

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS MODIFICADOS CON
MANGANESO A PARTIR DE BENTONITA DEL VALLE DEL CAUCA Y SU
EVALUACIÓN EN LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DE NARANJA DE METILO EN
MEDIO ACUOSO DILUIDO

LILIANA PATRICIA CHAPAL
ANGELA MARIA DELGADO PALACIOS

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2009

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS MODIFICADOS CON
MANGANESO A PARTIR DE BENTONITA DEL VALLE DEL CAUCA Y SU
EVALUACIÓN EN LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DE NARANJA DE METILO EN
MEDIO ACUOSO DILUIDO

LILIANA PATRICIA CHAPAL
ANGELA MARIA DELGADO PALACIOS

Requisito parcial para optar al título de Químico

Director
M. Sc. Luis Alejandro Galeano

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
UNIVERSIDAD DE NARIÑO
SAN JUAN DE PASTO
2009

Las ideas y conclusiones aportadas en el presente trabajo de grado son responsabilidad exclusiva de los autores.

Artículo 1º del acuerdo No 324 del 11 de Octubre de 1996, emanado del Honorable Consejo Superior de la Universidad de Nariño.

Nota de Aceptación

Director

Jurado

Jurado

San Juan de Pasto, Mayo de 2009

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

La Vicerrectoría de Investigaciones, Postgrados y Relaciones Internacionales de la Universidad de Nariño (VIPRI), por brindar el soporte financiero para esta investigación.

Al M.Sc. Luís Alejandro Galeano por su dirección y asesoría en el estudio realizado.

Al Grupo de Investigación de Materiales Funcionales y Catálisis de la Universidad de Nariño, a las profesoras Ximena Delgado y Ana María Ortiz, por sus aportes y la colaboración brindada.

Al grupo de Investigación en Catálisis de la Universidad del Cauca, a los profesores Alfonso Ramírez y Luis Ramírez, por su contribución en el desarrollo experimental de este trabajo.

Al personal de Laboratorios especializados de la Universidad de Nariño por su apoyo y colaboración en la parte experimental del proyecto.

A los evaluadores de este proyecto por el tiempo dedicado a su revisión y sus valiosos aportes.

A la Universidad de Nariño por permitir la formación de profesionales con excelencia y calidad.

A todas las personas que nos brindaron su apoyo y contribuyeron con sus aportes a la consecución de este logro.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	
1. OBJETIVOS	19
1.1 OBJETIVO GENERAL	19
1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	19
2. ESTADO DEL ARTE	20
2.1 ARCILLAS	20
2.1.1 Características estructurales	20
2.1.2 Propiedades fisicoquímicas	22
2.1.2.1 Propiedades texturales	23
2.1.2.2 Capacidad de intercambio iónico	23
2.1.2.3 Hidratación e hinchamiento	24
2.2 PILARIZACIÓN DE ARCILLAS	24
2.2.1 Precursores de pilarización	26
2.2.1.1 Precursores de aluminio y/o manganeso	27
2.3 METODOS DE PREPARACIÓN Y MODIFICACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS	28
2.3.1 Catalizadores soportados	30
2.3.1.1 Impregnación	30
2.3.1.2 Intercambio iónico	30
2.3.1.3 Adsorción	30
2.3.2 Catalizadores de manganeso soportado	31

2.3.2.1 Manganeso soportado sobre arcillas pilarizadas	32
2.3.3. Formación de agregados polinucleares de manganeso	33
2.3.4. Inmovilización de complejos tipo Base de Schiff - manganeso (III)	36
2.3.4.1 Microencapsulación	36
2.3.4.2 Complejos tipo SALEN manganeso (III)	37
2.4 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS	40
2.4.1 Análisis químico elemental	40
2.4.2 Capacidad de intercambio catiónico	40
2.4.3 Difracción de rayos X	40
2.4.4 Superficie específica por adsorción de nitrógeno	41
2.5 APLICACIONES CATALÍTICAS DE SÓLIDOS MODIFICADOS CON MANGANESO	41
2.5.1. Tecnologías Avanzadas de Oxidación	42
2.5.1.1 Oxidación catalítica de contaminantes orgánicos en fase húmeda con peróxido de hidrógeno (CWPO)	43
2.5.2 Oxidación de naranja de metilo en medio acuoso diluido	45
3. METODOLOGÍA	46
3.1 SELECCIÓN Y PURIFICACIÓN DEL MATERIAL DE PARTIDA	46
3.2 OBTENCIÓN DE LOS CATALIZADORES	46
3.2.1 Preparación de catalizadores de Mn soportado sobre la arcilla BVC previamente intercalada con Al o Zr (Serie I)	46
3.2.1.1 Catalizador de Mn soportado sobre la arcilla BVC previamente intercalada con Al	47
3.2.1.2 Catalizador de Mn soportado sobre la arcilla BVC previamente intercalada con Zr	47

3.2.1.3 Cointercalación de la arcilla BVC con una solución mixta Al/Mn previamente hidrolizada a dos relaciones de hidrólisis (RH=1,5 y 2,0)	47
3.2.2 Formación <i>in-situ</i> de un agregado tipo MnS intercalado en la arcilla BVC (Serie II)	48
3.2.3 Pilarización/Inmovilización de complejos tipo Base de Schiff-Mn (III), sobre la bentonita del Valle del Cauca (Serie III)	49
3.2.3.1 Inmovilización del complejo SALEN; Cloro[N´N-bis(salicilaldehído)etilendiiminato]manganeso (III), mediante acomplejación <i>in-situ</i> sobre la arcilla previamente intercalada/pilarizada con Al (Mn(SALEN)CI-AIPBVC_A)	49
3.2.3.2 Inmovilización del complejo SALPN; Cloro[N´N bis(salicilaldehído)fenilendiiminato]manganeso (III), mediante acomplejación <i>in-situ</i> sobre la arcilla previamente intercalada/pilarizada con Al (Mn(SALPN)CI-AIPBVC_A)	50
3.2.3.3 Intercalación/encapsulación simultánea del complejo SALEN con policationes de Al sobre la arcilla BVC, (Mn(SALEN)CI-AIPBVC_B)	50
3.2.3.4 Intercalación/encapsulación simultánea del complejo SALPN con policationes de Al sobre la arcilla BVC, (Mn(SALPN)CI-AIPBVC_B)	51
3.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS MATERIALES	52
3.3.1 Análisis químico elemental por EAA	52
3.3.2 Capacidad de intercambio catiónico	52
3.3.3 Difracción de rayos X	52
3.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS MATERIALES	53
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	55
4.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS MATERIALES OBTENIDOS	55
4.1.1 Análisis químico elemental y capacidad de intercambio catiónico	55
4.1.2 Espectroscopía FT-IR de ligantes, complejos de coordinación y materiales de la serie III	60
4.1.3 Difracción de rayos X en polvo	67

4.2 ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES EN LA REACCIÓN CWPO DE ELIMINACIÓN DE NM EN MEDIO ACUOSO DILUIDO	72
4.3 DISCUSIÓN GENERAL	77
CONCLUSIONES	79
RECOMENDACIONES	81
BIBLIOGRAFÍA	82
ANEXOS	93

LISTA DE CUADROS

	Pág.
Cuadro 1. Clasificación de los principales minerales arcillosos	23
Cuadro 2. Análisis químico elemental por EAA para los sólidos de partida y modificados	55
Cuadro 3. Capacidad de intercambio catiónico (CIC) y porcentaje de carga compensada (%CC) para los sólidos de partida y modificados	58
Cuadro 4. Frecuencias de absorción más representativas para los ligantes SALEN-H ₂ y SALPN-H ₂	61
Cuadro 5. Análisis semicuantitativo espectros IR ligantes y complejos de Mn	63

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Unidades estructurales de los minerales arcillosos	20
Figura 2. Estructura laminar de una arcilla tipo esmectita	21
Figura 3. Esquema de una arcilla pilarizada	25
Figura 4. Estrategias empleadas en la inmovilización del complejo [Mn(saldPh)Cl]	39
Figura 5. Mecanismo general de la reacción de Fenton	44
Figura 6. Estructura del naranja de metilo	45
Figura 7. Montaje empleado para la formación <i>in-situ</i> de agregados tipo MnS en la arcilla Mn-BVC	49
Figura 8. Esquema de inmovilización/acomplejación <i>in-situ</i> del Mn con las bases de Schiff sobre el sólido AIPBVC	50
Figura 9. Esquema de intercalación/encapsulación simultánea de los complejos base de Schiff-Mn (III) sobre la arcilla BVC	51
Figura 10. Montaje empleado para la evaluación catalítica de los sólidos modificados: Reacción CWPO de oxidación de naranja de metilo con peróxido de hidrógeno, en medio acuoso diluido.	53
Figura 11. Espectros IR de los ligantes SALEN-H ₂ y SALPN-H ₂	60
Figura 12. Espectros IR de los complejos [Mn(SALEN)Cl] y [Mn(SALPN)Cl]	62
Figura 13. Espectro IR de la bentonita del Valle del Cauca (BVC)	64
Figura 14. Espectro IR BVC Vs [Mn(SALEN)Cl-AIPBVC_B]200°C	65
Figura 15. Espectro IR [Mn(SALEN)Cl-AIPBVC_B]200°C Vs [Mn(SALEN)Cl-AIPBVC_B]400°C	66
Figura 16. DRX-polvo bentonita del Valle del Cauca BVC	68
Figura 17. DRX-polvo de los materiales modificados respecto al material de partida. Series de materiales I y II	69
Figura 18. DRX-polvo de los materiales modificados respecto al material de partida. Series de materiales III A y III B	71
Figura 19. Eliminación de NM en función del tiempo de reacción para los sólidos modificados	73
Figura 20. Actividad catalítica ponderada a la concentración de Mn lixiviada en el medio, para la serie II de materiales	75

LISTA DE ABREVIATURAS

bpea	N,N-bis-(2-piridilmetil)etilamina
bpy	2,2'-bipiridina
BVC	Bentonita del Valle del Cauca
CIC	Capacidad de Intercambio Catiónico
CWPO	Oxidación Catalítica en fase húmeda con Peróxido de Hidrógeno
DRX	Difracción de Rayos X
EAA	Espectroscopía de Absorción Atómica
GIMFC	Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis
ICPS	Espectroscopía de plasma inductivamente acoplada
MN	Naranja de metilo
mpdp	m-fenilendipropionato
PILCs	Arcillas pilarizadas
SEM-EDAX	Microscopía electrónica de barrido acoplada a una microsonda de rayos X
TAOs	Tecnologías Avanzadas de Oxidación
Tmdp	4,4-trimetilendipiridina
VOCs	Compuestos orgánicos volátiles
XRF	Fluorescencia de Rayos X

LISTA DE ANEXOS

- Anexo A. Curvas de calibración y condiciones de medida para la determinación por espectroscopía de absorción atómica de Ca, K, Si, Al, Mg y Mn
- Anexo B. Curva de calibración para la determinación del naranja de metilo
- Anexo C. Espectros IR de arcillas modificadas de la Serie III - método A
- Anexo D. Actividad catalítica de materiales modificados

GLOSARIO

ACUOSO. Sustancia que se encuentra altamente hidratada o en solución.

ARCILLA. Constituyente esencial de gran parte de los suelos y sedimentos que poseen un tamaño de partícula inferior a 2 μm .

BASE DE SCHIFF. Imina formada por condensación de una amina primaria y un compuesto carbonílico.

CARGA INTERLAMINAR. Carga negativa producto de la sustitución isomórfica de los cationes fácilmente intercambiables presentes en las láminas de las arcillas.

CATALIZADOR. Sustancia con la cual se modifica *in-situ*, la velocidad de una reacción química.

CATÁLISIS HETEROGÉNEA. Tiene lugar cuando los reactivos, productos y el catalizador se encuentran en dos fases diferentes.

COORDINACION. Capacidad que poseen los elementos para combinarse con otros elementos dentro de una estructura cristalina.

CLUSTERS. Agregados de óxidos metálicos que se forman y se fijan a la superficie de un sólido.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X. Dispersión de los rayos X producida por los planos cristalinos de un sólido.

ESTEQUIOMETRICA. Equivalencia química entre reactivos y/o productos, con la que se lleva a cabo una reacción.

INTERCALACIÓN/PILARIZACIÓN. Proceso de intercambio de cationes interlaminares por polihidroxidaciones inorgánicas de mayor tamaño, y su estabilización térmica.

LÁMINAS TETRAÉDRICAS. Láminas constituidas por tetraedros de silicio en forma de $(\text{TO}_4)^{4-}$ con cuatro oxígenos equidistantes en sus vértices.

LÁMINAS OCTAÉDRICAS. Láminas conformadas por un catión metálico central, generalmente Al, Fe o Mg hexacoordinados con aniones como O^{2-} , OH^- y F^- .

LIGANTE. Cada uno de los átomos o grupos químicos unidos a un átomo metálico central, en un compuesto de coordinación.

POLIHIDROXICACIÓN. Especie pilarizante de oxihidróxidos metálicos de gran tamaño, que producen amplias distancias interlaminares cuando se intercalan en un aluminosilicato aniónico.

SINTERIZACIÓN. Proceso que permite el enlace entre partículas en estado sólido, cuando estas se activan por procesos de difusión a alta temperatura.

SOLUCIÓN INTERCALANTE. Solución precursora en la cual se promueve la formación de los polihidroxidaciones que van a ingresar en la estructura interlaminar de la arcilla.

RESUMEN

Se estudió la incorporación de manganeso sobre la bentonita del Valle del Cauca (BVC), comparando tres metodologías: *i*) Pilarización convencional con Al o Zr seguida de impregnación húmeda con $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, o cointercalación con soluciones mixtas Al/Mn con diferente grado de hidrólisis *ii*) Homoionización del aluminosilicato con Mn^{2+} y posterior formación *in-situ* de agregados tipo MnS y *iii*) Pilarización/encapsulación de dos complejos tipo base de Schiff - Mn (III), mediante dos estrategias. Los sólidos resultantes fueron caracterizados mediante análisis químico elemental por EAA, 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 naranja de metilo con peróxido de hidrógeno en medio acuoso diluido. La formación *in-situ* de agregados tipo MnS mostró una mayor eficiencia en la estabilización del metal sobre el aluminosilicato que el método convencional de cointercalación con Al/Mn, sin afectar considerablemente la estabilidad de los sólidos a la lixiviación química del metal activo en el medio fuertemente oxidante de la reacción. Las arcillas obtenidas a excepción de las modificada con complejos SALEN y SALPN, exhiben una actividad catalítica importante bajo condiciones muy suaves de reacción (temperatura ambiente 18°C y presión atmosférica 0,74 atm), con la ventaja de operar a condiciones más cercanas a pH neutro (7,5), característico de la mayoría de efluentes acuosos contaminados con compuestos orgánicos tóxicos, respecto al pH ácido que demandan las arcillas modificadas con Fe o Cu como metales activos en la misma reacción.

ABSTRACT

The efficiency of manganese incorporation on a Colombian bentonite from Valle del Cauca (BVC) was studied by comparing three methodologies: *i*) conventional pillarization with Al or Zr followed by wet impregnation with $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, or cointercalation with mixed solutions Al/Mn hydrolized at different extent *ii*) Homoionization with Mn^{2+} and subsequent generation *in-situ* of MnS clusters, and *iii*) pillaring/encapsulation of manganese (III) Schiff base complexes. The resulting solids were characterized by elemental chemical analysis by atomic absorption spectroscopy (EAA), cationic exchange capacity (CEC) and powder X-ray diffraction (DRX); besides, the catalytic behavior of the solids was evaluated in the oxidation of methyl orange aqueous solutions with hydrogen peroxide. The generation *in-situ* of MnS clusters showed the best performance in the stabilization of the metal on the hosting layered expanded material, while the solids produced were at the same time stable to the chemical leaching of the active metal in the strongly oxidizing environment of reaction. The catalysts, excluding those modified with SALEN-like complexes, exhibited an interesting activity under very mild reaction conditions (room temperature $\sim 18^\circ\text{C}$ and atmospheric pressure $\sim 0,71\text{atm.}$), with the advantage that operate under conditions closer to neutral pH (7.5), characteristic of most wastewater systems polluted with toxic organics, compared with the pH acid demanded by clays modified with Fe or Cu as active metals, to perform properly in the same reaction.

INTRODUCCIÓN

La contaminación por 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 la 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. Los iones metálicos estabilizados en matrices sólidas, usados como catalizadores en fase heterogénea, ofrecen una alternativa interesante hacia la eliminación de compuestos orgánicos biorefractarios presentes en diversos efluentes acuosos, mediante la oxidación por vía húmeda. Entre las matrices más empleadas en los últimos años para la obtención de materiales estructurados activos están las arcillas pilarizadas, las cuales ofrecen alta superficie específica y estabilidad a cambio de 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 presentes en aguas residuales.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, el presente trabajo centra su atención en la modificación con manganeso, de una bentonita colombiana proveniente del Valle del Cauca (BVC), mediante alternativas orientadas hacia la obtención de materiales expandidos con alta estabilidad química del metal y alta actividad del mismo en la oxidación catalítica de naranja de metilo con peróxido de hidrógeno en medio acuoso diluido.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Obtener y caracterizar materiales modificados con manganeso por medio de tres metodologías diferentes a partir de bentonita del Valle del Cauca, y evaluar su actividad catalítica en la oxidación de naranja de metilo con peróxido de hidrógeno en medio acuoso diluido.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Modificar la bentonita del Valle del Cauca (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.

Modificar la arcilla BVC por pilarización con Al seguida de inmovilización de dos complejos tipo base de Schiff - Mn (III): (Mn(SALEN)Cl y Mn(SALPN)Cl), y su posterior tratamiento térmico.

Caracterizar fisicoquímicamente los sólidos obtenidos mediante: análisis químico elemental por absorción atómica (EAA), capacidad de intercambio catiónico (CIC), difracción de rayos X en polvo (DRX) y, sujeto a disponibilidad instrumental, análisis térmico y microscopia electrónica de barrido SEM.

Evaluar la actividad catalítica de los materiales obtenidos en la reacción CWPO de eliminación de naranja de metilo como molécula orgánica biorefractaria modelo, con peróxido de hidrógeno en medio acuoso diluido.

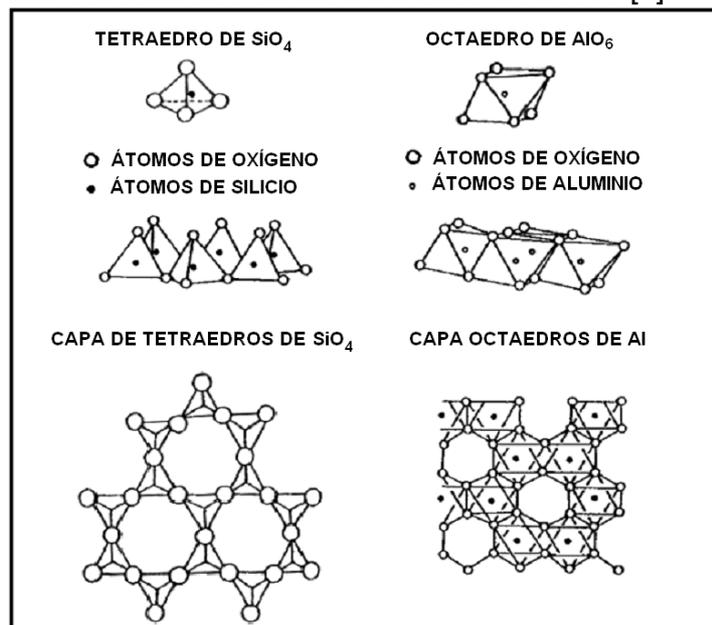
2. ESTADO DEL ARTE

2.1 ARCILLAS

Los minerales arcillosos constituyen casi el 70% de la corteza terrestre y se forman de la meteorización del material parental del suelo, lo que origina un cuerpo mineralógico cristalino con tamaño de partícula en promedio inferior a $2\ \mu\text{m}$ denominado arcilla. La arcilla es una roca sedimentaria compuesta de aluminosilicatos hidratados que son clasificados como filosilicatos o silicatos laminares, dentro de los cuales existen materiales con una variedad considerable de propiedades físicas y químicas, pero que mantienen en común su estructura laminar; contienen además óxidos de hierro y magnesio, y presentan una plasticidad característica cuando están suficientemente pulverizados y humedecidos [1,2].

2.1.1 Características estructurales. Las arcillas están constituidas por dos tipos de unidades estructurales (ver figura 1). Una capa de octaedros usualmente de Al^{3+} , Fe^{3+} o Mg^{2+} (cuando se sustituye Al^{3+} por Mg^{2+} se obtiene una carga negativa remanente) y en los vértices aniones, O^{2-} , OH^- ó F^- . La otra capa estructural de la arcilla se compone de tetraedros $(\text{TO}_4)^{4-}$ en las cuales el catión predominante es el Si^{4+} , que frecuentemente se encuentra sustituido parcialmente por Al^{3+} (esta sustitución produce una carga negativa remanente).

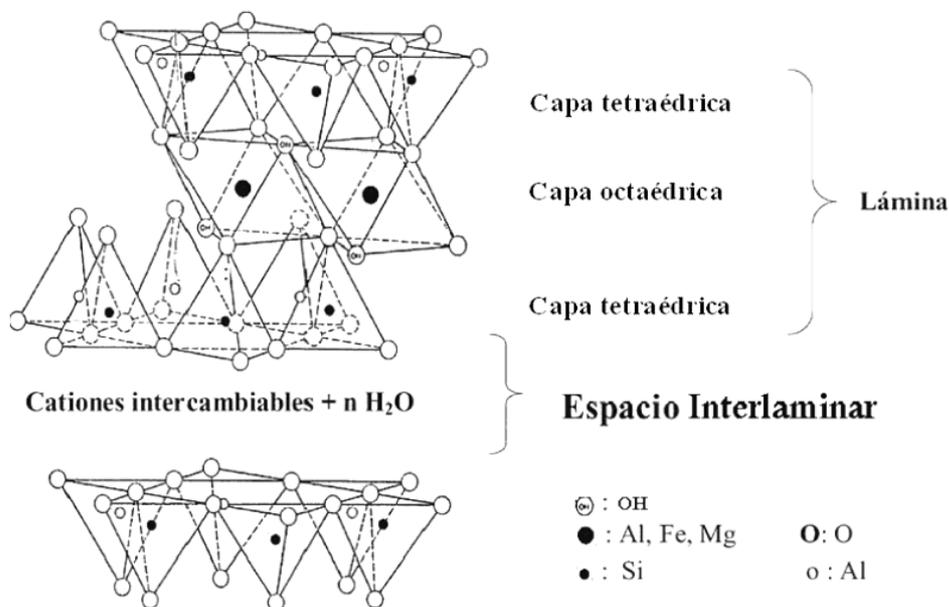
Figura 1. Unidades estructurales de los minerales arcillosos [1]



Las diferentes asociaciones posibles de capas tetraédricas y octaédricas conducen a la formación de secuencias estructurales características llamadas

láminas; para ello se comparten los oxígenos apicales de la capa tetraédrica con los oxígenos libres de la octaédrica. Así, cuando se presenta un empaquetamiento de una capa tetraédrica (T) con una octaédrica (O), el material se conoce como arcilla tipo 1:1 o T:O; una secuencia T:O:T como arcilla tipo 2:1 y una T:O:T:O, como arcilla tipo 2:1:1. Las láminas están separadas entre sí por espacios donde se pueden acomodar cationes en diferente grado de hidratación, cuando es necesario compensar carga negativa neta de las láminas. La asociación de una lámina y de un espacio interlaminar conforman una “unidad estructural”, como se muestra en la figura 2, y su espesor corresponde al espaciado basal o d_{001} determinable por difracción de rayos X [1].

Figura 2. Estructura laminar de una arcilla tipo esmectita [1]



Cuando en la capa octaédrica aparecen cationes mayoritariamente divalentes (Mg^{2+}), en promedio la totalidad de sitios octaédricos disponibles se encuentran ocupados; éstas arcillas se denominan trioctaédricas. Así mismo, cuando los cationes de la capa octaédrica son trivalentes (Al^{3+}), entonces, debido a su mayor carga, se ocupan en promedio solo dos espacios de cada tres disponibles en la unidad estructural, a este tipo de arcillas se las denomina dioctaédricas. El Si^{4+} y el Al^{3+} de las capas tetraédrica y octaédrica respectivamente, pueden encontrarse parcialmente sustituidos por otros iones que posean un radio iónico capaz de ajustarse en la estructura cristalina. Este fenómeno, llamado sustitución isomórfica, es responsable de muchas de las propiedades características de las arcillas [1,2].

La clasificación de los minerales arcillosos se basa primordialmente en el tipo de lámina (1:1, 2:1, 2:1:1). Dentro de cada tipo existen subgrupos que tienen en

cuenta la carga neta de las láminas y la ubicación preferencial de las sustituciones presentes. En la mayoría de arcillas tipo 2:1 la presencia de sustituciones isomórficas genera carga negativa neta en la superficie de cada lámina, cuya repulsión mutua es compensada mediante la ubicación de cationes en el espacio interlaminar; entre los cationes más comunes se encuentran K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} y Mg^{2+} . La existencia de tales cationes de compensación en el espacio interlaminar le confiere a las esmectitas (arcillas tipo 2:1), propiedades de intercambio catiónico y por tanto propiedades de “hinchado” e intercalación, que las distingue de otros minerales arcillosos “colapsados” como la mica, la pirofilita y el talco [1,3].

Los grupos de minerales como la serpentina, caolín y talco presentan carga neta cercana a cero y por tanto, no poseen iones en el espacio interlaminar; el grupo de las vermiculitas muestra una elevada densidad de carga al igual que el grupo de las micas, pero en este último caso iones K^+ deshidratados compensan la carga interlaminar, y como producto de ello se pierde la capacidad de hinchamiento, ya que el intercambio iónico del K^+ es muy restringido. Gracias a propiedades como la capacidad intercambio catiónico y de hinchamiento, los minerales del grupo de las esmectitas ha sido ampliamente aplicado en procesos de modificación por intercalación/pilarización [2].

Las bentonitas son minerales naturales que se componen principalmente de esmectita, pero rara vez se encuentran contaminadas con menos del 10% de minerales no arcillosos o colapsados, y por el contrario, normalmente se encuentran íntimamente mezcladas con materiales difícilmente identificables como la cristobalita, o interestratificadas hasta en un 50% con otros minerales arcillosos no expandibles como caolinita o illita.

En el cuadro 1 se presenta una clasificación general de los minerales arcillosos tipo 1:1 y 2:1 con sus fórmulas básicas, haciendo énfasis en la montmorillonita, componente expandible de muchas bentonitas, la cual es una esmectita dioctaédrica con sustitución isomórfica preferencialmente localizada en la capa octaédrica [1,3].

2.1.2 Propiedades fisicoquímicas. Las arcillas, tanto por su composición química como por su peculiar estructura permiten su modificación mediante diversos procedimientos; sus propiedades superficiales, como son una elevada área específica, capacidad de adsorción y homogeneidad en la distribución de centros activos, le confieren una gran importancia en la industria, en donde se aprovecha su capacidad como adsorbente y como catalizador o soporte de catalizadores en reacciones como la transformación de compuestos biorefractarios [2,3].

Estas propiedades fisicoquímicas se derivan, principalmente, de su extremadamente pequeño tamaño de partícula, su morfología laminar y de las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

Cuadro 1. Clasificación de los principales minerales arcillosos [1,3]

Tipo de empaquetamiento	Grupo	Subgrupo Fórmula tipo
1:1	Serpentina	Serpentinas (trioctaédrica) $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$
	Caolín	Caolinitas (dioctaédrica) $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$
2:1	Esmectita	Saponitas (trioctaédrica) $0,67M^+Mg_6(Si_{7,33}Al_{0,67})O_{20}(OH)_4$
		Montmorillonita (dioctaédrica) $Al_{3,15}Mg_{0,85}Si_8O_{20}(OH)_4Na_{0,85}nH_2O$
	Vermiculita	Vermiculita $1,73M^+(Mg,Fe,etc)_6(Si_4Al)_8O_{20}(OH)_4$
	Mica	Muscovita $K_2Al_4(Si_6Al_2)O_{20}(OH)_4$
	Talco-Pirofilita	Talco (trioctaédrica) $Mg_6Si_8O_{20}(OH)_4$

2.1.2.1 Propiedades texturales. La superficie específica de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en el caso de que ésta exista) de las partículas constituyentes por unidad de masa, expresada en m^2/g .

Las arcillas poseen una elevada superficie específica; en las montmorillonitas puede variar entre 80 y 300 m^2/g , permitiendo que la relación de superficie efectiva por unidad de volumen sea alta y la difusión de reactivos y productos a través de su estructura sean favorecidos, facilitando la llegada de los mismos a los centros activos, característica importante para aplicaciones industriales en los que la interacción sólido-fluido depende principalmente de esta propiedad [3].

2.1.2.2 Capacidad de intercambio iónico. Las esmectitas presentan la propiedad de cambiar fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes. Dada la carga negativa remanente distribuida en su superficie producto de las sustituciones isomórficas, los iones presentes normalmente son cationes en diferente grado de hidratación.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH, y es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral.

La capacidad de adsorción está directamente relacionada con las características texturales del sólido (superficie específica y porosidad), y en función de la fortaleza

de la interacción y de su reversibilidad puede llegar a considerarse una absorción [3].

2.1.2.3 Hidratación e hinchamiento. El grado de hidratación de las esmectitas se encuentra estrechamente relacionado con la naturaleza del catión interlamilar, su radio de hidratación y la carga interlamilar promedio del aluminosilicato; la adsorción de agua en el espacio interlamilar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión.

A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son las de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar, eventualmente, a disociar completamente unas láminas de otras. Cuando el catión interlamilar es el sodio, las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de cristales individuales de esmectita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si por el contrario, tienen Ca^{2+} o Mg^{2+} como cationes de cambio, su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida [3].

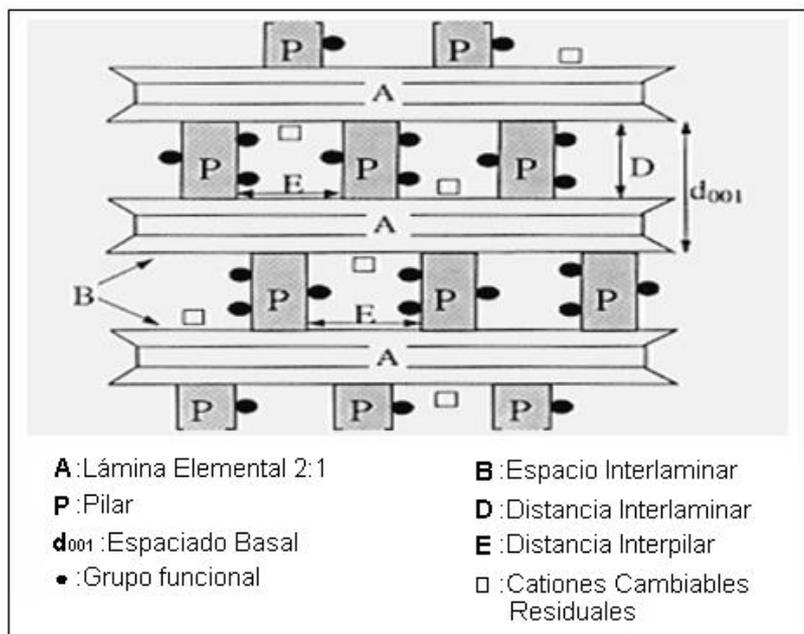
2.2 PILARIZACIÓN DE ARCILLAS

Una de las consecuencias directas de la capacidad de intercambio catiónico de las arcillas es la posibilidad de reemplazar los cationes interlaminares por otras especies catiónicas de mayor tamaño (oligocaciones), separando y estabilizando las láminas, y generando de este modo un sistema microporoso. El tratamiento térmico al aire transforma estos cationes en partículas de óxidos, que actúan como “pilares” impidiendo que las láminas se vuelvan a cerrar por efecto de deshidratación o calcinación [2].

