

EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE ESPECIES DE Fe Y Ce EN LA SÍNTESIS DE Al-PILCS EN MEDIO CONCENTRADO Y SU EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE NARANJA DE METILO EN MEDIO ACUOSO DILUIDO.

ESTEFANNI CAGUAZANGO MONTENEGRO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
UNIVERSIDAD DE NARIÑO
SAN JUAN DE PASTO
2011

EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE ESPECIES DE Fe Y Ce EN LA SÍNTESIS
DE Al-PILCS EN MEDIO CONCENTRADO Y SU EVALUACIÓN CATALÍTICA EN
LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE NARANJA DE METILO EN MEDIO ACUOSO
DILUIDO .

ESTEFANNI CAGUAZANGO MONTENEGRO

Trabajo de grado presentado como requisito parcial
para optar por el título de Químico

Directora:

XIMENA DELGADO
Magister en Ciencias Químicas

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

2011

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

Artículo 1 del acuerdo No. 324 del 11 de Octubre de 1966 emanado por el Honorable Consejo Directivo de la Universidad de Nariño.

Nota de Aceptación

Director

Jurado

Jurado

San Juan de Pasto, Noviembre de 2011

AGRADECIMIENTOS

Al Grupo de Investigación de Materiales Funcionales y Catálisis de la Universidad de Nariño, especialmente al profesor Alejandro Galeano y a la profesora Ximena Delgado por sus valiosos aportes en el desarrollo del trabajo.

A la M.Sc. Leydi Silva Calpa y al grupo de Materiales de la Universidad Pontificia Católica de Rio de Janeiro, por su colaboración en la realización de los estudios de FRX, BET, MEB y MET.

Al Dr. Alfonso Ramírez de la Universidad del Cauca por su tiempo y colaboración en la evaluación de este trabajo.

Agradecimientos especiales a la Vicerrectoría de Investigaciones y Postgrados de la Universidad de Nariño por el soporte financiero para la divulgación de los productos obtenidos durante esta investigación.

A la Universidad de Nariño, al Departamento de Química y a todas las personas que de una u otra manera contribuyeron en mi formación académica e investigativa.

A mis padres y hermanos por todo su cariño, apoyo y comprensión recibida durante mi carrera

A Sergio, por su amor incondicional, a todos mis amigos....GIMFC, AEQUN; especialmente a Pedro por brindarme su gran amistad y apoyo!!!

TABLA DE CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	
1. OBJETIVOS.....	19
1.1. OBJETIVO GENERAL.....	19
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
2.0 ESTADO DEL ARTE.....	20
2.1. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS MINERALES ARCILLOSOS.....	20
2.2. ARCILLAS PILARIZADAS.....	22
2.3. AGENTES INTERCALANTES.....	24
2.4. ARCILLAS PILARIZADAS CON SISTEMAS MIXTOS.....	26
2.5. ARCILLAS PILARIZADAS A PARTIR DE SUSPENSIONES CONCENTRADAS.....	27
2.6. OXIDACIÓN CATALÍTICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS EN MEDIO ACUOSO DILUIDO.....	29
2.6.1. OXIDACIÓN DE NARANJA DE METILO EN MEDIO ACUOSO DILUIDO..	32
3. SINTESIS DE LAS ARCILLAS PILARIZADAS.....	33
3.1. METODOLOGÍA.....	33
3.1.1. MATERIAL DE PARTIDA.....	33
3.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	33
3.3. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS MATERIALES.....	34
3.3.1. ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX).....	34
3.3.2. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC).....	34
3.3.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN PLACA ORIENTADA (DRX-PO).....	36
3.3.4. ANÁLISIS DE ÁREA SUPERFICIAL (S_{BET}).....	36

3.3.5. ESTUDIO MORFOLÓGICO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET).....	36
3.4. EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS SÓLIDOS.....	37
3.4.1. REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE NARANJA DE METILO EN MEDIO ACUOSO DILUIDO.....	37
3.4.2. ENSAYOS DE ESTABILIDAD CATALÍTICA.....	38
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
4.1. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS MATERIALES.....	39
4.1.1. ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)	39
4.1.2. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIÓNIC (CIC).....	40
4.1.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN PLACA ORIENTADA (DRX-PO).....	41
4.1.4. EFECTO DE LA PROPORCIÓN Fe/Ce SOBRE LA ESTABILIDAD TÉRMICA DE LA ESTRUCTURA DEL ALUMINOSILICATO.....	46
4.1.5. ANÁLISIS DE ÁREA SUPERFICIAL (S_{BET}).....	49
4.1.6. ESTUDIO MORFOLÓGICO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET).....	50
4.2. EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS SÓLIDOS.....	56
4.2.1. REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE NARANJA DE METILO EN MEDIO ACUOSO DILUIDO.....	56
4.2.2. ENSAYOS DE ESTABILIDAD CATALÍTICA.....	58
5. CONCLUSIONES.....	64
6. RECOMENDACIONES.....	65
7. PRODUCTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	66

BIBLIOGRAFIA

LISTA DE ABREVIATURAS

Al-PILCs	Arcillas pilarizadas con Aluminio
BVC	Bentonita del Valle del Cauca
CIC	Capacidad de Intercambio Catiónico
CWPO	Catalytic Wet Peroxide Oxidation
DRX PO	Difracción de Rayos X placa orientada
FRX	Fluorescencia de Rayos X
GIMFC	Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis
MBO	Molécula Biorefractaria Modelo
MEB	Microscopia Electronica de Barrido
MET	Microscopia Electrónica de Transmisión
NM	Naranja de Metilo
PAOs	Procesos Avanzados de Oxidación
PILCs	Arcillas pilarizadas
TAOs	Tecnologías Avanzadas de Oxidación
VOCs	Compuestos orgánicos volátiles

LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla 1. Análisis químico elemental por fluorescencia de rayos X (FRX).....	40
Tabla 2. Espaciados basales (d_{001}) y valores de anchura a altura media (hhpw) de los sólidos de la serie Ac.....	49
Tabla 3. Valores de área superficial BET (S_{BET}) para el material de partida y los sólidos modificados.....	50

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Unidades estructurales de las arcillas.....	20
Figura 2. Unidades estructurales de las arcillas.....	21
Figura 3. Estructura de una arcilla tipo 2:1.....	21
Figura 4. Proceso de pilarización.....	23
Figura 5. Estructura del polihidroxidación Keggin ($[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$).....	25
Figura 6. Estructura del polication mixto de Al-Ce.....	26
Figura 7. Mecanismo del proceso Fenton.....	30
Figura 8. Estructura del naranja de metilo.....	32
Figura 9. Montaje para la determinación de la CIC.....	35
Figura 10. Montaje para el desarrollo del test catalítico.....	37
Figura 11. CIC inicial, residual y porcentaje de carga compensada para los sólidos de las series Ac y A.....	41
Figura 12. Difractogramas de la arcilla natural.....	42
Figura 13. DRX de los sólidos de la serie Ac secados a 60° C.....	43
Figura 14. DRX de los sólidos de la serie Ac calcinados a 400° C.....	44
Figura 15. DRX de los sólidos de la serie A secados a 60° C.....	45
Figura 16. DRX de los sólidos de la serie A calcinados a 400° C.....	46
Figura 17. Efecto de la temperatura en los DRX de los sólidos del sistema bimetalico de la serie Ac.	47
Figura 18. Efecto de la temperatura en los DRX de los sólidos del sistema trimetalico de la serie Ac.....	48
Figura 19. Micrografías MEB del sólido Ac-Al/Fe ₍₁₎	51
Figura 20. Micrografías MEB del sólido Ac-Al/Fe _(0,7) Ce _(0,3)	52
Figura 21. Micrografías MEB del sólido Ac-Al/Fe _(0,5) Ce _(0,5)	53
Figura 22. Micrografías MEB del sólido Ac-Al/Fe _(0,3) Ce _(0,7)	54
Figura 23. Micrografías MEB del sólido Ac-Al/Ce ₍₁₎	55
Figura 24. Micrografías MET del solido Ac-Al/Fe ₍₁₎	56

Figura 25. Micrografías MET del sólido Ac-Al/Fe _(0,5) Ce _(0,5)	56
Figura 26. Actividad catalítica de los sólidos de la serie Ac en la eliminación de NM	57
Figura 27. Actividad catalítica de los sólidos de la serie A en la eliminación de NM..	58
Figura 28. Ciclos catalíticos del sólido Ac-Al/Fe ₍₁₎	59
Figura 29. Ciclos catalíticos del sólido Ac-Al/Fe _(0,7) Ce _(0,3)	59
Figura 30. Ciclos catalíticos del sólido Ac-Al/Fe _(0,5) Ce _(0,5)	60
Figura 31. Ciclos catalíticos del sólido Ac-Al/Fe _(0,3) Ce _(0,7)	60
Figura 32. Ciclos catalíticos del sólido Ac-Al/Ce ₍₁₎	61
Figura 33. Ciclos catalíticos del sólido A-Al/Fe ₍₁₎	61
Figura 34. Ciclos catalíticos del sólido A-Al/Fe _(0,7) Ce _(0,3)	62
Figura 35. Ciclos catalíticos del sólido A-Al/Fe _(0,5) Ce _(0,5)	62
Figura 36. Ciclos catalíticos del sólido A-Al/Fe _(0,3) Ce _(0,7)	63
Figura 37. Ciclos catalíticos del sólido A-Al/Ce ₍₁₎	63

GLOSARIO

ACUOSO: Sustancia que se encuentra altamente hidratada.

ARCILLAS: Constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos que poseen un tamaño de partícula inferior a 2 μm .

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

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

CATALISIS HETEROGÉNEA. La catálisis heterogénea tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en dos fases diferentes.

CATALISIS HOMOGÉNEA. La catálisis homogénea tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase.

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

FILOSILICATOS. Productos finales de la meteorización de silicatos.

HOMOIONIZACIÓN SÓDICA. Proceso por el cual se permite asegurar que los cationes de intercambio sean en su mayoría Na^+ .

INTERCALACIÓN/PILARIZACIÓN. Proceso de intercambio de los cationes interlaminares de compensación por polihidroxidaciones inorgánicas de mayor tamaño.

POLIHIDROXOCACIÓN: Especie pilarizante de oxihidróxidos metálicos de gran tamaño, que produce amplias distancias interlaminares cuando se intercala en un aluminosilicato de estructura apropiada.

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

SUSTITUCIÓN ISOMÓRFICA: Se presenta cuando se intercambian cationes presentes en las láminas de la arcilla por otros de similar tamaño y diferente carga; dicha sustitución puede ocurrir en las láminas tetraédricas y/u octaédricas, generando cargas parciales negativas en la superficie, que logran ser balanceadas mediante el ingreso en el espaciado interlaminar, de cationes con diferente grado de hidratación como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , y Mg^{2+} .

RESUMEN

Se sintetizaron y caracterizaron arcillas pilarizadas con Al a partir de una bentonita, en presencia de cantidades variables de Fe y Ce. Se estudió el efecto del solvente en la modificación del aluminosilicato en suspensión concentrada al 25% p/v (acetona y agua), y su incidencia sobre las propiedades fisicoquímicas y actividad catalítica de los sólidos resultantes. Para establecer el efecto de la relación Fe/Ce se mantuvo constante la relación atómica nominal porcentual de estos respecto al Al ($\frac{Fe+Ce}{Fe+Ce+Al} \cdot 100 = 1,0$). Los sólidos resultantes se caracterizaron mediante análisis químico elemental por fluorescencia de rayos X (FRX), capacidad de intercambio catiónico (CIC), difracción de rayos X placa orientada (DRX-PO), análisis textural, microscopia electrónica de barrido (MEB) y transmisión (TEM). Se evaluó la actividad catalítica de los materiales obtenidos en la oxidación catalítica en fase húmeda de soluciones de naranja de metilo a temperatura ambiente. Los materiales obtenidos en suspensión concentrada en acetona presentan una actividad catalítica superior a la de la serie de materiales obtenidos en suspensión acuosa. La presencia de fracciones bajas de Ce sustituyendo al Fe favorece la estabilidad térmica de los materiales, independientemente de la naturaleza del medio de suspensión; no obstante, la presencia simultánea de Fe y Ce en los materiales no incrementa su eficiencia catalítica en la reacción de interés.

ABSTRACT

Al-PILCs were prepared and characterized starting from a bentonite, in the presence of variable amounts of Fe and Ce. It was studied the effect to modify the clay in concentrated 25% (w/v) suspensions in water or acetone on physicochemical and catalytic properties of the resulting materials. In order to evaluate the effect of the ratio Fe/Ce, the nominal atomic ratio of (Fe+Ce) against the Al atoms content was kept constant in $\left(\frac{Fe+Ce}{Fe+Al+Ce}\right) \times 100 = 1.0\%$. The solids obtained were characterized by X-Ray fluorescence (XRF), cation-exchange capacity (CEC), X-ray diffraction (XRD), textural analysis, Scanning (SEM) and Transmission (TEM) Electron Microscope. The resulting pillared solids were used in the catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of methyl orange in aqueous solutions at room temperature. The materials obtained in suspension of acetone showed excellent catalytic activity, fairly higher than it was observed for the materials obtained in aqueous suspensions. Low fractions of Ce substituting Fe in the pillaring solutions promote enhanced thermal stability of the final solids; however, the simultaneous presence of Fe and Ce in the materials does not lead to increase their catalytic performance in the interest reaction.

INTRODUCCIÓN

La industria de textiles es una de las más importantes en el mundo, consume cantidades significativas de agua y emplea gran variedad de productos químicos; entre estos, distintos tipos de colorantes azoicos como el naranja de metilo. El naranja de metilo es un colorante irritante, tóxico y mutagénico, lo cual puede provocar grandes riesgos para la salud en contacto con agua de consumo. La remoción de colorantes de aguas residuales es un reto para las industrias ya que los colorantes sintéticos son compuestos estables, difíciles de degradar por métodos convencionales. Es por esto que se hace necesario obtener un catalizador sólido capaz de acelerar la reacción de degradación de este tipo de contaminantes, transformándolos en formas químicas menos nocivas o cuya degradación resulte más factible a condiciones normales de presión y temperatura.

Es muy importante el estudio de rutas de síntesis económicas, rápidas y energéticamente eficientes que permitan obtener dichos catalizadores o mejorar los ya existentes. Los minerales arcillosos son considerados materiales muy versátiles para ser utilizados en estas rutas, gracias a sus propiedades estructurales, cristalinas y acidez que permiten que sean empleados no sólo en la industria farmacéutica, cerámica, entre otras, sino también como adsorbentes y soportes catalíticos¹⁻³

La modificación de minerales arcillosos vía intercalación pilarización ha sido muy estudiada en los últimos años, ya que ofrece valiosas alternativas para potenciar y aprovechar las propiedades de estos materiales en procesos de catálisis heterogénea como reacciones de oxidación⁴⁻⁶, catálisis ácida^{7,8} y en particular reacciones de interés ambiental. Metales como Fe, Ce, Cr, Zr y Ti se han soportado en este tipo de matrices y se evaluado su actividad catalítica en

¹ Grim R.E. Clay Mineralogy. McGraw-Hill, 1968 pag 43

²Rosenfeldt Erik J., Linden Karl G., Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂ *Water Research*, 40: 3695, 2006.

³Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Mater. Res. Bull.*, 23:1711–1718, 1988

⁴ Carriazo J.G., Guelou E., Barrault J., Tatibouet J.M., Moreno S., Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays. *Appl. Clay Sci.*,22:303–308, 2003.

⁵Carriazo J., Guelou E., Barrault J., Tatibouet J.M., Molina R., Moreno S. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. *Water Res.*, 39:3891–3899, 2005.

⁶ Carriazo J.G., Molina R., Moreno S. A study on Al and Al-Ce-Fe pillaring species and their catalytic potential as they are supported on a bentonite. *Appl. Catal. A: Gen.*, 334:168–172, 2008

⁷Campos A., Gagea B.C., Moreno S., Jacobs P., Molina R. Hydroisomerization of decane on Pt/Al, Ce-pillared vermiculites. *Stud. Surf. Sci. Catal.* Elsevier, 170:1405–1410, 2007.

⁸Cristiano D.V., Campos A.M., Molina R., Charge reduction in a vermiculite by acid and hydrothermal methods: A comparative study. *J. Phys. Chem B*,109: 19026–19033, 2005.

reacciones de oxidación de VOCs y en procesos basados en el mecanismo Fenton⁹ como los PAOs. Los PAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes mediante las rupturas de enlaces causadas por el uso de especies con elevado poder oxidante como el radical hidroxilo. El uso de catalizadores preparados a partir de minerales arcillosos y el empleo de agentes oxidantes para el desarrollo de este tipo de procesos se han convertido en una buena alternativa para la purificación de aguas residuales.

El método convencional de síntesis de arcillas pilarizadas se basa en la mezcla de una solución intercalante con una suspensión diluida de arcilla (2% p/v), proceso que involucra prolongados tiempos de síntesis y cantidades considerables de agua, lo cual es un gran inconveniente si se quiere llevar el proceso a escala industrial. Con el fin de minimizar los volúmenes de agua, la tendencia actual en el proceso de pilarización de arcillas está orientada al empleo de suspensiones concentradas¹⁰⁻¹⁴

Lo anterior ha permitido la obtención de sólidos con características comparables a los sintetizados por métodos convencionales, pero empleando tiempos y volúmenes de agua considerablemente menores.

Utilizando este método, se han empleado soluciones policatiónicas mixtas de Al/Fe¹⁵, mostrando una buena eficiencia como sólidos activos en la remoción catalítica de materia orgánica en medio acuoso, principalmente en la eliminación de fenoles. Dicha eficiencia se ve favorecida por la inserción de especies de cerio en la matriz sólida, evidenciada en el aumento de la actividad catalítica en dicha

⁹Jianxin Chen, Lizhong Zhu. Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite. *Catalysis Today* 126:463, 2007.

¹⁰Guelou E., Barrault J., Fournier J., Tatibouet J.M., Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron. *Appl. Catal. B: Environ.* 44:1, 2003.

¹¹Moreno S., Gutierrez E., Alvarez A., Papayannakos N.G., Poncelet G. Al-pillared clays: from lab syntheses to pilot scale production characterisation and catalytic properties. *Appl. Catal. A: Gen.*, 165:103–114, 1997

¹²Molina R., Moreno S., Poncelet G. Al-pillared hectorite and montmorillonite prepared from concentrated clay suspensions: structural, textural and catalytic properties. *Stud. Surf. Sci. Catal.* Elsevier, 130 part 2:983–988, 2000.

¹³Schoonheydt R. Leeman H. Pillaring of saponite in concentrated medium. *Clay Minerals*, 27:249–252, 1992.

¹⁴Olaya A., Moreno S., Molina R. Synthesis of pillared clays with aluminum by means of concentrated suspensions and microwave radiation. *Catal. Commun.*,10:697–701, 2009

¹⁵Fetter G., Heredia G., Velazquez L. A., Maubert A. M., Bosch P. Synthesis of aluminum-pillared montmorillonites using highly concentrated clay suspensions. *Appl. Catal. A: Gen.*, 162:41–45, 1997.

reacción, obteniendo porcentajes de conversión altos en tiempos cortos de reacción¹⁶

El *Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis* (GIMFC) de la Universidad de Nariño tiene una trayectoria importante en la obtención de este tipo de catalizadores. Se han desarrollado estudios sobre:

- La influencia de la carga interlamilar de esmectitas sobre las propiedades fisicoquímicas de arcillas pilarizadas con el sistema Al/Fe; estableciendo que: la presencia de hierro mejora para todos los materiales el grado de sustitución de los cationes intercambiables por especies policationicas mixtas respecto al sistema con solo aluminio¹⁷
- Las propiedades fisicoquímicas y el desempeño de sólidos modificados con sistemas Al/Fe, Al/Cu, Al/Fe-Cu en la oxidación catalítica de naranja de metilo; encontrando que 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%¹⁸

En este trabajo se determinó el efecto del solvente, la concentración del medio y de la incorporación de especies de hierro y cerio en diferentes porcentajes molares sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los sólidos obtenidos; manteniendo constante la relación atómica nominal y tomando como material de partida una arcilla tipo bentonita proveniente del Valle del Cauca en su forma cálcica sin refinación previa.

¹⁶Carriazo J.G., Centeno M.A., Odriozola J.A., Moreno S., Molina R. Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions. *Appl. Catal. A: Gen.*, 317:120–128, 2007.

¹⁷Gomez S., “Estudio de la influencia de la carga interlamilar de esmectitas sobre las propiedades fisicoquímicas de arcillas pilarizadas con el sistema Al/Fe” Trabajo de grado. Departamento de Química – Universidad de Nariño 2007.

