

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

LEYDI DEL ROCÍO SILVA CALPA
JESÚS ALFONSO ENRÍQUEZ ESTRADA

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2008

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

LEYDI DEL ROCÍO SILVA CALPA
JESÚS ALFONSO ENRÍQUEZ ESTRADA

Trabajo de grado presentado como requisito parcial
Para optar al título de Químico

Director:

LUÍS ALEJANDRO GALEANO, Químico M.Sc.

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2008

Nota de aceptación

Firma del Presidente del Jurado

Firma del Jurado

Firma del Jurado

San Juan de Pasto, octubre 28 de 2008

AGRADECIMIENTOS

Al Grupo de Investigación de Materiales Funcionales y Catálisis de la Universidad de Nariño y al M.Sc. Luís Alejandro Galeano por su dirección en la ejecución del presente estudio.

A la profesora Ximena delgado por sus valiosos aportes durante la formulación del proyecto.

Al personal del Laboratorio especializado de la Universidad de Nariño por su apoyo durante el desarrollo experimental del trabajo.

Al profesor Oscar Giraldo y al grupo de Materiales Nanoestructurados y Funcionales LAMANAFUN de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, por su colaboración en la realización de los estudios de DRX.

Los autores agradecen de manera especial a la Vicerrectoría de Investigaciones y Postgrados de la Universidad de Nariño por el soporte financiero para realizar esta investigación.

A la Universidad de Nariño y a todas las personas que de una u otra manera cooperaron en el exitoso logro de los objetivos propuestos.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	16
1. OBJETIVOS.....	17
1.1. OBJETIVO GENERAL.....	17
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
2. CONSIDERACIONES TEÓRICAS Y ESTADO DEL ARTE	18
2.1. ARCILLAS	18
2.2. ESTRUCTURA DE LOS FILOSILICATOS.....	18
2.3. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS ARCILLAS	20
2.3.1. Superficie específica	21
2.3.1.1. Capacidad de Intercambio catiónico	21
2.3.1.2. Capacidad de adsorción	21
2.3.1.3. Hidratación e hinchamiento.....	22
2.4. ARCILLAS INDUSTRIALES	22
2.5. APLICACIONES COMO CATALIZADORES EN PROCESOS INDUSTRIALES	24
2.6. ARCILLAS PILARIZADAS	24
2.6.1. Agentes Pilarizantes.....	25
2.6.1.1. Precursores de Aluminio	25
2.6.1.2. Precursores de Hierro	27
2.6.1.3. Sistemas Metálicos Mixtos	27
2.6.2. Propiedades Generales de los Materiales Pilarizados	28
2.6.3. Variables de Síntesis que afectan las Propiedades de las Arcillas Pilarizadas.	28
2.6.3.1. Efecto de la Relación Atómica Nominal (RAN)	28
2.6.3.2. Efecto de la relación atómica nominal entre hierro-cobre para el sistema Al/Fe-Cu	28
2.6.3.3. Efecto de la Relación de Hidrólisis ($RH=OH^-/M^{n+}$)	29
2.6.3.4. Efecto de la temperatura y tiempo de envejecimiento de la solución intercalante.	29
2.7. OXIDACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA BIOREFRACTARIA (MOB) CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN FASE HÚMEDA.....	29

2.7.1.	Proceso Fenton	30
2.7.2.	Tecnologías Avanzadas de Oxidación	32
2.8.	CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE ARCILLAS	33
2.8.1.	Difracción De Rayos X En Polvo (DRX)	33
2.8.2.	Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)	34
3	METODOLOGÍA	35
3.1	MATERIAL DE PARTIDA	35
3.2	PURIFICACIÓN DEL MATERIAL DE PARTIDA	35
3.2.1	Separación de la Fracción con diámetro de partícula (dp) < 2µm, por sedimentación diferencial	35
3.3	MÉTODO GENERAL PARA LA MODIFICACIÓN DEL MATERIAL DE PARTIDA VÍA INTERCALACIÓN-PILARIZACIÓN	36
3.4	CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS SÓLIDOS.	37
3.4.1	Análisis Químico Elemental.....	37
3.4.2	Capacidad de Intercambio Catiónico.....	39
3.4.3	Difracción de rayos X en Polvo	40
3.5	EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS SÓLIDOS	40
3.5.1	Selección de la molécula MOB modelo.....	40
3.5.2	Test catalítico	40
3.5.2.1	Selección del pH de trabajo para cada sistema.....	42
3.5.3	Seguimiento a la concentración del naranja de metilo a lo largo del proceso oxidativo.....	42
3.5.4	Seguimiento a la Estabilidad de los sólidos por AA.....	42
4	RESULTADOS Y ANÁLISIS	43
4.1	EFFECTO DE LA RELACIÓN ATÓMICA NOMINAL (RAN)	43
4.1.1	Análisis Químico Elemental.....	43
4.1.2	Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)	44
4.1.3	Difracción de Rayos X en polvo (DRX)	46
4.1.4	Evaluación catalítica.....	48
4.1.5	Estabilidad de los sólidos	49
4.1.6	Correlación Actividad-Estabilidad en la evaluación de RAN para los sistemas Al/Fe y Al/Cu.....	51

4.1.7	Actividad Catalítica Ponderada a la cantidad de metal activo estabilizado, para los sólidos modificados con los sistemas Al/Fe y Al/Cu: influencia de la RAN.	52
4.1.8	Efecto de la Relación Atómica Nominal Hierro-Cobre para el Sistema Al/Fe-Cu.....	53
4.2	EFFECTO DE LA RELACIÓN DE HIDRÓLISIS (RH).....	54
4.2.1	Análisis Químico Elemental.....	54
4.2.2	Capacidad de Intercambio Catiónico.....	55
4.2.3	Difracción de Rayos X en polvo (DRX)	56
4.2.4	Evaluación catalítica.....	57
4.2.5	Estabilidad de los sólidos	59
4.2.6	Correlación actividad - estabilidad en la evaluación de RH para los sistemas Al/Fe y Al/Cu.....	61
4.2.6.1	Correlación actividad - estabilidad en la evaluación de RH	61
4.2.7	Actividad catalítica ponderada a la cantidad de metal activo estabilizado, para los sólidos modificados con los sistemas Al/Fe y Al/Cu: Influencia de la RH.	62
4.3	EFFECTO DE LA TEMPERATURA Y TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA.....	63
4.3.1	Análisis Químico Elemental.....	63
4.3.2	Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)	65
4.3.3	Difracción de Rayos X en polvo (DRX)	65
4.3.4	Evaluación catalítica.....	67
4.3.5	Estabilidad de los sólidos	68
4.3.6	Eficiencia por milimol de metal activo estabilizado (Fe o Cu) a diferentes T y t.	69
4.4	ESTABILIDAD AL REUSO DE LOS CATALIZADORES SELECCIONADOS	70
5	CONCLUSIONES.....	72
6	RECOMENDACIONES.....	74
7	BIBLIOGRAFIA.....	75
8	ANEXOS.....	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Unidades estructurales de los minerales arcillosos.....	1
Figura 2. Estructura ideal de un filosilicato tipo esmectita	1
Figura 3. Esquema de la estructura del ión de Keggin (Al ₁₃) ⁽⁷⁺⁾	1
Figura 4. Montaje Empleado en la realización de los Test Catalíticos.....	1
Figura 5. Eficiencia de Inserción de M ⁿ⁺ (M = Fe y/o Cu) en los diferentes sistemas. Efecto de la RAN.....	43
Figura 6. CIC Inicial, CIC Residual y porcentaje de Carga Compensada para los sólidos obtenidos por modificación en ensayos de RAN.....	45
Figura 7. Difractogramas en polvo para los materiales obtenidos: Influencia de la RAN Al/M ⁿ⁺ (M = Fe y/o Cu).	1
Figura 8. Eliminación de naranja de metilo (NM) en función del tiempo de reacción, para los sólidos modificados con diferentes valores de RAN.....	49
Figura 9. Porcentaje de lixiviación de Fe y Cu y su Concentración en el medio al concluir la evaluación catalítica. Efecto de la RAN.....	51
Figura 10. Actividad - estabilidad de los sistemas con diferentes valores de RAN.....	52
Figura 11. Eficiencia ponderada a mmol de sitios activos M ⁿ⁺ (M= Fe o Cu) estabilizados en los sólidos con diferentes RAN	53
Figura 12. Actividad catalítica de los sólidos Al/Fe-Cu 2% con diferente proporción Fe-Cu.	54
Figura 13. Eficiencia de inserción de Fe y Cu en los sólidos. Efecto de la RH	55
Figura 14. CIC inicial, CIC residual y Porcentaje de Carga Compensada (%CC) para los sólidos obtenidos. Efecto de la RH.....	56
Figura 15. Difractogramas en polvo para los materiales obtenidos: Influencia de la RH Al/M ⁿ⁺ (M = Fe y/o Cu)	58
Figura 16. Eliminación de Naranja de Metilo (NM) en función del tiempo por los sólidos con diferentes valores de RH.	59

Figura 17. Concentración de Fe y/o Cu y sus Porcentajes lixiviados en el medio en 4h de reacción. Efecto de la RH.....	60
Figura 18. Actividad - estabilidad de los sistemas con diferentes valores de RH .	61
Figura 19. Eficiencia ponderada a mmol de sitios activos (M^{n+} = Fe o Cu) estabilizados en los sólidos con diferentes valores de RH.....	62
Figura 20. Eficiencia de inserción de Fe y Cu en los sólidos. Efecto de la T y t de envejecimiento	64
Figura 21. CIC y %CC para los materiales producto de la evaluación de T y t de envejecimiento.....	64
Figura 22. Difractogramas en polvo para los materiales obtenidos: Influencia de la T y t de envejecimiento.	66
Figura 23. Eliminación de NM en función del tiempo por sólidos sintetizados a diferentes T y t de envejecimiento.....	67
Figura 24. Porcentaje de Lixiviación de Fe y Cu y su concentración en el medio al concluir la evaluación catalítica. Efecto de T y t	68
Figura 25. Eficiencia ponderada a milimol de sitios activos M^{n+} (M= Fe o Cu) estabilizados en los sólidos al modificar T y t.....	69
Figura 26. Eliminación de NM con los sólidos seleccionados de cada sistema, en 5 reacciones consecutivas.....	70

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. La reacción de Fenton aplicada al tratamiento de contaminantes orgánicos en efluentes industriales	31
Tabla 2. Denominación de las arcillas de partida y modificadas con los diferentes sistemas metálicos.....	38

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. Curvas de Calibración para la determinación de la concentración química elemental de los sólidos (ppm)	1
Anexo 2. Composición Química Porcentual de los sólidos por A.A.	83
Anexo 3. Eficiencia de inserción de los metales de interés en Al/Fe-Cu 2% con diferentes proporciones de los mismos	1
Anexo 4. Porcentaje de Lixiviación de Fe y Cu en los mejores sólidos de cada sistema a medida que se reutilizan	1

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

RESUMEN

La legislación ambiental es cada día más restrictiva en cuanto al manejo de contaminantes biorefractarios presentes en diversos efluentes acuosos; la degradación oxidativa de dichos contaminantes, con peróxido de hidrógeno en fase húmeda (CWPO), y el desarrollo de catalizadores activos y químicamente estables, buscan remediar tal contaminación. Por su parte, las arcillas pilarizadas (PILC's) han demostrado una alta eficiencia como sólidos activos en esta reacción; las esmectitas naturales modificadas, particularmente con polioxocaciones mixtos de Al/Fe y Al/Cu, han exhibido un excelente desempeño catalítico en la eliminación de materia orgánica biorefractaria en medio acuoso. No obstante, la preparación a escala de arcillas pilarizadas, requiere de un cuidadoso ajuste de algunas variables de reacción, que incluyen: la relación atómica nominal (RAN) del o los metales activos (Fe y/o Cu) respecto al Al, el grado de hidrólisis (RH) de la solución intercalante y la temperatura (T) y tiempo (t) de envejecimiento térmico de los precursores de pilarización empleados. En el presente estudio se optimizaron estas variables entre rangos seleccionados para tres sistemas metálicos mixtos: Al/Fe, Al/Cu y Al/Fe-Cu; para ello, se tomaron como base las propiedades fisicoquímicas desarrolladas en los materiales luego de la modificación y su desempeño catalítico en términos de actividad y estabilidad.

Se encontró que comparativamente los materiales modificados con el sistema Al/Fe son más activos y a la vez estables frente a los modificados con Al/Cu en la reacción de interés; entre tanto, el sistema trimetálico presentó una eficiencia catalítica intermedia. Los materiales obtenidos fueron caracterizados fisicoquímicamente por difracción de rayos X en polvo (DRX), análisis químico elemental por absorción atómica previa digestión con HF (AA) y capacidad de intercambio catiónico por análisis microkjeldahl (CIC). Los resultados de la caracterización fisicoquímica, sugieren que las especies responsables de la actividad catalítica en los sistemas bimetálicos provienen de la sustitución isomórfica del Fe o el Cu en los sitios estructurales, de los oligocaciones tipo Keggin generados en las soluciones de intercalación. Al parecer esta podría ser la razón por la cual en los materiales del sistema Al/Fe, la eficiencia de inserción del metal activo es unas 10 veces mayor a la observada para el Cu en los materiales del sistema Al/Cu. En el sistema trimetálico no se observa un efecto sinérgico por la presencia de los dos metales activos en la misma matriz; por el contrario,

aparentemente en la inserción de los dos metales, existe una competencia por la cointercalación mediante especies mixtas con Al.

Igualmente los materiales obtenidos fueron evaluados como sólidos activos en la descomposición catalítica con peróxido de hidrógeno, de una solución acuosa 100mg/L de naranja de metilo (NM), como molécula tóxica modelo, en un reactor de vidrio tipo semibatch operado a condiciones muy suaves de temperatura y presión (condiciones ambientales de la ciudad de Pasto, $\sim 18^{\circ}\text{C}$ y 0,71atm). La concentración del contaminante modelo fue seguida continuamente durante 240 minutos de reacción por espectrofotometría visible a $\lambda = 486\text{nm}$. Los sólidos alcanzaron un porcentaje de eliminación de NM de entre el 60% y el 90% al final de la reacción, con una incidencia despreciable de lixiviación del metal activo que refleja una altísima estabilidad química en el ambiente fuertemente oxidante del medio. Los materiales obtenidos con el sistema Al/Fe mostraron la mayor eficiencia catalítica, tanto en términos de porcentaje de eliminación de NM como en velocidad para alcanzar este valor; el sólido más eficiente alcanza el máximo porcentaje de eliminación en menos de 30 minutos de reacción. Con base en lo anterior, se estableció que las mejores condiciones de síntesis para los tres sistemas metálicos dentro de los rangos estudiados son: RAN = 2,0%, RH = 2,5, T = 80°C y t = 1h, para Al/Fe; RAN = 2,0%, RH = 2,0, T = 70°C y t = 2h, para Al/Cu; y RAN = 2,0%, RH = 2,0, T = 60°C y t = 2h, para Al/Fe-Cu.

A los materiales más eficientes de cada sistema metálico se les evaluó su desempeño y estabilidad ante el reuso a lo largo de 5 reacciones consecutivas. En todos los casos los catalizadores mantienen el porcentaje máximo de eliminación casi constante, lo que confirma su alta estabilidad; cabe destacar que solo se observa una ligera lixiviación de los metales activos en el primer reuso de cada sólido, lo que sugiere que en este primer ensayo catalítico se podría estar llevando a cabo la disolución de la fracción de los metales activos, que fueron insertados mediante especies que no involucran Al.

MODIFICATION AND CHARACTERIZATION OF COLOMBIAN CLAYS WITH Al/Fe, Al/Cu AND Al/Fe-Cu, AS ACTIVE SOLIDS IN THE CATALYTIC WET OXIDATION OF BIOREFRACTORY ORGANIC SUBSTANCES IN AQUEOUS SOLUTIONS

ABSTRACT

The environmental laws every day become more restrictive about the handling of biorefractory pollutants present in diverse sources of water; methods like the catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) as well as the development of novel active and stable catalysts look for solving that environmental problem. On the other hand, pillared clays (PILC's) have shown high performance as active solids in this reaction; natural smectites modified with mixed polioxocations, particularly of Al/Fe and Al/Cu have shown excellent catalytic activity in the degradation of biorefractory organic compounds in aqueous solution. Nevertheless, the scaling up for preparing pillared clays requires a careful improvement of some reaction variables which include: nominal atomic relationship (RAN) values of the active metal(s) (Fe and/or Cu) against the Al content, the hydrolysis ratio $\text{OH}^-/\text{M}^{n+}$ (RH) of the intercalating solution and the temperature (T) and time (t) of thermal aging of the pillaring precursors employed. In this study these reaction variables were optimized among selected ranges for three mixed metallic systems: Al/Fe, Al/Cu and Al/Fe-Cu. In order to do it so, the development of physicochemical properties as well as their catalytic activity/stability on the resulting materials after modification, were taken as criteria.

A comparative analysis showed the materials modified with the system Al/Fe being the more active and stable at the same time against those modified with Al/Cu in the reaction of interest; while the trimetallic system exhibited an intermediate catalytic efficiency. The obtained materials were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), elemental chemical analysis by atomic absorption spectroscopy previous treatment with HF (AA) and cationic exchange capacity by microkjeldahl analysis (CEC). The physicochemical characterization suggest that the species responsible for the catalytic activity in the bimetallic systems can be ascribed to the isomorphic substitution of iron or copper into the structural sites of the Keggin-like oligocations, generated in the intercalation solutions. Perhaps, this could explain why the insertion efficiency of the active metal in the materials modified with system Al/Fe is around 10 times higher to the one observed for the Cu in the materials of the system Al/Cu. In the trimetallic system a synergic effect is not observed by the presence of the two active metals in the same support; instead, in

the insertion of the two metals, apparently a competition exists for the co-intercalation with mixed species of Al.

The obtained materials were also evaluated as active solids in the catalytic decomposition of one aqueous solution 100mg/L of methyl orange, as model of toxic molecule, with hydrogen peroxide. The reactions were made in a glass semibatch reactor operating under very soft conditions of room temperature and pressure (~18°C and 0,71atm). The concentration of the model toxic molecule was followed along 240 minutes of reaction by visible espectrofotometry ($\lambda = 486\text{nm}$). The solids reached NM elimination percentages between 60% and 90% at the end of reaction, with a negligible leaching of the active metals, that reflects a very high chemical stability in the strongly oxidizing environment of the solution. The materials obtained with the system Al/Fe showed the highest catalytic performance both, in terms of percentage of NM elimination and the speed to achieve this value too; it is remarkable, the most efficient solid reached the maximum elimination of the azo-dye in less than 30 minutes of reaction. Based on the above-mentioned findings, it was stated that the best synthesis conditions for the three evaluated metallic systems, confined to the studied ranges are: RAN = 2,0%, RH = 2,5, T = 80°C and t = 1h, for Al/Fe; RAN = 2,0%, RH = 2,0, T = 70°C and t = 2h, for Al/Cu; and RAN = 2,0%, RH = 2,0, T = 60°C and t = 2h, for Al/Fe-Cu.

In addition, the most efficient materials of each metallic system were then reused along 5 serial reactions, in order to prove their catalytic activity/stability. In all cases the catalysts maintain the maximum percentage of elimination almost constant, what confirms their high activity/stability; It can be highlighted that only a slight leaching of the active metals was observed in the first use of each solid, and it may suggest that during this first catalytic reaction, the leaching of the fraction of the active metals that were inserted by species that do not involve Al is taking place.

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo de grado se encuentra enmarcado dentro de la línea de catálisis ambiental en el grupo de investigación en materiales funcionales y catálisis, la cual está encaminada hacia la búsqueda de nuevas aplicaciones catalíticas para la remediación de la contaminación de los recursos hídricos con el desarrollo e implementación de tecnologías más limpias.

Algunas tecnologías alternativas para el tratamiento de efluentes acuosos contaminados con compuestos orgánicos, emplean arcillas modificadas vía intercalación – pilarización con hierro o cobre principalmente, como catalizadores para activar el peróxido de hidrógeno, hacia especies radicales altamente reactivas. En tal sentido, existen trabajos recientes que señalan la posibilidad de oxidar compuestos muy poco biodegradables, aún a temperatura ambiente y presión atmosférica, empleando tales materiales [1,2].

El tratamiento térmico posterior al proceso de intercalación de los materiales lleva a las denominadas arcillas pilarizadas a aumentar significativamente el potencial catalítico, siempre y cuando logren estabilizar fuertemente el o los metales activos para una reacción dada. No obstante, aunque se ha logrado preparar arcillas pilarizadas con Fe o Cu involucrados en agregados mixtos con Al, hace falta optimizar numerosas variables de síntesis que influyen directamente sobre las propiedades fisicoquímicas y la actividad catalítica que exhiben los productos, particularmente partiendo de la bentonita del Valle del Cauca; entre las más destacables se encuentran: La relación atómica nominal (RAN) de los metales activos respecto al sistema mixto, la relación de hidrólisis con que se deben preparar los respectivos precursores (RH), y la temperatura (T) y tiempo (t) de tratamiento térmico de los precursores de pilarización.

De acuerdo a lo anterior, en este trabajo se busca establecer las mejores condiciones de RAN, RH, T y t para tres sistemas metálicos mixtos, Al/Fe, Al/Cu y Al/Fe-Cu aplicados sobre la bentonita del Valle del Cauca, orientadas hacia la obtención de materiales más activos y estables en la reacción de oxidación catalítica húmeda de compuestos orgánicos con peróxido de hidrógeno en medio acuoso diluido, a temperatura y presión ambientales de la ciudad de Pasto.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Obtener y caracterizar una arcilla colombiana modificada con diversas incrustaciones de Al/Fe, Al/Cu y Al/Fe-Cu como catalizadores en la reacción de oxidación de materia orgánica biorefractaria (MOB) con peróxido de hidrógeno en medio acuoso diluido, en condiciones ambientales de presión y temperatura.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- ✓ Realizar la modificación de la arcilla con inclusiones metálicas de Al/Fe, Al/Cu y Al/Fe-Cu por el método de intercalación/pilarización.
- ✓ Hacer la caracterización fisicoquímica de los materiales por difracción de rayos X en polvo (DRX-polvo), análisis químico elemental, y capacidad de intercambio catiónico (CIC).
- ✓ Caracterizar catalíticamente tales materiales en la reacción de oxidación de una molécula biorefractaria modelo.

2. CONSIDERACIONES TEÓRICAS Y ESTADO DEL ARTE

2.1. ARCILLAS

El término arcilla se usa habitualmente con diferentes significados, pero desde el punto de vista mineralógico reúne a un grupo de minerales, filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades fisicoquímicas dependen de su estructura y tamaño de partícula [3].

La arcilla es una roca sedimentaria, en la mayor parte de los casos de origen detrítico, con características bien definidas; el término arcilla no sólo tiene connotaciones mineralógicas, sino también de tamaño de partícula, y en este sentido se consideran arcillas todas las fracciones con un tamaño de partícula inferior a 2 μm . Según esto, todos los filosilicatos pueden considerarse verdaderas arcillas si se encuentran dentro de dicho rango de tamaños [4]. Así, incluso minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos (cuarzo, feldespatos, etc.) se consideran partículas arcillosas cuando están incluidos en un sedimento arcilloso y sus tamaños no superan las 2 micras [5]. Las arcillas son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son, en su mayor parte, productos finales de la meteorización de los silicatos formados a altas presiones y temperaturas.

2.2. ESTRUCTURA DE LOS FILOSILICATOS

Las propiedades fisicoquímicas de las arcillas son consecuencia básicamente de sus características estructurales. Por ello es imprescindible conocer la estructura de los filosilicatos, para poder comprender y aprovechar sus propiedades.

Las arcillas, al igual que el resto de los filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de iones óxido e hidroxilo. Los grupos tetraédricos $(\text{SiO})_4^{4-}$ se unen compartiendo tres de sus cuatro átomos de oxígeno con otros vecinos formando capas de extensión indefinida y fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos. En ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos (figura No. 1). El silicio tetraédrico puede estar o no parcialmente sustituido por Al^{3+} o Fe^{3+} [6].

Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas de tipo gibbsita (posiciones octaédricas ocupadas principalmente por Al^{3+}) o brucita (posiciones octaédricas ocupadas principalmente por Mg^{2+}). En ellas algunos iones Al^{3+} o Mg^{2+} , pueden estar sustituidos por Fe^{2+} o Fe^{3+} y más raramente por Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn [4,5].

El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales) (Ver la parte superior izquierda de la figura 1), y por grupos $(OH)^-$ de la capa brucítica o gibsítica de forma que, en este plano, quede un grupo $(OH)^-$ en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales de la capa tetraédrica. El resto de los $(OH)^-$ son condensados con los oxígenos apicales de los tetraedros. [7].

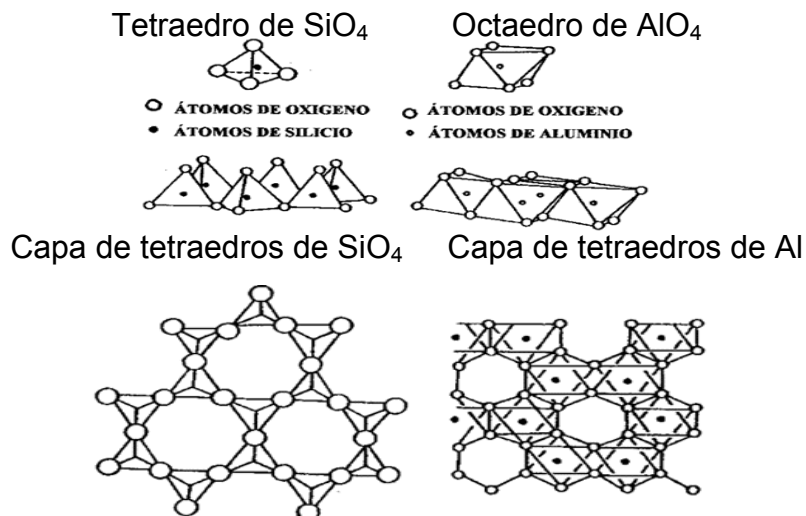


Figura 1. Unidades estructurales de los minerales arcillosos.