La figura 3 muestra esquemáticamente una arcilla tipo 2:1 pilarizada. Entre las láminas elementales (A) aparecen los pilares (P) que mantienen estas láminas separadas a una distancia D. El espaciado basal (d_{001}) es la distancia que resulta de sumar el espesor de una lámina (A) y el espaciado interlamilar (D). Los cationes interlaminares de la arcilla que no han sido intercambiados continúan en el espacio interlamilar (B) y están representados en la figura como cationes de intercambio residuales (\square). Los pilares pueden también poseer grupos funcionales o sitios activos (\bullet) que les confieran propiedades catalíticas específicas y están separados por una distancia interpilar promedio (E) [4]. Es todavía objeto de controversia precisar si estos grupos funcionales pueden ser iones metálicos sustituidos isomórficamente dentro de la estructura de los oligocaciones, de los cuales el sistema Al_{13}^{7+} es de lejos el más estudiado, formando verdaderos pilares

mixtos, o si solo se trata de especies “decorando” la superficie de los pilares y de la interlámina del aluminosilicato parental [5-8].

Figura 3. Esquema de una arcilla pilarizada [4]



Este método de obtención de nuevos materiales ofrece como característica principal una porosidad con una distribución bien definida, alta estabilidad térmica y mayor accesibilidad a sitios activos, tanto estructurales de las arcillas como proporcionados por los pilares. El interés en estos materiales surge esencialmente de la posibilidad de controlar la química de superficie y la micro textura (superficie específica, micro y mesoporosidad) de los materiales modificados, a escala molecular [2].

El proceso de pilarización consta de la preparación del agente pilarizante (oligomerización) y de la pilarización propiamente dicha, que consiste en el intercambio iónico de los cationes originales de la arcilla (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , etc.) por los oligómeros generados (cationes organometálicos complejos o polihidroxidaciones de Al, Zr, Fe, Cu, Mn, Ti, etc.) [4,9], seguida de calcinación. El aumento en el espaciado basal y la generación de una nueva estructura microporosa son consecuencias directas del proceso, características que a diferencia de los materiales naturales, se mantienen en rangos más amplios de temperatura, y ambientes químicos más agresivos. Lo anterior permite que estos sólidos sean de interés particular en muy diversos campos de la catálisis heterogénea [10].

La preparación del agente pilarizante puede ser realizada por síntesis interna o externa. En la síntesis interna el agente pilarizante es preparado *in-situ* dentro del

espacio interlaminar de la arcilla, la formación de la estructura laminar es gradual y puede ser considerada como un proceso natural simulado, o aún acelerado. En la síntesis externa, el agente pilarizante es preparado separada y previamente, y a continuación adicionado a la arcilla. La reacción de intercambio es rápida e incrementada en proporción y velocidad por la diferencia de carga que exista con los cationes originales. Aunque se pueden emplear ambos tipos de síntesis para producir arcillas pilarizadas, la síntesis externa es la más adecuada, ya que presenta mayor versatilidad y admite la preparación del agente pilarizante en un sistema químicamente puro, bajo condiciones controladas [4].

En la bibliografía se documenta la preparación de arcillas pilarizadas con oxihidróxidos y compuestos organometálicos de muchos metales (Al [11-14], Fe [15-17], Ti [18,19], Cr [16], entre otros). Asimismo, se han empleado métodos de modificación que implican dos o más cationes buscando mejorar la estabilidad térmica de la arcilla pilarizada, además de ser una vía para extender sus aplicaciones catalíticas. En tal sentido, se han reportado diversos sistemas mixtos con Al, entre los que se destacan los sistemas Al-Fe [17,20] y Al-Cu [20-22], entre otros.

Entre las variables de síntesis más importantes que afectan el proceso de pilarización se encuentran: las características estructurales de la arcilla de partida tales como composición química y mineralógica, magnitud y localización de la carga interlaminar; el tipo de catión metálico, su grado de hidrólisis y estabilidad en la solución oligomérica, distribución de tamaños y cargas de los oligocaciones; el proceso de intercambio catiónico, la pilarización como tal y los tratamientos posteriores como el secado y lavado [4,10]. Los materiales pilarizados reportados en la bibliografía presentan espaciados basales que varían entre 16,4 y 28,4 Å y superficies BET por adsorción de N₂ entre 150 y 500 m²/g, mostrando que las condiciones de preparación influyen drásticamente sobre las propiedades fisicoquímicas del producto final [4].

2.2.1 Precursores de pilarización. Una gran variedad de cationes polinucleares u oligocaciones han sido utilizados en la preparación de arcillas pilarizadas. Los factores más importantes que afectan la formación y propiedades de estos son [2]:

- La concentración y naturaleza del ión metálico
- La basicidad o grado de hidrólisis de la solución intercalante (relación OH⁻/Mⁿ⁺)
- Naturaleza y velocidad de adición del agente hidrolizante
- Temperatura de hidrólisis
- Tiempo y temperatura de envejecimiento de la solución intercalante

2.2.1.1 Precursores de aluminio y/o manganeso. Dos tipos de reactivos pilarizantes a base de aluminio han sido generalmente empleados en la pilarización de arcillas. El primero consiste en una solución comercial conocida

como clorhidrato de aluminio (Al-Chlorydro®), que es un producto preparado por reacción de AlCl_3 acuoso con aluminio metálico, mientras que el segundo es una solución de AlCl_3 hidrolizada con base, preparada a relaciones molares $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ entre 1,0 y 2,5. La forma y distribución exacta de todas las especies generadas no ha sido totalmente establecida. Pero el ión polinuclear cuya formación conviene promover es el llamado ión de Keggin $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}\cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{7+}$ [4,23].

Por otra parte, a pesar de las interesantes propiedades catalíticas conocidas de los óxidos de manganeso [24-34], son pocos los estudios que tratan sobre la incorporación de este metal por métodos de intercalación/pilarización sobre arcillas naturales. Esto posiblemente se debe a que el manganeso forma especies muy complejas con el oxígeno, especialmente en presencia de otros cationes y agua, dificultando su caracterización. Además, los óxidos de manganeso pueden existir en diferentes formas cristalinas y formar compuestos con multiplicidad de estados de oxidación, complicando de igual forma el control microestructural de su química en solución [35].

Como precursores de pilarización a base de manganeso se han empleado sin mucho éxito las sales de dicho metal en soluciones mixtas con aluminio, como $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en una relación molar entre $\text{OH}^-/\text{M}^{n+}$ 1,5 y 2,0 [35-37]. Agregados organometálicos e inorgánicos del metal documentados en la literatura [38-44] entre los que se encuentran los "clusters" con alto estado de oxidación, complejos multinucleares que contienen iones Mn (III) y Mn (IV) y "clusters" Mn-carboxilato, que presentan importantes propiedades biológicas y magnéticas, no han sido a nuestro conocimiento probados como precursores de pilarización de arcillas expandibles.

No se ha reportado detalladamente la formación de polioxocaciones de manganeso; sin embargo, *Vicente y col.* [36], estudiaron la intercalación de saponitas y montmorillonitas con soluciones mixtas de Al-Mn empleando acetilacetato de Mn(II) y acetato de Mn(III) dihidratado como precursores de este metal, teniendo en cuenta que los radios iónicos de estos cationes son mayores que los radios iónicos de Al^{3+} en sus diferentes números de coordinación, se puede presentar una sustitución isomórfica y podrían incorporarse a la estructura de la especie Al_{13}^{7+} , debido a que un catión de mayor tamaño puede intercambiarse y estabilizarse dentro de la estructura más fácilmente que uno de menor tamaño. Respecto a los sólidos intercalados únicamente con aluminio, estos investigadores no encontraron diferencias significativas en sus propiedades fisicoquímicas; los espaciados basales de los sólidos intercalados (17,8-18,9Å) y de los sólidos calcinados (17,8-18,1Å) fueron similares a los obtenidos en la intercalación con polioxocaciones Al_{13}^{7+} (17,8 y 18,6Å). Los anchos de pico a altura media correspondientes al espaciado basal para los sólidos intercalados fueron también semejantes a los observados para los sólidos intercalados con Al_{13}^{7+} . No obstante, se evidenció que este ancho de pico se incrementa al calcinar los

sólidos que contienen Mn, sugiriendo que la calcinación tiene un efecto negativo sobre las propiedades fisicoquímicas de estos sólidos. Como el contenido de unidades de Al fijadas es muy similar en los dos casos, se cree que este efecto es debido a la incorporación de cantidades muy pequeñas de Mn.

En cuanto a las superficies específicas de los sólidos intercalados con Al-Mn estuvieron entre 187–207m²/g y luego de la calcinación entre 131–142m²/g, claramente más bajas que las de las mismas arcillas intercaladas con Al₁₃⁷⁺ (303–372m²/g). Los análisis por DRX revelaron una baja estabilidad térmica, con base en la disminución de la superficie después de la calcinación. Respecto a la composición química de los sólidos, se incorporaron 10 a 11% de Al₂O₃, pero solamente de 0,25 a 0,29% de Mn expresado como MnO, indicando las muy bajas proporciones de Mn que se logran estabilizar empleando soluciones mixtas Al-Mn.

Teniendo en cuenta las anteriores consideraciones, plantean que el método de co-intercalación no es útil para preparar arcillas pilarizadas con contenidos significativos de manganeso.

A. Gil y *col.* [37] y L.M. Gandía y *col.* [45] documentan la fijación de muy pequeñas cantidades de MnO₂ en arcillas por métodos de co-intercalación empleando MnCl₂·4H₂O o Mn(NO₃)₂·4H₂O, reforzando lo comentado respecto a la eficiencia de incorporación, además de condicionar el comportamiento de los materiales como sólidos activos en la oxidación catalítica completa de acetona, como molécula representativa de VOCs.

2.3 METODOS DE PREPARACIÓN Y MODIFICACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS

La actividad de una especie para catalizar una reacción específica depende de su naturaleza química; cuando el fenómeno catalítico ocurre en fase heterogénea, se encuentra estrechamente relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido activo, siendo estas por supuesto un reflejo de la química del sólido.

Cuando el catalizador esta presente en fase sólida y los reactivos en fase líquida o gaseosa, la reacción activada ocurre en la interfase, es decir, en la superficie del catalizador. En las reacciones catalizadas por sólidos hay que considerar por lo menos las siguientes etapas:

- Difusión de los reactivos desde la fase fluida hasta los sitios activos en la superficie del sólido,
- Quimiadsorción de los reactivos sobre la superficie del sólido,
- Activación de las moléculas adsorbidas,
- Reacción de las especies activadas para formar los productos,
- Desorción de los productos de la superficie y,

- Difusión de las moléculas de producto(s) desde la superficie del sólido hasta la fase fluida [46].

Por muchos años, el desarrollo y la preparación de catalizadores heterogéneos era considerada más como una práctica de la alquimia que de la ciencia, con el predominio de experimentos de ensayo – error; solo hasta a partir de los años 1970's se comenzó a experimentar un gran interés por investigaciones sobre el tema [47]. Dentro de las ventajas que presenta la catálisis heterogénea se encuentran: facilidad de manipulación y almacenamiento de las especies activas, mayor estabilidad de las mismas, disminución del efecto de envenenamiento cuando se emplean soportes con una elevada superficie específica, y mayor facilidad de recuperación y reuso de la fase activa [2].

Los catalizadores sólidos pueden de forma muy general ser clasificados según el procedimiento de preparación como: (i) catalizadores másicos o (ii) catalizadores impregnados o soportados. Sobre esta base tales métodos de preparación generan una fase catalíticamente activa que es la nueva fase sólida en sí misma, o logran que la fase activa sea introducida y fijada en un sólido preexistente llamado soporte, mediante un proceso que depende fundamentalmente de la superficie y naturaleza química del soporte, respectivamente. Estos últimos son los preferidos en la mayoría de aplicaciones, particularmente en aquellas que demandan de sitios activos bien distribuidos sobre una alta superficie específica, o que son muy susceptibles a efectos de sinterización [47].

2.3.1 Catalizadores soportados. Los catalizadores soportados consisten en uno o más componentes catalíticamente activos depositados sobre la superficie de un soporte. Los soportes más idóneos para la preparación de catalizadores sólidos son los que poseen una elevada porosidad, y regularmente también una elevada superficie específica para que la relación de área activa por unidad de volumen sea alta; con esto se busca que la difusión de reactivos y productos a través de la estructura porosa resulte favorecida, facilitando la llegada de los mismos a los centros activos.

Uno de los procesos que permiten la optimización de las propiedades físicas requeridas en un catalizador sólido es la incorporación de una fase activa metálica sobre materiales de elevada resistencia mecánica, área superficial y volumen de poros, en el que es importante que el metal quede altamente disperso [2,48]. Muchas fases activas corresponden a metales de transición, con orbitales *d* semillenos (Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Mn, y Cu), altamente susceptibles de participar en enlaces con las especies quimiadsorbidas, y se soportan generalmente sobre materiales tales como: alúminas, sílica gel, carbón activado, magnesia, zeolita [49,50]. El catalizador óptimo es, por tanto, el que reúne la necesaria combinación de características para optimizar actividad, selectividad, tiempo de vida, facilidad de regeneración y baja incidencia de envenenamiento entre otras, a cambio de un costo razonablemente bajo.

Los métodos más comunes de preparación de catalizadores soportados son: impregnación, intercambio iónico y adsorción.

2.3.1.1 Impregnación. La impregnación consiste en la deposición de la solución iónica del precursor metálico sobre el soporte; el disolvente se elimina por secado convencional. Pueden distinguirse dos métodos de contacto, dependiendo del volumen de solución involucrado: impregnación húmeda e impregnación húmeda incipiente.

En la impregnación húmeda se utiliza un exceso de solución, después de un cierto tiempo el sólido es separado y el exceso de disolvente aún presente es evaporado mediante secado. Cuando la cantidad de solución corresponde al volumen poroso del soporte, el método se denomina impregnación incipiente y dentro de sus principales ventajas están su simplicidad y bajo costo [49].

2.3.1.2 Intercambio iónico. Consiste en sustituir un ión A en una interacción electrostática con la superficie de un soporte por otro ión B. El soporte que contiene los iones A se suspende en exceso de un volumen (comparado a su volumen poroso) de una solución que contiene los iones B. Los iones B penetran gradualmente los poros del soporte, mientras los iones A pasan a la solución, hasta que se establece un equilibrio correspondiente a una distribución dada de los dos iones entre el sólido y la fase fluida [47,49]. Los sistemas catalíticos que necesitan compensar la carga de iones son materiales ideales para el intercambio iónico (zeolitas, arcillas catiónicas o hidróxidos dobles laminares entre otros). La mayoría de los soportes de óxidos cuando están suspendidos en una solución acuosa, desarrollan una carga superficial dependiente del pH. Estos óxidos pueden exhibir una tendencia diferente hacia la adsorción de cationes, aniones o ambos; cationes en soluciones básicas y aniones en soluciones ácidas. La carga superficial de un sólido depende de su punto isoeléctrico así como del pH y de la fuerza iónica de la solución [47].

2.3.1.3 Adsorción. Permite el anclaje de un precursor sobre un soporte. El término adsorción se utiliza para denominar todos los procesos donde las especies iónicas o neutras en solución, son atraídas específica (químioadsorción) o inespecíficamente (fisiadsorción) por la superficie del sólido, producto de sus enlaces descompensados, estableciéndose una vez más un equilibrio dinámico entre las especies adsorbidas y aquellas presentes en la fase fluida del sistema [47].

2.3.2 Catalizadores de manganeso soportado. Se ha estudiado la incorporación de manganeso en diversos soportes tales como carbón activado, zeolitas y alúmina, encontrando interesantes aplicaciones catalíticas.

El carbón activado ha sido empleado como soporte de óxidos de Mn para su aplicación en la conversión de N_2O , empleando como precursoras sales de

manganeso, y su actividad catalítica se ha atribuido a la transferencia redox de oxígeno a los sitios activos del carbón [51]. Se ha alcanzado también una alta actividad catalítica en la reacción de descomposición de metanol empleando $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ soportado [52]. Las zeolitas son muy útiles como soportes de catalizadores para muchas reacciones de gran interés como el craqueo, isomerización y síntesis de hidrocarburos; las zeolitas sintéticas como H-ZSM-5 son importantes en la oxidación de diclorometano y tricloroetileno al ser empleadas como soportes de óxidos de manganeso, exhibiendo una alta actividad con respecto a otros soportes como alúmina y sílica, al parecer debido a su acidez y a la alta dispersión alcanzada por las especies metálicas de Mn [53]. De igual forma, algunas Mn-porfirinas soportadas en zeolitas resultaron activas en la oxidación de monoterpenos en presencia de H_2O_2 /acetato de amonio, a temperatura ambiente y presión atmosférica [54], mientras que óxidos de manganeso soportados han sido activos en la oxidación de ciclohexeno con ozono [55].

En cuanto al empleo de la alúmina como soporte para el Mn, se han desarrollado estudios basados en óxidos mixtos Cu-Mn tipo espinela soportados en Al_2O_3 , aplicados a reacciones de oxidación catalítica de CO a bajas temperaturas, que logran mejorar su eficiencia respecto a la de los óxidos de Cu-Co [56]; igualmente, se ha estudiado la capacidad de adsorción de óxidos y oxihidróxidos de Mn soportados en alúmina, demostrando que la presencia de Mn^{3+} convierte éste sistema en un adsorbente óptimo de NO [57]. En otros estudios con óxidos de Mn soportados, la combustión total de formaldehído se alcanza a 220°C con 18,2% Mn sobre Al_2O_3 [58]; el vapor de agua ejerce un efecto en la oxidación catalítica de benceno [59] y en la descomposición de ozono a temperatura ambiente [60], generando cambios estructurales en los sólidos.

Los catalizadores de Mn muestran un buen comportamiento en reacciones redox como la oxidación de metano, metanol, etanol, clorobenceno, CO y propano. Hu y *col.* [61] compararon la actividad de catalizadores de Mn soportado por impregnación húmeda en Al_2O_3 , SiO_2 y TiO_2 en la combustión de metano, encontrando una mayor actividad catalítica para la alúmina con un 90% de conversión.

El soporte a emplear se puede seleccionar dependiendo de la acidez requerida para una reacción determinada; sin embargo, el costo es un parámetro importante a la hora de la elección del adsorbente, y por tal razón las arcillas pilarizadas se presentan como alternativas interesantes para el desarrollo de materiales ácidos modificados con manganeso.

2.3.2.1 Manganeso soportado sobre arcillas pilarizadas. Los catalizadores de manganeso soportado se han preparado principalmente empleando sales complejas, para la obtención de mezclas de óxidos u óxidos mixtos en soportes como saponitas y montmorillonitas [35-37,45]. Estos materiales se han aplicado principalmente en reacciones de eliminación de VOCs (acetona) [37,45].

La preparación de catalizadores soportados de manganeso y su caracterización, son de gran interés en la actualidad. Gandía y col. [35], sintetizaron y caracterizaron catalizadores con óxido de manganeso soportado en arcillas previamente pilarizadas con aluminio y zirconio, por medio de impregnación húmeda con $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, siendo este el primer estudio reportado sobre el uso de arcillas pilarizadas (saponita y montmorillonita) como soportes de óxidos de manganeso.

Los catalizadores fueron preparados para contener al final cerca de 10% en peso de MnO_2 , y fueron calcinados a 500°C . Los resultados de caracterización mostraron tras la impregnación con nitrato de manganeso, pérdidas entre 14 y 36% respecto a la superficie específica total de las arcillas intercaladas; una tendencia similar se observó para el volumen de microporo, aunque la distribución de tamaño de poro permaneció casi sin cambios. El procedimiento de preparación permitió una buena distribución del precursor $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sobre la superficie de las arcillas pilarizadas, incluso alcanzando su red porosa interna; la intercalación con acetato de zirconio generó sólidos con mayor espaciado basal y estabilidad térmica. Posterior a la calcinación se detectó la presencia de MnO_2 , Mn_2O_3 y Mn_3O_4 y se estableció una débil interacción entre los óxidos de manganeso y la superficie de las arcillas pilarizadas.

M.A. Vicente y col. [36] sintetizaron catalizadores de manganeso (10% nominal de MnO_2) soportado en arcillas (saponita y montmorillonita) pilarizadas con aluminio, por impregnación húmeda, usando como precursores sales complejas del metal (acetilacetonato de manganeso (II) y acetato de manganeso (III) dihidratado). Los análisis de caracterización mostraron que tras la impregnación, la mayor parte de los soportes mantuvieron su estructura laminar; sin embargo, el área superficial específica disminuyó marcadamente pero aumentó para algunos sólidos impregnados luego del proceso de calcinación, después del cual se encontraron partículas dispersadas de Mn_2O_3 y Mn_3O_4 .

Las superficies específicas BET de los sólidos impregnados secados a 50°C estuvieron entre $1\text{-}80\text{m}^2/\text{g}$; sin embargo, en la mayoría de los casos se incrementaron considerablemente luego de la calcinación para alcanzar valores entre $80\text{-}90\text{m}^2/\text{g}$. Tanto los catalizadores secados como los calcinados presentaron superficies más bajas que las de las correspondientes arcillas pilarizadas. Este comportamiento se atribuyó a un bloqueo total o parcial del acceso a las redes internas por los complejos metálicos, que puede depender de la densidad de pilares en la capa interlaminar, la carga del metal, y la relación entre el volumen ocupado por estos complejos y el volumen interpilar vacío. El bloqueo parcial de la superficie se explica por una reacción química entre el precursor metálico y los grupos funcionales superficiales del soporte, principalmente grupos hidroxilo, sustituyendo parcialmente los ligantes originales del precursor. Por lo tanto, se sugiere que los grupos hidroxilo pueden actuar

como ligantes del manganeso, y así los precursores metálicos pueden anclarse en la superficie de las láminas de la arcilla o, alternativamente, en la superficie más reactiva de los pilares, dando lugar a una reorganización de la esfera de coordinación de los cationes originales.

Una serie de catalizadores de óxido de manganeso soportado sobre dos arcillas naturales, una montmorillonita y una saponita, previamente pilarizadas y no pilarizadas con aluminio y zirconio, fueron evaluados por *A. Gil y col.* [37] en la oxidación completa de acetona, encontrando una actividad significativa de las arcillas soportadas sobre la transformación catalítica de compuestos orgánicos volátiles (VOCs), hacia intermediarios orgánicos menos refractarios. Con respecto a la composición de los pilares establecieron el siguiente orden de incremento en la eficiencia catalítica: Arcillas pilarizadas con Al < Arcillas no pilarizadas < Arcillas pilarizadas con Zr.

Las temperaturas requeridas para alcanzar la conversión completa de acetona fueron un poco más bajas para los catalizadores de óxido de manganeso soportados en montmorillonita (dioctaédrica) que para los soportados en saponita (trioctaédrica). La presencia de sitios ácidos situados en la superficie de los pilares y en las capas tetraédricas de la arcilla, influyó en el comportamiento del catalizador, ya que sobre los catalizadores más ácidos las reacciones de condensación aldólica de la acetona compiten más fuertemente con su oxidación completa, incidiendo de manera más significativa respecto a lo observado con los sólidos menos ácidos.

2.3.3. Formación de agregados polinucleares de manganeso. Un agregado polinuclear o “cluster” es una especie que contiene grupos de uno o más átomos metálicos donde el enlace metal-metal es el principal; actualmente también se emplea este término para complejos di y polinucleares unidos sólo por ligantes puente. Los ligantes que típicamente estabilizan agregados polinucleares son el carbonilo, halogenuros, isocianatos y olefinas. El conjunto de ligantes alrededor del catión central conforman un cluster [46,62].

Según la teoría de ácidos y bases duros y blandos de Pearson, los clusters más estables se forman con interacciones duro-duro o blando-blando. En este caso el enlace sería más fuerte debido a un mayor solapamiento de orbitales [63,64].

Con el objeto de aproximar una descripción de los fenómenos de superficie, los clusters han sido considerados como modelos que ayudan a describir las reacciones que ocurren sobre la superficie activa de catalizadores heterogéneos [65]. El hecho de contar con estructuras de múltiples átomos enlazados entre sí, conduce a la posibilidad de obtener un efecto cooperativo entre los átomos metálicos; además, por la estabilidad que implica la interacción directa con los centros metálicos, el uso de ligantes con diversos modos de coordinación permite controlar su reactividad y selectividad. Por sus características físicoquímicas, los

agregados metálicos carbonílicos son compuestos generalmente estables, y fácilmente caracterizables por técnicas espectroscópicas convencionales IR, RMN, DRX [65,66].

Existen diversos reportes sobre la actividad de agregados de metales de transición en fase homogénea, en transformaciones catalíticas de compuestos orgánicos. Sin embargo, es poca la información sobre el mecanismo catalítico que involucra especies polinucleares, a pesar de que la determinación de este mecanismo podría arrojar luces sobre etapas fundamentales de las reacciones catalíticas en fase heterogénea [65].

Las aplicaciones de los clusters metálicos son variadas; se empezaron a emplear como catalizadores de reacciones industriales. Por ejemplo, el $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ cataliza la reacción de Fischer-Tropsch. El mejor papel de los cluster como catalizadores se puede encontrar en la naturaleza, pues el nitrógeno es convertido en amoníaco por medio de la nitrogenasa, gracias a un cluster de tipo Fe-Mo-S. También el monóxido de carbono se oxida a dióxido de carbono por la deshidrogenasa-monóxido de carbono; las hidrogenasas se activan en presencia de hierro molecular y en los clusters de níquel y hierro. En las hidrogenasas, la subunidad pequeña de la enzima contiene una cadena lineal de clusters de hierro-azufre que se cree, facilitan la transferencia *in-situ* de electrones con el aceptor de electrones fisiológico citocromo C3 [63]. Se demostró que el ferredoxin tiene Fe_4S_4 en forma de clusters. Las ferredoxinas son pequeñas proteínas, cuya principal función es la transferencia de electrones, las cuales contienen uno o más clusters de Fe-S.

Los clusters están formados en su mayoría por metales refractarios; los más estables son los que tienen en su centro metales con orbitales *d* largos porque éstos favorecen el traslape de orbitales de valencia; de esta forma, los metales con estado de oxidación bajo y cargas efectivas pequeñas tienden a formar clusters estables. Los metales del bloque *d* pueden alternar fácilmente entre varios estados de oxidación, dando lugar a una gran versatilidad en su forma de coordinación. El manganeso exhibe el intervalo más amplio de estados de oxidación de todos los metales de la primera fila del bloque *d*, donde los estados más bajos están estabilizados por ligantes π aceptores, normalmente en complejos organometálicos. Es por esto que la mayoría de propiedades catalíticas van de la mano con su labilidad redox [63,67].

Como se ha mencionado, el estudio de la química de clusters de manganeso con alto estado de oxidación es de gran importancia, debido a sus interesantes propiedades tanto biológicas como magnéticas.

Una vía muy común para la formación de clusters de manganeso con valencias altas implica la reacción de precursores de Mn^{II} - Mn^{VII} en cantidades estequiométricas; sales de permanganato de potasio o de sodio se utilizan para las reacciones en medios acuosos. Ligantes como nitrógeno y oxígeno también son importantes en la formación y estabilización de clusters oxo-manganeso;

ligantes N-donores son comunes y van desde bidentados hasta polidentados prediseñados e incluyen alifáticos, cíclicos, bases de Schiff y sistemas polipiridil [66,68-70].

Se han investigado una serie de complejos multinucleares de manganeso como modelos para la enzima responsable del *fotosistema II* la cual contiene un núcleo de Mn con puentes carboxilato, que convierte H₂O en O₂, en donde se propone que el sitio activo de la enzima que facilita la reacción, es un cluster de estados de oxidación mixtos, con una unidad [Mn(μ-O)₂Mn(μ-O)₂Mn] en combinación con un cuarto centro de Mn [44,63,66]. En los esfuerzos por obtener un modelo de este sitio activo se han sintetizado varios complejos tetranucleares estructuralmente distintos que contienen iones Mn³⁺ y Mn⁴⁺ unidos por ligantes con átomos donores como oxígeno y nitrógeno. Uehara y col. [66,71] reportaron un complejo [Mn₄O₄(tmdp)₂(H₂O)₂]⁴⁺ donde se utiliza un ligante polidentado piridil; el complejo contiene dos unidades diméricas cada una con dos valencias, iones Mn^{III} y Mn^{IV}. En este complejo, los grupos alcóxido se unen a los dímeros alternativamente.

Una clase diferente de cluster tetranuclear de manganeso con una geometría cubana distorsionada que contiene un núcleo [Mn^{IV}Mn^{III}₃O₃X] (donde X es un heteroátomo) ha sido estudiado por Christou y col. [72]; Armstrong y col. [69] presentaron un complejo en forma de adamantano con un centro [Mn^{III}Mn^{IV}₃(μ-O)₆(bpea)₄]³⁺ soportado por un ligante tridentado bpea.

Dentro de los clusters hexanucleares de manganeso se encuentra la estructura [Mn₆O₇(mpdp)₃(bpy)₃]⁺ reportada por Christou y col. [73] la cual contiene un núcleo [Mn^{III}₃Mn^{IV}₃O₇]⁷⁺ y un ligante dicarboxilato, m-fenilendipropionato (mpdp). Este complejo fue obtenido por oxidación de un complejo dinuclear Mn₂^{III}, [Mn₂(μ-O)(μ-mpdp)(bpy)₂(H₂O)(MeCN)]²⁺, con [Buⁿ₄N]MnO₄.

El complejo [Mn₁₂O₁₂(O₂CR)₁₆(H₂O)_n] (R= alquilo o arilo; n= 3 o 4), comúnmente denominado Mn₁₂, representa una única clase de complejos que poseen grupos μ₃-oxo y puentes carboxilatos como ligantes. El primero en esta serie de clusters dodecanucleares, [Mn₁₂O₁₂(O₂CCH₃)₁₆(H₂O)₄] (66) (Mn₁₂ac), fue preparado por Lis [74] por tratamiento de Mn(O₂CCH₃)₂·4H₂O con KMnO₄ en un solvente compuesto ácido acético/agua. Posteriormente, otros derivados Mn₁₂ se han obtenido por reacciones de intercambio de carboxilato. Estos clusters han sido ampliamente estudiados debido principalmente a su comportamiento superparamagnético a muy bajas temperaturas (T <4K).

Otro campo de estudio es la ruta para nuevos compuestos Mn-carboxilato empleando ligantes puente bis(monodentados) en lugar de los tradicionales ligantes quelato bidentados. Dentro de las ventajas de incluir ligantes puente bis(monodentados) están: la posible desviación de sistemas de reacción conocidos, desarrollados usando ligantes tipo quelato a nuevas especies como resultado de las diferentes formas de unión de los ligantes puente; la posibilidad

de desencadenar la agregación de especies preformadas en nuevos productos con alta nuclearidad, y el potencial de vincular unidades del cluster para formar polímeros de coordinación [41].

