

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA CARGA INTERLAMINAR DE
ESMECTITAS, SOBRE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE ARCILLAS
PILARIZADAS CON EL SISTEMA Al/Fe

SANDRA PATRICIA GÓMEZ JOJOA

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2007

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA CARGA INTERLAMINAR DE
ESMECTITAS, SOBRE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE ARCILLAS
PILARIZADAS CON EL SISTEMA Al/Fe

SANDRA PATRICIA GÓMEZ JOJOA

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

Director:
M. Sci. LUIS ALEJANDRO GALEANO

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2007

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

Artículo 1º del acuerdo No 324 del 11 de octubre de 1996, emanado del honorable Consejo Directivo de la Universidad de Nariño.

Nota de Aceptación

Director

Jurado

Jurado

San Juan de Pasto, Septiembre de 2007.

AGRADECIMIENTOS

A mis Padres y Hermanos, quienes me han apoyado en la culminación de mi carrera universitaria.

A la Universidad de Nariño por brindarnos la oportunidad de crecer personal y profesionalmente; A mi Asesor Luis Alejandro Galeano por orientarme académicamente, por todo su apoyo y comprensión, al grupo de profesores del programa de química, así como también a todo el personal de laboratorios por su ayuda y colaboración.

Al Dr. Carlos Córdoba Barahona por todo el apoyo brindado en el desarrollo de este proyecto, así como también al Centro de Investigación en Materiales Cerámicos y a su director Omar Paredes, por el soporte económico y logístico en la realización del mismo, a Jenny Mera quien no solo me presto su ayuda, sino que me brindo su sincera amistad.

Al Centro de Catálisis Heterogénea de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogota, especialmente a su directora Sonia Moreno, quien me permitió realizar parte de mi trabajo de investigación en las instalaciones del laboratorio.

Al laboratorio de Geoquímica del Instituto Colombiano de Geología y Minería "INGEOMINAS", sede Bogota, en especial a la Ingeniera Alicia Montes, por su colaboración en la caracterización química de los materiales obtenidos.

A los Laboratorios Especializados de la Universidad de Nariño, en especial a Sandra Espinosa y Maria del Rosario por brindarme su ayuda y colaboración en mi trabajo de investigación.

A mis compañeros y a mis amigos Nevar, Viviana y Mónica por su sincera amistad y ayuda.

DEDICATORIA

A Dios Todopoderoso quien me acompaña con sus bendiciones en mi diario caminar, a mis padres Jairo y Elena de quienes recibo amor, apoyo y comprensión en todos los momentos de mi vida y quienes me han ayudado a cumplir mis metas con esfuerzo y dedicación, a mis hermanos Alex y Jimena quienes me han acompañado en todo mi proceso universitario.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	
1. OBJETIVOS	20
1.1 OBJETIVO GENERAL	20
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
2. CONSIDERACIONES TEÓRICAS Y ESTADO DEL ARTE	21
2.1 CONCEPTOS BÁSICOS SOBRE LAS ARCILLAS	21
2.1.1 Arcillas tipo Esmectita	23
2.1.1.1 Bentonita	23
2.1.1.2 Vermiculita	24
2.1.1.3 Montmorillonita	24
2.1.1.4 Saponita	24
2.2 PROPIEDADES CARACTERÍSTICAS DE LAS ARCILLAS	24
2.2.1 Superficie Específica	25
2.2.2 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)	25
2.2.3 Capacidad de Adsorción	26
2.2.4 Hidratación e Hinchamiento	26
2.2.5 Plasticidad	26
2.2.6 Actividad Catalítica	27

2.3	ARCILLAS PILARIZADAS	27
2.3.1	Precursores de Aluminio	29
2.3.2	Factores que Afectan el Proceso de Pilarización	30
2.3.3	Influencia de la Pilarización sobre las Propiedades Ácidas	31
2.3.4	Influencia de la Pilarización sobre la Estabilidad Térmica	32
2.3.5	Influencia de la Pilarización sobre la Porosidad	32
2.3.6	Propiedades de los Sólidos luego de la Modificación	32
2.4	ARCILLAS PILARIZADAS CON EL SISTEMA Al/Fe	32
2.5	FENÓMENO CATALÍTICO	34
2.5.1	Catálisis Homogénea	35
2.5.1.1	Catalizadores Homogéneos	35
2.5.2	Catálisis Heterogénea	35
2.5.2.1	Catalizadores Heterogéneos	36
3.	METODOLOGÍA	37
3.1	DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA	37
3.1.1	Purificación de los Materiales de Partida	38
3.1.1.1	Homoionización del Material de Partida	38
3.1.1.2	Separación de la Fracción con Diámetro de Partícula menor a 2µm por Sedimentación Diferencial	39
3.2	MODIFICACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA VÍA INTERCALACIÓN/PILARIZACIÓN EL SISTEMA MIXTO Al/Fe	39
3.2.1	Preparación de la Solución Intercalante	40
3.2.2	Intercalación	40
3.2.3	Lavado, Secado y Calcinación	40

3.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS MATERIALES DE PARTIDA Y MODIFICADOS	41
3.3.1 Análisis Químico Elemental	42
3.3.2 Capacidad de Intercambio Catiónico	42
3.3.3 Difracción de Rayos X	42
3.4 EVALUACION CATALITICA	43
3.4.1 Actividad Catalítica	43
3.4.2 Seguimiento de la Reacción	43
3.4.3 Determinación de la Selectividad de la Reacción	44
3.4.4 Estabilidad de los Catalizadores en la Reacción	44
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	45
4.1 ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL	45
4.1.1 Incorporación de Hierro en función de la Estructura del Material de Partida	46
4.2 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO INICIAL Y RESIDUAL (CIC)	47
4.2.1 Compensación de Carga en Función de la CIC del Material de Partida (CICA)	48
4.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX-POLVO)	49
4.3.1 Arcillas Naturales	49
4.3.2 Arcillas Modificadas	53
4.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS SÓLIDOS MODIFICADOS	58
4.4.1 Reacción de Oxidación de Fenol en Medio Acuoso Diluido	58
4.4.1.1 Actividad Catalítica	59
4.4.1.2 Selectividad Catalítica	61

4.4.4.3 Estabilidad de los Catalizadores en Medio Acuoso	62
5. CONCLUSIONES	64
6. RECOMENDACIONES	65
BIBLIOGRAFIA	66
ANEXOS	

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura Clásica de una Montmorillonita	22
Figura 2. Pasos Involucrados en el Proceso de Pilarización	28
Figura 3. Estructura del Polihidroxidación Keggin $(Al_{13})^{7+}$	30
Figura 4. CIC Inicial y Residual y Porcentaje de Carga Compensada para Los Materiales Modificados	48
Figura 5. DRX Bentonita del Valle del Cauca BV	50
Figura 6. DRX Esmectita de Cabañas EC	51
Figura 7. DRX Montmorillonita Colombiana	51
Figura 8. DRX Vermiculita	52
Figura 9. DRX de BV Modificadas, en función de la relación Al/Fe	54
Figura 10. DRX de EC Modificadas, en función de la relación Al/Fe	55
Figura 11. DRX de M9 Modificadas, en función de la relación Al/Fe	56
Figura 12. DRX de V Modificadas, en función de la relación Al/Fe	57
Figura 13. Conversión de Fenol para los Sólidos Modificados en Función del Tiempo de Reacción	61
Figura 14. Conversión de COT para los Sólidos Modificados en Función del Tiempo de Reacción	62

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Denominación de Arcillas de Partida y Modificadas con Al/Fe	41
Tabla 2. Análisis Químico Elemental de los Materiales de Partida y Modificados con Al/Fe	45
Tabla 3. Eficiencia de Inserción del Fe, Capacidad de Intercambio Catiónico y Porcentaje de Carga Compensada de los Materiales	47
Tabla 4. Reflexiones Características de la Vermiculita	52
Tabla 5. Actividad Catalítica de los Sólidos Modificados	60

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Curvas de Calibración, Análisis Químico Elemental por Absorción Atómica Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K.

Anexo B. Condiciones Experimentales Análisis Químico Elemental.

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 isomorfica 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.

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

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

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 interlaminares 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 interlaminares, de cationes con diferente grado de hidratación como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , y Mg^{2+} .

RESUMEN

Se estudió la modificación de arcillas naturales tipo esmectita dioctaédricas y trioctaédricas, con diferentes magnitud y localización de carga interlaminar, por el método de intercalación/pilarización con precursores de pilarización mixtos de Al/Fe, cambiando las relaciones atómicas nominales $(\text{Fe}/(\text{Al}+\text{Fe}) \cdot 100) \leq 5,0$. Se evaluó el efecto de la modificación sobre las propiedades fisicoquímicas de los materiales resultantes.

Los materiales de partida y modificados fueron caracterizados fisicoquímicamente por técnicas convencionales tales como: Difracción de rayos X en polvo, análisis químico elemental por absorción atómica y capacidad de intercambio catiónico (CIC); En las arcillas dioctaédricas modificadas la eficiencia de inserción de hierro sube a medida que aumenta la proporción del mismo en la solución intercalante, mientras en las arcillas trioctaédricas se presenta mayor eficiencia de inserción de hierro en la medida en que disminuye la proporción de hierro en la solución intercalante. La eficiencia de inserción del hierro en estos materiales parece ser directamente proporcional a la magnitud de la carga interlaminar del material de partida (estimada con la CIC). Los sólidos fueron evaluados catalíticamente en la oxidación de fenol en medio acuoso diluido con peróxido de hidrógeno, mostrando valores de conversión de fenol y eliminación de carbono orgánico total (COT) característicos de arcillas pilarizadas; Igualmente, resultaron estables en el medio fuertemente oxidante de la reacción, evidenciando la fijación del hierro, en formas químicas activas en la reacción CWPO, de enorme interés en aplicaciones ambientales.

ABSTRACT

It was studied the modification of natural clays type smectite dioctahedral and trioctahedral, with different magnitude and localization of interlayer load by the intercalated/pillaring method with precursors of mixed pillaring of Al/Fe, changing the nominal atomic relationships $(\text{Fe}/(\text{Al}+\text{Fe}))*100 \leq 5,0$. The effect of the modification was evaluated about the physicochemical properties of the resulting materials.

The departure materials and modified was characterized physicochemical for technical conventional such as: X-ray diffraction in powder, elementary chemical analysis for atomic absorption and cationic interchange ability (CIC); In the dioctahedral clays modified the efficiency of iron insert ascends as the proportion of the same one increases in the intercalating solution, while in the trioctahedral clays bigger efficiency of iron insert is presented in the measure in that it diminishes the iron proportion in the intercalating solution. The efficiency of insert of the iron in these materials seems to be directly proportional to the magnitude of the interlayered load of the departure material (dear with the CIC). The solids were evaluated catalytically in the fenol oxidation between watery diluted with peroxide of hydrogen, showing values of fenol conversion and elimination of total organic carbon (COT) characteristic of the pillared clays; Equally, they were stable in the means strongly oxidizer of the reaction, evidencing the fixation of the iron, in active chemical forms in the reaction CWPO, of enormous interest in environmental applications.

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo de grado esta enmarcado dentro de la línea de investigación en catálisis ambiental que se viene fortaleciendo en el grupo de investigación en materiales funcionales y catálisis, orientada al estudio de aplicaciones catalíticas para la remediación de la contaminación acuática y el desarrollo de tecnologías más limpias. El estudio del proceso de intercalación/pilarización con el sistema mixto Al/Fe representa un gran interés, dada la actividad catalítica que los materiales resultantes muestran en la reacción de oxidación de tóxicos orgánicos en medio acuoso diluido con peróxido de hidrógeno. Así, se busca establecer la influencia de la localización y cantidad de carga interlamina de las arcillas de partida sobre las propiedades fisicoquímicas, y por ende el desempeño catalítico, de los materiales modificados con precursores metálicos en el rango de relaciones atómicas nominales $(\text{Fe}/(\text{Al}+\text{Fe})) \cdot 100 \leq 5,0\%$.

Las arcillas pilarizadas constituyen una de las series más estudiadas entre los materiales microporosos; Dentro de la arcilla son importantes dos factores para lograr una modificación exitosa por intercalación/pilarización: la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y la capacidad de expansión (capacidad de hinchamiento). Dichas propiedades permiten obtener una mejor distribución de los pilares en los espacios interlaminares de la arcilla y por tanto una mejor dispersión de la fase activa, considerando la posibilidad de fijar fuertemente los centros activos sobre el pilar, mediante la síntesis de un pilar mixto.

Así mismo, la comparación de las propiedades fisicoquímicas de las arcillas naturales de partida con las de las arcillas modificadas, constituye un campo de la ciencia en el que hay necesidad de explorar aún más con el fin de establecer los efectos directos que las características estructurales de los materiales de partida ya sean dioctaédricos o trioctaédricos con baja o elevada carga interlamina, tienen sobre los materiales modificados. Dichas propiedades permiten establecer la mejor concentración atómica nominal del Fe en la relación $\text{Fe}/(\text{Al}+\text{Fe})$, con el fin de lograr materiales con mejores propiedades fisicoquímicas que contribuyan decididamente a la resolución de diversos problemas ambientales mediante su empleo como catalizadores y/o adsorbentes mas eficientes, posibilitando el desarrollo de procesos cada vez más limpios.

El presente estudio busca establecer, como se mencionó anteriormente, la influencia de la estructura del material de partida (arcillas naturales) sobre las propiedades fisicoquímicas finales de las arcillas modificadas mediante el método de intercalación/pilarización estudiando el efecto de: *i*) ubicación de la carga interlamina – estructuras dioctaédricas vs trioctaédricas, y *ii*) la cantidad de carga interlamina asociada a estructuras tipo esmectita.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Modificar por el método de intercalación/pilarización, esmectitas naturales con diferentes características de carga interlaminar, y evaluar su efecto sobre las propiedades fisicoquímicas de los materiales resultantes.

1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- ✓ Evaluar el efecto de la ubicación y cantidad de carga interlaminar en esmectitas dioctaédricas y trioctaédricas, sobre las propiedades fisicoquímicas de las arcillas pilarizadas con el sistema mixto Al/Fe.
- ✓ Modificar los materiales de partida con soluciones intercalantes mixtas de Al/Fe con relaciones atómicas nominales $(Fe/(Al+Fe)*100) \leq 5,0$.
- ✓ Caracterizar fisicoquímicamente los materiales resultantes por técnicas convencionales: Difracción de rayos X en polvo (DRX), Análisis Químico Elemental y Capacidad de Intercambio Catiónico.