¹⁸Enriquez J., Silva L., “Modificación y caracterización de arcillas colombianas con los sistemas Al/Fe, Al/Cu, Al/Fe-Cu como sólidos activos en la oxidación catalítica húmeda de material orgánico biorefractario en medio acuoso diluido” Trabajo de grado. Departamento de Química – Universidad de Nariño 2008

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Establecer el efecto de la inserción de especies mixtas de Al/Fe, Al/Ce, Al/Fe-Ce en una bentonita colombiana vía intercalación/pilarización en medio concentrado y evaluar su actividad catalítica en la reacción de oxidación de naranja de metilo en medio acuoso diluido.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer el efecto de la incorporación de Fe y Ce sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los sólidos modificados con porcentajes molares de Al/Fe_{1-x}Ce_x, manteniendo constante la relación atómica nominal de estos respecto al Al ($((\text{Fe}+\text{Ce})/(\text{Fe}+\text{Ce}+\text{Al}))\cdot 100=1,0\%$)
- Establecer el efecto de la naturaleza del disolvente sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los materiales obtenidos, en suspensiones de 25% p/v de acetona y agua empleando una arcilla cálcica.
- Caracterizar fisicoquímicamente los sólidos obtenidos mediante: FRX, CIC, DRX PO, BET, MEB y MET.
- Evaluar la actividad catalítica de los materiales obtenidos en la reacción CWPO de eliminación de NM como molécula orgánica modelo en medio acuoso diluido.

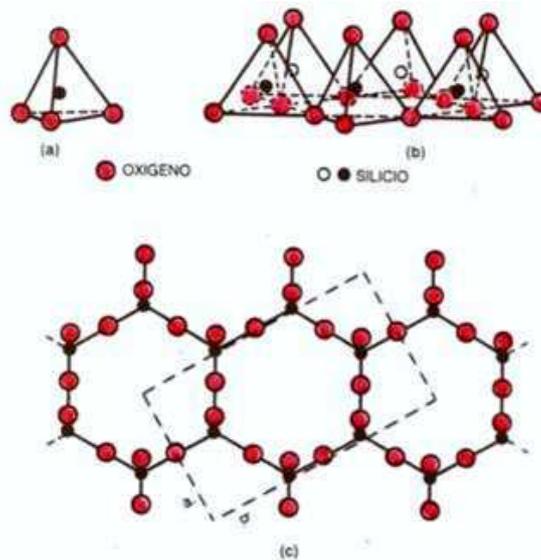
2. ESTADO DEL ARTE

2.1. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS MINERALES ARCILLOSOS

Los minerales arcillosos, cuyas partículas son generalmente de tamaño inferior a dos micras comprenden alrededor del 40% de los minerales que constituyen las rocas sedimentarias, las cuales a su vez conforman la mayor parte de la corteza terrestre. La mitad de estos minerales corresponden a illitas, seguidos en orden de abundancia relativa por montmorillonita y minerales de capas mixtas de illita-montmorillonita, clorita y minerales de capas mixtas de clorita-montmorillonita, caolinita y septecloritas¹⁹

Las arcillas son esencialmente aluminosilicatos hidratados cristalinos, caracterizados por presentar una estructura conformada por laminas de tetraedros (T) de sílice SiO_4^{-4} (figura 1) y de octaedros (O) de alúmina Al_2O_3 (figura 2). El silicio tetraédrico puede estar sustituido parcialmente por Al^{3+} o Fe^{3+} , las láminas tetraédricas se unen a las láminas octaédricas mediante los oxígenos apicales (oxígenos sin compartir) y los grupos OH^- de los octaedros¹⁹

Figura 1.

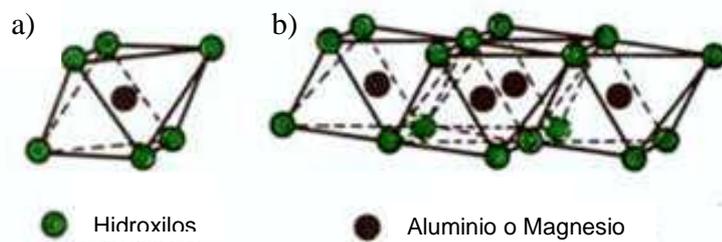


Fuente: Unidades estructurales de las arcillas¹⁹

- a) Tetraedro de silicio
- b) láminas de tetraedros de silicio
- c) láminas vista desde arriba

¹⁹F. Bergaya, B.K.G. Theng., G. Lagaly., Pillared Clays and Clay Minerals; *Handbook of Clay Science* - Chapter 7.5., 2006

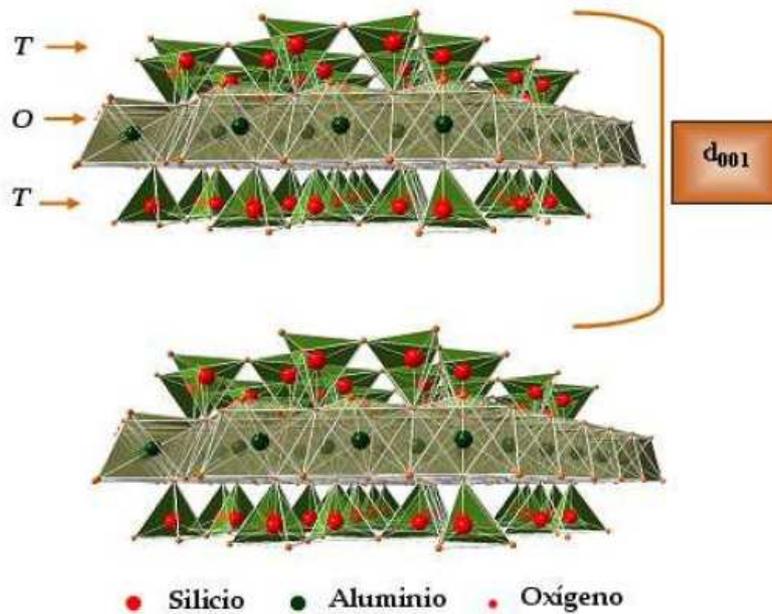
Figura 2.



Fuente: Unidades estructurales de las arcillas²⁰
a) Octaedro de aluminio b) Lámina de octaedros

Algunos cationes como el Al^{3+} que constituyen las láminas octaédricas, pueden ser sustituidos por Li^+ , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} o Zn^{2+} ^{20, 21}. Así, los minerales arcillosos pueden ser bilaminares o 1:1 formados por dos láminas (T:O) o bien pueden ser trilaminares o 2:1 formados por tres láminas T:O:T (figura 3). Algunos filosilicatos como las esmectitas son minerales expansibles tipo 2:1.

Figura 3.



Fuente: Estructura de una arcilla tipo 2:1 ²⁰

²⁰Grim R.E. Op. Cit., p. 16

²¹Rosenfeldt E. Op. Cit., p. 16

La admisión de moléculas polares entre las láminas de la arcilla, determina una expansión en el eje c, que a su vez es función del tamaño de la molécula introducida. Las sustituciones isomórficas que ocurren en las láminas de las esmectitas, ocasionan un déficit de carga que es la razón de la elevada capacidad de intercambio catiónico de este tipo de minerales, que fluctúa entre 80-150 meq/100 g en la montmorillonita y entre 120-220 meq/100g en la vermiculita. El balance de carga se mantiene por presencia de cationes hidratados. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos (Na^+ y K^+) o alcalinotérreos (Mg^{2+} y Ca^{2+}). La unidad formada por una lámina y la interlámina se denomina unidad estructural ²².

Las arcillas presentan una gran variedad de usos en la industria química gracias a sus propiedades estructurales, cristalinas y texturales. Dichas propiedades se deben principalmente a: el pequeño tamaño de partícula, morfología laminar y a las sustituciones isomórficas que se presentan en el espaciado interlaminar.

Como consecuencia, las arcillas presentan un valor elevado de área superficial y, una superficie activa con enlaces no saturados, por lo cual estos materiales pueden interaccionar con diversas sustancias, en especial compuestos polares. Es por esto que tienen un comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y son capaces de hinchar en suspensiones acuosas.

2.2. ARCILLAS PILARIZADAS

La síntesis de arcillas pilarizadas con especies metálicas se reportó por primera vez en la década de los años setenta, como un nuevo grupo de materiales microporosos con tamaño de poro mayor, pero con estabilidad hidrotérmica menor que la de las zeolitas.

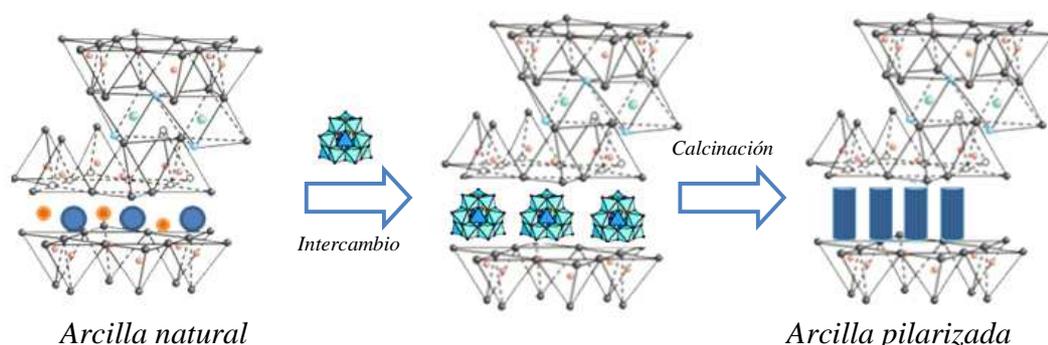
Algunos minerales de arcilla pueden ser modificados mediante intercalación de polihidroxocaciones metálicas o sales orgánicas complejas que luego de ser sometidas a un proceso de calcinación conllevan a la obtención de sólidos microporosos, térmicamente estables y con un mayor espaciado basal ^{23,24}. Durante la calcinación, el polication metálico genera un óxido que se fija fuertemente a la estructura del aluminosilicato, a dicho óxido se le llama "pilar" y al material resultante, arcilla pilarizada (Figura 4).

²² F. Bergaya, B.K.G. Op. Cit., p. 20

²³ Ding Z., Klopogge J. T., Frost R., Lu G., Zhu H. Porous Clays and Pillared Clays-Based Catalyst. Part 2: A Review of the Catalytic and Molecular Sieve Applications. *Journal of Porous Materials*, 8:273-293, 2001

²⁴ Thomas J. M., Thomas W. J. Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis. VCH Verlag, Weinheim. 1997

Figura 4.



Fuente: Proceso de pilarización de esta investigación

La formación de pilares, además de aumentar la resistencia de estos materiales, proporciona mayor estabilidad térmica y mecánica, porosidad, aumento en el área superficial, mayor acceso a los sitios activos y la posibilidad de generar especies potencialmente activas para reacciones específicas^{25,26} conservándose en el proceso, la estructura del mineral arcilloso^{27,28}

En literatura especializada se encuentran reportes de arcilla pilarizadas con compuestos inorgánicos y organometálicos de una gran variedad de especies químicas tales como, Al^{29,30,31}, Fe^{32,33}, Ti^{34,35} y Zr^{36,37} entre otros.

²⁵Jones W. The structure and properties of pillared clays. *Catal. Today*, 2: 357–367, 1988

²⁶Chae Ho J., Nam In-Sik, Ham S.W., Hong S. B. Physicochemical characteristics of pillared interlayered clays. *Catal. Today*, 68:31–40, 2001.

²⁷Vaughan D. E. W. Pillared clays - a historical perspective. *Catal. Today*, 2: 187–198, 1988.

²⁸Schoonheydt R., Leeman A., Scorpion A., Lennotte I., Grobet P. The Al pillaring of clays Part II. pillaring with $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. *Clay. Clay Miner.*,42:518–525, 1994.

²⁹Campos A., Op cit., p. 16

³⁰Molina R., Op cit., p.17

³¹Olaya A., Op cit., p.17

³²Yamanaka S. Hattori M. Iron oxide pillared clay. *Catal. Today*, 2:261–270, 1988.

³³Lakshmi K. M., Lakshmi S. P., Ram P. K. V., Figueras F. Iron pillared clay – an efficient catalyst for ring opening of oxiranes. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 156:289–292, 2000.

³⁴Gil A., Massinon A., Grange P. Analysis and comparison of the microporosity in Al-, Zr- and Ti-pillared clays. *Microporous Mater.*, 4:369–378, 1995.

³⁵Sychev M., Shubina T., Rozwadowski M., Sommen A. P. B., De Beer V. H. J., van Santen R. A. Characterization of the microporosity of chromia- and titaniapillared montmorillonites differing in pillar density.: I. adsorption of nitrogen. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 37:187–200, 2000.

³⁶Bartley G. J. J. Zirconium pillared clays. *Catal. Today*, 2:233–241, 1988

³⁷Burch R. Warburton C. I. Zr-containing pillared interlayer clays: I. Preparation and structural characterisation. *J. Catal.*, 97:503–510, 1986.

Las variables más importantes a considerar para llevar a cabo el proceso de pilarización son: la naturaleza de la arcilla, composición y carga, la composición de la solución polimérica, el proceso de intercambio o intercalación del sólido y los tratamientos de lavado, secado y calcinación.

2.3. AGENTES INTERCALANTES

La hidroxilación de los iones metálicos en solución acuosa constituye la etapa inicial (Ecuación 1), y las especies hidroxiladas del catión, los precursores iniciales de la formación de polihidroxidaciones por condensación de dichas especies en solución³⁸



Ecuación 1. Reacción de hidroxilación de iones metálicos.

La hidroxilación de los complejos acuo puede considerarse como una reacción de sustitución de ligantes (Ecuación 2), en donde el tamaño de la especie resultante es dependiente del pH de la solución:



Ecuación 2. Reacción de hidroxilación de complejos acuo.

En la síntesis de arcillas pilarizadas los parámetros relacionados con la preparación de la solución intercalante y por tanto, con la síntesis del polihidroxidación del metal correspondiente, son determinantes en la obtención del sólido final^{39, 40, 41}. Entre los factores más importantes están:

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

³⁸ Jolivet J. P. *De la solution à l'oxyde*. Inter Éditions – CNRS Éditions, Paris. 1994.

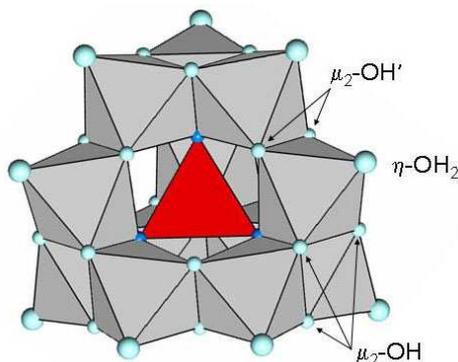
³⁹ Vaughan D. E. Op. cit., p 23

⁴⁰ Burch R. Warburton C. Op. cit., p 23

⁴¹ Suzuki K., Horio M., Mori T. Preparation of alumina-pillared montmorillonite with desired pillar population. *Mater. Res. Bull.*, 23:1711–1718, 1988.

Como precursores de síntesis se han utilizado soluciones intercalantes a base de aluminio, preparadas a partir de AlCl_3 /base en relaciones molares OH/Al^{3+} entre 1.0 y 2.5⁴². Bajo estas condiciones de preparación la especie existente en mayor proporción es el ión Keggin^{42,43}. El polihidroxicación de Al (ión keggin) posee una estructura simétrica, constituido por un átomo de Al central en coordinación tetraédrica, rodeado de 12 átomos de Al en coordinación octaédrica^{44,45} (Figura 5)

Figura 5.



Fuente: Estructura del polihidroxicación Keggin ($[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$)⁴⁴

El polihidroxicación de Al-Ce presenta particular interés en la síntesis de pilares con tamaño y estabilidad térmica favorables. Investigaciones relativamente recientes indican que el polihidroxicación de Al-Ce, formado por la adición de pequeñas cantidades de Ce^{3+} a una solución de Al^{3+} , probablemente está constituido por cuatro unidades del polímero Al_{13}^{7+} unidas mediante un átomo de Ce tetraédricamente coordinado^{46,47} (Figura 6)

⁴²Pinnavaia T. J., Tzou M., Landau S. D., Raythatha R. H. On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxo cations of aluminum. *J. Mol. Catal.*, 27:195–212, 1984

⁴³Allouche L., Huguenard C., Taulelle F., 3QMAS of three aluminum polycations: space group consistency between NMR and XRD. *J. Phys. Chem. Solids.*, 62: 1525–1531, 2001.

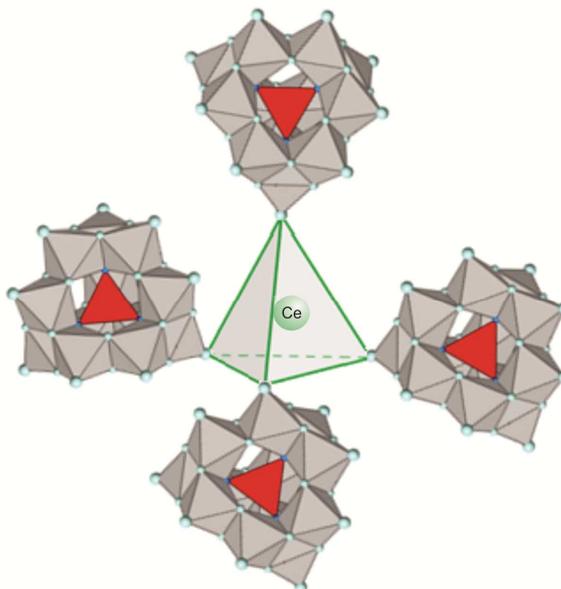
⁴⁴Sterte J. Hidrotermal treatment of hydroxylation precursor solutions. *Catalysis Today*, 2: 219-231, 1998.

⁴⁵Plee D., Borg F., Gatineau L., Fripiat J. J. High-resolution solid-state ²⁷Al and ²⁹Si nuclear magnetic resonance study of pillared clays. *Journal of American Chemical Society*, 107: 2362-2369, 1985.

⁴⁶Gil A., Gandía L., Vicente M. Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 42:145-212, 2000.

⁴⁷Booij E., Kloprogge J. T., Van Veen J. A. R. Large pore REE/Al pillared bentonites: Preparation, structural aspects and catalytic properties. *Applied Clay Science*, 11:155-162, 1996.

Figura 6.



Fuente: Estructura del policatión mixto de Al-Ce ⁴⁶

2.4. ARCILLAS PILARIZADAS CON SISTEMAS MIXTOS

La pilarización de arcillas con sistemas mixtos de cationes metálicos (soluciones acuosas) constituye una vía bastante útil para obtener sólidos con mayores aplicaciones. Usualmente el aluminio es empleado como catión principal ya que polimeriza fácilmente, y mediante la adición de pequeñas fracciones molares de un segundo catión, se pueden mejorar las propiedades térmicas, catalíticas o de adsorción del sólido resultante. En tal sentido se han reportado, entre otros, mezclas de Al-Ga, Al-La, Al-Fe, Al-Zr, Al-Mn, Si-Fe, Al-Cu ⁴⁸ y sistemas que incluyen cationes de tierras raras como el Ce ⁴⁹

En la síntesis de pilares mediante la modificación con sistemas mixtos, una de las vías ampliamente evaluadas ha sido la adición de cationes lantánidos a soluciones pilarizantes de aluminio. Particularmente, la adición de cerio a soluciones polihidroxicatiónicas de Al, y bajo ciertas condiciones de síntesis, permite obtener esmectitas pilarizadas con espaciados basales mayores a 20 Å ⁵⁰.

⁴⁸ Galeano L.A., Gil A., Vicente M.A., Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe-Cu)-intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange., *Applied Catalysis B: Environmental*, 100:271-281, 2010

⁴⁹ Carriazo J. Op. Cit., p 17

⁵⁰ Hernando M. J., Pesquera C., Blanco C., Benito I., Gonzalez F. Effect of Ce on catalytic properties of pillared montmorillonite with Al- and Ga Al-polyoxocations. *Appl. Catal. A: Gen.*, 141:175-183, 1996

Las arcillas modificadas con sistemas mixtos Al-Fe y Al-Fe-Ce, constituyen catalizadores promisorios para la oxidación catalítica de materia orgánica, debido a que las especies Fe y Ce cambian fácilmente de estado de oxidación y por lo tanto son capaces de acelerar la velocidad de descomposición del agente oxidante. Adicionalmente el Ce, presenta propiedades favorables en la síntesis de PILC's como son, acumulación y liberación de oxígeno en la superficie, aumento en la estabilidad de los soportes, y aumento en la dispersión de otras fases metálicas^{51,52}

2.5. ARCILLAS PILARIZADAS A PARTIR DE SUSPENSIONES CONCENTRADAS

El método convencional de síntesis de PILC's, a nivel de laboratorio, consta de dos etapas fundamentales. La primera etapa corresponde a la síntesis de las especies pilarizantes en solución por hidrólisis básica de la sal precursora correspondiente y un envejecimiento de la solución resultante durante 2 horas a 60°C y 12h a temperatura ambiente. La segunda etapa corresponde a la mezcla por adición gota a gota de la solución pilarizante con una suspensión de arcilla al 2% p/v y un posterior proceso de intercalación durante 12 horas a temperatura ambiente. Es claro que el método convencional de síntesis de PILC's involucra prolongados tiempos y grandes volúmenes de agua, lo cual es inconveniente si se quiere llevar la síntesis de estos materiales a nivel industrial^{53,54}. En tal sentido y con el fin de minimizar los volúmenes de agua, la tendencia actual en el proceso de pilarización de arcillas está centrada en el empleo de suspensiones concentradas.

