. C. *Chem. Commun.*, **2000**, 37-38.
- (23) Melgarejo, J. C.; Proenza, J. A.; Galí, S.; Llovet, X. *Bol. Soc. Geol. Mex*, **2010**, *62*, 1-23.
- (24) Sandler, S. R. *Polymer synthesis and characterization: a laboratory manual*; Academic Press, 1998.
- (25) United States Department of Agriculture (USDA). Natural Resources Conservation Service. Soil Education. Soil facts: What is Soil? <http://www.soils.usda.gov/education/facts/soil.html>. (Revisado el 24.12.2012).
- (26) Moore, D.; Reynolds, R. C. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*; 2nd ed.; Oxford University Press, 1997.
- (27) Gupta, A.; Yan, D. S. Chapter 15. Gravity Separation. En *Mineral Processing Design and Operation*; Elsevier Science: Amsterdam, 2006, pp 494-554.
- (28) Lee, S. O.; Tran, T.; Park, Y. Y.; Kim, S. J.; Kim, M. J. *Int. J. Miner. Process.*, **2006**, *80*, 144-152.
- (29) Mehra, O. P.; Jackson, M. L. *Clays and Clay Mineral*, **1958**, *7*, 317-327.
- (30) Arroyo, L. J.; Li, H.; Teppen, B. J.; Boyd, S. A. *Clays Clay Miner.*, **2005**, *53*, 512-520.
- (31) Mikutta, R.; Kleber, M.; Kaiser, K.; Jahn, R. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **2005**, *69*, 120-135.
- (32) Hyeong, K.; Capuan, R. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2000**, *64*, 3829-3837.
- (33) Cano, J.; Gómez-Sal, P.; Heinz, G.; Martínez, G.; Royo, P. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *345*, 15-26.
- (34) Churakov, A. V.; Lemenovskii, D. A.; Kuzmina, L. G. *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *489*, C81-C83.
- (35) Ciruelos, S. *Tesis Doctoral, Universidad de Alcalá*, **1997**.
- (36) Royo, B.; Royo, P.; Cadenas, L. M. *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *551*, 293-297.

- (37) Kawi, S.; Yao, Y. Z. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, 28, 25-34.
- (38) Haffad, D.; Chambellan, A.; Lavalley, J. C. *Catal. Lett.*, **1998**, 54, 227-233.
- (39) Butruille, J. R.; Pinnavaia, T. J. *Catal. Today*, **1992**, 14, 141-154.
- (40) Farfantorres, E. M.; Sham, E.; Grange, P. *Catal. Today*, **1992**, 15, 515-526.
- (41) Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calve, S.; Alonso, B.; Durand, J. O.; Bujoli, B.; Gan, Z. H.; Hoatson, G. *Magn. Reson. Chem.*, **2002**, 40, 70-76.

Anexos

ANEXOS

Contenido

- Anexo 1. Cálculo de la Fórmula Estructural de las Esmectitas a Partir de su Análisis Químico.*
- Anexo 2. Determinación de la Relación de Cationes de la Capa Tetraédrica Frente a la Capa Octaédrica para la K10.*
- Anexo 3. Determinación del Contenido de Aluminio de los Materiales tras el Tratamiento con Compuestos de AlR_3 .*
- Anexo 4. Selección de Espectros.*

Anexo 1. Cálculo de la Fórmula Estructural de las Esmectitas a partir de su Análisis Químico.

La fórmula estructural de las esmectitas se puede calcular utilizando los datos del análisis químico obtenido mediante *XRF*. Esta fórmula es la unidad estructural del mineral y sirve para describir aspectos relacionados con su estructura como la ocupación de las capas tetraédrica y octaédrica, el carácter dioctaédrico o trioctaédrico del mineral y la presencia de cationes en el espacio interlamilar. Todo ello permite obtener información acerca del grado de sustitución isomórfica en las láminas de la esmectita y por tanto de la ubicación de la carga laminar.

Como ejemplo para el cálculo de la fórmula estructural se utilizarán los datos del análisis químico de la MMt1 (*Tabla a. 1*), comentados previamente en el *Capítulo 3* de esta Memoria. Recordemos que este mineral es por definición una esmectita dioctaédrica en el que las sustituciones isomórficas se dan en la capa octaédrica. Para las esmectitas dioctaédricas la fórmula general descrita detalladamente en el *Capítulo 1* de la Memoria (apartado *1. 6. 1*) es $[M^{x+y}(R^{3+}_{4-y}R^{2+}_y)(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4]$. De acuerdo a ella, primero se describe la parte catiónica de la unidad estructural en el siguiente orden: los cationes presentes en el espacio interlamilar (M^+), los cuatro cationes presentes en la capa octaédrica ($R^{3+}_{4-y}R^{2+}_y$) y los ocho cationes de la capa tetraédrica ($Si_{8-x}Al_x$) que en total, si no hay sustituciones isomórficas darían cuarenta y cuatro cargas positivas. Seguidamente se coloca la parte aniónica, que corresponde a

veinte átomos de oxígeno, de los cuales dieciséis pertenecen a la capa tetraédrica y cuatro a la capa octaédrica y finalmente cuatro grupos OH que pertenecen a capa octaédrica, que en total dan cuarenta y cuatro cargas negativas.

Tabla a. 1. Cálculo de la fórmula estructural de la MMt1.