2. CONSIDERACIONES TEÓRICAS Y ESTADO DEL ARTE

2.1 CONCEPTOS BASICOS SOBRE LAS ARCILLAS

El término arcilla no sólo tiene connotaciones mineralógicas, sino también de tamaño de partícula y en este sentido se consideran arcillas todas las fracciones con un tamaño de grano inferior a $2\mu\text{m}$. Según esto, todos los filosilicatos podrían considerarse arcillas si se encuentran dentro de dicho rango de tamaños. Las arcillas son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son, en su mayor parte, productos finales de la meteorización de los silicatos que, formados a mayores presiones y temperaturas, se hidrolizan en el medio exógeno. Las propiedades de las arcillas son consecuencia de sus características estructurales y por ello es imprescindible conocer su estructura para poder comprender sus propiedades. Las arcillas, al igual que el resto de los filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones óxido e hidroxilo. Los grupos tetraédricos $(\text{SiO})_4^{4-}$ se unen compartiendo tres de sus cuatro átomos de oxígeno con otros vecinos formando capas de extensión bidimensional ilimitada y fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos.

En estas últimas, los tetraedros se condensan formando hexágonos entre si, donde el silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por Al^{3+} o Fe^{3+} . Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas de tipo gibsita, lámina de alumina fruto de la combinación de octaedros de aluminio, o brucita, lámina hidratada fruto de combinar octaedros de magnesio en coordinación 6 con grupos OH^- compartiendo aristas que forman otro tipo de capa; estas capas se apilan unas sobre otras y son retenidas por enlaces hidrógeno, en ellas el Al o el Mg pueden estar sustituidos por Fe^{2+} o Fe^{3+} y más raramente por Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn. El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos $(\text{OH})^-$ de la capa brucítica o gibsítica, de forma que, en este plano, quede un grupo $(\text{OH})^-$ en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales, de las capas tetraédricas. El resto de los $(\text{OH})^-$ son sustituidos por los oxígenos de los tetraedros¹.

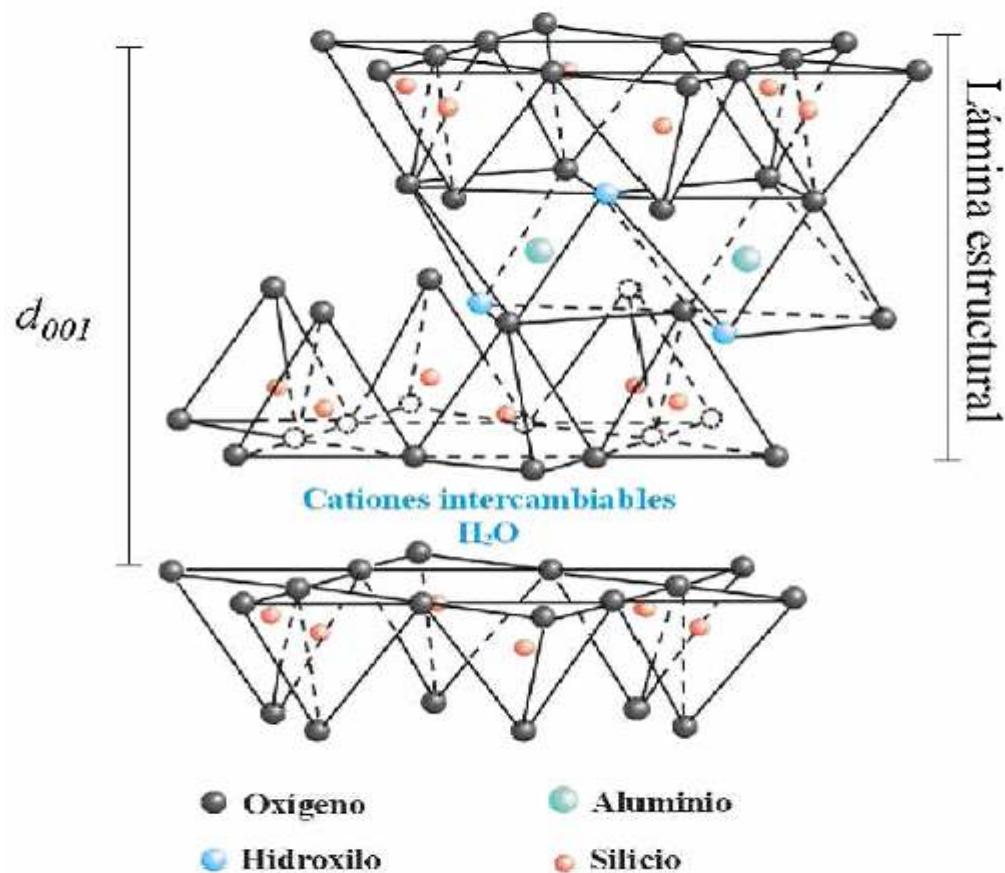
Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: tetraédrica más octaédrica y se denominan bilaminares, 1:1, o T:O; o bien por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas, denominándose trilaminares, 2:1 o T:O:T.

¹ BESOAIN, E. Mineralogía de Arcillas de Suelos. 1985 pp 225-271

A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina, como se puede observar en la estructura clásica de una montmorillonita, la cual corresponde al tipo 2:1 (Figura 1).

Si todas las posiciones octaédricas están ocupadas por iones metálicos, la lámina se denomina trioctaédrica (Mg^{2+} predomina en la capa octaédrica). Si solo están ocupadas dos tercios de las posiciones octaédricas y el tercio restante está vacante, se denomina dioctaédrica (siendo el Al^{3+} el catión octaédrico predominante).

Figura 1. Estructura Clásica de una Montmorillonita².



En algunos filosilicatos (esmeclitas, vermiculitas, micas...) las láminas no son eléctricamente neutras debido a las sustituciones de algunos cationes por otros de distinta carga. El balance global de carga se mantiene por el ingreso, en el espacio interlamilar o espacio existente entre dos láminas consecutivas, de

² GALEANO, L. A. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia. 2003.

cationes (como por ejemplo K^+ en el grupo de las micas) o cationes hidratados (como Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} en las vermiculitas y esmectitas).

2.1.1 Arcillas tipo Esmectita. Las esmectitas son los filosilicatos laminares en los cuales los bloques del edificio básico son tetraedros de silicio y octaedros de magnesio, se caracterizan por ser del tipo 2:1 y por su facilidad para experimentar sustituciones isomórficas en las láminas T y O, generando cargas parciales negativas en la superficie. El balance de carga se mantiene por la presencia en el espaciado interlaminar de cationes con diferente grado de hidratación, como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , y Mg^{2+} . Esta estructura laminar, permite a las esmectitas distribuir superficialmente la carga y obtener una baja densidad de carga, un alto grado de hinchamiento y la capacidad de intercambiar los cationes de compensación por otros de mayor tamaño; la uniformidad en esta distribución de carga depende del tipo de sustitución isomórfica que prevalezca ya que dentro de las arcillas tipo esmectita se clasifican dos series: las dioctaédricas y las trioctaédricas.

Dentro de este tipo de arcillas se encuentran las bentonitas, vermiculitas y montmorillonitas, cuya diferencia fundamental está en la carga interlaminar, la cual es más elevada en la arcilla tipo vermiculita debido al mayor número de sustituciones isomórficas de silicio por aluminio en las capas tetraédricas comparado, con las presentes en una montmorillonita.

2.1.1.1 Bentonita. La bentonita es un mineral natural y está compuesta básicamente de montmorillonita, esmectita dioctaédrica y, en más baja proporción, minerales no arcillosos como cuarzo, calcita, dolomita y yeso. El mineral crudo, por lo general, se encuentra mezclado íntimamente con materiales de difícil identificación como cristobalita, caolinita e illita³. Se caracteriza por ser un material plástico, altamente coloidal y capaz de aumentar su volumen muchas veces en presencia de agua.

Este tipo de mineral posee una estructura laminar con una baja densidad de carga y la presencia de sustituciones con cationes hidratados en su espacio interlaminar, lo que le confiere a la arcilla una buena capacidad de intercambio catiónico (CIC).

La clasificación industrial más aceptada establece tipos de bentonitas en función de su capacidad de hinchamiento en agua. Según este criterio Patterson y Murray⁴, distinguen tres tipos principales de bentonitas: *i)* altamente hinchables o sódicas; *ii)* poco hinchables o cálcicas y *iii)* moderadamente hinchables o intermedias.

³ GRIM, R.E., *Applied Clay Minerals.*, Mc Graw Hill Book Company, Inc. International Series in the Earth Science. New York (1968).

⁴ PATTERSON, S. H., & MURRAY, H. H. "Clays". In: *Industrial Minerals and Rocks.* Soc. of Min. Engh. of Am. Inst. of Min. Met. and Petrol. Eng. New York. (1983).

Como se puede observar, dicha clasificación depende también del tipo de catión de compensación que se encuentre alojado en la interlámina de la arcilla, lo cual termina afectando de manera importante las propiedades fisicoquímicas de la arcilla y, por ende, la manera como se comporta el material frente a un proceso de modificación por intercambio iónico.

2.1.1.2 Vermiculita. La vermiculita es un mineral que presenta un amplio rango de composiciones y su estructura es muy similar a la de la mica por lo cual en algunas ocasiones son confundidas. Esto indica que la composición de la vermiculita puede ser compleja y depende del mineral original y del cambio ocurrido durante el proceso de meteorización. En efecto, se ha determinado que esta arcilla se deriva de la alteración de las micas (biotita) y clorita, considerándose incluso como un material intermediario en la transformación natural de micas hasta esmectitas. De acuerdo con estudios realizados por Hendricks y Jefferson⁵, la estructura de la vermiculita corresponde a la de una arcilla trioctaédrica de tipo 2:1 con una alta densidad de carga interlaminar; la vermiculita contiene una doble capa de moléculas de agua entre las láminas que siguen la configuración del retículo hexagonal de los dos planos de oxígenos basales. En la capa tetraédrica ocurren sustituciones de Si^{4+} por Al^{3+} y en la capa octaédrica, donde prevalecen cationes de hierro y aluminio, ocurren sustituciones de Fe^{3+} y Al^{3+} por Mg^{2+} .

2.1.1.3 Montmorillonita. La montmorillonita es un mineral de tipo dioctaédrico que presenta una baja densidad de carga, tiene una escasa cohesión entre las capas lo cual garantiza un alto grado de hinchamiento y dispersión en soluciones acuosas. Entre las capas estructurales del mineral se sitúan los cationes de intercambio que son los compensadores del desequilibrio eléctrico provocado por las sustituciones isomorfas en las subredes tetraédricas y octaédricas del material. Estos sólidos sujetos a modificación previa en su polaridad son capaces de absorber grandes cantidades de sustancias orgánicas, por ejemplo, colorantes orgánicos, aminas alifáticas y proteínas.

2.1.1.4 Saponita. Las saponitas son minerales trioctaédricos en los cuales prevalece la sustitución en la capa tetraédrica de átomos de Si por Al; el resultado de este tipo de sustitución isomórfica son cargas negativas altamente localizadas sobre las láminas de la arcilla⁶.

2.2 PROPIEDADES CARACTERÍSTICAS DE LAS ARCILLAS

Las importantes aplicaciones industriales de este grupo de minerales radican en sus propiedades fisicoquímicas. Dichas propiedades se derivan principalmente de:

⁵ HENDRICKS, S. B.; JEFERSON, M. E. *American Mineralogist*. 863 (2) 1938.

⁶ KLOPROGGE J., EVANS R., HICKEY L., RAY L.F., *Appl. Clay Sci* 20 (4) (2002) 157–163.

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

Como consecuencia de estos factores pueden presentar una elevada área superficial y, a la vez, la presencia de una alta superficie activa con enlaces no saturados. Por ello, pueden interactuar con muy diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y son capaces en algunos casos de hinchar, con el desarrollo de propiedades reológicas especiales en suspensiones acuosas⁷.

La presencia en el espacio interlaminar de cationes débilmente ligados y con estado variable de hidratación, que pueden ser intercambiados con relativa facilidad mediante la puesta en contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes es la base de multitud de aplicaciones industriales.

2.2.1 Superficie Específica. La superficie específica o área superficial de un sólido se define como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna (en este caso superficie interlaminar) de las partículas constituyentes expresada por unidad de masa en m^2/g .

Las arcillas poseen una elevada superficie específica muy importante para ciertas aplicaciones como la catálisis heterogénea, en donde la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad. Sin embargo, por diversos factores como el taponamiento de intersticios y la contaminación con diversas fases no expandibles, las superficies específicas observadas para esmectitas naturales suelen no exceder los $30 \text{ m}^2/\text{g}$, atribuibles casi en su totalidad a superficie externa².

2.2.2 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC). Es una propiedad fundamental de las esmectitas. Son capaces de intercambiar fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o bien en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en las soluciones acuosas envolventes.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado

⁷ ROBERT A. PINNAVAIA, T. LAGALY, G. GANGAS N., *Pure Appl. Chem.*, 71 (12) (1999) 2367-2371.

pH⁴, y es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas negativas pueden ser generadas de tres formas diferentes:

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

El primer tipo es conocido como carga permanente y supone un 80% de la carga neta del sólido, además, es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. El aporte de los dos últimos tipos de origen varía en función del pH y de la actividad iónica. Corresponden a bordes cristalinos, químicamente activos y representan en promedio el 20% de la carga total de la lámina.

2.2.3 Capacidad de Adsorción. Algunas arcillas encuentran su principal campo de aplicación en el sector de los adsorbentes ya que pueden adsorber agua u otras moléculas en el espacio interlaminar (esmeclitas) o en los canales estructurales (sepiolita y paligorskita). La capacidad de adsorción está directamente relacionada con las características texturales (superficie específica y porosidad). La capacidad de adsorción se expresa en porcentaje de adsorbato con respecto a la masa total de sólido y depende de la afinidad química de la sustancia por la superficie. La adsorción de agua por arcillas adsorbentes suele ser mayor del 100% con respecto a su peso. Las bentonitas pueden alojar por su parte, hasta 20 veces su peso en agua.

2.2.4 Hidratación e Hinchamiento. La hidratación y deshidratación del espacio interlaminar son propiedades características de las esmeclitas cuya importancia es crucial en los diferentes usos industriales. Aunque los dos procesos ocurren con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación sí está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina. La adsorción de agua por los cationes interlaminares tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento; este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan las capas de agua la separación entre las láminas aumenta, lo cual contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras. Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmeclitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la completa disociación de láminas individuales de esmeclita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de propiedades coloidales. Si por el contrario, tienen Ca²⁺ o Mg²⁺ como cationes de cambio su capacidad de hinchamiento es mucho más reducida.

2.2.5 Plasticidad. Las arcillas son eminentemente plásticas. Esta propiedad se debe a que el agua forma una envoltura sobre las partículas laminares produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas

sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas. La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia, nuevamente, de su morfología laminar, tamaño de partícula extremadamente pequeño (elevada área superficial) y alta capacidad de hinchamiento.

2.2.6 Actividad Catalítica. El uso de aluminosilicatos en diferentes campos de la catálisis es casi tan antiguo como el propio concepto de catálisis. Son muchas las aplicaciones de las arcillas como catalizadores o soportes de catalizadores en diferentes procesos químicos. Así, han sido empleadas en reacciones de desulfuración de gasolina, isomerización de terpenos, polimerización de olefinas, ruptura catalítica de petróleo y diversas aplicaciones ambientales, entre muchas otras. Las propiedades catalíticas de las bentonitas son el resultado directo de su elevada superficie específica y tipo de centros activos⁸.