La síntesis de sulfuros metálicos [75,76] se ha estudiado ampliamente debido a sus particulares propiedades ópticas y eléctricas, para su aplicación en electroluminiscencia y óptica no lineal, al igual que se ha investigado la incorporación de partículas de sulfuro de manganeso (MnS) en sistemas mesoporosos y materiales laminares debido a que las propiedades ópticas de agregados tipo MnS dependen de la forma y tamaño de las partículas. El sulfuro de manganeso posee estructura tipo sal de roca y presenta propiedades antiferromagnéticas y semiconductoras.

Iacomí y col. [38], sintetizaron agregados polinucleares de MnS dentro de la estructura de una zeolita tipo laumontita, por medio de un proceso de intercambio iónico con $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ y posterior tratamiento con flujo de H_2S . Estudios por DRX, ^{29}Si MAS-NMR, ^{27}Al MAS-NMR y EPR, evidenciaron la formación de clusters semiconductores de MnS bien definidos dentro de los canales de la zeolita empleada, demostrada por el incremento en los ángulos TOT (T = Si o Al) y la preservación de la estructura cristalina en el aluminosilicato receptor. Dicho procedimiento favoreció la formación *in-situ* de agregados polinucleares de MnS y también de algunas nanopartículas metálicas de manganeso.

2.3.4 Inmovilización de complejos tipo Base de Schiff - manganeso (III)

2.3.4.1 Microencapsulación. La inmovilización por microencapsulación es un proceso mediante el cual ciertas especies activas son introducidas y atrapadas dentro de un enrejado cristalino, que permita el acceso y contacto con otras sustancias pero que impida físicamente su pérdida. Esta estrategia de inmovilización permite proteger estas especies activas por ejemplo de reacciones de oxidación debido a la luz o al oxígeno. Una ventaja adicional es que un compuesto encapsulado puede o bien liberarse gradualmente desde la matriz en donde se encuentra atrapado, o reaccionar dentro de los canales estructurales de la matriz hospedera sin necesidad de dispersarse en el medio de reacción. Se utiliza el término microencapsulación especialmente cuando se emplean sustancias de bajo peso molecular o en pequeñas cantidades [77].

La selección del proceso de encapsulación debe considerar el tamaño de partícula, las propiedades fisicoquímicas del agente encapsulante y de la sustancia a encapsular, la aplicación objetivo para el material microencapsulado, el mecanismo de reacción y los costos. Los sistemas de encapsulación de complejos metálicos sobre diversos tipos de sólidos son de enorme interés debido al gran número de potenciales aplicaciones en diferentes áreas de la catálisis. La encapsulación de complejos metálicos en sólidos porosos como las arcillas pilarizadas (PILCs), combina las ventajas asociadas a algunas características de

estos soportes como los diámetros de poro y el espacio interlaminar, con las propiedades electrónicas y estereoquímicas de los complejos, y puede conducir a una alta selectividad hacia ciertos productos con una estructura precisa; además, se puede evaluar la posibilidad de adelantar el proceso de encapsulación de los complejos metálicos simultáneamente con el de pilarización. Sin embargo, la aplicación de arcillas pilarizadas para hospedar compuestos organometálicos microencapsulados está escasamente documentada, en contraste con la de otros aluminosilicatos como las zeolitas [78].

2.3.4.2 Complejos tipo SALEN manganeso (III). La facilidad para sintetizar complejos tipo base de Schiff de manganeso (III) a partir de precursores altamente disponibles y de bajo costo constituye uno de sus principales atractivos de estos compuestos; los ligantes son sintetizados a partir de diaminas y derivados del salicilaldehído [78]. Los complejos de manganeso (III) con bases de Schiff y ligantes porfirina han sido ampliamente estudiados; estos complejos catalizan la transferencia de oxígeno atómico a sustratos orgánicos en sistemas biológicos y son también importantes en el desarrollo de catalizadores para síntesis orgánica [66].

La epoxidación de alquenos catalizada por complejos base de Schiff - manganeso (III) con de esfera de coordinación tipo N_2O_2 , comúnmente conocidos en la literatura como complejos SALEN, ha sido objeto de numerosas publicaciones [78-87], donde se estudia principalmente su actividad catalítica altamente quimioselectiva y estereoespecífica, en la cual los ligantes portan centros quirales en el puente diimino y eventualmente también grandes grupos quirales cerca del centro metálico.

Hasta ahora los complejos SALEN – Mn (III) se han aplicado tanto a escala de laboratorio como a nivel industrial en la epoxidación catalítica en fase homogénea de algunos alquenos sin funcionalizar, empleando iodosilbenceno, hipoclorito de sodio, peróxido de hidrógeno o alquilhidroperóxidos como agentes oxidantes; el mecanismo de reacción y los productos obtenidos dependen de diversos factores como la naturaleza del alqueno, del agente oxidante y de la estructura del ligante SALEN [78]. Por lo anterior, recientemente la heterogenización de tales complejos esta recibiendo gran atención y se han reportado varias aproximaciones a la inmovilización de complejos tipo SALEN-Mn (III) quirales sobre diversos sólidos inorgánicos tales como sílica, zeolitas, microencapsulación en membranas de polidimetilsiloxano, polímeros soportados, carbón activado y arcillas [79,88,89].

Los materiales porosos presentan la gran ventaja de poder alojar complejos moleculares de gran tamaño sin perturbar significativamente la estructura de los complejos; por esto resulta muy interesante la aplicación de estos sólidos como soportes para la “heterogenización” de muchos sistemas catalíticos. También se ha reportado la actividad catalítica en fase heterogénea, de complejos tipo SALEN–Mn (III) aquirales encapsulados en montmorillonita pilarizada con

aluminio, que han resultado selectivos y reutilizables, preparados por un procedimiento *in-situ* simultáneo de pilarización/encapsulación [82,90,91].

Pankaj Das *y col.* [81] reportaron por primera vez la encapsulación de complejos SALEN–Mn (III) quirales en Al-PILCs; estos investigadores evaluaron la influencia de características estructurales de Al-PILCs como la superficie específica y las dimensiones de poro, sobre la encapsulación de complejos quirales y su actividad en la epoxidación de alquenos. Para la epoxidación enantioselectiva del estireno, emplearon iodossilbenceno (PhIO) y ácido *m*-cloroperoxibenzoico como agentes oxidantes [81,82].

Silva *y col.* [78], probaron varios complejos no quirales [Mn - SALEN X], siendo X un haluro, con diversos sustituyentes sobre los puentes diimina y aldehído; estudiaron la actividad catalítica a temperatura ambiente en la epoxidación de estireno, usando dos fuentes de oxígeno: NaOCl o PhIO, y dos solventes: CH₃CN y CH₂Cl₂. En general los catalizadores presentaron una buena quimioselectividad en la epoxidación de estireno, demostrando alta actividad y selectividad para estas reacciones en fase homogénea así como en fase heterogénea. Cabe destacar que la presencia de sustituyentes voluminosos en el puente diimina incrementa siempre la actividad catalítica de estos compuestos, independientemente de la naturaleza del agente oxidante.

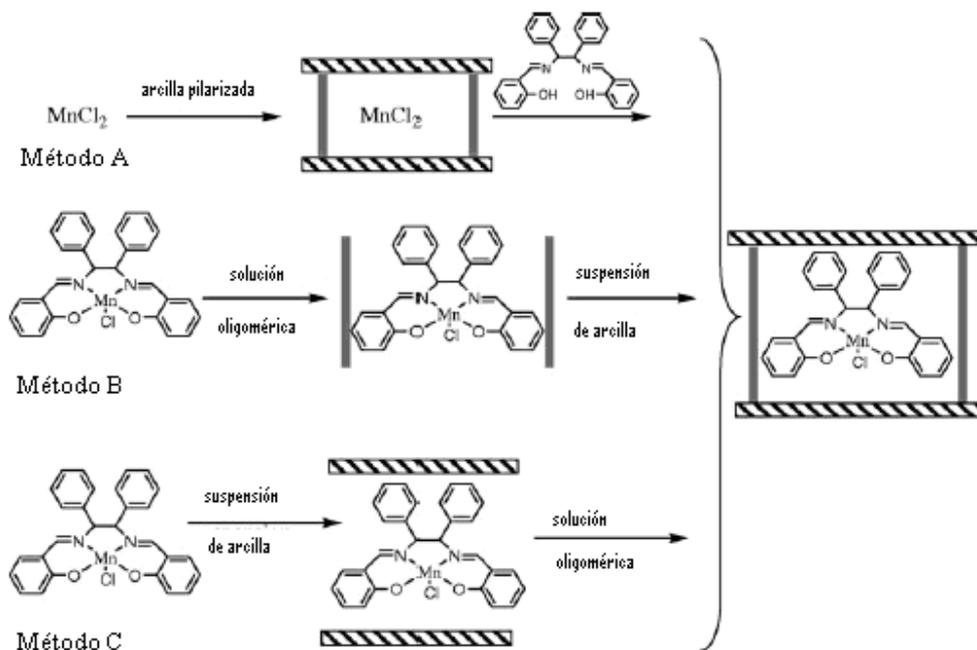
Cardoso *y col.* [82], referenciaron tres metodologías diferentes para la inmovilización de un complejo SALEN – Mn (III) no quiral (ver figura 4) que involucran dos grupos fenilo voluminosos en los puentes imina.

Método A: Se realizó la síntesis *in-situ* del complejo, el cual se inmovilizó en una arcilla previamente pilarizada con aluminio, intercambiando extensivamente la Al-PILC con MnCl₂·4H₂O y luego poniendo en contacto la suspensión con una disolución del ligante SALEN.

Método B: Primero se obtuvo el complejo Mn(SalPh)Cl haciendo reaccionar el ligante SalPh-H₂ con cloruro de manganeso tetrahidratado bajo reflujo, el cual se adicionó lentamente a la solución oligomérica intercalante y finalmente se mezcló con la suspensión de la arcilla previamente hinchada en agua.

Método C: Se obtuvo el complejo al igual que en el método B, adicionándolo a la suspensión de la arcilla previamente hinchada, puesta finalmente en contacto con la solución oligomérica intercalante.

Figura 4. Estrategias empleadas en la inmovilización del complejo [Mn(saldPh)Cl] [82].



Las metodologías B y C buscaban la pilarización/encapsulación simultáneas. El contenido de manganeso en las muestras (obtenido por EAA) indicó que cerca del 20% del complejo agregado inicialmente fue eficientemente inmovilizado en la matriz sólida, independiente del método de preparación usado. Los materiales obtenidos se comportaron como catalizadores quimioselectivos en la epoxidación de estireno a temperatura ambiente en fase heterogénea, usando iodossilbenceno como agente oxidante. La mayor estabilidad en la reutilización del catalizador se alcanzó con los métodos de pilarización/encapsulación simultánea (Métodos B y C) [82].

Por último, pese a la alta actividad de este tipo de catalizadores de Mn en reacciones de oxidación catalítica como la epoxidación, tan ampliamente documentada en la literatura, no se ha probado su actividad como sólidos activos en la eliminación de compuestos orgánicos biorefractarios en medio acuoso, la cual es una reacción que reviste gran importancia, y cuya heterogenización es de enorme interés desde el punto de vista ambiental.

2.4 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS

2.4.1 Análisis químico elemental. La composición química de los sólidos se puede obtener por medio de diversas técnicas como la espectroscopía de plasma inductivamente acoplada (ICPS), fluorescencia de rayos X (XRF) o más recientemente a nivel de superficie por microscopía electrónica de barrido acoplada a una microsonda de rayos X (SEM-EDAX). Sin embargo, también es

posible determinarla mediante técnicas menos sofisticadas como la espectroscopía de absorción atómica (EAA).

Esta técnica se basa en la absorción de radiación monocromática por los átomos del elemento a cuantificar en una muestra, cuando se hace incidir sobre ella un haz de luz con longitud de onda característica. Los átomos en fase de vapor absorben aquellas radiaciones cuyas energías coinciden exactamente con las de sus transiciones electrónicas; dado que las líneas de absorción atómica son muy estrechas y que las energías de transición son características de cada elemento, este método es muy específico. La proporción de radiación absorbida provee una estimación de la concentración del elemento en la muestra, la cual sin embargo debe estar obligatoriamente en disolución. Como fuente de radiación se emplea una lámpara de cátodo hueco que emite a la misma longitud de onda que la usada para el análisis de absorción, lo que produce una gran sensibilidad y un buen ajuste de la ley de Lambert - Beer; la atomización de la disolución se hace usualmente en el seno de una llama sobre la que se aspira la muestra líquida [92].

2.4.2 Capacidad de intercambio catiónico. Bajo ciertas condiciones, los cationes interlaminares de las arcillas son susceptibles de ser intercambiados estequiométricamente por otros. El espaciado entre las láminas varía con la naturaleza del catión interlaminar, con la cantidad de agua disponible y con la presencia de otras moléculas polares [93,94].

Por tanto, la capacidad de intercambio catiónico CIC permite estimar la capacidad de las arcillas para incorporar cationes desde soluciones acuosas con el mismo pH, fuerza iónica y constante dieléctrica. La CIC es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral, que pueden ser generadas por sustituciones isomórficas, enlaces insaturados en los bordes y superficie externa, o por disociación de los grupos hidroxilo accesibles [95].

2.4.3 Difracción de rayos X. La difracción de rayos X consiste básicamente en el seguimiento a una serie de interferencias constructivas entre ondas de rayos X, que se produce solo en ciertas direcciones del espacio. Significa que las ondas para ser difractadas en un dominio coherente tienen que estar en fase, lo que solo ocurre cuando su diferencia de trayectoria es cero o un múltiplo entero de longitudes de onda. Esto se formaliza mediante la ley de Bragg [96]:

$$2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda \quad \text{Donde:}$$

n : Orden de reflexión. Corresponde al número de longitudes de onda entre rayos reflejados por planos atómicos adyacentes.

λ : Longitud de onda de la radiación.

d : Distancia interplanar de la familia de planos paralelos que difractan los Rayos X.

θ : Ángulo de incidencia del rayo.

Por medio de la difracción de rayos X se obtiene un registro gráfico de las señales que las reflexiones originan en función del ángulo de incidencia del rayo, cuando se analizan sólidos cristalinos. La identificación por este método se basa en el hecho de que cada fase cristalina presente en un sólido muestra un patrón característico de difracción de rayos X. La identificación de fases cristalinas constituye uno de los campos de aplicación más importantes del método de polvo cristalino [49,97]. Otras aplicaciones involucran el análisis de ciertas señales específicas sobre las cuales pueden reflejarse cambios estructurales de los materiales objeto de estudio; en el caso de las arcillas resulta muy útil hacer un seguimiento al espaciado basal d_{001} , sobre el cual se observan directamente los cambios microestructurales producto de la expansión y estabilización de la estructura laminar a escala molecular, cuando son pilarizadas.

2.4.4 Superficie específica por adsorción de nitrógeno. El análisis textural de sólidos por medio de la determinación de la superficie específica y de la porosidad, está fuertemente relacionado con la actividad catalítica de los mismos, ya que ésta depende fuertemente de estas dos variables.

La determinación de la superficie específica se realiza generalmente mediante la adsorción de N_2 , para lo cual se requiere de un equipo capaz de medir volumétrica o gravimétricamente la cantidad de moléculas de este gas que son adsorbidas por el sólido analizado, y aplicar a los datos alguno de los modelos clásicos como el de BET (Brunnauer, Emmett y Teller) y el de Langmuir. Mediante un detector de conductividad térmica se determina el volumen de nitrógeno adsorbido a 77K por la muestra de sólido previamente desgasificada, variando la presión parcial del gas y manteniendo la temperatura constante [98,99]. La curva obtenida se conoce como isoterma de adsorción y puede brindar valiosa información sobre el cambio en la naturaleza de un sólido poroso, que en el caso de arcillas pilarizadas, se pone de manifiesto mediante el incremento de la superficie específica debido principalmente a la formación de microporos como consecuencia directa de su expansión [100].

2.5 APLICACIONES CATALÍTICAS DE SÓLIDOS MODIFICADOS CON MANGANESO

Como se expuso anteriormente, los sólidos modificados con manganeso presentan un gran potencial aplicativo como catalizadores en multitud de reacciones químicas, en particular de carácter redox. No obstante, la aplicación de estos materiales no ha sido muy estudiada en reacciones de interés ambiental, como la remoción de compuestos orgánicos tóxicos biorefractarios en fase acuosa. A continuación se presenta el fundamento de este tipo de reacciones.

2.5.1. Tecnologías Avanzadas de Oxidación. Las tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs), también conocidas como procesos avanzados de oxidación, se

basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes orgánicos en fase acuosa, ya que involucran la generación y uso de especies transitorias con elevado poder oxidante, fundamentalmente el radical hidroxilo (HO^\bullet), el cual posee una alta eficacia en la oxidación de compuestos orgánicos [101]. Dichos procesos pueden ocurrir en fase homogénea o heterogénea y los más comunes utilizan ozono, peróxido de hidrógeno, radiación ultravioleta, fotocatalisis o combinación de estos para la generación *in-situ* de los radicales.

Una consecuencia de la elevada reactividad de las especies oxidantes, es que los procesos avanzados de oxidación se caracterizan también por su baja selectividad de ataque, lo que constituye una característica muy deseable para su aplicación en la eliminación de contaminantes presentes en aguas residuales. Se trata de procesos que consumen reactivos como el ozono o el H_2O_2 , por lo que su utilización se debe restringir a sistemas en los que otros procesos más baratos, como los biológicos, no operan eficientemente. Su máximo potencial se aprovecha cuando se consiguen integrar con otros tratamientos a fin de conseguir la máxima economía y eficiencia en el consumo del agente oxidante [101,102].

Cuando emplean un catalizador apropiado, las TAOs pueden llevar a cabo la oxidación en condiciones de operación muy suaves de presión y temperatura, disminuyendo los tiempos de residencia y permitiendo que el tratamiento de efluentes con cargas diluidas de tóxicos orgánicos sea económicamente viable. Los catalizadores que operan en fase homogénea (generalmente sales de cobre y hierro), suelen ser más rápidos y eficientes que los que lo hacen en fase heterogénea, pero tienen la gran desventaja de exigir una etapa de separación adicional para eliminar y/o recuperar el catalizador del efluente final, para evitar de esta manera, que se constituya en otra fuente de contaminación, y su consumo indiscriminado [103].

Se han estudiado múltiples aplicaciones de interés ambiental, de catalizadores en donde el manganeso actúa como sitio activo, entre las que sobresalen:

- Degradación de 2,4 dinitrotolueno (DNT) por ozonización en presencia de manganeso (II) y ácido oxálico, en donde la adición de Mn^{2+} y ácido oxálico produce mayor flujo de radicales hidroxilo, acelerando la descomposición de DNT [24].
- Epoxidación de olefinas catalizada por complejos tipo base de Schiff - Mn (III).
- Descomposición de NO tanto en presencia como en ausencia de oxígeno, a temperatura ambiente [25].
- Oxidación selectiva de *p*-clorotolueno con $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{MnSO}_4/\text{KBr}$ en ácido acético-agua [26].
- Oxidación de CO con catalizadores másicos de MnO, Mn_2O_3 y MnO_2 [27].
- Oxidación completa de formaldehído sobre catalizadores tipo $\text{Ag}/\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$ utilizados en la reducción de emisiones, al igual que la síntesis y caracterización

de óxidos de manganeso empleados en la eliminación de compuestos orgánicos volátiles, en donde se relacionan la alta actividad en la oxidación completa de etanol a CO₂ y H₂O con la estructura del catalizador (presencia de iones Mn³⁺ y grupos OH) [28-30].

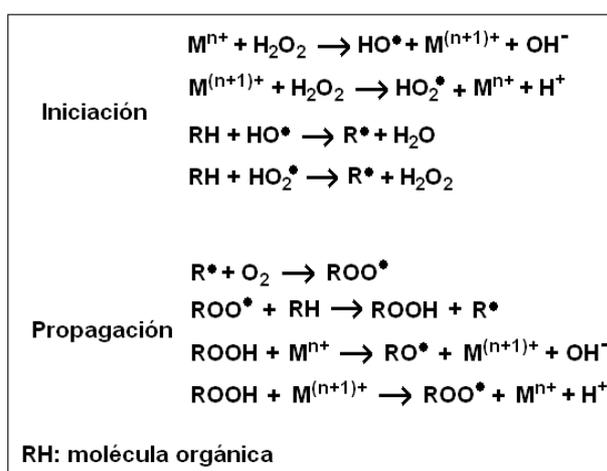
La investigación de metaloporfirinas de Mn para la oxidación parcial hacia productos orgánicos de química fina también ha sido amplia; se han estudiado reacciones de oxidación de alcanos como ciclohexano, al igual que la oxidación de alquenos con yodossilbenceno y peróxido de hidrógeno catalizadas por derivados Mn-porfirinas; la mecánica de oxidación de alcoholes bencílicos con PPh₄HSO₅ catalizada por porfirinas de manganeso (III) y, metaloporfirinas como catalizadores para la oxifuncionalización de hidrocarburos empleando PhIO o H₂O₂, todos en fase homogénea [31-34].

Los iones metálicos estabilizados en matrices sólidas, usados como catalizadores en fase heterogénea, ofrecen una alternativa interesante hacia la eliminación de compuestos orgánicos biorefractarios presentes en diversos efluentes acuosos, mediante la oxidación por vía húmeda. Las anteriores aplicaciones demuestran las interesantes propiedades catalíticas redox que presenta el manganeso en fase homogénea, lo cual lo perfila como candidato para ser soportado en matrices sólidas y aplicado como catalizador en fase heterogénea, de manera análoga a como se han logrado estabilizar metales como Fe y Cu en matrices tipo arcilla pilarizada [10,20,22,104-106]. Teniendo en cuenta que el desempeño catalítico de estos metales en la oxidación de contaminantes orgánicos en soluciones acuosas diluidas depende fuertemente del pH del medio, y que el Fe y el Cu operan eficientemente en un estrecho intervalo de pH (alrededor de entre 3 y 5), la estabilización del Mn presentaría una importante ventaja sobre estos, ya que puede operar en esta reacción a condiciones de pH muy cercanas a la neutralidad (del orden de 7,5), acercando la escalabilidad de la tecnología para su aplicación en sistemas reales de efluentes acuosos contaminados, de muy diversa procedencia.

2.5.1.1 Oxidación catalítica de contaminantes orgánicos en fase húmeda con peróxido de hidrógeno (CWPO). El peróxido de hidrógeno es un oxidante muy versátil para su aplicación en muchos sistemas, principalmente cuando es acompañado de un catalizador apropiado; se caracteriza por un elevado poder oxidante, alta solubilidad en agua, fácil manejo y la ausencia de compuestos tóxicos o coloreados como subproductos. Estas características justifican su empleo como agente oxidante en la degradación catalítica de sustancias orgánicas tóxicas por vía húmeda, permitiendo trabajar bajo condiciones muy suaves de reacción. Este agente oxidante presenta la ventaja de que su descomposición solo puede llevar a especies inocuas (agua y oxígeno) como subproductos, y que minimiza los costos asociados a la operación de la tecnología, puesto que el valor comercial del peróxido de hidrógeno no es muy elevado [98,107].

Dentro de las diversas variantes que puede presentar esta tecnología, la activación del peróxido de hidrógeno por iones metálicos principalmente Fe, Cu y Mn (proceso Fenton), es una de las opciones más eficientes; en este proceso el peróxido de hidrógeno se descompone catalíticamente en presencia del catión metálico, que puede estar en varios estados de oxidación, produciendo radicales hidroxilo con un alto potencial de oxidación [108,109]. En el caso del hierro como ejemplo, los dos estados de oxidación (Fe^{2+} o Fe^{3+}) conducen a la descomposición del sustrato orgánico mediante la generación de radicales R^\bullet , aunque la reacción iniciada con Fe^{2+} es más rápida que la iniciada con Fe^{3+} . El ataque de los radicales HO^\bullet sobre las moléculas orgánicas suele ocurrir sobre el enlace C-H, bien sea por extracción de un átomo de hidrógeno o por adición sobre dobles enlaces etilénicos o aromáticos, en cuyo caso se forman hidroxiradicales orgánicos muy reactivos (figura 5) [21,48,108-111].

Figura 5. Mecanismo general de la reacción de Fenton [111]



El proceso Fenton en fase homogénea tiene la desventaja de que es necesario recuperar el catalizador al final del tratamiento, lo cual implica la implementación de costosas etapas adicionales al proceso. Una alternativa muy interesante para superar este inconveniente sería lograr inmovilizar los metales activos en una matriz sólida que los mantenga con un alto grado de exposición en el medio de reacción pero al mismo tiempo con una alta resistencia a la lixiviación química. Diversos tipos de materiales estructurados se han probado para este fin como carbón activado, alúmina, sílice, zeolitas, arcillas o resinas de intercambio iónico.

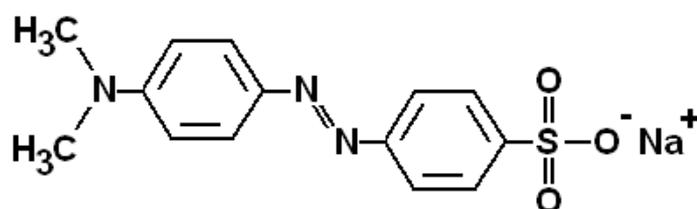
Como se ha mencionado anteriormente, las arcillas hacen parte de los sólidos microporosos más estudiados en los últimos años, debido a sus propiedades particulares, su estructura, abundancia y bajo costo. Además, dan lugar a sólidos particularmente activos y estables en medio acuoso [109-113].

2.5.2 Oxidación de naranja de metilo en medio acuoso diluido. La industria de textiles es una de las más importantes en el mundo, consume cantidades significativas de agua y emplea gran variedad de productos químicos según la naturaleza de la materia prima y producto, entre estos, distintos tipos de enzimas, detergentes, ácidos, sodas, sales y tintes. Esto se traduce en la generación de grandes volúmenes de aguas residuales con alta carga de materia orgánica, con buena proporción de sustancias no biodegradables y/o tóxicas, que no se pueden eliminar eficientemente mediante tratamientos biológicos convencionales [114-116].

La oxidación catalítica por vía húmeda con peróxido de hidrógeno se ha estudiado recientemente como alternativa para la degradación y mineralización de colorantes azoicos ampliamente utilizados en la industria textil en medio acuoso (Orange II, Yellow 84 y naranja de metilo, entre otros). Catalizadores a base de Fe soportado en matrices como sílice, alúmina, sílice-alúmina, resinas de intercambio catiónico, carbón activado y arcillas han sido probados, exhibiendo un potencial muy diverso en la oxidación catalítica de estos compuestos de difícil biodegradación [48,110,113,116,117].

El naranja de metilo es un colorante azoderivado, que cambia de color rojo a naranja-amarillo entre pH 3,1 y 4,4; la sal sódica tiene fórmula molecular $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, peso molecular de 327,34 g/mol y fórmula estructural como se muestra en la figura 6 [118]. Es un compuesto orgánico de difícil degradación, altamente irritante al contacto con la piel, ojos, membranas mucosas y tracto respiratorio; nocivo en caso de absorción cutánea o inhalación y tóxico por ingestión. Además, es mutagénico en concentraciones mayores a 4 mg/L [118].

Figura 6. Estructura del naranja de metilo [118]



Por las características mencionadas y la sencillez instrumental con que se puede hacer el seguimiento espectrofotométrico a su concentración durante el transcurso de la reacción de oxidación, el naranja de metilo es una sustancia muy atractiva para ser empleada como molécula biorefractaria modelo, con el fin de evaluar el desempeño catalítico de materiales potencialmente más activos en TAOs.

3. METODOLOGÍA

3.1 SELECCIÓN Y PURIFICACIÓN DEL MATERIAL DE PARTIDA

En este trabajo se empleó como material de partida una bentonita proveniente del Valle del Cauca - Colombia (**BVC**), previamente tratada por el proveedor para generar su forma sódica, y que ha sido caracterizada fisicoquímica y mineralógicamente en trabajos previos [97,100,119].

Con el fin de eliminar previamente otras fases minerales que pueden estar presentes en la arcilla como impurezas, se separó la fracción de partículas con un diámetro menor o igual a $2\mu\text{m}$ por diferencia en la velocidad de sedimentación, basados en la ley de Stokes; esta es una relación numérica de la velocidad a la que cae una partícula esférica por acción de la gravedad bajo la resistencia de un fluido con viscosidad y densidad conocidos. Para esto se preparó una suspensión de 2L de arcilla en agua destilada a razón de 2g arcilla/L, se dejó en reposo durante 16 horas, y al cabo de este tiempo se separó la fracción de tamaños de partícula deseada, evacuando cada vez por sifón los 20cm superiores del recipiente; se completó nuevamente el volumen inicial con agua destilada agitando fuertemente, y se repitió el procedimiento varias veces hasta la ausencia de material suspendido en tal volumen superior de la suspensión. Todas las suspensiones obtenidas se reunieron, se secaron a 60°C y se tamizaron a malla 80 para obtener un polvo fino.

3.2 OBTENCIÓN DE LOS CATALIZADORES

La arcilla BVC se modificó empleando tres estrategias alternativas para incluir el Mn en su estructura:

- 1) Intercalación-pilarización con Al seguida de impregnación húmeda con una sal de manganeso. Este proceso de impregnación también se llevó a cabo sobre una arcilla previamente intercalada-pilarizada con zirconio [35-37] (**Serie I**).
- 2) Intercambio iónico con Mn^{2+} y generación *in-situ* de un cluster de sulfuro de manganeso MnS , por tratamiento térmico bajo un flujo de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ [38] (**Serie II**).
- 3) Inmovilización de complejos tipo base de Schiff (SALEN) - Mn (III), y posterior tratamiento térmico de los mismos [78-83] (**Serie III**).

3.2.1 Preparación de catalizadores de Mn soportado sobre la arcilla BVC previamente intercalada con Al o Zr (Serie I). La modificación de la arcilla por intercalación/pilarización con Al o Zr se adelantó tomando en cuenta condiciones específicas para cada sistema, pero manteniendo constante el porcentaje atómico nominal de manganeso igual a 10 ($(\text{Mn}/((\text{Al o Zr})+\text{Mn}))\cdot 100$), respecto a la carga

total nominal de metales presentes en el precursor de intercalación, con el fin de poder comparar los resultados con lo reportado en la literatura [35-37].

3.2.1.1 Catalizador de Mn soportado sobre la arcilla BVC previamente intercalada con Al. Para la preparación de los sólidos soportados se realizó un tratamiento inicial de intercalación de la arcilla con una solución oligomérica de Al. La solución intercalante se preparó de acuerdo con lo reportado por Barrault y *Col.* [17], por hidrólisis mediante adición lenta de una solución de NaOH 0,2M sobre una solución de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,18M (Sigma–Aldrich), bajo agitación vigorosa hasta una relación molar ($\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$) igual a 2,0 (pH final \approx 4,1); finalizada la hidrólisis se detuvo la agitación y se dejó el sistema a 70°C por un lapso de 2 horas. La solución resultante se adicionó gota a gota y a temperatura ambiente sobre una suspensión de 5g de arcilla/250mL de agua, previamente hinchada por 24 horas, en volumen suficiente para proveer $18\text{meqAl}^{3+}/\text{g}$ arcilla. Terminada la adición, se dejó en agitación la suspensión durante 2 horas, luego en reposo y se eliminó por sifón la solución sobrenadante, se lavó el sólido por centrifugación con agua destilada hasta que las aguas de lavado alcanzaron una conductividad aproximada de 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y se secó a 60°C. El sólido intercalado se calcinó a 400°C por 2 horas luego de una rampa de calentamiento de 10°C/min. El sólido resultante se denomina en adelante **AIPBVC**.