Esta misma unión puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica y se denominan bilaminares, 1:1, o T:O; o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose trilaminares, 2:1 o T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina [8].

Si todos los huecos octaédricos están ocupados por iones metálicos, la lámina se denomina trioctaédrica (Mg^{2+} predomina en la capa octaédrica). Si solo están ocupadas dos tercios de las posiciones octaédricas disponibles, se denomina dioctaédrica (el Al^{3+} predomina en la capa octaédrica) [9].

En algunos filosilicatos como las esmectitas, vermiculitas, y micas, entre otros, las láminas no son eléctricamente neutras debido a la presencia de sustituciones de unos cationes por otros de menor carga. El balance de carga en la estructura se mantiene gracias a la presencia de cationes o cationes hidratados (como en las vermiculitas y esmectitas), en el espacio interlamina [3,7]. Teniendo en cuenta que las fuerzas que unen las unidades estructurales son más débiles que las

existentes entre los iones al interior de una lámina, los filosilicatos muestran una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas. (Figura No. 2)

2.3. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS ARCILLAS

Las numerosas aplicaciones industriales de las arcillas radican en sus propiedades físico-químicas. Dichas propiedades se derivan, principalmente, de los siguientes factores:

- Su extremadamente pequeño tamaño de partícula (inferior a $2 \mu\text{m}$)
- Su morfología laminar (filosilicatos)
- Las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga neta en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar.

Como consecuencia de estos factores, presentan, una elevada área superficial y con alta incidencia de enlaces no saturados. Por ello pueden interactuar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, que les confieren propiedades reológicas especiales [5,10]. Además la capacidad de intercambio catiónico es la base de multitud de aplicaciones industriales [10,8].

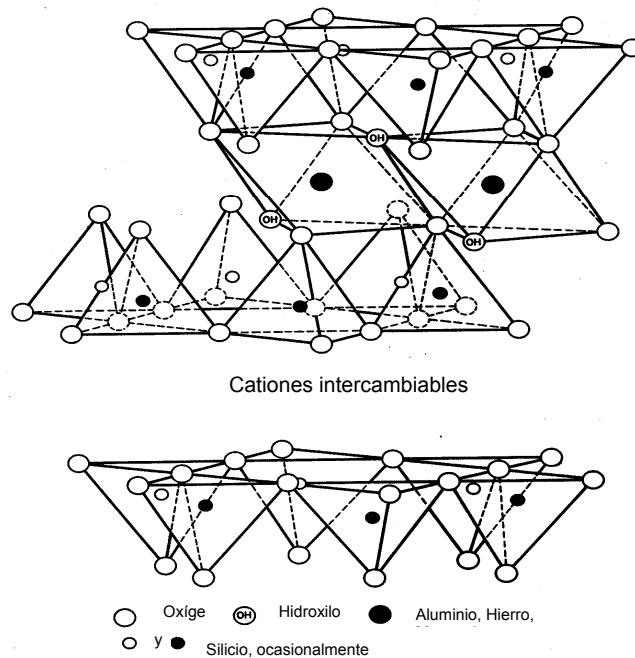


Figura 2. Estructura ideal de un filosilicato tipo esmectita [6,8]

2.3.1. Superficie específica

La superficie específica o área superficial de una arcilla se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna de las partículas constituyentes, por unidad de masa. Este tipo de minerales exhibe superficies específicas de 30 a 70m²/g, dependiendo del tamaño de partícula promedio, y estrechamente relacionado a superficie externa [11].

2.3.1.1. Capacidad de Intercambio catiónico

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se define como la suma de todos los cationes de cambio que un sólido puede adsorber a un determinado pH. Es equivalente a la medida del total de cargas negativas del material a tal pH. Estas cargas negativas pueden ser generadas por al menos tres formas diferentes:

- Sustituciones isomórficas dentro de la estructura.
- Enlaces insaturados en los bordes y superficies externas.
- Disociación de grupos hidroxilos accesibles.

El primer tipo es conocido como carga permanente y configura alrededor de un 80% de la carga neta de la estructura; además, es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. Los dos últimos tipos de origen varían en función del pH y de la actividad iónica; Corresponden a bordes cristalinos químicamente activos y representan alrededor de un 20% de la carga total de la lámina [11].

2.3.1.2. Capacidad de adsorción

Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los adsorbentes ya que pueden adsorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminar (esmeclitas) o en los canales estructurales (sepiolita y paligorskita) [8].

La capacidad de adsorción está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad) y se puede hablar de dos tipos de procesos que difícilmente se dan de forma aislada: fisorción (cuando se trata fundamentalmente de procesos físicos como la retención por capilaridad) y quimisorción (cuando existe una interacción de tipo químico entre el adsorbente, en este caso la arcilla, y el líquido o gas adsorbido) [11].

La capacidad de adsorción se expresa en porcentaje de adsorbato con respecto a la masa y depende, en el caso de las arcillas, de la afinidad con la sustancia adsorbida. La adsorción de agua de arcillas adsorbentes es, en algunos casos, mayor al 100% con respecto a su peso [7].

2.3.1.3. Hidratación e hinchamiento

El hinchamiento por hidratación del espacio interlaminar es una propiedad característica de las esmectitas, de importancia crucial en diversos usos industriales. Aunque hidratación y deshidratación ocurren con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación sí está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la magnitud de la carga laminar [6].

La adsorción de agua en el espacio interlaminar 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 a disociar completamente unas láminas de otras. Cuando el catión interlaminar 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 máximo de propiedades coloidales. Si por el contrario, tienen Ca o Mg como cationes de cambio su capacidad de hinchamiento es mucho más reducida [7].

2.4. ARCILLAS INDUSTRIALES

Hoy en día las arcillas comerciales, aquellas que sirven como materia prima industrial figuran entre los recursos minerales más importantes, tanto por el volumen explotado como por el valor de la producción. Un 90% de la producción se dedica preferentemente a la fabricación de materiales de construcción y agregados. Sólo un 10% se dedica a aplicaciones de todo tipo (fabricación de papel, caucho, pinturas, adsorbentes, decolorantes, arenas de moldeo, productos químicos y farmacéuticos, agricultura, etc.) [12].

En general al primer tipo (las que se utilizan en construcción) se las denomina arcillas cerámicas, arcillas para la construcción o arcillas comunes, son arcillas compuestas por dos o más minerales de la arcilla, generalmente illita y esmectita, con importantes cantidades de otros minerales que no son filosilicatos [13]. Se utilizan para la fabricación de materiales de construcción y agregados.

Al segundo tipo se las denomina arcillas especiales, son arcillas constituidas fundamentalmente por un sólo tipo de mineral de la arcilla, y sus propiedades dependen esencialmente de las características de ese mineral. Estas, a pesar de ser mucho menos importantes en volumen, suponen más del 70% del valor de las arcillas comerciales, y son objeto de comercio internacional [13].

Las bentonitas son rocas compuestas esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas, independientemente de cualquier connotación pedogenética. Los criterios de clasificación utilizados por la industria se basan en su comportamiento y propiedades fisicoquímicas; así, la clasificación industrial más empleada establece tipos de bentonitas en función de su capacidad de hinchamiento en agua:

- Bentonitas altamente hinchables o sódicas
- Bentonitas poco hinchables o cálcicas
- Bentonitas moderadamente hinchables o intermedias

En ocasiones se procede a someter a las bentonitas a procesos fisicoquímicos que tienen por objeto potenciar diferencialmente algunas de sus propiedades para determinadas aplicaciones industriales. Desde el punto de vista industrial tienen gran importancia los procesos destinados bien a modificar las propiedades de superficie del mineral mediante tratamientos de distinta naturaleza (tratamiento ácido, térmico, o de pilarización) o bien a modificar el quimismo del espacio interlaminar, es decir la naturaleza de las especies interlaminares [11,14].

El tratamiento ácido produce la destrucción parcial o total del mineral por disolución de la capa octaédrica, generando sílice amorfa procedente de la capa tetraédrica lo cual conlleva a un considerable incremento de la superficie específica. Igualmente, aumentan la capacidad de intercambio catiónico y la actividad catalítica, [15]. Las variaciones en el tipo de arcilla (granulometría y mineralogía) y en el tipo y grado de acidulación (tipo de ácido, temperatura, tiempo de contacto, proporción de arcilla, etc.) dan lugar a diferentes productos con diversas propiedades [14].

Si cuando los cationes de intercambio inorgánicos de una esmectita son sustituidos por cationes orgánicos de cadena larga tipo tetraalquil amonio o alquilamina, el material resultante se denomina arcilla organofílica. Las arcillas naturales son organofóbicas, pero cuando se someten a este tipo de tratamiento presentan un cambio en la polaridad con afinidad por las moléculas orgánicas; por ello tienen importantes aplicaciones como adsorbentes de residuos orgánicos [16].

2.5. APLICACIONES COMO CATALIZADORES EN PROCESOS INDUSTRIALES

Desde el punto de vista industrial, la mayor parte de las aplicaciones no requieren especificaciones muy estrictas en cuanto a composición química (composición de las capas tetraédrica y octaédrica). Sin embargo, en el caso de las bentonitas si tiene gran importancia el quimismo del espacio interlaminar y sus propiedades fisicoquímicas [17].

Son muchas las aplicaciones de las arcillas como catalizadores o soporte de catalizadores en diferentes procesos químicos. Así, son utilizadas en reacciones de desulfuración de gasolina, isomerización de terpenos, polimerización de olefinas, cracking de petróleo, entre otras [17].

2.6. ARCILLAS PILARIZADAS

La pilarización consiste en introducir por intercambio catiónico en el espacio interlaminar de una esmectita, un polication muy voluminoso que, por tratamiento térmico, da lugar a agregados del óxido respectivo llamados pilares, que logran estabilizar una porosidad fija y permanente de tamaño controlado, tipo tamiz molecular [18].

Los sólidos laminares pilarizados pueden ser descritos como compuestos de intercalación que cumplen tres criterios importantes [19].

1. Las especies interlaminares deben ser lo suficientemente robustas para promover la expansión de las láminas en la dirección cristalográfica c , y prevenir el colapso de las mismas durante la calcinación.
2. Los pilares deben estar suficientemente separados entre sí para permitir el acceso de otras moléculas. El simple hecho de expandir las láminas a dimensiones moleculares, por intercalación de pilares, no es significativo en relación a las propiedades de adsorción y comportamiento catalítico del sólido, si la región interlaminar está demasiado ocupada por pilares.
3. Las láminas deben ser suficientemente rígidas para mantener la deseada separación entre pilares. De lo contrario, la flexibilidad de las láminas podría cerrar los espacios entre pilar y pilar.

El proceso de pilarización consta de la preparación del agente pilarizante (oligomerización) y de la pilarización propiamente dicha, que consiste en el intercambio catiónico de los cationes de la arcilla por los oligómeros preparados.

Se pueden producir arcillas pilarizadas por la intercalación tanto de cationes organometálicos complejos como de polihidroxidaciones que por calentamiento posterior generan compuestos estables [20,21].

En general, las variables que afectan el proceso de pilarización, y por ende las propiedades fisicoquímicas del material resultante son [22,23]:

- La naturaleza de la arcilla, que determina composición, estructura, magnitud y localización de la carga en la lámina, y el tipo de localización de la carga en la lámina y naturaleza de los cationes de compensación.
- La solución oligomérica, el tipo de sistema metálico empleado en esta, y las condiciones de condensación (grado de hidrólisis, posibilidad de sustitución isomórfica entre cationes dentro de la estructura oligomérica, balance carga – tamaño, etc.) de tales oligómeros.
- El proceso de intercambio catiónico, el modo de llevar a cabo la intercalación propiamente dicha.
- Condiciones de los tratamientos posteriores como: secado, lavado, etc. Que llevan a las especies intercalantes a formar verdaderos “pilares” del(los) óxido(s) metálicos intercalados.

2.6.1. Agentes Pilarizantes

Una gran variedad de cationes polinucleares han sido utilizados en la preparación de arcillas pilarizadas. Los parámetros más importantes que afectan la formación y las propiedades de estos policationes son [24]:

- La concentración del ión metálico.
- La basicidad o grado de hidrólisis ($RH = OH^-/M^{n+}$).
- Temperatura de preparación.
- Tiempo y temperatura de envejecimiento.
- Precursores empleados.

2.6.1.1. Precursores de Aluminio

Los pilares de Aluminio son capaces de soportar temperaturas superiores a 500°C sin colapsar, generando espaciados basales entre 18 y 22Å y superficies específicas mayores a 200m²/g en la estructura laminar; esto se debe a la alta simetría del ión Keggin, con todos los iones Al³⁺ a la misma distancia de sus vecinos, que genera una estructura de aproximadamente 8,8Å de eje diagonal.

Principalmente dos tipos de reactivos pilarizantes a base de aluminio han sido utilizados en la pilarización de arcillas [23]. El primero consiste en una solución

conocida como clorhidrato de aluminio (Al-clorhydrol) que es un producto comercial preparado por reacción de AlCl_3 acuoso con Al metálico, mientras que el segundo consiste en una solución hidrolizada de base/ AlCl_3 preparado a relaciones molares $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ entre 1,0 y 2,5 [23].

La forma exacta de todas estas especies no ha sido plenamente establecida. Se sabe que la especie existente en mayor cantidad es el ión de Keggin $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}\cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{7+}$ (Figura No. 3). En la estructura de este ión un átomo de aluminio ocupa una posición central en un tetraedro con 4 oxígenos (AlO_4) y los doce átomos restantes ocupan posiciones octaédricas conformadas por grupos OH^- y moléculas de H_2O . El tamaño de este catión es compatible con la distancia de entre 8 a 10\AA , usualmente observada para la expansión de las esmectitas pilarizadas [25,26].

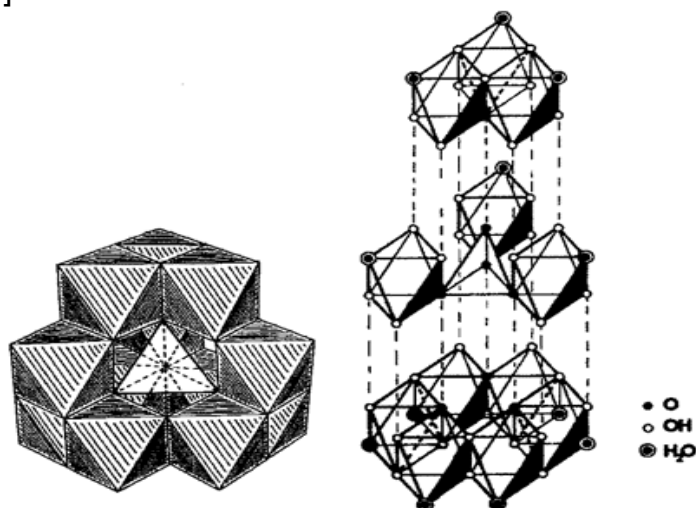


Figura 3. Esquema de la estructura del ión de Keggin $(\text{Al}_{13})^{(7+)}$

En un estudio sobre la formación de oligómeros de aluminio [20], se observó que el Al^{3+} puede ser extensivamente hidrolizado sin formación de precipitados hasta relaciones OH/Al^{3+} de 2,5, por la adición controlada de una base o por la disolución de Al metálico en una solución sal - Al [27]. En soluciones con RH igual o menor a 1,5, las especies en mayor cantidad son cationes monoméricos; el contenido en monómeros decrece gradualmente con el aumento de la basicidad [28].

El contenido de especies diméricas en soluciones básicas de Al depende mucho del método de preparación de la solución. Un contenido relativamente alto de dímeros se encontró en soluciones con relación de hidrólisis superior a 1,0 preparadas por la adición de carbonato de sodio a una solución de AlCl_3 . Por otro

lado, para soluciones preparadas por adición de hidróxido de sodio a AlCl_3 , el contenido de dímeros es muy bajo. El catión Al^{3+} aparece en todas las soluciones básicas de Al en alguna proporción, independientemente del método de preparación.

2.6.1.2. Precursores de Hierro

Se sabe que la hidrólisis del Fe^{3+} es similar a la del Al^{3+} y Cr^{3+} , formando cationes poliméricos [29]. No obstante, las disoluciones de este elemento son más proclives a desestabilizarse y producir oxihidróxidos precipitados. Por esto se han llevado a cabo estudios de hidrólisis de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ con adición de Na_2CO_3 [30], y otros empleando el precursor organometálico $[\text{Fe}(\text{OCOCH}_3)_7\text{OH}]^+$ como agente pilarizante [26]. Para reacciones tipo Fenton en fase heterogénea, se ha observado que la mejor forma de estabilizar las especies activas del metal sobre el aluminosilicato contempla su incorporación mediante soluciones mixtas Al/Fe [31].

2.6.1.3. Sistemas Metálicos Mixtos

La estructura química de los pilares estabilizados en un aluminosilicato puede contener uno o más metales. Los pilares mixtos se obtienen por hidrólisis simultánea de disoluciones ácidas conteniendo dos o más cationes metálicos. Algunos sistemas estudiados incluyen mezclas Al-Cu, Al-Ni, Al-Si, Al-Mg, Al-Fe, Al-Cr, Al-Zr y Si-Ti, además de sistemas que contienen cationes trivalentes de tierras raras como La^{3+} y Ce^{3+} [20,27].

La introducción de pilares mixtos dentro de las arcillas presenta tres ventajas: a) estos crean un enrejado bidimensional de poros accesibles en los espacios interlaminares, b) Le confieren estabilidad térmica al material, incrementando el rango de aplicación hasta más altas temperaturas, y c) Permiten la introducción en el mismo paso, de metales activos químicamente vinculados a los óxidos del metal más abundante en el precursor de intercalación, en algunos sistemas mediante la sustitución isomórfica en algunos sitios del oligocación [32]. Los polioxocaciones de aluminio han sido extensamente estudiados y tienen la propiedad de formarse fácilmente sin dañar la estructura de la arcilla; se usan frecuentemente como molde para la incorporación de otros metales, puesto que en la estructura tipo Keggin, en algunos casos se logra enclaustrar el metal activo, manteniéndolo embebido dentro de su estructura, a diferencia de lo que ocurre cuando se adiciona el metal activo únicamente por impregnación al pilar ya formado. De esta manera, al emplear pilares mixtos de aluminio con otro metal activo, se obtienen mejores propiedades catalíticas en las arcillas pilarizadas, que cuando se modifican los materiales con un solo metal [33].

2.6.2. Propiedades Generales de los Materiales Pilarizados

Las propiedades de los materiales pilarizados dependen en gran parte de la metodología aplicada, de la naturaleza del agente pilarizante y de la arcilla empleada. Así, cabe resaltar que la superficie específica resultante por pilarización de una arcilla obedece, principalmente, a la gran incidencia de los canales microporosos formados, con lo que se genera una alta dispersión del metal activo y una buena disponibilidad de que la superficie sea alcanzada por el adsorbato. Cabe resaltar que propiedades como la estabilidad térmica y la acidez son muy importantes desde el punto de vista de la aplicación de estos materiales [30].

2.6.3. Variables de Síntesis que afectan las Propiedades de las Arcillas Pilarizadas.

2.6.3.1. Efecto de la Relación Atómica Nominal (RAN)

Como lo sugieren anteriores trabajos [1,2,34], en los sistemas metálicos mixtos es conveniente estudiar el rango de relaciones atómicas nominales de los metales activos en valores pequeños, digamos por debajo del 10%, con el fin de desfavorecer la disposición de especies metálicas altamente agregadas de baja estabilidad sobre los aluminosilicatos. Por esta razón se plantea el estudio de la influencia que ejerce la RAN de Fe y/o Cu sobre las propiedades fisicoquímicas y la actividad catalítica de la bentonita del Valle del Cauca, modificada con 3 sistemas metálicos mixtos: Al/Fe, Al/Cu y Al/Fe-Cu. Para esto se prepararon muestras con RAN del 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 y 10,0% del metal activo (Fe y/o Cu), respecto al contenido total de metales en el precursor de pilarización, para cada uno de los sistemas. En el caso del sistema trimetálico Al/Fe-Cu, se aplicó inicialmente una relación atómica porcentual entre Fe y Cu del 50% para todos los valores de RAN estudiados; en el proceso se mantuvo constante también la relación de hidrólisis (RH) en 2,0, la temperatura y tiempo de envejecimiento en 70°C y 2 horas respectivamente, con base en la literatura [1].

Con base en las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los materiales resultantes, se determinó la mejor RAN para cada sistema.

2.6.3.2. Efecto de la relación atómica nominal entre hierro-cobre para el sistema Al/Fe-Cu

Como en el sistema trimetálico se involucran dos metales que pueden participar en la activación de la reacción de interés [35] resulta importante establecer el efecto de la relación nominal entre hierro y cobre dentro del rango de estudio. Por esto se llevó a cabo un barrido de la relación atómica porcentual entre Fe y Cu en

todo el rango composicional manteniendo esta vez constante el valor de RAN, en el mejor valor obtenido en el apartado anterior.

2.6.3.3. Efecto de la Relación de Hidrólisis ($RH=OH^-/M^{n+}$)

En la literatura se indica que a valores de RH inferiores a 1,0 los cationes metálicos son hidrolizados a productos primarios con bajo peso molecular y de un tamaño pequeño, de los cuales muy poco podría ser intercalado en las láminas de la arcilla para generar expansión. Por otro lado, a valores de RH mayores a 2,5, los cationes hidratados tienden a agregarse, resultando conglomerados (“clústers”) de gran tamaño y/o carga positiva reducida, que tienden a permanecer fuera de la zona interlaminar del material a promover la exfoliación de la estructura [36].

De acuerdo a lo anterior, manteniendo constante la mejor RAN para cada sistema metálico y la mejor relación atómica porcentual Fe-Cu para el sistema Al/Fe-Cu, se evaluó el efecto de la relación de hidrólisis (RH) en un rango de valores entre 1,5 y 2,5: 1,5; 1,7; 1,9; 2,3 y 2,5. Igual que antes, se mantuvieron constantes además de la RAN, las condiciones de envejecimiento del agente intercalante.

2.6.3.4. Efecto de la temperatura y tiempo de envejecimiento de la solución intercalante.

El envejecimiento de la solución intercalante es un paso importante porque proporciona las condiciones de temperatura apropiadas para que la distribución de tamaños y carga en las especies hidrolizadas sea lo más homogénea posible, promoviendo a la vez el predominio de policationes tipo Keggin en la disolución [37]. Sin embargo, temperaturas muy elevadas o tiempos muy prolongados de envejecimiento pueden inducir a la desestabilización de las especies en disolución

Considerando los valores típicos de T y t empleados en esta etapa en trabajos anteriores [38,39], se decidió estudiar el efecto de estas variables de síntesis sobre el desempeño de los materiales resultantes, en el rango 60-80°C y para 1 o 2h de reacción respectivamente.

2.7. OXIDACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA BIOREFRACTARIA (MOB) CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN FASE HÚMEDA

La oxidación de carga orgánica tóxica con peróxido de hidrógeno se ha perfilado en los últimos años como una alternativa económicamente viable para el tratamiento de aguas residuales. Esto se debe a que el peróxido de hidrógeno es un oxidante fuerte, pero el radical hidroxilo que se puede generar catalíticamente a partir de este resulta varios órdenes de magnitud más rápido para atacar un

amplio espectro de compuestos orgánicos, y solo es superado su potencial de oxidación por el del flúor [40]. Igualmente se han documentado numerosas aplicaciones del H_2O_2 en la degradación de contaminantes inorgánicos como sulfitos, hipocloritos, nitritos y cloro [41].

Frente a otros agentes oxidantes, el peróxido de hidrógeno presenta importantes ventajas, por una parte, su uso no conlleva a la liberación de indeseables gases o residuos químicos que si está asociada con otros oxidantes, ya que los únicos subproductos probables de descomposición son agua y oxígeno; además como es totalmente miscible en agua, se puede ajustar fácilmente la concentración dentro de un rango amplio de valores.

2.7.1. Proceso Fenton

Hace 114 años Fenton (1894) [42], divulgó que los iones ferrosos promueven la oxidación de ácido maléico por parte del peróxido de hidrógeno. Cuarenta años más tarde, Haber y Weiss (1934) descubrieron que el radical hidroxilo es la verdadera especie oxidante en tales sistemas. El sistema catalítico Fenton causa la disociación homolítica del peróxido de hidrógeno y la formación de radicales hidroxilo sumamente reactivos que atacan y destruyen los compuestos orgánicos.

El proceso Fenton a menudo ha sido empleado para tratar aguas negras industriales. Muchos contaminantes comunes incluyendo fenoles, compuestos orgánicos clorados [43], metanol, butanol [44], MTBE [45] pueden ser oxidados en pocas horas utilizando un sistema catalítico con la relación estequiométrica apropiada catalizador/peróxido de hidrógeno (Tabla 1).

Con el reactivo de Fenton se han tratado efluentes de la industria de explosivos [46], aguas residuales de molienda de olivos [47,48], y efluentes de plantas de lejía entre otras, con la ventaja de operar a condiciones ambientales de temperatura y presión (Tabla No. 1). Los factores que en general afectan la eficiencia del proceso Fenton son: pH, naturaleza y concentración del contaminante, la concentración del metal activo, la cantidad y concentración de peróxido de hidrógeno requerida para la oxidación completa, su forma de adición y la temperatura [49].

En cuanto al peróxido de hidrógeno, se han establecido en estudios anteriores [50] una cantidad apropiada de 2mL/h por cada 100mL de solución, y concentración 0,15M.