	1	2	3	4	5	6	7
MMt1	%	P _m (g/mol)	n del óxido (moles)	n del catión (moles)	Peso equivalente (eq-g)	Peso equivalente (eq-g)/FN	Proporción del catión en la fórmula
SiO ₂	67.6	60.0	1.1	1.1	4.5	32.0	8.00
Al ₂ O ₃	19.2	102.0	0.2	0.4	1.1	8.0	2.67
Fe ₂ O ₃	2.0	160.0	0.0	0.0	0.1	0.5	0.17
MgO	6.1	40.0	0.2	0.2	0.3	2.2	1.08
Na ₂ O	0.3	62.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.07
CaO	3.6	56.0	0.1	0.1	0.1	0.9	0.45
K ₂ O	0.3	94.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.05
TiO ₂	0.7	80.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.07
MnO	0.1	71.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.01
Σ					6.199		
Factor normalización (FN)= Σ/44					0.141		

En la *tabla a. 1* la **columna 1** representa el porcentaje en peso (% p/p) de los óxidos de los elementos presentes en la muestra obtenidos a partir del análisis químico. La **columna 2** recoge los pesos moleculares (P_m, g/mol) de dichos óxidos. En la **columna 3** se da el número de moles del óxido que se obtienen al dividir los datos de la columna 1 por los datos de la columna 2. En la **columna 4** se da el número de moles de los cationes correspondientes a cada óxido que se halla de acuerdo a la fórmula del óxido y su número de moles. Por ejemplo, en el caso del SiO₂ el número de moles se multiplica por 1, pero en el caso del Al₂O₃ el número de moles se multiplica por 2, etc.

En la **columna 5** se hallan los **equivalentes por gramo o peso equivalente** (eq-g) multiplicando el número de moles del catión (columna 4) por la carga correspondiente. En este punto se calcula un **factor de normalización (FN)** que sirve para regularizar las cargas positivas (determinadas experimentalmente en el análisis) respecto a las cargas negativas asociadas a los átomos de oxígeno presentes en la estructura del mineral en estudio que como mencionamos anteriormente son en total

cuarenta y cuatro cargas negativas. El FN se obtiene al sumar los resultados de la columna 4 y dividir el valor obtenido entre la carga total de los átomos de oxígeno (44). La **columna 6** es el resultado de dividir la columna 5 por el FN. Por último, la **columna 7** la proporción total de cada catión en la fórmula de la esmectita que se obtiene al dividir la columna 6 por la valencia del mismo. A partir de los valores de la columna 7 se construye la estructura de la MMT de acuerdo con el siguiente.

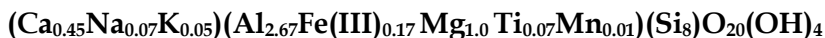
1. Primero se ocupan las **posiciones tetraédricas** en una unidad estructural básica. Para cuarenta y cuatro cargas negativas hay ocho posiciones tetraédricas (cuatro en cada capa tetraédrica). Si no hay sustituciones isomórficas estas posiciones están ocupadas por ocho átomos de silicio. Considerando los valores de la columna 7, se asigna todo el contenido de silicio a esta posición. Si hubiera más de ocho átomos, esto indicaría que el compuesto no es puramente una esmectita o que hay un error en los cálculos. En el caso de que haya menos de ocho cationes Si^{4+} el resto de posiciones hasta llegar a ocho se completa con otros cationes en el siguiente orden: Al^{3+} , Fe^{3+} y Ti^{4+} hasta llegar a ocho átomos. En el ejemplo de este estudio se obtiene que hay ocho átomos de silicio (**Si₈**).

2. Posteriormente, se ocupan las **posiciones octaédricas** que en total han de ser cuatro átomos, por convenio los cationes ocupan estas posiciones en el siguiente orden: Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ti^{4+} y Mn^{2+} . En el ejemplo que estamos tratando la capa octaédrica estaría compuesta por (**Al_{2.67}Fe(III)_{0.17}Mg_{1.0}Ti_{0.07}Mn_{0.01}**).

3. Después se asignan los cationes presentes en el **espacio interlaminar** que por convenio son Ca^{2+} , K^{+} , Na^{+} y en algunas ocasiones magnesio Mg^{2+} . Para el ejemplo que estamos comentando la ocupación de cationes en el espacio interlaminar sería (**Ca_{0.46}Na_{0.07}K_{0.05}**).

4. Finalmente se comprueba que la estructura sea **eléctricamente neutra**, es decir, la carga en el espacio interlaminar debe compensar la sumatoria de cargas en las capas tetraédrica y octaédrica. Pueden existir pequeñas diferencias debidas al redondeo de los valores. Recordemos, que en la estructura ideal de los filosilicatos, si no ocurrieran sustituciones isomórficas, en la posición tetraédrica de la unidad estructural tendríamos ocho átomos de silicio, que multiplicados por su valencia (+ 4) darían treinta y

dos cargas positivas, que serían compensadas por las treinta y dos cargas negativas de los dieciséis átomos de oxígeno ubicados en la capa tetraédrica. En el ejemplo que estamos tratando el valor experimental de la carga de cationes en la posición tetraédrica sería $[(8 \text{ Si}^{4+} \times 4) = \underline{32.00}]$. Este dato es igual al valor teórico, lo cual indica que toda la carga de la lámina proviene de la capa octaédrica. En la posición octaédrica de la fórmula estructural si no hubieran sustituciones isomórficas, tendríamos cuatro átomos de aluminio para un mineral dioctaédrico que darían doce cargas positivas que serían compensadas por cuatro átomos de oxígeno y cuatro grupos OH. El valor experimental de la carga de cationes en la posición octaédrica sería $[(2.67 \text{ Al}^{3+} \times 3) + (0.17 \text{ Fe}^{3+} \times 3) + (1.08 \text{ Mg}^{2+} \times 2) + (0.07 \text{ Ti}^{4+} \times 4) + (0.01 \text{ Mn}^{2+} \times 2) = \underline{10.96}]$. Por lo tanto, el déficit de carga en la capa octaédrica sería $(12.00 - 10.96 = \underline{1.04})$. Si sumamos la carga generada por los cationes en el espacio interlaminar tenemos $[(0.46 \text{ Ca} \times 2) + (0.07 \text{ Na} \times 1) + (0.05 \text{ K} \times 1) = \underline{1.04}]$, este resultado implica que la carga interlaminar compensa la deficiencia de carga en las láminas. Por tanto, juntando toda la información anterior la fórmula estructural deducida para la MMT2 sería:



Anexo 2. Determinación de la relación de cationes de la capa tetraédrica frente a la capa octaédrica para la K10.