*Schoonheydt et al.*⁵⁵ sintetizan saponita pilarizada con Al por adición de arcilla en polvo sobre la solución pilarizante de aluminio. *Storaro et al.*⁵⁶ emplean un agente pilarizante comercial de aluminio, chlorhydrol al 50% p/p y pilarizan suspensiones de arcilla al 50% p/p. *Frini et al.*⁵⁷ sintetizan bentonita con sistema mixto Al-Cu empleando la arcilla en polvo en una membrana de diálisis y el agente pilarizante concentrado.

⁵¹ Hernando M. J., Op. cit., p. 26

⁵² Centeno M. A., Paulis M., Montes M., Odriozola J. A. Catalytic combustion of volatile organic compounds on Au/CeO₂/Al₂O₃ and Au/Al₂O₃ catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.*, 234:65–78, 2002

⁵³ Molina R., Op cit., p17

⁵⁴ Fetter G., Op cit., p17

⁵⁵ Schoonheydt R., Leeman H., Pillaring of saponite in concentrated medium. *Clay Minerals* 27:249–252, 1992

⁵⁶ Storaro L., Lenarda M., Gazerla R., Rinaldi A. Preparation of hydroxy Al and Al/Fe pillared bentonites from concentrated clay suspensions. *Microporous Mater.*, 6:55–63, 1996

⁵⁷ Frini N., Crespini M., Trabelsi M., Messad D., Van Damme H., Bergaya F. Preliminary results on the properties of pillared clays by mixed Al–Cu solutions. *Appl. Clay Sci.*, 12:281–292, 1997

Moreno S. *et al*⁵⁸ adicionan la arcilla en polvo sobre la solución pilarizante diluida (chlorhydrol), filtrando y lavando la suspensión en un filtro prensa. Storaro *et al*⁵⁹ utilizan el agente pilarizante sólido (chlorhydrol sólido) y diferentes suspensiones de arcilla en acetona. Vicente y Lambert⁶⁰ describen una nueva ruta sintética de pilarización, empleando arcilla en polvo contenida en una membrana de diálisis, y pequeños volúmenes de solución pilarizante. Aouad *et al.*⁶¹ desarrollan un procedimiento para la pilarización de arcillas con aluminio, en el cual emplean la arcilla natural sin purificación y nitrato de Al_{13}^{7+} sólido, ambos contenidos en una membrana de diálisis, minimizando de tal manera tanto los volúmenes de agua como el tiempo del proceso y obteniendo un sólido con características comparables a las del sólido sintetizado por el método convencional.

Según Vaughan *et al*⁶² para preparar catalizadores basados en PILCs a nivel industrial, se debe tener en cuenta 3 parámetros:

- El uso de arcillas naturales crudas.
- La ausencia de preintercambio con soluciones de sodio.
- La pilarización en suspensiones concentradas de arcilla.

Estos parámetros ponen de manifiesto que el uso de grandes volúmenes de solvente en el método convencional de preparación de estos sólidos, en etapas como la purificación y preintercambio, las cuales se considerarían económicamente inviables para la producción a escala industrial de PILCs. Pese a la importancia de dicho aspecto, los estudios disponibles en la literatura acerca de la pilarización en suspensiones concentradas de arcilla, son limitados.

En la mayoría de los trabajos se ha empleado agua como medio de suspensión en alta dilución, pero se han mostrado resultados promisorios en medio concentrado hasta con el 50% de sólidos en suspensión⁶¹. Otro medio que ha mostrado buenos resultados es la acetona⁵⁹, en la que se facilita la suspensión de arcillas crudas, gracias a que se disminuye considerablemente el fenómeno de la gelificación del sistema, mientras se mantiene un aceptable grado de hinchamiento respecto al método convencional.

⁵⁸ Moreno S., Op cit., p17

⁵⁹ Storaro L., Lenarda M., Perissinotto M., Lucchini V., Ganzeria R. Hydroxy-Alpillaring of concentrated suspensions of smectite clays. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 20:317–331, 1998.

⁶⁰ Vicente M. A. and Lambert J. F. Al-pillaring of saponite with the polycation $[Al_{13}OH_{24}(H_2O)_{24}]^{15+}$ using a new synthetic route. *Clay Miner.*, 51:168–171, 2003.

⁶¹ Aouad A., Mandalia T., Bergaya F. A novel method of Al-pillared montmorillonite preparation for potential industrial up-scaling. *Appl. Clay Sci.*, 28:175–182, 2005.

⁶² Vaughan D., Op. Cit., p. 23

El problema de la gelificación de la arcilla en suspensiones concentradas, se puede resolver usando arcillas cálcicas, debido a que la mínima concentración de montmorillonita cálcica necesaria para formar un gel es tres a cuatro veces menor que para la montmorillonita sódica⁶³. Se han referenciado bajos grados de gelificación para el sistema acetona – arcilla cálcica en medio concentrado⁶⁴

2.6. OXIDACIÓN CATALÍTICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS EN MEDIO ACUOSO DILUIDO

Dentro de las alternativas viables para la degradación de contaminantes orgánicos tales como el fenol y sus derivados, se encuentran la oxidación húmeda (WO) y la oxidación catalítica en fase húmeda con peróxido de hidrógeno (CWPO), la cual se encuentra enmarcada dentro de los procesos avanzados de oxidación, que aprovechan la capacidad oxidativa, escasa selectividad y capacidad de reaccionar del radical $\bullet\text{OH}$ con la mayoría de las moléculas orgánicas, ocasionando su oxidación en principio hasta CO_2 y H_2O ^{65,66} con constantes de velocidad elevadas, usualmente entre 10^6 y $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^{67,68}

En los procesos de oxidación catalítica frecuentemente se emplean metales de transición como Fe, Ce, Cu, Ni y Co^{69,70}. Los metales de transición son activos en la oxidación catalítica de materia orgánica, debido a que sus electrones *d* se encuentran localizados en una banda cercana al nivel de Fermi, lo cual les permite interactuar fácilmente con la especie adsorbida, adicionalmente su capacidad de cambiar de estado de oxidación les permite establecer un ciclo repetitivo de oxidación - reducción, que cataliza la acción oxidante de agentes como O_2 , ozono o H_2O_2 . En tal sentido, la actividad de un catalizador soportado depende básicamente de la estructura electrónica presente en la superficie, de los defectos superficiales y del tamaño y grado de dispersión de las partículas metálicas en el sólido

⁶³Olphen V., *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, Wiley (Ed), 2nd ed. New York, 1997.

⁶⁴Diano W., Rubino R., Sergio M., *Microporous Materials*. 2:179-184, 1994.

⁶⁵Safarzadeh-Amiri A., Bolton J., Cater S. The use of iron in advanced oxidation processes. *J. Adv. Oxid. Technol.*, 1:18–26, 1996

⁶⁶Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today*, 53:51–59, 1999

⁶⁷Legube B., Leitner N. K. V. Catalytic ozonation: A promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catalysis Today*, 53:61-72, 1999.

⁶⁸Leitenburg C., Goi D., Primavera A., Trovarelli A., Dolcetti G. Wet oxidation of acetic acid catalyzed by doped ceria. *Applied Catalysis B*, 11:29.1996

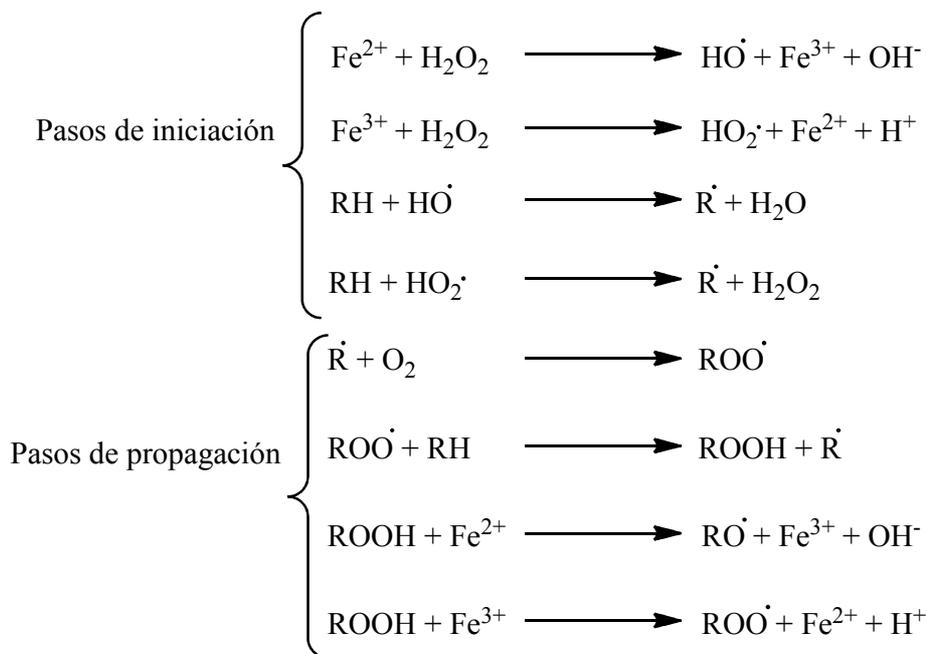
⁶⁹Luck F. Wet air oxidation: past, present and future. *Catal. Today*, 53:81–91, 1999.

⁷⁰Bhargava S., Tardio J., Prasad J., Föger K., Akolekar D., Grocott S. Wet oxidation and catalytic wet oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45:1221–1258, 2006.

La oxidación catalítica en fase húmeda con peróxido de hidrógeno (CWPO), que se lleva a cabo mediante un catalizador sólido, constituye la alternativa más promisorio a nivel económico y tecnológico. Un ejemplo es el proceso Fenton (figura 7), el cual se basa en la descomposición de peróxido de hidrógeno, en presencia del par redox Fe^{+3}/Fe^{+2} ,⁷¹ hecho que originó la idea de PILC's con sistemas mixtos Al-Fe con el objeto de catalizar la oxidación de compuestos orgánicos.

A finales del siglo XIX, los ensayos con la implementación del proceso Fenton demostraron que las soluciones de sales ferrosas y peróxido de hidrógeno son capaces de oxidar los ácidos tartárico, málico y otros compuestos orgánicos⁷². Este es un ejemplo importante que nos permite proponer un sistema de reacción análogo con especies de hierro soportadas sobre una superficie adecuada, con el fin de catalizar heterogéneamente reacciones de oxidación de compuestos orgánicos hasta CO_2 .

Figura 7.



Fuente: Mecanismo del proceso Fenton⁷¹

⁷¹ Barrault J., Bouchoule C., Echachoui K., and Frini-Srasra N. Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed (AlCu)-pillared clays. *Appl. Catal. B: Environ.*, 15:269–274, 1998.

⁷²Gogate P. R. Pandit A., A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.*, 8:501–551, 2004.

Estas reacciones ocurren igualmente con iones metálicos de transición como el Fe^{+3} o el Cu^{+2} , a las que se conocen como reacciones “tipo Fenton”⁷³. Sin embargo, el sistema Fenton presenta desventajas para su aplicación a nivel industrial por ejemplo, la separación del hierro en fase homogénea del medio de reacción aumenta considerablemente los costos, siendo además un proceso poco eficiente que convierte el metal en un nuevo contaminante en medio acuoso; adicionalmente, el rango de pH de máxima actividad es bastante corto (3.5-3.7) y muy alejado de la neutralidad, lo cual es inconveniente ya que luego del proceso el medio reaccionante irá a las aguas de vertimiento⁷³.

El empleo de un sistema catalítico heterogéneo cuyo soporte contribuya a la estabilidad de la fase metálica y facilite su actividad, permite superar los inconvenientes que presenta el sistema Fenton clásico. De esta manera, los metales y el soporte seleccionados tienen una incidencia directa sobre la actividad catalítica, puesto que son factores determinantes en la estabilidad del metal soportado y en la dispersión del mismo. En tal sentido, una alternativa es la adición de cationes lantánidos a soluciones pilarizantes de aluminio para la pilarización de arcillas. En particular, la adición de cerio a soluciones mixtas de Al-Fe genera (en sistema diluido) un incremento en la actividad y estabilidad de la fase activa generando un aumento del espaciado basal y permitiendo mayor movilidad de las moléculas orgánicas en las interláminas de la arcilla.

Por otra parte, el cerio es empleado como componente de varios sistemas catalíticos en reacciones de oxidación por varias razones: posee habilidad para cambiar fácilmente de estado de oxidación, $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ (con un potencial redox de 1,3V), mejora la dispersión de otras fases metálicas soportadas, aumenta la estabilidad térmica de los materiales, promueve la oxidación-reducción de metales nobles y acumula y libera oxígeno en la superficie⁷⁴.

El dióxido de cerio (CeO_2) es la forma más estable de los óxidos de cerio y presenta la estructura cristalina de la fluorita, consistente en un arreglo cúbico compacto. Bajo condiciones reductoras, el CeO_2 puede formar especies de óxidos deficientes en oxígeno, conservando la estructura cristalina de fluorita pero con un gran número de vacantes. Dichas especies pueden reoxidarse nuevamente con facilidad por exposición del sólido a ambientes oxidantes⁷⁴. Se ha establecido que las vacantes en el sistema $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ son más estables que en el CeO_2 libre y su formación es más favorable en la interfase $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, lo cual indica que el movimiento del oxígeno se promueve desde la interfase hacia el adsorbato⁷⁵.

⁷³Calleja G., Melero J.A., Martínez F., Molina R. Activity and resistance of iron-containing amorphous, zeolitic and mesostructured materials for wet peroxide oxidation of phenol. *Water Res.*, 39:1741–1750, 2005.

⁷⁴Trovarelli A. Catalytic properties of ceria and CeO_2 – containing materials. *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, 38:439-519, 1996

⁷⁵Gellings P.J., Bouwmeester J. M. Solid state aspects of oxidation catalysis. *Catalysis Today*, 58:1-53, 2000.68.

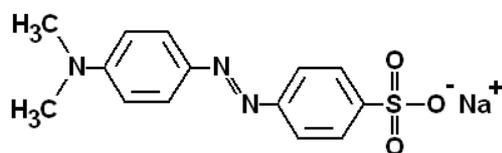
2.6.1. Oxidación de naranja de metilo en medio acuoso diluido

La oxidación catalítica por vía húmeda con peróxido de hidrógeno, empleando metales de transición soportados como óxidos metálicos (Ti, Zn, Sn, Al y/o Fe) en sílice, alúmina, sílice-alúmina, resinas de intercambio catiónico, carbón activado y arcillas, se ha estudiado como alternativa para la degradación y mineralización de colorantes azoicos ampliamente utilizados en la industria de textiles (Orange II, Yellow 84 y naranja de metilo) mostrando la mayoría de ellos su potencial en la actividad catalítica oxidativa de estos compuestos de difícil biodegradación ⁷⁶

El naranja de metilo es un colorante azoderivado de difícil degradación (Figura 8), altamente irritante al contacto con la piel, ojos, membranas mucosas y tracto respiratorio; nocivo en caso de absorción cutánea o inhalación, y tóxico por ingestión; además, es mutagénico en concentraciones mayores a 4 mg/L.

Por las características mencionadas y por la facilidad para seguir su concentración durante el transcurso de la reacción de oxidación espectrofotométricamente, esta molécula será empleada como modelo para evaluar la actividad de los materiales obtenidos.

Figura 8.



Fuente: Estructura del naranja de metilo ⁷⁶

⁷⁶Neamțu M., Catrinescu C., Kettrup A., Effect of dealumination of iron(III) -exchanged Y zeolites on oxidation of Reactive Yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide. *Applied Catalysis B: Environmental.*, 51: 149-157. 2004.

3. SINTESIS DE LAS ARCILLAS PILARIZADAS

3.1. Metodología

3.1.1. Material de partida

Se utilizó una bentonita Colombiana natural cruda proveniente del Valle del Cauca (BVC) en su forma cálcica, la cual ha sido caracterizada fisicoquímica y mineralógicamente en estudios previos, en los que precisan que se trata de un sólido expandible tipo montmorillonita, con pequeñas cantidades de caolinita, cuarzo, feldespato e illita. La composición química reportada para esta arcilla, expresada en su forma de óxidos es: 56,8% SiO₂, 24,0% Al₂O₃, 1,9% Fe₂O₃, 1,70% Na₂O, 3,15% CaO, 1,12% K₂O⁷⁷

3.1.2 Preparación de los catalizadores

- ❖ Se preparó una suspensión al 25% p/v de la arcilla cálcica en acetona y se dejó envejecer por 17 horas a temperatura ambiente con agitación constante.
- ❖ Se mezcló simultáneamente, las cantidades de soluciones preparadas de los correspondientes nitratos de Al y Mⁿ⁺ (Fe, Ce o Fe-Ce), necesarias para proveer 20 meq. Mⁿ⁺/g arcilla manteniendo constante la relación atómica nominal porcentual de (Fe+Ce) frente al Al $((Fe+Ce)/(Fe+Al+Ce))*100$ en 1,0%.
- ❖ Se hidrolizó esta solución con NaOH 0,2M a 20°C en cantidad adecuada para obtener una relación OH/Mⁿ⁺= 2,5 adicionando gota a gota la base sobre la solución catiónica mixta bajo fuerte agitación, finalizada la adición se detuvo la agitación y se dejó a 60°C por un tiempo de 2 horas.
- ❖ Se enfrió la solución y se adicionó gota a gota a la suspensión de la arcilla a temperatura ambiente, bajo fuerte agitación. Finalizada la adición, se dejó en agitación la suspensión durante 2 horas a temperatura ambiente.
- ❖ La suspensión concentrada de la arcilla modificada se sometió a lavados por centrifugación, hasta que la conductividad de las aguas de lavado disminuyó hasta 20 µS/cm.

⁷⁷Cañizares P., Valverde J, Sun Kou M., Molina C., Synthesis and characterization of PILCs with single and mixed oxide pillars prepared from two different bentonites. A comparative study *Microporous and Mesoporous Materials.*, 29: 267–281. 1999.

- ❖ Se secó el material a 60 °C y se calcinó el sólido intercalado a 400°C durante 2 horas.

El mismo protocolo se empleó para preparar los sólidos utilizando agua como medio de suspensión.

3.2. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LOS MATERIALES

Se realizaron los siguientes análisis para la caracterización fisicoquímica de los sólidos modificados:

3.2.1. Análisis químico elemental por fluorescencia de rayos X (FRX)

La técnica de fluorescencia de rayos X (FRX) es frecuentemente empleada para determinar la composición química elemental de las PILC's, con el fin de determinar si hubo una incorporación efectiva de los cationes intercalados. Este análisis se basa en la medición de la intensidad de las líneas características de los elementos de interés; sin embargo, la proporcionalidad de dichas intensidades con la concentración del elemento se ve fuertemente afectada por factores como efectos de absorción (efecto de matriz) y características físicas de la muestra (tamaño de partícula). La incidencia de dichos factores sobre los resultados depende de la naturaleza del material y de la forma en que se prepare para el análisis. De tal manera, el método de preparación del material para el análisis de FRX, más adecuado para materiales complejos como las arcillas pilarizadas, es el método de fusión – dilución, el cual consiste en fundir el sólido con tetraborato de litio, lo cual permite diluir la muestra disminuyendo el efecto matriz y asegurando homogeneidad en el análisis. De esta manera se logra que la concentración sea proporcional a la intensidad de la fluorescencia de los componentes⁷⁸.

Los elementos mayoritarios presentes en los sólidos se determinaron en un espectrómetro de fluorescencia de rayos X BRUKER S4 PIONEER. Las muestras fueron homogenizadas y preparadas en forma de perlas fundidas (discos de 35mm de diámetro) con relación muestra/fundente de 1/10. Como fundente se utilizó una mezcla de tetraborato de litio y metaborato de litio; a la mezcla se le adicionó yoduro de litio como antiadherente.

3.2.2. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

Para la determinación de la CIC se siguió el procedimiento estandarizado por Gómez, S.⁷⁹, el cual se describe brevemente a continuación. El montaje experimental utilizado se muestra en la figura 9.

⁷⁸ Rosenfeldt E., Op cit., p 16

⁷⁹ Gómez, S. Op cit., p 18

- ❖ Se pesaron 0,800g del sólido y se suspendieron en una solución de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 2M con 45mL de solución por gramo de sólido.
- ❖ Se llevó la suspensión a refluxo con agitación constante durante 12 horas. Posteriormente se retiró la solución sobrenadante por centrifugación y se reemplazó por un volumen igual de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 2M, se agitó nuevamente durante 5 horas.
- ❖ El exceso de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ en el sólido se lavó con H_2O destilada y se centrifugó.
- ❖ Se secó el sólido a 60°C y se realizó el análisis micro-Kjeldahl.