Tabla 1. La reacción de Fenton aplicada al tratamiento de contaminantes orgánicos en efluentes industriales

Compuesto	Condiciones de reacción	Relación H_2O_2/Fe^{+2}	pH	Reactor	Eficiencia de eliminación	Referencia
Clorofenoles	T° y P ambientales 8 minutos	0,67 mM: 1mM	3	Batch	100% X	Huang y col., 1993
Explosivos (nitroaromáticos)	T° y P ambientales 25 minutos	0,29M:0.09-2,88M	2,8	Batch	99% X	Liou y col., 2003
Aguas residuales de fabricas de molienda de olivos	20-50°C	1-0,2M:0.01-0,1M	2,5-3	Batch	85-90% COD	Rivas y col., 2001b
Efluentes de plantas de blanqueadores	60°C 2,5 horas	125mM:2,5mM	4	Batch	92% X	Bham & Chambers, 1997
Materia orgánica natural, ácidos húmicos.	T° y P ambientales 30 minutos	1:5-20	2-8	Batch	90% COD 100% X_{AH}	Murray y Pearson, 2004

*COD = Carbón Orgánico Disuelto; X= Fracción Compuesto tratado; X_{AH} = Fracción de ácidos húmicos

El reactivo Fenton a menudo ha sido usado a temperatura ambiente. Sin embargo, es posible alcanzar la destrucción más rápida de MOB incrementando la temperatura del orden de 100 °C [48,51]. Se ha descrito un pH de 2 a 4 como óptimo para la generación de radicales libres [41] cuando se emplea Fe como metal activo. Sin embargo, la reacción de Fenton se ha estudiado principalmente a condiciones de baja concentración. El valor óptimo de pH determinado por Catrinescu [52] para este sistema se encuentra alrededor de 3, que corresponde a la concentración máxima de la especie activa de Fe y la velocidad más baja de descomposición de los radicales OH^{\bullet} dependiendo de la especie ferrosa.

El mecanismo de ataque de radicales hidroxilo sobre compuestos aromáticos es análogo a la sustitución electrofílica. Esto está de acuerdo con la suposición de que en la mayoría de los casos para el ataque electrofílico sobre compuestos aromáticos el paso que determina la velocidad, implica la adición del reactivo electrofílico al anillo aromático [53]. El radical hidroxilo tiene una alta afinidad por electrones y, por consiguiente, carácter electrofílico en su reacción con compuestos aromáticos. Este se puede adicionar a un núcleo aromático para formar el radical ciclohexadienil o extraer un átomo de hidrógeno de este. La formación de especies intermedias tipo ciclohexadienil tanto en sustituciones

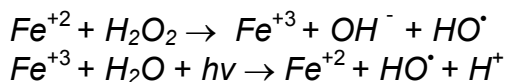
electrofilicas como nucleofilicas sobre moléculas aromáticas ha sido descrita como el paso inicial para estas reacciones [54].

El ataque de los radicales hidroxilo electrofilicos del reactivo de Fenton se dirige a las posiciones orto y para de los fenoles lo que permite la formación de hidroquinonas. Procesos secundarios, incluyendo la formación de quinona, también son observados, porque los iones Fe^{3+} producidos en la reacción con los fenoles y el sistema ferroso/férrico establecen procesos de óxido-reducción con los productos.

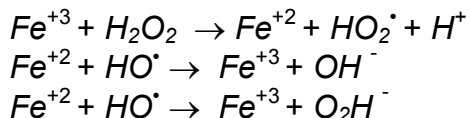
Según Debellefontaine [55] hay competencia entre dos reacciones: (i) la reacción principal entre los radicales OH^\bullet y los compuestos orgánicos para formar productos de oxidación, como ácidos carboxílicos y finalmente, dióxido de carbono; y (ii) la reacción en donde dos radicales OH^\bullet se acoplan para formar productos inertes como el agua y el oxígeno. La mayor eficiencia de oxidación se puede alcanzar cuando la especie orgánica puede recibir todos los radicales en el momento en que estos son formados. Esto se puede lograr, si se propicia un estado estacionario con menor concentración de radicales hidroxilo que de moléculas orgánicas en la mezcla de reacción.

2.7.2. Tecnologías Avanzadas de Oxidación

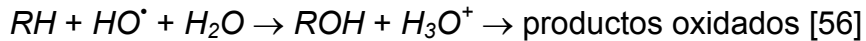
Entre las alternativas más interesantes que se han estudiado en los últimos años para el tratamiento de compuestos orgánicos biorefractarios se encuentran las tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs), que son procesos útiles como complementos a tecnologías convencionales de tratamiento. La reacción de Fenton se basa en la generación de radicales hidroxilo en presencia de peróxido de hidrógeno e iones de Fe^{+2} en condiciones de pH ácido y temperaturas moderadas. Las reacciones se ilustran a continuación.



De aquí, el ión férrico puede reducirse por un excedente de H_2O_2 para formar de nuevo el ión ferroso, el cual forma más radicales:



Estos radicales formados atacan la materia orgánica oxidándola:



La inmovilización de especies de hierro soportadas en una matriz sólida apropiada, se convierten en una alternativa favorable en la implementación de un proceso Fenton modificado [50]. Sólidos como las arcillas naturales ofrecen interesantes propiedades catalíticas y de adsorción, siendo al mismo tiempo económicamente atractivas.

2.8. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE ARCILLAS

En la modificación estructural de arcillas, las características fisicoquímicas de los materiales de partida permiten pronosticar el potencial éxito de las modificaciones buscadas, y contemplan entre otros, análisis químico elemental, capacidad de intercambio catiónico (CIC), difracción de rayos X en polvo (DRX-polvo) y determinación de superficie específica BET por adsorción de nitrógeno. Por su parte, las arcillas pilarizadas deben sus propiedades fundamentalmente al grado de expansión que experimenten ante la intercalación, la eficiencia de inserción del sistema metálico, el grado de compensación de la carga interlamina alcanzado y el incremento en la superficie específica por generación de canales microporosos accesibles.

De esta forma, la caracterización de tales materiales es posible combinando diversas técnicas que persiguen objetivos precisos, así: el análisis químico elemental permite conocer la cantidad de metal activo que se fija en las estructuras, la CIC residual (Después de la modificación) estima la proporción de este que ingresa en los materiales como consecuencia del intercambio catiónico, el análisis térmico evalúa las características de deshidratación y deshidroxilación de los aluminosilicatos, el análisis textural establece la generación de área superficial específica discriminando el tipo de porosidad asociada al respectivo incremento, y la DRX-polvo, que determina el cambio en el espaciado basal de los materiales así como el posible cambio en la cristalinidad del sólido, evaluando cualitativamente la intensidad y agudeza de los picos [34].

2.8.1. Difracción De Rayos X En Polvo (DRX)

Con este análisis se puede comparar el patrón de difracción obtenido para la muestra de partida con los patrones de fases conocidas, con fines de identificación cualitativa, pero también se puede hacer un seguimiento a los cambios que experimenta el espaciado basal como consecuencia del proceso de intercalación/pilarización. En la medida en que la modificación se lleva a cabo, la expansión de la estructura ocasiona un corrimiento en la señal d_{001} , que corresponde al espaciado basal de los materiales hacia ángulos de reflexión inferiores [34].

La difracción de rayos X es, básicamente, un proceso de interferencias constructivas de ondas electromagnéticas que se produce en unas direcciones concretas del espacio, y puede considerarse desde dos aproximaciones: por una parte, se puede analizar a partir de la dirección de los rayos difractados. Esta dirección depende del tamaño y de la forma del cristal. Por otro lado se puede abordar el estudio analizando la intensidad de la radiación difractada. Esta intensidad se relaciona con el grado de cristalinidad de los planos en la fase que está difractando la radiación. La técnica con la que se pueden analizar materiales mezclados es la técnica de polvo cristalino, en la cual se utiliza radiación monocromática, y se varía el ángulo, ya que depende de la orientación de cada uno de los diminutos cristalitos que componen el polvo; para aplicar este método debe existir una orientación aleatoria de los distintos cristalitos que forman la mezcla en polvo, para lo cual se somete la muestra a un movimiento de rotación sobre sí misma durante el análisis.

Teóricamente el tamaño de la muestra debe ser inferior a $5\mu\text{m}$, obteniéndose una desviación inferior al 1%, sin embargo en caso de que no existan grandes efectos de orientaciones preferenciales, pueden obtenerse resultados aceptables con un tamaño de los cristales inferior a $20\mu\text{m}$ [57].

En el caso de materiales laminares, los difractogramas de rayos-X permiten determinar la distancia interlaminares (d_{001}) y su variación debido al quimismo de la región interlaminares. Los difractogramas de rayos-X permiten también observar el grado de distribución de los pilares mediante la intensidad y agudeza del pico correspondiente al plano (d_{001}) [58].

2.8.2. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

Esta propiedad permite determinar la capacidad que tiene la arcilla de adsorber cationes fácilmente intercambiables a un determinado pH, y se calcula mediante el reemplazo de sus cationes por los de una solución salina que contiene un catión indicador, el cual se cuantifica posteriormente por alguna metodología estandarizada. El resultado se expresa en miliequivalentes de carga positiva por cada 100g de material. De igual manera, la determinación de la CIC residual (CIC después de la modificación), es un indicativo del grado de modificación alcanzado mediante intercalación/pilarización.

Una metodología conocida es el intercambio extensivo con acetato de amonio, y valoración posterior de los materiales intercambiables por análisis microkjeldahl [34], la cual ha sido estandarizada ya en la Universidad de Nariño.

3 METODOLOGÍA

3.1 MATERIAL DE PARTIDA

Para el desarrollo de este trabajo se empleó como material de partida una esmectita colombiana proveniente del valle del cauca, sobre la cual se han llevado a cabo estudios de caracterización fisicoquímica y mineralógica en anteriores trabajos [59], que permiten clasificarla como una bentonita cálcica. Se seleccionó este material considerando su alta disponibilidad y bajo costo en el ámbito local, pero a la vez por exhibir un contenido aceptable de fases expandibles para la preparación de arcillas pilarizadas.

3.2 PURIFICACIÓN DEL MATERIAL DE PARTIDA

El mineral natural fue sometido a un protocolo de purificación con el propósito de favorecer la fracción de material expandible. Para ello, el protocolo a seguir para este tipo de minerales [34] debe buscar depurar la fracción de arcilla con diámetros menores a $2\mu\text{m}$ por sedimentación diferencial, empleando la ley de Stokes. Los pasos realizados fueron:

- Se preparó una solución 1M de NaCl, en la cual se suspendió el material particulado en una proporción de 1:10. La suspensión se sometió a agitación constante durante 4 horas, el producto se dejó sedimentar y se separó por centrifugación. El material se redispersó en un volumen igual de solución 1M de NaCl, repitiendo el procedimiento
- Posteriormente se lavó del producto con agua destilada, sometiendo nuevamente a agitación constante por 24 horas, retirando el agua por centrifugación y reemplazándola por un volumen idéntico de agua destilada hasta eliminar todo el exceso de la sal. El fin de esta etapa es obtener la arcilla en forma homoiónica sódica (Na-arcilla), para adecuar la arcilla con cationes de compensación fácilmente intercambiables por los oligocaciones de interés.

3.2.1 Separación de la Fracción con diámetro de partícula (d_p) $< 2\mu\text{m}$, por sedimentación diferencial

Teniendo en cuenta que las partículas dentro de un fluido están suspendidas debido al equilibrio de fuerzas que actúan sobre ellas, la ecuación de Stokes permite calcular la velocidad de sedimentación de una partícula esférica en un fluido de viscosidad conocida, y con ello separar la fracción de partículas con

diámetro menor o igual a $2\mu\text{m}$, simplemente controlando el tiempo de sedimentación.

En consecuencia, en primera medida se suspendió la arcilla sódica en agua destilada, en probetas de 2L a razón de 2g de arcilla/L agua, agitando fuertemente al principio y luego dejando en reposo por 16 horas. Verificado este tiempo de sedimentación, se retiró el volumen superior de la suspensión conteniendo la fracción con $d_p \leq 2\mu\text{m}$, teniendo en cuenta la distancia que se pudo desplazar el material particulado. Se completó al volumen inicial nuevamente con agua destilada, repitiendo el procedimiento hasta que no se observó mas presencia de material en suspensión en la parte superior del fluido, luego del mismo tiempo de sedimentación. Se reunieron todas las suspensiones obtenidas y se llevaron a sequedad a 60°C .

3.3 MÉTODO GENERAL PARA LA MODIFICACIÓN DEL MATERIAL DE PARTIDA VÍA INTERCALACIÓN-PILARIZACIÓN

El proceso de intercalación/pilarización de esmectitas está influenciado principalmente por la CIC del material de partida, la naturaleza del metal activo empleado, la concentración y velocidad de adición de la solución intercalante, la temperatura y el tiempo de calcinación final.

Es importante optimizar las variables de síntesis hasta aquí mencionadas para obtener los materiales más activos y estables en la oxidación catalítica húmeda de materia orgánica en medio acuoso diluido, a partir de la bentonita del Valle del Cauca modificada con los tres sistemas metálicos mixtos de interés. Esta reacción reviste gran interés desde el punto de vista aplicativo, ya que su incursión decidida dentro de las tecnologías para el tratamiento de aguas residuales depende en gran medida de lograr estandarizar un método de preparación del catalizador que sea económico, reproducible y potencialmente aplicable sobre arcillas naturales de partida de alta disponibilidad y bajo precio en el ámbito nacional.

Las condiciones estándar de preparación de las disoluciones intercalantes y su modo de empleo, se adaptaron de lo reportado por Barrault y *Col.* [1]. En el método propuesto, a partir de soluciones de AlCl_3 0,18M, FeCl_3 0,02M y CuSO_4 0,02M se mezclaron los volúmenes apropiados para alcanzar la relación atómica nominal deseada en cada sistema cohidrolizando con un volumen apropiado de disolución de NaOH 0,2M, para alcanzar el valor de RH deseado.

El procedimiento general a seguir, fue el siguiente:

- Se hinchó la arcilla sódica de partida suspendiéndola en relación al 2% p/v en agua, manteniendo agitación constante durante 24 horas.

- Simultáneamente, se mezclaron las cantidades de soluciones de Al y M^{n+} (Fe, Cu o Fe-Cu) necesarias para proveer 20 meq. M^{n+} /g arcilla.
- Se hidrolizó esta solución mediante adición gota a gota y bajo fuerte agitación, de NaOH 0,2M a 70°C, en cantidad adecuada para obtener una relación $OH/M^{n+} = 2,0$.
- Finalizada la hidrólisis se detuvo la agitación y se dejó el sistema a 70°C por un lapso de 2 horas.
- Esta disolución conteniendo el precursor de pilarización se dejó enfriar y se agregó gota a gota a la suspensión de la arcilla a temperatura ambiente, bajo fuerte agitación.
- Terminada la adición, se dejó en agitación la suspensión durante 2 horas, luego en reposo y se retiró la solución sobrenadante por sifón.
- La suspensión concentrada de la arcilla modificada se sometió entonces a lavados sucesivos por centrifugación, hasta que la conductividad de las aguas de lavado descendió hasta aproximadamente 20 μ S/cm.
- El material en estas condiciones se secó a 60°C y se denomina en adelante arcilla intercalada.
- Luego se calcinó en presencia de aire el material intercalado a 400°C/2 horas, generando así el material que se denomina arcilla pilarizada.

Cabe hacer claridad que este procedimiento fue modificado para la preparación de algunas muestras, de acuerdo a las variables de síntesis objeto de estudio en cada caso (2.6.3.3 y 2.6.3.4)

La totalidad de los materiales se relacionan en la Tabla 2 con la nomenclatura que los identifica a lo largo del documento, en concordancia con los parámetros de síntesis a evaluar.

3.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS SÓLIDOS.

3.4.1 Análisis Químico Elemental

Este análisis se llevó a cabo aplicando el protocolo analítico desarrollado en el laboratorio de Geoquímica del Instituto Colombiano de Geología y Minería INGEOMINAS - sede Bogotá, previamente estandarizado en el Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis de la Universidad de Nariño.

Tabla 2. Denominación de las arcillas de partida y modificadas con los diferentes sistemas metálicos.

Bentonita Valle del Cauca o Nativa		
Nativa homoionizada con sodio = Na-Arc.		
Sistema Fe	Sistema Cu	Sistema Fe-Cu
RAN		
Al/M ⁿ⁺ 0,0%		
Al/Fe 2,0% = Al/100Fe-Cu	Al/Cu 2,0% = Al/0Fe-Cu	Al/Fe-Cu 2,0%
Al/Fe 4,0%	Al/Cu 4,0%	Al/Fe-Cu 4,0%
Al/Fe 6,0%	Al/Cu 6,0%	Al/Fe-Cu 6,0%
Al/Fe 8,0%	Al/Cu 8,0%	Al/Fe-Cu 8,0%
Al/Fe 10,0%	Al/Cu 10,0%	Al/Fe-Cu 10,0%
		Al/20Fe-Cu
		Al/40Fe-Cu
		Al/50Fe-Cu
		Al/60Fe-Cu
		Al/80Fe-Cu
RH		
Al/Fe 2,5	Al/Cu 2,5	Al/Fe-Cu 2,5
Al/Fe 2,3	Al/Cu 2,3	Al/Fe-Cu 2,3
Al/Fe 2,0 = Al/Fe 2,0%	Al/Cu 2,0 = Al/Cu 2,0%	Al/Fe-Cu 2,0 o Al/Fe-Cu 2,0%
Al/Fe 1,9	Al/Cu 1,9	Al/Fe-Cu 1,9
Al/Fe 1,7	Al/Cu 1,7	Al/Fe-Cu 1,7
Al/Fe 1,5	Al/Cu 1,5	Al/Fe-Cu 1,5
T y t		
Al/Fe 60,1	Al/Cu 60,1	Al/Fe-Cu 60,1
Al/Fe 70,1	Al/Cu 70,1	Al/Fe-Cu 70,1
Al/Fe 80,1	Al/Cu 80,1	Al/Fe-Cu 80,1
Al/Fe 60,2	Al/Cu 60,2	Al/Fe-Cu 60,2
Al/Fe 70,2 o Al/Fe 2,5	Al/Cu 70,2 o Al/Cu 2,5	Al/Fe-Cu 70,2
Al/Fe 80,2	Al/Cu 80,2	Al/Fe-Cu 80,2

Para la disolución de los aluminosilicatos se pesaron 0,010g de muestra pulverizada y tamizada a malla 60 en un frasco plástico, luego se adicionaron 0,8mL de HF al 40%, cerciorándose de que el ácido hiciera contacto con toda la muestra. Se tapó el frasco y se dejó reaccionar durante una noche. La muestra fue entonces colocada a 30°C en baño maría durante 30 minutos y se dejó enfriar; posteriormente se agregaron 10mL de una solución saturada en H₃BO₃

conteniendo 2.000mg/L de CsCl, como supresor de ionización. Se tapó el frasco, se agitó durante una hora por intervalos de 10 a 15 minutos. Finalmente se adicionaron 9,0mL de agua destilada y desmineralizada. La muestra se agitó de tal manera que se garantizara la homogenización de la disolución, para luego determinar por espectrofotometría de absorción atómica los elementos de interés.

Para dicha determinación se utilizó un equipo de absorción atómica (AA) Perkin Elmer 2380, y los datos arrojados por el mismo permitieron cuantificar el contenido porcentual en peso de Al, Si, Fe, Cu, Mg, K y Ca, en la totalidad de los sólidos. Las curvas de calibración para cada uno de estos elementos y las condiciones de análisis respectivas se presentan en el Anexo 1.

3.4.2 Capacidad de Intercambio Catiónico

Esta determinación fue realizada por análisis microkjeldahl empleando una metodología previamente estandarizada en el Centro de Catálisis Heterogénea de la Universidad Nacional - sede Bogotá, y luego en el grupo GIMFC de la Universidad de Nariño. Esta consiste en someter 0,7000g de la muestra a intercambio catiónico intensivo bajo reflujo con 31,5mL de una solución de acetato de amonio 2M durante 12 horas; posteriormente, cuando la suspensión se enfría hasta temperatura ambiente, se lava por centrifugación con agua destilada hasta alcanzar un valor cercano a la conductividad de la misma. La muestra fue entonces secada a 60°C, macerada y pasada por tamiz malla 60. Con la muestra en estas condiciones se procedió a realizar el análisis microkjeldahl; se pesaron 0,200g de la muestra adicionándole 2mL de NaOH 10M y haciendo pasar rápidamente vapor de agua por esta suspensión durante 45 minutos. El amoniaco gaseoso producido de esta manera fue recogido sobre 100mL de una solución saturada de H₃BO₃, empleando como indicador 2 gotas de verde de bromocresol.

Pasado el tiempo previsto, la solución recolectada en el apartado anterior fue titulada con H₂SO₄ 0,02N previamente estandarizado hasta observar el viraje del indicador de un color azul claro a uno amarillo tenue.

Se realizó la medición de la CIC tanto al material de partida como a los sólidos calcinados posterior a la modificación vía intercalación-pilarización, de acuerdo a la cantidad de moles de amoniaco extraídas del sólido que fueron neutralizadas por el H₂SO₄ empleado para tal fin, dando como resultado la CIC en meq NH⁴⁺/100g. de arcilla.

3.4.3 Difracción de rayos X en Polvo

Los patrones de difracción de rayos X en polvo fueron registrados en un difractómetro RIGAKU MINIFLEX II usando radiación $\text{CuK}\alpha$, a una velocidad de adquisición de $3^\circ/\text{min.}$, en un rango de $3\text{--}20^\circ 2\theta$. Las muestras de los sólidos fueron primero finamente trituradas con un mortero de ágata, se depositaron en una placa de vidrio y se sometieron a la radiación incidente hasta obtener el patrón de difracción completo.

3.5 EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS SÓLIDOS

3.5.1 Selección de la molécula MOB modelo.

Como modelo de molécula orgánica biorefractaria (MOB), se tomó el naranja de metilo (NM). Para hacer esta selección se tuvo en cuenta además, que dicha molécula se puede cuantificar espectrofotométricamente sin necesidad de aplicar métodos cromatográficos especiales ya que su absorbancia tiene una longitud de onda de máxima absorción ($\lambda_{\text{máx.}}$) en la región del visible. Además de lo anterior, el naranja de metilo es estable a las condiciones de pH que se pretenden trabajar y suficientemente soluble en agua a la temperatura ambiente de trabajo ($\sim 5\text{g/L}$), muy tóxico y poco biodegradable (60).

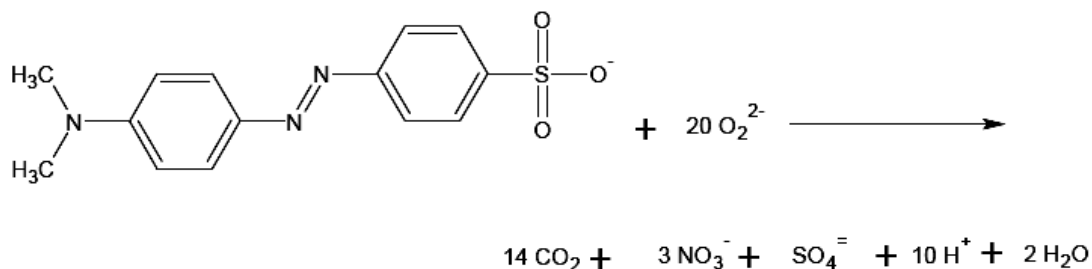
3.5.2 Test catalítico

Figura 4. Montaje Empleado en la realización de los Test Catalíticos



La evaluación catalítica de los materiales se llevó a cabo en un reactor de vidrio tipo "Semibatch" de 250mL, equipado con una doble camisa para el control de la temperatura, véase Figura No.4. La parte superior permaneció abierta a la atmósfera, con cuatro entradas para la adecuación del medio de reacción, así: 1. La adición de peróxido de hidrógeno. 2. Un electrodo para seguir y ajustar constantemente el pH en el medio de reacción, 3. Una bomba o compresor para suministrar un burbujeo constante de aire para la acumulación del CO₂ producido por la reacción, que pudiera afectar el curso de la reacción, y 4. Una jeringa para extraer cantidades de la suspensión reaccionante, con el fin de hacer seguimiento a la concentración de NM en función del tiempo de reacción.

En cada ensayo las condiciones de reacción fueron las siguientes: el reactor se cargó con 100mL de solución de naranja de metilo (NM) de 100mg/L y 0,5000g del sólido a evaluar, con burbujeo y agitación magnética constante. La adición de una solución H₂O₂ 0,15M se hizo a razón de 2mL/h, durante las 4 horas de reacción. Las relaciones estequiométricas del proceso oxidativo se supone que respetan la siguiente ecuación [61]:



La adición de peróxido se inició 15 minutos después de comenzar la agitación y el burbujeo de aire. Durante este tiempo se lleva a cabo la adsorción del NM en el sólido y la saturación del medio de reacción con aire, el cual a su vez evacua el CO₂ y facilita la propagación de los radicales libres que conducen a la oxidación del compuesto orgánico en el medio acuoso.

El tiempo cero de la reacción se tomó con el inicio en la adición del peróxido de hidrógeno, a partir de éste momento se tomaron muestras del efluente, las cuales fueron microfiltradas en una membrana Millipore® (acetato de celulosa) de 0,45µm de diámetro de poro para retirar el sólido de la muestra y determinar la concentración del naranja de metilo hasta un tiempo total de 4 horas de reacción; Se tomaron en cada ensayo 7 muestras correspondientes a los siguientes tiempos de reacción: t₁=0; t₂=0,5; t₃=0,75; t₄=1,0; t₅=2,0; t₆=3,0 y t₇=4,0, todos expresados en horas. El pH del medio fue ajustado constantemente al valor óptimo de cada sistema mediante adición de solución de H₂SO₄ o NaOH, según el caso.

3.5.2.1 Selección del pH de trabajo para cada sistema.

Los procesos Fenton Asistidos con catalizadores en fase sólida exhiben pHs óptimos diferentes a los de los respectivos sistemas metálicos activos en fase homogénea. Así, como se mencionó anteriormente, mientras el pH óptimo para el proceso Fenton catalizado en fase homogénea con Fe se encuentra alrededor de 3,0, el mismo sistema metálico estabilizado en Al/Fe-PILCs según Abdellaoui M. [62] presenta un máximo de eficiencia en un pH cercano a 3,7. En el caso del Cu, el máximo de eficiencia para Al/Cu-PILCs según el mismo autor se encuentra en 5,5. Cabe tener en cuenta de igual manera, que la velocidad de descomposición del peróxido de hidrogeno mediante la reacción parásita hacia agua y oxígeno se incrementa considerablemente en la medida en que sube el pH del medio [52].

Como no se encontró en la literatura un estudio sobre el pH de máxima eficiencia para el sistema trimetálico Al/Fe-Cu en arcillas, estos materiales se evaluaron catalíticamente a un pH de 4,6, equivalente al promedio de los pHs óptimos correspondientes a los metales activos presentes.