2.3 ARCILLAS PILARIZADAS

Las arcillas pilarizadas (PILCs) constituyen una de las series más extensamente estudiadas en la última década entre los materiales microporosos. Son obtenidas por la intercalación de un polioxocación inorgánico en la interlamina de arcillas tipo esmectita, seguida por la calcinación a elevada temperatura.

El más común de los procedimientos para la modificación de arcillas por éste método implica el intercambio de los cationes interlaminares de compensación por complejos poliméricos obtenidos por la hidrólisis básica de cationes metálicos, secado y calcinación, para generar así materiales con “pilares” estables del o los óxidos metálicos separando las láminas que evitan su colapso y crean espacios interláminar e interpilar de dimensiones moleculares⁹. El sólido final tiene por ende propiedades de tamiz molecular.

Los óxidos metálicos intercalados se mantienen rodeados por las capas del silicato, ofreciendo las características superficiales que los pilares confieren al material, influenciando fuertemente sus propiedades catalíticas y adsorbentes¹⁰. El aumento en el espaciado basal y la generación de una nueva estructura microporosa son las consecuencias directas del proceso, características que a diferencia de los materiales naturales, se mantienen en rangos más amplios de temperatura. Lo anterior conlleva a que estos sólidos sean de interés particular en muy diversos campos de la catálisis heterogénea¹¹. Existen varios métodos para modificar una arcilla por esta vía y entre los parámetros más importantes que influyen el proceso están, *i*) La naturaleza del mineral, *ii*) La naturaleza del

⁸ BOOIJ E., KLOPROGGE T., VAN VEEN R., *Appl. Clay Sci.*, 11 (6) (1996) 155-162.

⁹ BELVER C., BAÑARES M.A., MUÑOZ V., *Appl. Catal. B: Environm.*, 125 (6) (2004) 256-312

¹⁰ DAZA C., MORENO S., MOLINA R., *Scientia et Technicae*, 25 (5) (2004) 122-170.

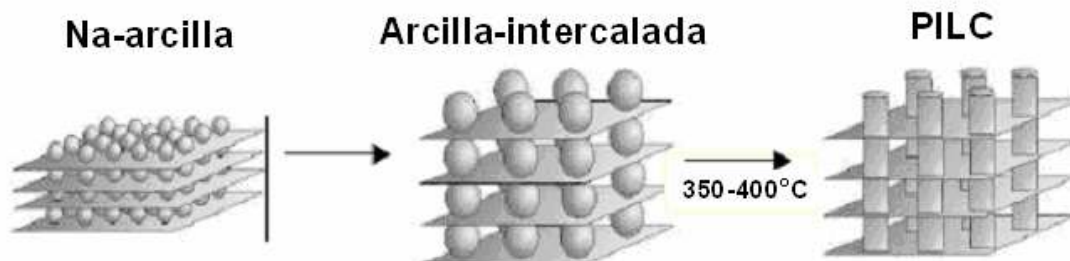
¹¹ YUAN, P., HONGPING H., BERGAYA F., DAQING W., ZHOU J., *Microp. and Mesop. Mater.*, 88 (3) (2005) 8-15.

polihidroxocación y, *iii*) Los parámetros de interacción entre la arcilla y el polihidroxocación, los cuales afectan directamente las propiedades químicas, la textura y la estabilidad térmica del sólido final¹².

Actualmente se están empleando métodos de modificación que involucran dos o más cationes buscando mejorar la estabilidad térmica de la arcilla pilarizada, además de ser una vía para extender sus aplicaciones catalíticas. Normalmente, el primer catión polimeriza fácilmente y, de ellos, el más estudiado es el Al. En tal sentido, se han reportado diversos sistemas de Al con otro metal, entre los que cabe destacar los sistemas Al/Fe, Al/Cu, Al/Zr, Al/Ga, Al/Fe/Ce entre otros. Sin embargo, la obtención de catalizadores más activos y selectivos que respondan a las necesidades de los procesos modernos de forma rentable y ambientalmente amigable, requiere aún de mucha investigación, dada la complejidad de los sistemas involucrados. Así, cada uno de los parámetros implicados en la obtención de arcillas pilarizadas requiere del estudio minucioso para lograr el máximo control del proceso¹³.

De otro lado, dichos materiales son de interés particular en Colombia, toda vez que su variedad en la conformación geológica, topográfica y climática le permite contar con una gran diversidad de yacimientos de minerales arcillosos los cuales, en sinergia con el conocimiento fundamental, podrán generar nuevos materiales elaborados científicamente y ofrecer al sector productivo soporte y alternativas de alta calidad tecnológica a bajo costo. Los pasos involucrados en la pilarización se esquematizan en la Figura 2. Los cationes de intercambio de la esmectita (preferiblemente en su forma sódica), son reemplazados por el polihidroxocación del metal de interés para generar la arcilla intercalada, la cual después de ser sometida a un proceso de calcinación a temperaturas entre 350 y 400°C, forma el óxido del metal intercalante o “pilar” de la estructura².

Figura 2. Pasos Involucrados en el Proceso de Pilarización².



¹² LETAÏEF, S., CASAL B., ARANDA P., LUENGO M.A., RUIZ-HITZKY E., *Appl. Clay Sci.*, 22 (2) (2003) 263–277.

¹³ MUÑOZ V., BELVER C., TRUJILLANO R., RIVES V., ÁLVAREZ A.C., LAMBERT J.F., KORILI S.A., GANDIA L.M., GIL A., *Appl. Catal. A: Gen.*, 267 (2) (2004) 47–58.

La alta superficie específica, el elevado volumen de poro, el tamaño homogéneo de poro, la alta estabilidad térmica, la presencia de centros ácidos en el espacio interlamilar y/o en los centros metálicos activos junto con su bajo costo son todas características muy interesantes de estos materiales para ser empleados como catalizadores¹⁴.

La bentonita del Valle del Cauca sometida al proceso de intercalación/pilarización con Al resulta ser un sólido estable térmicamente con espaciado interlamilar cercano a 18Å, que además presenta características texturales propias de esmectitas modificadas con Al y con acidez suficiente para ser activa en reacciones de catálisis ácida¹⁵. PEREZ A.¹⁶ evaluó el efecto del ultrasonido en la modificación de una bentonita colombiana con soluciones mixtas de Al-Ce y Al-Ce-Fe, obteniendo catalizadores eficientes en la reacción de oxidación de fenol con una alta selectividad hacia la oxidación total a CO₂. LAGUNA O.¹⁷ modificó una vermiculita colombiana con Al y Al-Zr, encontrando una importante actividad catalítica de los materiales en términos de conversión y selectividad a isómeros. PONCELET G. *et al.*¹⁸ prepararon y caracterizaron una vermiculita pilarizada utilizando un tratamiento ácido para la disminución de la alta carga interlamilar característica de esta arcilla, obteniendo un material con alta área superficial, espaciado basal de 18Å, buena microporosidad, sitios ácidos Brønsted/Lewis y propiedades texturales resistentes a altas temperaturas. CRISTIANO V. *et al.*¹⁹ realizaron un estudio comparativo entre el tratamiento ácido y el tratamiento hidrotérmico para la reducción de la alta carga interlamilar previa a la pilarización de una vermiculita colombiana, concluyendo que el tratamiento hidrotérmico reduce la carga sin afectar la estructura interlamilar de la arcilla.

2.3.1 Precursores de Aluminio. Los complejos o sales de aluminio representan el grupo de precursores más utilizados en la modificación de arcillas, debido a que su química en solución ha sido muy estudiada; las soluciones de polímeros de aluminio se obtienen de la hidrólisis controlada de la sal AlCl₃, a la cual se le adiciona lentamente y con agitación constante una base (hidróxido de sodio). Teniendo en cuenta el pH y la relación OH/Al se pueden obtener diferentes especies poliméricas como es el polihidroxidación $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, conocido como ión Keggin, el cual es obtenido en rangos de OH/Al entre 1,5-2,3 y cuya concentración máxima del polímero se presenta cerca de una relación OH/Al = 2,1 con un pH final correspondiente a 4,2²⁰.

¹⁴ HUTSON N., HOEKSTRA M.J., YANG R.T., *Microp. and Mesop. Mater.*, 28(9)(1999) 447-459.

¹⁵ ESPINEL M., MOLINA M., OVIEDO A., MORENO S., Actas de XVII Simposio Ibero-americano de Catálise Portugal 16-21(2000).

¹⁶ PEREZ A. Trabajo de grado. UNAL, Bogotá 2003.

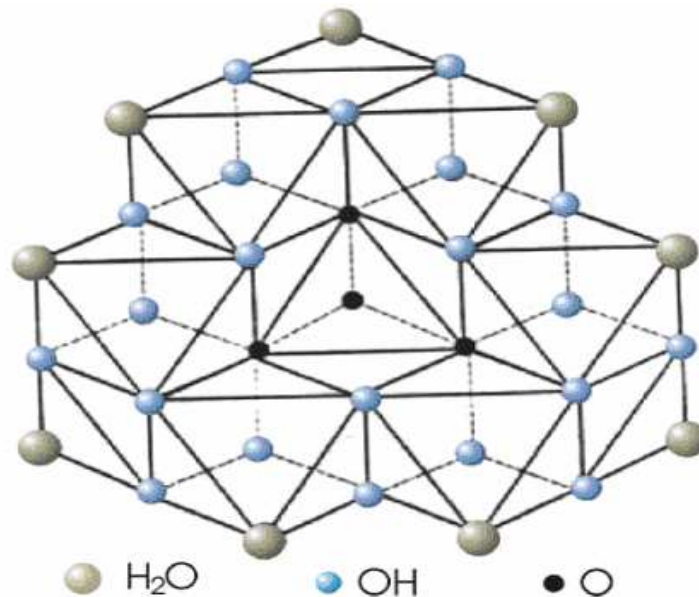
¹⁷ LAGUNA O. Trabajo de grado. UNAL, Bogotá 2003.

¹⁸ PONCELET G., DEL REY-PEREZ-CABALLERO F.J, *Microp. and Mesop. Mater.*, 646 (2000) 1-14.

¹⁹ CRISTIANO D. V., CAMPOS A. M., MOLINA R., *American Chemical Society*, August 10 (2005).

²⁰ JONES, W., *Catal. Today*, 2 357 (1998)

Figura 3. Estructura del Polihidroxidación Keggin (Al_{13})⁷⁺.²



La estructura del ión Keggin es un tridecámero inorgánico (Figura 3), consta de un tetraedro central de AlO_4 rodeado por doce octaedros de aluminio. Dicho ión presenta una alta carga positiva, que le permite intercambiarse fácilmente por los cationes interlaminares dadas sus condiciones cinéticas favorables. La intercalación de los iones tipo Keggin entre las capas y el proceso sucesivo de la formación de los pilares son diferentes entre los materiales trioctaédricos como la saponita, en donde prevalece la sustitución isomórfica tetraédrica, y los dioctaédricos como la montmorillonita, en donde prevalece la sustitución isomórfica octaédrica²¹. Varios autores han propuesto que los pilares dentro de las saponitas pilarizadas están fuertemente anclados a la estructura por enlaces covalentes, mientras que dentro de las montmorillonitas pilarizadas se argumenta que no hay ninguna evidencia de que los oligómeros sean anclados por enlaces covalentes con las láminas durante la pilarización^{9,12}. Una distribución más homogénea de los pilares ha sido reportada para las saponitas pilarizadas²²; probablemente como consecuencia de este efecto, la acidez superficial de estos materiales ha sido objeto de varios estudios específicos¹⁰.

2.3.2 Factores que Afectan el Proceso de Pilarización. Existe una gran variedad de parámetros que pueden influir en el proceso de intercalación/pilarización, dentro de los cuales se encuentran la naturaleza de la arcilla, del precursor metálico y el tratamiento térmico. En general, las arcillas naturales tipo 2:1 pueden

²¹ PEREZ H., GARCIA C., LOPEZ A., MORALES J., MARQUEZ D.M., *Solar Energy Materials & Solar Cells.*, 8 (2) (2002) 265–298.

²² SALERNO P., MENDIOROZ S., LOPEZ A., *Appl. Clay Sci.*, 10 (3) (2003) 156–231.

modificarse, debido a la capacidad de expandir sus láminas y realizar en ellas el proceso de intercalación mencionado anteriormente, lo cual es afectado a su vez por varios aspectos para una determinada arcilla, como son su composición química, cristalinidad, grado de sustituciones isomórficas, naturaleza y contenido de cationes intercambiables e impurezas de tipo mineral.

El uso de complejos metálicos ha sido propuesto para introducir principalmente metales de transición y sus óxidos entre las láminas de las arcillas, brindando así, estabilidad térmica y propiedades catalíticas específicas. Los polihidroxidaciones son preparados por diversos métodos, los cuales tienen en común, la hidrólisis por adición de una base, a soluciones acuosas de los respectivos metales hasta relaciones molares OH/Metal requeridas.

La hidrólisis de la solución intercalante es otro importante factor que afecta las propiedades finales de los sólidos modificados, debido a que la estructura y distribución de pesos moleculares de las especies oligoméricas obtenidas en la solución precursora dependen fuertemente de las condiciones bajo las cuales se lleve a cabo su preparación, en particular del grado de hidrólisis, la concentración y naturaleza de las soluciones de los metales, la temperatura, y del tiempo y condiciones de envejecimiento.²³

El grado de hidrólisis se determina por medio de la relación OH/Metal, el cual es decisivo en la formación de las especies polioxocatiónicas. En general, mayores grados de hidrólisis inducen la condensación de oligómeros con mayor tamaño y peso molecular, en un amplio rango de relaciones OH/Metal. Sin embargo, a relaciones y/o velocidades de hidrólisis muy altas, se generarán los hidróxidos respectivos, como especies neutras difícilmente intercalables. Por otro lado, relaciones de hidrólisis muy bajas tienden a producir tras el paso de intercalación/pilarización, materiales exfoliados (delaminados) que pierden su patrón cristalino característico. Este efecto se ve aún más intensificado cuando en sistemas mixtos se emplean metales muy ácidos junto al aluminio.

Esta reacción involucra la hidrólisis básica de cationes metálicos debido a la atracción entre cargas opuestas que generan enlaces relativamente fuertes, dada la energía que se libera durante su condensación²⁴. Esta energía de hidratación depende del radio atómico, de la carga del catión, de la electronegatividad y de la temperatura²⁵. Diferentes investigadores han trabajado con relaciones OH/ $M^{n+} > 2$; KLOPROGGE J. T., *et al*⁶, trabajaron con una relación OH/ $M^{n+} = 2,2$ en la pilarización de arcillas tipo montmorillonitas privilegiando la formación de oligómeros Al_{13} , obteniendo sólidos con espaciados basales entre 16,5 y 19,44Å; DEL REY-PEREZ-CABALLERO, F. J. y PONCELET G.⁴⁰, reportaron la modificación de micas con relaciones OH/ $M^{n+} = 2,4$ obteniendo sólidos con buena

²³ JONES, W., *Catal. Today*, 2, 357 (1988).