Figura 9.



Fuente: Montaje para la determinación de la CIC de esta investigación.

Análisis Micro-kjeldahl: Después de tener las muestras en sus formas NH_4^+ -arcilla, se determinó la cantidad de Nitrógeno (NH_4^+) intercambiado en la arcilla por medio de análisis Micro-Kjeldahl, para el cual se realizó lo siguiente:

- ❖ Se pesaron 0,300g del sólido intercambiado y se depositaron en el tubo para CIC y se adicionaron 2mL de NaOH 10N.

- ❖ Una vez sellado herméticamente el montaje, se encendió el generador de vapor.
- ❖ El NH_3 liberado se recibió mediante burbujeo sobre 100mL de una solución de H_3BO_3 al 4% con 2 gotas de verde de bromocresol a través del refrigerante conectado al tubo CIC.
- ❖ Al cabo de 40 minutos se retiró la solución resultante y se retrovaloró con H_2SO_4 0,02N previamente estandarizado, hasta que la solución viró de azul a amarillo.

3.2.3. Difracción de Rayos X en Placa Orientada (DRX-PO)

Este análisis se realizó el fin de conocer los efectos que tiene la modificación sobre el espaciado basal d_{001} de los materiales.

El material de partida y los sólidos modificados fueron caracterizados teniendo en cuenta las siguientes condiciones: DRX-PO entre 2,0 y 70 °2 θ , con velocidad de adquisición de 2°2 θ /min, en un difractómetro Rigaku modelo D-MAX-III/B operado a 40kV y 30mA, empleando radiación Cu K α filtrada ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$).

Con el fin de determinar el efecto de la incorporación de Ce sobre la estabilidad térmica de la estructura, se analizaron los sólidos secados a 60° C y calcinados a 300 y 500° C.

3.2.4. Análisis de área superficial (S_{BET})

El área superficial de los materiales se determinó empleando un equipo analizador Quantachrome modelo Monosorb MS-13, usando el método BET de un punto, con lectura directa de resultados. Las muestras fueron previamente desgasificadas a 300°C durante 3 horas.

3.2.5. Estudio morfológico por microscopia electrónica de barrido (MEB) y microscopia electrónica de transmisión (MET)

La microscopia electrónica es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización estructural y química de materiales, que proporciona información sobre la morfología, tamaño de grano, composición química, grado de cristalinidad e identificación de fases cristalinas en todo tipo de materiales.

Para el análisis por MEB las muestras se recubrieron por evaporado de oro utilizando un sistema BAL-TEC modelo SCD005. Los sólidos se observaron de

x2000 a x10000 utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6510, a alto vacío con voltaje de 15 a 20 kV.

Los análisis por MET se realizaron en un microscopio Philips CM 200, operando a 120 kV.

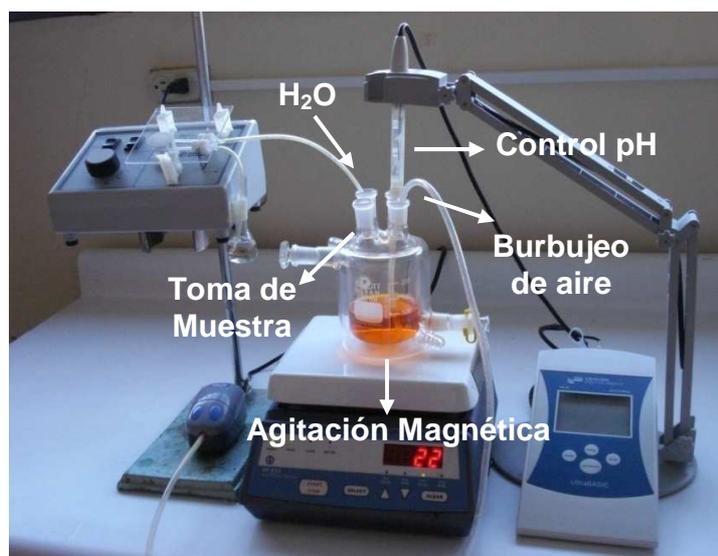
3.3. EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS SOLIDOS

3.3.1. Reacción de oxidación de naranja de metilo en medio acuoso diluido

Los catalizadores se evaluaron en la reacción de oxidación de NM asistida con peróxido de hidrogeno.

Los ensayos se llevaron a cabo a una temperatura ambiente promedio de 18°C y presión ambiente de la ciudad de Pasto (560 mmHg), en un reactor de vidrio tipo "Semibatch" con una capacidad de 500 mL (Figura 10).

Figura 10.



Fuente: Montaje para el desarrollo del test catalítico de esta investigación

El reactor está abierto a la atmósfera en la parte superior y provisto con cuatro entradas para la adecuación del medio de reacción, así:

- ❖ La adición de peróxido de hidrógeno.
- ❖ Un electrodo para seguir y ajustar constantemente el pH en el medio reaccionante.

- ❖ Una bomba o compresor para suministrar un burbujeo constante de aire para evitar la acumulación del CO₂ que afecte el proceso de la reacción.
- ❖ Una jeringa que permite extraer cantidades de solución para el seguimiento de la concentración de NM.

En cada ensayo las condiciones de reacción fueron: el reactor se cargó con 100 mL de solución de NM de 100 mg/L y 0,5 g del sólido a evaluar, con un burbujeo de aire aproximadamente de (2 L/h) y agitación magnética constante. La adición de la solución de H₂O₂ fue a razón de 2mL/h, y se inició 15 minutos después de comenzar la agitación y el burbujeo de aire.

El tiempo cero de la reacción se tomó con el inicio en la adición de Peróxido de Hidrógeno, y a partir de ese momento, se comenzaron a tomar muestras de 5mL de solución que fueron microfiltradas (filtros micropore 0.45µm) para análisis por un tiempo total de reacción de 4h.

El pH del medio acuoso se ajustó a 3,7, valor con el cual se trabaja para proceso Fenton. El seguimiento de la concentración de NM se realizó por espectrofotometría UV-VIS a una λ analítica de 486nm en un equipo HATCH 2010.

3.3.2. Ensayos de estabilidad catalítica.

Para determinar la estabilidad de los sólidos en el medio de reacción se realizaron 4 ciclos catalíticos más, bajo las condiciones descritas anteriormente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los sólidos se designaron de la siguiente forma: CaBV, Al/Fe₍₁₎, Al/Fe_(0.7)Ce_(0.3), Al/Fe_(0.5)Ce_(0.5), Al/Fe_(0.3)Ce_(0.7), Al/Ce₍₁₎, en donde CaBV hace referencia a la arcilla natural y los valores mostrados entre paréntesis indican el porcentaje molar de cada elemento en la solución intercalante. La serie Ac corresponde a los sólidos modificados en acetona y la serie A los sólidos modificados en agua.

4.1. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LOS MATERIALES

4.1.1 Análisis químico elemental por fluorescencia de rayos X (FRX)

Los resultados del análisis químico (Tabla 1), ratifican la incorporación de Al, Fe y Ce, en diferentes proporciones, sobre la estructura de la arcilla luego de aplicar el proceso de intercalación-pilarización, con una subsecuente disminución en la proporción de Si y Ca. En particular la proporción de hierro insertado en los materiales modificados en acetona (serie Ac) es claramente superior a la que se alcanza en agua (serie A), lo cual sugiere una mejor dinámica de intercambio catiónico en este medio; este efecto del medio de suspensión ha sido documentado anteriormente, y ofrece la ventaja de funcionar eficientemente sobre materiales de partida con escasa, o como en este caso, ninguna refinación previa, en su forma cálcica y en medio concentrado, disminuyendo sensiblemente el volumen de suspensión necesario para llevar a cabo eficientemente el proceso de intercalación. Cuando se comparan las cantidades experimentales de hierro estabilizado con las cantidades adicionadas en cada caso, se nota también que la presencia de Ce en las soluciones intercalantes permite la estabilización de una mayor proporción de hierro, lo cual es muy interesante para aplicaciones catalíticas con este metal. No está muy clara la razón por la cual se presenta este efecto, pero se ha reportado que la presencia de Ce proporciona condiciones favorables para la formación de pilares de alúmina mejor estructurados y con una mayor estabilidad térmica⁸⁰

La estabilización de Ce parece no ser afectada por la relación atómica Fe-Ce empleada en la disolución intercalante; esto se puede deber a que el tamaño de este ión implica que su sustitución isomórfica en el polícatión de Keggin este

⁸⁰ Hernando M.J., Blanco C., Pesquera C., González F., Study of the porosity of montmorillonite pillared with aluminum/cerium *Studies in Surface Science and Catalysis.*, 142:1253-1260.2002.

fuertemente limitada y resulte muy poco probable, lo cual no esta absolutamente descartado en el caso del ión Fe^{3+} ⁸¹

Tabla 1. Análisis químico elemental por fluorescencia de rayos X de esta investigación

Sólido	Composición porcentual				
	Si	Ca	Al	Fe	Ce
CaBV	28,35	1,21	12,43	3,00	-
Ac-Al/ $Fe_{(1)}$	27,33	0,31	15,37	5,52	-
Ac-Al/ $Fe_{(0,7)}$ $Ce_{(0,3)}$	26,91	0,28	15,18	5,25	0,46
Ac-Al/ $Fe_{(0,5)}$ $Ce_{(0,5)}$	27,45	0,26	15,00	4,56	0,63
Ac-Al/ $Fe_{(0,3)}$ $Ce_{(0,7)}$	26,42	0,21	14,83	3,17	0,91
Ac-Al/ $Ce_{(1)}$	27,93	0,13	14,35	2,94	1,13
A-Al/ $Fe_{(1)}$	27,76	0,38	14,86	5,32	-
A-Al/ $Fe_{(0,7)}$ $Ce_{(0,3)}$	27,42	0,32	14,91	4,91	0,33
A-Al/ $Fe_{(0,5)}$ $Ce_{(0,5)}$	26,86	0,27	14,46	4,05	0,55
A-Al/ $Fe_{(0,3)}$ $Ce_{(0,7)}$	26,71	0,27	14,52	3,04	0,71
A-Al/ $Ce_{(1)}$	27,44	0,18	14,68	2,75	0,82

4.1.2. Capacidad de intercambio catiónico

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es una propiedad de gran importancia en el caso particular de las arcillas y una variable determinante en el proceso de modificación, puesto que puede dar una idea inicial del grado de expansión del sólido. En el caso de los materiales modificados, la CIC residual permite estimar la proporción de carga interlamina que logró ser intercambiada por policationes metálicas durante el proceso de intercalación/pilarización.

La CIC de los sólidos modificados en general, presenta una disminución importante respecto al material de partida, lo cual está en acuerdo con los resultados del análisis químico y confirma el intercambio iónico exitoso del mineral con las soluciones intercalantes (Figura 11).

La disminución registrada en los valores de CIC en los sólidos modificados con el sistema trimetálico respecto a Al/Fe posiblemente obedece a que la presencia de Ce, que implica una menor proporción de Fe en las soluciones de intercalación, conlleva una mejor condensación de policationes, principalmente constituidos por Al, capaces de intercalarse de manera más específica y compensar de forma eficiente la carga interlamina del aluminosilicato. Esto, al igual que el análisis

⁸¹ Timofeeva M.N., Khankhasaeva S.Ts., Synthesis of Fe,Al-pillared clays starting from the Al,Fe-polymeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties *App. Cat B: Environmental.*, 88:127-134. 2009.

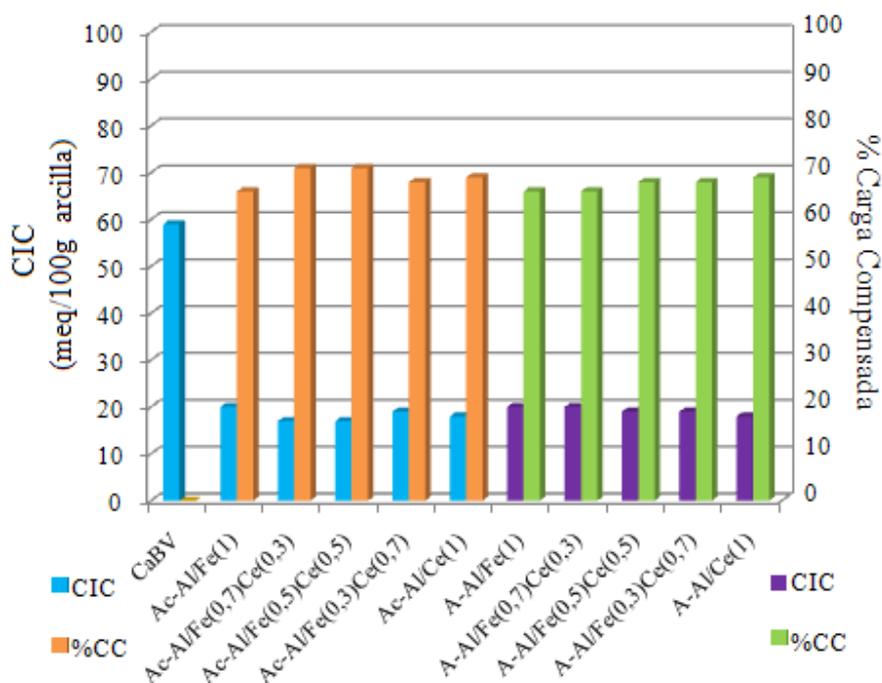
elemental, permite inferir que la incorporación del Ce no se lleva a cabo mediante sustitución isomórfica en policationes mixtos tipo Keggin, si se considera la gran diferencia de radios iónicos entre Ce^{3+} y Al^{3+} .

Los valores de carga compensada mayores se presentan para los sólidos de la serie Ac.

Los valores menores de fracción de carga compensada para los sólidos de la serie A muestran una mayor dificultad en la intercalación vía intercambio iónico, con las soluciones polihidroxicatiónicas pilarizantes empleadas utilizando agua como medio de suspensión.

En general, las determinaciones de CIC revelan una mayor potencialidad de los sólidos de la serie Ac, que de la serie A, lo que demuestra que el empleo de acetona como medio de suspensión es adecuado para modificar los sólidos mediante intercambio iónico con polihidroxocaciones metálicas.

Figura 11.



Fuente: CIC inicial, residual y porcentaje de carga compensada (%CC) para los sólidos de las series Ac y A de esta investigación

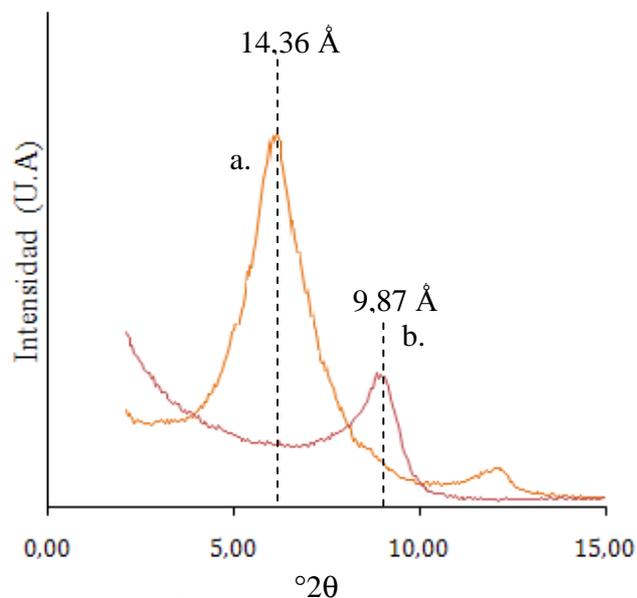
4.1.3. Difracción de Rayos X en Placa Orientada (DRX-PO)

En arcillas pilarizadas, la técnica de DRX se emplea principalmente para evaluar el aumento en el espaciado basal (d_{001}) como consecuencia de la formación de

pilares en los espacios interlaminares^{82,83} y para detectar posibles cambios estructurales secundarios que puedan presentarse durante la modificación del mineral. En general, los valores de espaciado basal se determinan mediante el empleo de la ecuación de Bragg: $n = 2d_{hkl}\text{sen} \theta$ ⁸⁴

La figura 12 muestra los difractogramas de la arcilla natural secada a 60°C y calcinada a 400°C. La señal del espaciado basal (d_{001}) a 14,36 Å, en la arcilla no calcinada, corresponde al mineral esmectita. La calcinación de la arcilla a 400°C conlleva al desplazamiento de la señal d_{001} a valores de 9,87 Å, lo que demuestra el colapso de las laminas del mineral por de la deshidratación de los cationes interlaminares⁸⁴. El desplazamiento de la señal d_{001} hacia valores menores como consecuencia del proceso de calcinación se tendrá en cuenta para la interpretación de los resultados posteriores que evalúan el éxito de la pilarización.

Figura 12.



Fuente: Difractogramas de la arcilla natural
a) secada a 60° C b) calcinada a 400° C de esta investigación

En los difractogramas de los materiales modificados en acetona (Figura 13), se observa claramente el desplazamiento del pico d_{001} de la arcilla cruda desde ($2\theta = 6,20$; $d_{001} = 14,2\text{Å}$) hasta valores superiores a 18Å , típicos de arcillas propiamente expandidas por intercalación/pilarización con policationes tipo

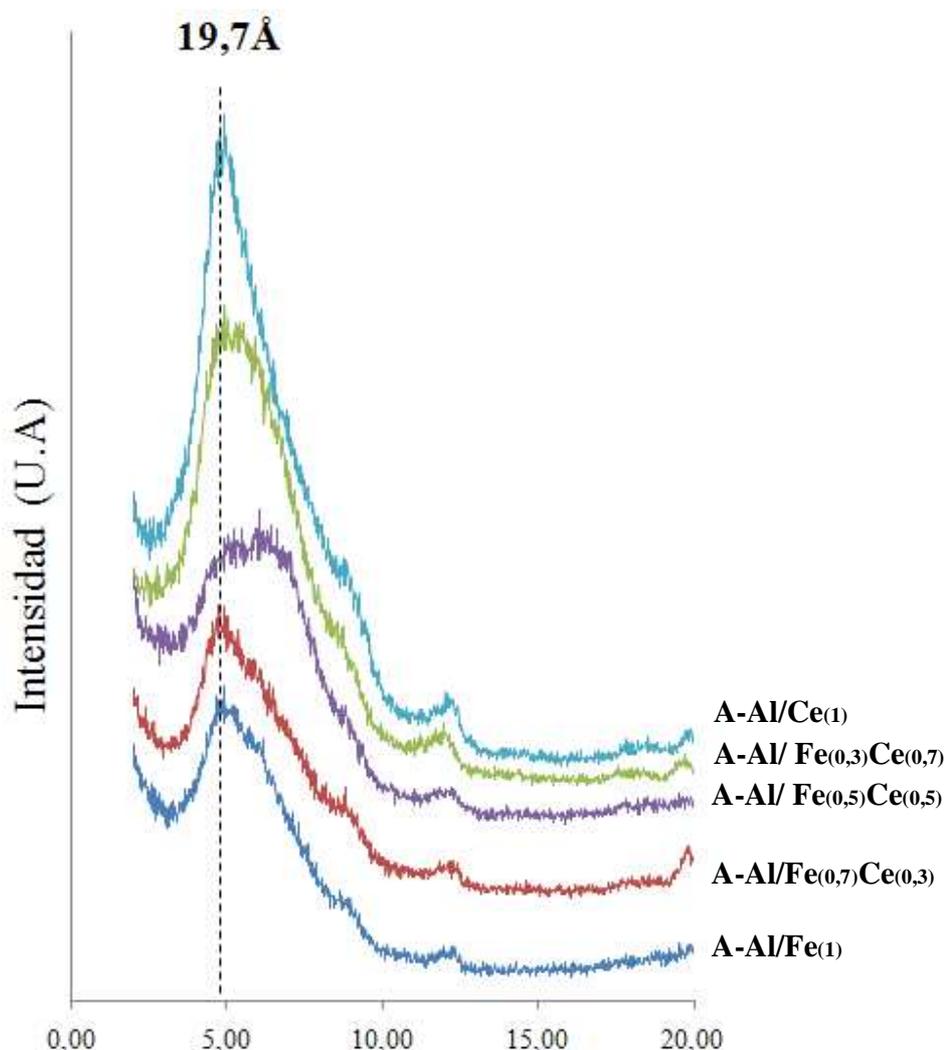
⁸²Chae H. J., Nam I.-S., Ham S. W., Hong S. B. Physicochemical characteristics of pillared interlayered clays. *Catalysis Today*, 68:31-40, 2001

⁸³Tomlinson A. G. W. Characterization of pillared layered structures. *Journal of Porous Materials*, 5:259-274, 1998

⁸⁴Moore D., Reynolds R. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford University Press, New York, p.p. 229-258 - 1997.