3.5.3 Seguimiento a la concentración del naranja de metilo a lo largo del proceso oxidativo.

El porcentaje de eliminación de NM alcanzado en función del tiempo de reacción es un indicador directo de la eficiencia del catalizador. Para esto se construyó una curva de calibración entre 1 y 10 mg/L del analito coloreado, medido a una longitud de onda de 486nm, cuya ecuación se muestra en el Anexo 1. Considerando el rango lineal de correlación absorbancia/concentración, las muestras reales fueron previamente diluidas 10 veces con el fin de permitir su análisis por éste método.

3.5.4 Seguimiento a la Estabilidad de los sólidos por AA

Para la optimización de las variables de reacción de interés, no basta con establecer los catalizadores que exhiben el mayor porcentaje de eliminación de NM en el menor tiempo posible, sino también verificar la estabilidad del metal activo en su incorporación sobre el aluminosilicato. Para esto se hizo un seguimiento a la concentración de los metales activos (Fe y/o Cu) por AA, sobre una muestra del efluente. Las condiciones detalladas de análisis para cada elemento se encuentran en el Anexo 1 obtenido a las 4 horas de reacción, previamente filtrado por succión al vacío.

4 RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 EFECTO DE LA RELACIÓN ATÓMICA NOMINAL (RAN)

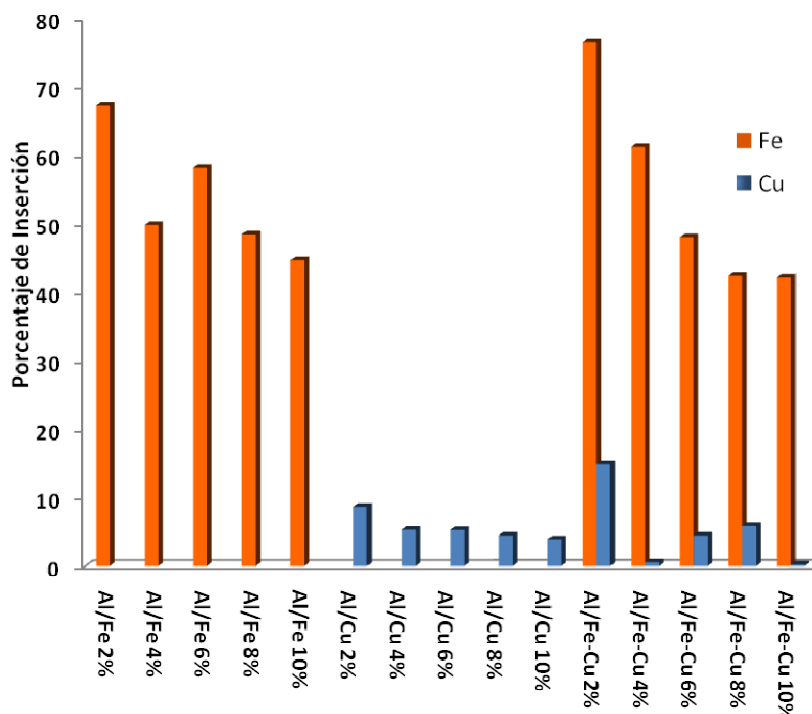
4.1.1 Análisis Químico Elemental

Con este análisis se examinó el cambio en la composición de las arcillas posterior a la modificación vía intercalación-pilarización, variando la RAN de acuerdo a los porcentajes establecidos en el apartado 2.6.3.1, de tal manera que sea posible determinar la eficiencia de inserción de los metales activos en cada sistema. El Anexo 2 reporta los resultados obtenidos para el material de partida y los sólidos modificados calcinados.

Teniendo en cuenta los datos obtenidos tras el análisis químico elemental, se calcula la eficiencia de inserción de cada uno de los metales de interés (Fe y/o Cu) en los respectivos sistemas de estudio (ver Figura 5). Esta medida equivale a estimar la proporción de cada metal estabilizado, respecto a la cantidad adicionada en la solución intercalante, según la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de Inserción} = \left(\frac{\text{mg metal estabilizado}}{\text{mg metal adicionados}} \right) * 100$$

Figura 5. Eficiencia de Inserción de M^{n+} (M = Fe y/o Cu) en los diferentes sistemas. Efecto de la RAN



En la figura 5 se observa que para los sistemas Al/Fe y Al/Cu, dentro del rango de RAN estudiado, conforme disminuye el valor de RAN el porcentaje de inserción del metal activo aumenta. Además, es de notar que el Fe tiende a estabilizarse en una proporción unas 10 veces mayor en dicho rango que el Cu, lo cual puede deberse a que la estructura del ión Keggin provee huecos octaédricos en los cuales es más factible que ingrese un ion Fe^{3+} , ya que su desdoblamiento de campo cristalino es más estable en esta configuración que el que experimenta un ión Cu^{2+} , que se estabiliza frecuentemente en una geometría tetraédrica. En esta explicación por supuesto se infiere la posibilidad de que el Fe como metal de interés sustituya isomórficamente algunos huecos octaédricos originalmente ocupados por Al en policationes tipo Keggin, lo cual actualmente es todavía sujeto de amplia controversia [50].

Por otra parte, para el sistema Al/Fe-Cu se observa que mientras la eficiencia de inserción de Fe exhibe una tendencia inversa frente a la RAN, de manera análoga a lo que ocurre en el sistema Al/Fe, con el Cu no es posible definir una. Sin embargo, se puede afirmar que en todos los sistemas estudiados, los metales de interés se estabilizan con mayor facilidad en la medida en que disminuye la RAN, probablemente porque a valores altos se promueve la aglomeración de los metales en especies químicas de gran tamaño y baja carga, incapaces de intercalarse entre las láminas de la arcilla; entre tanto, para valores pequeños de RAN, se podrían generar oligocationes mixtos más estables en solución, que se pueden intercambiar de manera más eficiente en el aluminosilicato de partida. Igualmente, de ser posible la sustitución de Fe y Cu en posiciones estructurales de los precursores tipo Keggin, cabe esperar que la fracción de estos que logra hacerlo disminuya en la medida en que aumenta la RAN adicionada. Es destacable que la proporción de sitios tetraédricos a sitios octaédricos en el catión de Keggin es de 1:12, mientras que la proporción entre las eficiencias de inserción observadas para Cu y Fe en el rango estudiando esta alrededor de 1:10.

4.1.2 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

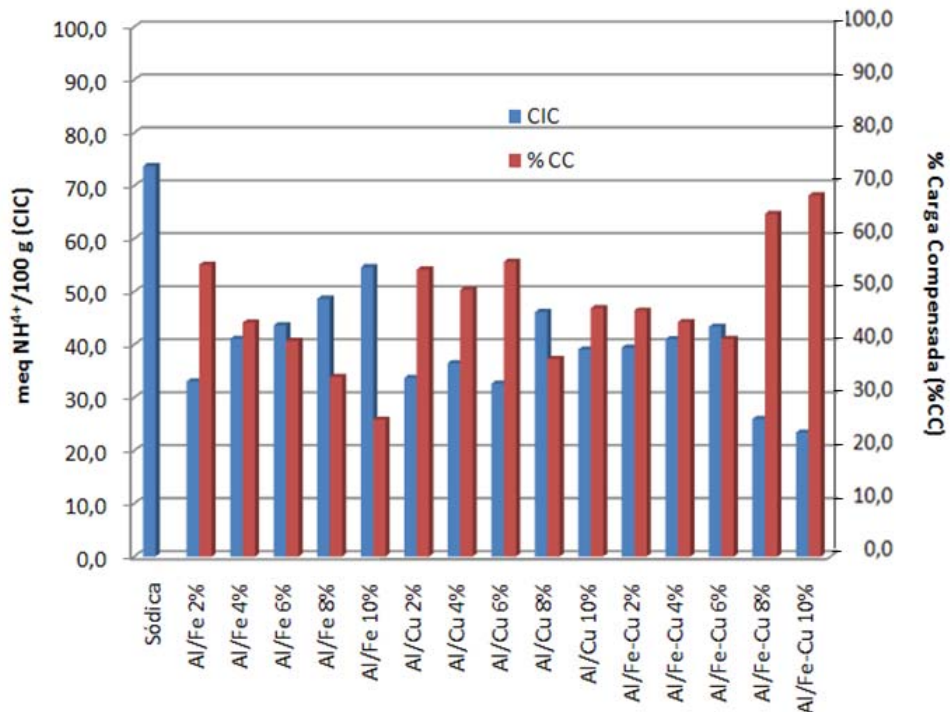
Al conocer la cantidad de cationes intercambiables presentes antes y después de la modificación en la arcilla, fue posible calcular la proporción de la carga neutralizada por los oligocationes intercalados y, por ende, estimar la eficiencia del proceso de intercambio catiónico. Esto se puede expresar como porcentaje de carga compensada, y se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{Carga Compensada } (\%CC) = \left(\frac{CIC_I - CIC_R}{CIC_I} \right) * 100$$

De donde CIC_i corresponde a la CIC de la arcilla nativa y CIC_R a la de los materiales modificados.

Los resultados de este análisis se muestran en la Figura 6, con el propósito de discriminar las tendencias que se presentan frente a la RAN.

Figura 6. CIC Inicial, CIC Residual y porcentaje de Carga Compensada para los sólidos obtenidos por modificación en ensayos de RAN



De acuerdo a la Figura 6, para la serie de sólidos modificados con el sistema Al/Fe se puede afirmar que conforme disminuye RAN se incrementa el porcentaje de carga compensada, lo que implica que aquellos cationes fácilmente intercambiables han sido sustituidos por oligocaciones metálicos. Esto concuerda con lo observado en el análisis químico, y al parecer una mayor RAN para este sistema no solo ocasiona una menor eficiencia de inserción del metal, sino que promueve la condensación de policationes de menor tamaño y carga promedio, que son capaces de compensar menor proporción de carga interlaminar en el material de partida.

Para el sistema Al/Cu no se observa una tendencia clara respecto a esta variable de respuesta; sin embargo, esto podría obedecer a que de darse la mencionada sustitución isomórfica de éste metal en el catión de Keggin, la frecuencia con la que puede ocurrir es mucho menor que en el caso del Fe, y por ende el impacto que puede tener sobre el tamaño y carga de los policationes formados en el

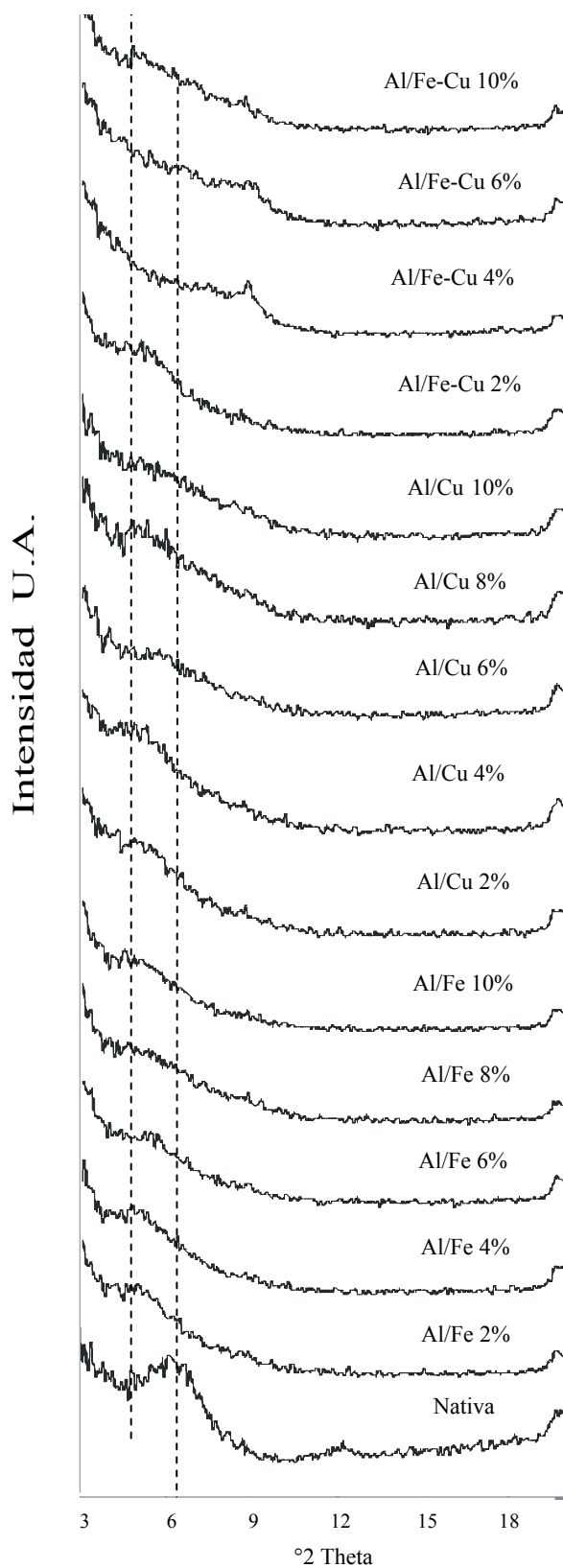
precursor, y así sobre el %CC, es mucho menor. Esto se puede corroborar comparando los valores netos de CIC para los materiales modificados con Al/Cu, que resultan ligeramente inferiores a los de los modificados con Al/Fe en el mismo rango. Finalmente, en el sistema Al/Fe-Cu se puede percibir una pequeña tendencia en los tres primeros miembros del rango de estudio, la cual se asemeja a la tendencia de Al/Fe, mientras que en los dos últimos no se presenta tendencia comparable a ninguno de los sistemas estudiados; esto posiblemente se debe una vez más, a que el Fe ejerce mayor influencia que el Cu sobre la formación de los oligocaciones mixtos con Al.

4.1.3 Difracción de Rayos X en polvo (DRX)

El uso de esta técnica para el desarrollo del trabajo se hizo fundamentalmente para establecer si la modificación vía intercalación-pilarización con los sistemas metálicos de estudio, condujo o no a una expansión a nivel nanométrico de las láminas en el aluminosilicato. Este cambio estructural, de ocurrir, se debe ver reflejado en el patrón de difracción del sólido, por medio de un desplazamiento de la señal d_{001} hacia ángulos de reflexión menores. Esta señal se observó en el material de partida en $6,6^\circ 2\theta$, equivalente a un espaciado basal de $13,38\text{\AA}$, característico de fases expandibles tipo esmectita en su forma sódica [63].

En la Figura 7 se comparan los difractogramas entre 0 y $20^\circ 2\theta$ para los sólidos obtenidos. Como se puede observar, en los patrones DRX de todos los materiales modificados la señal d_{001} se encuentra desplazada hacia ángulos de reflexión más bajos respecto a los observados en el material de partida. Esto confirma en primera medida, que los materiales fueron intercalados y expandidos por efecto de la estrategia de modificación adoptada; Sin embargo, cabe señalar que el pico obtenido en los materiales modificados fue en todos los casos ancho y menos intenso que el del material de partida, lo que evidencia la intercalación y estabilización de especies con una amplia distribución de tamaños, lo cual concuerda con lo que sugiere el análisis químico y la CIC, y confirma que la condensación de oligocaciones mixtos con Al contempla la formación de agregados en solución con una distribución más heterogénea de tamaños, que la de especies de Al exclusivo. Entre los materiales modificados, en el sistema Al/Fe conforme aumenta RAN se observan señales de espaciado basal más anchas y menos intensas; Un comportamiento similar exhiben los materiales del sistema Al/Cu, y los del sistema trimetálico Al/Fe-Cu. Sin embargo, en este último caso el efecto de incrementar RAN es más marcado, posiblemente porque la presencia de dos metales a combinarse con el Al desestabiliza más sus policationes en solución que la adición de uno a la vez. En los casos en los que la señal original prácticamente desaparece puede estar ocurriendo una alta incidencia de agregados de los óxidos metálicos estabilizados sobre el material, que lo llevan a perder su patrón de difracción característico en la dirección cristalográfica c .

Figura 7. Difractogramas en polvo para los materiales obtenidos:
Influencia de la RAN Al/Mⁿ⁺ (M = Fe y/o Cu).



4.1.4 Evaluación catalítica

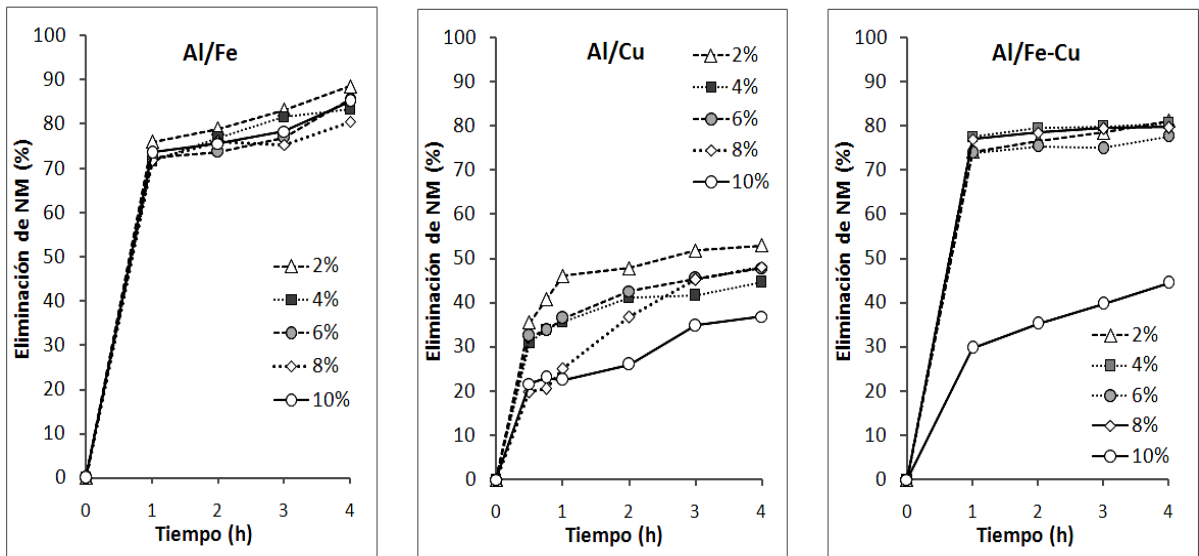
La evaluación de la eficiencia catalítica exhibida por los materiales en una reacción de interés es una forma indirecta de caracterizar la forma, distribución, estabilidad y naturaleza química de las especies en que se estabilizaron los metales activos para cada sistema. Considerando que este tipo de arcillas modificadas han sido aplicadas con éxito en la activación de peróxido de hidrógeno para la oxidación húmeda de contaminantes orgánicos en fase acuosa [53], se llevó a cabo la oxidación CWPO de descomposición de naranja de metilo (NM) en fase acuosa, en presencia de los materiales obtenidos.

En la Figura 8 se indican los porcentajes de eliminación de la molécula orgánica modelo (MOB), alcanzados por los materiales frente al tiempo de reacción, en función de la RAN. Se observa claramente que los materiales modificados con Al/Fe y Al/Fe-Cu presentan una mayor actividad catalítica que los modificados con Al, alcanzando porcentajes de eliminación de NM de hasta aproximadamente 80% en tan solo una hora de reacción, exceptuando la RAN del 10% del sistema Al/Fe-Cu, que se comporta de forma diferente frente a los materiales modificados con el mismo sistema y diferente RAN. Por otra parte, es importante resaltar que los dos primeros sistemas mencionados son muy activos frente a la reacción de estudio, ya que en la primera hora de reacción logran cerca del 90% de eliminación del total del contaminante. Respecto al efecto de la RAN sobre la actividad catalítica, se nota que este es más marcado en el caso del sistema Al/Cu, y en el sistema Al/Fe es muy pequeño si se tiene en cuenta la velocidad de descomposición, pero se ve reflejado en el % máximo de eliminación de NM que alcanzan los materiales a las 4h de reacción, en donde una vez más el material con la menor RAN exhibe la mayor eficiencia catalítica. Este resultado es muy importante porque muestra que la eficiencia de estos materiales depende más marcadamente de la especificidad con que estructuralmente se establezca el metal activo sobre el aluminosilicato, que de la cantidad neta de este que sea insertado en el material. Según esto, aparentemente al incrementar RAN la mayor incidencia de óxidos del metal no involucrados con Al conduce a una menor actividad catalítica, posiblemente por el taponamiento de una parte de la microporosidad que típicamente se genera en arcillas pilarizadas [34], reduciendo la superficie de contacto y la exposición de los sitios activos.

Para el sistema Al/Cu se encontró que la máxima eliminación está próxima al 60% al cabo de las 4 horas de reacción, lo cual indica que este sistema es relativamente ineficiente frente a los otros. Su baja actividad respecto al sistema Al/Fe se debe en primera medida a que su porcentaje de inserción es significativamente más bajo que el del Fe, y en segunda medida probablemente porque dada sus menores posibilidades de sustituir posiciones estructurales en los pilares, su estabilización se lleva a cabo de una forma menos específica sobre el material con una mayor incidencia de óxidos extraestructurales.

En el sistema trimetálico, los porcentajes de eliminación de NM muestran valores comparables con los obtenidos para Al/Fe, sobre todo en la primera hora de reacción. Sin embargo, no se evidencia un efecto sinérgico en la actividad como consecuencia de que se encuentren dos metales activos en la misma matriz. Posiblemente este efecto, de existir, sea más fácil de evidenciar explorando valores aún mas bajos de RAN.

Figura 8. Eliminación de naranja de metilo (NM) en función del tiempo de reacción, para los sólidos modificados con diferentes valores de RAN



El principal aporte de estos resultados radica en que confirma que todos los sistemas estudiados presentan la mayor actividad en la menor RAN probada; esto probablemente obedezca a una mejor dispersión del metal en la estructura tanto del pilar, en los casos en los que se haya evidenciado por DRX, y/o en las láminas constituyentes de la arcilla de partida, estabilizado en forma de óxidos. Información sobre la actividad y estabilidad del metal en estos óxidos se puede obtener de los ensayos documentados en el siguiente punto.

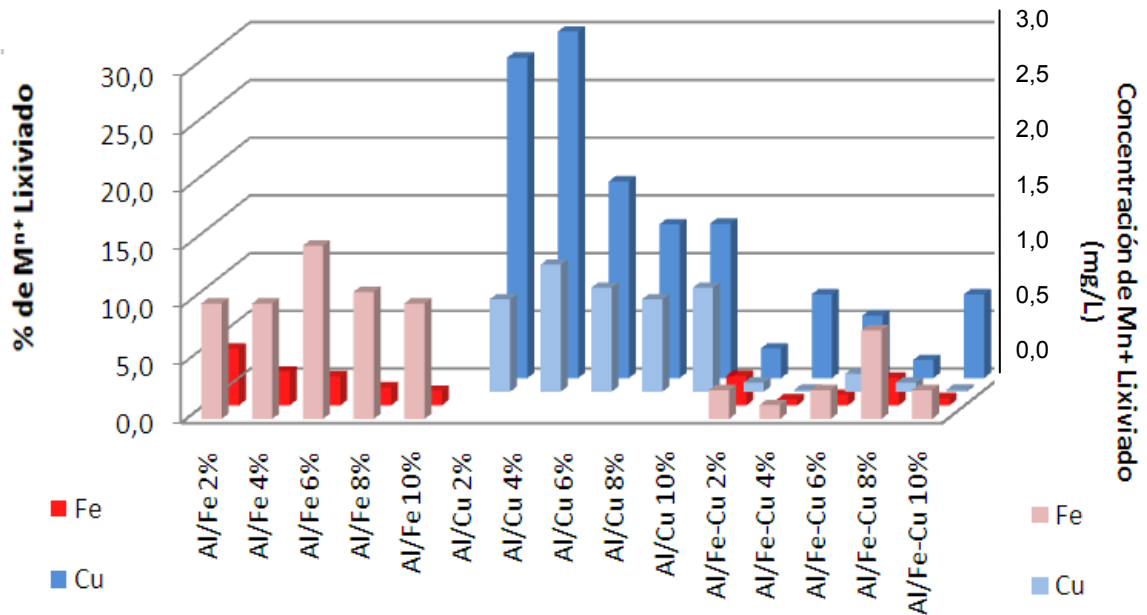
4.1.5 Estabilidad de los sólidos

Aunque la actividad catalítica de los materiales en la reacción de interés es muy buena, es importante considerar dos factores relevantes para el estudio: *i)* si los materiales obtenidos tras la modificación son estables en el medio fuertemente oxidante de la reacción y, *ii)* estimar el peso relativo que pudo tener en la actividad catalítica observada, la concentración de metales activos lixiviada en el medio de reacción, operando bajo condiciones Fenton en fase homogénea.

Aunque las concentraciones lixiviadas de los metales en el medio de reacción en ninguno de los casos fue superior a 1,5mg/L, que es un valor aceptable para las demandas ambientales de esta aplicación [65], y en la mayoría de los casos fue inferior a 1,0mg/L, para nuestro análisis resulta más pertinente discutir la estabilidad de los metales en los sólidos, más bien en términos del porcentaje de metal lixiviado, teniendo en cuenta las bajas eficiencias de inserción metálica en algunos casos, en especial en los sistemas con Cu. Así, la Figura 9 muestra no solo la concentración de los metales activos lixiviada en el medio, sino también el porcentaje de lixiviación de los metales de interés al cabo de 4 horas de reacción, tomando como referencia la cantidad previamente estabilizada en los diferentes sólidos obtenidos. Como se puede apreciar, aunque los sólidos en los sistemas Al/Fe y Al/Cu lixivian concentraciones similarmente pequeñas de los metales activos, el porcentaje de metal que representa en cada caso esta concentración respecto a la cantidad estabilizada es mucho mayor para el cobre; esto indica a primera vista que el Fe es un metal más apropiado para ser cointercalado e inmovilizado en arcillas que el Cu, para su aplicación en reacciones de oxidación tipo Fenton. El comportamiento respecto al valor de RAN para los mismos dos sistemas muestra tendencias similares, en las cuales disminuye el porcentaje de metal lixiviado en la medida en que aumenta el valor de RAN; no obstante, la concentración neta de metal lixiviado en todos los casos es muy parecida, lo que sugiere que la estabilidad del metal insertado, y por ende la naturaleza de las especies intercaladas, no depende significativamente del valor de RAN en el rango estudiado y, posiblemente en el caso del sistema Al/Fe, que aunque el porcentaje de eficiencia en la inserción del metal en pilares mixtos aparentemente si depende del valor de RAN, las especies de hierro insertadas extraestructurales al pilar no resultan significativamente menos estables que aquellas en las que el Fe se sustituye isomórficamente en el mismo. En este orden de ideas, en la intercalación con pilares mixtos de Al/Fe, valores bajos de RAN generan sólidos a la vez muy activos y estables en la reacción CWPO, mientras valores altos de RAN (menores o iguales al 10%) producen sólidos menos activos, posiblemente por el bloqueo de superficie específica, pero que mantienen una estabilidad aceptable en el medio de reacción

En el caso del sistema Al/Fe-Cu, una vez más resulta difícil esclarecer una tendencia en función del valor de RAN, posiblemente por una competencia que se establece entre los metales activos por la formación de agregados mixtos con el Al en la disolución precursora de pilarización. Por último, según lo reportado en la literatura [38], las concentraciones lixiviadas de los metales en estos ensayos no conducen a una actividad catalítica apreciable en fase homogénea bajo nuestras condiciones de reacción, garantizando que los resultados catalíticos son confiables para ser correlacionados con la estructura y composición química de los materiales.