Como se mencionó en el apartado anterior, el análisis elemental y los cálculos de la fórmula estructural de un filosilicato pueden darnos información de si una esmectita tiene una composición pura. En el *Capítulo 2* de esta tesis doctoral se utilizó el cálculo de la relación de cationes de la capa tetraédrica con respecto a los cationes de la capa octaédrica (cct/cc), para comprobar la pureza de las arcillas comerciales K10 y K30.

Como ejemplo del cálculo realizado se utilizaran los datos del análisis elemental de la K10 obtenido por μXRF . En primer lugar se determinó la proporción de los elementos en la fórmula estructural del material suponiendo que éste era una MMT pura (*Tabla a. 2, columna 7*).

Tabla a. 2. Cálculo de la fórmula estructural de la K10.

	1	2	3	4	5	6	7
K10	%	P _m (g/mol)	n del óxido (moles)	n del catión (moles)	Peso equivalente (eq-g)	Peso equivalente (eq-g)/FN	Proporción del catión en la fórmula
SiO ₂	83.4	60	1.390	1.390	5.559	34.53	8.63
Al ₂ O ₃	13.8	102	0.136	0.271	0.814	5.06	1.69
MgO	1.4	40	0.035	0.035	0.07	0.43	0.22
Fe ₂ O ₃	0.4	160	0.003	0.005	0.016	0.10	0.03
TiO ₂	0.1	80	0.002	0.002	0.007	0.043	0.01
Na ₂ O	0.9	62	0.015	0.030	0.030	0.19	0.19
K ₂ O	0.7	94	0.008	0.016	0.016	0.10	0.10
CaO	0.2	56	0.286	0.286	0.571	3.55	1.77
Σ					7.083		
Factor normalización (FN)= Σ/44					0.1610		

En segundo lugar, con los datos de la columna 7 y considerando que por definición la capa tetraédrica de la MMT está constituida por cationes Si⁴⁺ y la capa octaédrica por cationes Al³⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Mg²⁺, Ti⁴⁺ y Mn²⁺, se calcula la relación cct/ccu utilizando la fórmula dada en el *esquema a. 1*. Los resultados de este cálculo aparecen en la *tabla a. 3*.

$$\text{cct/ccu} = \frac{\text{Si}^{4+}}{\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Ti}^{4+}} = 4.43$$

Esquema a. 1. Fórmula para el cálculo de la relación cct/ccu.

Tabla a. 3. Relación experimental de cationes en las capas tetraédrica y octaédrica para la K10.

Cación Material	Cationes en la capa tetraédrica (cct)	Cationes en la capa octaédrica (ccu)				cct/ccu
	Si ⁴⁺	Al ³⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺	Ti ⁴⁺	
K10	8.63	1.69	0.22	0.03	0.01	4.43

Anexo 3. Determinación del contenido de aluminio de los materiales tras el tratamiento con compuestos de AlR_3 .

Hemos visto que la modificación química realizada sobre los materiales utilizados en desarrollo de este trabajo de investigación para la obtención de soportes activadores, consistió en el tratamiento de los mismos con compuestos de AlR_3 . Consideramos interesante saber la cantidad de compuesto de AlR_3 incorporado a la estructura de los materiales estudiados. Esto se hará para poder establecer si existe correlación entre la actividad catalítica y el porcentaje de Al_2O_3 determinado para las muestras mediante *XRF*. Para ello, realizamos el cálculo de la cantidad de aluminio incorporado $[(Al_2O_3)_{inc}]$ haciendo una diferencia entre la cantidad de aluminio presente en los soportes activadores $[(Al_2O_3)_{SA}]$ respecto a la cantidad de aluminio que habría de forma natural en los materiales de partida $[(Al_2O_3)_{MP}]$. A continuación presentamos como modelo el cálculo realizado para las arcilla comercialK10.

En este punto conviene recordar que los valores de composición obtenidos mediante *XRF* no son absolutos ya que la técnica es semicuantitativa. Esto implica que los datos de la composición porcentual del material original no se pueden comparar directamente con los datos de composición porcentual del material modificado con AlR_3 . Para normalizar la cantidad de Al_2O_3 para cada material, hacemos el cociente de la composición porcentual de Al_2O_3 con respecto a la sumatoria de la composición porcentual del resto de óxidos presentes cada muestra (R). Por tanto, la expresión matemática utilizada para determinar la cantidad de aluminio incorporado $[(Al_2O_3)_{inc}]$ se representa en el *esquema a. 2*:

$$\frac{(Al_2O_3)_{SA}}{R_{SA}} = \frac{(Al_2O_3)_{MP}}{R_{MP}} + \frac{(Al_2O_3)_{inc}}{R_{SA}} \implies (Al_2O_3)_{inc} = R_{SA} \left[\frac{(Al_2O_3)_{SA}}{R_{SA}} - \frac{(Al_2O_3)_{MP}}{R_{MP}} \right]$$

[R = SiO₂ + Fe₂O₃ + MgO + TiO₂ + Na₂O + K₂O + CaO]

Esquema a. 2. Fórmula utilizada para la determinación del porcentaje de Al_2O_3 incorporado a las arcillas.