²⁴ WULFSBERG, G., *Inorganic Chemistry*, University Science Books. California (2000).

resistencia térmica, alta área superficial y elevado volumen de microporo. BOTTERO, J. Y. *et al*²⁵, estudiaron la hidrólisis de especies polihidroxocationicas de Al con relaciones OH/Mⁿ⁺ entre 0 y 2,5 con pHs respectivos entre 3,1 y 4,9, evidenciando la formación de múltiples especies polihidroxocatiónicas de aluminio: Al(H₂O)₆³⁺, Al(OH)(H₂O)₅²⁺, Al(OH)₂(H₂O)₄⁺, Al₂(OH)₂(H₂O)₈⁴⁺, Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂⁷⁺ y Al-(OH)₃ en los rangos mas altos de pH.

2.3.3 Influencia de la Pilarización sobre las Propiedades Ácidas. En las arcillas pilarizadas se presentan dos tipos de sitios ácidos: acidez tipo Brønsted (donor de protones) y acidez tipo Lewis (aceptor de uno o mas pares de electrones). Los sitios ácidos tipo Brønsted se atribuyen principalmente a los grupos hidroxilos que se encuentran en la estructura de la arcilla natural, mientras que la acidez tipo Lewis se atribuye al pilar del oxido metálico, puesto que los átomos metálicos en el pilar pueden no estar totalmente saturados, con lo cual se convierten en aceptores de pares de electrones. Generalmente, los sitios ácidos Lewis son térmicamente más estables que los sitios ácidos Brønsted; Sin embargo, durante la calcinación del material, las dos fuerzas ácidas tienden a disminuir.

2.3.4 Influencia de la Pilarización sobre la Estabilidad Térmica. La estabilidad térmica de un sólido es un factor importante, puesto que puede definir en gran medida su potencial aplicación; cada una de las arcillas tiene una estabilidad térmica distinta, y a medida que resistan mayores temperaturas se amplia el espectro de sus aplicaciones. Las arcillas pilarizadas son estables hasta 400-500°C; La exposición a temperaturas mas altas causa el colapso de la estructura, debido a que se sinterizan los óxidos metálicos de los pilares y se deshidroxilan las laminas de la arcilla²⁶. Así, la modificación de minerales originalmente más estables térmicamente, conllevará en un principio a la obtención de arcillas pilarizadas con mayor espectro de aplicaciones.

2.3.5 Influencia de la Pilarización sobre la Porosidad. El proceso de pilarización genera una estructura microporosa estable dentro de la arcilla, la cual esta definida por la distancia existente entre las láminas (distancia interlaminar) y la distancia promedio entre los pilares (distancia interpilar). La distancia interlaminar depende de la naturaleza química y del tamaño del polihidroxocación metálico, mientras que la distancia interpilar se relaciona con la cantidad de especies intercaladas y su distribución a lo largo y ancho de las láminas de la arcilla. Estas dos características pueden ser modificadas durante el proceso de intercalación/pilarización.

2.3.6 Propiedades de los Sólidos luego de la Modificación. Las variables que son consideradas en el proceso de intercalación/pilarización influncian de forma

²⁵ BOTTERO, J. Y., CASSES, J. M., FLESSINGER, F., POITIER, J. E., *J. Phys. Chem.*, 84 (1980) 2933.

²⁶ DING, Z.; KLOPROGGE, J.T.; FROST, R.L. *J. Porous Mater.*, 8, 273, (2001).

apreciable las propiedades de las arcillas modificadas, como por ejemplo, el aumento en el espaciado basal y la generación de una estructura microporosa que se mantenga en rangos más altos de temperatura. Adicionalmente, las arcillas pilarizadas experimentan un aumento en su acidez superficial, lo cual le confiere a este tipo de sólidos características adecuadas para su uso en muchas reacciones de catálisis heterogénea.

2.4 ARCILLAS PILARIZADAS CON EL SISTEMA Al/Fe

La modificación de una arcilla con pilares mixtos busca proporcionar al material propiedades fisicoquímicas y catalíticas específicas, dependiendo de la naturaleza del pilar, y de la forma como éste se encuentre dispuesto estructural y químicamente dentro de la estructura de la arcilla.

La pilarización con especies mixtas utiliza generalmente complejos que polimericen fácilmente y cuya química en solución sea bien conocida. De ahí que, en la mayoría de los casos, los pilares mixtos son del tipo Al/Mⁿ⁺, con el fin de aprovechar el conocimiento que se tiene sobre la química en solución del aluminio, y obtener un sólido pilarizado con una especie oligomérica en la cual predomine la estructura del polihidroxidación $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ conocido como ión Keggin²⁷, pero con sustitución isomórfica en alguna extensión del aluminio por el otro metal (Mⁿ⁺) presente en el precursor de pilarización²⁸.

La modificación de arcillas por pilarización con especies mixtas de Al-Fe, sistema de interés en el presente trabajo, ha sido objeto de diversos reportes con lo cual se cuenta con un punto de referencia sobre sus propiedades texturales, estructurales, químicas y su actividad catalítica principalmente en reacciones de oxidación. HERNANDEZ Y. *et al*²⁹, reportan la modificación de una bentonita con la especie mixta Al-Fe partiendo de suspensiones de arcilla al 10 y 50% p/p en agua y evaluando la actividad catalítica en la reacción de oxidación del fenol con peróxido de hidrógeno en medio acuoso, alcanzando un 100% de conversión de fenol al cabo de 2 horas de reacción. BELVER C. *et al*⁹, estudiaron catalizadores tipo Fe-saponita pilarizada intercambiando la arcilla con soluciones polimerizadas de Fe y también haciendo la impregnación de la arcilla Al-pilarizada con soluciones cationicas de Fe; el análisis de los resultados obtenidos indica que en ambos casos se obtuvo una mejor área superficial específica, así como también una mejor estabilidad térmica, con respecto a los materiales sin modificación alguna. GALEANO L. A. *et al*³⁰, estudiaron la modificación de arcillas con pilares mixtos Al-Fe, y su evaluación en la oxidación de fenol en solución acuosa diluida, las cuales muestran un excelente desempeño en la oxidación catalítica de

²⁷ OHLER, N., *Properties and Reactivity of Keggin Structures*, (2002).

²⁸ MORENO, S., SUN KOU R., MOLINA R. and PONCELET G., *Journal of Catalysis*, 182, 174 (1999).

²⁹ HERNANDEZ Y., MORENO S., MOLINA R., *Revista Ingeniería e Investigación*, 57 (2005) 49-57.

³⁰ GALEANO L.A., MORENO S, *Rev. Col. de Quím.*, 31 (1) (2002) 57-69.

soluciones acuosas con contenidos medios de material orgánico se alcanza 100% de conversión de fenol en $t < 1$ hora y 66% de eliminación de COT en $t = 4$ horas. Igualmente, CARRIAZO J. *et al*³¹ reportan que la adición de cerio al sistema mixto Al-Fe, tiene un efecto favorable en la modificación de una bentonita colombiana, incrementando el espaciado basal y la actividad catalítica (conversión de 100% fenol en una hora y de COT 55% en 4 horas). GUO J. *et al*³² estudiaron la actividad catalítica de una arcilla modificada con cationes mixtos Al-Fe, en la reacción de oxidación del fenol, variando la temperatura del medio, obteniendo sólidos activos y selectivos registrando conversión total de fenol hasta del 94% y eliminación de COT del 78% luego de 4 horas de reacción.

Estudios recientes reportan el uso de arcillas Al-Fe pilarizadas y zeolita Fe-ZSM en la oxidación catalítica de fenol, logrando actividad a condiciones de presión y temperatura moderadas. MUÑOZ V. *et al*¹³, prepararon y caracterizaron una saponita intercalada con un policatión de Fe, obteniendo sólidos con una mejor superficie específica y estabilidad térmica respecto a los materiales sin modificar. Igualmente, PEREZ-VIDAL *et al*²⁰, estudiaron la caracterización de arcillas pilarizadas con cationes de Fe y Cu, en donde las arcillas modificadas presentan una capacidad de intercambio catiónico menor que los materiales de partida. El catión Fe^{n+} es altamente estudiado por su alto potencial catalítico como sustituyente interlamilar. SALERNO *et al*³³, trabajaron con varios catalizadores de Fe-saponita pilarizada preparados mediante el intercambio de la arcilla con las soluciones polimerizadas de Al-Fe, estudiando el perfil de intercambio de los sólidos, su área superficial específica y su estabilidad térmica entre otras. Los catalizadores fueron caracterizados usando DRX, adsorción de N_2 a 77K, sorptometría de amoníaco, análisis térmico diferencial, y evaluados en reacciones de hidrogenación (HDN) e hidrodesulfurización (HDS).

Las aplicaciones planteadas para las arcillas pilarizadas con el sistema mixto Al/Fe son en su gran mayoría como catalizadores de diversas reacciones. Pese a que buena parte de los estudios hasta ahora realizados se han encaminado a demostrar la existencia o no de la sustitución isomórfica del Fe dentro de la estructura del policatión Al_{13}^{7+} , no se ha alcanzado un acuerdo sobre dicho aspecto ni acerca de la forma en que el metal se dispone en la superficie de los materiales intercalados y los cambios que sufren los aglomerados durante el tratamiento térmico final. En este sentido, los resultados son bastante disímiles y debido a la gran cantidad de variables que intervienen en la obtención de estos materiales, las características de las arcillas de partida juegan un papel fundamental². Cabe anotar además, que el hierro tiene un bajo costo comercial lo cual es una ventaja a la hora de realizar dicho proceso. Las innumerables

³¹ CARRIAZO, J.; GUELOU, E.; BARRAULT, J.; TATIBOUET, J. M.; MOLINA, R.; MORENO, S. *Catal. Today*, 107-108, (2005), 126-132.

³² GUO J., AL-DAHMAN M., *Appl. Catal.*, 299 (2006) 175-184.

³³ SALERNO P., MENDIORIZ S., LOPEZ A., *Appl. Catal. A: Gen.*, 259(4)(2004)17-28.

aplicaciones propuestas a la fecha hacen que las Al/Fe-PILCs sean una de las más promisorias familias de sólidos estructurados, potencialmente explotables en el ámbito industrial a muy corto plazo³⁴.

2.5 CATÁLISIS

La catálisis es el fenómeno mediante el cual se incrementa la velocidad de una reacción química *in situ*, debido a la intervención de una sustancia que hace parte del sistema llamado catalizador, cuya función es proveer un mecanismo adicional (ruta diferente) para ir de reactivos a productos mediando una menor energía de activación. La catálisis se clasifica en función de la homogeneidad de fase del medio de reacción, en dos dominios independientes:

2.5.1 Catálisis Homogénea. La catálisis homogénea tiene lugar cuando los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, sea líquida o gaseosa, presentando un fácil acceso al mecanismo de reacción y un mejor control sobre el proceso catalítico correspondiente. En este tipo de catálisis es evidente la ausencia de efectos de envenenamiento que son muy frecuentes en el caso de la catálisis heterogénea, y que a su vez, obligan a costosos tratamientos de eliminación de impurezas; en la catálisis homogénea la velocidad de reacción es similar en todos los puntos del sistema.

2.5.1.1 Catalizadores Homogéneos: Un catalizador homogéneo existe en la misma fase que los reactivos, formando un compuesto o compuestos intermedios que reaccionan más fácilmente que los reactivos solos porque requieren menor energía de activación; algunos de estos catalizadores son complejos organometálicos, con los que se pueden obtener altos rendimientos y productos de alta pureza, y son empleados en diferentes procesos como son:

- ◆ Proceso oxo o reppé de carbonilación de olefinas: Ácido acético.
- ◆ Polimerización de olefinas: Polietileno.
- ◆ Adición de olefinas: Polibutadieno.
- ◆ Oxidación de olefinas: Óxido de propileno.
- ◆ Oxidación de alcanos y arenos: Ácido tereftálico, adípico.
- ◆ Polimerización-condensación: Fibra de poliéster.

Estas reacciones catalíticas presentan la particularidad de proceder a bajas temperaturas con selectividades elevadas, lo que se logra mediante la escogencia adecuada del metal de transición, de los ligantes, del disolvente y de las condiciones de reacción, para optimizar el proceso. La catálisis homogénea ácido-base, en donde el ácido acelera y orienta ciertas reacciones químicas, es

³⁴ ROBERT A., SCHOONHEYDT T., PINNAVAIA G., GANGAS N., *Pure Appl. Chem.*, 71 (5) (1999) 2367-2371.

empleada en numerosas aplicaciones industriales como esterificación, saponificación, hidrólisis, halogenación, condensación, etc.

2.5.2 Catálisis Heterogénea. La catálisis heterogénea ha sido proclamada como una de las herramientas más promisorias para la solución integral a muchos de los problemas ambientales generados por la industria química, permitiendo la transformación de muchos procesos hacia alternativas tecnológicas más limpias¹³. El catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta muy a menudo sólida; existen dos fases y una superficie de contacto, la reacción se lleva a cabo en esta interfase y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron; como la reacción química ocurre en dos fases, al menos uno de los reactivos debe ser adsorbido químicamente sobre el sólido.

2.5.2.1 Catalizadores Heterogéneos: En la catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido como sus diferentes sitios activos, la superficie específica, la estabilidad química y térmica, entre otras. Estos sólidos pueden ser metales de transición Fe, Ni, Pt, Ag, Rh, Ru, que son buenos catalizadores en reacciones que incluyen hidrógeno e hidrocarburos (hidrogenación, deshidrogenación), y esto se debe a que esas moléculas interactúan fácilmente con la superficie de tales metales. Los óxidos NiO y ZnO, son muy buenos catalizadores de oxidación debido a que fácilmente interactúan con el oxígeno y los hidrocarburos en su superficie. Los sulfuros metálicos o sales (sulfatos, silicatos, fosfatos) se caracterizan por catalizar reacciones de moléculas conteniendo azufre. Las zeolitas son utilizadas en reacciones de craqueo y alquilación. Las arcillas pilarizadas son utilizadas en reacciones catalíticas de la petroquímica, carboquímica y oleoquímica, además de la química fina, catálisis ácida y en el control de contaminación causada por materia orgánica proveniente de efluentes industriales.

3. METODOLOGÍA

La modificación de arcillas mediante el proceso de intercalación/pilarización ha sido objeto de un gran número de estudios utilizando materiales de diferente origen y con distintos parámetros de síntesis ^{2,16,17}. El gran número posible de combinaciones en la formación de policaiones metálicos ha generado una extensa variedad de sólidos modificados que presentan diferentes propiedades fisicoquímicas.

3.1 MATERIALES DE PARTIDA.

En este trabajo se emplearon como materiales de partida, arcillas naturales con diferentes características estructurales: *i)* Materiales con diferente grado de sustitución isomórfica, *ii)* materiales con distinto tipo de sustituciones isomórficas (dioctaédricas vs. trioctaédricas), de lo cual se espera diferente grado de localización de la carga en las láminas.