Sobre el material así obtenido, se soportó por impregnación húmeda el Mn, utilizando como precursora una solución al 1,0% de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, la cual se adicionó lentamente en cantidad necesaria para alcanzar $2,0\text{meqMn}^{2+}/\text{g}$ arcilla, con el fin de obtener una carga total nominal de metales de $20\text{meq}/\text{g}$ arcilla. El sólido impregnado se secó a 60°C con agitación y posteriormente se calcinó a 400°C por 2 horas, y se denomina **Mn-AIPBVC** [37].

3.2.1.2 Catalizador de Mn soportado sobre la arcilla BVC previamente intercalada con Zr. Para la obtención de la arcilla modificada con zirconio se empleó como precursora una solución de ZrOCl_2 15-16 % en peso de Zr en ácido acético glacial. La solución de acetato de zirconio se adicionó lentamente y bajo fuerte agitación a una suspensión acuosa de 5g de arcilla/250 ml de agua, en cantidad apropiada para obtener una carga de $18\text{meq.Zr}^{4+}/\text{g}$ arcilla, envejeciendo por 2 horas a temperatura ambiente, de acuerdo a metodología reportada en literatura [36]. Posteriormente se lavó, secó y calcinó el sólido como en el punto anterior para obtener el material **ZrPBVC**, el cual se impregnó de la misma forma y con la misma proporción de Mn, para generar el sólido **Mn-ZrPBVC**.

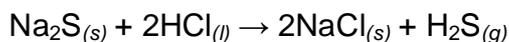
3.2.1.3 Cointercalación de la arcilla BVC con una solución mixta Al/Mn previamente hidrolizada a dos relaciones de hidrólisis (RH=1,5 y 2,0). La intercalación de la arcilla se realizó con una solución oligomérica mixta Al-Mn, la cual se preparó empleando las cantidades de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($18\text{meqAl}^{3+}/\text{g}_{\text{arcilla}}$) y $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($2\text{meqMn}^{2+}/\text{g}_{\text{arcilla}}$) necesarias para obtener una relación metal/arcilla de 20 meq/g. La solución resultante se hidrolizó a 70°C y bajo

agitación vigorosa con volúmenes apropiados de NaOH 0,2M para alcanzar relaciones molares (OH^-/M^+) de 1,5 o 2,0. Posteriormente se envejeció por 2 h a 70°C, se enfrió y se adicionó lentamente sobre una suspensión de arcilla al 2% en peso en agua, manteniendo agitación constante. La suspensión obtenida se envejeció a temperatura ambiente por 24 horas, se lavó, secó a 60 °C y calcinó a 400 °C por 2 horas, luego de una rampa de calentamiento de 10 °C/min [17,37]. Los sólidos obtenidos se denominan Al/Mn RH 1,5 BVC y Al/Mn RH 2,0 BVC.

3.2.2 Formación *in-situ* de un agregado tipo MnS intercalado en la arcilla BVC (Serie II). Para la preparación de este material se promovió la formación *in-situ* de agregados (clusters) tipo MnS, mediante la adaptación de la metodología propuesta por Iacomí y Col. [38], quienes estudiaron la formación de agregados polinucleares de MnS dentro de los canales de una zeolita tipo laumontita, aprovechando para ello la capacidad de intercambio catiónico que exhiben las zeolitas, al igual que las arcillas tipo esmectita. La arcilla BVC se maceró inicialmente en un mortero de ágata y se sometió a un proceso de homoionización con Mn mediante intercambio iónico extensivo por tratamiento de una suspensión al 2% de arcilla en agua destilada, con una solución 1,0M de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a temperatura ambiente. La forma “manganésica” (Mn-BVC) de la bentonita se lavó por centrifugación y se secó a 60°C. Luego, en un horno tubular provisto con control electrónico de temperatura, se expuso el sólido bajo un flujo constante de sulfuro de hidrógeno a 77°C durante 12 horas (ver figura 7). Fue necesario utilizar un exceso de S^{2-} para asegurar la formación de los agregados polinucleares de MnS y desplazar el equilibrio de la reacción en la dirección deseada:

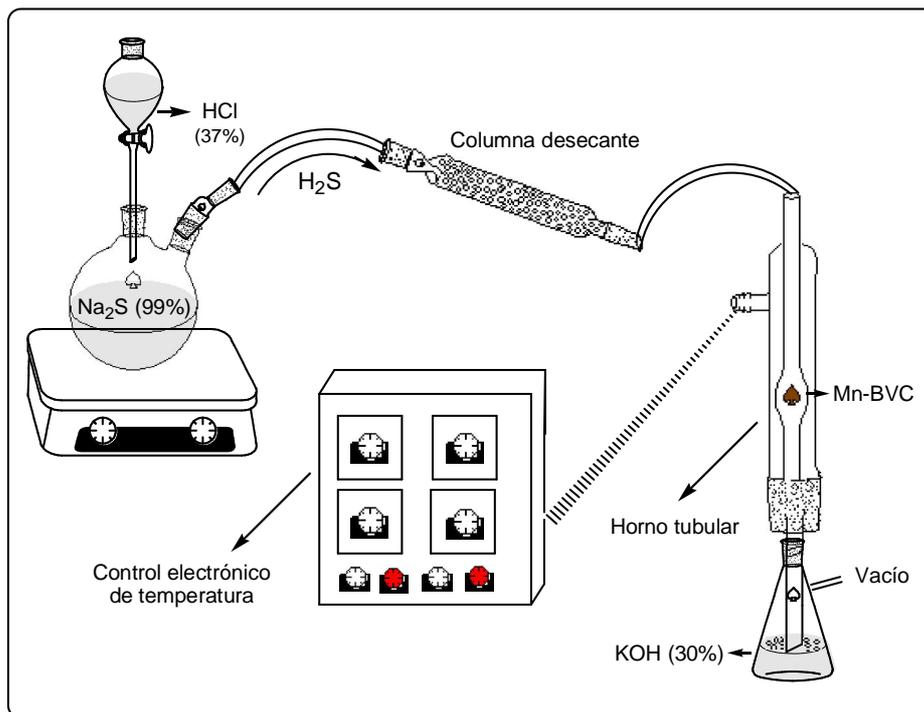


El flujo de sulfuro de hidrógeno se generó también *in-situ*, adicionando lentamente y bajo agitación continua un exceso de HCl concentrado sobre una solución saturada de Na_2S , a su vez en exceso del 50% respecto al contenido máximo de manganeso que teóricamente se podía haber intercambiado en el sólido (con base en la CIC del material de partida), de acuerdo con la siguiente reacción:



Se hizo pasar el $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ a través de una trampa de humedad consistente en una columna con desecante, y luego a través de una frita conteniendo el sólido aplicando previamente vacío a todo el sistema. Se probaron dos temperaturas de tratamiento (77°C y 100°C) suministradas por el horno tubular provisto de control electrónico de temperatura, la primera de las cuales reportada en la literatura para el tratamiento de zeolitas mediante procedimiento análogo [38], con el fin de establecer el efecto de esta variable sobre la formación de los agregados polinucleares en la interlámina de la bentonita. Finalmente, una porción del material obtenido se calcinó al aire a 200°C/2h y otra a 400°C/2h.

Figura 7. Montaje empleado para la formación *in-situ* de agregados tipo MnS en la arcilla Mn-BVC.



A continuación se presentan los nombres que identifican en adelante los sólidos obtenidos en esta serie, según las temperaturas de sulfuración y calcinación a las que fueron expuestos:

- MnS77-BVC/200 °C
- MnS77-BVC/400 °C
- MnS100-BVC/200 °C
- MnS100-BVC/400 °C

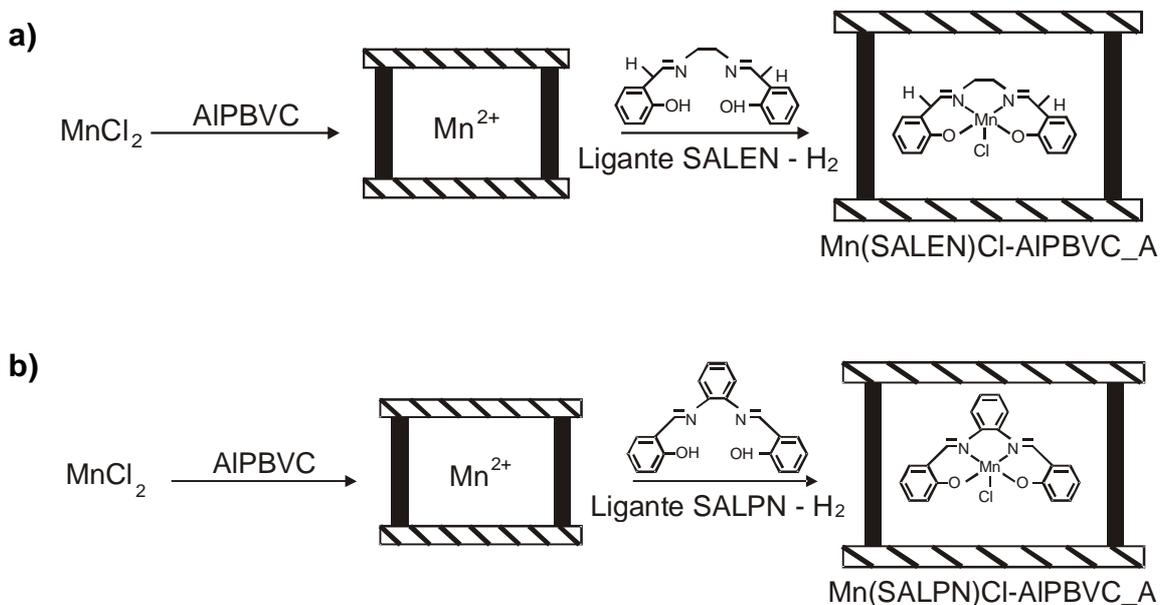
3.2.3 Pilarización/Inmovilización de complejos tipo Base de Schiff-Mn (III), sobre la bentonita del Valle del Cauca (Serie III)

3.2.3.1 Inmovilización del complejo SALEN; Cloro[N´N-bis(salicilaldehído)etilendiiminato]manganeso (III), mediante acomplejación *in-situ* sobre la arcilla previamente intercalada/pilarizada con Al (**Mn(SALEN)Cl-AIPBVC_A**). El ligante base de Schiff tipo SALEN se preparó por reflujo de una solución etanólica de etilendiamina y salicilaldehído en una relación molar 1:2, reaccionando 0,037 moles de la diamina con 0,075 moles de salicilaldehído en 100 mL de etanol por un lapso de media hora. Las soluciones se dejaron enfriar y se mantuvieron en refrigeración durante media hora; el sólido precipitado (**SALEN-H₂**) se separó de la solución por filtración al vacío, y se secó en desecador [78].

A 7,5g de la arcilla previamente intercalada/pilarizada, se le adicionaron 94mL de una solución metanólica de cloruro de manganeso 0,5M y se llevó a refluxo durante 6 horas; a la suspensión resultante se adicionaron 0,197g de (SALEN-H₂) y se sometió nuevamente a refluxo por 6 horas. El sólido obtenido se lavó por centrifugación con diclorometano, se secó a 30°C y se calcinó una porción a 200°C/2h y otra a 400°C/2h, después de una rampa de calentamiento de 10°C/min. [82,83] (ver figura 8a).

3.2.3.2 Inmovilización del complejo SALPN; Cloro[N´N-bis(salicilaldehído)fenilendiiminato]manganeso (III), mediante acomplejación *in-situ* sobre la arcilla previamente intercalada/pilarizada con Al (**Mn(SALPN)Cl-AIPBVC_A**). El ligante **SALPN-H₂** se preparó siguiendo el mismo procedimiento expuesto en 3.2.3.1 para SALEN-H₂, pero empleando *o*-fenilendiamina en lugar de etilendiamina. Luego se inmovilizó sobre AIPBVC bajo refluxo por 8 horas y el material resultante se lavó con diclorometano, se secó y calcinó de manera análoga al punto anterior [82,83] (ver figura 8b).

Figura 8. Esquema de inmovilización/acoplejación *in-situ* del Mn con las bases de Schiff sobre el sólido AIPBVC

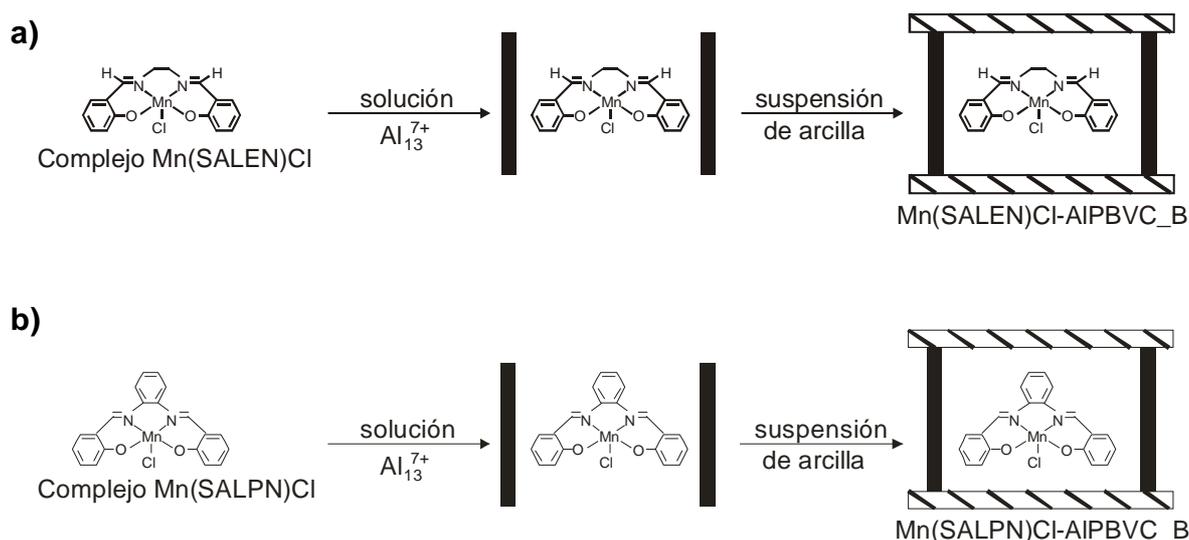


3.2.3.3 Intercalación/encapsulación simultánea del complejo SALEN con policaciones de Al sobre la arcilla BVC, (**Mn(SALEN)Cl-AIPBVC_B**). Para la obtención del complejo Cloro[N´N-bis(salicilaldehído)etilendiiminato]manganeso (III) (SALEN), se colocaron en refluxo y atmósfera inerte (nitrógeno) por 6 horas, cantidades equimolares de una solución etanólica (96%) del ligante SALEN-H₂ (obtenido según metodología del numeral 3.2.3.1) y de una solución etanólica

(96%) de acetato de manganeso (II), observando un cambio de color amarillo-naranja a marrón en la solución. A continuación se enfrió a temperatura ambiente y se adicionó cloruro de litio disuelto en etanol 96%, continuando la agitación durante 6 horas adicionales; la solución se oscureció aún más. Los sólidos se filtraron y secaron a 30°C. Posteriormente, 0,178g de este complejo se disolvieron en 100mL de etanol y se adicionaron lentamente a 724,1mL de una solución oligomérica de Al (preparada según metodología numeral 3.2.1), y la solución resultante se agregó gota a gota a una suspensión al 2% p/v de arcilla en agua, previamente hinchada por 24 horas. El sólido se recuperó por centrifugación y se lavó con agua destilada hasta conductividad cercana a 1mS/m en las aguas de lavado; después, por extracción Soxhlet, durante 2h en cada caso, se eliminó el exceso de complejo primero con diclorometano y luego con etanol. Se calcinó una porción del sólido obtenido a 200°C/2h y otra a 400°C/2h, después de una rampa de calentamiento de 10°C/min. [82,83] (ver figura 9a).

3.2.3.4 Intercalación/encapsulación simultánea del complejo SALPN con policationes de Al sobre la arcilla BVC, (**Mn(SALPN)Cl-AIPBVC_B**). La obtención de este sólido se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento expuesto en 3.2.3.3, pero empleando 0,255g del complejo SALPN, Cloro[N´N-bis(salicilaldehído)fenilendiiminato]manganeso (III), que a su vez se preparó con una solución etanólica del ligante SALPN-H₂ (según metodología del numeral 3.2.4.2) [82,83]. (ver figura 9b).

Figura 9. Esquema de intercalación/encapsulación simultánea de los complejos base de Schiff-Mn (III) sobre la arcilla BVC



3.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS MATERIALES

3.3.1 Análisis químico elemental por EAA. Mediante esta técnica se determinó el contenido de Si, Mg, Al, Ca, K, Fe y Mn presentes en la bentonita natural y en los sólidos modificados; igualmente, se hizo un seguimiento a la estabilidad química de los materiales obtenidos en el medio de la reacción catalítica de interés, determinando la concentración de metal activo (Mn) lixiviado en las soluciones resultantes.

Los materiales fueron sometidos inicialmente a digestión ácida con HF 40% mediante metodología estandarizada en el Grupo GIMFC; ésta reacción conduce a la formación de fluorosilicatos, cuyo efecto es contrarrestado adicionando ácido bórico como agente acomplejante, para formar una solución de fluoroborosilicatos, disminuyendo significativamente las interferencias químicas, y cloruro de cesio como supresor de ionización de uso convencional en EAA [92,97].

Todas las determinaciones se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Perkin Elmer 2380; las curvas de calibración para cada uno de los elementos y las condiciones de análisis se indican en el ANEXO A.

3.3.2 Capacidad de intercambio catiónico. En este trabajo, la CIC del material de partida y los sólidos modificados se determinó por el método de saturación previa con acetato de amonio 2N. La muestra saturada con iones amonio fue lavada y sometida a análisis Micro-Kjeldahl empleando metodología previamente estandarizada en el grupo GIMFC, permitiendo establecer por retrovaloración ácido-base la cantidad de iones NH_4^+ intercambiados en el sólido por cada 100g de arcilla, que corresponde a la CIC [95,97].

La comparación entre los valores de CIC del material natural y de los sólidos modificados, permitió estimar la eficiencia de los métodos de modificación aplicados, para compensar la carga interlaminar del mineral de partida.

3.3.3 Difracción de rayos X. Estas medidas fueron realizadas en un difractómetro Siemens D- 500 con filtro de níquel y radiación incidente $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5405\text{\AA}$, empleando la técnica de polvo cristalino. En este método la muestra se pulverizó lo más finamente posible de forma que quedara constituida idealmente por partículas muy pequeñas en orientación aleatoria. Para incrementar la aleatoriedad en la orientación de estas pequeñas partículas con respecto al haz incidente, la muestra localizada en la celda se hizo girar durante la exposición al haz de rayos X. Para la arcilla cruda (BVC) se registraron los datos entre 2 y $70^\circ 2\theta$ a $2^\circ 2\theta/\text{min}$; para los materiales modificados los difractogramas fueron adquiridos entre 2 - $15^\circ 2\theta$ manteniendo constante la velocidad de barrido [97].

El análisis por DRX de los sólidos se realiza con el fin de identificar mineralógica y estructuralmente el material de partida, y hacer un seguimiento rápido y confiable

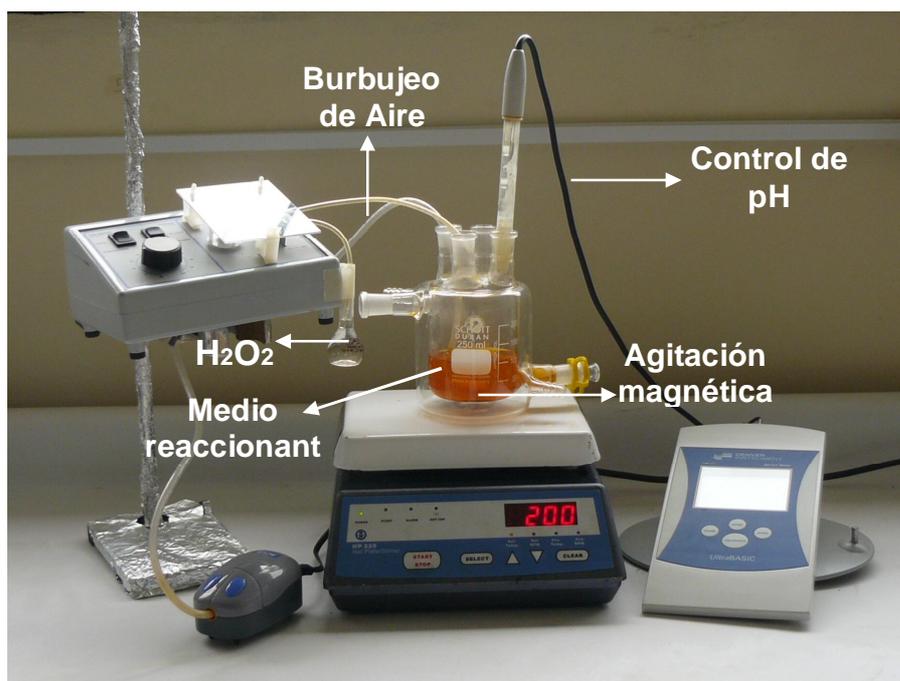
a los efectos que causa la modificación sobre el espaciado basal del aluminosilicato.

3.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS MATERIALES

En este trabajo se evaluó la actividad catalítica de los materiales obtenidos, en la reacción de degradación de naranja de metilo (NM), como molécula biorefractaria modelo, con peróxido de hidrógeno en medio acuoso diluido.

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor semibatch de vidrio de 250 mL (figura 10) abierto a la atmósfera, y provisto de 4 entradas para: *i*) suministrar el peróxido de hidrógeno como agente oxidante a una velocidad controlada, con la ayuda de una bomba peristáltica, *ii*) sumergir un electrodo para el seguimiento y control del pH mediante la adición de soluciones 0,1M de NaOH o de H₂SO₄ que permitan mantener el valor óptimo teórico para el sistema metálico de interés a lo largo de la reacción catalítica (cercano a 7,5) [111], *iii*) conectar una bomba o compresor para suministrar un burbujeo constante de aire el cual a su vez evacua el CO₂ formado como producto durante el transcurso de la oxidación, evitando una saturación que afecte el proceso de la reacción, y por último *iv*) la toma de muestras de suspensión reaccionante con el fin de hacer el seguimiento constante a la concentración de naranja de metilo.

Figura 10. Montaje empleado para la evaluación catalítica de los sólidos modificados: Reacción CWPO de oxidación de naranja de metilo con peróxido de hidrógeno, en medio acuoso diluido.



El reactor se cargó en cada ensayo con 100 mL de una solución 100mg/L de naranja de metilo y 0,500g de catalizador, con burbujeo de aire y agitación magnética constante, a temperatura y presión ambiente (18°C y 0,71atm.). La reacción se inició con la adición del agente oxidante H₂O₂ 0,15M a razón de 2mL/h, 15 minutos después de comenzar la agitación para permitir en este tiempo la adsorción del naranja de metilo sobre la superficie del sólido y la saturación del medio con aire para facilitar la propagación de los radicales libres que conducen a la oxidación del compuesto orgánico en el medio acuoso. Debido a que las condiciones de pH del medio tienen una marcada influencia sobre la velocidad y el porcentaje de degradación final del contaminante, éste se ajustó continuamente a 7,5 según valor reportado previamente como óptimo para el Mn en fases tipo perovskita [111].

El tiempo cero de la reacción se tomó con el inicio en la adición del peróxido de hidrógeno y, a partir de éste momento, se comenzaron a tomar muestras de 2 mL de solución cada vez a los 30, 45, 60, 120, 180 y 240 minutos de reacción, las cuales fueron microfiltradas en una membrana millipore de acetato de celulosa (0,45µm de diámetro) con el fin de retirar el catalizador suspendido y determinar la concentración de NM a 486nm en un espectrofotómetro HACH 2010 [100] (ANEXO B).

Naturalmente la eficiencia del catalizador operando en fase heterogénea también depende de la estabilidad química del metal activo en el medio de reacción, por lo cual se hizo un seguimiento por EAA al final de cada ensayo catalítico, a la concentración de Mn presente en el efluente al final de la reacción.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS MATERIALES OBTENIDOS

4.1.1 Análisis químico elemental y capacidad de intercambio catiónico

El análisis químico elemental por espectroscopia de absorción atómica (EAA) se empleó para establecer la composición química tanto de la bentonita natural como de los sólidos modificados y con esto la proporción del metal de interés finalmente estabilizado sobre los sólidos luego de la modificación, como se muestra en el cuadro 2. Cabe destacar que el objetivo principal de preparar los materiales modificados con Mn mediante estrategias alternativas, era el de encontrar una metodología que permita incrementar comparativamente, de manera significativa, la eficiencia de inserción del metal en materiales tipo arcilla pilarizada y/o expandida, preferiblemente de manera específica en la región interlaminar del aluminosilicato, respecto a lo que se ha alcanzado en la literatura aplicando el método de preparación convencional por medio de soluciones mixtas Al/Mn cohidrolizadas o impregnación húmeda de materiales previamente pilarizados.

Cuadro 2. Análisis químico elemental por EAA para los sólidos de partida y modificados (%p/p)

	Sólido	Fe	Ca	Si	Mg	K	Al	Mn	Inserción Mn (%)
	BVC	4,1	0,3	30,2	0,2	0,7	11,4	0,02	-
Serie I	Mn-AIPBVC	4,0	**	30,9	0,1	0,7	15,1	1,9	92,3
	Mn-ZrPBVC	3,7	**	31,9	0,1	0,6	9,3	1,6	80,3
	Al/Mn RH 2,0 BVC	3,8	**	31,9	0,1	0,9	13,5	0,04	1,7
	Al/Mn RH 1,5 BVC	3,4	**	27,9	0,3	1,0	12,4	0,03	1,4
Serie II	MnS77-BVC/200°C	3,2	0,5	30,9	0,1	0,9	8,8	1,6	80,3
	MnS77-BVC/400°C	3,5	0,5	23,9	0,2	0,8	9,3	1,7	84,0
	MnS100-BVC/200°C	3,0	0,3	25,9	0,1	0,7	6,7	1,5	74,7
	MnS100-BVC/400°C	3,5	0,4	21,9	0,1	0,9	8,3	1,7	82,1
Serie III A	[Mn(SALEN)Cl-AIPBVC_A] 200°C	3,5	1,0	30,9	0,1	1,5	12,9	0,2	11,0
	[Mn(SALEN)Cl-AIPBVC_A] 400°C	3,8	0,1	32,9	0,1	1,0	15,1	0,3	12,8
	[Mn(SALPN)Cl-AIPBVC_A] 200°C	3,6	0,2	30,9	0,1	0,1	12,5	0,3	12,8
	[Mn(SALPN)Cl-AIPBVC_A] 400°C	3,3	**	29,9	0,2	0,6	12,4	0,3	12,8
Serie III B	[Mn(SALEN)Cl-AIPBVC_B] 200°C	3,7	0,2	33,9	0,1	0,9	13,0	0,1	3,6
	[Mn(SALEN)Cl-AIPBVC_B] 400°C	3,8	0,1	22,9	0,1	0,6	14,6	0,1	5,5
	[Mn(SALPN)Cl-AIPBVC_B] 200°C	4,0	**	31,9	0,1	0,6	14,1	0,02	0,8
	[Mn(SALPN)Cl-AIPBVC_B] 400°C	3,4	**	27,9	0,3	0,9	12,4	0,1	5,5

* No detectado (por debajo del límite de detección)

La composición de la arcilla de partida muestra valores comparables con los reportados en otros estudios para fases tipo esmectita [3,20,36,120,121]. La cantidad de Si en los sólidos modificados respecto al material de partida no presenta una variación significativa debido a que este elemento se encuentra dentro de la estructura laminar y por lo tanto el proceso de modificación no afecta su proporción dentro de la bentonita. Por otra parte la presencia de Fe y Mg en el material de partida BVC se explica porque en la estructura laminar estos metales pueden sustituir isomórficamente a Si y Al respectivamente, por ello no presentan cambios significativos en los materiales modificados y sus porcentajes máxicos son bajos. Respecto a Ca y K están presentes en la arcilla natural como cationes intercambiables en la interlámina en bajas proporciones, y mediante el proceso de intercalación pueden ser sustituidos por policationes mixtos Al/Mn y Zr/Mn o complejos tipo SALEN-Mn.

Los resultados evidencian igualmente la inserción de cantidades variables de Al en los sólidos donde se emplea la solución oligomérica de este metal para formar los pilares, al igual que el aumento de la cantidad de Mn en la estructura de la arcilla, al comparar sus relaciones porcentuales con las del material de partida. Sin embargo, para la serie I de sólidos se confirman las muy bajas proporciones del Mn adicionado que se pueden estabilizar por cohidrólisis en soluciones mixtas con Al (menos del 2,0%), empleando el método convencional de intercalación/pilarización reportado en literatura [35-37]; esta es una variable crítica en la preparación de materiales modificados con Mn como sólidos activos para reacciones redox. Cabe destacar que al incrementar la relación de hidrólisis RH de la solución mixta, sube levemente también la eficiencia de inserción del Mn. La impregnación húmeda sobre los materiales previamente intercalados con Al o Zr permitió incrementar significativamente la proporción del Mn adicionado que se logra fijar a la estructura (80,3 – 92,3%), siendo más importante este efecto con el sólido previamente intercalado con Al (Mn-AIPBVC).

Por su parte, la serie de materiales homoionizados con Mn y luego tratados con H₂S (Serie II) presentan porcentajes de inserción considerablemente superiores a los obtenidos por cohidrólisis (de 74,7% a 84,0% como se muestra en el cuadro 2); además, logran fijar entre 1,5 y 1,7% de Mn en peso neto, valores que se encuentran dentro del rango obtenido para los materiales modificados por impregnación.

Los sólidos modificados por pilarización/inmovilización de complejos tipo SALEN presentan porcentajes de inserción de Mn muy bajos, y solo ligeramente superiores a los obtenidos por cohidrólisis. Respecto a los métodos de síntesis empleados se observa un mayor porcentaje de inserción de Mn por el método A, posiblemente debido al proceso de intercambio con Mn involucrado en este método, antes del tratamiento con el ligante, de tal forma que cabe esperar que la compensación de la carga interlamina residual de la arcilla con el metal haya sido prácticamente cuantitativa, estabilizándose éste al final de la calcinación en su

mayor proporción, independiente de la formación exitosa o no del complejo metálico en la interlámina; otro factor que apoya esta explicación es la cercanía entre los valores de porcentaje de inserción encontrados para todos los sólidos obtenidos por éste método, lo cual infiere que en todos los casos la cantidad de Mn estabilizado al final del tratamiento depende más de la proporción de carga interlaminar disponible para ser compensada que de los demás factores como el tamaño del ligante y la temperatura de tratamiento.

