

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/251231918>

Intercalación in-situ de agregados tipo MnS en una bentonita colombiana, y su evaluación en la oxidación catalítica de metil naranj....

Conference Paper · October 2008

CITATIONS

0

READS

9

3 authors, including:



[Luis Alejandro Galeano](#)

University of Nariño

36 PUBLICATIONS 141 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



[Angela M. Delgado](#)

2 PUBLICATIONS 0 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Development and Application of the Advanced Oxidation Technology (CWPO) for enhancing drinking water quality in Nariño Province - Colombia" [View project](#)



Study of the natural organic matter and pathogens removal from drinking water by the advanced oxidation process CWPO [View project](#)

INTERCALACIÓN *in-situ* DE AGREGADOS TIPO MnS EN UNA BENTONITA COLOMBIANA, Y SU EVALUACIÓN EN LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DE METIL NARANJA EN MEDIO ACUOSO DILUIDO

Angela M. Delgado¹, Liliana P. Chapal¹, y Luis A. Galeano^{1,2}

¹ Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis. Departamento de Química, Universidad de Nariño, Pasto, Colombia. ² alejandrogaleano@udenaar.edu.co

PALABRAS CLAVE: Arcilla pilarizada, clusters tipo MnS, Inserción de Mn, Oxidación catalítica.

RESUMEN

Se estudió la incorporación de Manganese sobre la bentonita del Valle del Cauca (BVC), comparando dos métodos: *i*) Pilarización convencional con Al o Zr y posterior impregnación húmeda con $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, y *ii*) Homoionización con Mn^{2+} y posterior formación *in-situ* de agregados tipo MnS. Los sólidos resultantes fueron caracterizados mediante análisis químico elemental por absorción atómica (AA), capacidad de intercambio catiónico (CIC) y difracción de rayos X en polvo (DRX); adicionalmente se evaluó su actividad catalítica en la reacción de oxidación de metil naranja con peróxido de hidrógeno en medio acuoso diluido. El método de formación *in-situ* de agregados de MnS mostró una mayor eficiencia en la estabilización del metal sobre el aluminosilicato, que el método convencional de cointercalación con Al, sin afectar la estabilidad de los sólidos a la lixiviación química del metal activo en el medio fuertemente oxidante de la reacción. Las arcillas obtenidas exhiben una actividad catalítica importante bajo condiciones muy suaves de reacción (temperatura ambiente y presión atmosférica), con la ventaja de operar a condiciones más cercanas a pH neutro (7,5), característico de la mayoría de efluentes acuosos contaminados con tóxicos orgánicos, respecto al pH ácido que demandan las arcillas modificadas con Fe o Cu como metales activos en la misma reacción.

INTRODUCCIÓN

La contaminación con compuestos orgánicos biorefractarios que se encuentran presentes en las aguas residuales, generadas principalmente en procesos industriales y actividades agrícolas, es un problema ambiental crítico que puede ser atacado mediante oxidación catalítica de estas sustancias. Tecnologías como la oxidación catalítica con peróxido en fase húmeda (CWPO) mejoran la oxidación de los contaminantes refractarios eliminándolos por completo o transformándolos en subproductos sobre los cuales los métodos biológicos convencionales pueden operar de manera eficiente. Los óxidos de metales de transición han sido empleados extensamente como fases activas en reacciones de oxidación catalítica; en fase homogénea Fe, Cu y Mn han demostrado ser los metales más activos en procesos de oxidación de interés ambiental basados en el mecanismo Fenton [1].

Entre las matrices más empleadas en los últimos años para la obtención de materiales estructurados activos están las arcillas, las cuales ofrecen alta superficie específica y estabilidad a un costo moderado. Pese a que se ha estudiado en detalle la química de

modificación de arcillas tipo esmectita con Fe y Cu, principalmente mediante oligocaciones mixtos de Al, y a las interesantes propiedades catalíticas que presentan los óxidos de manganeso en catálisis redox, son escasos los estudios de preparación y caracterización de arcillas modificadas por intercalación con Mn, y por ende tampoco se encuentran reportes de su actividad catalítica en la reacción CWPO para la eliminación de contaminantes orgánicos en aguas [1-4]. Dada la dificultad para estabilizar Mn en arcillas pilarizadas por métodos convencionales de intercalación, es necesario explorar alternativas como la generación de clusters tipo MnS en el espacio interlaminar de las arcillas, de manera análoga a como se han preparado recientemente en los canales microporosos de diversas zeolitas [5].