Keggin ⁸⁵. Igualmente, se observa que la sustitución parcial de Fe por Ce en la solución intercalante lleva a picos más intensos y desplazados hacia ángulos bajos, de tal manera que el pico más agudo corresponde al sólido Ac-Al/Ce₍₁₎, lo cual evidencia una distribución más homogénea de los pilares en el espaciado interlaminar del aluminosilicato parental. No obstante, en los materiales modificados con el sistema trimetálico, inicialmente ante la sustitución parcial de Fe por Ce se incrementa la intensidad y desplazamiento del pico (Ac-Al/Fe_(0,7)Ce_(0,3)), aunque a mayores valores de sustitución, se obtienen señales intensas y anchas, características de una distribución heterogénea de espaciados basales. Es posible que esto se deba a que en estas condiciones el Ce promueve la agregación del hierro en solución, y por ende la intercalación mediante especies catiónicas con tamaño y carga más ampliamente distribuidas.

Figura 13.

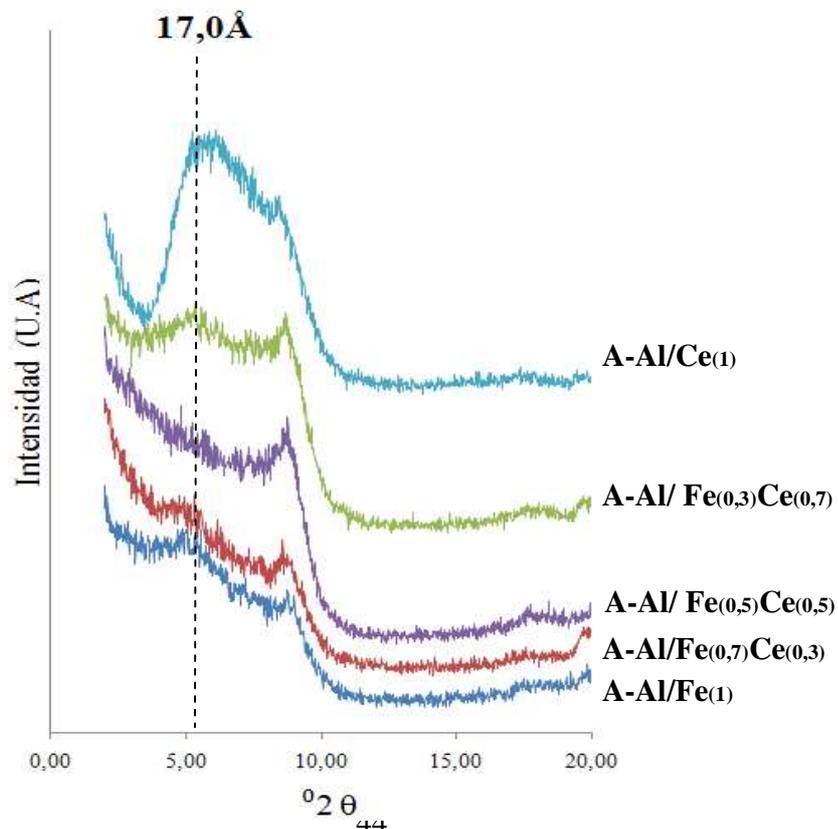


⁸⁵Olaya A., Moreno S., Molina R. Synthesis of pillared clays with Al₁₃-Fe and Al₁₃-Fe-Ce polymers in solid state assisted by microwave and ultrasound: Characterization and catalytic activity. *App Cat A.*, 370: 7-15. 2009.

Fuente: DRX de los sólidos de la serie Ac secados a 60° C de esta investigación. Los difractogramas de los mismos materiales calcinados a 400°C (Figura 14) muestran el desdoblamiento del pico inicialmente obtenido a temperatura ambiente, en dos señales: una coincidente con el espaciado basal del material pilarizado, levemente comprimido (17,0Å) por efecto del tratamiento térmico, y la otra cercana a $8,85^{\circ} 2\theta$ (9,99Å), característica de fases tipo 2:1 colapsadas. Lo cual seguramente corresponde a la desestabilización por dehidroxilación de las láminas estructurales.

Es destacable que la señal del material Ac-Al/Ce₍₁₎ resultó ser la menos afectada por el tratamiento térmico, con una distribución más amplia de espaciados a la observada a temperatura ambiente; esto demuestra que uno de los principales efectos del Ce en arcillas pilarizadas, es el de incrementar la estabilidad térmica de los materiales. En el caso de los materiales modificados con el sistema trimetálico, el sólido que resultó menos susceptible al tratamiento térmico fue Ac-Al/Fe_(0,5)Ce_(0,5). Esto permite proponer, que los mejores resultados en términos de optimizar la inserción de Fe como metal activo en el aluminosilicato expandido, se pueden obtener sustituyendo no más del 50% de este metal por Ce en la solución de intercalación.

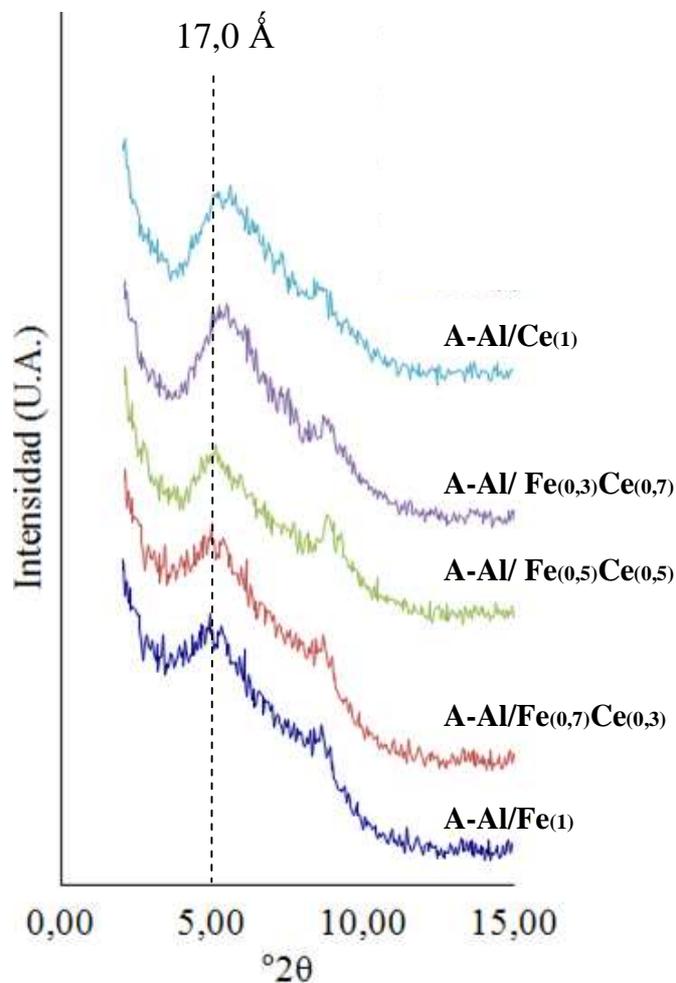
Figura 14.



Fuente: DRX de los sólidos de la serie Ac calcinados a 400° C de esta investigación

En la figura 15 se presentan los difractogramas de los sólidos de la serie A. Se puede observar que a temperatura ambiente también se obtienen patrones de difracción característicos de arcillas intercaladas, no obstante, el efecto de sustitución de Fe por Ce lleva a picos más anchos y menos desplazados, contrario a lo observado con acetona. Es posible que en este caso prime el efecto negativo de la floculación-gelificación del material en el medio acuoso apreciablemente más polar, que el efecto del Ce para favorecer la dispersión del Fe en el sólido.

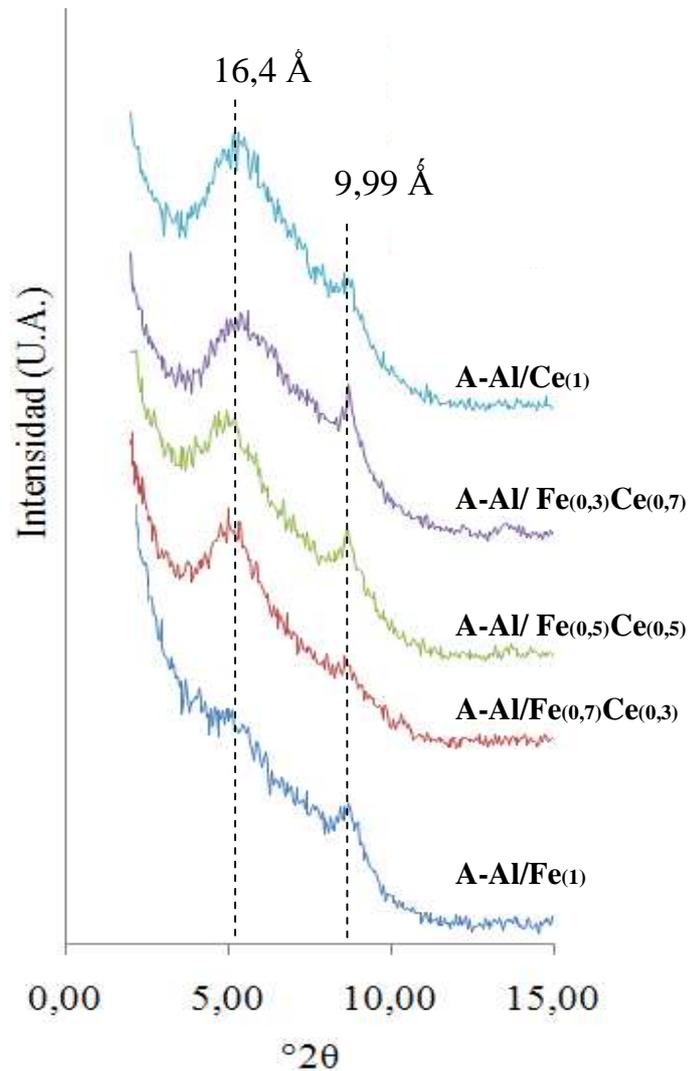
Figura 15.



Fuente: DRX de los sólidos de la serie A secados a 60° C de esta investigación

Sin embargo, los patrones obtenidos luego de calcinar a 400°C (Figura 16) demuestran que el efecto que tiene el Ce de incrementar la estabilidad térmica de los materiales se mantiene, y de hecho de una forma más marcada, con la modificación en medio acuoso. Esto podría estar relacionado con el mecanismo mediante el cual se ha especulado que este lantánido optimiza la estabilidad de Al-PILCs, mediante la formación una estructura tetraédrica rodeada por cuatro unidades del polícatión Keggin, formando un aducto de mayor tamaño y estabilidad que los *clusters* independientes de alúmina⁸⁶.

Figura 16.



Fuente: DRX de los sólidos de la serie A calcinados a 400° C

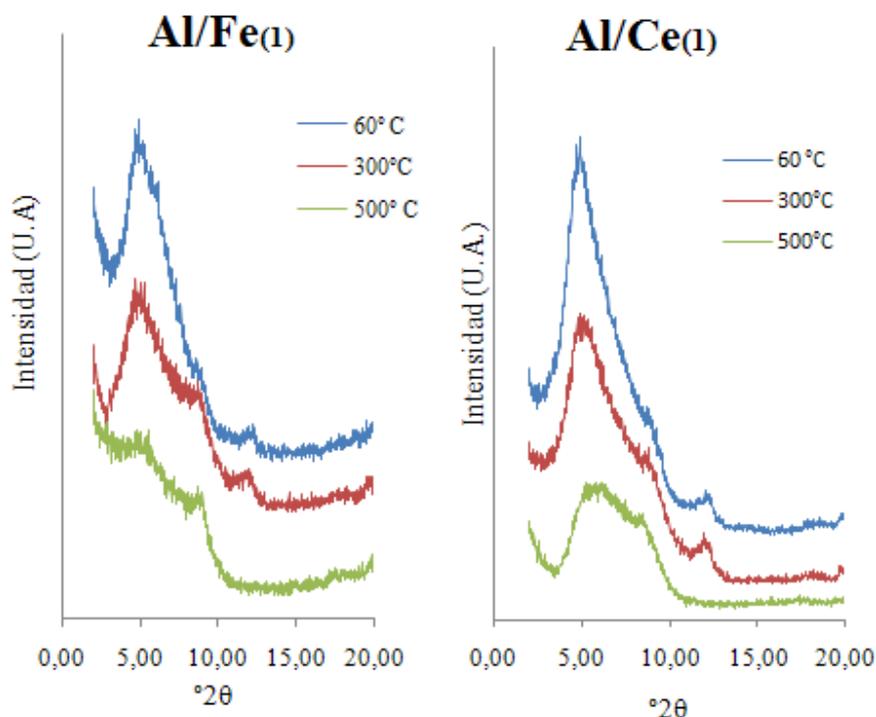
⁸⁶ Gil. A., Op cit., p. 25

4.1.4. Efecto de la proporción Fe/Ce sobre la estabilidad térmica de la estructura del aluminosilicato.

Siendo la serie Ac la más activa en la reacción de oxidación de NM, se realizó el seguimiento a la señal d_{001} por DRX, luego de aplicar los tratamientos térmicos a 60°C, 300°C y 500°C; obteniendo los siguientes patrones de difracción.

La figura 17 muestra los difractogramas de los sistemas bimetálicos de la serie Ac, en donde se observa claramente que los dos sólidos conservan su estructura hasta una temperatura de 300°C. Al aumentar la temperatura de tratamiento hasta 500°C se observa para el sistema Al/Fe₍₁₎ la aparición de una señal cercana a 10 °2θ característica de fases tipo 2:1 colapsadas, lo cual indica que la modificación de sólidos únicamente con Fe no generan sólidos térmicamente estables y que es necesario incorporar especies que atribuyan estas características al material. En el caso del sistema Al/Ce₍₁₎ se observa que el pico d_{001} se conserva, aunque con un ensanchamiento y leve disminución en la intensidad. Estas son características de una distribución heterogénea de pilares y agregados laminares. Esto confirma que la adición de especies de Ce en la solución intercalante confiere estabilidad térmica a la estructura del aluminosilicato, siendo posible usar este tipo de catalizadores en reacciones con temperaturas de más de 500 °C.

Figura 17.

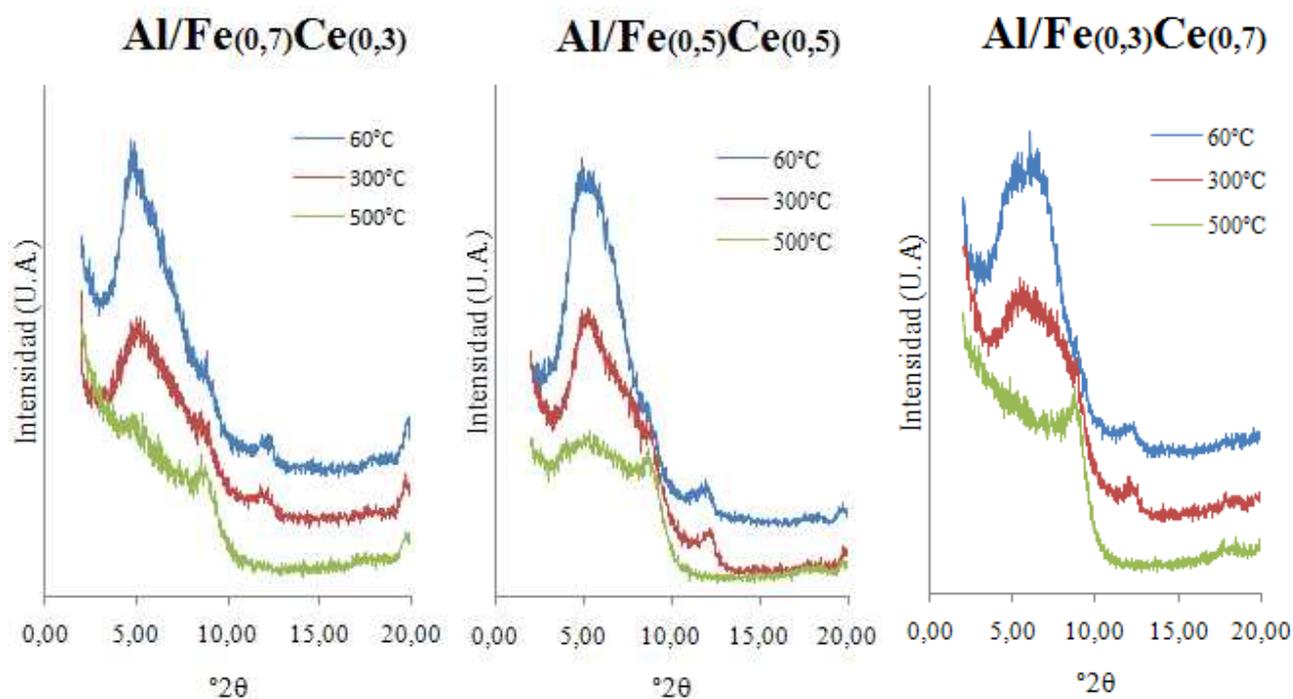


Fuente: Efecto de la temperatura en los DRX de los sólidos del sistema bimetálico de la serie Ac de esta investigación

Igualmente se observó si esta misma tendencia se presenta en los sistemas trimetálicos de la serie Ac (Figura 18). En todos los casos, se conservan las señales hasta una temperatura de 300° C aunque con un leve ensanchamiento. A una temperatura de 500° C para los sólidos con porcentajes molares en Fe de 0,7 y 0,3 aparece nuevamente la señal característica de fases tipo 2:1 colapsadas, lo que indica que en estas relaciones con respecto al Ce no favorecen la estabilidad térmica de los sólidos.

El sistema Fe/Ce con porcentajes molares iguales conservó la señal d_{001} con una baja intensidad; también se nota la aparición de la señal hacia $10^\circ 2\theta$ con una baja intensidad. Esto puede dar indicios de un material de superficie heterogénea y estructura parcialmente colapsada, esto se comprobó mas adelante con los análisis de MEB.

Figura 18.



Fuente: Efecto de la temperatura en los DRX de los sólidos del sistema trimetálico de la serie Ac de esta investigación

En la tabla 2 se muestran los valores correspondientes a los espaciados basales y ancho a altura media (h_{hpw}), el cual se calcula con el fin de estimar el nivel de

cristalinidad de las PILC's, en donde, una baja relación de hhpw, sugiere un alto grado de ordenamiento en la estructura⁸⁷

Tabla 2. Espaciados basales (d_{001}) y valores de anchura a altura media (hhpw) de los sólidos de la serie Ac de esta investigación.

Sólido	d_{001} (60° C)	hhpw	d_{001} (300° C)	hhpw	d_{001} (500° C)	hhpw
Ac-Al/Fe ₍₁₎	18,71	1,62	18,26	1,83	15,94	-
Ac-Al/Ce _(0,3) Fe _(0,7)	18,63	1,38	18,14	1,48	16,60	-
Ac-Al/Ce _(0,5) Fe _(0,5)	17,88	1,76	17,38	1,85	16,54	-
Ac-Al/Ce _(0,7) Fe _(0,3)	14,62	1,94	14,12	2,11	15,1	-
Ac-Al/Ce ₍₁₎	18,83	1,82	18,72	1,86	17,2	2,04

Se puede observar que a medida que se sustituye Fe por Ce se obtiene valores menores de espaciados basales y mayores valores de hhpw a una temperatura de análisis de 60°C, sin embargo a medida que se aumenta la temperatura de tratamiento se observa lo contrario. Esto pone de nuevo en manifiesto que el principal efecto del cerio es conferir estabilidad térmica y cristalinidad a los sólidos.

4.1.5. Análisis de área superficial (S_{BET})

Los resultados obtenidos del análisis del área superficial se presentan en la tabla 3. En todos los casos se observa un notable aumento en el área superficial con respecto al material de partida, lo cual revelan un aumento en la capacidad de adsorción de los sólidos, como consecuencia de la generación de porosidad debido al proceso de pilarización.

Se observa que la adición de cerio y/o hierro conduce a mayores valores de áreas superficiales, siendo así el sólido Ac-Al/Ce₍₁₎ el de mayor área superficial. Igualmente se puede evidenciar que a medida que se sustituye Ce por Fe en la solución intercalante los valores de área aumentan, aunque con mayor tendencia utilizando acetona como medio de suspensión. Esto pone de manifiesto nuevamente que el agua no es un solvente eficiente cuando se trabaja con arcillas

⁸⁷ Moreno S., Sun Kou R., Molina R., Poncelet G. Al-, Al,Zr-, and Zr-pillared montmorillonites and saponites: Preparation, characterization, and catalytic activity in heptane hydroconversion. *J. Catal.*, 182:174–185, 1999.

cállicas, ya que al parecer dificulta fenómenos de difusión e intercambio iónico en la etapa de hinchamiento e intercalación.