En contraste, en el caso de los materiales obtenidos por el método B, se estabiliza no más de alrededor del 5% del metal inicialmente adicionado, posiblemente debido a que en estas condiciones existe un mayor impedimento, tanto de polaridad como estérico, para que el metal acomplejado alcance la región interlaminar del aluminosilicato. Igualmente se observa que hay un menor porcentaje de Mn estabilizado en los materiales calcinados a 200°C respecto a los calcinados a 400°C, pero esto obedece en buena parte a la pérdida de peso de los sólidos por efecto de la oxidación de la fracción orgánica de los complejos, más significativa en peso para [Mn(SALPN)Cl-AIPBVC_B] que para [Mn(SALEN)Cl-AIPBVC_B] gracias al tamaño de la diamina precursora respectiva. Cabe destacar sin embargo, que para la estabilización del metal por este método al parecer no influye demasiado el tamaño y polaridad del ligante, ya que el porcentaje de inserción de Mn obtenido después de calcinar a 400°C con las dos bases de Schiff estudiadas resultó idéntico.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) determina los cationes intercambiables que son adsorbidos reversiblemente por unidad de masa del material; por lo tanto, es una medida del grado de modificación del sólido y se expresa en meq/100g. El porcentaje de carga compensada (%CC) es una medida de la disminución de la CIC debido a las especies que pasan a ocupar posiciones de intercambio y que están fuertemente enlazadas principalmente en el espacio interlaminar de la arcilla [119,122].

Como se indica en el cuadro 3, la CIC de la arcilla natural claramente se encuentra en el intervalo característico de las montmorillonitas (70 - 130 meq./100g) y es un indicativo de que la arcilla BVC posee un buen potencial para su modificación mediante un proceso de intercalación. Los menores valores de CIC de todos los sólidos modificados respecto al de partida, confirman que los cationes intercambiables presentes en la arcilla natural fueron parcialmente sustituidos por el metal activo, algo observado también antes con el análisis químico elemental.

El porcentaje de carga compensada (%CC), expresa la proporción de la CIC del material de partida que logró ser compensada con policationes metálicos luego de la modificación, y permite hacer correlaciones interesantes con el análisis químico elemental. Se puede observar claramente, que a pesar de que en los materiales preparados por cohidrólisis Al/Mn se fijaron muy pequeñas proporciones de Mn, estos presentan mayores valores de %CC respecto a los de los sólidos

intercalados/pilarizados seguidos de impregnación; esto posiblemente se debe a la intercalación en el primer caso, de polioxocaciones de mayor tamaño y estabilidad capaces de compensar más eficientemente la carga interlaminar del material parental, aunque constituidos principalmente por aluminio. Esto además sugiere, que la formación de óxidos de Mn extraestructurales a los pilares de Al o Zr, como los que se espera sean inmovilizados principalmente sobre la superficie externa de estos materiales luego de ser sometidos a impregnación húmeda, no logran estabilizarse tan fuertemente sobre los sólidos, siendo parcialmente lixiviados y sustituidos durante el tratamiento de intercambio extensivo con acetato de amonio aplicado en la determinación de la CIC.

Cuadro 3. Capacidad de intercambio catiónico (CIC) y porcentaje de carga compensada (%CC) para los sólidos de partida y modificados

	Sólido	meq./100 g	% carga compensada (CC)
	BVC	74	-
Serie I	Mn-AIPBVC	48	36
	Mn-ZrPBVC	41	45
	Al/Mn RH 2,0 BVC	20	72
	Al/Mn RH 1,5 BVC	31	59
Serie II	MnS77-BVC/200°C	25	66
	MnS77-BVC/400°C	41	44
	MnS100-BVC/200°C	20	72
	MnS100-BVC/400°C	46	38
Serie III A	[Mn(SALEN)Cl-AIPBVC_A] 200°C	28	62
	[Mn(SALEN)Cl-AIPBVC_A] 400°C	45	39
	[Mn(SALPN)Cl-AIPBVC_A] 200°C	23	69
	[Mn(SALPN)Cl-AIPBVC_A] 400°C	47	36
Serie III B	[Mn(SALEN)Cl-AIPBVC_B] 200°C	20	73
	[Mn(SALEN)Cl-AIPBVC_B] 400°C	22	70
	[Mn(SALPN)Cl-AIPBVC_B] 200°C	30	59
	[Mn(SALPN)Cl-AIPBVC_B] 400°C	35	52

Los valores de %CC de los materiales de la serie II muestran que una mayor temperatura de tratamiento con sulfuro de hidrógeno lleva a una compensación de carga levemente superior. No obstante, cuando la temperatura de calcinación es incrementada de 200°C a 400°C, al parecer se desestabilizan drásticamente los agregados generados *in-situ*, llevando a que se observe una menor compensación de la carga original del material. Esta desestabilización por supuesto no se

encuentra acompañada por una disminución en el contenido neto de Mn en los sólidos, y más bien sugiere que los clusters son al menos parcialmente degradados por efecto del tratamiento térmico bajo la atmósfera oxidante (aire) bajo la cual se llevó a cabo la calcinación, hacia especies susceptibles de lixiviación desde el material durante el proceso de determinación de la CIC residual; a este respecto, es posible la formación a nivel de la superficie de los clusters, de iones sulfato que pueden ser lixiviados del material junto con parte del Mn en medio acuoso, o del oxosulfuro MnOS [123].

Para los sólidos de la serie III obtenidos por el método A se observan valores de %CC en general menores a los obtenidos por el método B a la misma temperatura de calcinación. Esto podría estar relacionado con la inestabilidad en los pilares de Al que genera la presencia aún de pequeñas cantidades de Mn durante la fase de calcinación, documentada por Vicente y col. [36] para la cointercalación Al/Mn; sin embargo, a la fecha no es clara la relación existente entre la uniformidad estructural, el tamaño y la estabilidad térmica de los pilares estabilizados, sobre la eficiencia que estos tienen para compensar la carga interlaminar del aluminosilicato original, en la preparación de PILCs.

Por otra parte, se observa que a mayor temperatura de calcinación disminuye drásticamente el %CC, aunque esto es menos marcado para los materiales de la serie III B; esto soporta un poco más la explicación de la inestabilización de los pilares por la presencia de Mn, ya que justamente es menor la cantidad de Mn insertada en los materiales de la serie B respecto a los de la serie III A. Igualmente es posible que la estabilización de Mn en la región interlaminar del material sea más específica en el caso de los materiales de la serie III A que de la serie III B, dada la dificultad que supone la migración del complejo en el último caso, soportando igualmente la anterior explicación de los resultados. No obstante, en el primer caso también se encuentra bastante restringida la migración del ligante hasta la región interlaminar y posterior formación *in situ* del complejo, considerando que un mecanismo de intercambio iónico no se encuentra favorecido para esto.

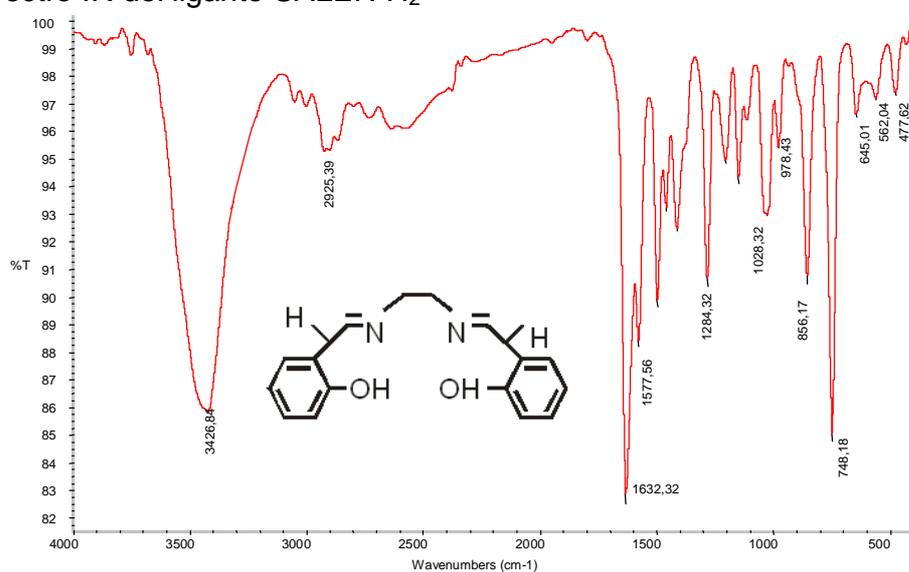
Por último, respecto al tipo de ligante empleado en la formación de los complejos, los valores de %CC para la serie III B confirman la influencia del tamaño del complejo en la menor difusión hacia la región interlaminar de la arcilla, obteniendo mayor proporción del Mn depositado en la superficie externa del mineral, en posiciones con mayor vulnerabilidad hacia su lixiviación durante el proceso de intercambio extensivo con amonio, incluido en la determinación de la CIC. La evidencia de este comportamiento se complementa con los resultados obtenidos en el análisis químico elemental.

4.1.2 Espectroscopía FT-IR de ligantes, complejos de coordinación y materiales de la serie III

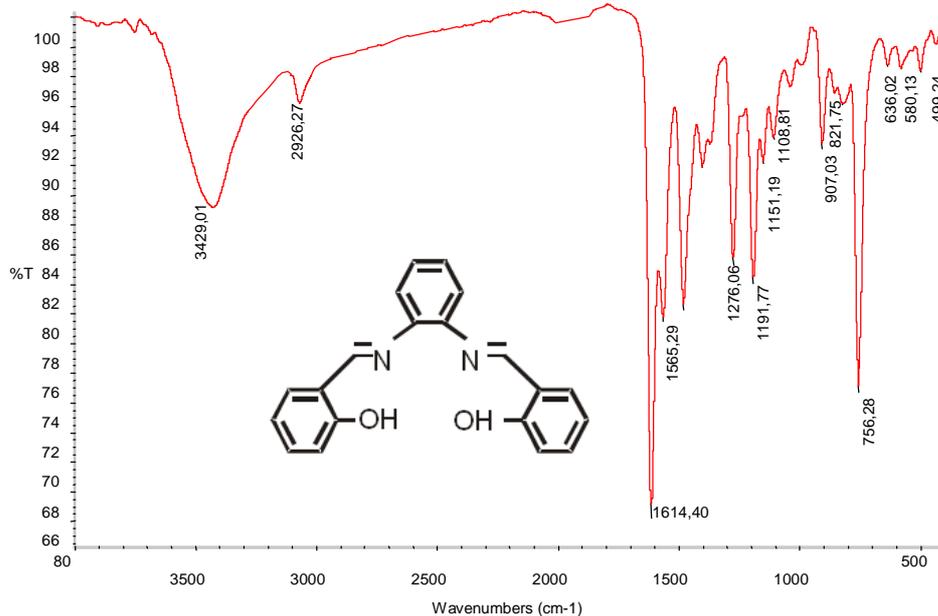
El ligante SALEN-H₂ se sintetizó mediante la condensación de etilendiamina con salicilaldehído en relación molar 1:2, obteniendo la base de Schiff caracterizada por un color amarillo brillante; para la obtención del ligante SALPN-H₂ se aplicó el mismo método, pero empleando fenilendiamina en lugar de etilendiamina.

Figura 11. Espectros IR de los ligantes SALEN-H₂ y SALPN-H₂

a) Espectro IR del ligante SALEN-H₂



b) Espectro IR del ligante SALPN-H₂



Los espectros IR experimentales de los ligantes obtenidos se presentan en la figura 11; las frecuencias de las señales más importantes se encuentran dentro de los rangos reportados en la literatura para los grupos funcionales presentes [80,124], como se comparan en el cuadro 4.

Cuadro 4. Frecuencias de absorción más representativas para los ligantes SALEN-H₂ y SALPN-H₂

a) Ligante SALEN-H₂

Grupo funcional	Vibración	Frecuencia teórica (cm ⁻¹)	Frecuencia experimental (cm ⁻¹)
O-H	Tensión	3550-3200	3426
=C-H aromático	Tensión	3100-3000	3000-3200
=C-H aromático	Deformación fuera del plano	900-675	748
-CH ₂ -	Tensión	2926	2925
-N=C	Tensión	1690-1640	1632
C=C aromático	Tensión	1600-1500	1577
C-N	Tensión	1000-1250	1028

b) Ligante SALPN-H₂

Grupo funcional	Vibración	Frecuencia teórica (cm ⁻¹)	Frecuencia experimental (cm ⁻¹)
O-H	Tensión	3550-3200	3429
=C-H aromático	Tensión	3100-3000	3000-3200
=C-H aromático	Deformación fuera del plano	900-675	756
-CH-	Tensión	2890-2880	2926
-N=C	Tensión	1690-1640	1614
C=C aromático	Tensión	1600-1500	1565
C-N	Tensión	1000-1250	1191

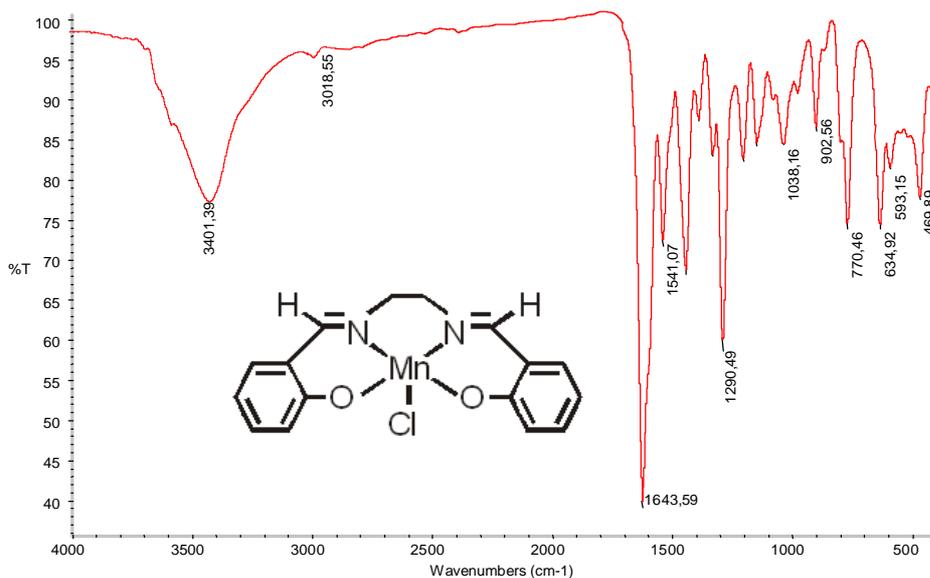
En el espectro IR del ligante SALEN-H₂ (figura 11a) se observa una señal a 3426cm⁻¹ correspondiente a la tensión del enlace O-H; entre 3000 y 3300 cm⁻¹ se encuentran picos de baja intensidad característicos del enlace C-H aromático; la señal en 2925cm⁻¹ caracteriza el metileno asimétrico. La señal en 1632cm⁻¹ se encuentra en el rango característico de ligantes tipo base de Schiff, como el SALEN-H₂, y corresponde a la vibración del enlace -N=C que comprueba la condensación del nitrógeno de la diamina y el carbono carbonílico del salicilaldehído, para formar la imina. La presencia del anillo aromático en la estructura obtenida se confirma además con el pico característico del estiramiento C=C a 1577cm⁻¹, la cual se ratifica con una señal a 748cm⁻¹ de vibración de

deformación fuera del plano del enlace =C-H aromático 1,2 disustituido; además se observa una banda en 1028cm^{-1} que es consecuencia de la vibración del enlace C-N, con el carbono alifático proveniente de la diamina.

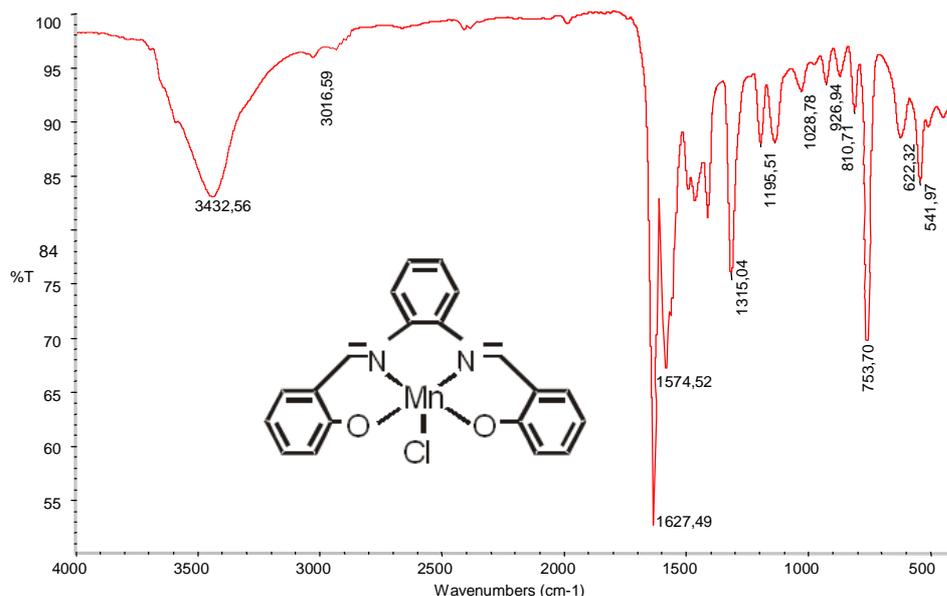
El espectro del ligante SALPN- H_2 (figura 11b) exhibe señales en 3429cm^{-1} , 1614cm^{-1} , 1565cm^{-1} y 1191cm^{-1} correspondientes a los enlaces O-H, N=C, C=C aromático y C-N respectivamente, con asignaciones análogas a las de SALEN- H_2 . Además, se presenta una señal a 2926cm^{-1} correspondiente al grupo metino (-CH-) la cual se encuentra desplazada hacia frecuencias menores posiblemente por efecto del grupo fenilo. De igual forma se observa un desplazamiento de la señal correspondiente al enlace C-N hacia altas frecuencias, respecto a la señal que se presenta para el ligante SALEN- H_2 probablemente causado por conjugación entre el doble enlace C=N y el anillo aromático proveniente de la fenilendiamina; además de que el anillo puede causar una mayor tensión y por tanto demandar mayor energía para la vibración del enlace. La vibración del enlace -C=N a una menor frecuencia que la observada para el ligante SALEN- H_2 , sugiere un debilitamiento de este enlace por efecto de la polarización de carga sobre el átomo de nitrógeno, que supone la presencia del grupo aromático adyacente.

Figura 12. Espectros IR de los complejos $[\text{Mn}(\text{SALEN})\text{Cl}]$ y $[\text{Mn}(\text{SALPN})\text{Cl}]$

a) Espectro IR del complejo $[\text{Mn}(\text{SALEN})\text{Cl}]$



b) Espectro IR del complejo [Mn(SALPN)Cl]



La formación de los complejos [Mn(SALEN)Cl] (figura 12a) y [Mn(SALPN)Cl] (figura 12b) implica la desaparición de la señal de tensión O-H en el espectro, debido a que el ión hidronio debe ser desplazado por el ión metálico de interés; sin embargo, considerando que es muy difícil la eliminación total de la humedad del medio en el cual se llevaron a cabo las medidas, se observan picos en 3401cm^{-1} y 3432cm^{-1} para [Mn(SALEN)Cl] y [Mn(SALPN)Cl] respectivamente. Si bien con estos datos no es posible llevar a cabo un análisis cuantitativo, sí se puede hacer una correlación semicuantitativa entre las intensidades relativas de los picos de tensión O-H y tensión C=N para los ligantes aislados y luego para los respectivos complejos obtenidos; esto se muestra en el cuadro 5.

Cuadro 5. Análisis semicuantitativo espectros IR ligantes y complejos de Mn

Ligante/Complejo	vibración	frecuencia (cm-1)	%T	100 - %T	$I_{\text{O-H}}/I_{\text{C-N}}$
SALEN-H2	C-N	1632	82,5	17,5	0,81
	O-H	3426	85,8	14,2	
SALPN-H2	C-N	1614	66,5	33,5	0,39
	O-H	3429	87	13	
Mn(SALEN)Cl	C-N	1643	39	61	0,38
	O-H	3401	77	23	
Mn(SALPN)Cl	C-N	1627	52,5	47,5	0,36
	O-H	3432	83	17	

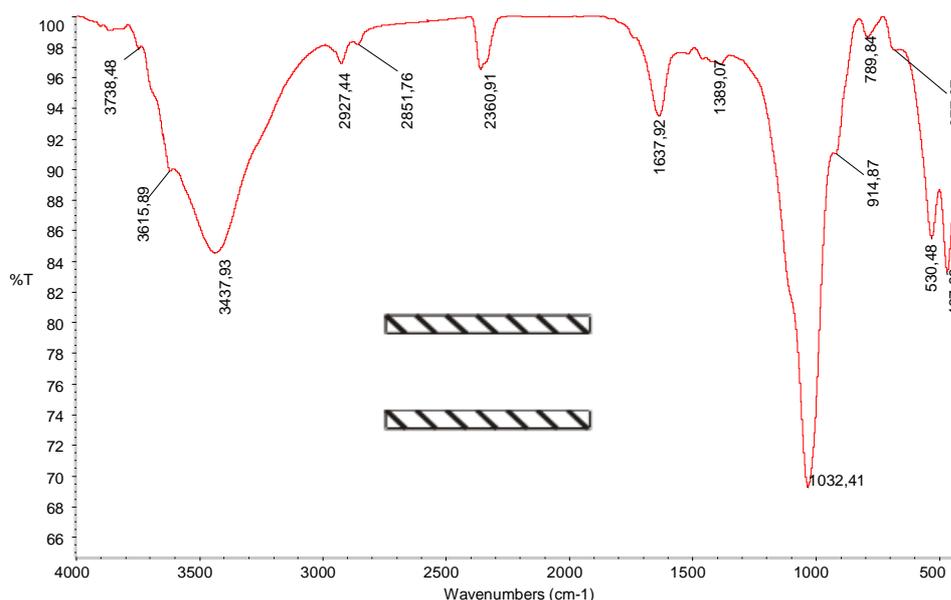
Claramente se puede observar, que aunque la señal del enlace O-H no desaparece completamente en ninguno de los dos casos, su intensidad relativa a

la del enlace C=N disminuye drásticamente para el complejo [Mn(SALEN)Cl] y ligeramente para el complejo [Mn(SALPN)Cl]; igualmente, el desplazamiento de la señal de vibración O-H hacia menores frecuencias luego de la formación del complejo, es mucho más importante en el caso del ligante SALEN-H₂, dejando suponer que en este caso la incidencia de la presencia de agua en el ambiente sobre la intensidad de la banda es mayor que en el complejo formado con el ligante SALPN-H₂; por último el tamaño y polaridad de este último lo llevan a ser menos susceptible a la adsorción de humedad ambiental que afecte la determinación de su espectro IR.

Con base en lo anterior, se puede establecer con un mayor grado de certeza la formación del enlace coordinado Mn-O en el producto obtenido con el ligante SALEN-H₂. Sin embargo, otra evidencia de la formación de los complejos es el desplazamiento de la señal correspondiente al enlace C=N hacia mayores frecuencias de vibración; este desplazamiento, que indica el debilitamiento del enlace a costa de la formación del enlace coordinado Mn-N, se verifica en los dos casos entre 1632cm⁻¹ y 1643cm⁻¹ para [Mn(SALEN)Cl] y entre 1614cm⁻¹ y 1627cm⁻¹ para [Mn(SALPN)Cl].

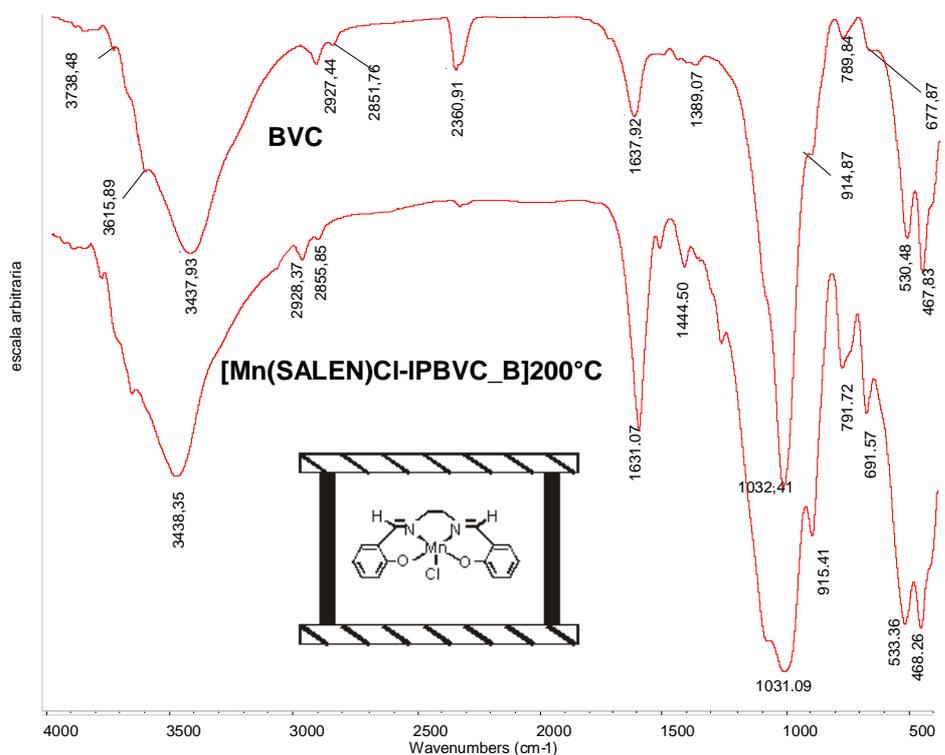
En la figura 13 se ilustra el espectro IR de la arcilla BVC el cual presenta el perfil característico de las esmectitas-montmorillonitas; se observan señales correspondientes a las vibraciones de estiramiento de grupos -OH individuales (3616cm⁻¹) e hidratados (3438cm⁻¹) y de flexión a 1638cm⁻¹ [82,83,95].

Figura 13. Espectro IR de la bentonita del Valle del Cauca (BVC)



Además presenta una banda de vibración reticular asimétrica (estiramiento) del enlace SiO₂ tetraédrico en 1032cm⁻¹ [48,82,95,125,126] y un pico agudo que se observa a 790cm⁻¹ correspondiente a vibraciones de flexión de grupos OH enlazados a Al³⁺ y Mg²⁺ [95]. Las señales que se observan entre 400-700cm⁻¹ pueden corresponder a vibraciones de estiramiento de los enlaces Mg-O, característicos de esmectitas dioctaédricas, como la montmorillonita [127,128].

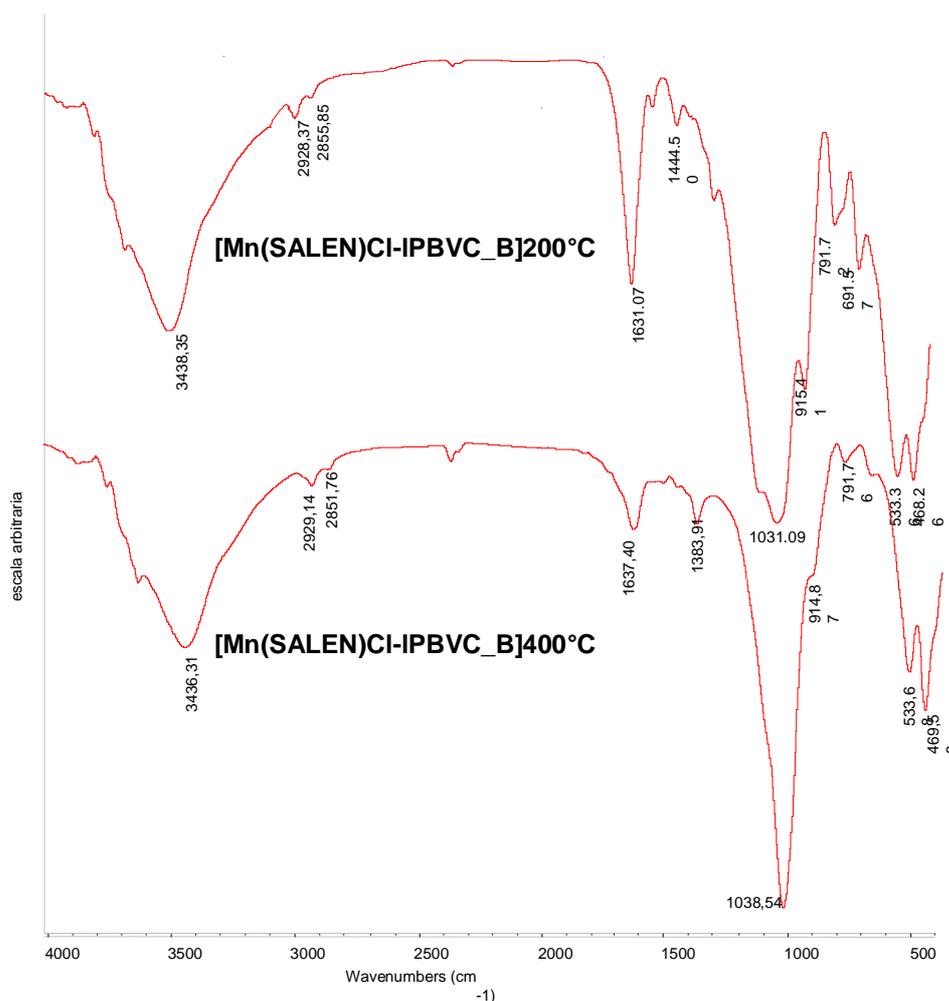
Figura 14. Espectro IR BVC Vs [Mn(SALEN)Cl-AIPBVC_B]200°C



El espectro IR del material modificado mediante intercalación/encapsulación simultánea del complejo [Mn(SALEN)Cl-AIPBVC_B]200°C y tratado a 200°C muestra una banda a 1630cm⁻¹ que podría asignarse al grupo imino presente en el complejo a inmovilizar, pero esta observación no permite confirmar plenamente la encapsulación del complejo ni su estabilidad a la temperatura de tratamiento térmico, pues la señal se encuentra en la misma región de absorción correspondiente a la flexión del enlace -OH propia de las arcillas [82,83,95] (figura 14). Por otra parte, un pico pequeño se observa entre 1500 y 1600cm⁻¹, característico del enlace C=C aromático, ausente en el espectro de la arcilla, y que nos puede servir como evidencia indirecta de la presencia del complejo en la matriz arcillosa. Finalmente, se observa un hombro importante levemente desplazado hacia alta frecuencia en el material modificado respecto al pico en

1031cm⁻¹ de la vibración Si-O de la arcilla [48,82,95,125,126], que podría corresponder al enlace C-N antes obtenido para el complejo. No obstante lo anterior, el solapamiento de estas señales principales del complejo con las de la arcilla, junto con la baja de proporción de Mn estabilizada mediante esta metodología, dificultan confirmar o descartar de manera contundente la inmovilización del metal activo, manteniendo la integridad del complejo en la matriz receptora.