De esta manera se busca establecer la correlación, de existir, entre estas características estructurales y las propiedades fisicoquímicas de los sólidos resultantes luego de la intercalación/pilarización con precursores mixtos Al/Fe.

En el presente trabajo se modificaron 4 arcillas diferentes:

- ✓ Una esmectita dioctaédrica tipo Bentonita proveniente del Valle del Cauca sobre la cual GALEANO L.A.² y otros, han realizado trabajos previos de caracterización fisicoquímica y mineralógica (BV).
- ✓ Un mineral tipo Vermiculita proveniente de cercanías a la ciudad de Santa Marta - Colombia. Esta arcilla ha sido objeto de diferentes estudios de modificación y caracterización^{35, 36} (V).
- ✓ Una arcilla tipo Montmorillonita de origen Colombiano, la cual es objeto de estudio de PEREZ A.,³⁷ en su modificación por pilarización y su evaluación catalítica en reacciones de oxidación (M9).
- ✓ Una Esmectita trioctaédrica tipo saponita denominada “Esmectita de Cabañas”. Proveniente de España y proporcionada por la empresa TOLSA S.A,

³⁵ CARRIAZO, J. G. Tesis de Maestría. UNAL. Bogota 2001.

³⁶ CAMPOS, A. M. Trabajo de grado. UNAL. Bogota 2002.

³⁷ PEREZ, A. Tesis de Maestría. UNAL. Bogota 2007.

de la cual VICENTE M. A. *et al*³⁸ han realizado trabajos previos de caracterización fisicoquímica (EC).

Varios estudios han logrado establecer recientemente que las relaciones atómicas nominales porcentuales Fe/(Al+Fe) para las cuales se obtiene el hierro en una configuración más estable y catalíticamente activa, son menores al 10,0% y el mejor rango puede encontrarse en valores inferiores o iguales a 5,0%^{28,39}.

En este sentido, con cada una de las arcillas anteriormente descritas se adelantó el proceso de intercalación/pilarización con soluciones precursoras mixtas de Al/Fe con relaciones atómicas nominales porcentuales menores al 5,0% en hierro: 0,0; 1,5; 3,0 y 5,0% Fe/(Al+Fe).

3.1.1 Purificación de los Materiales de Partida. Las arcillas tipo bentonita (BV) y montmorillonita (M9), fueron sometidas a un proceso previo de purificación con el fin de favorecer el contenido de material expandible. El procedimiento que se llevó a cabo es el descrito por GALEANO L.A.², en donde el tratamiento buscó la obtención de la fracción con diámetros de partícula inferiores a 2µm por sedimentación, para lo cual se hizo previamente un intercambio iónico con solución de NaCl 1M (Homoionización). Los pasos empleados sistemáticamente en la purificación se describen a continuación:

3.1.1.1 Homoionización del Material de Partida. El proceso de homoionización con sodio tiene como objetivo garantizar que los cationes de intercambio que se encuentren alojados en la interlámina de la arcilla sean preferencialmente iones Na⁺ los cuales, gracias a su tamaño y baja energía de solvatación, permiten que un gran número de moléculas de agua se asocien al catión haciendo que la arcilla se hinche y se facilite el intercambio con las especies polioxocatiónicas de gran tamaño que se espera introducir durante el proceso de intercalación.

En una solución 1M de NaCl se llevó a cabo la homoionización, en la cual se suspendió el material particulado a razón de 10g del material por cada 100mL de solución. La suspensión se sometió a agitación constante durante 4 horas, dejando sedimentar el sólido y separando por decantación. Este material se resuspendió en un volumen igual de solución 1M de NaCl y se repitió el procedimiento.

Posteriormente, se hicieron lavados del producto con agua destilada, sometiendo nuevamente a agitación constante por 24 horas, retirando el agua por

³⁸ VICENTE M. A., RAMIREZ J. H., COSTA C. A., MADEIRA L. M., MATA G., ROJAS-CERVANTES M. L., LÓPEZ-PEINADO A. J., MARTÍN-ARANDA R. M., *Appl. Catal. B: Environm*, 71 (2007) 44-56.

³⁹GUÉLOU E., BARRAULT J., FOURMIER J., TATIBOUET J-M., *Appl. Catal. B: Environm*, 44 (1) (2003) 1-8.

centrifugación, y reemplazada por un volumen idéntico de agua destilada, repitiendo el procedimiento hasta eliminar el exceso de cloruros.

3.1.1.2 Separación de la Fracción con Diámetro de Partícula menor a $2\mu\text{m}$, por Sedimentación Diferencial. De acuerdo a la ecuación de Stokes, se puede calcular la velocidad aproximada de sedimentación de una partícula esférica con $d_p = 2\mu\text{m}$, a través de un fluido con viscosidad y densidad como la del agua; de acuerdo a este planteamiento, se siguió el procedimiento indicado a continuación:

Se colocó el material homoionizado en probetas de 2L con agua destilada a razón de 2g sólido/L, y se lo dejó en reposo por 16 horas. Se sifoneó el volumen superior de la suspensión teniendo en cuenta la velocidad de sedimentación del material particulado, el cual contiene la fracción $\leq 2\mu\text{m}$. Se completó nuevamente hasta el volumen inicial con agua destilada, y se repitió el procedimiento hasta que no se observó mas presencia de material en suspensión en la parte superior del fluido, luego del mismo tiempo de sedimentación. Se reunieron todas las suspensiones sifoneadas, llevándolas a sequedad a 60°C y posteriormente se tamizó el sólido obtenido en malla 80 hasta obtener un polvo fino.

La arcilla vermiculita (V) fue tratada según el procedimiento previo de reducción de carga descrito por Del-Rey Pérez Caballero *et al*⁴⁰, para la modificación de aluminosilicatos tipo 2:1 con alta carga interlamilar, obteniendo el sólido en su forma sódica V-Na; La saponita española (EC) fue empleada sin tratamiento previo.

3.2 MODIFICACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA VÍA INTERCALACIÓN/PILARIZACIÓN CON EL SISTEMA MIXTO Al/Fe

De acuerdo a los antecedentes descritos en el estado del arte acerca de la preparación de arcillas pilarizadas modificadas con hierro, resulta conveniente explorar el comportamiento del metal en la medida en que se modifica la relación Al/Fe, ya que la forma en que se disponen las especies sobre los materiales parece depender fuertemente de esta variable³. La modificación de arcillas por intercalación/pilarización con especies mixtas de Al/Fe ha sido estudiada ampliamente^{2, 13, 20, 28, 35} con lo cual se han optimizado los principales parámetros de síntesis que permiten obtener sólidos pilarizados con buenas propiedades fisicoquímicas así como también con alta potencialidad catalítica. De esta manera, y con el fin de evaluar de manera precisa el rango de composiciones Al/Fe más conveniente en las soluciones precursoras, se plantearon cuatro relaciones atómicas porcentuales nominales de trabajo Fe/(Al+Fe): 0,0; 1,5; 3,0 y 5,0%.

⁴⁰ DEL REY-PEREZ-CABALLERO, F.J. PONCELET, G. *Microporous Mesoporous Mater.*, 37(2000) 313-327.

Los métodos estándar de pilarización tienen en común el empleo de suspensiones muy diluidas de la arcilla en agua, y el material de partida debe presentar como cationes de intercambio preferiblemente iones Na^+ , ya que por sus propiedades de solvatación predisponen el aluminosilicato en una conformación de hinchamiento láminar propicia para la modificación por intercambio iónico con nuevas especies catiónicas. La adición de la solución intercalante se hizo muy lentamente con el fin de evitar al máximo la precipitación de agregados de los metales modificados, ya que si se tiene en cuenta que se trata de especies polivalentes en contacto con suspensiones de sólidos con tamaño de partícula muy pequeño, una mezcla rápida las lleva a la gelificación del material arcilloso y/o a la formación de agregados de hidróxidos complejos de los metales modificantes, que irán en detrimento de las propiedades fisicoquímicas de los sólidos resultantes.

3.2.1 Preparación de las Soluciones Intercalantes. La preparación de las soluciones intercalantes se adoptó del método propuesto por Barrault *et al*⁴¹, en donde a partir de soluciones de AlCl_3 0,18M y FeCl_3 0,02M se mezclan cantidades apropiadas para proporcionar la relación atómica nominal de Al/Fe deseada en cada caso.

En todos los casos se ajustaron los volúmenes de los precursores de Al y Fe necesarios para proveer 20meq M^{3+} /g arcilla, se hidrolizó esta solución con NaOH 0,2M a 70°C en una cantidad adecuada para obtener una relación meq OH/meq M^{n+} = 2,0 adicionando gota a gota la base sobre la solución catiónica mixta; finalizada la hidrólisis, la solución intercalante se envejeció 12 horas a temperatura ambiente y bajo fuerte agitación.

3.2.2 Intercalación. Se hinchó la Na-arcilla en una suspensión al 2% P/V en agua, con agitación constante durante 24 horas. La solución intercalante se comenzó entonces a agregar lentamente gota a gota a la suspensión de la arcilla a temperatura ambiente, bajo fuerte agitación. Terminada la adición, se dejó en reposo la suspensión resultante durante 24 horas, y luego se retiró por sifón la solución sobrenadante, conteniendo los iones metálicos remanentes.

3.2.3 Lavado, Secado y Calcinación. Luego del proceso de intercalación, la suspensión concentrada de la arcilla modificada se sometió a un lavado con agua destilada por centrifugación, hasta que la conductividad de las aguas de lavado bajó a aproximadamente 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$. El secado fue realizado a 60°C durante 48 horas. Luego, la arcilla intercalada fue macerada y tamizada a malla 80, calcinada a 400°C/2 horas en presencia de aire, generando el material que se denominará *Arcilla Modificada*.

⁴¹ BARRAULT J., ABDELLAOUI M., BOUCHELLE C., *Appl. Catal. B: Environm.*, 27 (6) (2000) 225-230.

Los 16 sólidos obtenidos junto con los de partida se relacionan en la Tabla 1 con la nomenclatura que los identifica a través del texto, de acuerdo a la composición de los precursores empleados y a la naturaleza de los materiales de partida.

La preparación de las arcillas modificadas con Al/Fe, consta de dos etapas principales: la hidrólisis de la solución de los metales y la intercalación. Dichas etapas, son claves sobre las propiedades de los sólidos sintetizados y son, por lo tanto, los pasos de mayor cuidado durante el procedimiento.

Tabla 1. Denominación Arcillas de Partida y Modificadas con Al/Fe.

Bentonita del Valle del Cauca	Esmectita de Cabañas	Montmorillonita Colombiana	Vermiculita Colombiana
BV-Na	EC	M9-Na	V-Na
Al/Fe 0,0% BV	Al/Fe 0,0% EC	Al/Fe 0,0% M9	Al/Fe 0,0% V
Al/Fe 1,5% BV	Al/Fe 1,5% EC	Al/Fe 1,5% M9	Al/Fe 1,5% V
Al/Fe 3,0% BV	Al/Fe 3,0% EC	Al/Fe 3,0% M9	Al/Fe 3,0% V
Al/Fe 5,0% BV	Al/Fe 5,0% EC	Al/Fe 5,0% M9	Al/Fe 5,0% V

3.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS MATERIALES DE PARTIDA Y MODIFICADOS

Una de las variables más decisivas sobre las propiedades fisicoquímicas de las arcillas pilarizadas, es la naturaleza del aluminosilicato empleado como material de partida. La extensión con la que se pueda alcanzar el intercambio catiónico, la distribución y homogeneidad de los oligómeros intercalados en la estructura, la disposición de éstos en la región interlamina y el tipo de interacción que se presente entre las fases de óxidos estabilizadas y las láminas de arcilla son, entre otros, factores fuertemente dependientes de las características intrínsecas de los materiales de partida tales como, la naturaleza de los catiónes de intercambio, la carga negativa de las capas del material, la densidad de carga distribuida en las láminas y también del tipo de reemplazo isomórfico que prevalezca en la estructura para generar el desbalance electrostático². De esta manera, la caracterización de los materiales de partida así como también de los productos modificados, se constituye en un parámetro fundamental para poder predecir los alcances de las modificaciones planteadas.

Dentro del contexto del presente trabajo, los sólidos obtenidos han sido caracterizados por: Análisis químico elemental por absorción atómica (AA), capacidad de intercambio catiónico inicial y residual (CIC), difracción de rayos X en polvo (DRX-polvo), y evaluación catalítica de los sólidos más promisorios en la reacción de oxidación de fenol en medio acuoso diluido.

3.3.1 Análisis Químico Elemental: El análisis químico elemental se realizó aplicando protocolos ya establecidos en el laboratorio de Geoquímica de INGEOMINAS sede Bogotá.

En el ataque químico se pesan 0,050g de muestra pulverizada y tamizada a malla 80 en un frasco de plástico, agregando por medio de un dispensador 4mL de ácido fluorhídrico al 40% y 1mL de HNO₃ (c), se tapa el frasco y se agita la muestra con el ácido dejándola reaccionar durante una noche y agitando en la mañana. La muestra parcialmente tapada se calienta a baño maria durante 30 minutos y se deja enfriar, posteriormente se agregan 50mL de solución saturada de ácido bórico, se tapa el frasco, se agita y se deja reposar, agitándolo ocasionalmente durante 60 minutos. Transcurrido este tiempo se añaden 45mL de agua destilada y desmineralizada. La muestra se agita vigorosamente para que se mezcle bien y poder determinar por espectrofotometría de absorción atómica los elementos de interés.

En la determinación de los porcentajes de Al, Si, Fe, Ca, Mg, Na y K se utilizó un equipo de absorción atómica (AA) Perkin Elmer 3110 Analyst 300, las curvas de calibración para cada uno de ellos y las condiciones de análisis se indican en los Anexos A y B respectivamente.

3.3.2 Capacidad de Intercambio Catiónico Inicial y Residual: La capacidad de intercambio catiónico inicial y residual de las arcillas se realizó por análisis micro-Kjeldahl, empleando una técnica estandarizada previamente en el Centro de Catálisis Heterogénea de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá ^{2,16,17,33}.

El procedimiento consiste en someter 0,8g de la muestra a intercambio catiónico con 24mL de una solución de acetato de amonio 2M, durante 12 horas a temperatura ambiente, centrifugando y repitiendo el procedimiento. Posteriormente, las muestras se lavan por centrifugación hasta que la conductividad de las aguas de lavado sea del orden de 20 μ S.cm⁻¹ y se secan a temperatura ambiente. Luego se someten al análisis micro-Kjeldahl, al recoger el NH_{3(g)} generado por la adición de 2mL de NaOH 10N y arrastre con vapor de agua sobre la suspensión durante 1 hora. Dicho amoniaco es recibido por burbujeo sobre 100mL de una solución de ácido bórico al 4% utilizando como indicador 2 gotas de verde de bromocresol. Finalmente esta solución es titulada con HCl 0,02N previamente estandarizada hasta viraje de la solución de color azul claro a un amarillo tenue.

