



ARCILLAS COMO CATALIZADORES EN DIVERSAS REACCIONES QUÍMICAS

Pedro Rangel Rivera^a, Gustavo Rangel Porras^a, María Belén Bachiller Baeza^b

^aDepartamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, México, p.rangel.rivera@ugto.mx, gporras@ugto.mx

^bInstituto de Catálisis y Petroleoquímica, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), España, b.bachiller@icp.csic.es

RESUMEN

Diversos tipos de arcillas y arcillas modificadas con compuestos químicos son ampliamente utilizadas como catalizadores sólidos en variados tipos de reacciones, sobre todo en síntesis orgánica. La función de estos materiales es de brindar el tipo específico y cantidad necesaria de sitios activos, en donde se llevarán a cabo las reacciones entre los diferentes reactivos, sobre todo sitios activos que contengan características ácidas o básicas, que son generalmente las requeridas para desarrollar la catálisis de dichas reacciones. Aunado a ello, se le suman las características propias de las arcillas, tales como sus altas áreas específicas que les permiten ser utilizadas como soportes de materiales activos catalíticamente; su relativo bajo coste económico, tanto en su obtención del medio como su purificación y/o modificación en ciertos casos; y su sencillo uso, manipulación y separación del medio de reacción. Estas arcillas se utilizan para catalizar una secuencia de reacciones ácido-base en un solo recipiente. Las arcillas simples como modificadas se han caracterizado con técnicas tales como espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X de polvos, adsorción de N₂ a 77 K o espectroscopía Raman. Este trabajo presenta de manera esquemática la relación de las características de las arcillas con la catálisis de algunas reacciones químicas.

1. INTRODUCCIÓN

Las arcillas son materiales disponibles en la naturaleza, de fácil obtención y de un bajo costo de procesamiento. Tanto en su estado nativo o natural así como en numerosas variantes modificadas, las arcillas son catalizadores versátiles que actúan sobre diferentes tipos de reacciones químicas. Las arcillas tienen una capacidad de adaptarse a las necesidades de cada reacción catalizada, debido a la microestructura de la cual están constituidas. En general se puede considerar a las arcillas como nanopartículas con estructura en capas. Dichas capas poseen carga neta negativa que se neutraliza por cationes tales como Na⁺, K⁺, Mg⁺², Ca⁺², etcétera, que ocuparán el espacio interlaminar. La capacidad de modificación de las arcillas reside en el hecho de que estos cationes interlaminares pueden ser reemplazados fácilmente por otros cationes o moléculas. Las moléculas pueden ser enlazadas a la superficie por enlaces covalentes mediante procedimientos relativamente simples. Estas acciones ofrecen posibilidades para alterar las propiedades de las arcillas, tales como acidez, tamaño de poro, área superficial o polaridad. Dicha facilidad para manipular estas características han hecho de las arcillas catalizadores de bajo coste y de alta eficiencia en la catálisis de reacciones.

2. LAS ARCILLAS COMO CATALIZADORES

En el presente trabajo, se pone especial atención en arcillas tipo montmorillonita, las cuales además de las características anteriormente descritas, se añade que son clasificadas como arcillas tipo T-O-T o 2:1, ya que su estructura laminar consta de dos capas de tetraedros de óxido de



silicio, y una capa octaédrica de oxi-hidróxidos de aluminio, hierro o magnesio, de tal forma que el octaedro queda en medio de dos tetraedros, y entre tetraedro y tetraedro se encuentra el espacio interlaminar, tal como se muestra en la figura 1.