Finalmente los datos obtenidos mediante el cálculo anterior se expresan en cantidad de $[(Al_2O_3)_{inc}]$ por 100 g de muestra, utilizando la expresión del *esquema a. 3*.

$$\frac{g(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{inc}}}{100 \text{ g material}} = \frac{(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{inc}}}{100 - (\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{inc}}} 100$$

Esquema a. 3. Fórmula para el cálculo de la cantidad de Al_2O_3 incorporado a 100 g de arcilla.

Los resultados de éste cálculo se recogen en la *tabla a. 4*.

Tabla a. 4. Cantidad de aluminio incorporado a la arcilla comercial K10.

K10	R	$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{SA/R}}$	$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{MP/R}}$	$(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{inc}}$	$g(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{inc}} / 100\text{g K10}$
inicial	86.16	0.1606	0.1606	--	--
TMA	73.25	0.3652	0.1606	14.99	17.63
TEA	73.01	0.3697	0.1606	15.27	18.02

Anexo 4. Selección de Espectros.

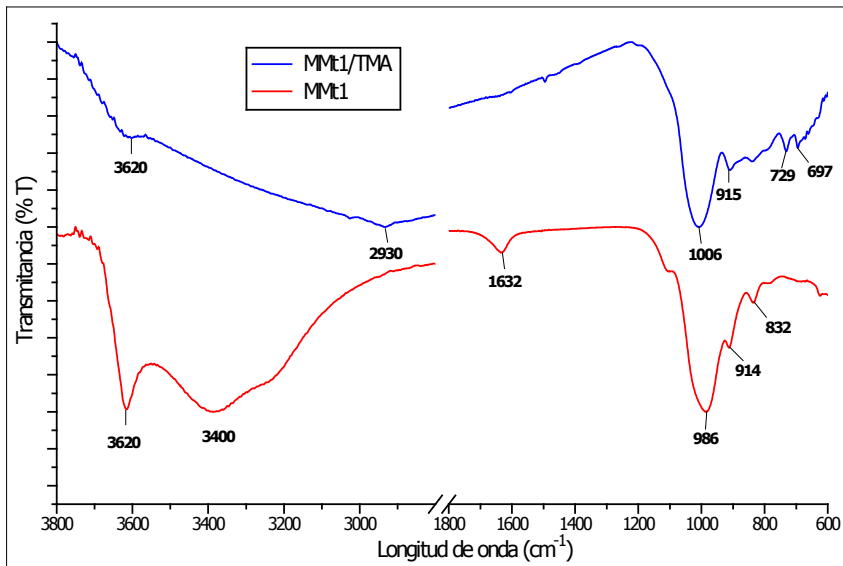


Figura a. 1. Comparativa de los espectros de IR de la MMt1 y la MMt1/TMA.