3.3.3 Difracción de Rayos X en Polvo: Los materiales de partida y modificados fueron caracterizados por difracción de rayos X - polvo entre 2,0 y 70°2 θ con velocidad de adquisición de 2°2 θ /min, en un difractómetro Siemens D-500 operado a 40kV y 30mA, empleando radiación Cu K α filtrada ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$).

3.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA

La evaluación del potencial catalítico de los sólidos modificados se realizó empleando una metodología estandarizada en el Centro de Catálisis Heterogénea de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá^{2,16,17}.

3.4.1 Actividad Catalítica. Para el desarrollo de la reacción de oxidación del fenol con peróxido de hidrógeno en medio acuoso diluido, se escogieron tres sólidos previamente caracterizados, los cuales corresponden a la serie de Al/Fe 1,5% de las arcillas BV, V y M9, además del sólido Al/Fe 5,0% BV. El procedimiento se llevó a cabo en un reactor semiBatch de vidrio de 250mL que permanece abierto a la atmósfera, provisto de una doble camisa para termostatar; cuenta con entradas para suministrar el peróxido de hidrógeno (bomba peristáltica) y un electrodo para el seguimiento y control del pH, mediante la adición de pequeñas cantidades de solución 0,1M de NaOH o H₂SO₄ según sea el caso, y extraer muestras a diferentes tiempos de la reacción. El reactor es cargado con 100mL de una solución 5x10⁻⁴ M de fenol (47mg/L), y 0,5g del catalizador. La dispersión se agita en forma constante con barra magnética (~450rpm) y es sometida a un flujo constante de aire (2L/h), con el fin de facilitar el desplazamiento de la solución del CO₂ generado durante la reacción de oxidación y la movilidad de los radicales libres como especies activas en dicho proceso.

La adición de H₂O₂ 0,1M recién preparada a partir del reactivo comercial al 30% p/p, se realiza a razón de 2mL/h y solo se inicia 15 minutos después de dispersar el catalizador en el volumen de la solución de fenol, con el fin de darle tiempo al proceso de adsorción del fenol en el sólido. El pH del medio se ajusta y mantiene durante todo el ensayo a 3,7, y la temperatura ambiente entre 16°C y 18°C.

El tiempo cero de la reacción se toma con la adición del peróxido de hidrógeno y, a partir de este momento, se comienzan a tomar muestras de 2mL del efluente las cuales son microfiltradas en una membrana millipore (acetato de celulosa) de 0,45µm de diámetro para retirar el catalizador del medio y someterlas posteriormente a análisis por HPLC y carbono orgánico total (COT).

Se toman en total 7 muestras del lecho de reacción distribuidos de la siguiente manera: t=0, t=15, t=30, t=60, t=120, t=180 y t=240 (donde t está dado en minutos). El ensayo finaliza a las 4 horas de reacción, justo después del último muestreo, tiempo en el cual se ha adicionado 1,14 veces la cantidad estequiométrica necesaria para la oxidación cuantitativa de la carga inicial de fenol hasta CO₂.

3.4.2 Seguimiento de la Reacción. La concentración remanente de fenol a un tiempo dado de reacción se determinó por cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC), utilizando un equipo MERCK HITACHI D-7000 provisto de

un automuestreador L-7200, empleando una columna Lichrospher RP-C18 – Selec B, un detector de absorbancia UV-Vis L-7400 (210nm a t=0 min, 270nm a t=5 min, 210nm a t=13 min) y como fase móvil, una mezcla Agua-H₃PO₄ pH 3,45/metanol eluida por gradiente a un flujo de 1mL/min a 35 °C.

3.4.3 Determinación de la Selectividad de la Reacción. La conversión que presentan los catalizadores hasta CO₂ y H₂O de la carga orgánica inicial, es una medida de la selectividad de la reacción, la cual fue evaluada siguiendo la concentración del COT del medio en función del tiempo de reacción, utilizando un equipo automático analizador de COT ANATOC[®], provisto de un catalizador de TiO₂ activado con luz ultravioleta, un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR), y un sistema de inyección automática. Para medir el COT se realizaron inyecciones por triplicado de 300 µL de muestra.

Los resultados de COT se evalúan como porcentaje de conversión de COT (%CCOT), y se calculan de acuerdo a la siguiente relación:

$$\%CCOT = \frac{(COT_{\text{fenol}} - COT_t)}{COT_{\text{fenol}}}$$

Donde COT_{fenol} corresponde al carbono orgánico total del efluente al inicio de la reacción y COT_t al carbono orgánico total del efluente a un tiempo t de reacción.

3.4.4 Estabilidad de los Catalizadores en la Reacción. Un parámetro muy importante a tener en cuenta para el catalizador es la estabilidad de la fase activa en el medio fuertemente oxidante de la reacción.

Para la determinación de la estabilidad de los catalizadores, el sólido fue separado de la fase acuosa por centrifugación al término de la reacción, y se determinó la cantidad de hierro lixiviado mediante análisis elemental por absorción atómica, el cual fue realizado en un equipo PERKIN – ELMER 2380, con lámpara de cátodo hueco medido a una longitud de onda de 248,3nm. Dicho análisis fue realizado en los laboratorios especializados de la Universidad de Nariño.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL

Con el análisis químico elemental por absorción atómica (AA) de las arcillas antes y después de la modificación, es posible evaluar los cambios en la cantidad de los metales presentes en los sólidos. Este análisis permite entonces establecer el cambio en la composición química que se debe a la modificación a la que fueron sometidas las arcillas, así como obtener información sobre la eficiencia de inserción de las especies Al/Fe. La Tabla 2 reporta la composición metálica de los materiales de partida y de las arcillas modificadas. Los resultados evidencian en primer lugar, que para todos los sólidos modificados ocurrió un cambio significativo en la composición química con respecto a los materiales de partida.

Tabla 2. Análisis Químico Elemental de los Materiales de Partida y Modificados con Al/Fe

MUESTRA	Si (%)	Al (%)	Fe (%)	Ca (%)	Mg (%)	Na (%)	K (%)
<i>BV-Na</i>	22,5	10,6	4,9	0,3	1,3	1,6	0,5
Al/Fe 0,0% BV	23,2	13,3	5,0	0,9	1,4	1,2	0,5
Al/Fe 1,5% BV	22,8	13,0	5,2	1,0	1,4	1,1	0,6
Al/Fe 3,0% BV	24,6	10,2	6,1	1,0	1,4	1,0	0,6
Al/Fe 5,0% BV	23,8	10,2	6,6	0,1	1,5	0,9	0,6
<i>EC</i>	22,2	2,8	1,2	0,4	15,2	0,2	0,6
Al/Fe 0,0% EC	21,9	4,9	1,4	0,5	11,0	1,6	0,7
Al/Fe 1,5% EC	21,1	6,7	1,9	0,4	10,7	1,2	0,7
Al/Fe 3,0% EC	21,5	5,9	2,5	0,4	10,8	1,4	0,7
Al/Fe 5,0% EC	19,8	7,5	3,2	0,4	10,4	1,6	0,6
<i>M9-Na</i>	20,8	12,1	4,3	0,2	0,6	3,6	0,9
Al/Fe 0,0% M9	24,4	13,1	4,4	0,1	0,6	1,3	1,0
Al/Fe 1,5% M9	19,6	18,1	4,6	0,1	0,5	1,6	0,9
Al/Fe 3,0% M9	23,0	14,4	6,0	0,2	0,6	1,0	1,0
Al/Fe 5,0% M9	23,4	12,9	6,8	0,1	0,6	1,2	1,0
<i>V-Na</i>	22,9	4,2	4,4	1,4	12,1	1,2	0,3
Al/Fe 0,0% V	21,2	8,4	4,8	1,4	9,0	2,4	0,3
Al/Fe 1,5% V	22,3	6,7	5,1	1,5	9,2	2,1	0,4
Al/Fe 3,0% V	21,4	7,1	5,6	1,4	9,2	2,5	0,3
Al/Fe 5,0% V	21,1	7,4	5,5	1,5	9,1	2,3	0,4

Porcentaje en peso.

La Tabla 3 registra la eficiencia en la inserción del metal Fe incorporado en cada uno de los sólidos modificados, calculado como la relación entre la cantidad de metal incorporado y la cantidad nominal de metal adicionado en la solución intercalante, teniendo en cuenta la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Eficiencia de metal incorporado} = \frac{\text{mg metal incorporados}}{\text{mg metal Sin. intercalante}} \times 100$$

Considerando que la base de cálculo cambia antes y después de la modificación, ya que dados los respectivos pesos moleculares el peso relativo de los óxidos sobre el porcentaje final es más importante para el hierro que para el aluminio, estos valores se interpretan con el fin de establecer una tendencia, mas no para analizar los valores absolutos. Igualmente, este cambio afecta de manera más marcada el porcentaje de hierro, dados sus bajos porcentajes atómicos nominales de trabajo respecto a los de aluminio en las soluciones intercalantes.

4.1.1 Incorporación de Hierro en Función de la Estructura del Material de Partida. Respecto a la localización de carga en los materiales de partida, en las arcillas dioctaédricas tiende a incrementar la eficiencia de inserción del hierro en la medida en que aumenta la proporción de este en la solución intercalante, mientras los trioctaédricos muestran un comportamiento totalmente inverso en función de esta variable. Sin embargo, los dos materiales dioctaédricos incrementan su eficiencia de inserción hasta una composición del 3,0% atómico nominal de hierro en la solución intercalante, la cual vuelve a disminuir cuando sube al 5,0%. Esto nos permite concluir preliminarmente, que la mayor eficiencia de incorporación de hierro con el sistema mixto Al/Fe en esmectitas dioctaédricas se alcanza con proporciones de hierro en la solución intercalante cercanas al 3,0% atómico nominal, mientras que para las trioctaédricas conviene emplear proporciones de hierro lo más bajas posibles. Respecto a la magnitud de la carga, la eficiencia en la fijación de hierro parece no depender directamente de esta variable. Sin embargo, aparentemente a mayor carga interlaminar del material de partida (estimado con la CIC_A), se intensifica la tendencia arriba mencionada respecto a la localización de la carga.

Tabla 3. Eficiencia de Inserción de Fe, Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) y Porcentaje de Carga Compensada (%CC) de los Materiales

MUESTRA	Eficiencia Inserción Fe (%)	CIC Meq/100g	%CC
<i>BV-Na</i>		<i>50</i>	
Al/Fe 0,0% BV	----	31	38
Al/Fe 1,5% BV	54	29	41
Al/Fe 3,0% BV	107	39	22
Al/Fe 5,0% BV	91	40	19
<i>EC</i>		<i>60</i>	
Al/Fe 0,0% EC	----	38	37
Al/Fe 1,5% EC	125	32	47
Al/Fe 3,0% EC	116	37	39
Al/Fe 5,0% EC	108	35	41
<i>M9-Na</i>		<i>76</i>	
Al/Fe 0,0% M9	----	49	34
Al/Fe 1,5% M9	54	33	55
Al/Fe 3,0% M9	152	25	67
Al/Fe 5,0% M9	134	29	60
<i>V-Na</i>		<i>102</i>	
Al/Fe 0,0% V	----	45	57
Al/Fe 1,5% V	125	49	52
Al/Fe 3,0% V	107	43	58
Al/Fe 5,0% V	59	41	59

4.2 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO INICIAL Y RESIDUAL (CIC).

La capacidad de intercambio catiónico inicial y residual se toma a las muestras antes y después de realizar el proceso de intercalación/pilarización respectivamente, y determina los cationes intercambiables que son adsorbidos reversiblemente por unidad de masa del material; se expresa en miliequivalentes de carga positiva por cada 100g del material. Si se conoce la cantidad de iones presentes en el espaciado interlaminar de la arcilla en su forma natural, y se conoce igualmente esta cantidad en la arcilla resultante del proceso de modificación por pilarización, puede determinarse también el porcentaje de carga neutralizada por la especies intercalantes. Por lo tanto, es una medida del grado de modificación del material. Así, la efectividad del proceso de intercambio es proporcional a la disminución en la CIC de una arcilla modificada respecto a la de su correspondiente material de partida.

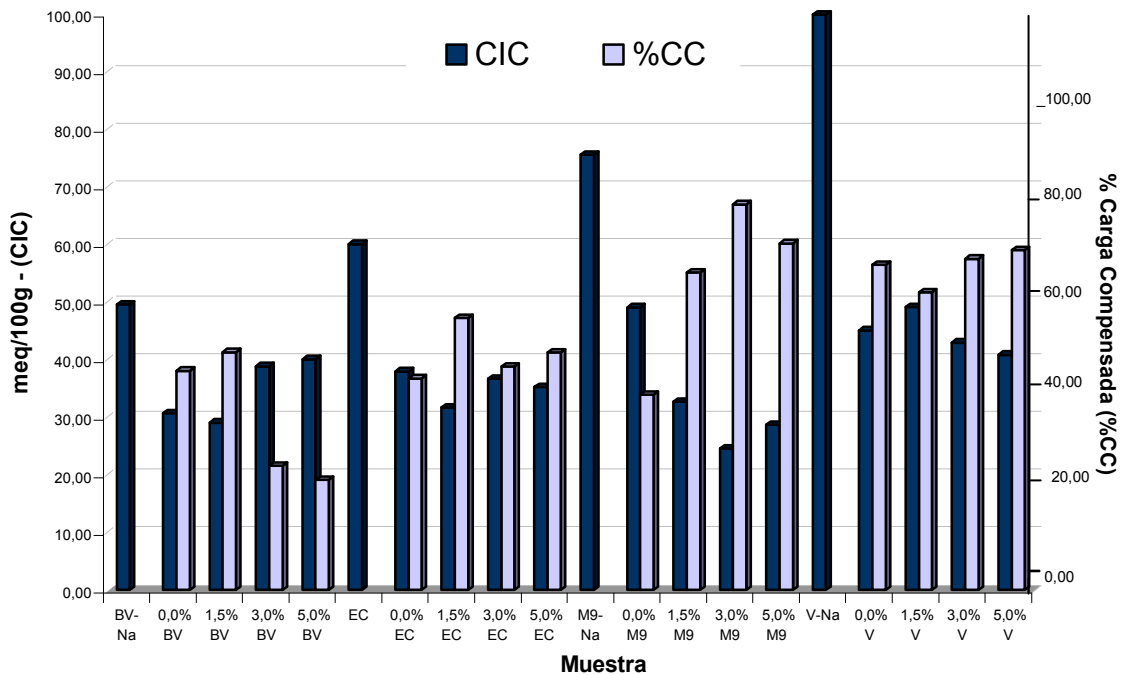
El porcentaje de carga compensada es una medida del grado de sustitución de los cationes de compensación originales por especies policatiónicas en los sólidos, durante el proceso de intercalación/pilarización. Los valores relacionados en la Tabla 3 corresponden al promedio de dos determinaciones realizadas a cada una de las muestras. El porcentaje de carga compensada se calculó a partir de la ecuación:

$$\% \text{ Carga compensada (\%CC)} = \frac{(CIC_A - CIC_R) \times 100}{CIC_A}$$

Donde CIC_A corresponde a la CIC de la arcilla de partida y la CIC_R corresponde a la CIC residual del material modificado.