Figura 9. Porcentaje de lixiviación de Fe y Cu y su Concentración en el medio al concluir la evaluación catalítica. Efecto de la RAN

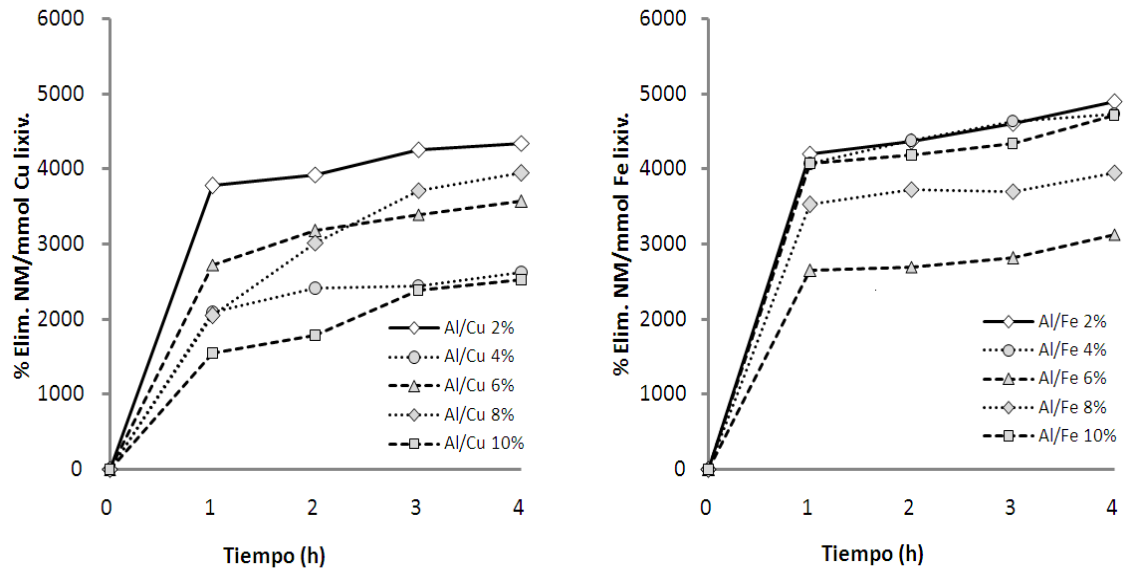


4.1.6 Correlación Actividad-Estabilidad en la evaluación de RAN para los sistemas Al/Fe y Al/Cu.

Debido a que durante la evaluación catalítica parte de la fase activa de los sólidos tiende a lixiviarse al medio de reacción, una forma útil de analizar los resultados es hacer un seguimiento a la reacción en función del porcentaje de eliminación de NM expresado por unidad de concentración de metal activo lixiviado en cada caso ($\% \text{elim. NM}/(\text{mg/L})M^{n+}_{\text{lix.}}$), haciendo la suposición de que la concentración de metal lixiviado se mantuvo constante durante todo el ensayo catalítico; con ello se puede establecer cual es el sólido que globalmente resultó en cada caso más activo y estable en la reacción de interés (ver Figura 10). Este análisis no se efectúa para el sistema trimetálico, puesto que habría que conocer la actividad catalítica intrínseca de cada metal activo en la reacción.

Se confirma que en concordancia a los resultados previos, los sólidos más activos y estables en función de la relación atómica nominal para estos sistemas catalíticos son los del 2,0%. La suposición de la concentración de los metales lixiviados aproximadamente constante es bastante buena si se comparan las curvas obtenidas en la Figura 10 con las de la Figura 8.

Figura 10. Actividad - estabilidad de los sistemas con diferentes valores de RAN

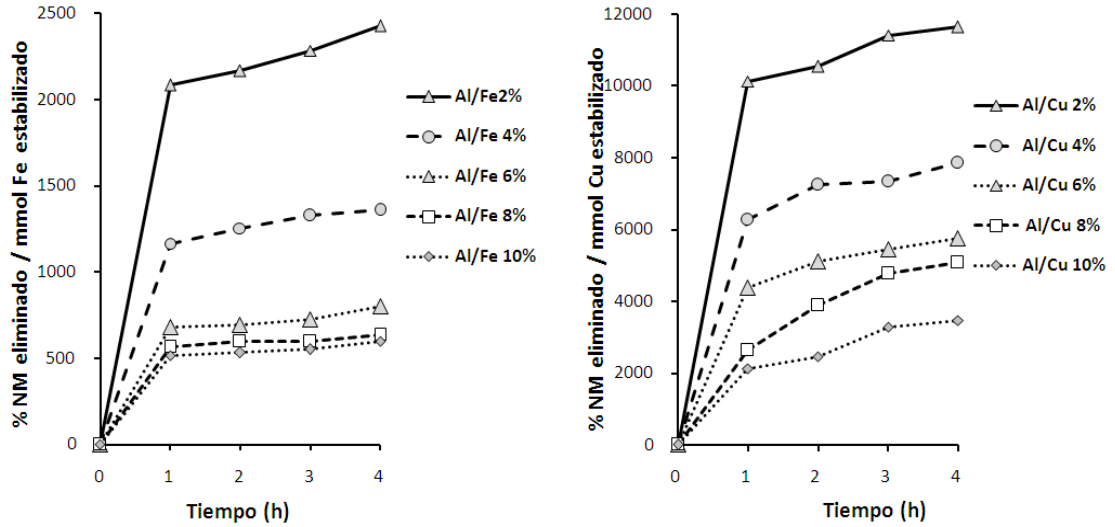


4.1.7 Actividad Catalítica Ponderada a la cantidad de metal activo estabilizado, para los sólidos modificados con los sistemas Al/Fe y Al/Cu: influencia de la RAN.

Teniendo en cuenta que las eficiencias de inserción metálica resultaron tan disímiles para los sistemas Al/Fe y Al/Cu, es interesante establecer la actividad de los sólidos modificados con estos sistemas ponderada a la cantidad realmente estabilizada de metal en cada caso. Esta correlación aparece en la Figura 11, es conveniente aclarar que las gráficas se muestran en escalas diferentes en el eje Y, dado su alto grado de diferencia.

Estas gráficas muestran en primera medida, que la actividad catalítica intrínseca de estos dos metales, inmovilizados en matrices tipo arcilla pilarizada con policationes mixtos Al/M^{n+} , no es intrínsecamente muy diferente por sitio activo, y las diferencias observadas en la actividad catalítica neta obedecen más bien a la dificultad para estabilizar cada uno en la matriz de estudio. En segunda medida, confirman nuevamente que la eficiencia catalítica en estos sistemas no se maximiza incrementando la cantidad de metal activo insertado en la matriz, sino posiblemente favoreciendo las condiciones en las cuales mayor proporción del metal de interés sea capaz de ocupar sitios estructurales de los policationes tipo Keggin a ser intercalados.

Figura 11. Eficiencia ponderada a mmol de sitios activos M^{n+} ($M= Fe$ o Cu) estabilizados en los sólidos con diferentes RAN

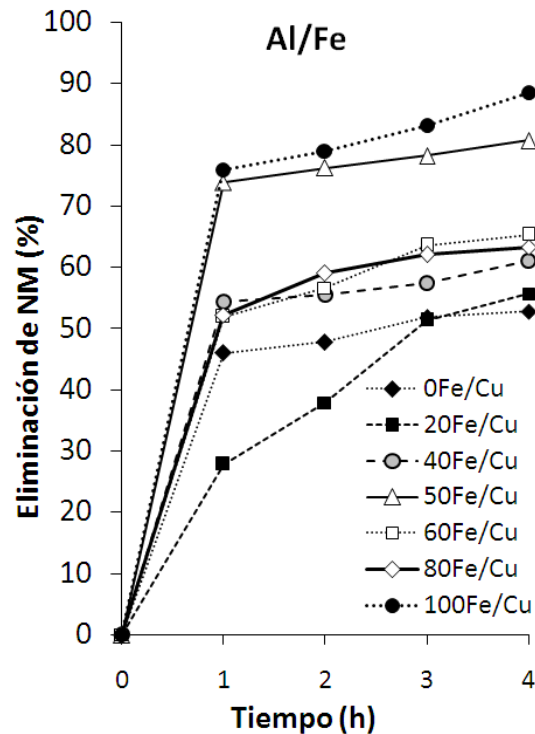


4.1.8 Efecto de la Relación Atómica Nominal Hierro-Cobre para el Sistema Al/Fe-Cu

De acuerdo a lo encontrado en la evaluación del efecto de la RAN entre átomos activos (Fe y/o Cu) - Al sobre los sistemas metálicos de estudio, queda claramente explícito que las mejores RAN para los tres sistemas son las correspondientes al 2%; sin embargo, para el sistema trimetálico Al/Fe-Cu otra variable importante evaluada fue el efecto de la relación porcentual de Fe respecto a (Fe+Cu), tomando como un 100% de referencia el 2% en RAN explorado anteriormente para cada metal por aparte.

Los resultados muestran que en este sistema no se identifica una tendencia clara de eficiencia de inserción en función de la relación atómica porcentual Fe-Cu, para ninguno de los dos metales (Ver Anexo 3). Por su parte, el porcentaje de eliminación de NM (Figura 12), muestra una tendencia directamente proporcional a la abundancia nominal de hierro en la muestra, lo cual esta acorde con la actividad evidenciada para Fe y Cu por aparte en los sólidos modificados con soluciones mixtas de Al; el único caso excepcional a esa tendencia es el material modificado con 50% de cada metal activo. No obstante, con estos resultados se puede descartar algún efecto sinérgico, por lo menos en este rango de valores para la RAN, ya que todos los valores máximos de eliminación de NM se encuentran entre los obtenidos para el 100% de Cu y para el 100% de Fe, respectivamente. Finalmente, el análisis de estabilidad con la concentración de los metales tampoco arrojó una tendencia clara frente a la relación atómica explorada, en donde las concentraciones lixiviadas no superaron 1,1mg/L.

Figura 12. Actividad catalítica de los sólidos Al/Fe-Cu 2% con diferente proporción Fe-Cu.



4.2 EFECTO DE LA RELACIÓN DE HIDRÓLISIS (RH)

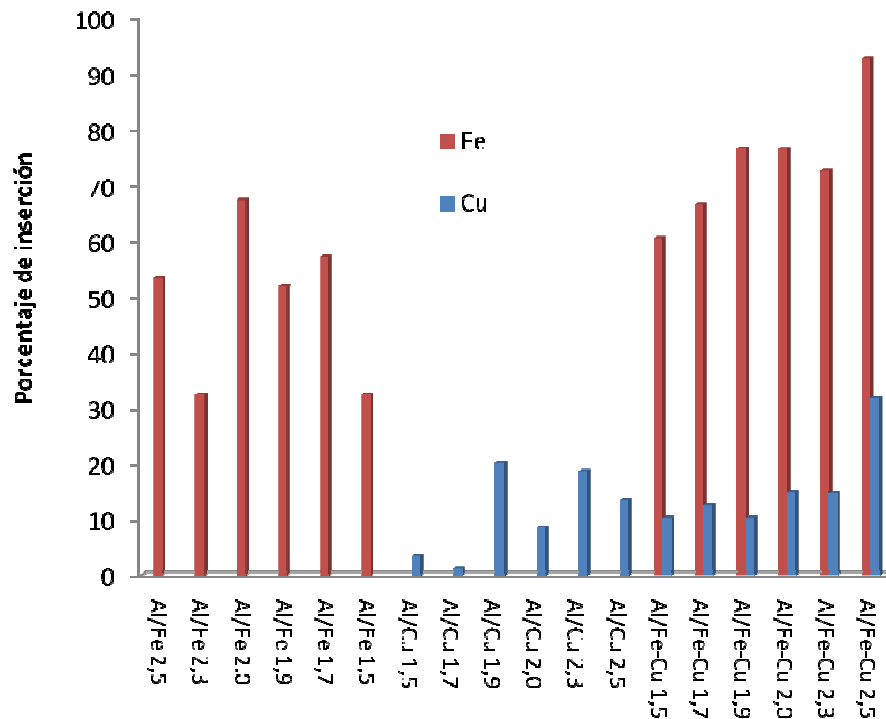
4.2.1 Análisis Químico Elemental

Se examinó el cambio en la composición porcentual metálica de las arcillas posterior a la modificación vía intercalación-pilarización, variando la RH aplicada a los precursores de pilarización, de acuerdo a los valores establecidos en el apartado 2.6.3.3, para determinar como antes, la eficiencia de inserción de cada metal. En este caso se mantiene constante la RAN en el mejor valor obtenido en el punto anterior para cada sistema metálico, es decir en 2,0% para todos los casos. En el anexo 2 se muestra la composición porcentual metálica obtenida por AA para cada uno de los sólidos preparados en este apartado.

Los resultados de la figura 13 muestran que ni en los sólidos modificados con el sistema Al/Fe ni en aquellos modificados con Al/Cu es posible definir una tendencia de eficiencia de inserción metálica en función de la RH empleada. Sin embargo, en el caso del sistema Al/Fe al parecer sí se obtienen mejores eficiencias de inserción a mayores pHs finales de hidrólisis, lo que posiblemente se debe al carácter más ácido del Fe en solución respecto al Al, lo que conlleva a un consumo más elevado de base para lograr la condensación de los policationes, principalmente basados en Al. De todas formas, el valor óptimo de RH para los

dos sistemas bimetálicos en lo que respecta a porcentaje de inserción esta alrededor o por encima de 2,0. En el caso del sistema trimetálico sí se observa una proporcionalidad directa de la eficiencia de inserción para cada metal en función de la RH. Esto puede ser una evidencia indirecta de que la coexistencia en solución de los dos metales lleva a la inserción preferencial de uno en oligómeros mixtos, y por ende a la formación de hidróxidos del segundo que demandan mayor cantidad de base.

Figura 13. Eficiencia de inserción de Fe y Cu en los sólidos. Efecto de la RH



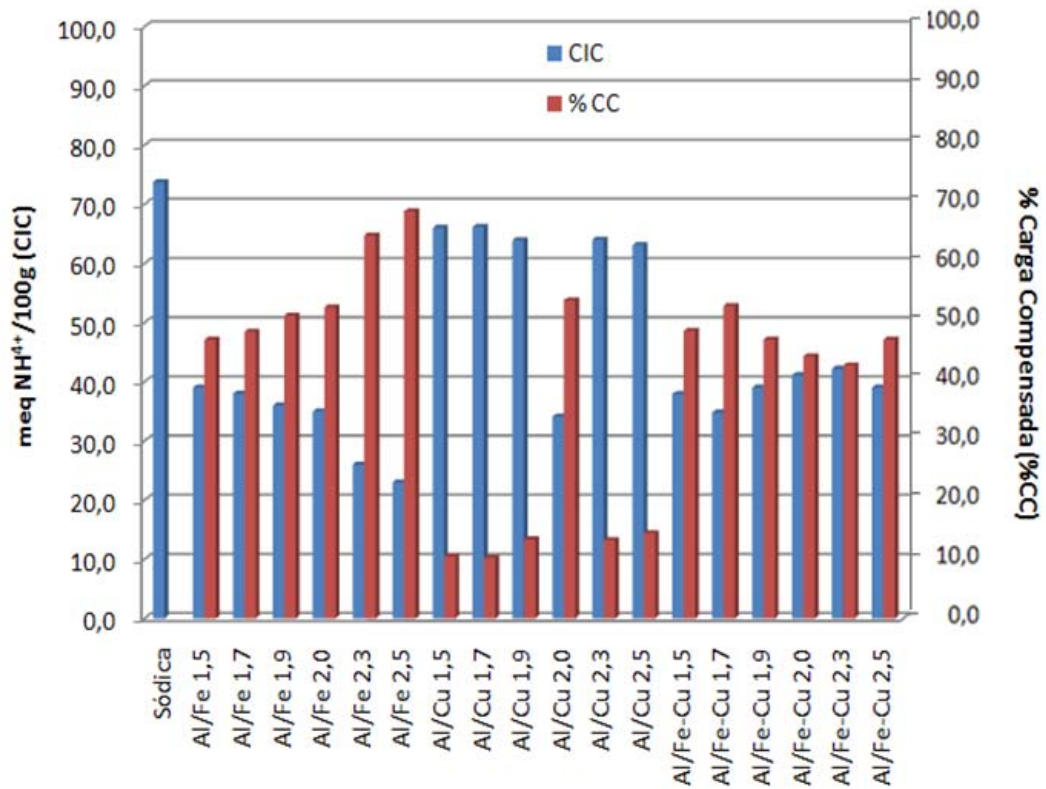
4.2.2 Capacidad de Intercambio Catiónico

Los valores obtenidos para este análisis se muestran en la Figura 14, con el propósito de determinar el comportamiento del perfil de intercambio frente a la relación de hidrólisis. En este caso se observa claramente que para el sistema Al/Fe una mayor relación de hidrólisis conduce a menores valores de CIC residual en los materiales modificados, y por ende mayores porcentajes de carga compensada; esto sugiere que para este sistema un mayor pH de hidrólisis promueve una mejor incorporación del Fe a policones de mayor talla y carga, posiblemente como se expresaba en el punto anterior, por una mayor demanda de base para que se condensen de manera apropiada los policones tipo Keggin, constituidos principalmente de Al. De hecho, sería recomendable explorar relaciones de hidrólisis mayores a 2,5 para este sistema catalítico mixto, para establecer cual es el límite en el cual se maximiza la condensación de policones mixtos tipo Keggin y por encima del cual comienza a ser significativa la

precipitación de oxihidróxidos de hierro (III), muy inestables en solución en la medida en que sube el pH.

En el caso de los sistemas involucrando Cu, para el sistema bimetálico se identifica una leve tendencia de mayor eficiencia de compensación de carga a mayores valores de RH, pero en el caso del trimetálico no hay una tendencia específica.

Figura 14. CIC inicial, CIC residual y Porcentaje de Carga Compensada (%CC) para los sólidos obtenidos. Efecto de la RH.



4.2.3 Difracción de Rayos X en polvo (DRX)

Los difractogramas para los sistemas Al/Fe y Al/Cu muestran en general que el espaciado basal se incrementa mientras se incrementa la RH aplicada; este comportamiento es claramente más marcado en el caso de Al/Fe, en donde la señal no solo se desplaza en mayor medida sino que también presenta mayor intensidad y menor ancho de pico, coincidente con la intercalación de especies en promedio más grandes pero que exhiben una distribución de tamaños más aguda. Esto correlaciona estrechamente con lo que arrojó anteriormente el análisis de eficiencia de inserción metálica y CIC. Igualmente, los patrones obtenidos para los materiales del sistema trimetálico son los más pobres entre los tres sistemas

probados, posiblemente debido a la inserción de uno de los dos metales en forma de agregados de hidróxidos simples, extraestructurales a los pilares

En la Figura 15, se muestran los difractogramas de los sólidos con diferentes valores de RH, obtenidos entre 0 y $20^\circ 2\theta$.

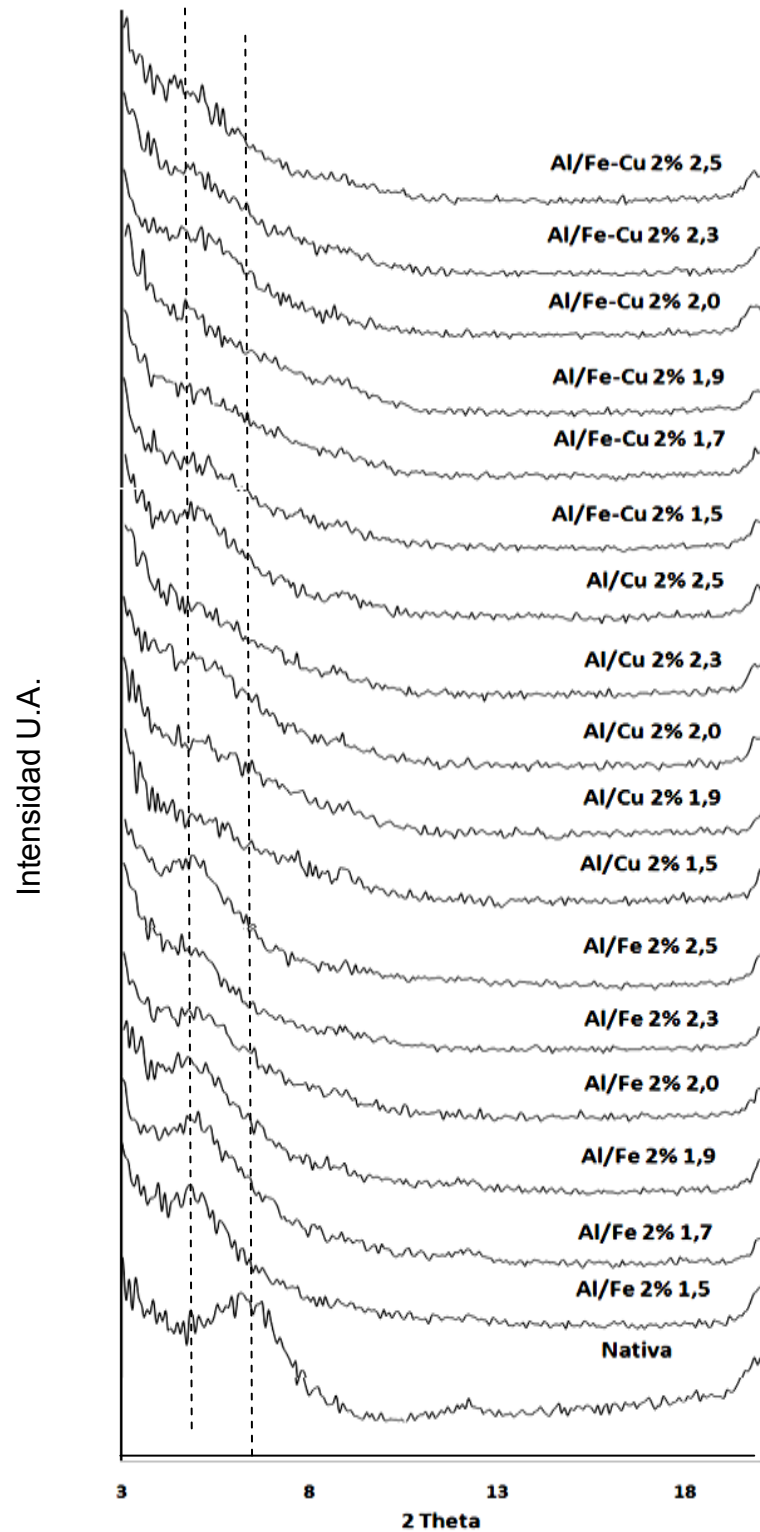
Los difractogramas para los sistemas Al/Fe y Al/Cu muestran en general que el espaciado basal se incrementa mientras se incrementa la RH aplicada; este comportamiento es claramente más marcado en el caso de Al/Fe, en donde la señal no solo se desplaza en mayor medida sino que también presenta mayor intensidad y menor ancho de pico, coincidente con la intercalación de especies en promedio más grandes pero que exhiben una distribución de tamaños más aguda. Esto correlaciona estrechamente con lo que arrojó anteriormente el análisis de eficiencia de inserción metálica y CIC. Igualmente, los patrones obtenidos para los materiales del sistema trimetálico son los más pobres entre los tres sistemas probados, posiblemente debido a la inserción de uno de los dos metales en forma de agregados de hidróxidos simples, extraestructurales a los pilares.

De acuerdo a lo observado hasta ahora, para los sistemas bimetálicos, las mejores condiciones de pilarización corresponden a una RAN del 2% de metal activo y una RH de 2,5. Entre tanto, para el sistema Al/Fe-Cu es difícil establecer cuales son las mejores condiciones de síntesis, pero en general en este sistema muestra que no hay un efecto sinérgico producto de la combinación de los dos metales activos en el mismo precursor de intercalación, posiblemente debido a que experimentan una sustitución isomórfica en los oligómeros tipo Keggin que resulta competitiva y excluyente en el medio de reacción, aun cuando sus tipos de simetría de mayor estabilidad en campos ligantes son diferentes – O_h para Fe (III) y T_d para Cu (II)- y según Bottero y *col.* [65], ambos tipos de sitios disponibles en la estructura del policatión de Al, aunque en diferente proporción.