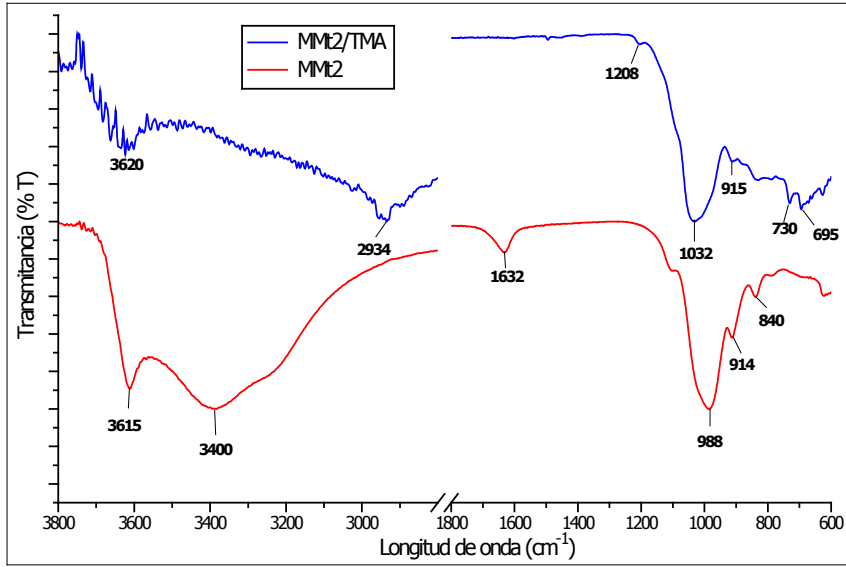


Figura a. 2. Comparativa de los espectros de IR de la MMt2 y la MMt2/TMA

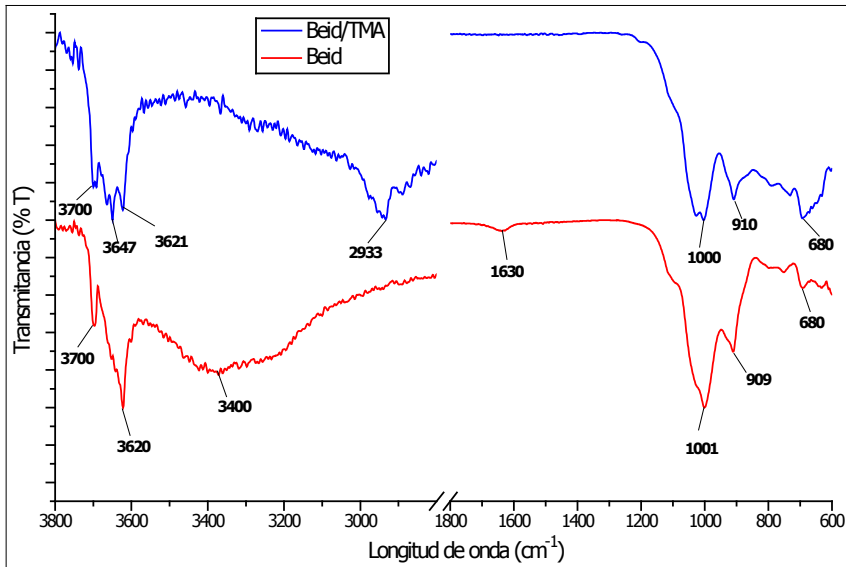


Figura a. 3. Comparativa de los espectros de IR de la Beid y la Beid/TMA.

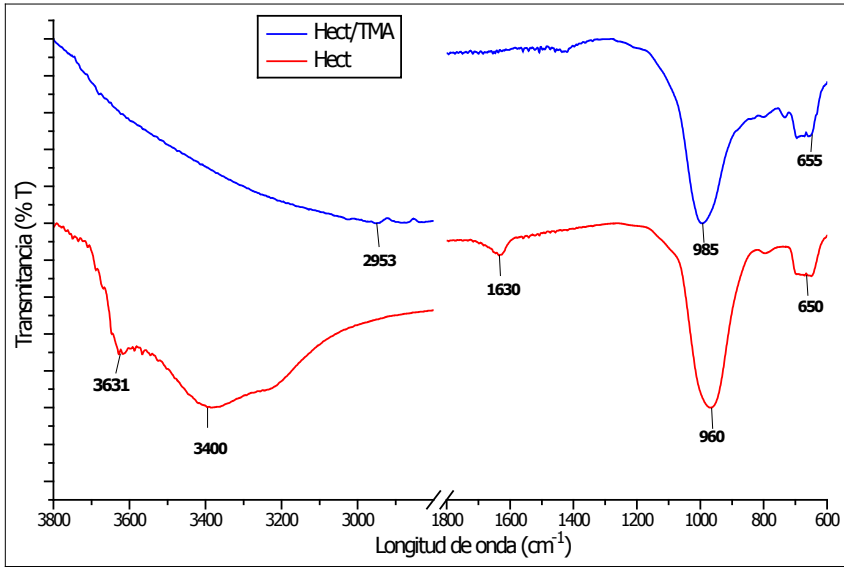


Figura a. 4. Comparativa de los espectros de IR de la Hect y la Hect/TMA.

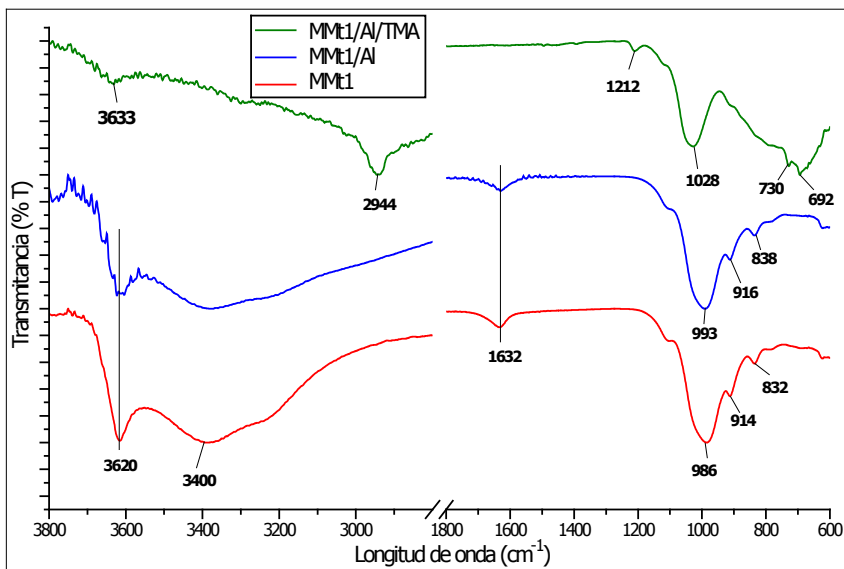


Figura a. 5. Comparativa de los espectros de IR de la MMt1, la MMt1/Al y la MMt1/Al/TMA.

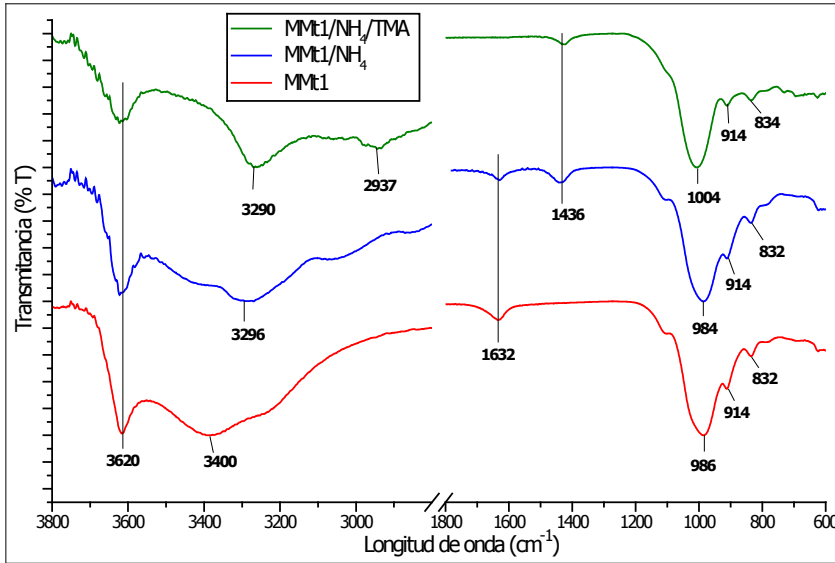


Figura a. 6. Comparativa de los espectros de IR de la MMT1, la MMT1/NH₄ y la MMT1/NH₄/TMA.