Figura 15. Espectro IR [Mn(SALEN)Cl-IPBVC_B]200°C Vs [Mn(SALEN)Cl-IPBVC_B]400°C



En la figura 15 se puede observar el efecto de la temperatura de calcinación sobre la estabilidad del complejo, al parecer encapsulado en la interlámina de la arcilla por el método B. En primera medida se observa el desplazamiento de la señal

atribuida al enlace C=N para el sólido tratado a 200°C, desde 1631cm⁻¹ hasta 1637cm⁻¹, cuando se incrementa la temperatura de tratamiento hasta 400°C, frecuencia que coincide exactamente con la observada en la arcilla de partida, asignada a la flexión del enlace –OH; esto es un indicativo indirecto de la encapsulación del complejo, el cual es inestable por encima de 200°C [82], lo cual explicaría el desplazamiento en el máximo de esta señal. Otra observación que soporta la encapsulación efectiva del complejo por este método, es la desaparición del hombro a alta frecuencia respecto al pico principal a 1031cm⁻¹ cuando cambia la temperatura de tratamiento de 200 a 400°C.

Sin embargo, en este caso la desaparición de este hombro se acompaña con el desplazamiento del máximo hasta 1038cm⁻¹, diferente al observado para la arcilla de partida (1032cm⁻¹), lo cual podría ocurrir como consecuencia de la interacción a alta temperatura del Mn estabilizado en la interlámina, con las capas tetraédricas T, modificando la frecuencia de absorción para el enlace SiO₂ tetraédrico del aluminosilicato. Las señales correspondientes a las vibraciones de estiramiento Mn-O (enlaces que se deben formar como consecuencia de la calcinación de los complejos bajo atmósfera oxidante) deben situarse entre 500 y 700cm⁻¹ [127,129,130], sin embargo, este rango es compartido con las vibraciones Mg-O de las capas octaédricas propias de la bentonita [127,128], lo que dificulta su identificación inequívoca.

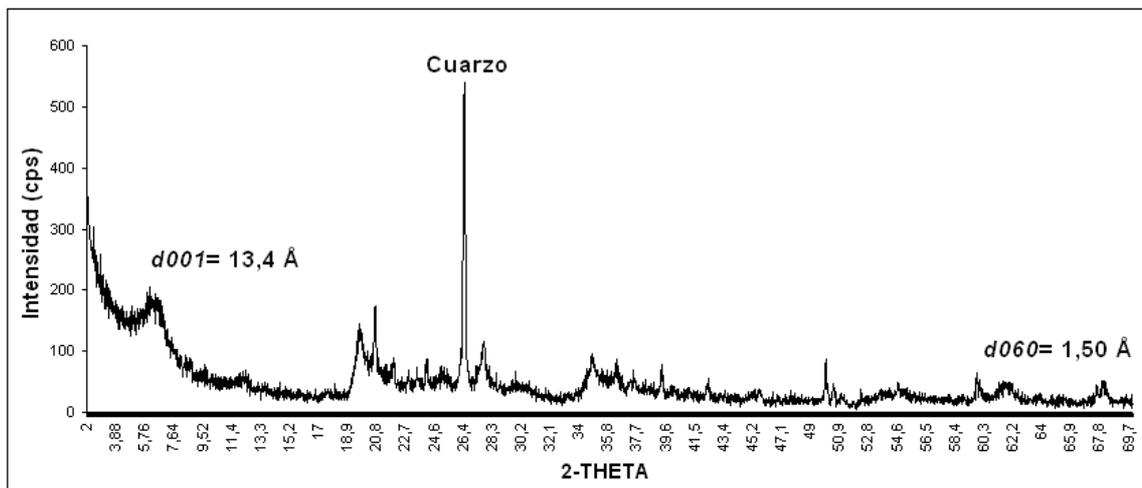
Los espectros IR de las arcillas modificadas por el método A con los complejos tipo SALEN no presentan diferencias significativas comparados con los espectros del material de partida (BVC) (ANEXO C). Esto sugiere que en este método no se logró la estabilización del metal mediante la formación *in-situ* del complejo, pues aunque se estabilizaron mayores cantidades netas de Mn a las logradas por el método de intercalación/inmovilización simultánea (método B), no se evidencian señales características de la base de schiff en los materiales tratados térmicamente. De esta manera se puede afirmar también que el método B es más eficiente para promover la estabilización de Mn mediante complejos tipo SALEN, en matrices tipo arcilla pilarizada; estos complejos han demostrado una alta actividad y selectividad catalítica en reacciones de epoxidación de olefinas [79,81,82,87].

4.1.3 Difracción de rayos X en polvo

En nuestro estudio, el patrón de difracción en polvo de la arcilla cruda fue comparado con los de fases cristalinas similares que se encuentran referenciadas, permitiendo identificar el material desde el punto de vista mineralógico y estructural. Entretanto, mediante el análisis de los materiales modificados fue posible hacer un seguimiento rápido a los efectos que tuvo la modificación en cada caso, sobre el espaciado basal de la fracción esmectita presente en el material de partida.

En la figura 16 se ilustra el difractograma de la arcilla BVC donde se observa una reflexión a $6,62^{\circ}2\theta$ ($13,38\text{\AA}$) correspondiente al espaciado basal d_{001} característico de una fase tipo esmectita con cationes de compensación en estado hidratado [2,95], y una reflexión a $26,5^{\circ}2\theta$ ($3,36\text{\AA}$) que es la señal típica del SiO_2 en su fase cuarzo, como contaminante comúnmente encontrado acompañando aluminosilicatos de origen natural [131]. La reflexión observada en $61,96^{\circ}2\theta$ ($1,50\text{\AA}$), se puede asignar al d_{060} y es característica de un filosilicato tipo dioctaédrico, ya que la presencia de sitios de coordinación vacíos en la capa octaédrica trae como consecuencia una contracción del parámetro cristalográfico b con respecto a los materiales trioctaédricos que presentan distancias entre $1,52\text{\AA}$ ($60,89^{\circ}2\theta$) y $1,54\text{\AA}$ ($60,02^{\circ}2\theta$), caso en el cual aproximadamente la totalidad de los sitios en esta capa se encuentran ocupados [132]. Aunque se llevó a cabo un procedimiento para depurar el material de partida por tamaño de partícula, se puede observar que este tratamiento no permitió retirar una cantidad importante de cuarzo como impureza, y posiblemente tampoco otras fases contaminantes, lo cual necesariamente disminuye la calidad de los difractogramas a obtener, así como la claridad de la señal 001 correspondiente al espaciado basal de la esmectita, aplicando la metodología de polvo cristalino.

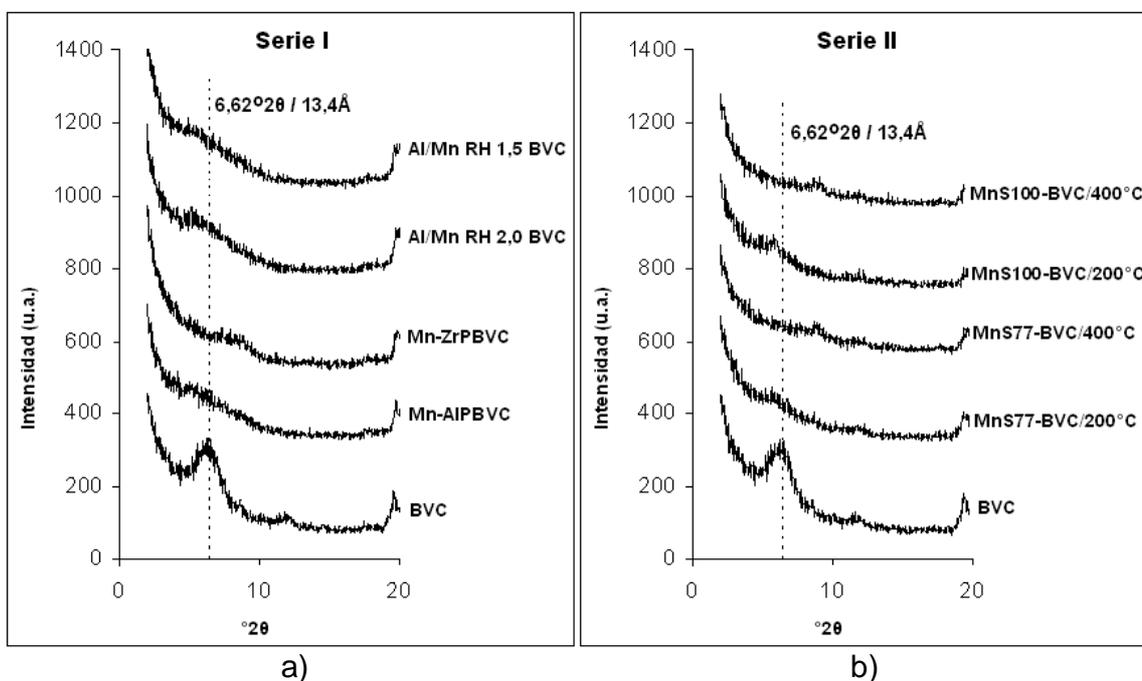
Figura 16. DRX-polvo bentonita del Valle del Cauca BVC



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 esmectita en su dirección cristalográfica c . En los sólidos de la serie I (ver figura 17a), los difractogramas obtenidos evidencian una mejor intercalación para los materiales modificados por cohidrólisis de los precursores mixtos en solución (Al/Mn RH 1,5 BVC y Al/Mn RH 2,0 BVC) respecto a los materiales sometidos a pilarización con Al o Zr, seguida de impregnación húmeda. En ambos casos se obtienen señales de espaciado basal muy pobres, lo cual obedece a la obtención de los difractogramas por la técnica del polvo cristalino, y sobre una arcilla de origen

natural con alto contenido remanente de fases cristalinas no expandibles, como el cuarzo; igualmente esto se puede atribuir a la obtención de materiales parcialmente expandidos y a la delaminación también parcial de la fase esmectita [133,134]. No obstante, los patrones de difracción muestran señales más claras y desplazadas hacia ángulos menores ($\sim 5,5^\circ 2\theta$, $16,1\text{\AA}$) en el caso de los sólidos preparados por cohidrólisis, lo cual sugiere que en estos casos se llevó a cabo una expansión de la distancia interlamina de la arcilla natural BVC debido a la intercalación de policationes posiblemente mixtos Al/Mn.

Figura 17. DRX-polvo de los materiales modificados respecto al material de partida. Series de materiales I y II



Respecto a la relación de hidrólisis empleada (RH), la distribución de policationes estabilizados en Al/Mn RH 1,5 BVC al parecer se acentúa en la medida en que se incrementa RH; esto se puede deber a una mejor condensación de los policationes, constituidos principalmente por Al, bajo estas condiciones de hidrólisis. Al parecer la presencia de manganeso no interfiere significativamente en la cointercalación, sino que éste se encuentra conformando especies adjuntas independientes, o escasamente sustituidas en los pilares de aluminio. En el caso de la arcilla Mn-ZrPBVC se puede observar la presencia de una serie no integrada de picos con un máximo no muy bien definido en $9,6\text{\AA}$, que es característico de materiales parcialmente colapsados/delaminados por efecto del pH fuertemente ácido que se genera en el proceso de intercalación-pilarización con Zr [134,135]. Este colapso parcial del mineral posiblemente se encuentra asociado a la liberación de protones durante el proceso de calcinación, ocasionada por la

deshidratación de los cationes interlaminares y la deshidroxilación de las láminas octaédricas [122,136].

Por su parte el análisis DRX de los materiales de la serie II (Figura 17b), confirman lo sugerido por el análisis elemental y la CIC. Esto es, los materiales calcinados a 400°C exhiben patrones de difracción en donde la reflexión d_{001} se pierde, posiblemente por la desagregación/descomposición parcial de los agregados tipo MnS por efecto térmico y de oxidación parcial. Es posible que el tratamiento ácido con $H_2S_{(g)}$ haya inducido también la delaminación parcial del aluminosilicato, en detrimento de su patrón cristalino característico; sin embargo, en los dos materiales calcinados a alta temperatura aparece una pequeña señal en $9,2^\circ 2\theta$ ($9,6\text{\AA}$) característica de materiales tipo 2:1 colapsados, lo cual puede sugerir que ante la desagregación térmica de los clusters, el manganeso se distribuye uniformemente en el espaciado interlaminar mediante óxidos poco hidratados.

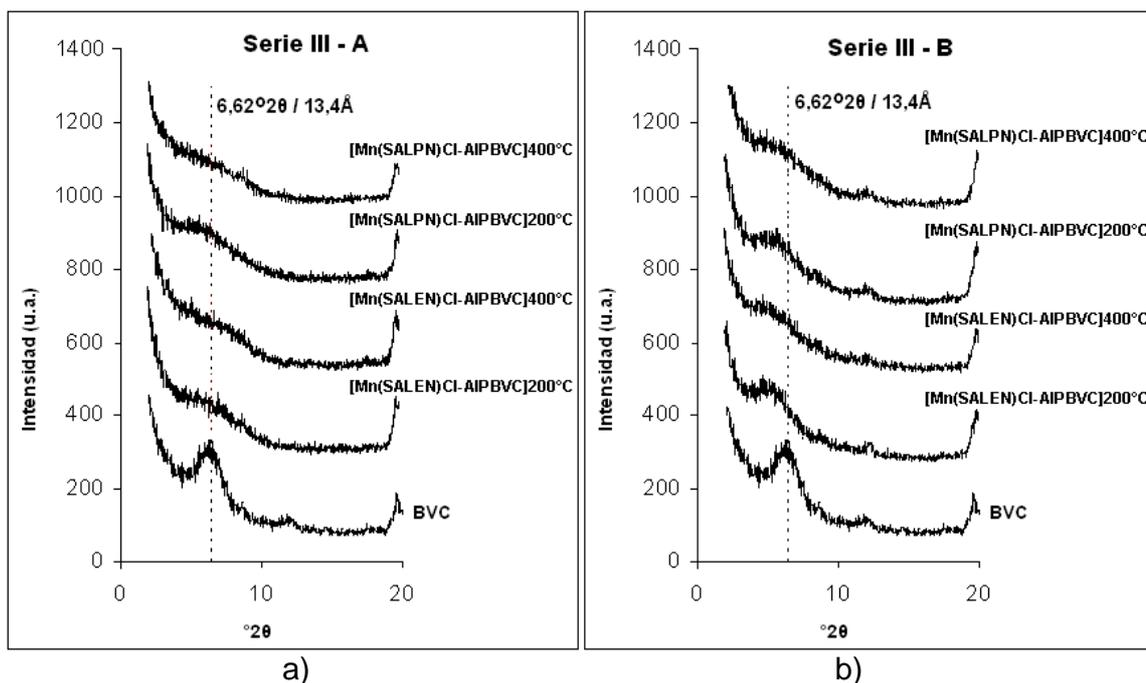
En el caso de los materiales calcinados a 200°C la señal se alcanza a observar ligeramente desplazada hacia ángulos inferiores que el del material de partida ($6,12^\circ 2\theta - 14,7\text{\AA}$ y $6,34^\circ 2\theta - 13,9\text{\AA}$), evidenciando una expansión parcial del aluminosilicato, y confirmando la formación *in-situ* de agregados tipo MnS en la región interlaminar de la bentonita mediante el procedimiento de modificación propuesto; muy recientemente se ha reportado la intercalación de este tipo de clusters en una montmorillonita [137], por tratamiento prolongado (4 meses) de la forma manganésica de la arcilla con sulfuro de sodio, por lo que el nuestro constituye el segundo reporte de esta expansión [138], y el primero mediante tratamiento térmico y en un tiempo razonablemente corto de tratamiento. Una mejor estimación del verdadero rol que juega la delaminación sobre el patrón cristalino de los materiales obtenidos, se podría hacer adquiriendo los difractogramas por el método de placa orientada.

El pico d_{001} es más claro y se desplaza hacia un ángulo ligeramente más bajo en el caso del tratamiento con sulfuro de hidrógeno a 100°C ($6,12^\circ 2\theta - 14,7\text{\AA}$) respecto al tratamiento a 77°C ($6,34^\circ 2\theta - 13,9\text{\AA}$), sugiriendo que una mejor condensación de los agregados polinucleares se puede lograr incrementando la temperatura; No obstante, posiblemente esto se logre a costa de una mayor incidencia de delaminación sobre el aluminosilicato como consecuencia del tratamiento ácido bajo condiciones más agresivas.

Los difractogramas correspondientes a la serie III método A (fig18a), evidencian una pérdida del orden de apilamiento cara-cara de las láminas y en consecuencia de la señal correspondiente al espaciado basal d_{001} . Posiblemente el metal insertado (Mn), como sugieren los demás análisis, se estabilizó en posiciones adyacentes a los pilares de Al, desestabilizándolos durante el tratamiento térmico y provocando una delaminación que justifica la pérdida del patrón de apilamiento en dirección cristalográfica c. Si el metal se hubiese estabilizado dentro de la

estructura del pilar, se observarían espaciados d_{001} similares a los reportados para la bentonita pilarizada con Al_{13}^{+7} (17,7 Å) [14].

Figura 18. DRX-polvo de los materiales modificados respecto al material de partida. Series de materiales III A y III B



Los difractogramas obtenidos de los sólidos de la serie III método B (fig. 18b), muestran una tendencia a desplazarse hacia ángulos inferiores respecto al material de partida, en mayor medida que los sólidos obtenidos por el método A, corroborando la expansión de las láminas de los materiales modificados, al parecer debido a que por este método se logra estabilizar y fijar los complejos dentro de la interlámina al igual que los polihidroxidaciones de aluminio obteniendo espaciados d_{001} entre 15,3Å y 17,1Å claramente superiores que el de la arcilla natural 13,38Å (6,62°2θ). Este resultado confirma los planteamientos realizados para la CIC y el análisis químico elemental, donde se establece que pese a que por este método no se logra fijar una cantidad significativa de Mn, al parecer la integridad del complejo se preserva durante el proceso de intercalación, sin afectar significativamente la estructura de los policationes de Al ni la forma en como estos se localizan en la interlámina de la arcilla. Acorde con lo observado por Vicente y *col.* [36], la presencia del Mn no disminuye marcadamente el espaciado basal de los materiales obtenidos respecto a los modificados solo con Al, pero la señal si muestra picos muy anchos, confirmando que se afecta drásticamente la estabilidad térmica de los pilares. No obstante, este efecto al parecer no es tan marcado cuando el metal, como en los materiales de la serie III B, se encuentra acomplejado en la interlámina de la arcilla, pues para una carga idéntica de Mn

estabilizado por los dos métodos, los patrones de difracción de los materiales obtenidos por el método A son mucho más pobres, posiblemente reflejando una mayor interacción del metal con los pilares.

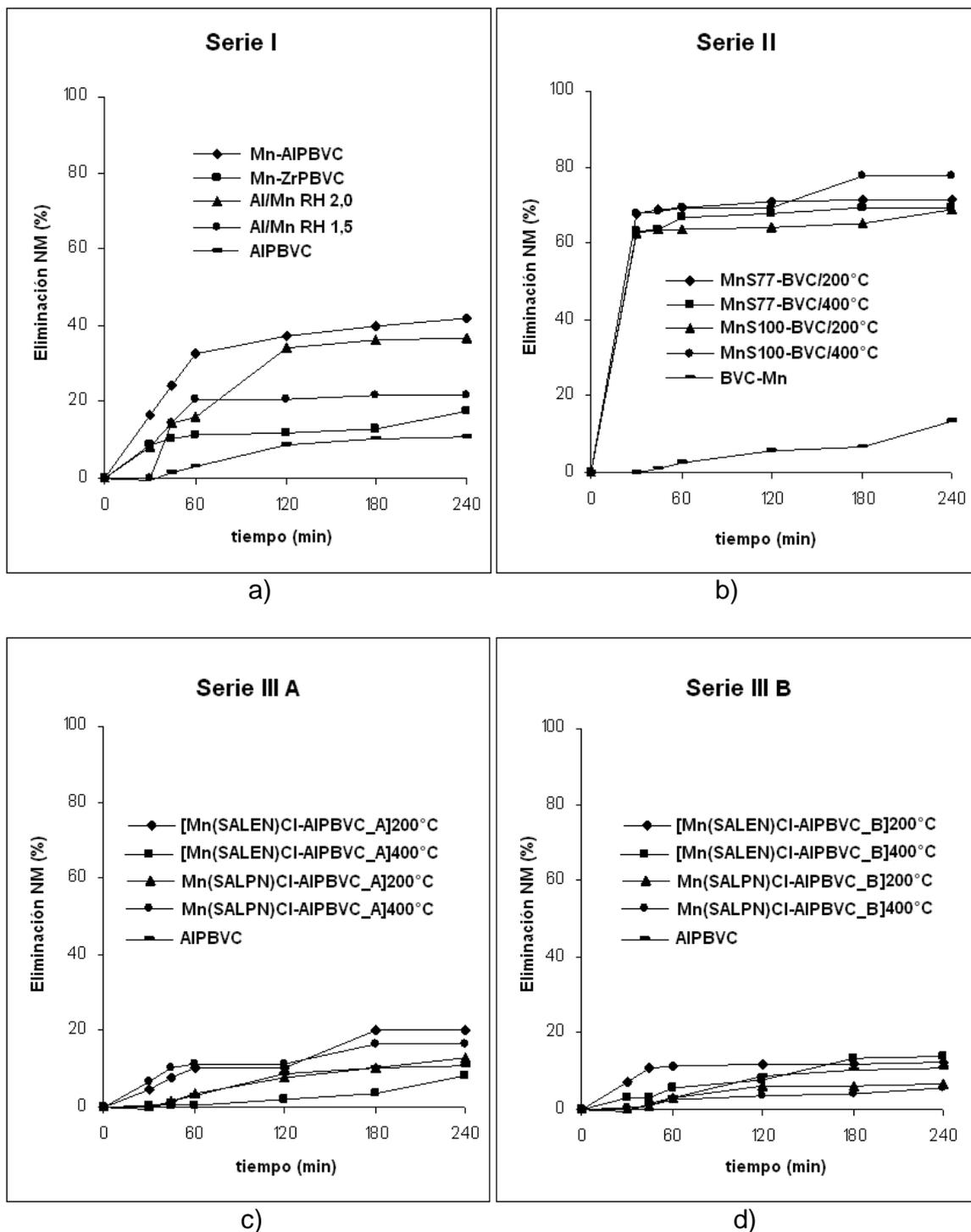
4.2 ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS MATERIALES EN LA REACCIÓN CWPO DE ELIMINACIÓN DE NM EN MEDIO ACUOSO DILUIDO

Respecto a la actividad catalítica alcanzada por los materiales de la serie I (figura 19a), no se observa una diferencia importante entre la del sólido obtenido por impregnación de Mn sobre la arcilla previamente intercalada con aluminio (Mn-AIPBVC) y la del sólido obtenido por incorporación del Mn mediante cohidrólisis Al/Mn con relación de hidrólisis igual a 2,0 (Al/Mn RH2,0BVC), pese a que la cantidad neta 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 está muy favorecida ni en su defecto su cointercalación en especies simples de los metales, una pequeña cantidad del metal logra ingresar en la estructura policatiónica y estabilizarse fuertemente en el sólido final, en una forma muy activa para la reacción tipo Fenton. Haciendo una analogía con lo observado para el sistema mixto Al/Fe-PILC como catalizador activo de la misma reacción, donde es ampliamente aceptado que las especies más altamente reactivas corresponden al hierro aislado [139,140], posiblemente sustituido isomórficamente en los pilares de aluminio, se puede proponer que en este sistema mixto, el Mn se fija en muy pequeñas proporciones pero también preferencialmente en especies aisladas constituyendo la estructura de los pilares. Aunque el porcentaje de eliminación del contaminante modelo es muy inferior al observado para el Fe al mismo tiempo de reacción (~90%), el pH de trabajo (7,5) también es considerablemente más alto que el óptimo aceptado para la reacción de Fenton, cercano a 3,0, y cabe esperar que reacciones colaterales de descomposición del agente oxidante compitan más fuertemente con la activación del mismo.

Entre los sólidos obtenidos por impregnación, claramente el efecto del Zr sobre la actividad catalítica es negativo, principalmente producto del colapso parcial del aluminosilicato, que afecta directamente las propiedades texturales del material resultante, y por ende su desempeño en la reacción. En cuanto a la relación de hidrólisis (RH) empleada en los sólidos cointercalados con Al/Mn, se observa que afecta indirectamente la actividad catalítica de los sólidos, de forma que a mayor relación de hidrólisis, mayor espaciado basal del material obtenido, así como mayor incorporación de Mn en el sólido, como lo muestran los análisis por EAA. Es posible que emplear valores aún mayores de RH permita obtener materiales aún más activos en esta reacción.

El análisis de estabilidad del metal activo en los sólidos (ANEXO D), muestra que se presenta una mínima lixiviación del mismo en las condiciones de reacción probadas ($\leq 0,1$ ppm). Estas concentraciones de metal lixiviado se traducen

Figura 19. Eliminación de naranja de metilo (NM) en función del tiempo de reacción para los sólidos modificados.



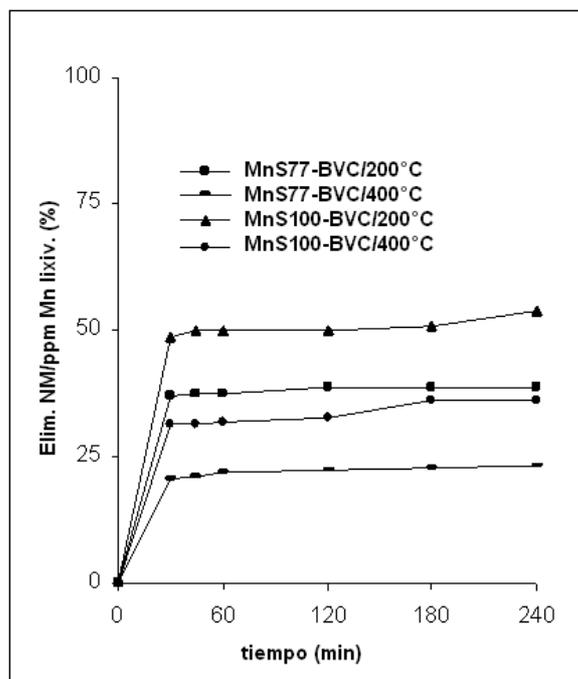
igualmente en porcentajes muy bajos ($\ll 1,0\%$) respecto a la cantidad neta de metal fijada en cada caso, excepto para el sólido Al/Mn RH 1,5 BVC (8,0%), posiblemente porque la baja relación de hidrólisis no permite una apropiada ni completa condensación de policationes mixtos, pero también por la muy pequeña cantidad del metal fijado en este sólido. Esto demuestra que en todos los sólidos de la serie I, la actividad catalítica observada se debe básicamente a la activación del agente oxidante en fase heterogénea sobre los sitios activos de los sólidos por medio del mecanismo Fenton, y es prácticamente despreciable respecto al contenido de Mn presente en fase homogénea. La curva de desaparición de MN obtenida con el sólido AIPBVC no sobrepasa un 10% de eliminación en 4h de reacción, lo que demuestra que la actividad observada para el resto de los sólidos no se debe a simple adsorción del contaminante en su superficie, sino que se puede atribuir efectivamente a eliminación catalítica por efecto del Mn presente.

Los sólidos modificados de la Serie II (figura 19b) exhiben una excelente actividad catalítica bajo las condiciones de reacción, alcanzando porcentajes de eliminación de naranja de metilo cercanos al 70% en tan solo 1 hora de reacción. Esta eficiencia de eliminación de NM es solo ligeramente inferior, a la observada con la misma arcilla modificada con pilares Al/Fe en 30 minutos, bajo las mismas condiciones de reacción (~90%) [141], pero operando a pH 7,5 que es un valor dentro del rango típicamente encontrado en muchos efluentes tóxicos potencialmente tratables mediante esta tecnología (lixiviados de relleno sanitario, agua cruda para potabilización, etc.), eliminando una etapa de corrección de pH que puede resultar muy costosa para aplicaciones a gran escala. No obstante, luego de la primera hora se observa un incremento muy moderado del % de eliminación de NM hasta las 4 horas de reacción; esto puede ser un indicativo del bloqueo de la superficie del catalizador por parte del sustrato, o bien de alguno de los intermediarios de oxidación reportados para el mismo: ácido 4-hidroxibencenosulfónico, HSO_4^- , NO_3^- , NH_4^+ , bencenosulfonato, y ácidos carboxílicos con sus respectivos aniones, entre otros. La formación de intermediarios más refractarios coloreados, absorbiendo a la misma longitud de onda analítica de nuestro trabajo, se puede descartar de acuerdo a los estudios realizados por Ramírez y *col.* [142], y Guetta y *col.* [143,144].

En la serie II, el porcentaje de eliminación de NM a las 4 horas de reacción muestra un efecto positivo de la temperatura de calcinación, y menos claramente también de la temperatura de tratamiento de los materiales, sobre su actividad catalítica; no obstante, también se observa un leve incremento en la concentración de Mn lixiviado en el medio de reacción, aunque sin ser significativa, ya que es normal para catalizadores tipo arcilla pilarizada, que se caracterizan por lixiviar concentraciones pequeñas de metal activo en el primer ensayo catalítico, pero despreciables en los subsiguientes ensayos [141]. En consecuencia, con la gráfica de la actividad catalítica ponderada a la concentración de Mn lixiviado en el medio al finalizar las cuatro horas de reacción (Figura 20), se puede establecer cual de

los sólidos de esta serie es a la vez más activo y estable en la reacción de interés. Los porcentajes de eliminación de NM y las concentraciones de Mn lixiviado se muestran en el Anexo D.

Figura 20. Actividad catalítica ponderada a la concentración de Mn lixiviado en el medio, para la serie II de materiales.



Claramente se observa que aunque el incremento en la temperatura de calcinación lleva a mejorar levemente el porcentaje de remoción, redunda también en una disminución en la estabilidad del metal activo. Esto puede estar relacionado con la desestabilización de los agregados MnS por efecto del tratamiento térmico en atmósfera oxidante, como se analizó anteriormente. Si esta desestabilización y posterior lixiviación se relaciona con la formación del sulfato metálico en la superficie de los clusters, la calcinación bajo flujo de oxígeno podría permitir la oxidación completa de estas hasta $MnO_x(OH)_y$, especies presumiblemente más estables de acuerdo a los resultados obtenidos para los sólidos impregnados.

Los porcentajes de eliminación de naranja de metilo a las 4 horas de reacción muestran que los materiales de la serie II resultaron significativamente más activos que los de la serie I, lo cual no se puede atribuir a un mayor contenido de manganeso fijado, ya que los valores alcanzados para ambas series de sólidos están entre 1,5 y 2,0% en peso; por ende los resultados sugieren que mediante esta estrategia innovadora, el metal activo se logró fijar de manera altamente específica y estable en la interlámina de la arcilla, generando materiales

nanoestructurados tipo arcilla pilarizada con Mn a los cuales, de acuerdo a la literatura, no se ha podido acceder a la fecha por medio de los métodos convencionales de intercalación/pilarización que se han verificado exitosos para otros sistemas metálicos [99].

Por su parte, como se observa en la gráfica 19c y 19d, ninguno de los materiales de la serie III alcanzó un porcentaje de eliminación de NM superior al 20% en 4 horas de reacción, desempeño comparativamente muy inferior al observado con los materiales de la serie II. Esto obedece a los bajísimos porcentajes de inserción de Mn que se pudieron lograr con los dos métodos de inmovilización de los complejos seleccionados, pero también tiene que ver con la naturaleza química de las especies del metal que son ancladas sobre el aluminosilicato luego del tratamiento a alta temperatura; pues se puede observar que el porcentaje de eliminación de NM alcanzado con la muestra Al/MnRH₂,0BVC (~40%) es aproximadamente el doble del alcanzado con la mejor muestra de la serie III en el mismo tiempo de reacción, pese a que su contenido neto de Mn insertado es inferior.