4.2.4 Evaluación catalítica

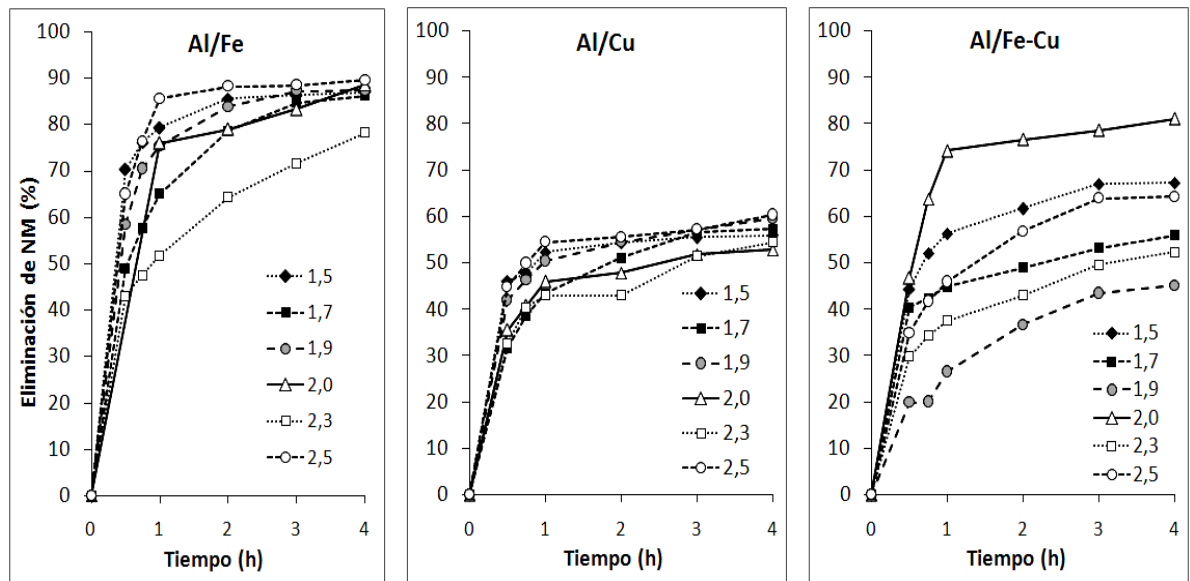
En la Figura 16 se muestran los resultados del porcentaje de eliminación de la molécula biorefractaria modelo en función del tiempo, para los materiales obtenidos modificando RH. Se observa que en los sistemas bimetálicos Al/Fe y Al/Cu, los sólidos que presentan mejor actividad frente a la reacción de interés corresponden a los de RH de 2,5. Estos materiales logran incrementar su eficiencia catalítica respecto a lo alcanzado en los mejores ensayos de RAN, hasta porcentajes de eliminación de NM del orden del 90% y 60% para Al/Fe y Al/Cu respectivamente, en tan solo una hora de reacción. Este mejor desempeño catalítico correlaciona perfectamente con las características fisicoquímicas discutidas anteriormente para los sólidos obtenidos en estos ensayos, en lo referente a espaciado basal, eficiencia de compensación de carga y de inserción de los metales.

Figura 15. Difractogramas en polvo para los materiales obtenidos: Influencia de la RH Al/M^{n+} (M = Fe y/o Cu)



Por otra parte se puede analizar que para los sistemas bimetálicos una RH de 2,5 favorece la actividad, lo cual posiblemente se pueda atribuir a una mejor condensación e inserción de los policationes mixtos y probablemente también de los óxidos metálicos tanto en la interlámina como en la superficie de la misma. En cuanto al sistema trimetálico es evidente que una RH de 2,0 presenta las mejores condiciones de actividad, y esto seguramente se encuentre ligado a la formación de oligocaciones más estables y mejor distribuidos; también apoya la posibilidad de que a condiciones de pH más elevados, la formación de hidróxidos de uno de los metales activos sea una consecuencia directa de la competencia entre Fe y Cu por la formación de especies policationicas mixtas con el Al.

Figura 16. Eliminación de Naranja de Metilo (NM) en función del tiempo por los sólidos con diferentes valores de RH.

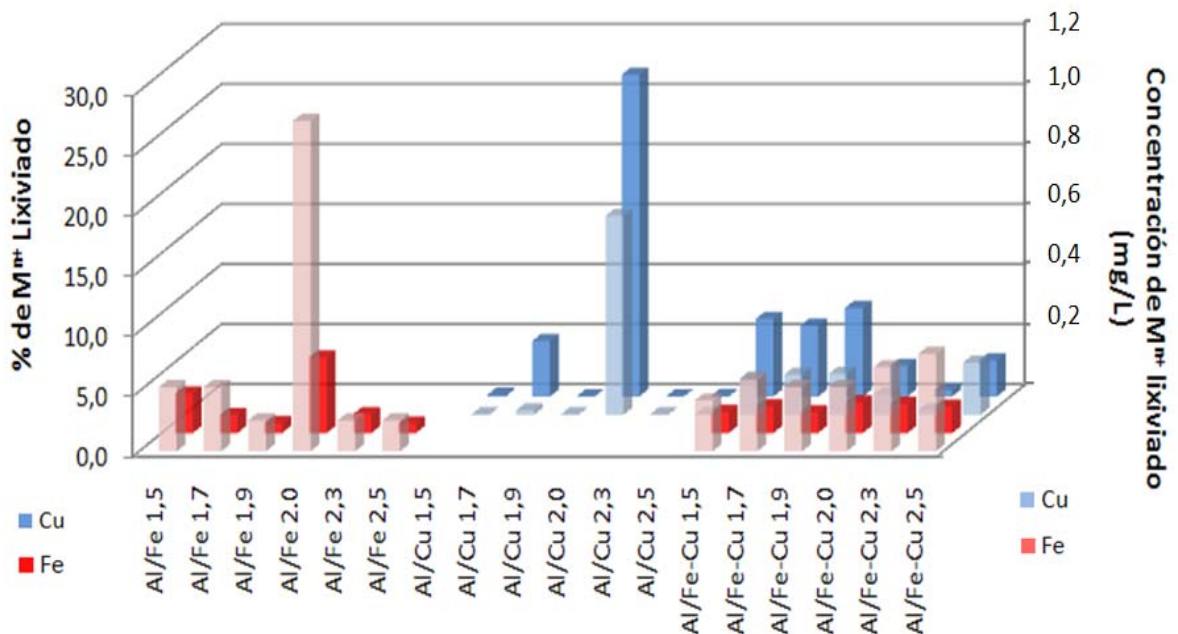


4.2.5 Estabilidad de los sólidos

El notable incremento en la actividad catalítica para los sistemas bimetálicos debe ser analizado cuidadosamente, debido a que no necesariamente toda la eliminación exhibida se lleva a cabo por el sólido en fase heterogénea, obligando a examinar en detalle la lixiviación de los metales de interés en el medio de reacción.

De tal manera, la Figura 17 muestra el porcentaje de lixiviación de los metales de interés al cabo de 4 horas de reacción, tomando como referencia la cantidad estabilizada de cada metal en los sólidos obtenidos.

Figura 17. Concentración de Fe y/o Cu y sus Porcentajes lixiviados en el medio en 4h de reacción. Efecto de la RH



La mayor estabilidad lograda en los sistemas bimetálicos, cuando la RH alcanza un valor de 2,5, podría deberse a que la formación de los oligocaciones mixtos se ve favorecida por el aumento de pH final de hidrólisis en las soluciones intercalantes, y con ello, su estabilización como sitios activos estables al interior de los canales interlaminares de la arcilla.

En este sistema no se observa una tendencia definida en cuanto a la estabilidad del Fe en función del valor de RH empleado; sin embargo en el caso del Cu, aparentemente en la medida en que se incrementa RH disminuye significativamente la incidencia de lixiviación de este metal en el medio de reacción, aunque no se puede establecer plenamente si por efecto de un mejor grado de inserción del metal en especies policatiónicas mixtas, o por la estabilización de óxidos de cobre en mayor estado de agregación.

Para el sistema Al/Fe-Cu la mayor estabilidad de los dos metales podría encontrarse para RH entre 2,0 y 2,3, pero considerando también la actividad catalítica, se optó por seleccionar la RH = 2,0, como valor óptimo para esta variable de reacción en el sistema trimetálico.

Las concentraciones de metal lixiviado indican que su contribución a la actividad catalítica observada para estos materiales es poco significativa, pues es inferior a

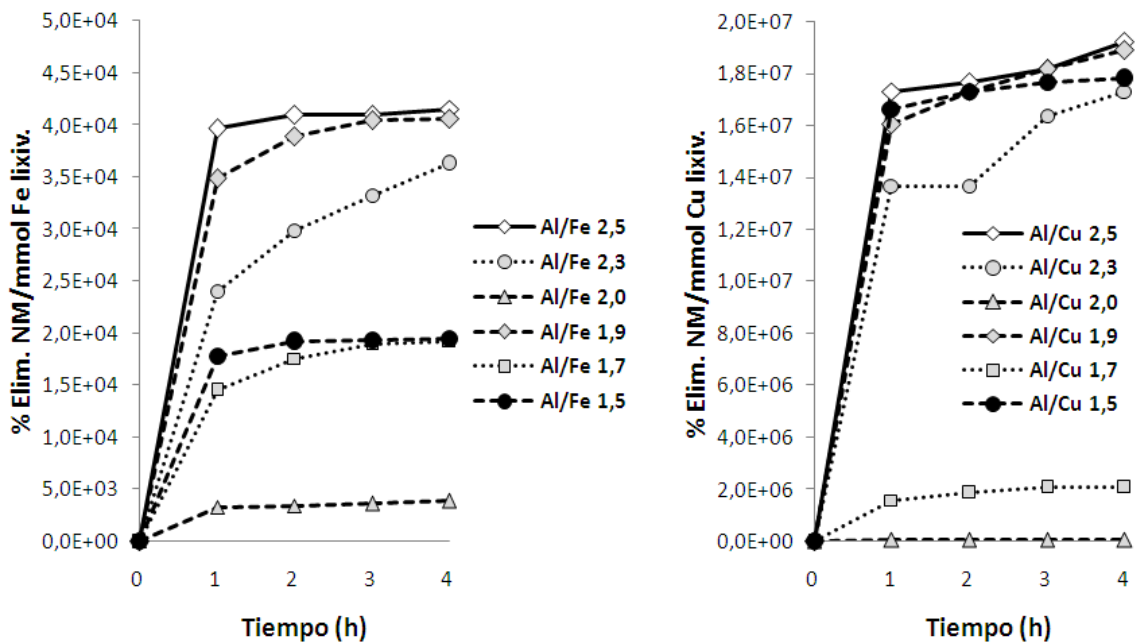
los 0,15mg/L para Fe y a 0,08mg/L para Cu en los sistemas bimetálicos, y aun valores más bajos para el sistema trimetálico.

4.2.6 Correlación actividad - estabilidad en la evaluación de RH para los sistemas Al/Fe y Al/Cu

4.2.6.1 Correlación actividad - estabilidad en la evaluación de RH

Bajo las mismas consideraciones descritas en el numeral 3.1.6, en este apartado se busca establecer los mejores sólidos en términos de actividad y estabilidad en función de la RH

Figura 18. Actividad - estabilidad de los sistemas con diferentes valores de RH



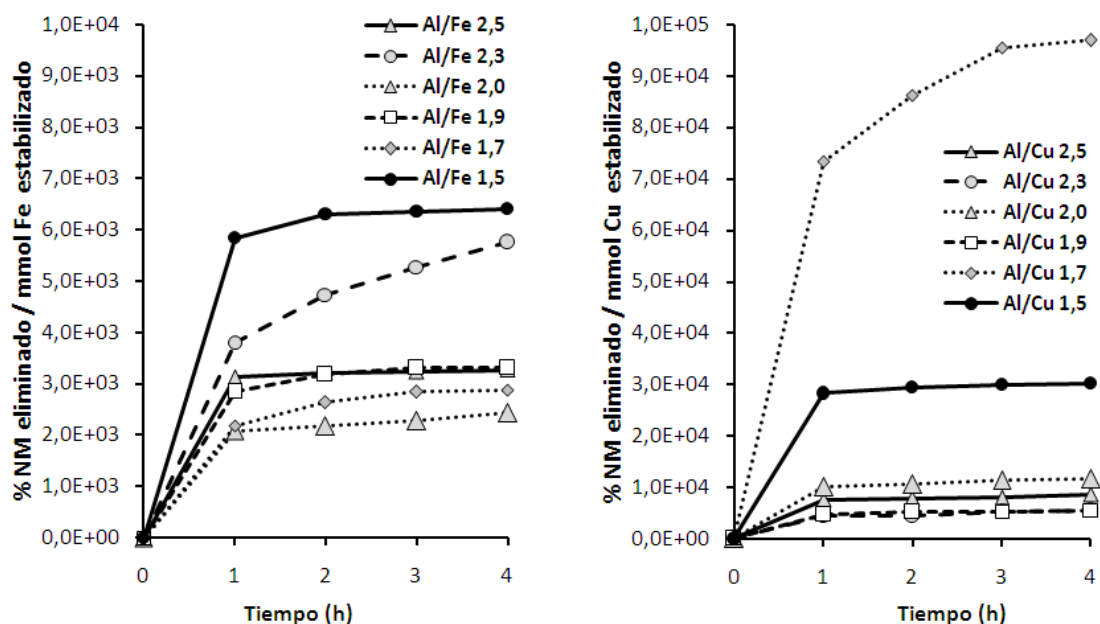
En la figura 18, en donde las gráficas se encuentran a diferente escala en el eje Y, se observa que para los sistemas bimetálicos los sólidos más activos y a la vez estables son aquellos modificados con RH 2,5; También se observa que la RH no afecta de manera lineal la actividad-estabilidad global de los materiales en los dos sistemas bimetálicos.

Por tanto, los sólidos modificados con RAN 2,0% y RH 2,5 para los sistemas bimetálicos presentan el mayor potencial catalítico para continuar con la etapa de evaluación del efecto de la temperatura y tiempo de envejecimiento de las soluciones de intercalación. Cabe aclarar que aunque hay otros valores aceptables de RH, 1,9 en Fe y 1,5 en Cu, estas son más demoradas para exhibir

su máxima actividad catalítica, y sus características fisicoquímicas no corresponden a las mejores de cada serie.

4.2.7 Actividad catalítica ponderada a la cantidad de metal activo estabilizado, para los sólidos modificados con los sistemas Al/Fe y Al/Cu: Influencia de la RH.

Figura 19. Eficiencia ponderada a mmol de sitios activos ($M^{n+} = \text{Fe}$ o Cu) estabilizados en los sólidos con diferentes valores de RH



La actividad catalítica ponderada a la cantidad de metal verdaderamente estabilizada en cada caso se muestra en la Figura 19. Es posible apreciar como los sólidos obtenidos en Al/Cu con RH de 1,7 y 1,5 exhiben las máximas eficiencias por milimol de Cu estabilizado, pero es necesario tener en cuenta las bajas eficiencias de inserción, menores al 4,0%, observadas para este metal, que conducen a que aunque la eficiencia por sitio activo sea muy buena, no logra llegar a un desempeño global importante. En el caso del sistema Al/Fe, no se observa correlación directa de la actividad ponderada con la RH empleada; esto sugiere que la actividad intrínseca, y por ende la naturaleza de los sitios estabilizados en cada caso no es sensiblemente diferente, y las diferencias en la actividad global observada para el mismo sistema metálico obedecen sencillamente a la menor eficiencia de inserción obtenida para bajos valores de RH. Las gráficas indican una buena actividad ponderada para los sólidos Al/Fe 1,5 y Al/Cu 1,7, pero como se mencionó en el apartado 3.2.1, su actividad global no logra sobrepasar la de los sólidos con RH 2,5.

4.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA Y TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO DE LA SOLUCIÓN PRECURSORA

4.3.1 Análisis Químico Elemental

Se determinó la composición metálica por A.A., tras la modificación de la arcilla de partida con disoluciones envejecidas en diferentes condiciones de tiempo y temperatura de acuerdo al apartado 1.6.3.4, manteniendo constantes el valor de RH en 2,5 y 2,0 para los sistemas bimetálicos y trimetálico respectivamente, y la RAN en 2,0 para todos los casos (ver Anexo 2 y Figura 20).

En términos generales se observa que para el sistema Al/Fe, un incremento en la temperatura de envejecimiento de la solución precursora lleva a una mayor eficiencia de inserción del metal en la matriz arcillosa; esto es más claro para el tiempo más corto de tratamiento. Esto se puede deber a una mayor inserción de Fe dentro de la estructura tipo Keggin a medida que aumenta la temperatura, gracias a una mayor energía térmica disponible para superar la barrera de potencial que implica la sustitución del Fe en la estructura, llevando a la formación de una mayor proporción de policationes mixtos, y posiblemente de mayor tamaño y carga promedio. No obstante, cuando se incrementa el tiempo de este tratamiento térmico de 1 a 2 horas, el efecto sobre la eficiencia de inserción depende de la temperatura del tratamiento; así, al parecer tiempos prolongados de tratamiento son apropiados para aumentar la eficiencia de inserción metálica a temperaturas bajas, pero su efecto es inverso a altas temperaturas de tratamiento. Un análisis de las posibles causas para estas observaciones necesariamente requiere tomar en consideración los resultados de CIC, actividad catalítica y DRX polvo que se tratan en los apartados siguientes. Lo anterior se podría explicar teniendo en cuenta que una mayor cantidad de energía térmica disponible en el medio no solo puede promover una mayor proporción de sustituciones isomórficas del metal de interés en el policatione de Keggin, sino también un mayor número de colisiones entre los iones del sistema, que después de formadas, pueden desestabilizar especies de gran tamaño y carga en el medio, que son las que se busca obtener.

Los resultados obtenidos para los sistemas conteniendo Cu no muestran una tendencia respecto a estas variables de síntesis. Esto nos permite suponer que la eficiencia de inserción de este metal en sistemas metálicos mixtos sobre arcillas naturales no depende del grado de condensación y/o inserción que pueda experimentar dentro de policationes mixtos, y su inmovilización sobre estas matrices ocurre mediante un mecanismo diferente al de la formación de policationes mixtos. Como se ha evidenciado anteriormente, para el sistema Al/Fe-Cu la eficiencia de inserción respecto a estas variables de síntesis se asemeja más a la observada para el sistema Al/Fe sin observarse, una vez más, una tendencia clara respecto a la inserción de Cu.

Figura 20. Eficiencia de inserción de Fe y Cu en los sólidos. Efecto de la T y t de envejecimiento

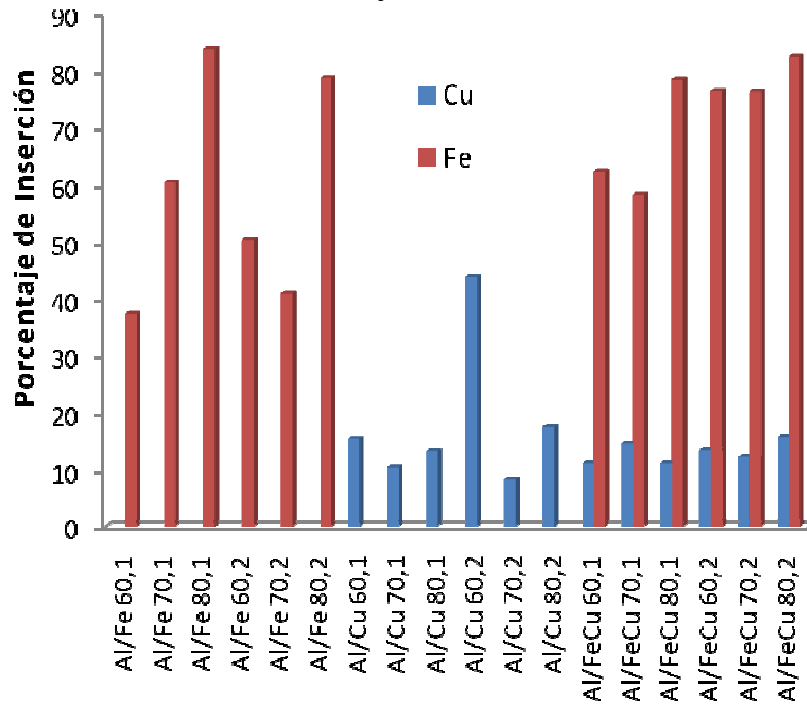
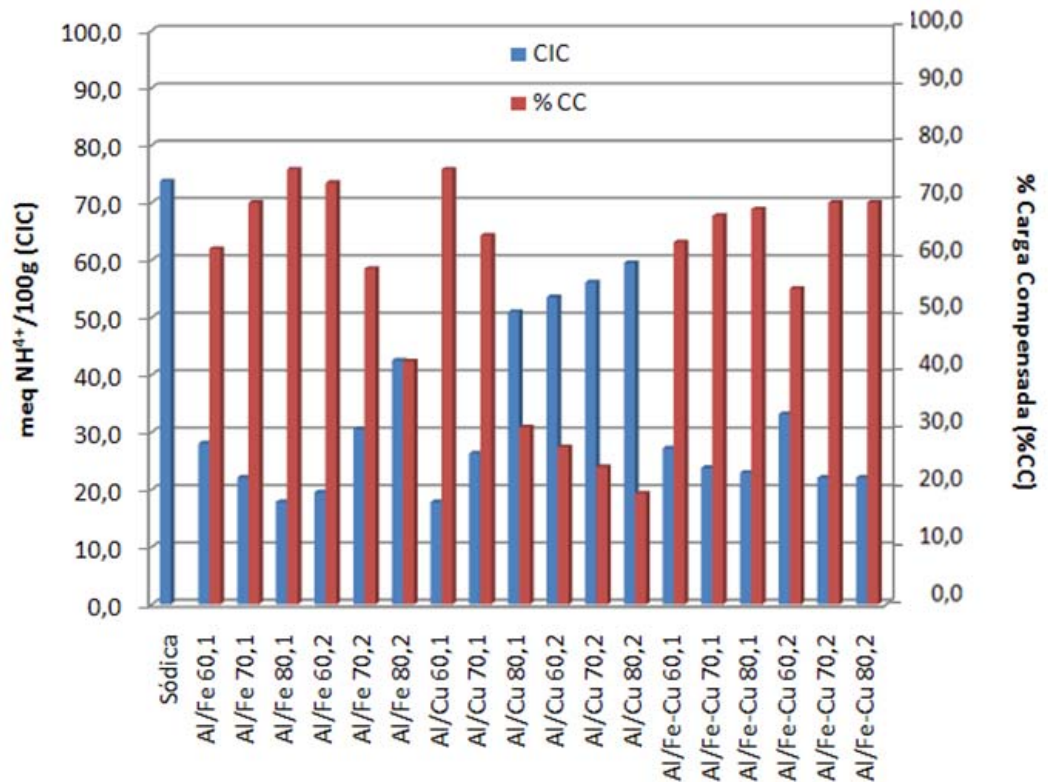


Figura 21. CIC y %CC para los materiales producto de la evaluación de T y t de envejecimiento.



4.3.2 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

En el sistema Al/Fe la compensación de la carga interlaminar de la arcilla se ve favorecida con el aumento de la temperatura empleando 1 hora de tratamiento (ver Figura 21). Pero cuando se aplica un tiempo más prolongado de tratamiento, el efecto de incrementar la temperatura es inverso. Esto es coherente con los resultados obtenidos para la eficiencia de inserción del metal activo, y la discusión respectiva. Tanto el incremento en el % de inserción como en el %CC en función de la temperatura pueden atribuirse como mínimo en parte a los siguientes factores: *i)* Mayor incidencia de sustitución isomórfica de Fe en los oligocaciones de Al tipo Keggin y, *ii)* Mayor velocidad en el proceso de intercambio catiónico, y desplazamiento del equilibrio hacia la intercalación de una mayor proporción de oligocaciones; Sin embargo, cual es el peso específico que ejerce cada uno de ellos sobre el efecto mencionado no es posible establecerlo solo con esta información. En este sentido, los resultados de los análisis por DRX y de actividad catalítica pueden brindar importantes luces.

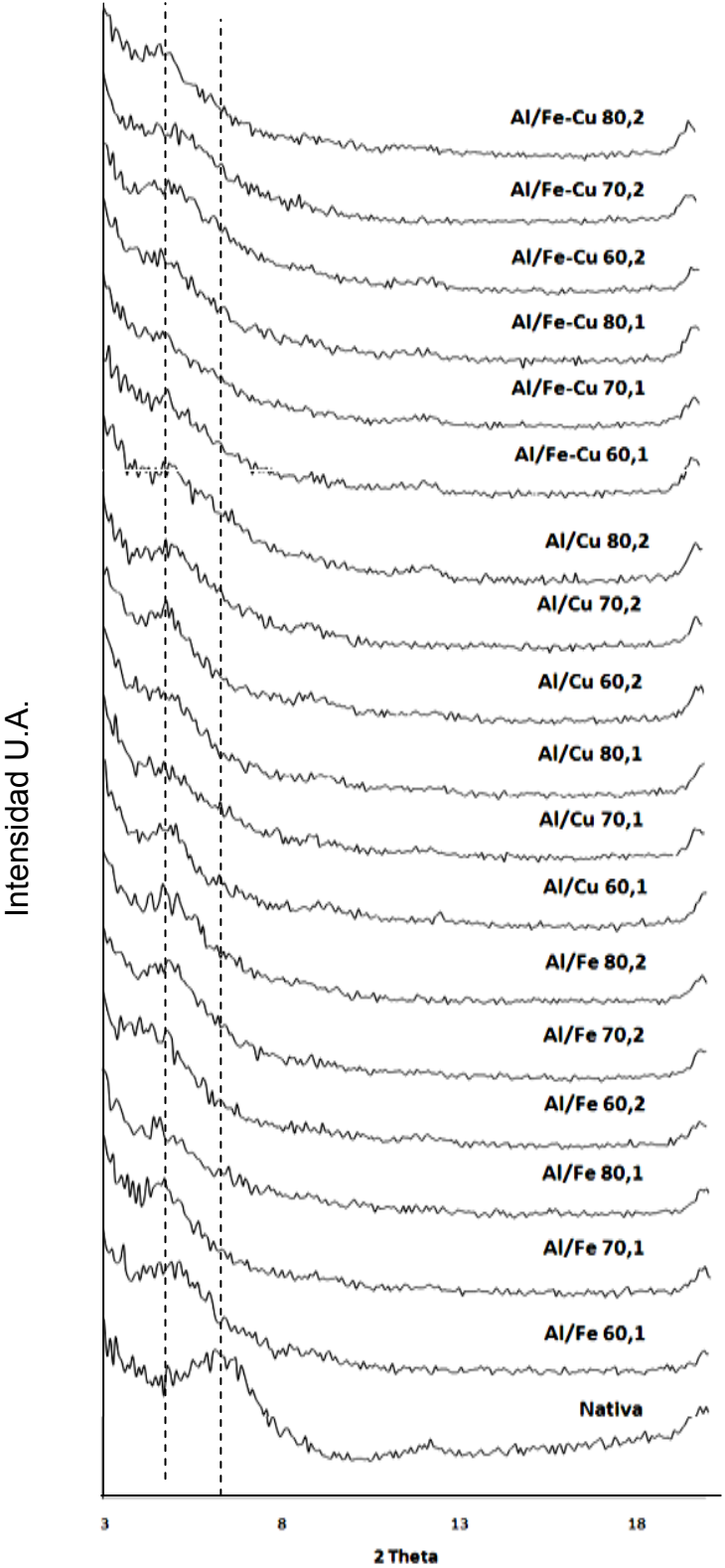
Por su parte, para el sistema Al/Cu se observa claramente una menor eficiencia en la compensación de carga tanto en función de la temperatura como del tiempo de tratamiento. Sin embargo esto no coincide con un incremento en la eficiencia de inserción del Cu frente a las mismas dos variables, lo cual sugiere que en efecto el mecanismo y forma en que este elemento se esta incorporando al aluminosilicato es totalmente diferente a la del Fe en sistemas mixtos con Al, posiblemente mediante oxihidróxidos aislados de los policationes de Al. Así, la tendencia observada en compensación de carga para este sistema correspondería al efecto térmico sobre la condensación de oligocaciones tipo Keggin solo de Al, que serían los responsables principales de la compensación de carga en estos sólidos.