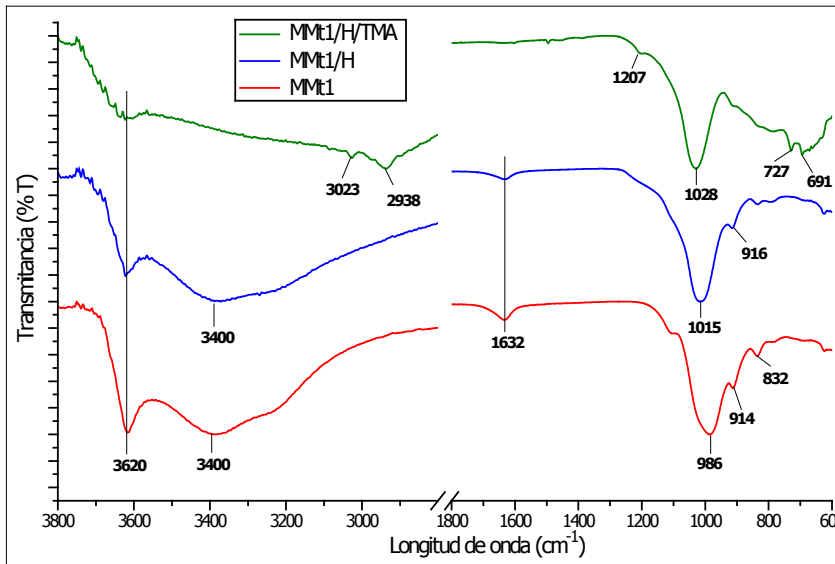


Figura a. 7. Comparativa de los espectros de IR de la MMT1, la MMT1/H y la MMT1/H/TMA.

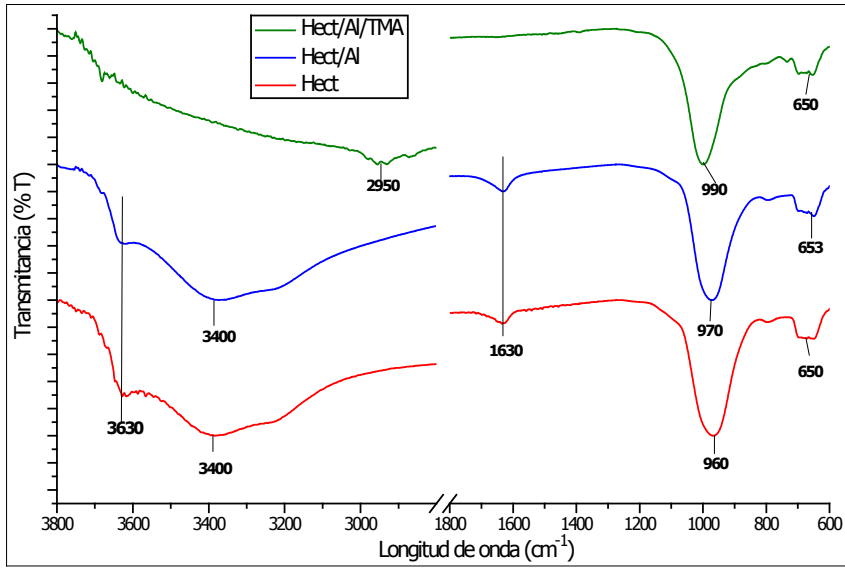


Figura a. 8. Comparativa de los espectros de IR de la Hect, la Hect/Al y la Hect/Al/TMA.

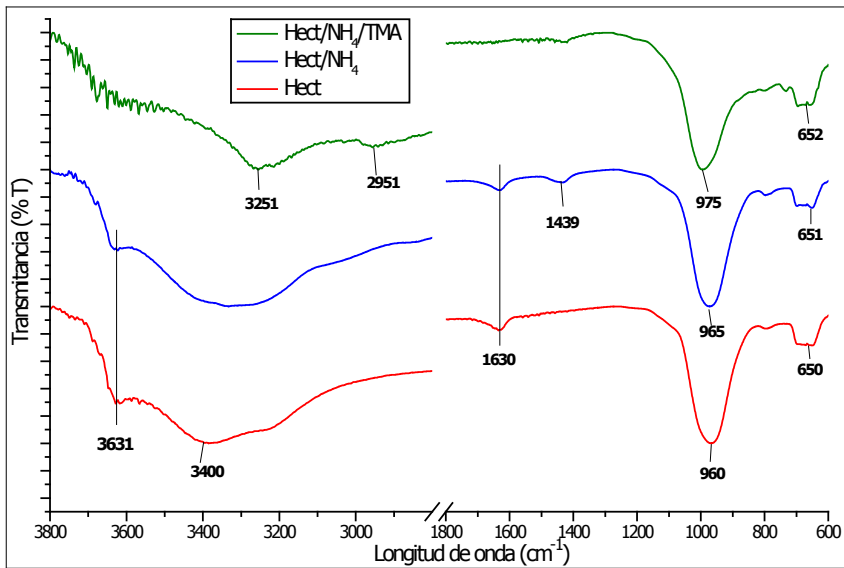


Figura a. 9. Comparativa de los espectros de IR de la Hect, la Hect/ NH_4 y la Hect/ NH_4 /TMA.