Esta observación sugiere que, aunque una de las variables que determina una alta eficiencia en el aprovechamiento de un metal activo soportado es justamente la dispersión metálica sobre el soporte, y que es reconocido que la inserción de metales mediante precursores organometálicos, como los complejos preparados en este trabajo, mejora de manera importante esta dispersión, al parecer la eficiencia catalítica de materiales tipo arcilla pilarizada modificados con Mn depende de forma más marcada de la especificidad con que el metal se vincula a la estructura. Así, los resultados nos permiten proponer que la eficiencia catalítica de este tipo de materiales en la reacción de interés es fuertemente dependiente del grado de interacción que pueda tener el metal activo con los pilares en la etapa de calcinación, promoviendo la formación de pilares mixtos u óxidos de Mn directamente vinculados a los pilares.

De acuerdo a lo anterior, la inserción del metal mediante complejos de coordinación de gran tamaño, como los complejos tipo SALEN-Mn, promueven una alta dispersión del mismo sobre la superficie del aluminosilicato, principalmente en el método B, pero dificultan la interacción directa del metal con los pilares, posiblemente llevando a la inmovilización de los óxidos directamente sobre las láminas tetraédricas de la arcilla, principalmente ocupadas por Si en el caso de filosilicatos dioctaédricos como la arcilla BVC, situación en la cual al parecer el metal no activa eficientemente el peróxido de hidrógeno para su aprovechamiento en la reacción de interés. Aunque estas especies no resultan activas, al parecer son estables a la lixiviación en el medio fuertemente oxidante de la reacción, ya que como se puede observar en el Anexo D, las concentraciones de Mn lixiviado para esta serie de sólidos son inferiores en todos los casos a 0,2ppm y despreciables aún respecto a las cantidades tan bajas de Mn insertado. En el caso de los materiales de esta serie calcinados a 200°C, y en los

cuales el análisis por FTIR verificó la estabilidad del complejo para la estrategia de preparación de intercalación/encapsulación simultánea (método B), la actividad catalítica tampoco resultó importante; esto indica que estos complejos tipo SALEN-Mn no son activos en la oxidación tipo Fenton de compuestos orgánicos.

4.3 DISCUSIÓN GENERAL

Los resultados presentados anteriormente permiten hacer una comparación entre las tres metodologías propuestas para la incorporación de manganeso en la arcilla colombiana BVC, y el comportamiento de los materiales resultantes como sólidos activos en la oxidación catalítica de naranja de metilo con peróxido de hidrógeno, en medio acuoso diluido.

Teniendo en cuenta las bajas proporciones de este metal que se pueden estabilizar por intercalación de soluciones mixtas de Al/Mn (1,4 – 1,7%) y por medio de pilarización/inmovilización de complejos tipo Base de Schiff Mn(III) (1 – 12,8%), la pilarización previa con Al y/o Zr seguida de impregnación húmeda con una sal de manganeso (principalmente Mn-AIPBVC) y la formación *in-situ* de agregados polinucleares tipo MnS sobre la arcilla previamente homoionizada con Mn²⁺, se convierten en alternativas que permiten mejorar significativamente la inserción de Mn como metal activo (80,3 – 92,3% y 74,7 - 84,0% respectivamente).

Esta inserción es aún mucho más atractiva mediante la formación *in-situ* de clusters tipo MnS, ya que al parecer el metal incorporado se logra estabilizar en la interlámina del aluminosilicato, en forma de agregados polinucleares o haciendo parte de los pilares. Los materiales obtenidos bajo esta estrategia exhiben un excelente desempeño catalítico en la reacción CWPO de eliminación de naranja de metilo a temperatura ambiente, permitiendo una remoción de hasta el 78% de NM en 4h de reacción a pH 7,5, claramente superior a lo alcanzado mediante los métodos de intercalación/pilarización de complejos tipo SALEN, cointercalación con Al o simple impregnación sobre la arcilla previamente pilarizada. En el caso de los complejos inmovilizados, al parecer el deficiente desempeño catalítico se debe a los muy bajas cantidades del metal activo que logran ser estabilizadas, y a que estos complejos no resultaron particularmente activos en esta reacción; en el caso de los materiales impregnados o los cointercalados con Al/Mn, puede estar determinado por el difícil acceso del sustrato orgánico hasta los sitios activos, como consecuencia del efecto negativo que presenta el Mn aún en pequeñas proporciones, sobre la estabilidad térmica de los pilares, básicamente constituidos por Al, y por ende sobre las propiedades texturales, superficie específica y porosidad, de los materiales resultantes. Esto último fue reportado antes por Vicente y *col.* [36].

En el caso de los métodos de modificación de la arcilla con complejos tipo SALEN-Mn(III), el método de intercalación/encapsulación simultánea resulta muy atractivo,

ya que permite la estabilización del metal acomplejado, el cual resulta estable al menos hasta 200°C, potencialmente activo en otro tipo de reacciones de mucho interés como la epoxidación catalítica de olefinas. La formación *in-situ* del complejo no presenta buenos resultados con este propósito debido, posiblemente, a que la migración de los ligantes neutros hasta la interlámina de la arcilla no se encuentra muy favorecida por la polaridad y tamaño de los mismos, y por el carácter de intercambiadores catiónicos de las esmectitas.

En la modificación de la arcilla BVC por homoionización con Mn^{2+} y posterior formación *in-situ* de agregados tipo MnS, la temperatura de tratamiento con H_2S promueve una mejor condensación de los agregados polinucleares. La temperatura y atmósfera de calcinación pueden ser factores importantes en la medida en que afectan la naturaleza química de las especies de Mn estabilizadas, y por ende su actividad en la reacción de interés. Igualmente, los resultados de DRX muestran que a 400°C se presenta la desestabilización de los agregados, evidenciada en los muy pobres patrones de difracción obtenidos; a esta temperatura de calcinación, aunque se afecta levemente la estabilidad del metal en la matriz, la actividad catalítica no se afecta significativamente.

Por tanto, la formación *in-situ* de agregados polinucleares tipo MnS constituye una interesante y novedosa estrategia hacia la preparación de materiales expandidos tipo arcilla pilarizada con Mn, para su aplicación catalítica en reacciones de interés ambiental. El desarrollo de este tipo de materiales puede tener un enorme impacto sobre la aplicabilidad de la tecnología CWPO en condiciones muy suaves de reacción (temperatura ambiente y presión atmosférica), con la ventaja adicional de operar a un pH muy cercano al 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.

CONCLUSIONES

Se logró modificar con Mn la bentonita del Valle del Cauca, mediante tres metodologías orientadas hacia: *i*) la expansión de los materiales hacia sólidos estructurados tipo arcilla pilarizada, y *ii*) la estabilización de mayores proporciones de Mn para su aprovechamiento como metal activo en la reacción CWPO de degradación de naranja de metilo en medio acuoso diluido, a temperatura y presión ambientales de la ciudad de Pasto (18°C, 0,71atm.) y pH 7,5.

La incorporación de manganeso mediante la formación *in-situ* de clusters tipo MnS en la interlámina de la arcilla permitió alcanzar valores del orden del 80% de eficiencia de inserción del metal, respecto a valores inferiores al 2,0% cuando se empleó la metodología de intercalación/pilarización convencional con soluciones mixtas Al/Mn previamente hidrolizadas. La eficiencia de inserción alcanzada por este método es similar a la que se obtuvo por impregnación húmeda de los materiales previamente pilarizados.

La formación *in-situ* de clusters MnS de mayor tamaño se ve favorecida con una mayor temperatura de tratamiento térmico con $H_2S_{(g)}$. La actividad catalítica de estos materiales en la reacción de eliminación de NM (hasta aprox. 80% de eliminación en 4h de reacción), es significativamente superior a la alcanzada por los materiales modificados por los otros dos métodos.

El tratamiento a alta temperatura al aire de los materiales modificados desestabiliza los clusters MnS, posiblemente por la oxidación parcial a nivel de superficie de los mismos y/o su desagregación. Esta desestabilización afecta seriamente el patrón de apilamiento cristalino de los sólidos, incrementando levemente la concentración de Mn lixiviado en el medio de la reacción catalítica, pero no afecta considerablemente su actividad catalítica.

La eficiencia de inserción del metal activo se puede incrementar también significativamente mediante impregnación húmeda con sales de manganeso, sobre la arcilla pilarizada previamente con aluminio; sin embargo, esta estrategia no genera materiales tan activos en la reacción de interés, posiblemente por la baja especificidad con la que el metal se deposita en la región interlaminar del aluminosilicato.

Aunque los porcentajes de inserción de Mn alcanzados empleando los dos métodos de inmovilización de complejos tipo base de Schiff-Mn(III) fueron bajos, el método de intercalación/encapsulación simultánea, a diferencia del de inmovilización/acomplejación simultánea, permite preservar la estructura del complejo al menos hasta una temperatura de 200°C. Este puede constituir un método interesante para la inmovilización de este tipo de complejos en arcillas pilarizadas, con miras a su aplicación como sólidos activos en reacciones de epoxidación de olefinas.

Los sólidos obtenidos por cointercalación Al/Mn presentan bajísimos porcentajes de eficiencia de inserción de Mn, inferiores al 2,0%. Sin embargo, estas cantidades son suficientes para alcanzar un porcentaje de eliminación de NM cercano al 40% en 4h de reacción. Esta observación sugiere que como en el sistema mixto con Fe, en el sistema Al/Mn podría ocurrir la formación de especies de Mn aislado, bien sea sustituido isomórficamente en la estructura de los pilares de Al o “decorando” los mismos, que son altamente activos en la reacción de eliminación de compuestos orgánicos por el mecanismo Fenton.

RECOMENDACIONES

Emplear técnicas como microscopia electrónica de barrido, DRX en placa orientada y superficie específica BET, para establecer con mayor certeza la forma en que las especies de Mn fueron fijadas en los sólidos, dependiendo del método de preparación empleado.

Llevar a cabo ensayos específicos para caracterizar los sólidos obtenidos por formación *in-situ* de agregados tipo MnS en la arcilla BVC, como por ejemplo reducción/oxidación a temperatura programada (TPR/TPO), para ganar información sobre los estados de oxidación con los que se estabiliza el metal en estos “clusters”, y microscopía electrónica de barrido con microsonda EDAX para estudiar la morfología y el grado de dispersión de las partículas insertadas en la estructura, en cada caso.

Evaluar la actividad catalítica de los sólidos de la serie II en la misma reacción pero sobre efluentes contaminantes reales, como aguas para potabilización y lixiviados de relleno sanitario. Probar los sólidos obtenidos por inmovilización de complejos tipo base de Schiff Mn(III), como catalizadores en reacciones de epoxidación de alquenos, en las cuales han mostrado un alto desempeño operando en fase homogénea.

Profundizar el estudio sobre soluciones pilarizantes y suspensiones de arcilla en medio concentrado, con el fin de atacar la intensificación del proceso de preparación de las arcillas intercaladas con agregados tipo MnS y evaluar su potencial escalado.

Llevar a cabo la formación de agregados polinucleares tipo MnS sobre una arcilla previamente pilarizada con Al, con el fin de evaluar su incidencia en el área superficial, estabilidad y acceso a los sitios activos en la reacción de oxidación de naranja de metilo.

Estudiar en mayor detalle el efecto de la temperatura y la naturaleza de la atmósfera de calcinación, sobre las propiedades fisicoquímicas, así como sobre la naturaleza y estabilidad, tanto térmica como química, de los materiales obtenidos por modificación de la arcilla con clusters tipo MnS.

Estudiar la dependencia de la reacción CWPO de eliminación de naranja de metilo en presencia de arcillas modificadas con Mn, respecto al pH del medio de reacción.

BIBLIOGRAFIA

1. MOLINA M.F., Síntesis y caracterización de esmectitas pilarizadas con aluminio y su evaluación catalítica en la hidroconversión de heptano. Tesis pregrado, departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá., (2000).
2. PICASSO G., SUN KOU M., *Rev. Soc. Quím. Perú.*, **74** (2008) 57-74.
3. BRAVO P.N., Utilización de adsorbentes para la eliminación de contaminantes en aguas y efluentes líquidos. Tesinas de Belgrano, Licenciatura en Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Belgrano. Belgrano. (2004).
4. SIBELE B., PERGHER C., CORMA A., FORNES V., *Quím. Nova.*, **26** (2003) 795-802.
5. RICH C. I., *Clays Clay Miner.*, **16** (1968) 15-30.
6. SAWHNEY B. L., *Clays Clay Miner.*, **16** (1968) 157-163.
7. KIDDER G., REED L. W., *Clays Clay Miner.*, **20** (1972) 13-20.
8. CARSTEAD D. D., *Clays Clay Miner.*, **16** (1968) 231-238.
9. ARELLANO S., GALLARDO T., OSORIO G., *Journal of the Mexican Chemical Society.*, **44** (2000) 204-208.
10. DAZA C.E., MORENO S., MOLINA R., *Scientia et Técnica.*, **25** (2004) 265-270.
11. BOOIJ E., KLOPROGGE T., VEEN R., *Appl. Clay Science.*, **11** (1996) 155-162.
12. NARAYANAN S., DESHPANDE K., *Appl. Catal. A: General.*, **193** (2000) 17-27.
13. BROTAS DE CARVALHO M., PIRES J., CARVALHO A.P., *Microporous Materials.*, **6** (1996) 65-77.
14. CARRIAZO J., GUÉLOU E., BARRAULT J., TATIBOUËT J.M., MOLINA R., MORENO S., *Catal. Today.*, **107-108** (2005) 126-132.
15. STORARO L., LENARDA M., GANZERLA R., RINALDI A., *Microporous Materials.*, **6** (1996) 55-63.

16. PALINKO I., LÁZÁR K., KIRICSI I., *Journal of Molecular Structure.*, **410-411** (1997) 547-550.
17. BARRAULT J., ABDELLAOUI M., BOUCHOULE C., MAJESTÉ A., TATIBOUËT J.M., LOULOUDI A., PAPAYANNAKOS N., GANGAS N.H., *Appl. Catal. B: Environmental.*, **27** (2000) L225–L230.
18. MEI J.G., YU S.M., CHENG J., *Catalysis Communications.*, **5** (2004) 437-440.
19. BINITHA N.N., SUGUNAN S., *Microporous and Mesoporous Materials.*, **93** (2006) 82–89.
20. CARRIAZO J., GUÉLOU E., BARRAULT J., TATIBOUËT J., MORENO S., *Applied Clay Science.*, **22** (2003) 303– 308.
21. BARRAULT J., BOUCHOULE C., ECHACHOUI K., FRINI-SRASRA N., TRABELSI M., BERGAYA F., *Appl. Catal. B: Environmental.*, **15** (1998) 269-274.
22. KIM S.C., LEE D.K., *Catalysis Today.*, **97** (2004) 153–158.
23. QUEZADA S., CHALOUB L., SAN GIL R., DE MENEZES S., *Química Nova.*, **23** (2000) 149-154.
24. XIAO H., LIU R., ZHAO X., QU J., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*, **286** (2008) 149-155.
25. CHATTERJEE D., MITRA A., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*, **144** (1999) 363-367.
26. HU A., LÜ C., WANG H., LI B., *Catalysis Communications.*, **8** (2007) 1279-1283.
27. RAMESH K., CHEN L., CHEN F., LIU Y., WANG Z., HAN Y., *Catalysis Today.*, **131** (2008) 477-482.
28. TANG X., CHEN J., LI Y., LI Y., XU Y., SHEN W., *Chemical Engineering Journal.*, **118** (2006) 119-125.
29. LAMAITA L., PELUSO M.A., SAMBETH J.E., THOMAS H., *Appl. Catal. B: Environmental.*, **61** (2005) 114-119.
30. LAMAITA L., PELUSO M.A., SAMBETH J.E., THOMAS H., MINELI G., PORTA P., *Catal. Today.*, **107-108** (2005) 133-138.

31. IAMAMOTO Y., ASSIS M., CIUFFI K., PRADO C., PRELLWITZ B., MORAES M., NASCIMENTO O., SACCO H., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*, **116** (1997) 365-374.
32. DORO F., LINDSAY J., FERREIRA A., ASSIS M., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*, **164** (2000) 97-108.
33. CAMPESTRINI S., CAGNINA A., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*, **150** (1999) 77-86.
34. VINHADO F., GANDINI M., IAMAMOTO Y., SILVA A., SIMÕES M., NEVES M., TOMÉ A., REBELO S., PEREIRA A., CAVALEIRO J., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*, **239** (2005) 138-143.
35. GANDIA L.M., VICENTE M.A., GIL A., *Appl. Catal A: General.*, **196** (2000) 281-292.
36. VICENTE M.A., BELVER C., TRUJILLANO R., RIVES V., ÁLVAREZ A.C., LAMBERT J.-F., KORILI S.A., GANDIA M.L., GIL A., *Appl. Catal. A: General.*, **267** (2004) 47-58.
37. GIL A., VICENTE M.A., KORILI S.A., *Catalysis Today.*, **112** (2006) 117-120.
38. IACOMI F., VASILESCU M., SIMON S., *Surface Science.*, **600** (2006) 4323-4327.
39. BLACKMAN A., HUFFMAN J., LOBKOVSKY E., CHRISTOU G., *Polyhedron.*, **2** (1992) 251-255.
40. GERBIER O., RUIZ-MOLINA D., GÓMEZ J., WURST K., VECIANA J., *Polyhedron.*, **22** (2003) 1951-1955.
41. STAMATATOS T., FOGUET-ALBIOL D., PERLEPES S., RAPTOPOULOU C., TERZIS A., PATRICKIOS C., CHRISTOU G., TASIOPOULOS A., *Polyhedron.*, **25** (2006) 1737-1746.
42. GAVRILENKO K., PUNIN S., CADOR O., GOLHEN S., OUAHAB L., PAVLISHCHUK V., *Inorg. Chem.*, **44** (2005) 5903-5910.
43. WEMPLE M., TSAI H., WANG S., CLAUDE J.P., STREIB W., HUFFMAN J., HENDRICKSON D., CHRISTOU G., *Inorg. Chem.*, **35** (1996) 6437-6449.
44. SHRIVER D.F., ATKINS P.W., LANGFORD C.H., *Química inorgánica. Volumen 2. Editorial REVERTÉ S.A.* (1998).

45. GANDIA L.M., VICENTE M.A., GIL A., *Appl. Catal B: Environmental.*, **38** (2002) 295–307.
46. CRABTREE R., PERIS E., Química Organometálica de los metales de transición. Ed. Universitat Jaume I. (1997)
47. CAMPANATI M., FORNASARI G., VACCARI A., *Catalysis Today.*, **77** (2003) 299–314.
48. RAMIREZ J.H., COSTA C.A., MADEIRA L.M., MATA G., VICENTE M.A., ROJAS-CERVANTES M.L., LÓPEZ-PEINADO A.J., MARTÍN-ARANDA R.M., *Appl. Catal. B: Environmental.*, **71** (2007) 44–56.
49. MUÑOZ V.A., Reducción de la contaminación producida por material particulado, a partir de compuestos gaseosos orgánicos (COV y HAPs) en sistema de combustión de biomasa forestal, con el uso de catalizadores de oxidación en base a hierro (Fe), cobre (Cu) y manganeso (Mn) soportados en titania (TiO₂). Tesis de pregrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Católica de Temuco. México., (2005).
50. ALMANZA A., VALENCIA J.S., *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, **43** (2004) 613-619.
51. CARABINEIRO S, FERNANDES B., VITAL J., RAMOS A. M., FONSECA I., *Applied Catalysis B: Environmental.*, **59** (2005) 181–186.
52. WISNIEWSKI S., BELKOUCH J, MONCEAUX L., *Surface chemistry and catalysis: Chimie des surfaces et catalyse.*, **3** (2000) 443–450.
53. GUTIÉRREZ J. I., LÓPEZ R., AURREKOETXEA U., GONZÁLEZ J.R., *Journal of Catalysis.*, **218** (2003) 148–154.
54. SKROBOT F. C., VALENTE A. A., NEVES, G., ROSA I., ROCHA J., CAVALEIRO J. A., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.*, **201** (2003) 211–222.
55. EINAGA H., FUTAMURA S., *Applied Catalysis B: Environ.*, **60** (2005) 49–55.
56. WOJCIECHOWSKA M., PRZYSTAJKO W., ZIELINSKI M., *Catalysis Today.*, **119** (2007) 338–341.
57. SPASOVA I., NIKOLOV P., MEHANDJIEV., *Journal of Colloid and Interface Science.*, **290** (2005) 343–349.
58. ALVAREZ M.C., DE LA PEÑA V.A., FIERRO J. L., ARIAS P. L., *Catalysis Communications.*, **4** (2003) 223–228.

59. EINAGA H., FUTAMURA S., *Journal of Catalysis.*, **243** (2006) 446–450.
60. EINAGA H., HARADA M., FUTAMURA S., *Chemical Physics Letters.*, **408** (2005) 377–380.
61. HU J., CHU W., SHI L., *Journal of Natural Gas Chemistry.*, **17** (2008)159–164.
62. CRABTREE R., *The organometallic chemistry of the transition metals. Fourth edition.* WILEY-INTERSCIENCE. Connecticut. (2005).
63. HOUSECROFF C., SHARPE A., *Química inorgánica. 2da. edición.* Pearson PrenticeHall. (2006).
64. OCHIAI E., GONZÁLEZ GARCÍA S., *Química bioinorgánica: Una introducción.* Reverté. (1984).
65. MACHADO R.A., *Síntesis, caracterización, estudio fotoquímico y electroquímico de potenciales catalizadores hacia la HDS, HDN e hidrogenación de oleofinas. Proyecto de investigación, Instituto venezolano de investigaciones científicas, centro de Química, Laboratorio de química de los metales de transición. Venezuela., (2007).*
66. McCLEVERTY J. A., MEYER T. J., *Comprehensive coordination chemistry II from biology to nanotechnology: Transition metal groups 7 and 8. Second edition.* EDITORS-IN-CHIEF. (2003).
67. *Manganese and Iron Complexes in Biomimetics, Oxidation Catalysis and Cluster Chemistry.* Goodble thesis
68. PAL S., CHAN M. K., ARMSTRONG W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 6398-6406.
69. DUBÉ C. E., WRIGHT D. W., BONITATEBUS P., PAL S., ARMSTRONG W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 3704-3716.
70. BHADURI S., PINK M., CHRISTOU G., *Chem. Commun.*, **20** (2002) 2352-2353.
71. SUZUKI M., HAYASHI Y., MUNEZAWA K., SUENAGA M., SENDA H., UEHARA A., *Chem. Lett.*, **20** (1991) 1929-1932.
72. WEMPLE M. W., ADAMS D. M., HAGEN K. S., FOLTING K., HENDRICKSON D. N., CHRISTOU G., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **15** (1995) 1591-1593.

73. CANADA-VILALTA C., HUFFMAN J. C., STREIB W. E., DAVIDSON E. R., CHRISTOU G., *Polyhedron*, **20** (2001) 1375-1380.
74. LIS T., *Acta Crystallogr. B*, **36** (1980) 2042-2046.
75. LOU Y., CHEN X., SAMIA A. C., BURDA C., *J Phys Chem: B*, **107** (2003) 12431-12437.
76. CHIN AH., CALDERÓN OG., *J. Phys Rev Lett.*, **86** (2001) 3292–3295.
77. YÁÑEZ FERNÁNDEZ J., SALAZAR MONTOYA J., CHAIRES MARTÍNEZ L., JIMÉNEZ HERNÁNDEZ J., MÁRQUEZ ROBLES M., RAMOS RAMÍREZ E., *Avance y Perspectiva*, **21** (2002) 313-319.
78. SILVA A.R., FREIRE C., DE CASTRO B., *New J. Chem.*, **28** (2004) 253-260.
79. SILVA A. R., FIGUEIREDO J. L., FREIRE C., DE CASTRO B., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **68** (2004) 83-89.
80. KURESHY R., KHAN N., ABDI S., SINGH S., AHMAD I., JASRA R. AND VYAS A., *Journal of Catalysis*, **224** (2004) 229–235.
81. DAS P., KUŹNIARSKA-BIERNACKA I., SILVA A.R., CARVALHO A.P., PIRES J., FREIRE C., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **248** (2006) 135-143.
82. CARDOSO B., PIRES J., CARVALHO A.P. KUŹNIARSKA-BIERNACKA I., SILVA A.R., DE CASTRO B., FREIRE C., *Microporous and Mesoporous Materials*, **86** (2005) 295-302.
83. KÚZNIARSKA-BIERNACKA I, SILVA A.R., CARVALHO A.P., PIRES J., FREIRE C., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **278** (2007) 82–91.
84. KURESHY R., KHAN N., RAZI S., SINGH S., AHMED I., JASRA R., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **218** (2004) 141-146.
85. MASTRORILLI P., NOBILE C.F., *Coordination Chemistry Reviews*, **248** (2004) 377-395.
86. MAURYA M. R., TITINCHI S., CHAND S., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **201** (2003) 119-130.
87. KURESHY R., KHAN N., ABDI S., AHMAD I., SINGH S., JASRA R., *Journal of Catalysis*, **221** (2004) 234–240.
88. SONG C.E., LEE S., *Chem. Rev.*, **102** (2002) 3495-3524.

89. FAN Q. H., LI Y. M., CHAN A.S.C., *Chem. Rev.*, **102** (2002) 3385-3466.
90. KÚZNIARSKA-BIERNACKA I., SILVA A.R., FERREIRA R., CARVALHO A.P., PIRES J., DE CARVALHO M.B., FREIRE C., DE CASTRO B., *New. J. Chem.*, **28** (2004) 853-858.
91. CARDOSO B., PIRES J., CARVALHO A.P., CARVALHO M.B., KÚZNIARSKA-BIERNACKA I., SILVA A.R., FREIRE C., DE CASTRO B., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005** (2005) 837-844.
92. Ingeominas. Manual de Métodos Analíticos. Bogotá D.C, Colombia. 1993.
93. BARSON D., CRHISTENSEN R., *Oilfield Review Autumn.*, **17** (2005) 16-35.
94. VELDE B., Origin and Mineralogy of Clays: Clays and the environment. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg. (1995).
95. GALLARDO T., ARELLANO S., TORRES P., LÓPEZ S., OSORIO G., *Revista de la Sociedad Química de México.*, **47** (2003) 240-244.
96. SANDS D., Introducción a la cristalografía. Edición ilustrada. Reverte. (1993).
97. GÓMEZ S. P., Estudio de la influencia de la carga interlaminar de esmectitas, sobre las propiedades fisicoquímicas de arcillas pilarizadas con el sistema Al/Fe. Tesis Pregrado, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Nariño. Pasto., (2007).
98. LUNA F. J., SCHUCHARDT U., *Química Nova.*, **22** (1999) 104-109.
99. GIL A., KORILI S. A., VICENTE M. A., *Catalysis Reviews.*, **50** (2008) 153-221.
100. GALEANO L. A., Modificación y Caracterización de Arcillas Colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación catalítica en la oxidación de fenol. Tesis de Magíster, Centro de Catálisis Heterogénea, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá D. C., (2003).
101. VALDERRAMA G., RINCÓN G., PIETRI M., *INCI.*, **30** (2005) 25-33.
102. SPINICCI R., FATICANTI M., MARINI P., DE ROSSI S., PORTA P., *Journal of Molecular Catálisis A: Chemical.*, **197** (2003) 147-155.
103. GALEANO L. A., Actividad catalítica de perovskitas de hierro cobre y manganeso en la reacción de oxidación húmeda de fenol, respecto a la de arcillas modificadas con los mismos sistemas metálicos. Proyecto de investigación

docente, Vicerrectoría de Investigaciones y Postgrados VIPRI, Universidad de Nariño. Pasto., (2007).

104. PAN J., WANG CH., GUO S., LI J., YANG Z., *Catalysis Communications.*, **9** (2008) 176–181.

105. SUN KOU M., MENDIOROZ S., SALERNO P., MUÑOZ V., *Applied Catalysis A: General.*, **240** (2003) 273–285.

106. PÉREZ H., CUSTODIO E., LÓPEZ E., MORALES J., FRÍAS D., *Solar Energy Materials & Solar Cells.*, **90** (2006) 841–846.

103. NEYENS E., BAEYENS J., WEEMAES M., DE HEYDER B. J., *Hazard. Mat. B.*, **98** (2003) 91-106.

107. NEYENS E., BAEYENS J., WEEMAES M., DE HEYDER B. J., *Hazard. Mat. B.*, **98** (2003) 91-106.

108. CATRINESCU C., TEODOSIU C., MACOVEANU M., MIEHE-BRENDLÉ J., LE DRED R., *Water Research.*, **37** (2003) 1154–1160.

109. MORENO S., Catalizadores y adsorbentes para la protección ambiental en la región iberoamericana. Recuperación de aguas residuales empleando sólidos microporosos del tipo zeolita y arcilla pilarizada. [en línea]. Ciencia y Tecnología para el Desarrollo CYTED, 2007. [citado, 11 Agosto 2007]. Disponible en Internet: [URL:<http://www.icp.csic.es/cyted/>](http://www.icp.csic.es/cyted/)

110. RAMIREZ J.H., MALDONADO-HÓDAR F.J., PÉREZ-CADENAS A.F., MORENO-CASTILLA C., COSTA C.A., MADEIRA L.M., *Appl. Catal. B: Environmental.*, **75** (2007) 312–323.

111. DELGADO J.C., Síntesis y caracterización de perovskitas $\text{LaTi}_{1-x}\text{MxO}_3$ (M=Fe, Cu, Mn) y evaluación de sus propiedades catalíticas en las reacciones de oxidación de naranja de metilo y fenol en medio acuoso diluido. Tesis Pregrado, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Nariño. Pasto., (2007).

112. BARRAULT J., TATIBOUËT J.-M., PAPAYANNAKOS N., *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie: Chemistry.*, **3** (2000) 777–783.

113. CHEN J., ZHU L., *Technical Note Chemosphere.*, **65** (2006) 1249–1255.

114. RODRIGUEZ M., Fenton and UV-VIS based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement. Tesis doctoral, Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, Facultad de Química, Universidad de Barcelona. Barcelona., (2003).