Los valores obtenidos para la CIC inicial y residual se muestran en la Tabla 3. De igual manera, se grafican junto al porcentaje de carga compensada en la Figura 4.

Figura 4. CIC Inicial y Residual, y Porcentaje de Carga Compensada para los Materiales Modificados.



Las arcillas modificadas muestran un menor valor de CIC que las arcillas naturales, debido a que muchos de los cationes originales fácilmente intercambiables, han sido reemplazados por pilares rígidos no intercambiables. Dicho valor nos brinda una evidencia de que los sólidos han sufrido una modificación por intercalación/pilarización, mediando un mecanismo de intercambio catiónico.

4.2.1 Compensación de Carga en Función de la CIC del Material de Partida (CIC_A). Como se puede observar, la CIC del material de partida (CIC_A) parece tener incidencia solo para valores altos ($CIC_A > 70\text{meq}/100\text{g}$), sobre la eficiencia de compensación de carga interlaminar para los materiales modificados con solo aluminio, como es el caso de V-Na ($102,3\text{ meq}/100\text{g}$) y de M9-Na ($75,6\text{meq}/100\text{g}$). En todos los casos, la presencia de hierro en la solución precursora, en el rango de composiciones estudiado, parece favorecer la proporción de intercambio durante la intercalación, respecto al sistema con solo aluminio. En función de la proporción de hierro en la solución precursora, se observa que a mayores valores de CIC_A el material incrementa la eficiencia de intercambio con soluciones mixtas más ricas en hierro; así, mientras el mayor porcentaje de carga compensada para la arcilla BV-Na se obtiene con una relación atómica del 1,5% de Fe en el precursor, para V-Na esto se alcanza con una relación atómica nominal del 5,0% de Fe. Esta tendencia se confirma con los resultados obtenidos para EC y M9.

4.2.2 Compensación de Carga en Función de la Estructura del Material de Partida. La compensación de carga interlaminar con respecto a la estructura del material de partida parece no verse tan afectada por la ubicación de carga (dioctaédricos vs trioctaédricos) como por la magnitud de la misma (estimada con la CIC_A). Pues no se observan tendencias diferentes entre el grupo de materiales provenientes de BV-Na/M9-Na (dioctaédricos) y el grupo de los provenientes de EC/V-Na (trioctaédricos) en la medida en que se modifica la composición en la solución intercalante precursora.

4.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX-polvo).

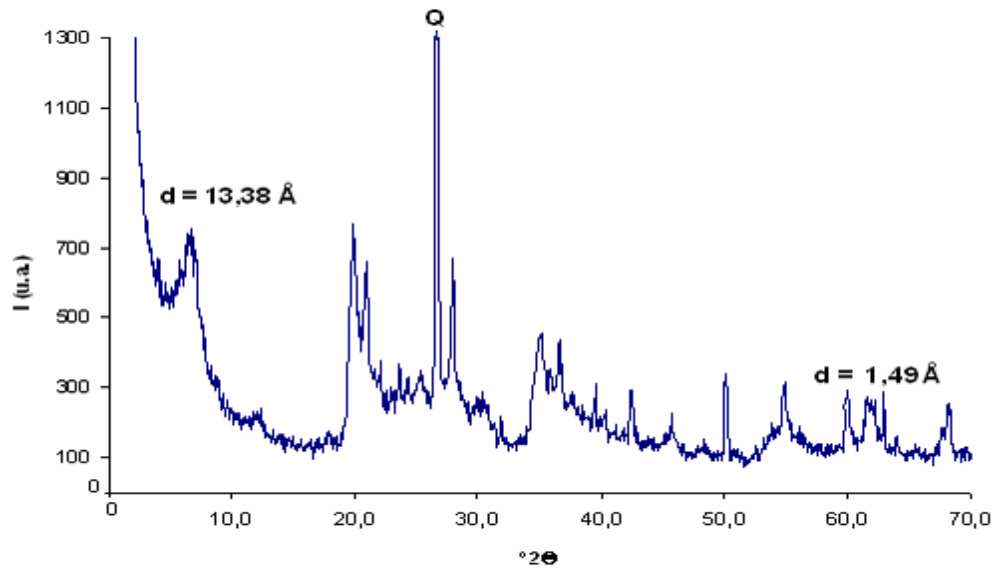
El análisis por DRX de las muestras se realiza con dos objetivos bien definidos: el primero, la identificación estructural de los materiales de partida (dioctaédricos vs. trioctaédricos) y el segundo, hacer un seguimiento rápido y confiable de los efectos que tiene la modificación sobre el espaciado basal y las propiedades cristalinas generales de los materiales.

4.3.1 Arcillas Naturales. Las arcillas naturales que se utilizaron en el presente trabajo fueron caracterizadas en estudios previos mediante difracción de rayos X ^{2, 33, 34, 35, 42}.

En la Figura 5 se ilustra el difractograma para la arcilla BV, la cual presenta una reflexión característica en la región propia de los materiales expandibles a $6,6^\circ 2\theta - 13,38\text{Å}$, correspondiente con la señal d_{001} de una fase tipo esmectita, confirmando que en efecto se trata de un mineral de tipo montmorillonítico; se presenta también una reflexión a $26,8^\circ 2\theta - 3,32\text{Å}$ correspondiente al cuarzo, principal impureza presente en la arcilla.

⁴²HERNANDEZ Y. Trabajo de grado. UNAL, Bogota 2003.

Figura 5. DRX Bentonita del Valle del Cauca BV.



Distancias entre 1,49Å ($62,25^{\circ}2\theta$) y 1,52Å ($60,89^{\circ}2\theta$) son características de la señal d_{060} para materiales dioctaédricos, debido a que la presencia de sitios de coordinación vacíos en la capa octaédrica trae como consecuencia una contracción del parámetro cristalográfico b con respecto a los materiales trioctaédricos que presentan distancias entre 1,52Å ($60,89^{\circ}2\theta$) y 1,54Å ($60,02^{\circ}2\theta$), en donde aproximadamente la totalidad de estos sitios se encuentran ocupados por cationes divalentes⁴³. De acuerdo a lo anterior, la reflexión que exhibe el difractograma de la arcilla BV en d_{060} ($61,95^{\circ}2\theta - 1,49\text{Å}$) confirma que la fracción esmectítica corresponde a un filosilicato dioctaédrico.

La arcilla EC presenta un difratograma en el que es claro un pico a $6,05^{\circ}2\theta - 14,71\text{Å}$ el cual posee una relativa intensidad, indicando un buen contenido esmectítico; además, el difractograma de la Figura 6 muestra una clara reflexión a $60,4^{\circ}2\theta - 1,53\text{Å}$ confirmando que la arcilla EC es un filosilicato trioctaédrico.

La Figura 7 muestra el difractograma correspondiente a la arcilla M9, es posible observar una reflexión a $5,9^{\circ}2\theta - 14,96\text{Å}$ que indica el contenido esmectítico presente en la arcilla. Al igual que en la BV, la M9 presenta una fuerte reflexión a $26,5^{\circ}2\theta - 3,36\text{Å}$ correspondiente al cuarzo el cual se encuentra como impureza en la arcilla, y es un filosilicato dioctaédrico debido a que presenta una reflexión a $61,75^{\circ}2\theta - 1,50\text{Å}$.

⁴³ THOREZ J., Practical identification of clays minerals, G. LELOTTE, Belgique, 1976

Figura 6. DRX Esmeclita de Cabañas EC.

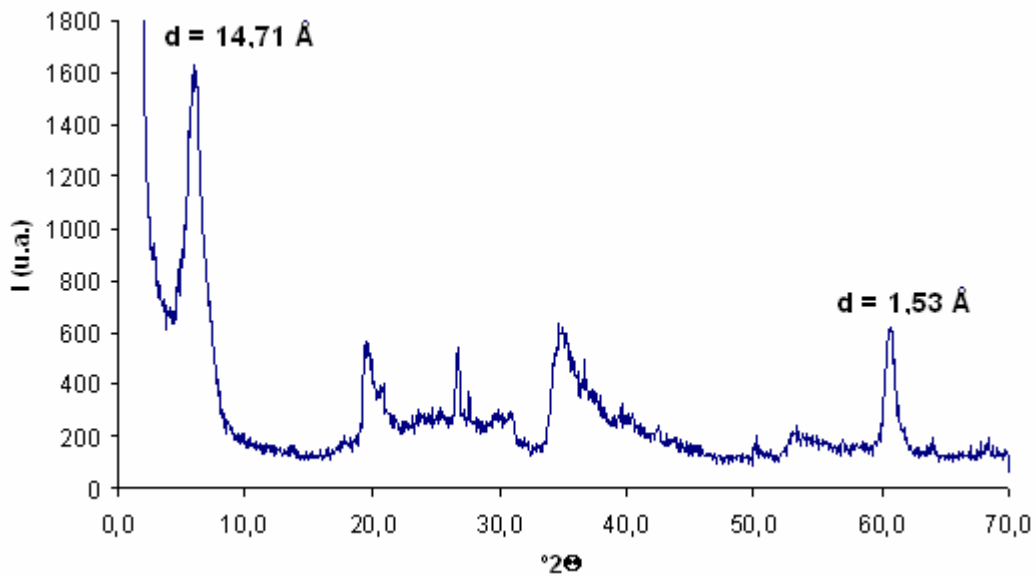
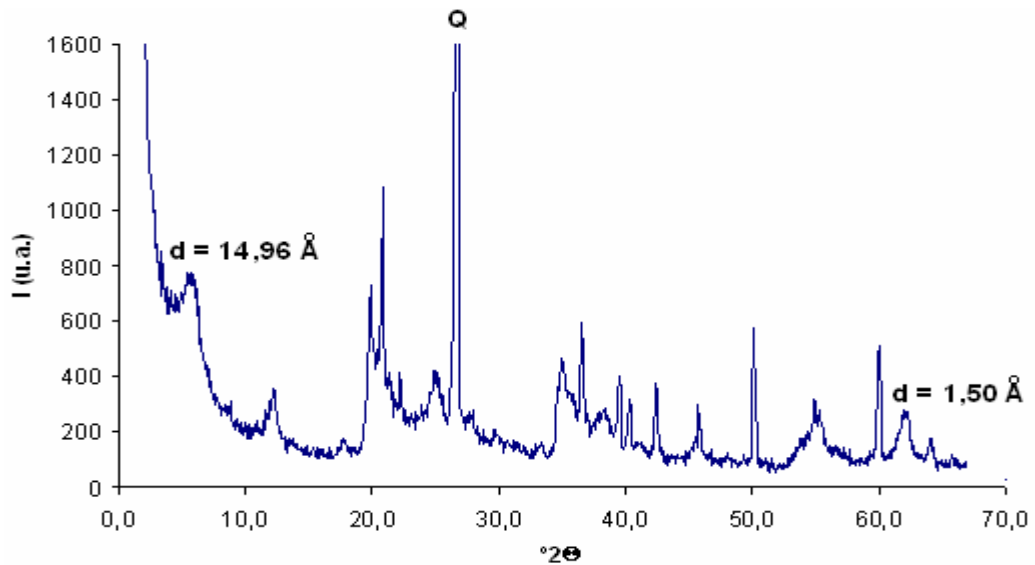


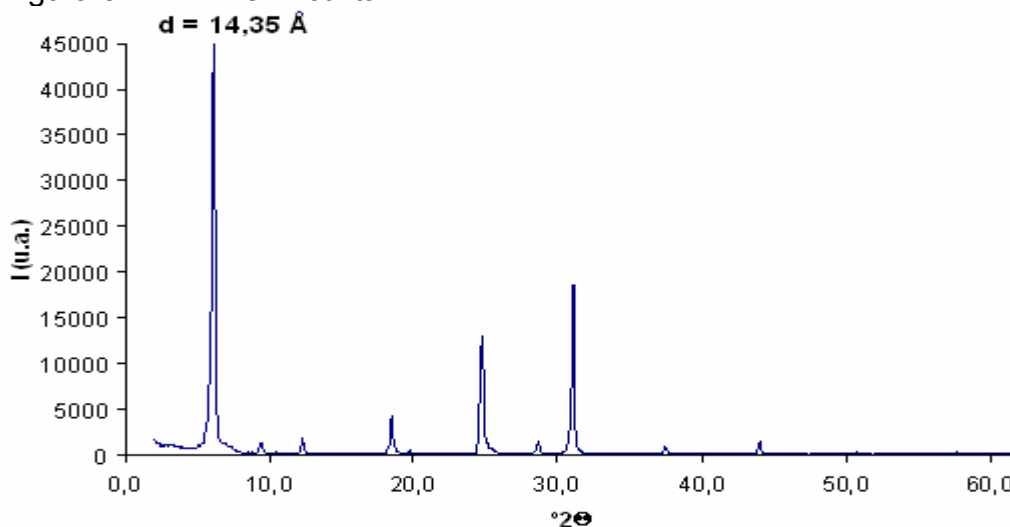
Figura 7. DRX Montmorillonita Colombiana M9.



En el difractograma de la vermiculita (Figura 8), se puede distinguir una fuerte reflexión a $6,15^\circ 2\theta - 14,35 \text{ \AA}$, la cual es muy definida y de elevada intensidad. La carga negativa característica en las esmeclitas trioctaédricas, como es el caso de la vermiculita, se encuentra altamente localizada en la lámina tetraédrica, por lo cual exhibe un elevado orden tridimensional⁴³, además, debido a la alta intensidad del pico d_{001} ($6,15^\circ 2\theta - 14,35 \text{ \AA}$) característico de la vermiculita, no es posible

observar a simple vista el pico presente en d_{060} que se encuentra a $60,3^\circ 2\theta$ - $1,53\text{\AA}$ el cual ubica a esta arcilla en el grupo de filosilicatos trioctaédricos.

Figura 8. DRX Vermiculita V.



El difractograma de la vermiculita muestra también un elevado grado de pureza y cristalinidad de la muestra. Las reflexiones características de una vermiculita natural reportadas en bibliografía⁴⁴, así como las encontradas para la vermiculita empleada en este trabajo muestran gran coincidencia y se comparan en la Tabla 4.

Tabla 4. Reflexiones Características de la Vermiculita.

SEÑALES	VERMICULITA ⁴⁴ , (Å)	VERMICULITA* (Å)
d_{001}	14,40	14,35
d_{002}	7,18	7,13
d_{003}	4,79	4,79
d_{004}	3,60	3,59
d_{005}	2,87	2,87
d_{060}	1,53	1,53

*Vermiculita empleada en el trabajo.

4.3.2 Arcillas Modificadas. Las arcillas tipo esmectita modificadas por pilarización con el sistema mixto Al/Fe, según lo reportado presentan un espaciado basal d_{001} con valores característicos entre $16,0$ y $19,0\text{\AA}$ ⁴⁵.

⁴⁴ BROWN G. The X-Ray Identification and Cristal Structures of Clay Minerals. Mineralogical Society. London. 1961. Chapter IV, VII.

⁴⁵ ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A; MAROTTA, R., *Catal. Today* 53 (1999) 51.