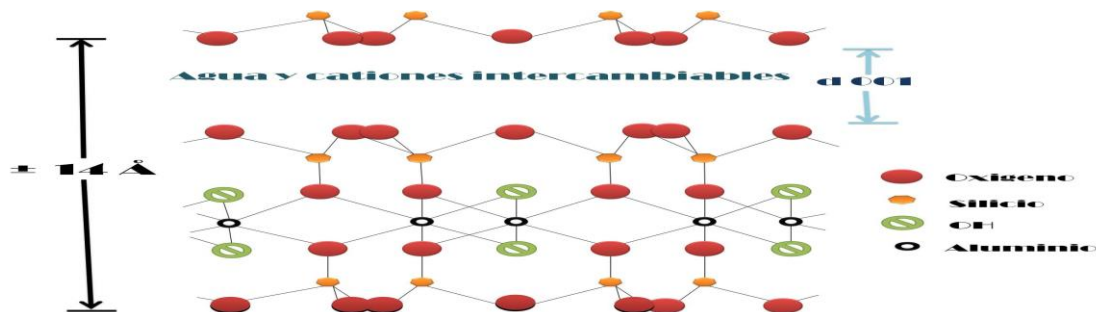


Figura 1. Estructura básica de la arcilla montmorillonita.

Estas arcillas montmorillonita exhiben de manera natural una cantidad importante de sitios ácidos de Brønsted y de Lewis, haciendo que sean utilizadas en reacciones donde se requiera estos sitios activos, además de que su rendimiento catalítico puede verse aumentado incorporando especies con probada eficiencia catalítica, pudiéndose además manipular el tamaño de poro, área superficial y estabilizar o reemplazar los cationes interlaminares para alterar las propiedades ácido-base. Además, puede añadirse a su estructura materiales con probada capacidad catalítica tales como TiO_2 , ZrO_2 o Al_2O_3 , para que las arcillas funjan como soporte o como catalizadores mixtos. Las características químicas de las arcillas montmorillonita, sea cuál sea su procedencia o presentación, no se altera sustancialmente con la incorporación de dichos metales o con el método de obtención. Por ejemplo, en la figura 2 se muestran los perfiles de espectroscopia de infrarrojo (FTIR) con sus respectivas bandas asignadas, de cuatro tipos de montmorillonita, tres con base en montmorillonita comercial K10 y una denominada KSF. Según la ruta de obtención, K10 presenta una mayor cantidad de sitios de Lewis que de Brønsted, mientras que KSF presenta una mayor densidad de sitios de Brønsted que de Lewis, mientras que K10 con TiO_2 y ZrO_2 se ve incrementada la densidad de sitios totales con respecto a K10 pura, lo que se ve reflejado en la tabla 1.

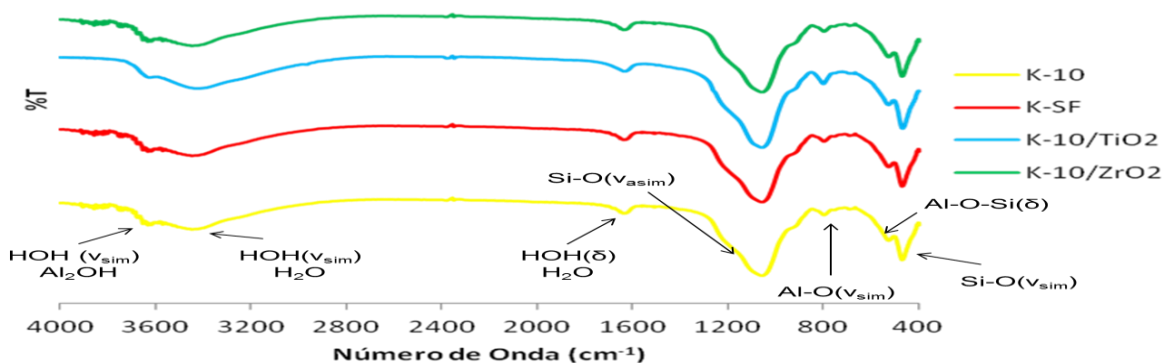


Figura 2. Espectros de infrarrojo (FTIR) de algunas muestras de arcilla montmorillonita.