Tabla 3. Valores de área superficial BET (S_{BET}) para el material de partida y los

Sólido	S_{BET} (m ² /g)
CaBV	44
Ac-Al/Fe ₍₁₎	135
Ac-Al/ Fe _(0,7) Ce _(0,3)	127
Ac-Al/ Fe _(0,5) Ce _(0,5)	129
Ac-Al/ Fe _(0,3) Ce _(0,7)	131
Ac-Al/Ce ₍₁₎	138
A-Al/Fe ₍₁₎	130
A-Al/ Fe _(0,7) Ce _(0,3)	125
A-Al/ Fe _(0,5) Ce _(0,5)	127
A-Al/ Fe _(0,3) Ce _(0,7)	128
A-Al/Ce ₍₁₎	129

4.1.6. Estudio morfológico por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

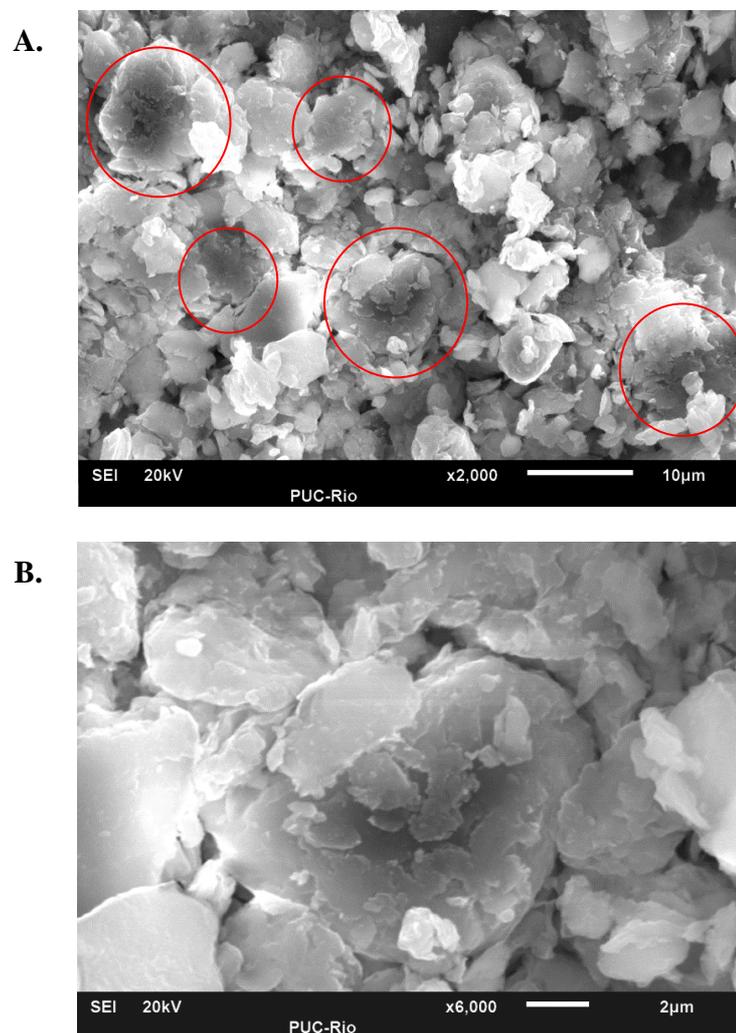
Estos análisis se realizaron para los sólidos de la serie Ac, ya que resultaron más activos en la reacción de oxidación de NM.

Por MEB se observaron las características y diferencias microestructurales de los sólidos de la serie Ac (Figura 19-23). En todos los casos se observaron agregados de partículas con morfología y tamaño variado, en la mayoría de los casos entre 1 y 2µm.

Según las imágenes (figura 19) el sólido Ac-Al/Fe₍₁₎ presenta una mayor homogeneidad en el tamaño y forma de partícula en comparación con los demás aunque, se notan agregados de tamaño considerable constituidos por partículas pequeñas en forma de laminas apiladas. Los sitios más oscuros en la imagen representan agregados de especies de hierro que se encuentran intercaladas de una manera aleatoria en los espacios interlaminares de la arcilla, y posiblemente

otra porción del metal este vinculada a la superficie externa del sólido. Esto se observará más claramente al analizar los resultados obtenidos por MET.

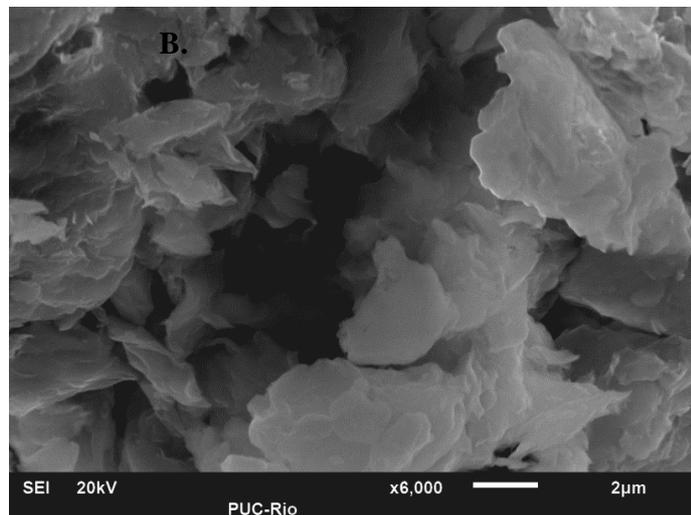
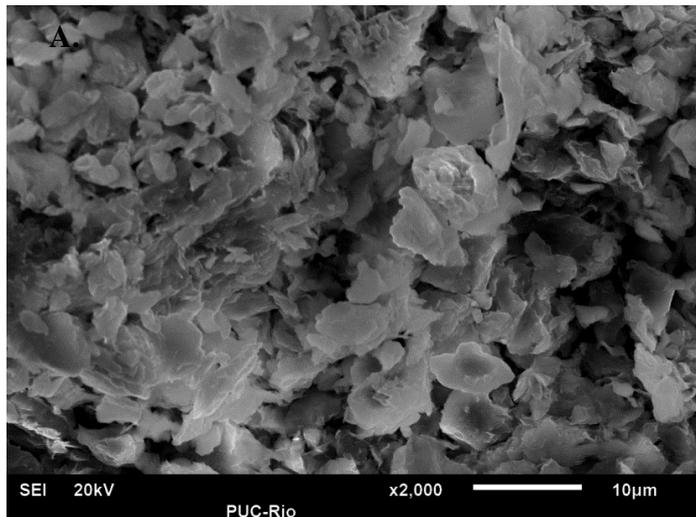
Figura 19.



Fuente: Micrografías MEB del sólido Ac-Al/Fe(1) A) x2000 B) x6000 de esta investigación.

Las micrografías para el sólido $\text{Ac-Al/Fe}_{(0,7)}\text{Ce}_{(0,3)}$ (figura 20) revelan la formación de agregados formados por escamas apiladas compactas, las cuales están distribuidas de manera homogénea a lo largo de la superficie del sólido. Comparando estas imágenes con las de la figura 20 se puede decir que a sustitución de Fe por Ce en baja proporción en la solución intercalante cambia considerablemente las características morfológicas del sólido.

Figura 20.

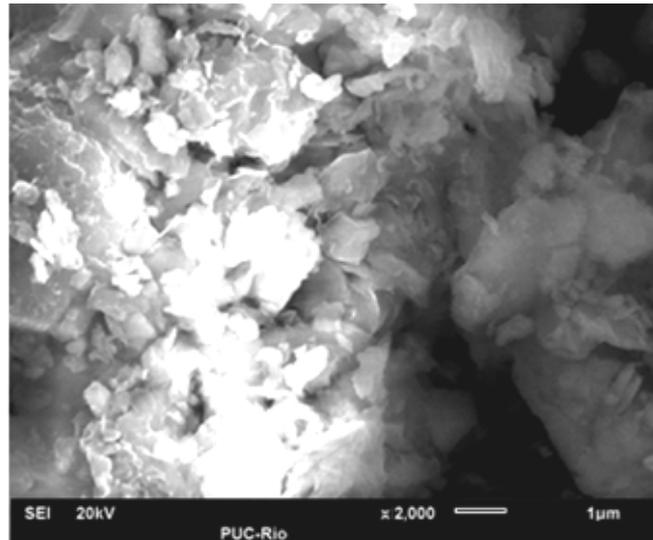


Fuente: Micrografías MEB del sólido $\text{Ac-Al/Fe}_{(0,7)}\text{Ce}_{(0,3)}$ A) x2000 B) x6000 de esta investigación

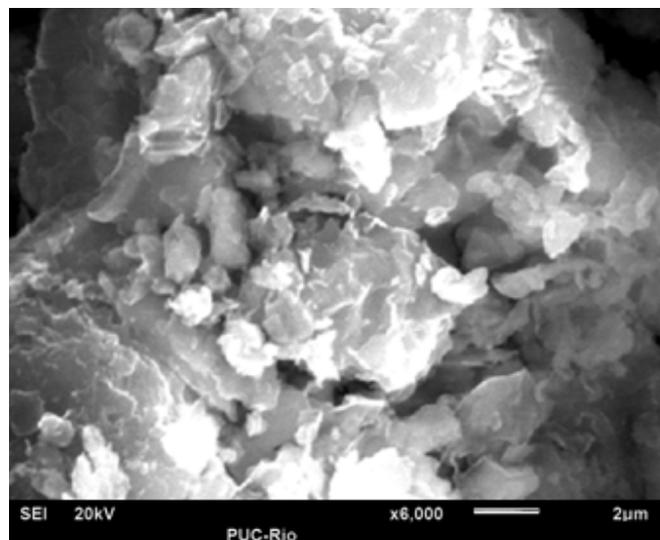
Las micrografías para el sólido $\text{Al/Fe}_{(0,5)}\text{Ce}_{(0,3)}$ (Figura 21) muestran una superficie heterogénea tanto en tamaño de partícula como en distribución. Aparentemente las partículas de gran tamaño se forman por agregados cara-cara, del mismo modo existe la posibilidad de la combinación de asociaciones borde-cara dentro de un mismo agregado lo que podría originar, en parte, la fractura de granos en superficies morfológicamente heterogéneas como estas.

Figura 21.

A.



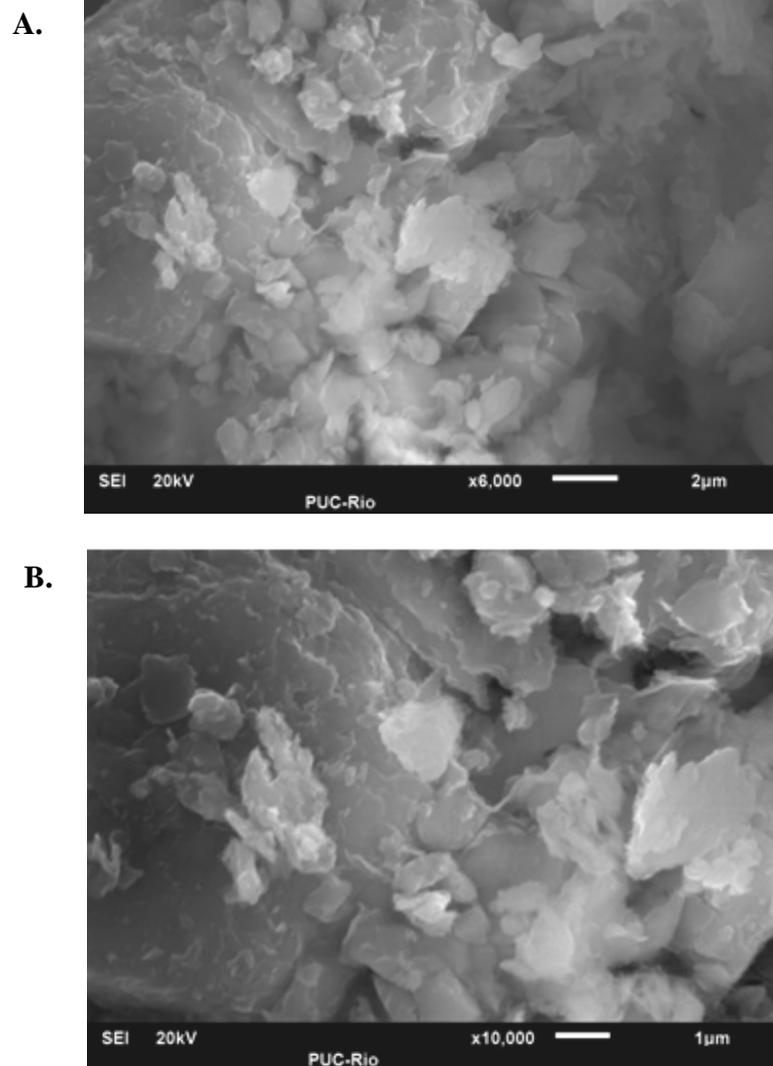
B.



Fuente: Micrografías MEB del sólido $\text{Ac-Al/Fe}_{(0,5)}\text{Ce}_{(0,5)}$ A) $\times 2000$ B) $\times 6000$ de esta investigación

Las micrografías del sólido $\text{Ac-Al/Fe}_{(0,3)}\text{Ce}_{(0,7)}$ (figura 22) muestran mas claramente la modificación microestructural en la superficie al sustituir Fe por Ce en la solución intercalante. Se observa una superficie laminar heterogénea con asociaciones borde-cara predominantes.

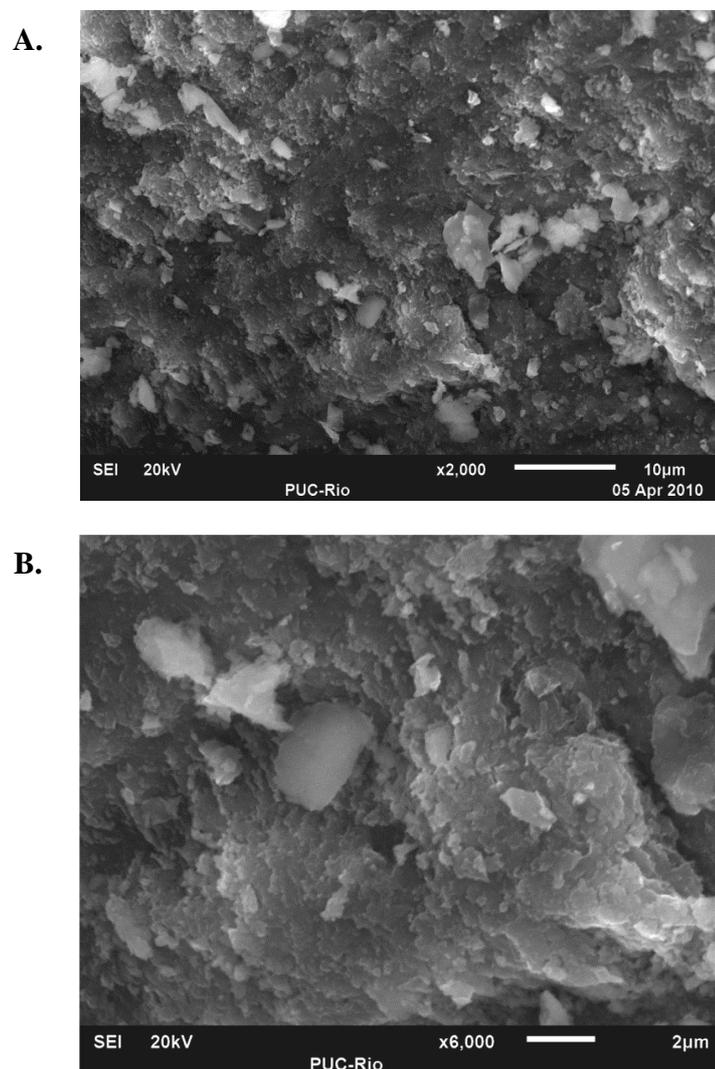
Figura 22.



Fuente: Micrografías MEB del sólido $\text{Ac-Al/Fe}_{(0,3)}\text{Ce}_{(0,7)}$ A) x6000 B) x10000 de esta investigación

En la superficie del sólido $\text{Al/Ce}_{(1)}$ (Figura 23) se observan partículas heterogéneas en forma y tamaño, al igual que algunas con estructura laminar. Estas micrografías revelan principalmente que la proporción del Ce en la solución intercalante modifica considerablemente la superficie del sólido.

Figura 23.



Fuente: Micrografías MEB del sólido $\text{Ac-Al/Ce}_{(1)}$ A) x2000 B) x6000 de esta investigación

El análisis por microscopía electrónica de transmisión permite obtener más información sobre la morfología de partículas de menor tamaño. Mediante el análisis por MET se observan tamaños de grano menores a los observados por MEB y con morfología variada, como se muestra en las figura 24. Una mayor amplificación permite la localización de partículas menores y en forma de hojas muy delgadas plegadas en los bordes, sobre las

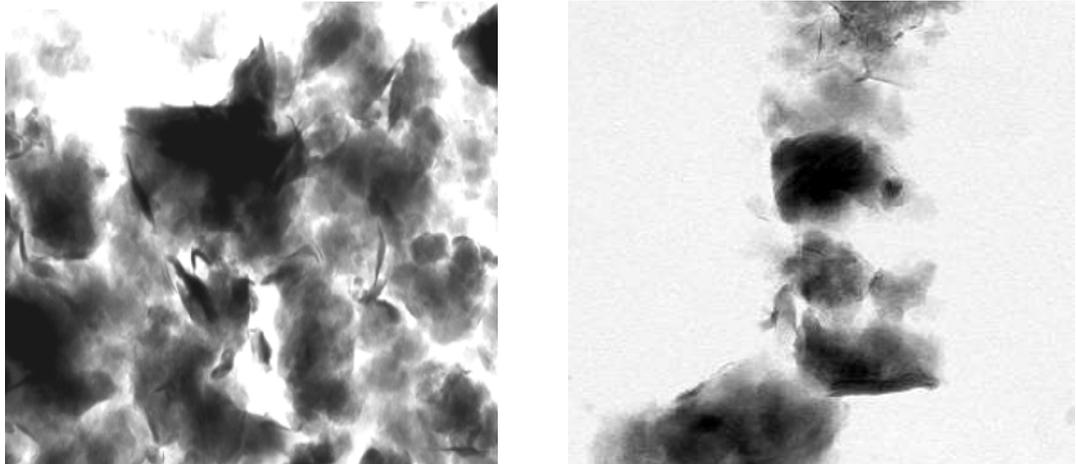
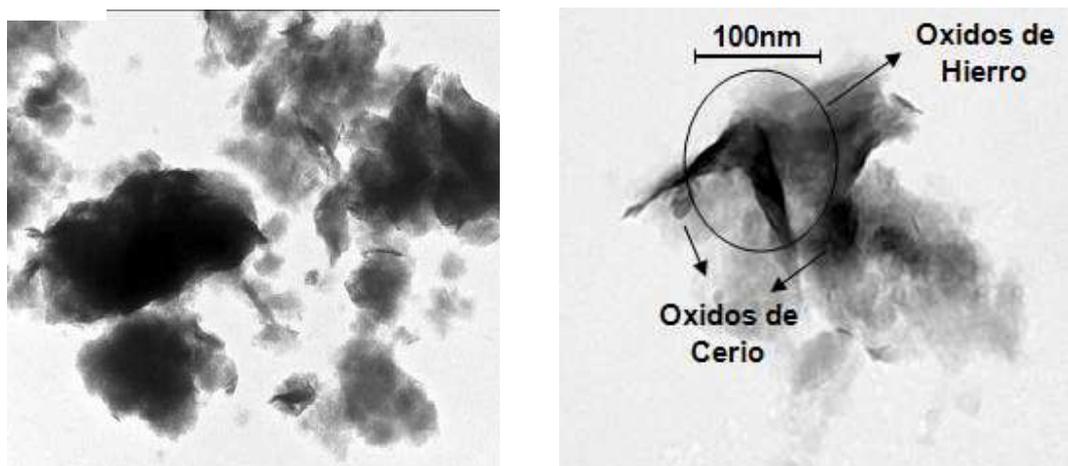


Figura 24. cuales se ubican partículas del tamaño de 100nm de óxidos de hierro y cerio formando clústers (figura 25).

Fuente: Micrografías MET del sólido $\text{Ac-Al/Fe}_{(1)}$ de esta investigación

Figura 25.