En cuanto al sistema trimetálico, al parecer se sigue la tendencia impuesta por el Fe para estas condiciones, con su % de inserción mucho mayor que para el Cu, mientras que con tiempos prolongados de tratamiento parece no haber una preferencia por una u otra temperatura.

4.3.3 Difracción de Rayos X en polvo (DRX)

En la Figura 22., se comparan los difractogramas obtenidos entre 0 y $20^\circ 2\theta$ para los materiales obtenidos en este apartado. En general se observa que para los sistemas Al/Fe al final se estabilizaron estructuras con pilares en promedio de mayor tamaño y más homogéneos en la medida en que se incrementó la temperatura para los dos tiempos de tratamiento, lo cual se refleja en patrones de difracción con picos d_{001} más pronunciados y desplazados hacia ángulos bajos; esto nos sugiere que con 1h de tratamiento el incremento en la temperatura ayuda a una mejor definición de los policationes de intercalación, a la vez con mayor participación de Fe estructural en los mismos. Pero cuando se incrementa el tiempo de tratamiento, subir la temperatura, aunque lleva a señales d_{001} mejor

Figura 22. Difractogramas en polvo para los materiales obtenidos: Influencia de la T y t de envejecimiento.

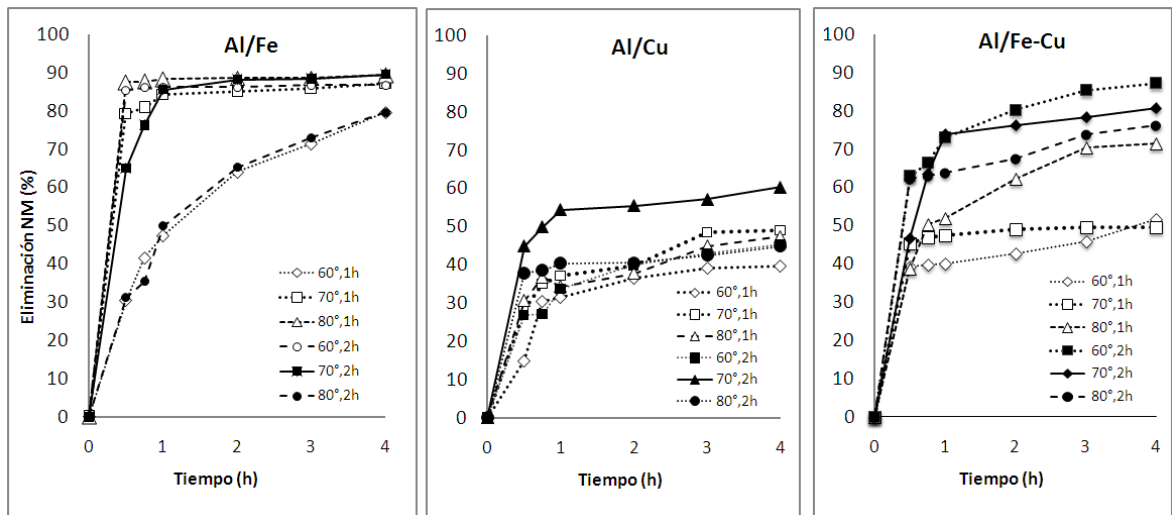


definidas, al parecer obedece a la intercalación de policones con menor proporción de sustitución isomórfica de Fe por Al

Para el sistema Al/Cu se observa que al incrementar la temperatura se obtienen picos menos definidos, independiente del tiempo de tratamiento; esta observación soporta la posibilidad de que se este promoviendo la formación de oxihidróxidos de Cu en una proporción más importante en la medida en que aumenta la temperatura, lo que no conduce a estructuras mejor expandidas pese a una mayor compensación de carga por policones, principalmente de Al.

4.3.4 Evaluación catalítica

Figura 23. Eliminación de NM en función del tiempo por sólidos sintetizados a diferentes T y t de envejecimiento.



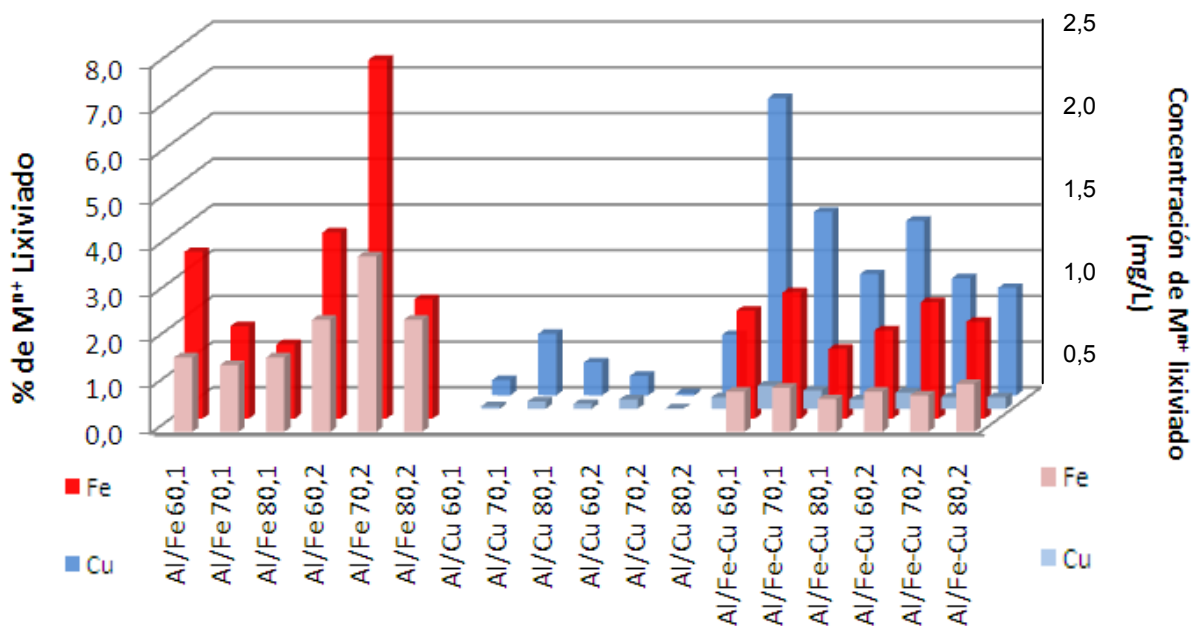
Los materiales de Al/Fe 80,1 y 60,2, además de incrementar su eficiencia en la compensación de carga %CC y calidad de pilarización, también lo hicieron en la remoción de la molécula orgánica modelo, dado que en tan solo 0,5 horas de reacción alcanzan el 90% de la eliminación del contaminante (ver Figura 23). Esto nos lleva a inferir que incrementando el tiempo de tratamiento a baja temperatura, o incrementando la temperatura a tiempo de tratamiento corto permite optimizar la actividad para este sistema catalítico. A esto posiblemente se llega por diferentes vías; en el primer caso por intercalación de un mayor número de policones mejor definidos aunque posiblemente con un menor tamaño promedio, que deben llevar a materiales mejor expandidos y con mayor superficie específica, y en el segundo por intercalación de policones de mayor tamaño promedio pero con una distribución de tamaños más amplia. En ambos casos la incorporación de Fe es comparable, al igual que su desempeño catalítico en la reacción del interés.

En el caso del sistema Al/Cu, ninguno de los sólidos incrementaron su actividad catalítica frente a los materiales preparados para estudiar el efecto de RH. Aunque el sólido 60,1 presentó la mayor eficiencia de compensación de carga y un pico de espaciado basal bien definido, la actividad catalítica no es la más importante dentro de su grupo. Un efecto similar se observa para el sistema trimetálico, y cuando se incrementa el tiempo de tratamiento de 1 a 2 horas a la misma temperatura, la actividad catalítica se incrementa drásticamente posiblemente, una vez más, como consecuencia de los cambios que sufre la incorporación de Fe más que la de Cu.

4.3.5 Estabilidad de los sólidos

Para asegurar la confiabilidad del análisis realizado sobre los datos de actividad catalítica, es importante considerar la concentración de metales activos lixiviada en los efluentes al final de la reacción catalítica, y descartar que la eliminación de NM observada obedezca principalmente a la actividad de los metales en fase homogénea (ver Figura 24). Como se observa, aunque los porcentajes de metal lixiviado son ligeramente superiores respecto a los ensayos de RH, se mantienen por debajo de 10, y las concentraciones por debajo de 1,0mg/L. De acuerdo a esto se puede inferir que los resultados catalíticos no están siendo afectados significativamente por la concentración de los mismos en fase homogénea.

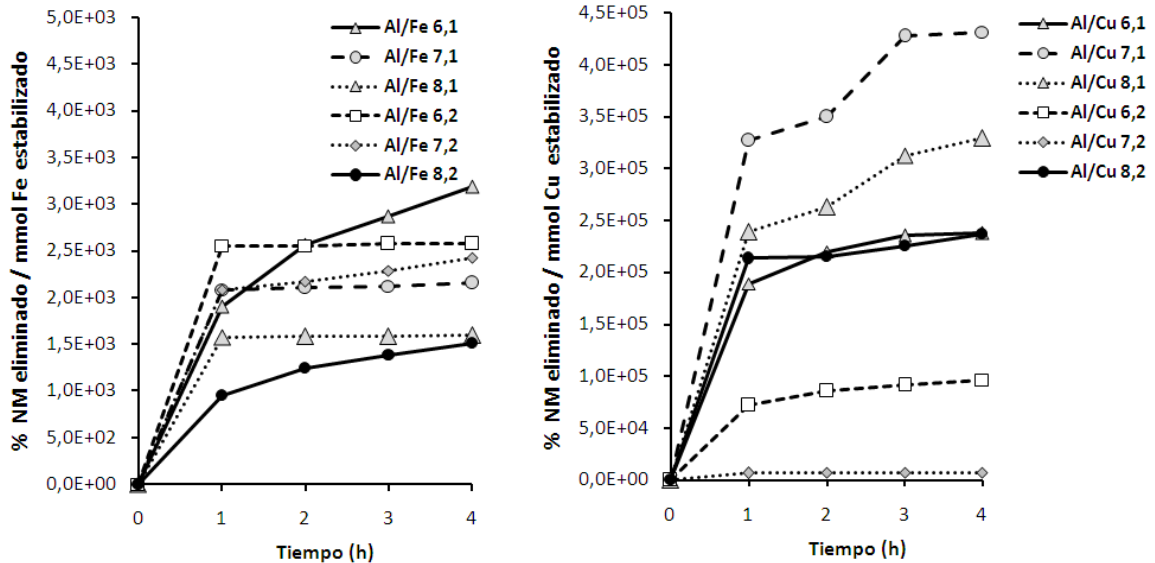
Figura 24. Porcentaje de Lixiviación de Fe y Cu y su concentración en el medio al concluir la evaluación catalítica. Efecto de T y t



En el caso del sistema Al/Fe para 1h de tratamiento, se observa que a mayor temperatura disminuye el porcentaje de hierro lixiviado. Esto nos permite sugerir que bajo estas condiciones un aumento de la temperatura de envejecimiento lleva a la formación de oligocaciones mixtos: *i)* con mayor proporción de Fe, *ii)* con mayor tamaño y carga neta promedio, que los lleva a compensar más eficientemente la carga interlamilar del aluminosilicato receptor, *iii)* más estables en el medio fuertemente oxidante de la reacción tipo Fenton y, *IV)* capaces de intercambiarse en mayor proporción en la arcilla.

4.3.6 Eficiencia por milimol de metal activo estabilizado (Fe o Cu) a diferentes T y t.

Figura 25. Eficiencia ponderada a milimol de sitios activos M^{n+} ($M= Fe$ o Cu) estabilizados en los sólidos al modificar T y t



En las gráficas de la Figura 25, se observa que para el sistema Al/Fe la actividad por sitio activo disminuye con el incremento de la temperatura para los dos tiempos de tratamiento probados. Esto indica que aparentemente en la medida en que se logra una mayor inserción del metal en la matriz arcillosa, que anteriormente se observó que ocurre con el incremento de T, disminuye la actividad catalítica que se puede esperar por sitio activo, posiblemente porque es inevitable una mayor incidencia de agregados de óxidos de Fe aislados de los pilares, taponando superficie específica de los materiales.

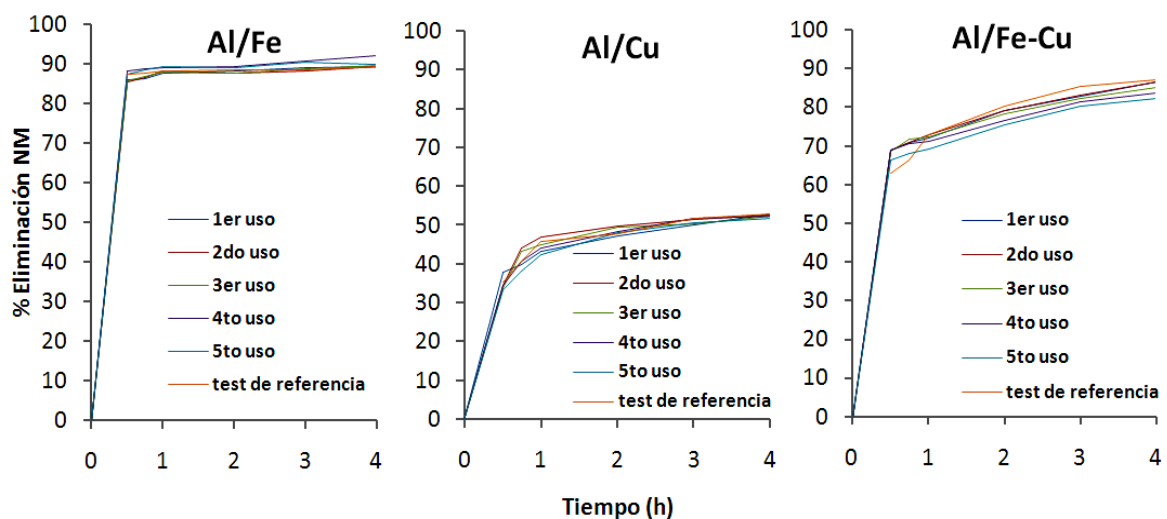
En el caso del sistema Al/Cu no se observa una tendencia respecto a esta variable de síntesis. Aunque la figura muestra que la curva más baja corresponde al sólido 70,2, fue éste el que se eligió como el mejor después de analizar que su posición en la gráfica se debe a la alta estabilización de metal. Además de esto, los demás análisis confirman esta selección, especialmente los resultados por DRX-polvo

En estudios anteriores se reportan eliminaciones de NM del 100% empleando métodos tales como la oxidación fotocatalítica [66] y la electrooxidación [67]; sin embargo, estas técnicas presentan inconvenientes ante un eventual escalado. Así, la oxidación fotocatalítica tarda mucho en alcanzar la eliminación cuantitativa (8 horas o más), la eficiencia cuántica es baja dada la presencia de grupos aromáticos en la estructura que absorben parte de la radiación incidente, e implica un gasto adicional ya que demanda continuamente una fuente de luz UV; en el segundo caso aunque los métodos electroquímicos son muy rápidos (eliminación cuantitativa ~1 hora), implica elevados costos por su alto consumo de energía a lo largo de la reacción. Por otra parte, se ha reportado [66] que en la ruta oxidativa de reacciones tipo Fenton sobre colorantes orgánicos, en el medio de reacción se pueden formar algunos intermediarios más refractarios que sus precursores, los cuales se degradan totalmente solo después de tiempos prolongados de reacción (~ 5 horas) y pueden presentar absorción importante a la longitud de onda analítica seleccionada en este trabajo; de esto se deduce, que la actividad alcanzada con los mejores sólidos (del orden del 90%) es bastante buena, puesto que se logra en los primeros 30 minutos de reacción, opera a bajo condiciones muy suaves de presión y temperatura y no exige el uso de energía eléctrica ni radiación UV; muy probablemente el porcentaje de eliminación observado no alcance el 100% en el rango de tiempo de reacción estudiado, debido a la presencia de los intermediarios coloreados ya mencionados [66].

La selección de los sólidos con mejor desempeño catalítico en cada sistema fue contundente, y a estos se les realizó una evaluación catalítica más exhaustiva, como sigue.

4.4 ESTABILIDAD AL REUSO DE LOS CATALIZADORES SELECCIONADOS

Figura 26. Eliminación de NM con los sólidos seleccionados de cada sistema, en 5 reacciones consecutivas.



Los mejores sólidos de cada sistema fueron los preparados bajo las siguientes condiciones de reacción:

Al/Fe: RAN 2%, RH 2,5, T 80° y t 1h;

Al/Cu: RAN 2%, RH 2,5, T 70° y t 2 h;

Al/Fe-Cu: RAN 2%, RH 2,0, T 60° y t 2 h.

Materiales preparados bajo estas condiciones fueron sometidos a cinco reacciones catalíticas consecutivas con el fin de evaluar su estabilidad al reuso como sólidos activos.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 26. Las gráficas incluyen los datos obtenidos en una reacción de referencia, que corresponde al perfil de reacción exhibido por cada sólido, en el ensayo con base en el cual se seleccionó entre los materiales de cada sistema metálico. Se observa que los catalizadores a medida que se reutilizan alcanzan desempeños catalíticos aún mejores que los test de referencia, lo que confirma que los materiales son estables para ser empleados en la reacción de interés, potencialmente incluso a lo largo de tiempos prolongados de operación, como por ejemplo sistemas en régimen continuo; en el Anexo 4 se muestran las concentraciones de metales activos lixiviados en estos ensayos catalíticos, que equivalen a porcentajes de lixiviación inferiores a 1,0. En el caso del sistema Al/Fe, después del primer uso se obtienen concentraciones de Fe lixiviado por debajo del límite de detección del método espectrofotométrico empleado.

Los resultados permiten también establecer claramente, que entre los tres sistemas metálicos evaluados el orden de eficiencia catalítica en la oxidación de contaminantes orgánicos por medio de la tecnología CWPO aumenta en el orden Al/Cu-PILCs < Al/Fe-Cu-PILCs < Al/Fe-PILCs. En particular este último tipo de sólidos, dado que alcanzan su mayor eficiencia catalítica en la eliminación de NM en tan solo 30 minutos de reacción, son excelentes candidatos para proceder a estudiar sus mejores condiciones de escalado, para su potencial aplicación en sistemas de tratamiento de aguas residuales, tratamiento de lixiviados y articulación con sistemas convencionales de potabilización, entre otros.

5 CONCLUSIONES

Para arcillas modificadas con Fe y/o Cu en sistemas mixtos con Al, la mayor eficiencia catalítica se alcanza con la menor RAN empleada, igual al 2,0% en este estudio, lo que coincide con un mayor porcentaje de inserción de metal en especies activas y estables, así como una mejor compensación de la carga interlaminar en el aluminosilicato.

La eficiencia de inserción de Fe en los materiales del sistema Al/Fe para todo el rango de valores de RAN explorado, resultó unas 10 veces mayor a la obtenida para el Cu en los materiales del sistema Al/Cu.

La correlación entre los resultados de actividad catalítica y las propiedades fisicoquímicas de los materiales obtenidos, sugiere que el desempeño catalítico de este tipo de sólidos no depende tanto de la cantidad neta de metal activo insertado, sino más bien de la proporción de éste que logra ser estabilizado mediante especies policatiónicas mixtas.

Los sistemas metálicos mixtos estudiados exhiben el mejor desempeño catalítico en función de su actividad y estabilidad química para las variables estudiadas, bajo las siguientes condiciones de síntesis:

- RAN = 2,0%, RH = 2,5, T = 80°C y t = 1h para el sistema Al/Fe,
- RAN = 2,0%, RH = 2,5, T = 70°C y t = 2h para el sistema Al/Cu,
- RAN = 2,0%, RH = 2,0, T = 60°C y t = 2h para el sistema Al/Fe-Cu

Valores elevados de la relación de hidrólisis RH de la solución intercalante favorecen una mayor eficiencia tanto de inserción de Fe y Cu, como de compensación de carga interlaminar de la arcilla de partida. Esto evidencia que bajo estas condiciones, ocurre la formación en solución de policationes de mayor tamaño y carga promedio, que son capaces de intercalarse más específicamente en el espacio interlaminar de las esmectitas.

Al incrementar la temperatura de envejecimiento de la solución oligomérica Al/Fe de 60 a 80°C, los oligocationes formados presentan un mayor tamaño y carga promedio, pero aparentemente tienden a fragmentarse frente a un tratamiento prolongado (2h); por su parte, para el sistema Al/Cu dicha formación se favorece a la menor temperatura (60°C) y el mayor tiempo (2h) de envejecimiento.

Los materiales modificados con el sistema Al/Fe son significativamente más activos y estables en la oxidación catalítica CWPO de naranja de metilo en medio acuoso diluido que los modificados con el sistema Al/Cu, mientras el sistema trimetálico Al/Fe-Cu presenta un desempeño intermedio entre los dos bimetálicos. Sin embargo, esto no se debe a que la actividad intrínseca por sitio activo del Cu en este tipo de sistemas sea inferior a la del Fe, sino a que su eficiencia de inserción mediante oligocationes mixtos sí es mucho menor.

Aunque se consiguen importantes porcentajes de remoción de NM aplicando los materiales modificados con el sistema Al/Fe, no se alcanza el 100% de eliminación de NM para ninguno de los sólidos evaluados en este estudio. Esto se atribuye a la posible absorción a la longitud de onda analítica, por parte de compuestos intermediarios en la ruta oxidativa del naranja de metilo.

Los materiales tipo Al/Fe-PILC obtenidos a partir de la bentonita del Valle del Cauca presentan un excelente desempeño como sólidos activos en la reacción de oxidación catalítica húmeda de material orgánico biorefractario, como el colorante naranja de metilo. Además de lo anterior, son muy estables a la lixiviación química del metal activo en el medio de reacción, presentando porcentajes de eliminación de NM similares al menos durante 5 ciclos catalíticos consecutivos.

La bentonita del Valle del Cauca modificada con una solución mixta Al/Fe bajo las condiciones de RAN, RH, T y t óptimas establecidas en esta investigación, es un material con un alto potencial aplicativo en el tratamiento de efluentes acuosos reales de diversa procedencia, contaminados con material orgánico biorefractario.

6 RECOMENDACIONES

Con el fin de mejorar la actividad del sólido Al/Fe 2% 2,5 80°1h, seleccionado como el sistema que presenta mejores características catalíticas, se sugiere optimizar parámetros tales como la velocidad de adición del peróxido de hidrógeno y la relación catalizador/sustrato, para encontrar unas condiciones de reacción tales que los sólidos modificados provean muestren su mayor potencial catalítico.

Dado que en el sistema Al/Fe, se observó que a medida que disminuía el valor de RAN se consiguió una mejor actividad catalítica, es recomendable evaluar dicha actividad a una RAN entre el 0 y el 2%, pues de acuerdo a la tendencia observada, posiblemente la actividad mejore en este rango.