115. TORRADES F., PÉREZ M., MANSILLA H.D., PERAL J., *Chemosphere.*, **53** (2003) 1211–1220.
116. NEAMTU M., CATRINESCU C., KETTRUP A., *Appl. Catal. B: Environmental.*, **51** (2004) 149–157.
117. GUIVARCH E., TREVIN S., LAHITTE C., OTURAN M.A., *Environ Chem Lett.*, **1** (2003) 36–44.
118. LIDE D. R., Handbook of Chemistry and Physics. 89 edition. Editor-in-Chief. (2008).
119. CARRIAZO J.G., BARRERA-VARGAS M., SAAVEDRA M.J., *Scientia et Technica.*, **28** (2005) 181-185.
120. GIL M.A., VICENTE M.A., GANDÍA L.M., *Microporous and Mesoporous Materials.*, **34** (2000) 115-125.
121. MARTINEZ-ORTIZ M.J., FETTER G., DOMINGUEZ J.M., MELO-BANDA J.A., RAMOS-GOMEZ R., *Microporous and Mesoporous Materials.*, **58** (2003) 73-80.
122. POVEDA L., Estudio comparativo del efecto de delaminación Vs. Pilarización de una esmectita, sobre su potencial catalítico. [en línea]. Universidad Nacional de Colombia, [citado, 10 septiembre 2008]. Disponible en Internet: URL:<<http://www.ciencias.unal.edu.co/images/publicaciones/descargas/leydipoveda.pdf>>
123. BATSANAV S., GOROGOTSKAYA L., *Zh. Neorg. Khim.*, **4** (1959) 62. Citado en: KEMMIT R.D.W., Comprehensive Inorganic Chemistry. Volumen 3. Pergamon Press. Oxford. (1973)
124. GOURNIS D., LOULOU DI M., KARAKASSIDES M.A., KOLOKYTHA A., MITOPOULOU K., HADJILIADIS N., *Materials Science and Engineering.*, **C22** (2002) 113–116.
125. FLEGO C., GALASSO L., MILLINI R., KIRICSI I., *Applied Catalysis A: General.*, **168** (1998) 323-331.
126. FUTAMATA M., GAIA X., ITOHB H., *Vacuum.*, **73** (2004) 519–525.
127. TIMOFEEVA M., KHANKHASAEVA S., BADMAEVA S., CHUVILIN A., BURGINA E., AYUPOV A., PANCHENKO V., KULIKOVA A., *Applied Catalysis B: Environmental.*, **59** (2005) 243–248.

128. VICENTE M., SUAREZ M., LOPEZ J., BAÑARES M., *Clays and Clay Minerals.*, **42** (1994) 724-730.
129. KAWANO K., MADHU S., MIZUTAMARI M., NAKATA R., *Journal of Physics and Chemistry of Solids.*, **64** (2003) 477–489.
130. DUNSTAN P., *Thermochimica Acta.*, **356** (2000) 19-25.
131. PINZÓN J. A., REQUENA-BALMASEDA J., *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.*, **35** (1996) 337-344.
132. THOREZ J., Practical identification of clay minerals: A handbook for teachers and students in clay mineralogy. Institute of Mineralogy. Liege State University, Belgium. (1976).
133. MORENO S., SUN KOU R., PONCELET G., *J. Catal.*, **162** (1996)198-208.
134. MORENO S., SUN KOU R., MOLINA R., PONCELET G., *J. Catal.*, **182** (1999) 174-185.
135. TORANZO R., VICENTE M.A., BAÑARES-MUÑOZ M.A., GANDÍA L.M., GIL A., *Microporous and Mesoporous Materials.*, **173** (1998) 173–188.
136. CARRIAZO J., MOLINA R., MORENO S., *Rev. Colomb. Quím.*, **36**(2) (2007) 213-225.
137. KHAORAPAPONG N., ONTAM A., OGAWA M., *Materials Letters.*, **62** (2008) 3722–3723.
138. Delgado Ángela M., Ramírez Alfonso E., Ramírez Luis A., Vicente Miguel A., Gil Antonio., Galeano Luis A., *Revista RETEMA*, (2009). *aceptado*.
139. GUELOU E., BARRAULT J., FOURNIER J., TATIBOUET J-M., *Appl. Catal. B: Environ.* **44** (2003)1-8.
140. TIMOFEEVA M., KHANKHASAEVA S., CHESALOV Y., TSYBULYA S., PANCHENKO V., DASHINAMZHILOVA E., *Appl. Catal. B: Environ.*, **88** (2009)127-134.
141. SILVA CALPA L., ENRÍQUEZ ESTRADA J., Modificación y caracterización de arcillas colombianas con Al/Fe, Al/Cu y Al/Fe-Cu como sólidos activos en la oxidación catalítica húmeda de material orgánico biorefractario en medio acuoso diluido. Tesis de pregrado, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Nariño. Pasto., (2008).

142. RAMÍREZ J., COSTA C., MADEIRA L., MATA G., VICENTE M. A., ROJAS-CERVANTES M., LÓPEZ-PEINADO A., MARTÍN-ARANDA R., *Appl. Catal. B: Environ.*, **71** (2007) 44-56.

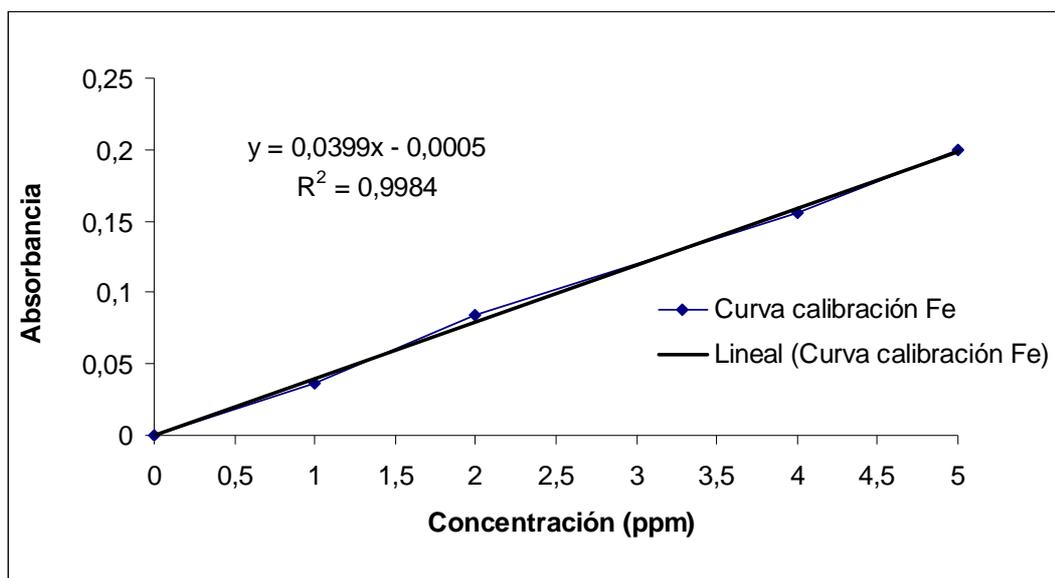
143. GUETTAI N., AMAR A., *Desalination.*, **185** (2005) 439-448.

144. GUETTAI N., AMAR A., *Desalination.*, **185** (2005) 427-437.

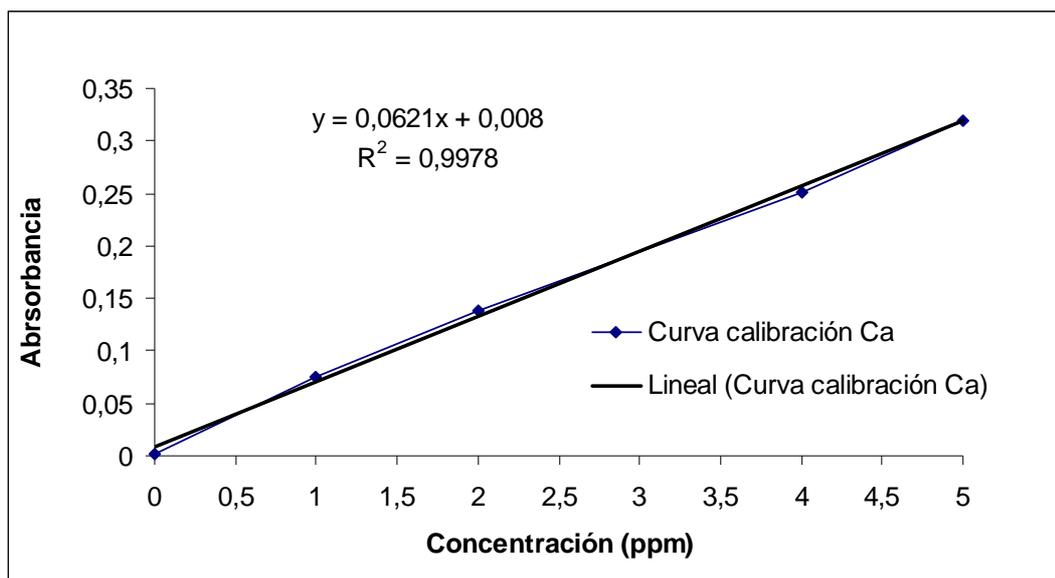
ANEXOS

Anexo A. Curvas de calibración espectroscopia de absorción atómica

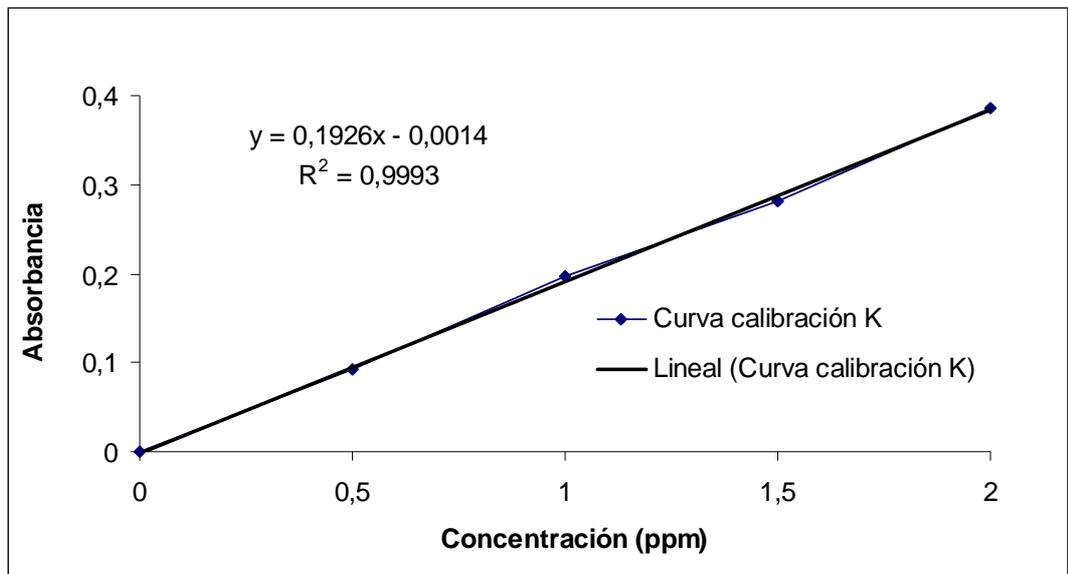
1. Hierro



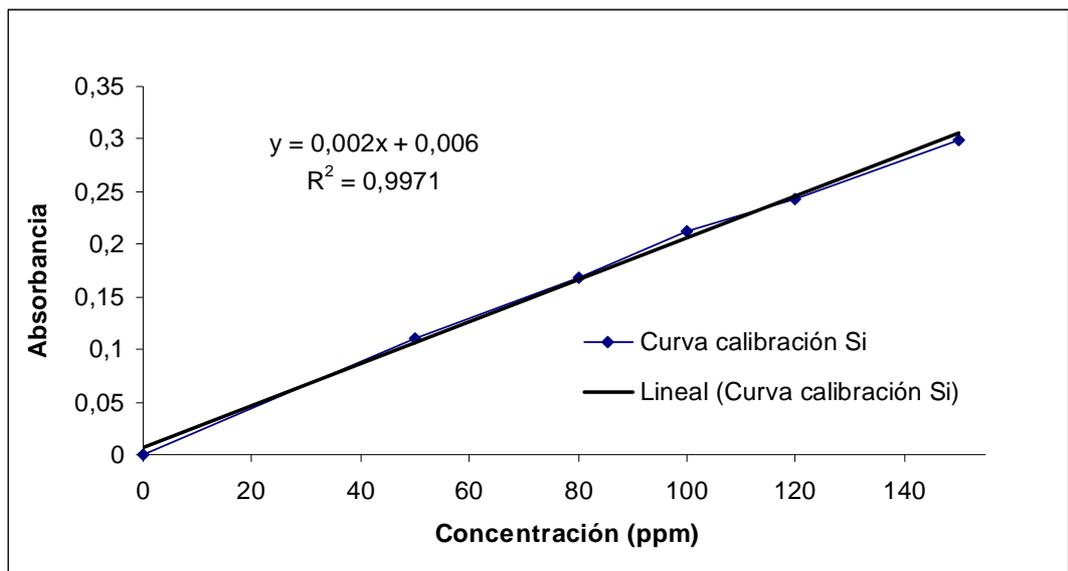
2. Calcio



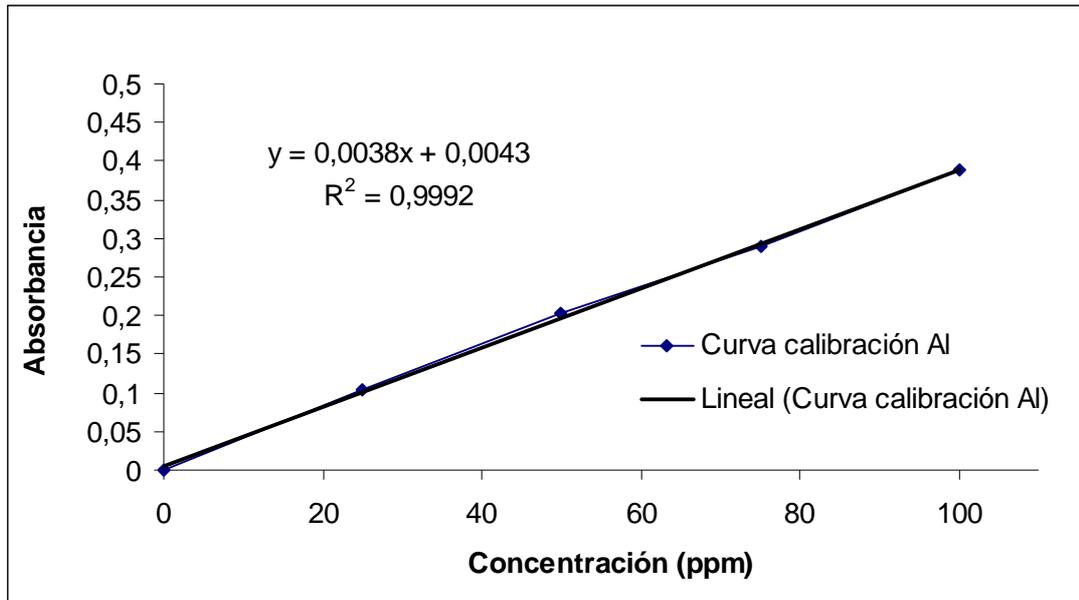
3. Potasio



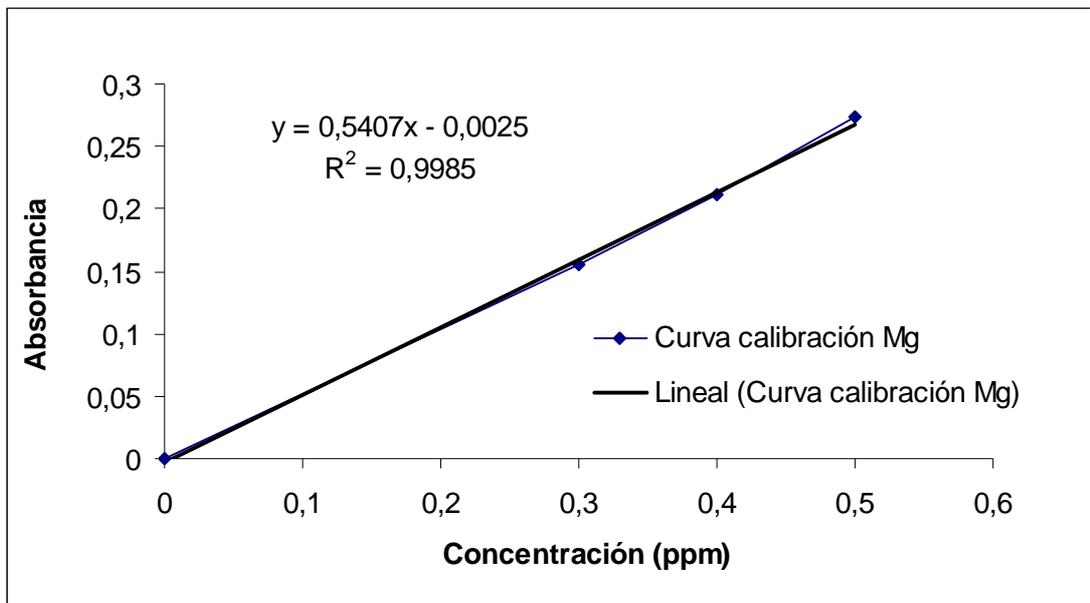
4. Silicio



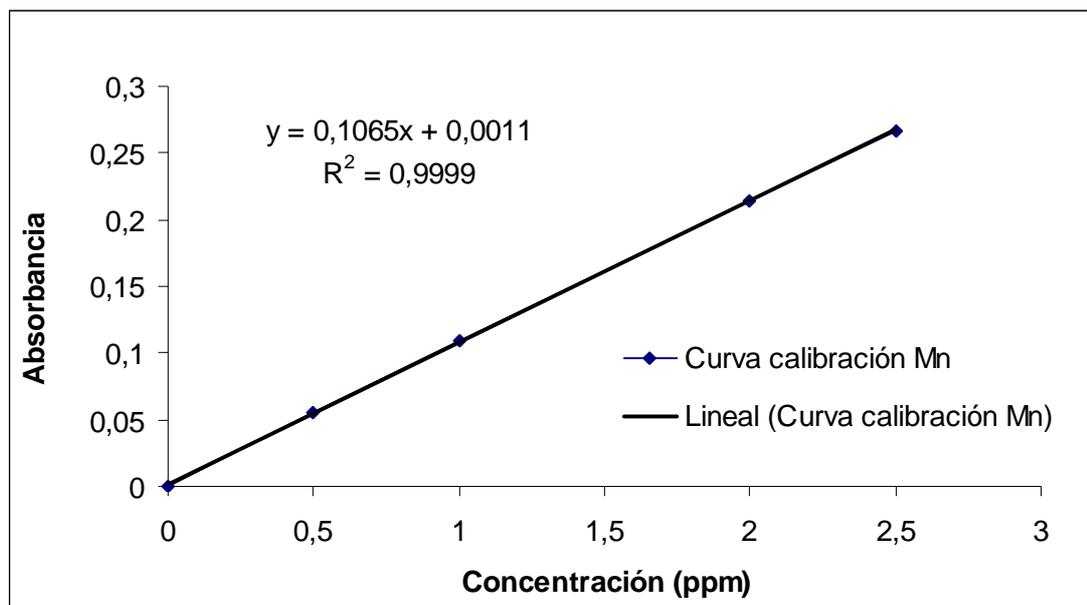
5. Aluminio



6. Magnesio



7. Manganeso



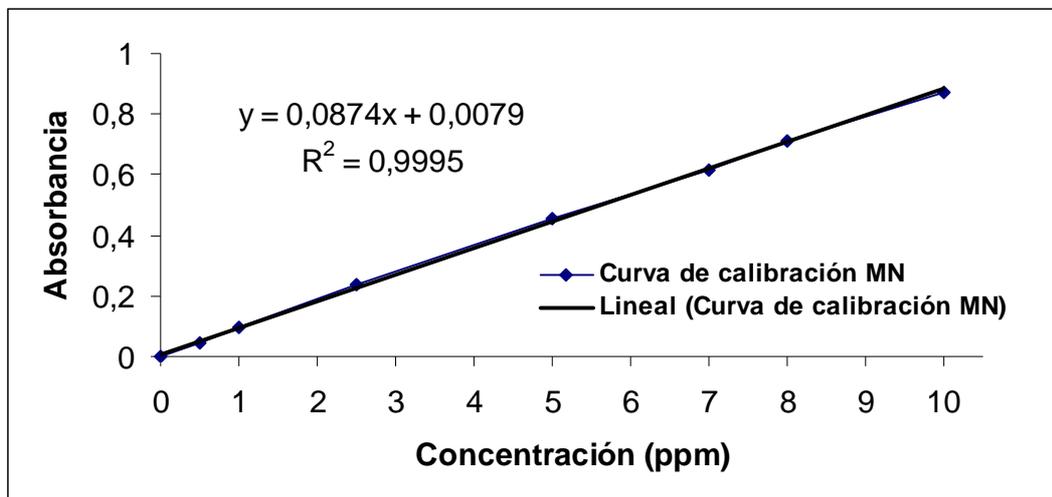
8. Condiciones experimentales análisis químico elemental.

Elemento	Longitud de onda analítica (nm)	Relación de gases
Hierro	248,3	Aire-Acetileno
Calcio	422,7	Aire-Acetileno
Potasio	766,5	Aire-Acetileno
Silicio	251,6	Óxido Nitroso-Acetileno
Aluminio	309,3	Óxido Nitroso-Acetileno
Magnesio	285,2	Aire-Acetileno
Manganeso	279,4	Aire-Acetileno

Anexo B. Curva de calibración de naranja de metilo

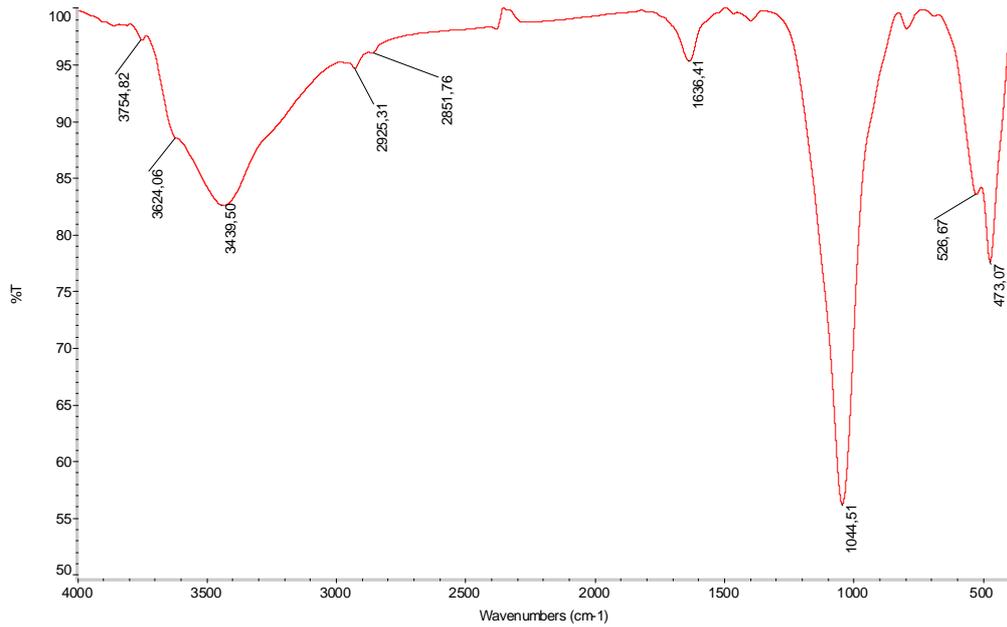
Longitud de onda analítica: 486 nm

Concentración (ppm)	Absorbancia
0	0
0,5	0,048
1	0,094
2,5	0,234
5	0,458
7	0,618
8	0,711
10	0,872

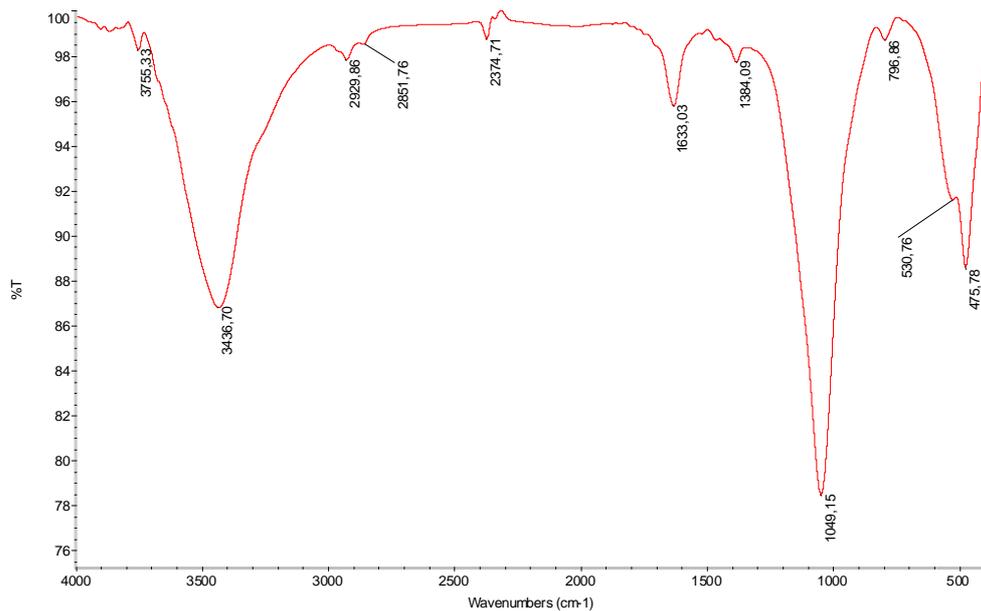


Anexo C. Espectros IR de arcillas modificadas por la Serie III - método A

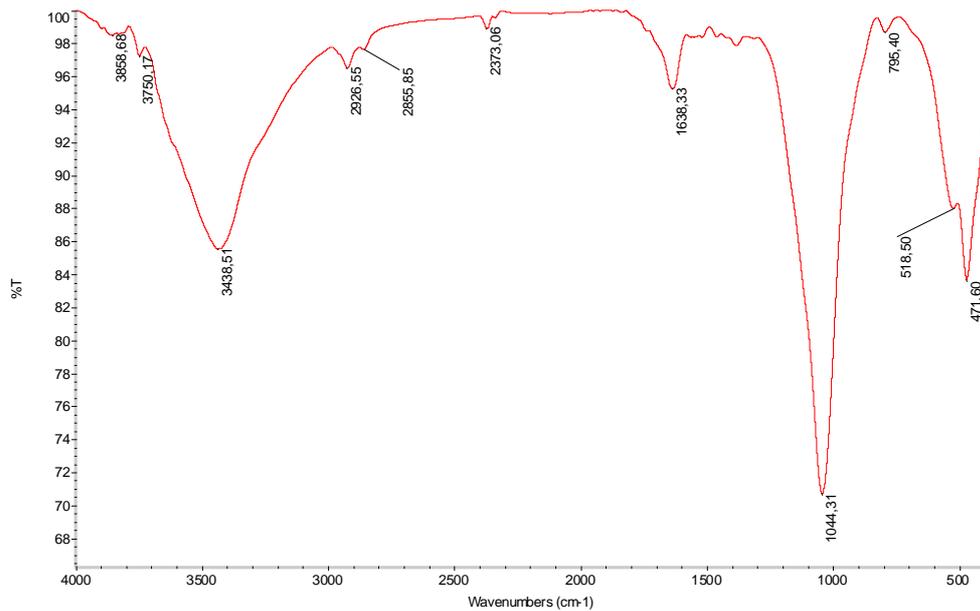
1. [Mn(SALEN)Cl-AIPBVC_A] 200°C



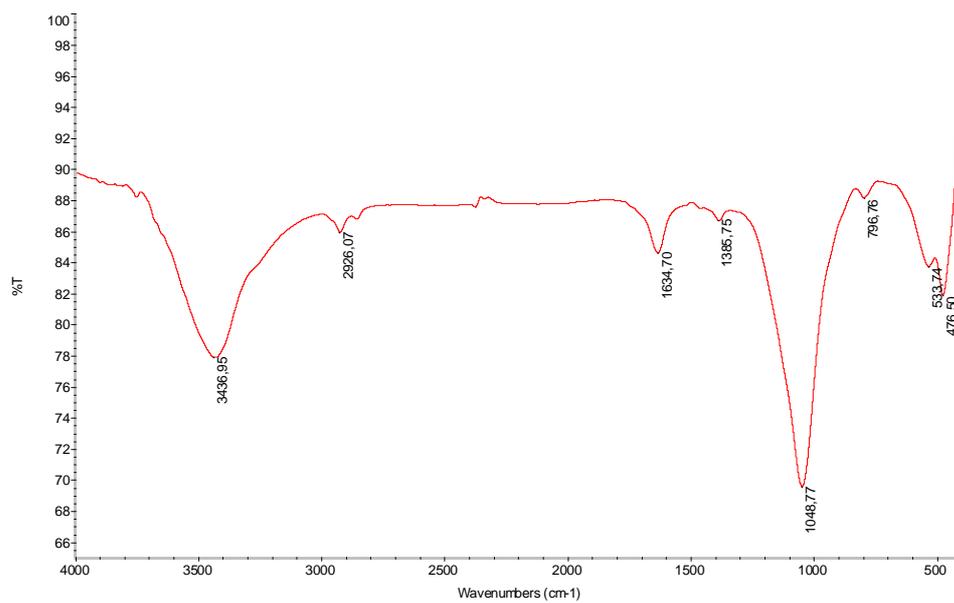
2. [Mn(SALEN)Cl-AIPBVC_A] 400°C



3. [Mn(SALPN)Cl-AIPBVC_A] 200°C



4. [Mn(SALPN)Cl-AIPBVC_A] 400°C



Anexo D. Actividad catalítica y estabilidad química de los sólidos modificados.

Serie I

Sólidos Serie I	% elim. Mn-AIPBVC	% elim. Mn-ZrPBVC	% elim. Al/Mn RH 2,0 BVC	% elim. Al/Mn RH 1,5 BVC
tiempo (min)				
0	0	0	0	0
30	9	9	8	0
45	24	11	15	15
60	32	12	16	21
120	37	12	34	21
180	40	13	36	22
240	42	18	37	22
% Mn lixiviado	0,001	0,001	0,06	7,99
Concentración de Mn lixiviado (ppm)	0,001	0,001	0,001	0,112

Serie II

Sólidos Serie II	% elim. MnS77-BVC/200°C	% elim. MnS77-BVC/400°C	% elim. MnS100-BVC/200°C	% elim. MnS100-BVC/400°C
Tiempo (min)				
0	0	0	0	0
30	68	63	62	68
45	69	64	64	68
60	69	67	64	69
120	71	68	64	70
180	71	69	65	78
240	71	70	69	78
% Mn lixiviado	2,25	3,54	1,68	2,57
Concentración de Mn lixiviado (ppm)	1,839	3,023	1,276	2,149

Serie III

Sólidos Serie III	% elim. 1A	% elim. 2 ^a	% elim. 3A	% elim. 4A	% elim. 1B	% elim. 2B	% elim. 3B	% elim. 4B
Tiempo (min)								
0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	4	0	0	7	7	3	0	1
45	8	1	2	10	11	3	1	1
60	10	1	4	11	12	5	3	3
120	11	2	8	12	12	8	6	4
180	20	3	10	17	12	14	6	4
240	20	8	13	17	12	14	7	6
% Mn lixiviado	0,01	0,01	0,01	1,58	0,03	0,02	0,12	0,02
Concentración de Mn Lixiviado (ppm)	0,001	0,001	0,001	0,206	0,001	0,001	0,001	0,001

A) [Mn(SALEN)Cl-AIPBVC_A] 200°C, 2A) [Mn(SALEN)Cl-AIPBVC_A] 400°C, 3A) [Mn(SALPN)Cl-AIPBVC_A] 200°C, 4A) [Mn(SALPN)Cl-AIPBVC_A] 400°C, 1B) [Mn(SALEN)Cl-AIPBVC_B] 200°C, 2B) [Mn(SALEN)Cl-AIPBVC_B] 400°C, 3B) [Mn(SALPN)Cl-AIPBVC_B] 200°C, 4B) [Mn(SALPN)Cl-AIPBVC_B] 400°C