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, el presente trabajo centra su atención en la modificación de una Bentonita Colombiana proveniente del Valle del Cauca (BVC) con Manganeso, mediante dos aproximaciones orientadas hacia la obtención de materiales expandidos con alta estabilidad química del metal y alta actividad en la oxidación catalítica de metil naranja con peróxido de hidrógeno en medio acuoso diluido.

OBJETIVOS

- Modificar la bentonita BVC por pilarización convencional con Al o Zr y soportar Mn por impregnación húmeda.
- Modificar la arcilla BVC por homoionización con Mn^{2+} y posterior formación *in-situ* de agregados tipo MnS.
- Caracterizar los sólidos obtenidos por: Análisis químico elemental por absorción atómica (AA), capacidad de intercambio catiónico (CIC) y difracción de rayos X en polvo (DRX).
- Evaluar la actividad catalítica de los materiales obtenidos en la oxidación de metil naranja con peróxido de hidrógeno en medio acuoso diluido a temperatura y presión ambientales.

METODOLOGÍA

Se empleó como material de partida una bentonita Colombiana proveniente del Valle del Cauca (BVC), caracterizada fisicoquímica y mineralógicamente en trabajos anteriores [6-7]. Con el fin de depurar las fases expandibles del material, se separó la fracción de partículas con un diámetro $\leq 2\mu m$ por sedimentación diferencial.

Modificación de las muestras

SERIE I: Preparación de Catalizadores de Mn por impregnación húmeda sobre la arcilla BVC previamente intercalada con Al o con Zr y cointercalación con Al/Mn.

La modificación de la arcilla por intercalación – pilarización con Al o Zr se llevó a cabo manteniendo un porcentaje atómico nominal del metal activo ($100n_{Mn}/(n_{Mn}+n_{Al/Zr})$) igual a 10, respecto a la carga total nominal de metales presente en el precursor de intercalación. Para la preparación de los sólidos soportados se realizó una intercalación previa de la arcilla con una solución hidrolizada de Al, en cantidad suficiente para proveer 18 meq. Al^{3+}/g arcilla, de acuerdo al método convencional [8]. El sólido resultante (AIPBVC) fue lavado por centrifugación con agua destilada, secado a $60^{\circ}C$ y calcinado al aire a $400^{\circ}C$ por 2h. Sobre este material se soportaron 2,0 meq. Mn^{2+}/g arcilla por impregnación húmeda con una solución al 1% de $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. El sólido impregnado (Mn-AIPBVC)

se secó a 60°C y se sometió a calcinación a 400°C por 2h. Para obtener el material intercalado con Zr (ZrPBVC) se aplicó un procedimiento similar, empleando como precursora una solución de $ZrOCl_2$ 15-16% en peso de Zr en ácido acético glacial [2]. El sólido impregnado con Mn se denomina Mn-ZrPBVC.

SERIE II: Formación *in – situ* de agregados tipo MnS, intercalados en la arcilla BVC

Se adaptó el procedimiento de acuerdo al reportado por Iacomí F. *et al.* [5] para la formación de “clusters” tipo MnS en zeolitas. Se homoionizó repetidamente la arcilla BVC con una solución 1,0M de $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. La forma “manganésica” (Mn-BVC) de la bentonita se expuso a un exceso de H_2S mediante flujo constante a 77°C o a 100°C durante 12h, en un horno cilíndrico provisto con control electrónico de temperatura. Una porción de los sólidos fue calcinada a 200°C y otra a 400°C por 2h. Los sólidos obtenidos se denominan MnS-77BVC/200°C, MnS-77BVC/400°C, MnS-100BVC/200°C y MnS-100BVC/400°C respectivamente.