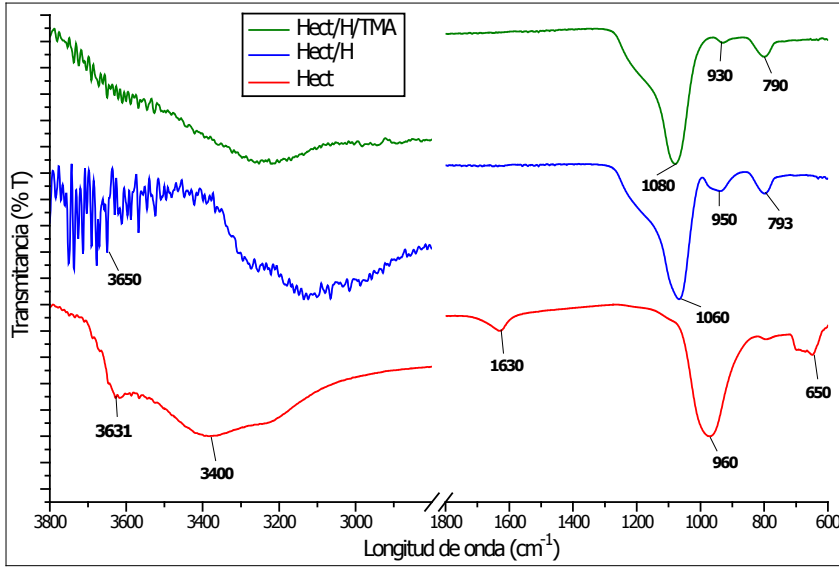


Figura a. 10. Comparativa de los espectros de IR de la Hect, la Hect/H y la Hect/H/TMA.

MMt1/Al

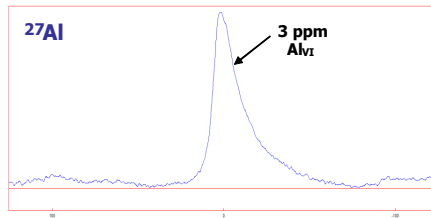


Figura a. 11. Espectro de ²⁷Al MAS-NMR de la MMt1/Al.

MMt1/NH₄



Figura a. 12. Espectros de ²⁹Si y ²⁷Al MAS-NMR de la MMt1/NH₄.

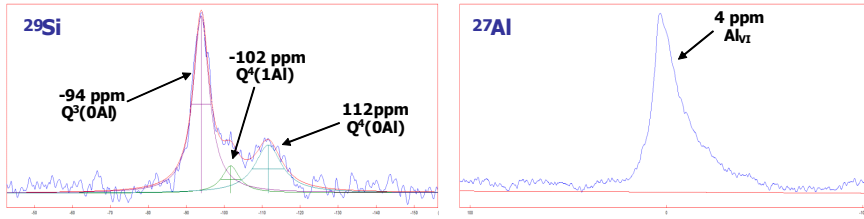
MMt1/H

Figura a. 13. Espectros de ^{29}Si y ^{27}Al MAS-NMR de la MMt1/H.

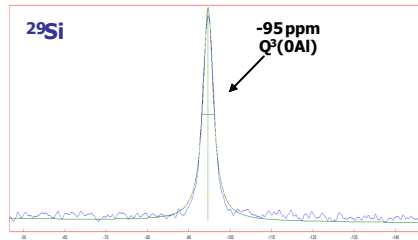
Hect/Al

Figura a. 14. Espectro de ^{29}Si MAS-NMR de la Hect/Al.

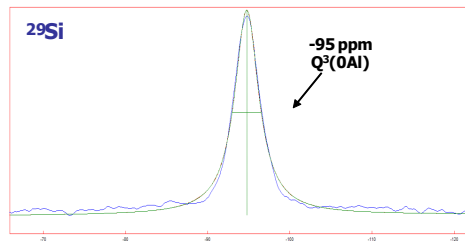
Hect/NH₄

Figura a. 15. Espectro de ^{29}Si MAS-NMR de la Hect/ NH_4 .

MMt1/Al/TMA

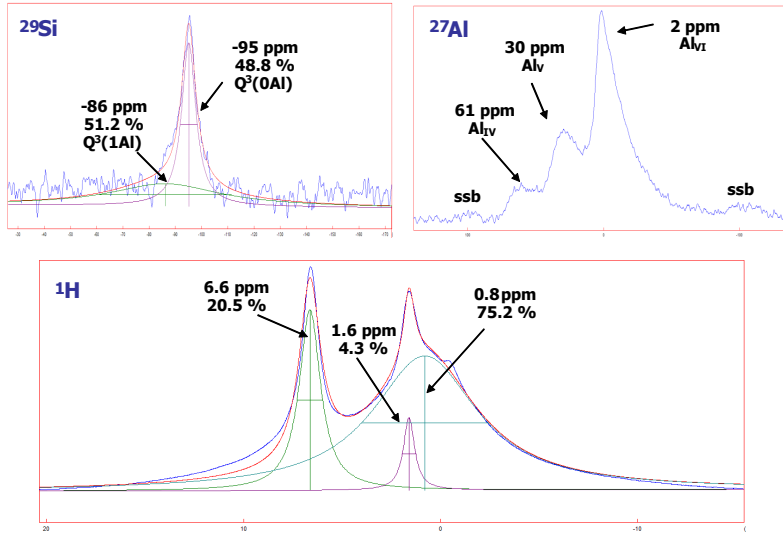


Figura a. 16. Espectros de ^{29}Si , ^{27}Al y ^1H MAS-NMR de la MMt1/Al/TMA.