Tabla 1. Valores de parámetros texturales y densidades de sitios ácidos de arcillas montmorillonita

Arcilla	Área Específica BET (m ² /g)	Densidad de sitios ácidos (meq/g)
K-10	240	1.18
K-SF	5	10.8
TiO ₂ /K-10	213	4,6
ZrO ₂ /K-10	168	4.7

3. REACCIONES QUÍMICAS CATALIZADAS POR ARCILLAS

En la figura 3 se resume de forma esquemática algunas reacciones que se han reportado como catalizadas por arcillas. Las reacciones de adición que han sido catalizadas por arcillas son reacciones donde se producen enlaces carbono-carbono o carbono-heteroátomo (cualquier átomo salvo carbono o hidrógeno), donde en especial las arcillas montmorillonita han tenido particular actividad, donde se incluyen la catálisis de formación de compuestos que contengan enlaces C=C y C=O, adición de carbenos, epoxidaciones, adiciones de Michael, entre otras.

Las reacciones de formación de enlaces carbono-carbono son de vital importancia en la síntesis orgánica, y entre los numerosos procesos desarrollados para este fin se encuentran las denominadas condensaciones, las cuales pueden ser catalizadas por ácidos como por bases o por mezclas de sólidos ácido-básicos. De especial relevancia se encuentran arcillas tales como hidrotalcitas (básicas), montmorillonita intercalada con Ti⁴⁺ soportada en hidrotalcita (ácido-base), o montmorillonita K10 (ácida). Entre las reacciones de condensación más importantes que se han reportado el uso de arcillas como catalizadores tenemos las condensaciones aldólicas, condensaciones de enol-éteres, condensaciones de Knoevenagel o condensaciones de aminas.

Una de las vías más importantes para la síntesis de moléculas complejas, son las denominadas reacciones pericíclicas, donde se encuentra presente uno o más moléculas con geometría cíclica. De estas reacciones, una de las más importantes es la reacción de Diels-Alder, que es un proceso de cicloadición para formar anillos de seis eslabones, originándose a partir de un compuesto con dos dobles enlaces conjugados (dienos) y una olefina simple. La mayoría de estas reacciones necesitan catalizadores ácidos, explotándose en forma particular las arcillas montmorillonita, ya que por lo general las reacciones de Diels-Alder necesitan de sólidos con presencia de sitios ácidos de Lewis y de Brønsted, siendo la montmorillonita K10 la más utilizada en estos procesos, aunque se cuentan con reportes de uso de montmorillonita KSF y de montmorillonitas modificadas con grupos ácidos, como sulfónicos o perclóricos.

Los ésteres son compuestos de alto valor agregado, debido a la amplia gama de compuestos que se pueden sintetizar a partir de estas moléculas, así como los usos de estas mismas en la industria como en la investigación científica. La vía más común de síntesis de estos compuestos es mediante la reacción directa de un ácido carboxílico y de un alcohol, catalizado en medio ácido, y que es llamada reacción de esterificación de Fisher, comúnmente llevada a cabo en medio homogéneo usándose un ácido mineral fuerte como fuente de sitios ácidos de Brønsted. En diversos reportes se explica el uso de arcillas como fuente de dichos sitios activos, tales como montmorillonita KSF, montmorillonita K10 y esta misma como soporte de cloruros de metales de transición (InCl₃, GaCl₃, FeCl₃ o ZnCl₂), y arcillas de otras denominaciones y previamente activadas en medio ácido, como vermiculita, atapulgita o bentonita también han sido reportadas como catalizadores eficientes de esta reacción.