7 BIBLIOGRAFIA

- [1]. Barrault, J. ; Abdellaoui, M.; Bouchelle, C.; Majeté, A.; Tatibouet, J.M. ; Louloudi, A.; Papayannakos, N.; Gangas, N. *Appl. Catal. B: Environ.*, **27** (2000) L225-L230
- [2]. Daza C., Estudio del efecto de la temperatura de hidrólisis y la relación Al-Cu en la modificación de una bentonita colombiana., Tesis de pregrado. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia (2003)
- [3]. Moreno S., Kou S.R., Poncelet G., *J. Catal.*, **162** (1996) 198
- [4]. Bennett R. H. & Hulbert M. H., *D. Reidel Publishing Company.* (1986), 161
- [5]. Cailliere S. Hénin S. Rautureau M., *Minéralogie des argiles Tomos I y II.* Ed. Mason. (1982)
- [6]. Figueras F., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **30 (3)** (1988) 457-499
- [7]. Galan Huertos E., *Textos Universitarios (C.S.I.C.)*, **15** (1990) 23-25
- [8]. Jones W., *Elsevier Sci. Publishers B. V. Amsterdam.*, (1988) 403–412
- [9]. Kendall T., *Industr. Miner.* (1996) 25-37
- [10]. Moore D. M. Reynolds R. C., *J. Oxford University Press* (1989) 332
- [11]. Odom I. E., *Phil Trans. R. Soc. London*, **A311** (1984) 391-409
- [12]. Souza Santos P., Vieira Coelho A.C., Mott C. J. B., *Rev. Brasileira de Engenh. Quim. "Catalysis Today"*, **2** (1988)199
- [13]. Poncelet G., Schultz A., *Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems*; Setton, R. (Ed) (1986)165
- [14]. Suzuki K., Mori T., Kawase K., Sakamo H., Lida S., *Clays and Clay Miner.*, **36(2)** (1988) 147-152
- [15]. Figueras F., Klapyta Z., Massiani P., Mountassir Z., Tichit D., Fajula F., Gueguen C., Bousquet J., Aurox A., *Clays and Clay Miner.* **38** (1990) 257
- [16]. Patterson S. H. Murray H. H., *Soc. of Min. Engh. of Am. Inst. of Min. Met. and Petrol. Eng.* (1983)

- [17]. Leyva J. M. T. de, Carranza M. D. A., Arroyo M. A. C., Ferrera J. P., Vilches M. M. T., Gordon J. A. O., *12º Simp. Iberoamer. Catal.* (1990) 473
- [18]. Malla P. B., Komarneni S., *Clays and Clay Miner.* **38** (1990) 363
- [19]. Pesquera C., Gonzales F., Benito., Mendioroz S., Pajares J. A., *Appl. Catal.* **69** (1991) 97.
- [20]. Sterte J., *Preparation of Catalysis V*, Pocalet G., *Stud Surf. Sci. Catal.* (1991) 301
- [21]. TRILLO J. M., Alba M. D., Alvero R., Castro M. A., Muñoz A., Poyato J., Tobías M. M., *Solid State Ionics.*, **63-65** (1993) 457
- [22]. Chevalier S., Franck R., Lambert J. F., Barthomeuf D., Suquet H., *Appl. Catal. A-Gen.* **110** (1994) 153
- [23]. Mokaya R., Jones W. J., Pinnavaia T. J., Tzou M. S., Landau S. D., Raythatha R. H., *J. Catal* **153** (1995) 76
- [24]. Tichit D., Figueras F., *Pillared Layered Structures - Current Trends and Applications.* (Ed) , Mitchell, I.V. , (1990) 149
- [25]. Sun G., Yan F., Zhu H., Liu Z., *Preparation of Catalysts IV.*, Delmon, B., Ed (1987) 649
- [26]. Admaia F., Bernier A., Grange P., *New frontiers in Catalysis - Proc. of the 10th Inter. Cong. Catal.* (1993) 1629
- [27]. Pinnavaia, T. J.; Mortland, M. M. Endo, T. U. S. Patente, (1983) 436716
- [28]. Bartley G. J. J., *Pillared Clays.* 233, Burch, R. Ed, *Catalysis Today*, **2** (1988) 233
- [29]. Baksh M. S., Kikkinides E. S., Yang R. T., *Ing. Eng. Chem. Res.*, **31** (1992) 2181
- [30]. Yamanaka S., Hattori M., *Pillared Clays.* Burch, R. Ed, *Catalysis Today*, **2** (1988) 261
- [31]. Pálinkó I., Lázár K., Kiricsi I., *Molec. Struc. J.*, **410 (411)** (1997) 547 – 550
- [32]. Valverde J.L., Sánchez P., Dorado F., Molina C.B., Romero A., *Microp. and Mesop. Mater.* **54** (2002) 155–165

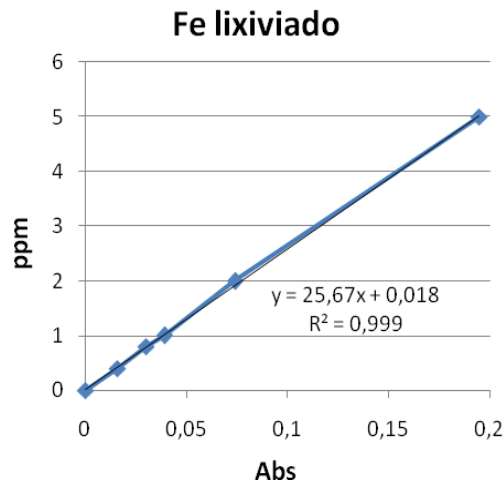
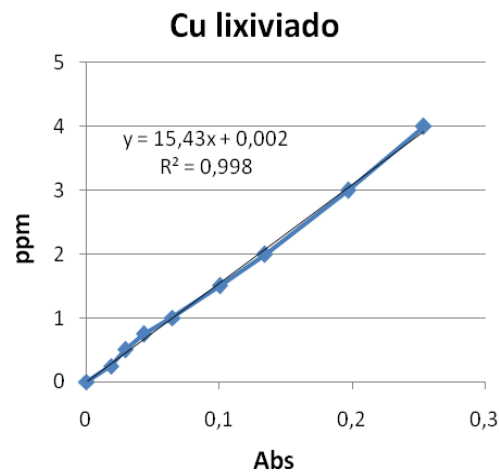
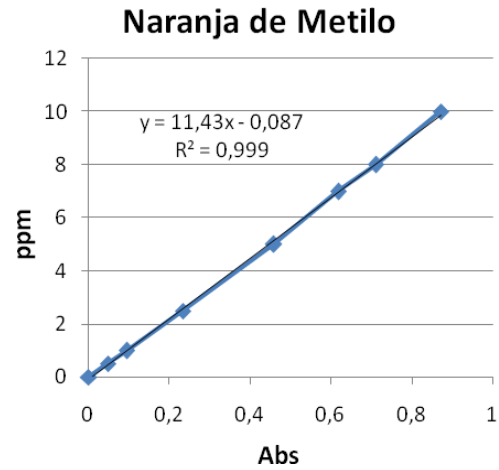
- [33]. Jung-Ho S., Young-Uk K., *Inorg. Chimica Acta* **358** (2005) 310–314
- [34]. Galeano L.A., “Caracterización y modificación de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación en la oxidación catalítica de fenol”. Bogotá-Colombia, Tesis de Maestría, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia (2003)
- [35]. Kurian M., Sugunan S., *Chem. Eng. J.*, **115** (2006) 139-146
- [36]. Yuan P., Bergaya F., Zhou Q., *Microp. and Mesop. Mater.*, **88** (2006) 8–15
- [37]. Carriazo J., Guelou E., *Appl. Clay Sci.* **22** (2003) 303– 308
- [38]. Caudo S., Centi G., Genovese Ch., Perathoner S., *Topics in Catalysis*, **40** (1-4) (2006) 207 – 219
- [39]. Carriazo J.G., Molina R., Moreno S., *Cat. Appl. A: Gen.* **334** (2008) 168-172
- [40]. Fochtman E.G., *Chemical oxidation and reduction, Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*. New York, H.M. Freeman McGraw-Hil, I (1988)
- [41]. Neyens E., Baeyens J., Weemaes M., De Heyder B. J., *Hazard. Mat.*, **B98** (2003b) 91-106
- [42]. “Oxidation of Aromatics with Hydrogen Peroxide”. Solvay www.solvayinterox.com . (En línea, 2005)
- [43]. Huang C.P., O’melia C.R., Morgan J.J., *Advances in Chemistry Series ACS “Aquatic chemistry”*, (1993)
- [44]. Yoon J., Lee Y., Kim S., *Water Sci. Technol.* **44** (5) (2001) 15-21
- [45]. Ray A.B., Selvakumar A., Tafuri A.N., *Remediation Journal.* **12** (3) (2002) 81-93
- [46]. Liou M-J., Lu M-C., Chen J-N., *Water Res.* **37** (2003) 3172-3179
- [47]. *Beltrán-Heredía J., Torregosa J., Garía J.*, (2001)
- [48]. Rivas F. J., Beltrán F. J., Gimeno O., Frades J. J., *Agric. Food Chem.* **49** (2001b) 1873-1880
- [49]. Kakarla P.K., Andrews T., Greenberg R.S., Zervas D.S., *J. Remediation* **12** (4) (2002) 23-36

- [50]. Carriazo J.G., Centeno M.A., Odriozola J.A., Moreno S., Molina R., *Cat. Appl. A: Gen.* **317** (2007) 120-128
- [51]. Lin S., Lo C.C., *Water Res.* **31(8)** (1997) 2050-2056
- [52]. Catrinescu C., Teodosiu C., Macoveanu M., Miehe-Brendlé J., Le Dred R., *Water Res.* **37** (2003) 1154-1160
- [53]. Anbar M., Meyerstein D., Neta P., *J. Phys. Chem.* **70 (8)** (1966) 2660-2662
- [54]. Fendler J.H., Gasowski J.L., *J. Org. Chem.* **33 (5)** (1968) 1865-1868
- [55]. Debellefontaine H., Foussard J.N., *Waste Manag.* **20** (2000) 15-25
- [56]. Hernández S., Rodríguez M.S., Sarria V.M., *Estudio del Tratamiento de Aguas Residuales de Tintorería por medio de un proceso combinado Foto-Fenton y Lodos Activados: Memorias Congr. Intern. Gestión Sostenible del Agua, Medellín, Colombia, (2008) 1-492*
- [57]. Pérez M. de la V., Radar de subsuelo. *Evaluación para aplicaciones en arqueología y en patrimonio histórico - artístico. Catalunya:*, Maestría. Departamento de geofísica. Universidad Politécnica de Catalunya (2001)
- [58]. Corma A., Fornes V., *Preparación y propiedades de una arcilla montmorillonita pilareada con polihidroxidaciones de aluminio.* *Quimica Nova*, **22 (5)** (1999)
- [59]. Carriazo J., Molina R. y Moreno S. *Rev. Colomb. Quím.*, **36(2)** (2007), 213-225
- [60]. MERCK. . Ficha de Datos de Seguridad. Conforme a la directiva 99/155/CEE de la Comisión. Disponible en www.chemdat.merck.de/documents (2008)
- [61]. Guivarch E., Trevin S., Lahitte C., Oturan M.A., *Environ. Chem. Lett.* **1** (2003) 38-44
- [62]. Abdellaoui M., *Oxydation de composés organiques par le peroxyde d'hydrogene en milieu aqueux en présence d'argiles pontées [Fe-Al] ou [Cu-Al].* These de Docteur, Université de Poitiers, Poitiers, (1999)
- [63]. Thorez J., *Practical Identification of clay minerals: A handbook for teachers and students in clay mineralogy.* Institute of Mineralogy. Liege State University, Belgium, (1976). Citado en [34].

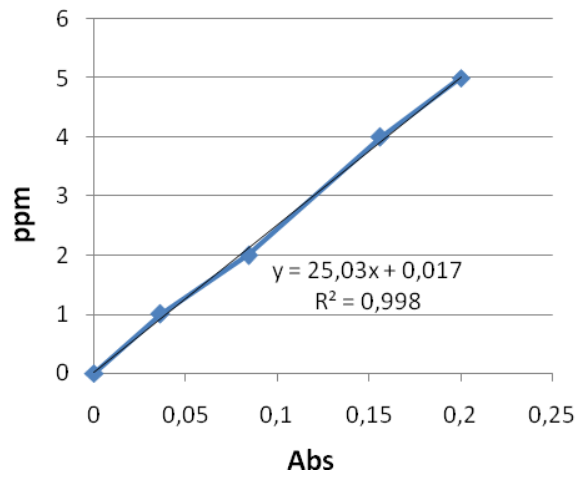
- [64]. Guzmán F.L., Durango P.A., Peñuela G.A., Calderón J.A., Vázquez M., Torres R.A. Memorias Congr. Intern. *Gestión Sostenible del Agua*, Medellín, Colombia, (2008) 1-492
- [65]. Botero J.Y., Tchoubar D., Cases J.M., Fiessinger F., *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 3667. Citado en [34].
- [66]. Guettai N., Amar A., *Desalination*, **185** (2005) 427-437
- [67]. Ma H., Wang B., Luo X., *Jazard. Mater. J.* **149** (2007) 492-498

8 ANEXOS

Anexo 1. Curvas de Calibración para la determinación de la concentración química elemental de los sólidos (ppm)

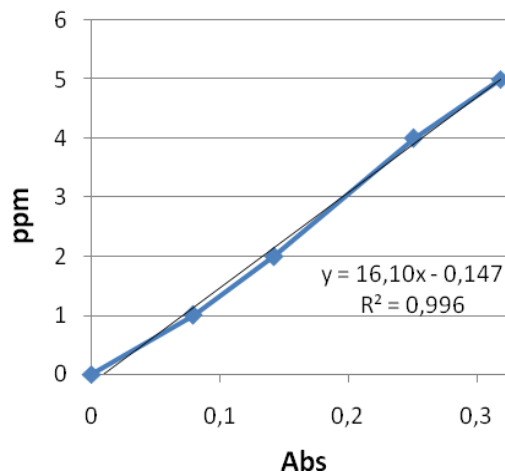


Hierro



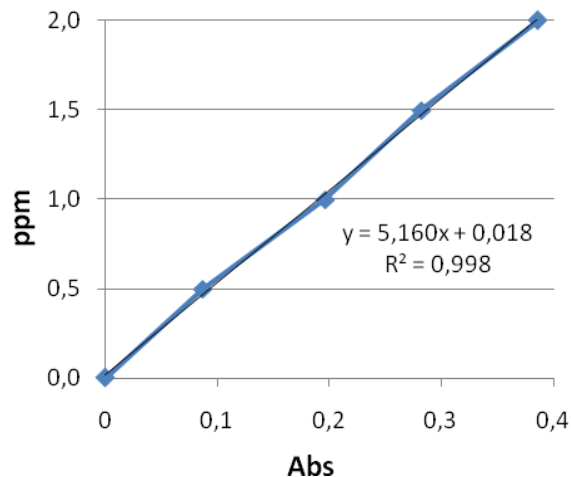
Limite de Detección 0,002ppm
Longitud de Onda 766,5nm
Rango lineal 2,0ppm
Patrón de Sensibilidad 2,0ppm

Calcio



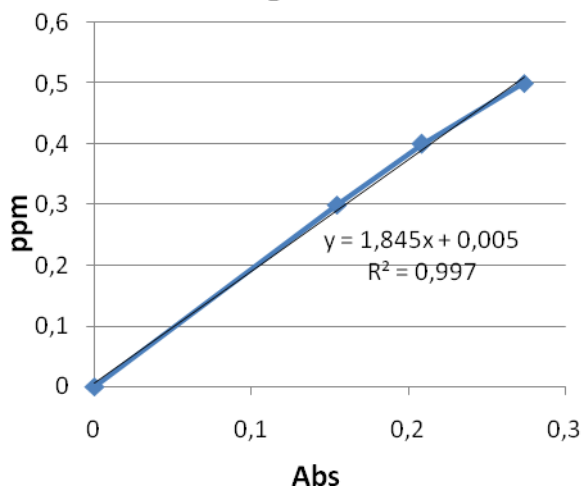
Limite de Detección 0,003ppm
Longitud de Onda 248,3nm
Rango lineal 10ppm
Patrón de Sensibilidad 5ppm

Potasio



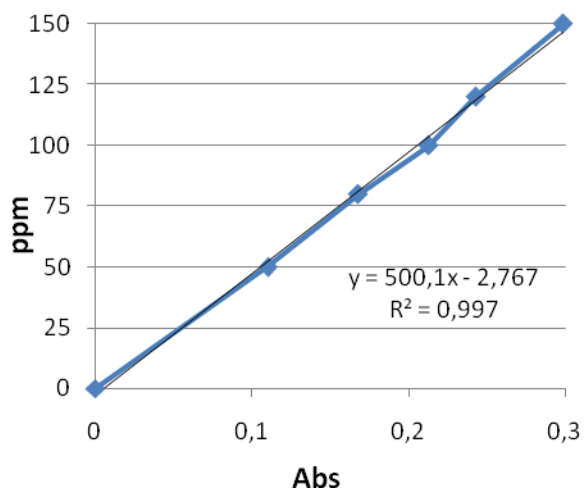
Limite de Detección 0,001ppm
Longitud de Onda 422,7nm
Rango lineal 0 a 5,0ppm
Patrón de Sensibilidad 4,0ppm

Magnesio



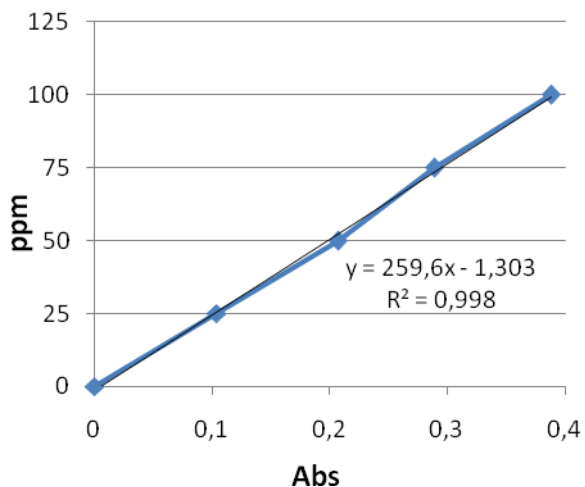
Limite de Detección 0,00001ppm
Longitud de Onda 285,2nm
Rango lineal 0,5ppm
Patrón de Sensibilidad 0,3ppm

Silicio

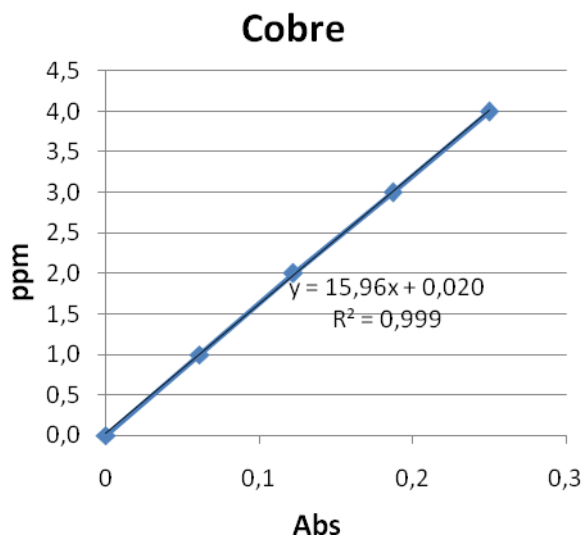


Limite de Detección 0,06ppm
Longitud de Onda 251,6nm
Rango lineal 150ppm
Patrón de Sensibilidad 100ppm
Presión Acetileno 25PSI
Presión Oxido Nitroso 45PSI

Aluminio



Limite de Detección 0,03ppm
Longitud de Onda 309,3nm
Rango lineal 100ppm
Patrón de Sensibilidad 50ppm
Presión Acetileno 25PSI
Presión Oxido Nitroso 45PSI



Limite de Detección 0,001ppm
 Longitud de Onda 324,8nm
 Rango lineal 5,0ppm
 Patrón de Sensibilidad 4,0ppm

Anexo 2. Composición Química Porcentual de los sólidos por A.A.

Composición elemental porcentual de la arcilla de partida y los sólidos modificados para los tres sistemas metálicos. Efecto de la RAN

MUESTRA	COMPOSICIÓN PORCENTUAL						
	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Si
Nativa	11,88	0,30	0,02	4,13	0,41	0,01	27,30
Al/M ⁿ⁺ 0%	14,15	0,28	0,02	4,31	0,52	0,02	26,40
Al/Fe 2%	15,32	0,03	0,07	4,72	0,39	0,02	25,86
Al/Fe 4%	13,60	0,00	0,09	4,99	0,41	0,02	23,33
Al/Fe 6%	15,32	0,00	0,12	5,50	0,39	0,02	24,60
Al/Fe 8%	15,24	0,06	0,14	5,72	0,38	0,05	23,69
Al/Fe 10%	14,93	0,00	0,15	5,90	0,37	0,05	23,69
Al/Cu 2%	15,24	0,03	0,07	4,35	0,38	0,02	24,05
Al/Cu 4%	16,10	0,00	0,09	4,33	0,37	0,02	24,96
Al/Cu 6%	15,86	0,00	0,12	4,35	0,33	0,02	20,27
Al/Cu 8%	17,19	0,06	0,14	4,30	0,42	0,05	25,14
Al/Cu 10%	17,35	0,00	0,15	4,33	0,35	0,05	22,97
Al/Fe-Cu 2%	15,55	0,00	0,08	4,50	0,42	0,01	26,94
Al/Fe-Cu 4%	13,13	0,16	0,02	4,77	0,46	0,01	28,20
Al/Fe-Cu 6%	16,41	0,05	0,07	4,85	0,40	0,01	26,58

Al/Fe-Cu 8%	16,18	0,13	0,12	4,95	0,41	0,02	26,04
Al/Fe-Cu 10%	15,32	0,06	0,02	5,11	0,38	0,02	25,14

Composición Química Elemental de los sólidos Al/Fe-Cu con diferentes proporciones de Fe y Cu

MUESTRA	COMPOSICIÓN PORCENTUAL						
	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Si
Nativa	13,19	0,30	0,02	4,13	0,31	0,01	22,14
Fe-Cu 0	13,19	0,28	0,02	4,31	0,31	0,02	22,14
100Fe/Cu	15,90	0,03	0,07	4,72	0,66	0,02	24,42
80Fe/Cu	15,64	0,00	0,16	4,42	0,67	1,41	23,53
60Fe/Cu	15,90	0,00	0,03	4,40	0,66	1,65	24,42
50Fe/Cu	13,19	0,00	0,73	4,56	0,31	0,39	22,14
40Fe/Cu	15,79	0,00	0,02	4,37	0,64	1,34	25,21
20Fe/Cu	14,18	0,00	0,02	4,34	0,59	1,46	21,54
0Fe/Cu	15,90	0,03	0,07	4,35	0,66	0,02	24,42

Composición elemental de los materiales para los tres sistemas metálicos. Influencia de la RH

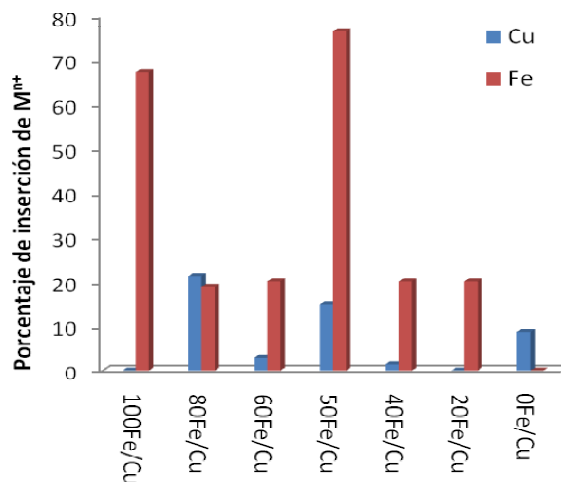
MUESTRA	COMPOSICIÓN PORCENTUAL						
	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Si
Nativa	11,88	0,30	0,02	4,13	0,41	0,01	27,30
Al/M ⁿ⁺ 0%	14,15	0,28	0,02	4,31	0,52	0,02	26,40
Al/Fe 2,5	15,37	0,00	0,06	6,31	0,61	0,03	29,05
Al/Fe 2,3	15,63	0,00	0,06	6,10	0,63	0,03	28,93
Al/Fe 2,0	15,32	0,03	0,07	4,72	0,39	0,03	25,86
Al/Fe 1,9	15,16	0,00	0,07	6,30	0,63	0,03	27,49
Al/Fe 1,7	16,51	0,00	0,05	6,35	0,67	0,03	29,16
Al/Fe 1,5	14,75	0,00	0,05	6,10	0,61	0,09	26,53
Al/Cu 2,5	13,81	0,13	0,11	3,92	0,35	0,10	29,05
Al/Cu 2,3	14,80	0,00	0,14	4,00	0,36	0,10	28,69
Al/Cu 2,0	15,24	0,03	0,07	4,35	0,38	0,10	24,05
Al/Cu 1,9	15,32	0,00	0,15	4,05	0,38	0,19	29,40
Al/Cu 1,7	15,47	0,00	0,02	3,92	0,40	0,19	26,53
Al/Cu 1,5	14,59	0,10	0,04	3,91	0,37	0,19	28,33
Al/Fe-Cu 2,5	16,67	0,00	0,15	4,65	0,32	0,02	26,65
Al/Fe-Cu 2,3	16,10	0,01	0,08	4,58	0,26	0,02	28,81
Al/Fe-Cu 2,0	15,55	0,00	0,08	4,50	0,31	0,01	26,77

Al/Fe-Cu 1,9	16,41	0,04	0,06	4,59	0,14	0,02	26,89
Al/Fe-Cu 1,7	15,89	0,02	0,07	4,56	0,33	0,01	26,53
Al/Fe-Cu 1,5	15,63	0,04	0,06	4,53	0,27	0,01	27,01

Composición Elemental de los materiales de los tres sistemas metálicos. Efecto de T y t.

MUESTRA	COMPOSICIÓN PORCENTUAL ELEMENTAL						
	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Si
Nativa	11,88	0,30	0,02	4,13	0,41	0,03	27,30
Al/M ⁿ⁺ 0%	14,15	0,28	0,02	4,31	0,52	0,04	26,40
Al/Fe 60,1	14,85	0,00	0,06	4,59	0,36	0,04	23,33
Al/Fe 70,1	15,55	0,00	0,06	4,76	0,37	0,00	25,14
Al/Fe 80,1	15,71	0,00	0,06	4,93	0,38	0,01	25,32
Al/Fe 60,2	15,40	0,00	0,07	4,68	0,37	0,02	24,78
Al/Fe 70,2	15,37	0,00	0,02	4,61	0,61	0,06	29,05
Al/Fe 80,2	15,71	0,00	0,06	4,90	0,37	0,03	24,96
Al/Cu 60,1	22,74	0,01	0,12	4,21	0,34	0,02	22,43
Al/Cu 70,1	15,63	0,01	0,09	4,47	0,36	0,02	25,86
Al/Cu 80,1	17,12	0,03	0,11	4,29	0,34	0,06	26,58
Al/Cu 60,2	17,35	0,00	0,31	4,34	0,36	0,06	25,86
Al/Cu 70,2	15,24	0,03	0,07	4,35	0,38	0,02	24,05
Al/Cu 80,2	15,63	0,00	0,14	4,34	0,35	0,05	24,96
Al/Fe-Cu 60,1	15,37	0,00	0,06	4,54	0,25	0,01	27,61
Al/Fe-Cu 70,1	15,16	0,00	0,08	4,53	0,27	0,01	26,65
Al/Fe-Cu 80,1	16,05	0,00	0,06	4,60	0,27	0,01	28,21
Al/Fe-Cu 60,2	16,31	0,00	0,07	4,59	0,25	0,01	26,89
Al/Fe-Cu 70,2	15,55	0,00	0,08	4,50	0,31	0,01	26,77
Al/Fe-Cu 80,2	16,41	0,00	0,08	4,62	0,28	0,00	26,89

Anexo 3. Eficiencia de inserción de los metales de interés en Al/Fe-Cu 2% con diferentes proporciones de los mismos



Anexo 4. Porcentaje de Lixiviación de Fe y Cu en los mejores sólidos de cada sistema a medida que se reutilizan