MMt1/ NH_4 /TMA

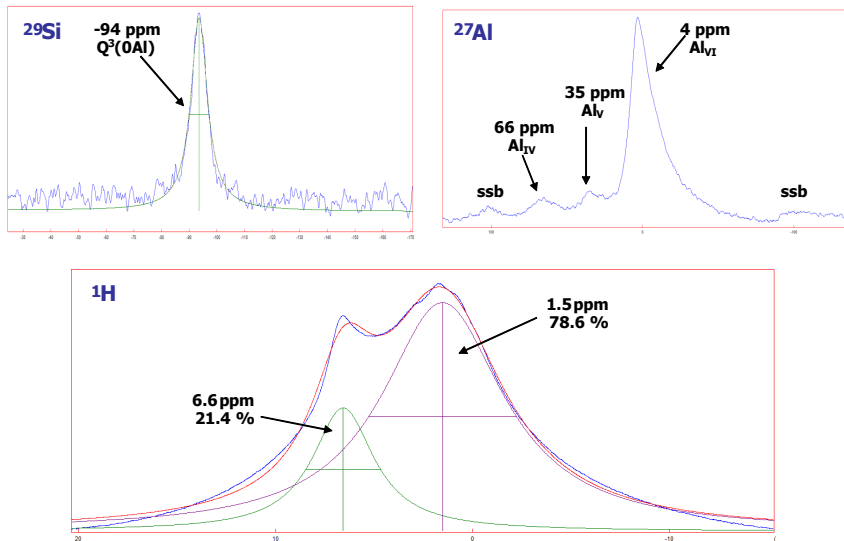


Figura a. 17. Espectros de ^{29}Si , ^{27}Al y ^1H MAS-NMR de la MMt1/ NH_4 /TMA.

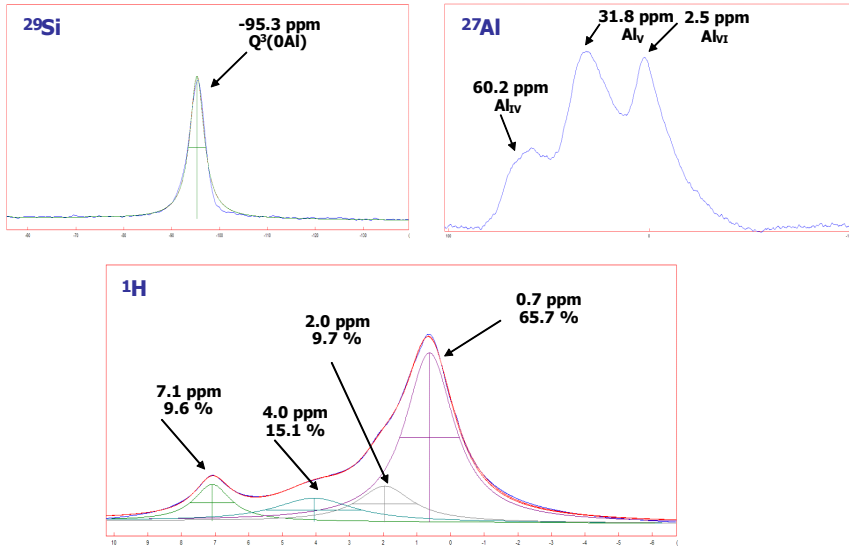
Hect/Al/TMA

Figura a. 18. Espectros de ^{29}Si , ^{27}Al y ^1H MAS-NMR de la Hect/Al/TMA.

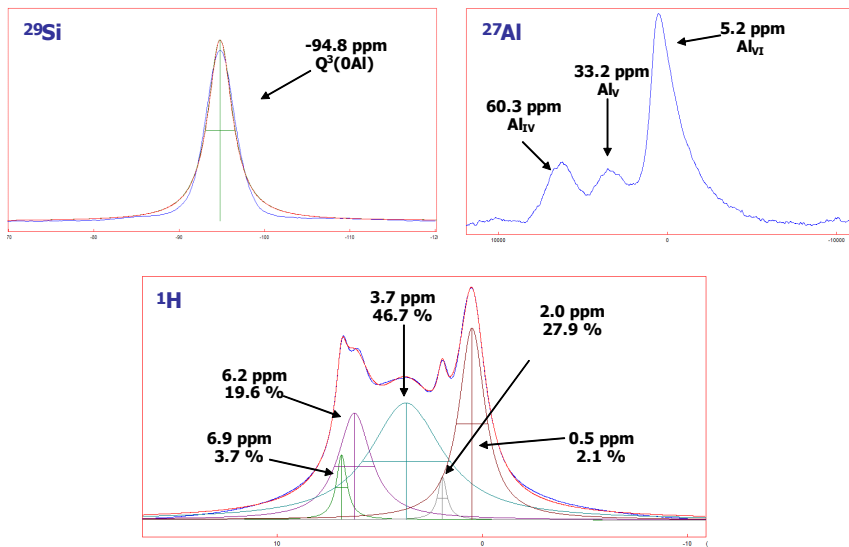
Hect/ NH_4 /TMA

Figura a.19. Espectros de ^{29}Si , ^{27}Al y ^1H MAS-NMR de la Hect/ NH_4 /TMA.