Caracterización Físicoquímica

El material de partida y los sólidos modificados fueron caracterizados mediante: Determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC), por intercambio extensivo con acetato de amonio seguido de análisis micro-Kjeldahl empleando metodología previamente estandarizada [7]. Análisis elemental por espectroscopia de absorción atómica (EAA) en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 2380, cuantificando para aluminio (Al), silicio (Si), manganeso (Mn), hierro (Fe), sodio (Na) y magnesio (Mg), previo tratamiento ácido de los materiales por digestión con HF. Difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Rigaku modelo D-MAX-III/B a 40 kV y 20 mA empleando radiación $CuK\alpha$. Para la arcilla cruda BVC se registraron los datos entre 2-70° 2 θ a 2° 2 θ /min., mientras para los materiales modificados los difractogramas fueron tomados entre 2 y 20° 2 θ con la misma velocidad de barrido.

Evaluación Catalítica

La totalidad de los materiales fueron evaluados en un reactor de vidrio tipo “Semibatch” con capacidad de 250mL a temperatura y presión ambiente de la ciudad de Pasto (16°C y 0,73atm.), empleando 100 mL de una solución 100ppm de metil naranja (MN) y 0,500g de catalizador, con burbujeo de aire y agitación magnética constante. El tiempo cero de la reacción se inició con la adición de una solución de H_2O_2 0,1M usado como agente oxidante, a razón de 2mL/h por 4h totales de reacción [6]; debido a que las condiciones de pH del medio tienen una marcada influencia sobre la velocidad y el porcentaje de degradación final del contaminante, el pH se ajustó continuamente a 7,5 según valor reportado previamente como óptimo para Mn en fases tipo perovskita por J. Delgado [9]. Se tomaron muestras de la solución hasta 240 minutos de reacción para determinar la concentración de MN a 486nm en un espectrofotómetro HACH 2010.

RESULTADOS

La tabla 1 muestra los resultados obtenidos del análisis químico por EAA y la CIC para el material de partida (BVC) y los sólidos modificados.

Tabla 1. Inserción de Mn, compensación de carga (%CC) y porcentaje de eliminación de MN para los sólidos obtenidos.

Serie	Sólido	Mn (%p/p)	Inserción de Mn (%)	CIC (meq./100g)	%CC	%eliminación de MN*
	BVC	0,02	-	74	-	-
I	Mn-AIPBVC	1,90	50,4	48	36	42
	Mn-ZrPBVC	1,60	57,5	41	45	18
	Al/Mn RH 2,0 BVC	0,04	0,9	20	72	37
	Al/Mn RH 1,5 BVC	0,03	0,7	31	59	22
II	MnS77-BVC/200°C	1,60	3,0	25	66	72
	MnS77-BVC/400°C	1,70	3,1	41	44	70
	MnS100-BVC/200°C	1,50	2,8	20	72	69
	MnS100-BVC/400°C	1,70	3,0	46	38	78

*Tiempo de reacción = 4h.

Los resultados del análisis químico por EAA evidencian que en todos los casos se logró insertar Mn en diferentes proporciones. No obstante, para la serie I de sólidos se confirman las muy bajas proporciones de Mn que se pueden estabilizar por cohidrólisis en soluciones mixtas con Al empleando el método convencional de intercalación/pilarización, reportadas en literatura [3,4]; cabe destacar sin embargo, que al incrementar la relación de hidrólisis RH de la solución mixta, sube levemente la eficiencia de inserción del Mn. En contraposición, la impregnación húmeda sobre los materiales previamente intercalados con Al o Zr permitió incrementar significativamente la proporción de Mn que se logra fijar a la estructura, siendo más importante este efecto para ZrPBVC; lo más importante, es que este incremento no afecta la estabilidad del metal, ya que la totalidad de los sólidos lixiviaron concentraciones menores a 0,6ppm del metal en el ambiente fuertemente oxidante del test catalítico. La serie de materiales homoionizados y tratados con H₂S, aunque no presentan un porcentaje de inserción considerablemente superior a los de cohidrólisis, logran triplicar esta proporción en promedio, siendo también estables en el medio de la reacción de interés; Igualmente, logran fijar entre 1,0 y 2,0% de Mn en peso, valores netos similares a los obtenidos por impregnación.