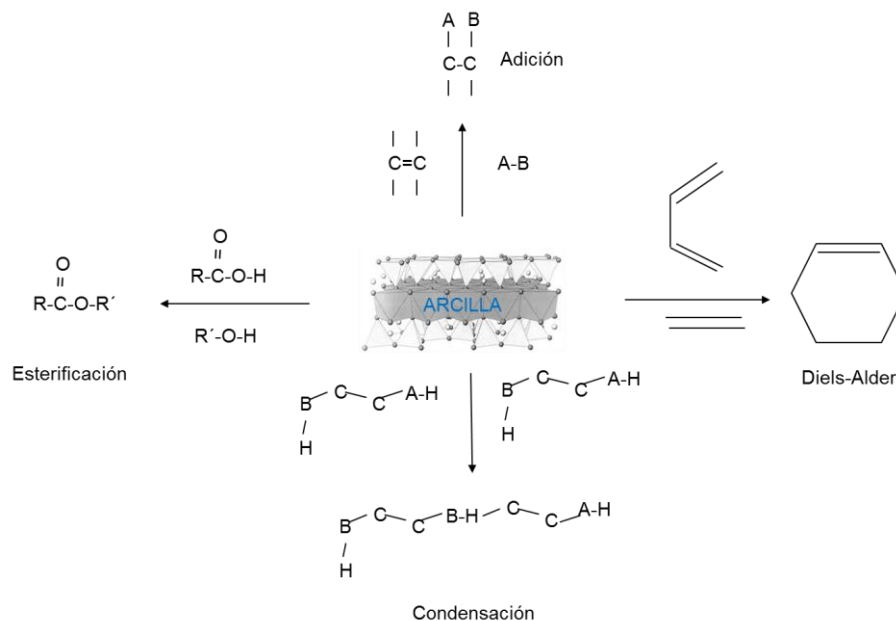


Figura 3. Esquema de algunas reacciones que son catalizadas por arcillas.

4. SUMARIO

Arcillas naturales como disponibles de manera comercial, y sus diversas presentaciones modificadas, son buenos catalizadores sólidos de varias reacciones químicas. Desde que los procesos empleados en su modificación son procesos químicos generalmente sencillos, existe un gran margen y expectativa para preparar catalizadores a base de soporte en arcillas capaces de realizar las mismas funciones que los catalizadores homogéneos convencionales, alcanzándose rendimientos óptimos e incluso una mayor selectividad en ciertos casos hacia productos en específico, además de ser sólidos que pueden obtenerse de nuevo del medio de reacción para ser reciclados en posteriores procesos, viéndose beneficiado el medio ambiente ya que no se presenta la consecuente eliminación de desechos tóxicos que en procesos homogéneos es constante. Aunque el conocimiento de la aplicación de un catalizador sólido modificado en una particular reacción es todavía empírico, existen ya estudios de correlación estructura-actividad y de mecanismos de reacción sobre la superficie de los sólidos que dará luz en este aspecto en particular, lo que da margen aún en el traslado de estos procesos de escala laboratorio a procedimientos industriales, siendo particularmente importante debido a las ventajas que el uso de arcillas como catalizadores presentan, tales como ser sólidos benignos con el medio ambiente, económicos, reciclables, sencillos de utilizar y de modificar, entre otros beneficios.

BIBLIOGRAFÍA

1. G. Nagendrappa, "Organic synthesis using clay and clay-supported catalysts", Appl. Clay Sci., Vol. 53, 2011, pp. 106-138
2. J. M. Thomas, W. J. Thomas, "Principles and practice of heterogeneous catalysis," (Wiley VCH Inc., Weinheim, Alemania, 1996), Capítulo 8, pp. 624-626



3. R. S. Varma, "Clay and clay-supported reagents in organic synthesis", *Tetrahedron*, Vol. 58, 2002, pp. 1235-1255
4. J. M. Adams, K. Martin, "Clays as selective catalysts in organic synthesis", *J. Inclus. Phenom.*, Vol. 5, 1987, pp 663-674
5. G. Sartori, R. Maggi, "Protection and deprotection of functional groups in organic synthesis by heterogeneous catalysis", *Chem. Rev.*, Vol. 113, 2010, pp. 1-54