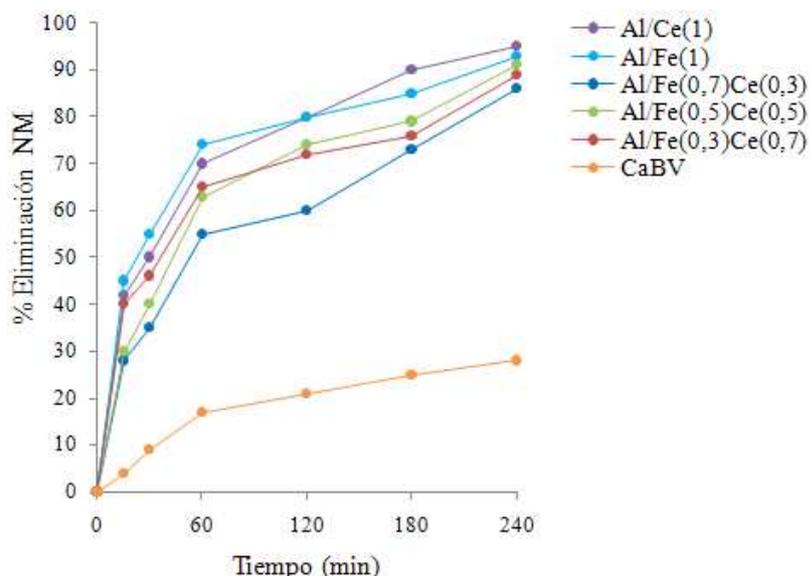
Fuente: Micrografías MET del sólido $\text{Ac-Al/Fe}_{(0,5)}\text{Ce}_{(0,5)}$ de esta investigación

4.2. EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS SÓLIDOS

4.2.1. Reacción de oxidación de naranja de metilo en medio acuoso diluido

La actividad catalítica de los materiales obtenidos utilizando como medio de suspensión acetona, alcanzan cerca de un 95% de eliminación de NM en 4h de reacción (Figura 26), lo cual resulta prácticamente idéntico a lo observado con la arcilla BV en su forma sódica modificada por el método convencional con Al/Fe, en suspensiones del 2% en agua ⁴⁶. Esto lleva a un importante avance en el proceso hacia la obtención de un método de preparación de este tipo de materiales económicamente y ambientalmente viable, ya que se puede partir de la arcilla en su forma cálcica natural sin refinación previa, trabajar con suspensiones al 25% que demandan volúmenes menores, y en acetona que se puede recuperar fácilmente mediante destilación sin excesivo gasto de energía durante el proceso de secado, gracias a su bajo punto de ebullición. La incorporación de Ce no parece tener un efecto favorable sobre el porcentaje de eliminación de NM; por el contrario, se observa una disminución en la medida en que se adicionan los dos metales a la vez (Fe y Ce), en esta solución. Esto puede deberse a que pese a que la adición de Ce favorece la estabilización de una mayor proporción del Fe, disminuye la proporción que este se estabiliza mediante especies aisladas ¹⁰, las cuales han sido reconocidas como las más activas en la reacción de interés, posiblemente compitiendo por sitios extra-estructurales a los pilares en donde se lleva a cabo la formación de dichas especies. Los materiales alcanzan un porcentaje de eliminación de NM hasta del 78% en solo 60 minutos de reacción; sin embargo en 4h de reacción los porcentajes finales son cercanos al 95%, lo cual se puede atribuir al carácter altamente refractario del NM como molécula modelo, involucrando además de C, H y O, nitrógeno y azufre, mientras exhibe una estructura molecular mucho más grande que la del fenol, con lo cual los fenómenos de difusión y transferencia de masa pueden tener efecto sobre la velocidad de reacción. El sólido modificado únicamente con Ce presenta una actividad importante, que se podría atribuir a la activa participación en la reacción y posiblemente también a que promueve la obtención de mejores propiedades texturales en los sólidos cuando se involucra en las soluciones intercalantes, con una mayor capacidad de adsorción del contaminante. Los materiales resultaron estables a la lixiviación de los metales en el medio de reacción; la concentración de Fe y Ce medida al final de los test catalíticos fue inferior a 0,1mg/L en todos los casos.

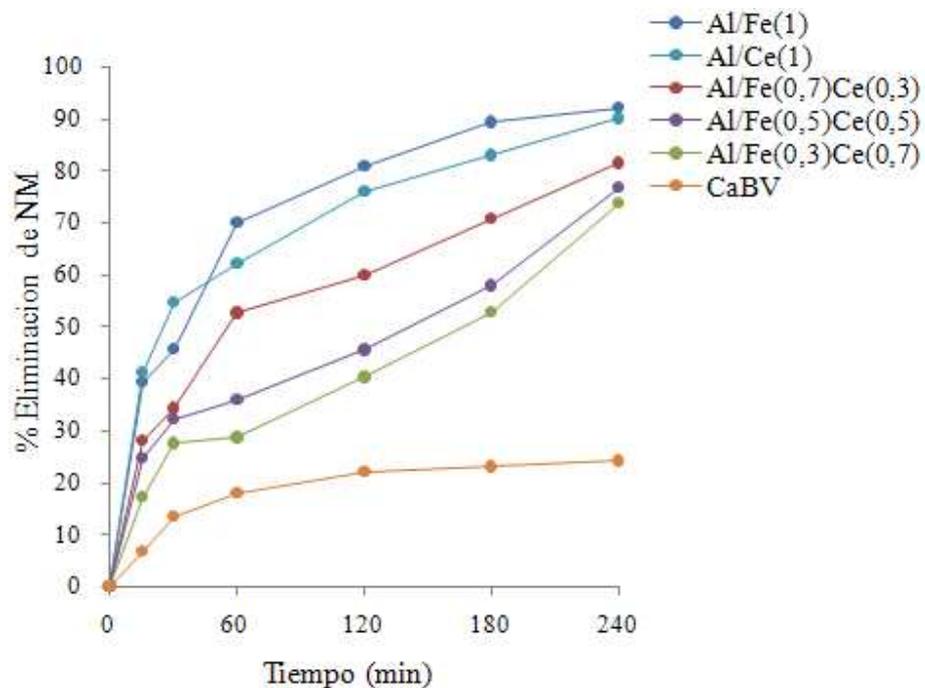
Figura 26.



Fuente: Actividad catalítica de los sólidos de la serie Ac en la eliminación de NM de esta investigación

Los sólidos modificados empleando agua como medio de suspensión presentan una menor actividad catalítica comparada con la otra serie de materiales (Figura 27). Dos razones que pueden explicar esta diferencia son: las cantidades netas estabilizadas de los metales fueron claramente inferiores en este caso (Tabla 1), pero también puede jugar un papel importante la menor capacidad de dispersión del Fe por parte del Ce que se sugiere en el análisis difractométrico (Figura 15). Al cabo de 1 hora de reacción el sólido A-Al/Fe₍₁₎ alcanza el 65% de eliminación de NM, esta actividad es similar al desempeño del sólido A-Al/Ce₍₁₎. La actividad catalítica de los sólidos no supera el 90% de eliminación al cabo de 4h de reacción, lo cual ya ha sido observado también para materiales modificados en medio diluido por el método convencional.

Figura 27.

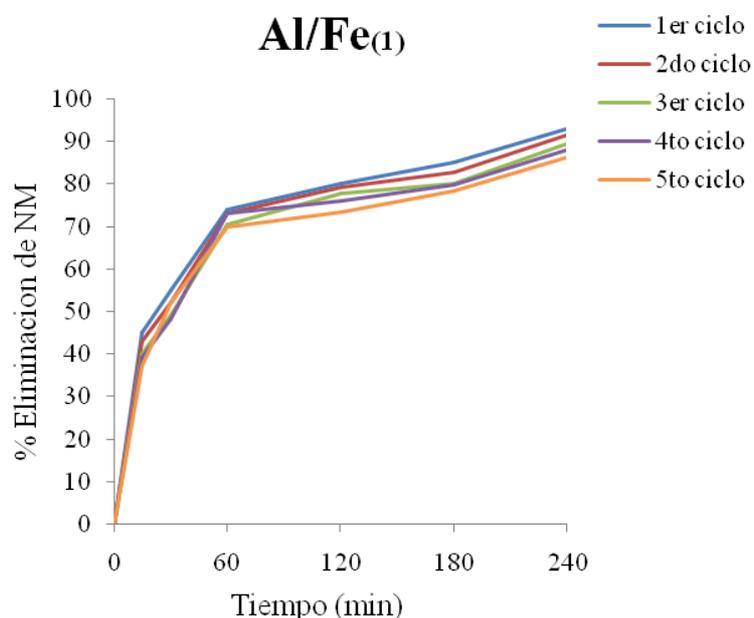


Fuente: Actividad catalítica de los sólidos de la serie A en la eliminación de NM de esta investigación

4.2.2. Ensayos de estabilidad catalítica

Para comprobar la estabilidad de los sólidos de las series Ac (Figura 28-32) y A (Figura 33-37) en más de un ciclo catalítico, se repitieron los ensayos bajo las mismas condiciones, encontrando que todos los sólidos se pueden reutilizar mas de cuatro veces aunque con una leve disminución en el porcentaje de conversión de NM en el quinto ciclo catalítico.

Figura 28.



Fuente: Ciclos catalíticos del sólido Ac-Al/Fe(1) de esta investigación

Figura 29.

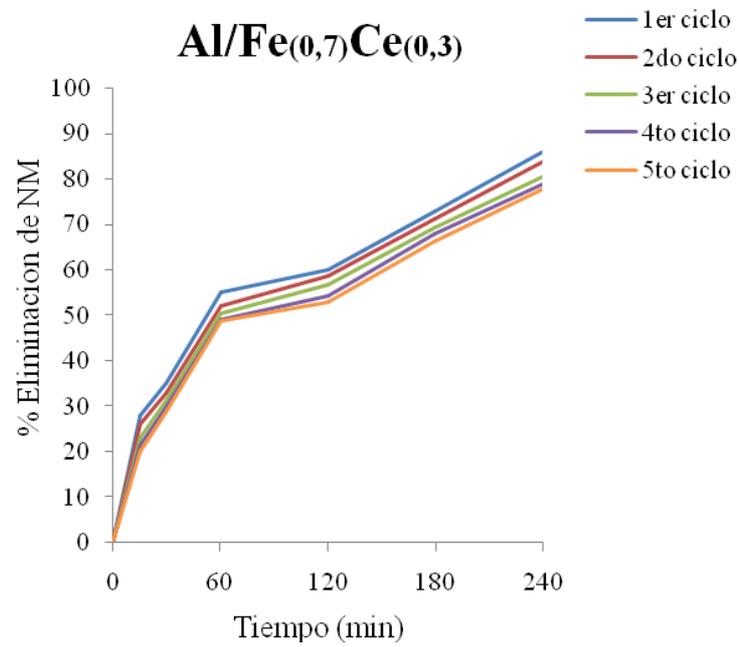
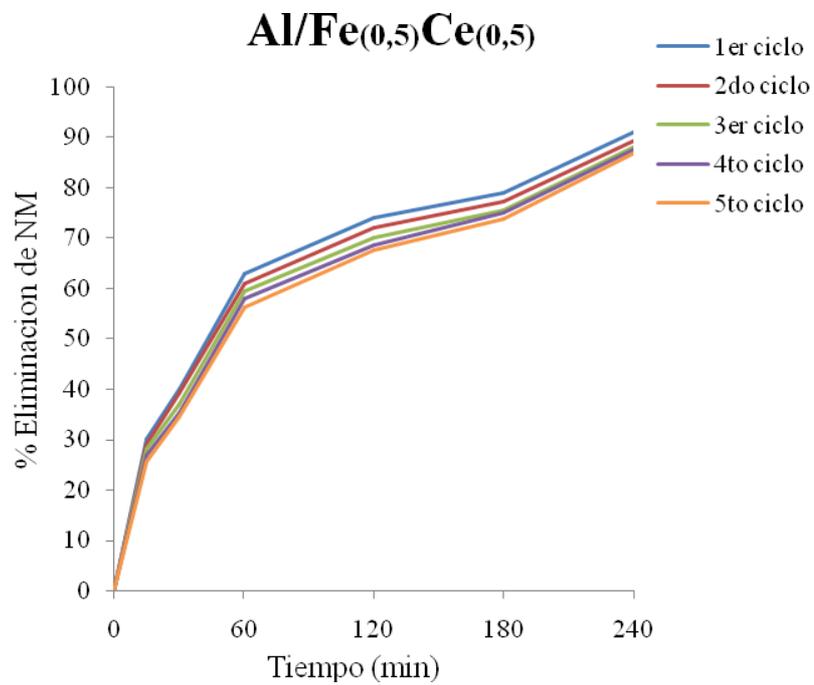
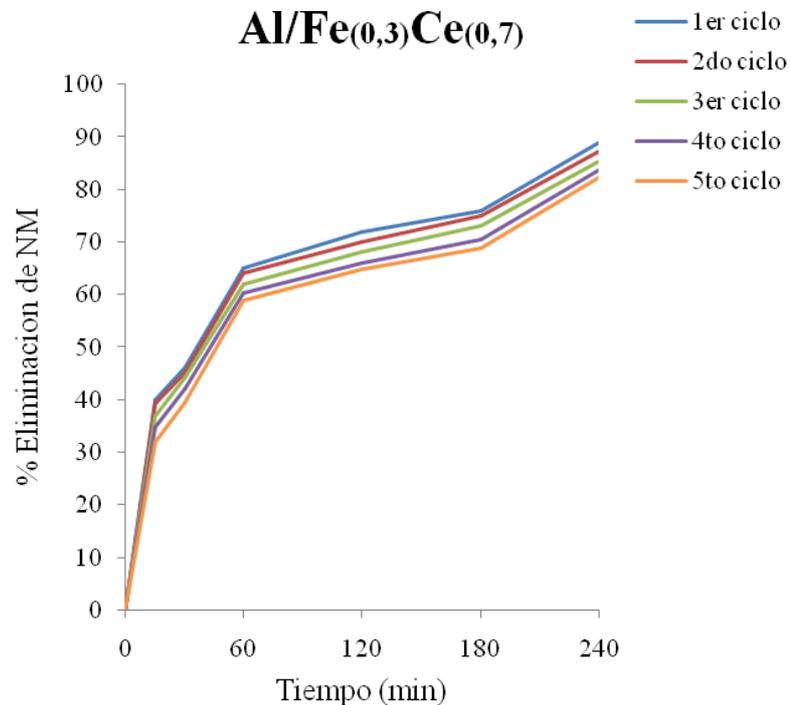


Figura 30. Ciclos catalíticos del sólido Ac-Al/Fe(0,7)Ce(0,3) de esta investigación

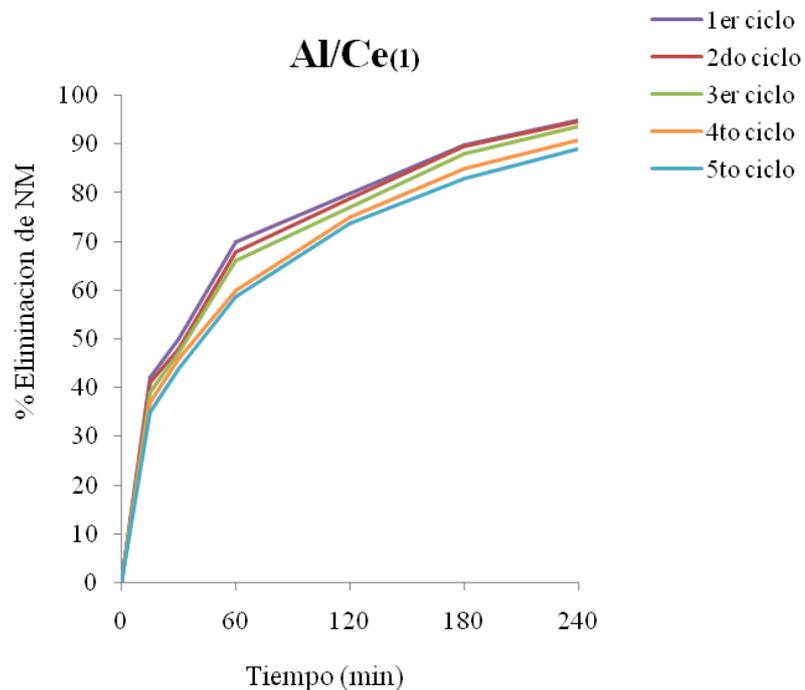


Fuente: Ciclos catalíticos del sólido Ac-Al/Fe(0,5)Ce(0,5) de esta investigación

Figura 31.

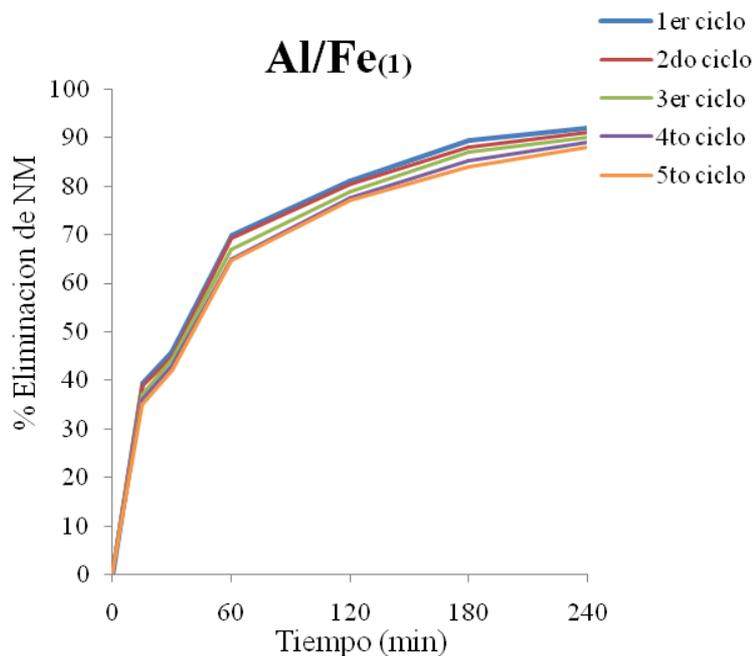


Fuente: Ciclos catalíticos del sólido Ac-Al/Fe(0,3)Ce(0,7) de esta investigación
Figura 32.



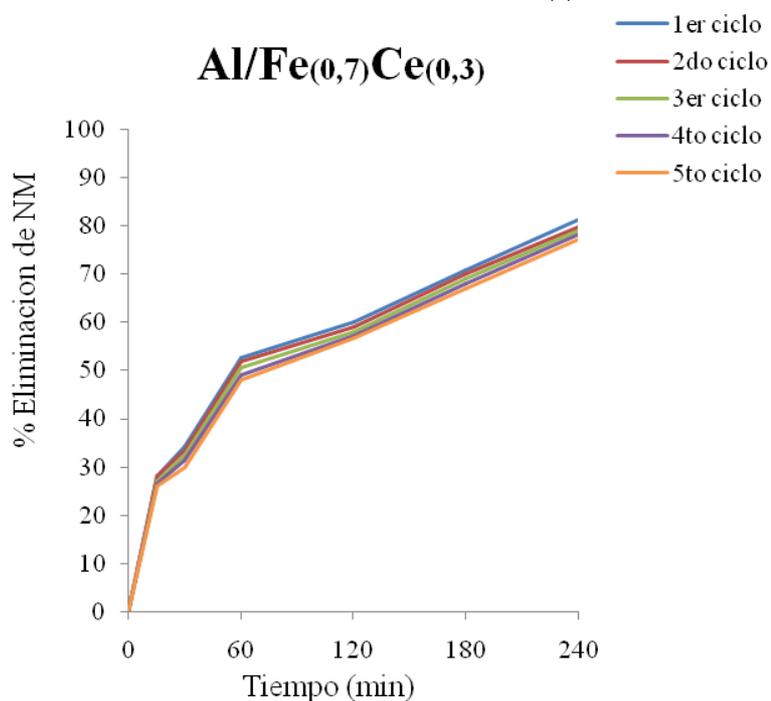
Fuente: Ciclos catalíticos del sólido Ac-Al/Ce(1) de esta investigación

Figura 33.



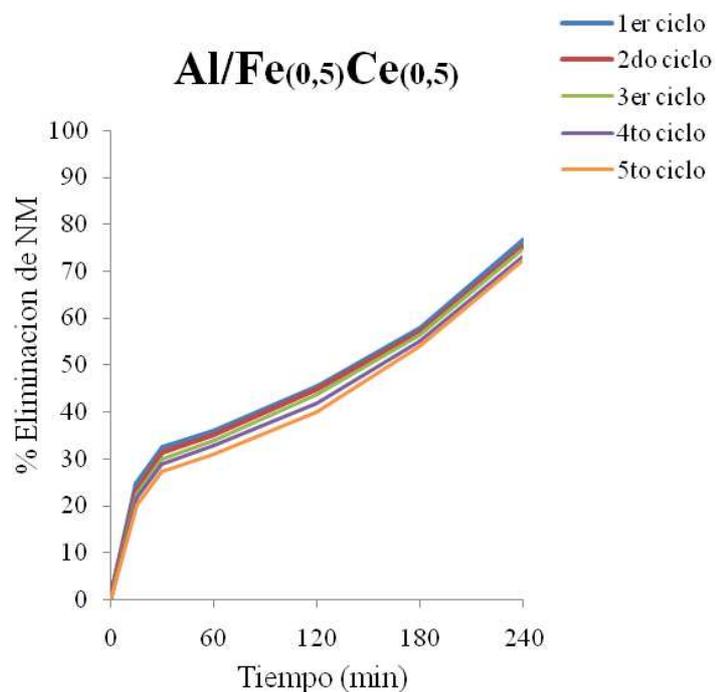
Fuente: Ciclos catalíticos del sólido A-Al/Fe(1) de esta investigación

Figura 34.