El porcentaje de carga compensada, expresado como la proporción de la CIC que logró ser compensada con policationes metálicas luego de la modificación, permite hacer correlaciones interesantes con el análisis químico elemental. Pese a que en los materiales preparados por cohidrólisis Al/Mn se fija muy poca cantidad de Mn, se presenta una mayor eficiencia en la compensación de carga respecto a los intercalados seguidos de impregnación, posiblemente por la intercalación de policationes básicamente constituidos por Aluminio en el primer caso, y a que una parte de la CIC medida para los materiales impregnados puede obedecer al intercambio de una parte de la carga fijada de Mn por amonio, en la etapa de intercambio extensivo, en el segundo caso. En la serie II de materiales, los valores de %CC muestran que una mayor temperatura de tratamiento con sulfuro de hidrógeno lleva a una mejor compensación de carga, posiblemente porque una mayor proporción de esa carga es compensada por la formación de clusters MnS estables. No obstante, cuando la temperatura de calcinación es incrementada de 200°C a 400°C, al parecer se desestabilizan drásticamente los clusters generados *in-situ*, llevando a una menor compensación de la carga original del material.

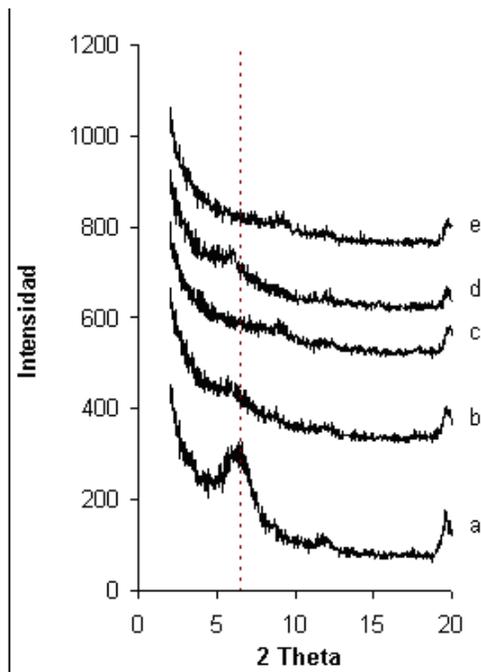


Figura 1. DRX-polvo Serie II.

a) BVC b) MnS77-BVC/200°C, c) MnS77-BVC/400°C
d) MnS100-BVC/200°C e) MnS100-BVC/400°C

El desplazamiento de la reflexión d_{001} obtenida por DRX en polvo hacia ángulos más bajos, es una evidencia directa de la expansión de una bentonita en su espacio interlamilar. En la serie I de sólidos, los espaciados basales confirman una mejor intercalación para la muestra de cohidrólisis con RH de 2,0, expandida hasta $d_{001}=16,1\text{Å}$. Por su parte el análisis DRX de la serie II de materiales (Figura 1), confirman lo sugerido por el análisis elemental y la CIC. Esto es, los materiales calcinados a 200°C muestran patrones de difracción con la reflexión d_{001} más clara que los calcinados a 400°C, posiblemente por descomposición parcial de los agregados MnS, así como desplazada hacia ángulos inferiores que el del material de partida, evidenciando expansión del aluminosilicato. De igual manera, los

materiales calcinados a 400°C muestran patrones de difracción muy pobres, con una reflexión débil a aprox. $9,2^\circ 2\theta$, que se puede deber a la desagregación de los clusters por efecto térmico y su oxidación parcial, generando un material con una estructura similar a la de un aluminosilicato colapsado tipo illita. Por último, el pico correspondiente al espaciado basal se desplaza hacia un ángulo ligeramente más bajo y presenta mayor intensidad en el caso del tratamiento con sulfuro de hidrógeno a 100°C que a 77°C, evidenciando que una mejor condensación del cluster se puede lograr a mayor temperatura.

Los resultados de eliminación porcentual de metil naranja a las 4h de reacción aparecen en la Tabla 1. Muestran en primera medida que los materiales de la serie II resultaron significativamente más activos que los de la serie I, lo cual no se puede atribuir al contenido de metal activo fijado en cada caso, ya que los valores alcanzados para esta serie de sólidos esta entre 1,5 y 2,0% en peso, y no difieren significativamente de lo alcanzado con los materiales impregnados. Comparando la actividad alcanzada por los materiales de la serie I, no cambia mucho la de Mn-AIPBVC respecto a la de la muestra Al/Mn RH2,0BVC, pese a que la cantidad de Mn fijada en la primera es unas 50 veces mayor a la fijada en la segunda; esto puede sugerir que aunque la formación de oligocaciones de Al sustituidos con Mn no esta muy favorecida, una pequeña cantidad del metal logra ingresar en la estructura policatiónica y se estabiliza fuertemente en el sólido final, en una forma muy activa para la reacción tipo Fenton. Respecto a la formación *in-situ* de clusters tipo MnS (serie II), esta parece constituir una interesante alternativa de incorporación de Mn en arcillas tipo esmectita, rindiendo materiales con el metal igualmente estable y activo en la reacción de oxidación tipo Fenton de contaminantes orgánicos, pero con una eficiencia de inserción del metal unas 50 veces mayor a la observada con el procedimiento convencional de intercalación de soluciones mixtas Al/Mn; Entre estos materiales la actividad catalítica, al igual que las demás propiedades

fisicoquímicas estudiadas, parece verse favorecida por altas temperaturas de tratamiento con sulfuro de hidrógeno y bajas temperaturas de calcinación; No obstante esta última variable parece no afectar tan significativamente la actividad catalítica como al espaciado basal o la compensación de carga del aluminosilicato.

CONCLUSIONES

La inserción de Mn como metal activo en arcillas como las bentonitas se puede mejorar significativamente mediante la pilarización previa con Al seguida de impregnación húmeda con una sal de Mn, respecto al método convencional de cointercalación con Al. No obstante, una estrategia que permite igualmente incrementar la eficiencia de inserción del metal pero generando sólidos más activos en la oxidación catalítica de contaminantes orgánicos en fase húmeda con peróxido de hidrógeno, es la formación *in-situ* de “clusters” tipo MnS sobre la arcilla previamente homoionizada con Mn²⁺. En esta estrategia la temperatura de tratamiento con sulfuro de hidrógeno juega un papel fundamental en la formación de materiales expandidos y activos en esta reacción. La obtención de Mn-arcillas activas puede permitir la aplicación de la tecnología CWPO en condiciones de pH mucho más cercanas a la neutralidad.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Vicerrectoría de Investigaciones y Postgrados VIPRI, por el soporte financiero para esta investigación, en el marco de la convocatoria para investigación docente 2006-2007.

BIBLIOGRAFÍA

1. Centi G., Perathoner S., *Microp. & Mesop. Mater.*, 107(2008)3-15.
2. Gandía L.M., Vicente M.A., Gil A., *Appl. Catal. B: Environm.*, 38(2002)295-307.
3. Vicente M.A., Belver C., Trujillano R., Rives V., Alvarez A.C., Lambert J-F., Korili S.A., Gandía L.M., Gil A., *Appl. Catal. A: Gen.*, 267(2004)47-58.
4. Gil, A., Vicente M.A., Korili S.A., *Catal. Today*, 112(2006)117-120.
5. Iacomí F., Vasilescu M., Simon S., *Surf. Sci.*, 600(18)(2006)4323-4327.
6. Galeano, L. A., Moreno S., *Rev. Col. Quím.*, 31(2)(2002)57-69.
7. Gómez S. P., *Estudio de la influencia de la carga interlamina de esmectitas, sobre las propiedades fisicoquímicas de arcillas pilarizadas con el sistema Al/Fe*. Tesis Pregrado. Universidad de Nariño. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Pasto, (2007).
8. Barrault, J., Bouchoule, C., Tatibouet, J-M., Abdellaoui, M., Majesté, A., Louloudi, I., Papayannakos, N., and Gangas, N.H., Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays, en *Studies in surface science and catalysis* (Corma, A., Melo, F.V., Mendioroz F.V. and Fierro, J.L.G. Eds.), Elsevier Sci., (2000).
9. Delgado, J.C. *Síntesis y caracterización de perovskitas LaTi_{1-x}M_xO₃(M=Fe, Cu, Mn) y evaluación de sus propiedades catalíticas en las reacciones de oxidación de metil naranja y fenol en medio acuoso diluido*. Tesis Pregrado. Universidad de Nariño, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Pasto, (2007).