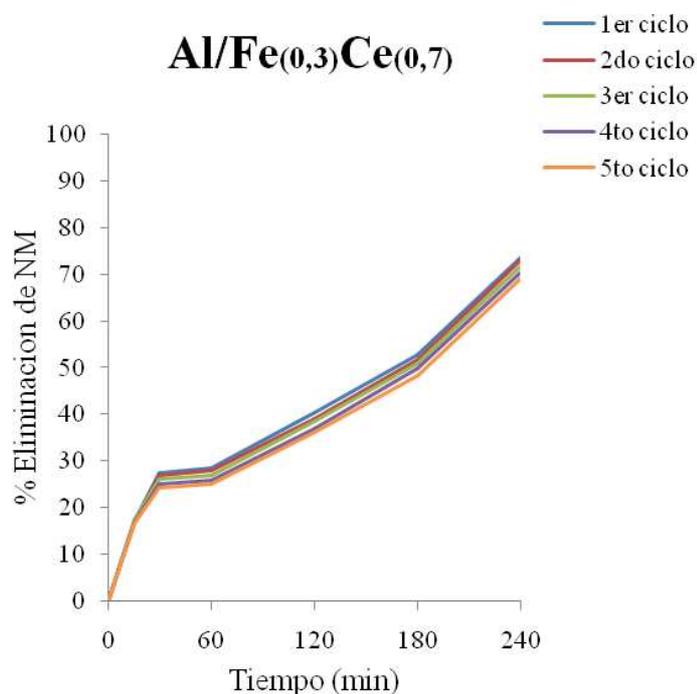


Fuente: Ciclos catalíticos del sólido A-Al/Fe(0,7)Ce(0,3) de esta investigación

Figura 35.

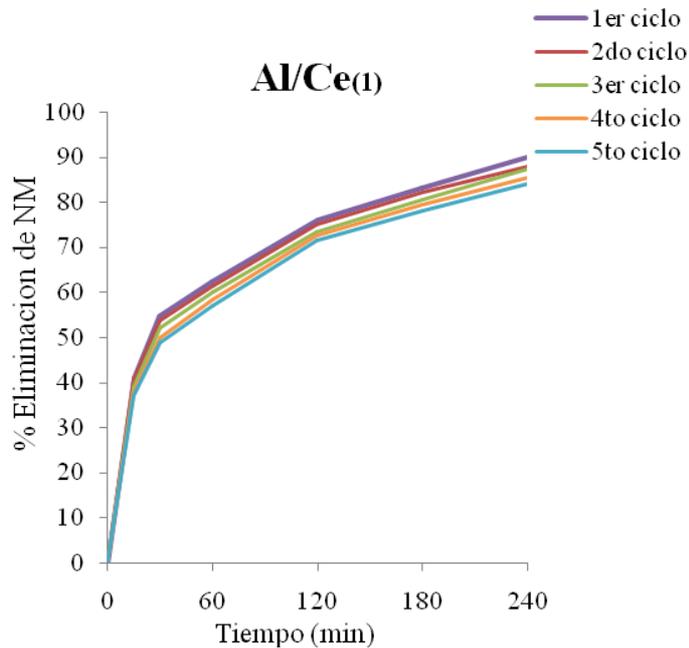


Fuente: Ciclos catalíticos del sólido Ac-Al/Fe(0,5)Ce(0,5) de esta investigación
Figura 36.



Fuente: Ciclos catalíticos del sólido A-Al/Fe(0,3)Ce(0,7) de esta investigación

Figura 37.



Fuente: Ciclos catalíticos del sólido A-Al/Ce(1) de esta investigación

5. CONCLUSIONES

- La sustitución parcial de Fe por Ce en la solución intercalante tiene una fuerte incidencia sobre las propiedades fisicoquímica de los sólidos, tanto así que:
 - La adición de especies de Ce notablemente promueve la obtención de materiales mejor expandidos con una mayor estabilidad térmica.
 - A mayor sustitución de Fe se obtiene un sólido con superficie heterogénea y de mayor área superficial.
- El uso de acetona como medio de suspensión facilita una mejor dinámica de intercambio utilizando como material de partida una arcilla cálcica sin previa refinación, generando materiales más expandidos, con mejores propiedades texturales y con mayor actividad catalítica que los sólidos de la serie A.
- Los sólidos de la serie Ac presentan un mejor comportamiento catalítico, con porcentajes de conversión de NM superiores al 90% en todos los casos a las 4h de reacción; aunque la adición de especies de Ce no incrementa la actividad catalítica en la reacción de interés, si le confiere una mayor

estabilidad térmica a la estructura del aluminosilicato expandido, particularmente cuando se emplea agua como medio de suspensión.

- La presencia simultánea de especies de Fe y Ce no incrementa la actividad catalítica de los sólidos obtenidos respecto a los modificados solo con Fe, independiente del medio de suspensión.
- El comportamiento catalítico de los materiales es similar al reportado para sólidos modificados con relación atómica nominal de 2%, pero preparados en suspensión diluida del 2,0% (p/v), lo cual es muy importante para la obtención de este tipo de sólidos a escala industrial.

6. RECOMENDACIONES

- Dado a la excelentes propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los sólidos de la serie Ac, se sugiere trabajar con porcentajes de suspensión de la arcilla mayores a 25% p/v.
- Realizar análisis de caracterización adicionales tales como TGA-DTA y TPR con el fin de establecer mejor el comportamiento de los materiales frente a un eventual tratamiento térmico.
- Se sugiere optimizar parámetros tales como la velocidad de adición del peróxido de hidrógeno y la relación catalizador/sustrato con el fin de que los sólidos modificados provean un mayor porcentaje de eliminación de NM.

7. PRODUCTOS DE LA INVESTIGACION

Esta investigación ha sido sometida a divulgación científica a través de la participación en los siguientes eventos:

1. Titulo: *“Incorporación de especies de Fe y Ce en la preparación de Al-PILC’s en medio concentrado; evaluación catalítica en la oxidación de naranja de metilo en medio acuoso”*

Modalidad: Poster

Evento: XXIX Congreso Latinoamericano de Química – 27 de Septiembre al 1 Octubre 2010 - Cartagena, Colombia.

ISBN: 978-958-99607-0-7

2. Titulo: *“Pillared clays with Al/Fe, Al/Ce and Al/FeCe in concentrated medium: Synthesis and catalytic activity in the CWPO of methyl orange”*

Modalidad: Poster

Evento: 43rd IUPAC World Chemistry Congress – July 30 to August 5 2011- San Juan Puerto Rico.

3. Titulo: “*Modificación y caracterización de una bentonita colombiana con sistemas mixtos de Al/Fe, Al/Ce y Al/Fe-Ce*”

Modalidad: Ponencia aceptada – Presentación Oral

Evento: X Congreso Nacional de Estudiantes de Química – 9 al 11 de Noviembre 2011- Pereira.

4. Caguazango E., Delgado X., Silva L., “*Effect of the solvent in pillared clays with Al/Fe, Al/Ce and Al/FeCe in concentrated medium: Synthesis and catalytic activity in the CWPO or methyl orange* ” En preparacion - 2011

BIBLIOGRAFIA

Allouche L., Huguenard C., Taulelle F., 3QMAS of three aluminum polycations: space group consistency between NMR and XRD. *J. Phys. Chem. Solids.*, 62: 1525–1531, 2001.

Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today*, 53:51–59, 1999

Aouad A., Mandalia T., Bergaya F. A novel method of Al-pillared montmorillonite preparation for potential industrial up-scaling. *Appl. Clay Sci.*, 28:175–182, 2005.

Bahamonde A., Mohino F., Rebollar M., Yates M., Avila P., Mendioroz S. Pillared clay and zirconia-based monolithic catalysts for selective catalytic reduction of nitric oxide by methane. *Catal. Today*, 69:233–239, 2001

Barrault J., Bouchoule C., Echachoui K., and Frini-Srasra N. Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed (AlCu)-pillared clays. *Appl. Catal. B: Environ.*, 15:269–274, 1998.

- Bartley G. J. J. Zirconium pillared clays. *Catal. Today*, 2:233–241, 1988.
- Belver C., Vicente M. A., Martinez-Arias A., Fernandez-Garcia M. Fe-saponite pillared and impregnated catalysts: II. nature of the iron species active for the reduction of NO_x with propene. *Appl. Catal. B: Environ.*, 50:227–234, 2004.
- Bergaya F., B.K.G. Theng., G. Lagaly., Pillared Clays and Clay Minerals; *Handbook of Clay Science* - Chapter 7.5., 2006.
- Bhargava S., Tardio J., Prasad J., Föoger K., Akolekar D., Grocott S. Wet oxidation and catalytic wet oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45:1221–1258, 2006.
- Bodman S. D., McWhinnie W. R., Begon V., Suelves I., Lazaro M. J., Morgan T. J., Herod A. A., Kandiyoti R. Metal-ion pillared clays as hydrocracking catalysts (I): Catalyst preparation and assessment of performance at short contact times. *Fuel*, 81:449–459, 2002.
- Booij E., Klopogge J. T., Van Veen J. A. R. Large pore REE/Al pillared bentonites: Preparation, structural aspects and catalytic properties. *Applied Clay Science*, 11:155-162, 1996.
- Burch R. Warburton C. I. Zr-containing pillared interlayer clays: I. Preparation and structural characterisation. *J. Catal.*, 97:503–510, 1986.
- Calleja G., Melero J.A., Martinez F., Molina R. Activity and resistance of iron-containing amorphous, zeolitic and mesostructured materials for wet peroxide oxidation of phenol. *Water Res.*, 39:1741–1750, 2005.
- Campos A., Gagea B.C., Moreno S., Jacobs P., Molina R. Hydroisomerization of decane on Pt/Al, Ce-pillared vermiculites. *Stud. Surf. Sci. Catal.* Elsevier, 170:1405–1410, 2007.
- Cañizares P., Valverde J, Sun Kou M., Molina C., Synthesis and characterization of PILCs with single and mixed oxide pillars prepared from two different bentonites. A comparative study. *Microporous and Mesoporous Materials.*, 29: 267–281. 1999.
- Carriazo J., Guelou E., Barrault J., Tatibouet J.M., Molina R., Moreno S. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. *Water Res.*, 39:3891–3899, 2005.

Carriazo J.G., Centeno M.A., Odriozola J.A., Moreno S., Molina R. Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions. *Appl. Catal. A: Gen.*, 317:120–128, 2007.

Carriazo J.G., Guelou E., Barrault J., Tatibouet J.M., Moreno S., Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays. *Appl. Clay Sci.*, 22:303–308, 2003.

Carriazo J.G., Molina R., Moreno S. A study on Al and Al-Ce-Fe pillaring species and their catalytic potential as they are supported on a bentonite. *Appl. Catal. A: Gen.*, 334:168–172, 2008.

Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Mater. Res. Bull.*, 23:1711–1718, 1988.

Centeno M. A., Paulis M., Montes M., Odriozola J. A. Catalytic combustion of volatile organic compounds on Au/CeO₂/Al₂O₃ and Au/Al₂O₃ catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.*, 234:65–78, 2002.

Chae H. J., Nam I.-S., Ham S. W., Hong S. B. Physicochemical characteristics of pillared interlayered clays. *Catalysis Today*, 68:31-40, 2001.

Chae Ho J., Nam In-Sik, Ham S.W., Hong S. B. Physicochemical characteristics of pillared interlayered clays. *Catal. Today*, 68:31–40, 2001.

Cristiano D.V., Campos A.M., Molina R., Charge reduction in a vermiculite by acid and hydrothermal methods: A comparative study. *J. Phys. Chem B*, 109: 19026–19033, 2005.

Diano W., Rubino R., Sergio M., Al-pillared montmorillonite: Preparation from concentrated slurries of homoionic Ca clay, characterization and thermal stability *Microporous Materials*. 2:179-184, 1994.

Ding Z., Klopogge J. T., Frost R., Lu G., Zhu H. Porous Clays and Pillared Clays-Based Catalyst. Part 2: A Review of the Catalytic and Molecular Sieve Applications. *Journal of Porous Materials*, 8:273-293, 2001.

Domínguez J. M., Botelo-Pozos J. C., López-Ortega A., Ramírez M. T., Sandoval-Florez G., Rojas-Hernández A. (1998). Study of pillar precursors [Ga(III)–Al(III), Ln(III)–Al(III), Zr(IV)] for hydrothermally stable pillared clays. *Catalysis Today* 43: 69-77, 1998.

Enriquez J., Silva L., “Modificación y caracterización de arcillas colombianas con los sistemas Al/Fe, Al/Cu, Al/Fe-Cu como sólidos activos en la oxidación catalítica

húmeda de material orgánico biorefractario en medio acuoso diluido” Trabajo de grado. Departamento de Química – Universidad de Nariño 2008.

Fetter G., Salas P., Velazquez L. A., Bosch P. Ce-Al pillared clays: Synthesis, characterization and catalytic performance. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39:1944-1949. 2000.

Fetter G., Heredia G., Velazquez L. A., Maubert A. M., Bosch P. Synthesis of aluminum-pillared montmorillonites using highly concentrated clay suspensions. *Appl. Catal. A: Gen.*, 162:41–45, 1997.

Frini N., Crespin M., Trabelsi M., Messad D., Van Damme H., Bergaya F. Preliminary results on the properties of pillared clays by mixed Al–Cu solutions. *Appl. Clay Sci.*, 12:281–292, 1997.

Galeano L.A., Gil A., Vicente M.A., Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe-Cu)-intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange., *Applied Catalysis B: Environmental*, 100:271-281, 2010.

Gellings P.J, Bouwmeester J. M. Solid state aspects of oxidation catalysis. *Catalysis Today*, 58:1-53, 2000.

Grim R.E. Clay Mineralogy. McGraw-Hill, 1968. 384 p.

Gil A., Gandía L., Vicente M. Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 42:145-212, 2000.

Gil A., Massinon A., Grange P. Analysis and comparison of the microporosity in Al-, Zr- and Ti-pillared clays. *Microporous Mater.*, 4:369–378, 1995.

Gomez S., “Estudio de la influencia de la carga interlaminar de esmectitas sobre las propiedades fisicoquímicas de arcillas pilarizadas con el sistema Al/Fe” Trabajo de grado. Departamento de Química – Universidad de Nariño 2007.

Guelou E., Barrault J., Fournier J., Tatibouet J.M., Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron. *Appl. Catal. B: Environ.* 44:1, 2003.

Hernando M. J., Pesquera C., Blanco C., Benito I., Gonzalez F. Effect of Ce on catalytic properties of pillared montmorillonite with Al- and Ga Al-polyoxocations. *Appl. Catal. A: Gen.*, 141:175–183, 1996.

Hernando M. J., Pesquera C., Blanco C., González F. Synthesis, Characterization and catalytic properties of pillared montmorillonite with Aluminum/cerium polyoxycations. *Chem. Mater.*, 13: 2154-2159, 2001.

Hernando M.J., Blanco C.,Pesquera C., González F., Study of the porosity of montmorillonite pillared with aluminum/cerium *Studies in Surface Science and Catalysis.*, 142:1253-1260.2002.

Jianxin Chen, Lizhong Zhu. Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite. *Catalysis Today* 126:463, 2007.

Johansson G., Lundgren G., Sillén L.G., Soderquist R. On the crystal structure of a basic aluminium sulfate and corresponding selenate. *Acta Chem Scand*, 14:769–771, 1960.

Jones W. The structure and properties of pillared clays. *Catal. Today*, 2: 357–367, 1988.

Lakshmi K. M., Lakshmi S. P., Ram P. K. V., Figueras F. Iron pillared clay – an efficient catalyst for ring opening of oxiranes. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 156:289–292, 2000.

Legube B., Leitner N. K. V. Catalytic ozonation: A promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catalysis Today*, 53:61-72, 1999.

Leitenburg C., Goi D., Primavera A., Trovarelli A., Dolcetti G. Wet oxidation of acetic acid catalyzed by doped ceria. *Applied Catalysis B*, 11:29. 1996

Luck F. Wet air oxidation: past, present and future. *Catal. Today*, 53:81–91, 1999.
Gogate P. R. Pandit A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.*, 8:501–551, 2004.

Rosenfeldt Erik J., Linden Karl G., Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂ *Water research.*, 40: 3695, 2006.

Molina R.,Moreno S., Poncelet G. Al-pillared hectorite and montmorillonite prepared from concentrated clay suspensions: structural, textural and catalytic properties. *Stud. Surf. Sci. Catal.* Elsevier, 130 part 2:983–988, 2000.

Moore D., Reynolds R. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. Oxford University Press, New York, 1997. 373 p.p

Moreno S., Gutierrez E., Alvarez A., Papayannakos N.G., Poncelet G. Al-pillared clays: from lab syntheses to pilot scale production characterisation and catalytic properties. *Appl. Catal. A: Gen.*, 165:103–114, 1997.

Moreno S., Sun Kou R., Molina R., Poncelet G. Al-, Al,Zr-, and Zr-pillared montmorillonites and saponites: Preparation, characterization, and catalytic activity in heptane hydroconversion. *J. Catal.*, 182:174–185, 1999.

Neamțu M., Catrinescu C., Kettrup A., Effect of dealumination of iron(III) -exchanged Y zeolites on oxidation of Reactive Yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide. *Applied Catalysis B: Environmental.*, 51: 149-157. 2004.

Olaya A., Moreno S., Molina R. Synthesis of pillared clays with aluminum by means of concentrated suspensions and microwave radiation. *Catal. Commun.*, 10:697–701, 2009.

Olaya A., Moreno S., Molina R. Synthesis of pillared clays with Al₁₃-Fe and Al₁₃-Fe-Ce polymers in solid state assisted by microwave and ultrasound: Characterization and catalytic activity. *App Cat A.*, 370: 7-15. 2009.

Olphen V., *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, Wiley (Ed), 2nd ed. New York, 1997.

Pinnavaia T. J., Tzou M., Landau S. D., Raythatha R. H. On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxo cations of aluminum. *J. Mol. Catal.*, 27:195–212, 1984.

Plee D., Borg F., Gatineau L., Fripiat J. J. High-resolution solid-state ²⁷Al and ²⁹Si nuclear magnetic resonance study of pillared clays. *Journal of American Chemical Society*, 107: 2362-2369, 1985.

Safarzadeh-Amiri A., Bolton J., Cater S. The use of iron in advanced oxidation processes. *J. Adv. Oxid. Technol.*, 1:18–26, 1996.

Schoonheydt R., Leeman A., Scorpion A., Lennotte I., Grobet P. The Al pillaring of clays Part II. pillaring with [AlO₄Al₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺. *Clay. Clay Miner.*, 42:518–525, 1994.

Schoonheydt R. Leeman H. Pillaring of saponite in concentrated medium. *Clay Minerals*, 27:249–252, 1992.

Schoonheydt R., Leeman H., Pillaring of saponite in concentrated medium. *Clay Minerals*, 27:249–252, 1992.

Sterte J. Hidrotermal treatment of hydroxylation precursor solutions. *Catalysis Today*, 2: 219-231, 1998.

Storaro L., Lenarda M., Gazerla R., Rinaldi A. Preparation of hydroxy Al and Al/Fe pillared bentonites from concentrated clay suspensions. *Microporous Mater.*, 6:55–63, 1996.

Storaro L., Lenarda M., Perissinotto M., Lucchini V., Ganzeria R. Hydroxy-Alpillaring of concentrated suspensions of smectite clays. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 20:317–331, 1998.

Suzuki K., Horio M., Mori T. Preparation of alumina-pillared montmorillonite with desired pillar population. *Mater. Res. Bull.*, 23:1711–1718, 1988.

Sychev M., Shubina T., Rozwadowski M., Sommen A. P. B., De Beer V. H. J., van Santen R. A. Characterization of the microporosity of chromia- and titaniapillared montmorillonites differing in pillar density.: I. adsorption of nitrogen. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 37:187–200, 2000.

Thomas J. M., Thomas W. J. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. VCH Verlag, Weinheim. 1997

Timofeeva M.N., Khankhasaeva S.Ts., Chesalov Yu.A., Tsybulya S.V., Panchenko V.N., Dashinamzhilova E.Ts., Synthesis of Fe,Al-pillared clays starting from the Al,Fe-polymeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties *App. Cat B: Environmental.*, 88:127-134. 2009.

Tomlinson A. G. W. Characterization of pillared layered structures. *Journal of Porous Materials.*, 5:259-274, 1998.

Trovarelli A. Catalytic properties of ceria and CeO₂ – containing materials. *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, 38:439-519, 1996.

Vaughan D. E. W. Pillared clays - a historical perspective. *Catal. Today*, 2: 187–198, 1988.

Vicente M. A. and Lambert J. F. Al-pillaring of saponite with the polycation [Al₁₃OH₂₄(H₂O)₂₄]¹⁵⁺ using a new synthetic route. *Clay Miner.*, 51:168–171, 2003.

Yamanaka S. Hattori M. Iron oxide pillared clay. *Catal. Today*, 2:261–270, 1988.