En la Figura 9 se comparan los patrones de DRX para los sólidos modificados a partir de la arcilla BV-Na los cuales presentan cambios estructurales que evidencian la modificación después de realizar el proceso de intercalación/pilarización. Cada uno de ellos reaccionó de manera diferente al cambiar la concentración de hierro en la solución intercalante. Sin embargo, no es posible observar a simple vista el pico que en las arcillas completamente pilarizadas se forma para el espaciado basal d_{001} , los difractogramas sugieren la pilarización parcial en un amplio rango de espaciados basales por el cambio del pico inicial a $6,6^\circ 2\theta$ $13,38\text{\AA}$ por una señal ancha aproximadamente entre $5^\circ 2\theta$ - $17,65\text{\AA}$ y $9^\circ 2\theta$ - $9,81\text{\AA}$. Sin embargo, el material modificado con la mayor proporción de Fe (Al/Fe 5,0% BV) prácticamente no muestra corrimiento del pico d_{001} , lo que evidencia que no fue expandido tras el proceso de intercalación/pilarización. De acuerdo a lo anterior, los materiales modificados con soluciones intercalantes con contenidos de Fe $\leq 3,0\%$ atómico nominal fueron intercalados con especies de un amplio rango de tamaño y grados de condensación, mientras que la solución con 5,0% atómico nominal de Fe posiblemente contenía agregados de tamaño tan grande y/o carga insuficientes para intercambiarse en el espacio interlamilar.

Los sólidos modificados a partir de la arcilla EC tal y como se indica en la figura 10, presentan un comportamiento similar pero el precursor de solo Al no indujo la expansión de la estructura, posiblemente debido a una mayor susceptibilidad por parte de esta arcilla frente a las especies de Al fuertemente agregadas que cabe esperar de las condiciones de pH empleadas. Los difractogramas presentan modificaciones en cuanto a su estructura cristalina con respecto al material de partida, de ellos solamente dos de los cuatro sólidos modificados evidencian el desplazamiento de la señal d_{001} hacia ángulos de reflexión característicos de expansión: Al/Fe 1,5% EC con una reflexión a $4,9^\circ 2\theta$ - $18,01\text{\AA}$ y Al/Fe 3,0% EC que exhibe una reflexión con menor intensidad que la anterior a $4,95^\circ 2\theta$ - $17,83\text{\AA}$. Estos resultados indican que en efecto se pudo lograr una pilarización con estas relaciones atómicas durante el proceso de modificación vía intercalación/pilarización, no obstante la intensidad de la reflexión no es muy grande por lo que se deduce que la pilarización se logró solamente de manera parcial. Los demás sólidos de la serie presentan señales de arcilla modificada, pero no pilarizada después de realizar el proceso aplicado, similar a lo observado con otros materiales estudiados en este trabajo como se discute más adelante.

Al igual que en los casos anteriores, los sólidos modificados a partir de la arcilla M9, evidencian modificaciones estructurales con respecto al material de partida lo cual se puede observar por la diferencia que existe entre los difractogramas (Figura 11) pero ninguno revela el corrimiento del pico d_{001} hacia menores ángulos de reflexión. Sin embargo, se aprecian dos reflexiones a $9,05^\circ 2\theta$ - $9,76\text{\AA}$ y $12,4^\circ 2\theta$ - $7,13\text{\AA}$ para sólidos modificados con relaciones atómicas nominales mayores al 1,5% de hierro, correspondientes a la láminas de la arcilla colapsadas. También es apreciable la presencia de una fracción tipo esmectita sin expandir.

Figura 9. DRX de BV Modificadas, en función de la relación Al/Fe

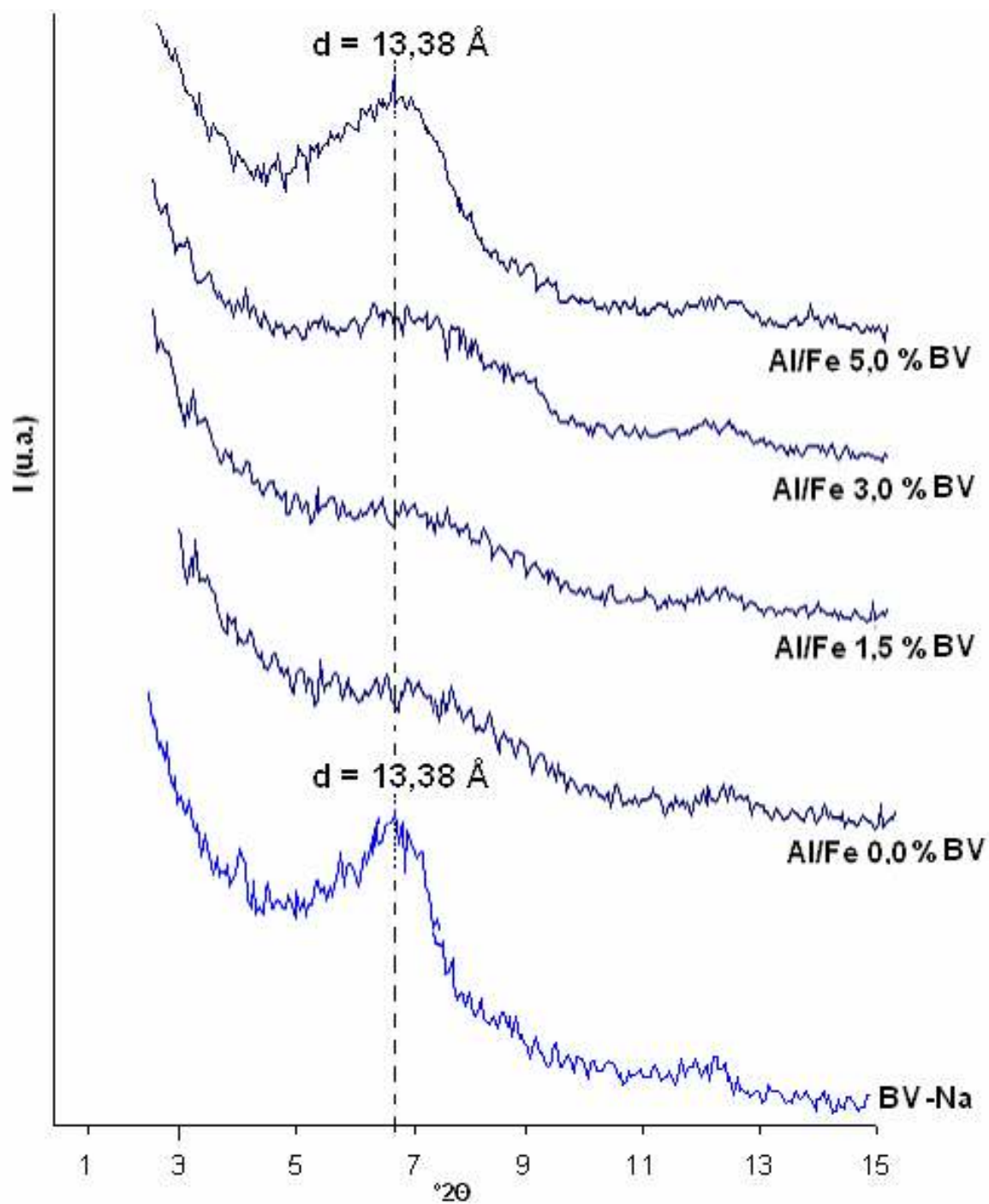


Figura 10. DRX de EC Modificadas, en función de la relación Al/Fe

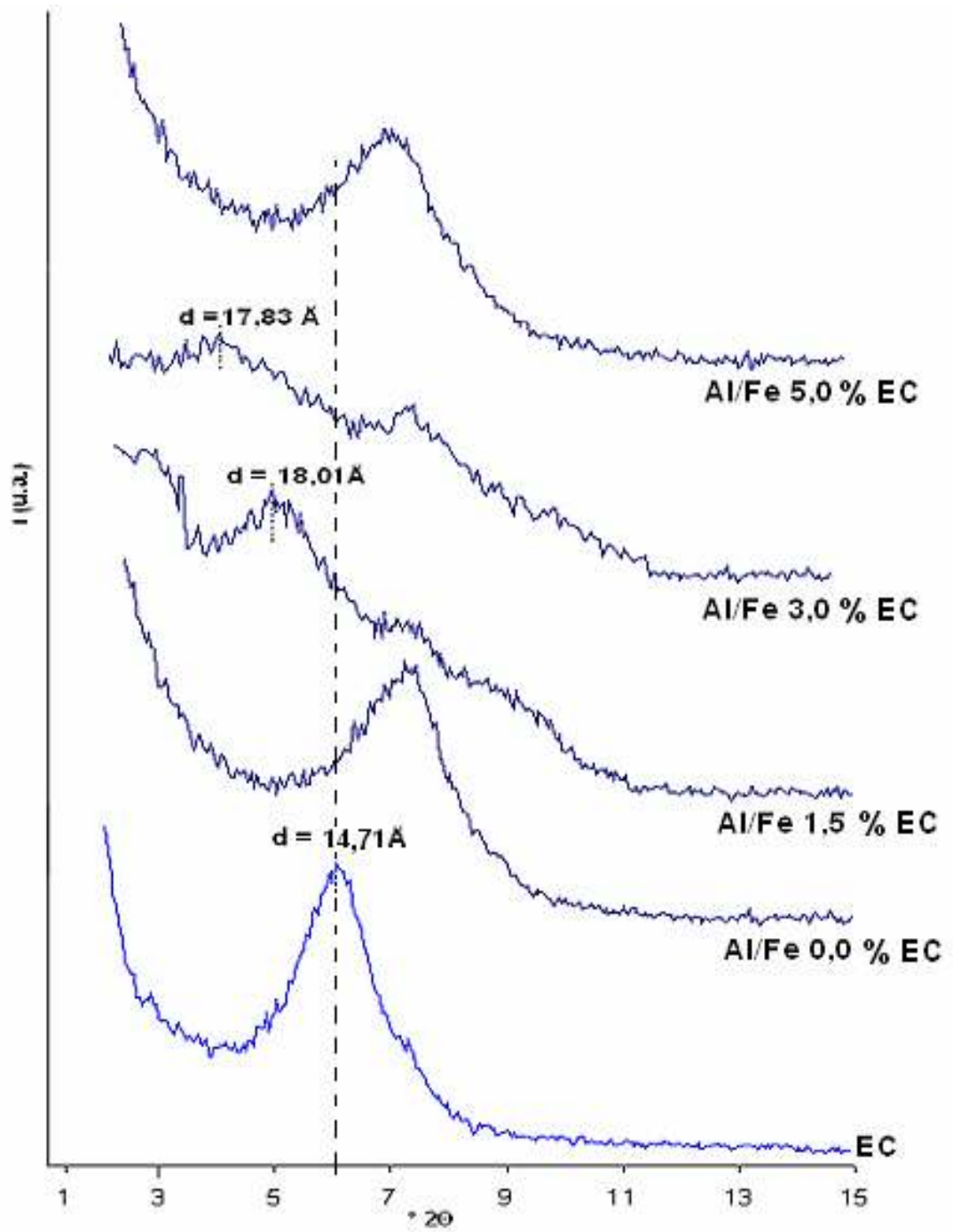


Figura 11. DRX de M9 Modificadas, en función de la relación Al/Fe

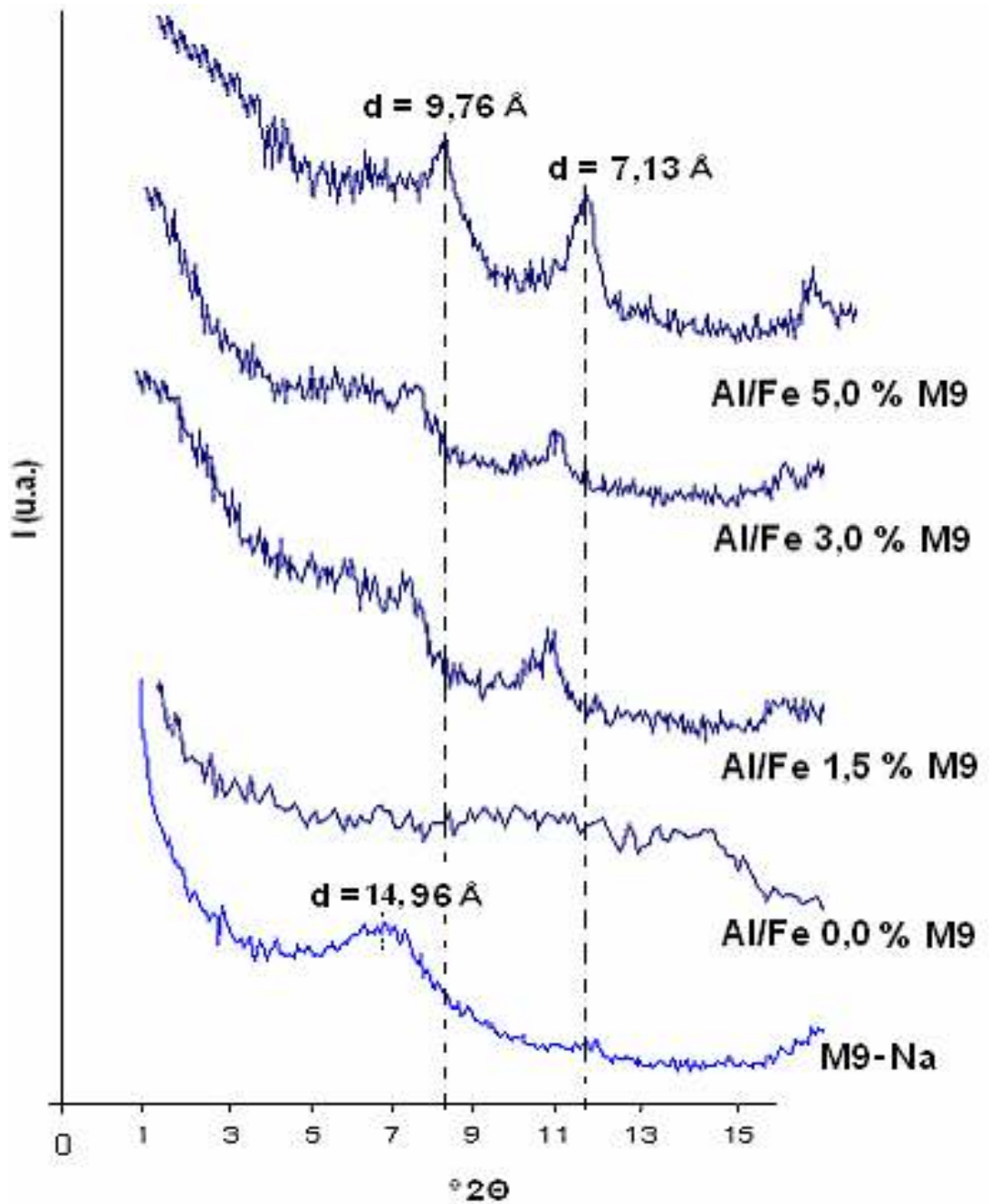
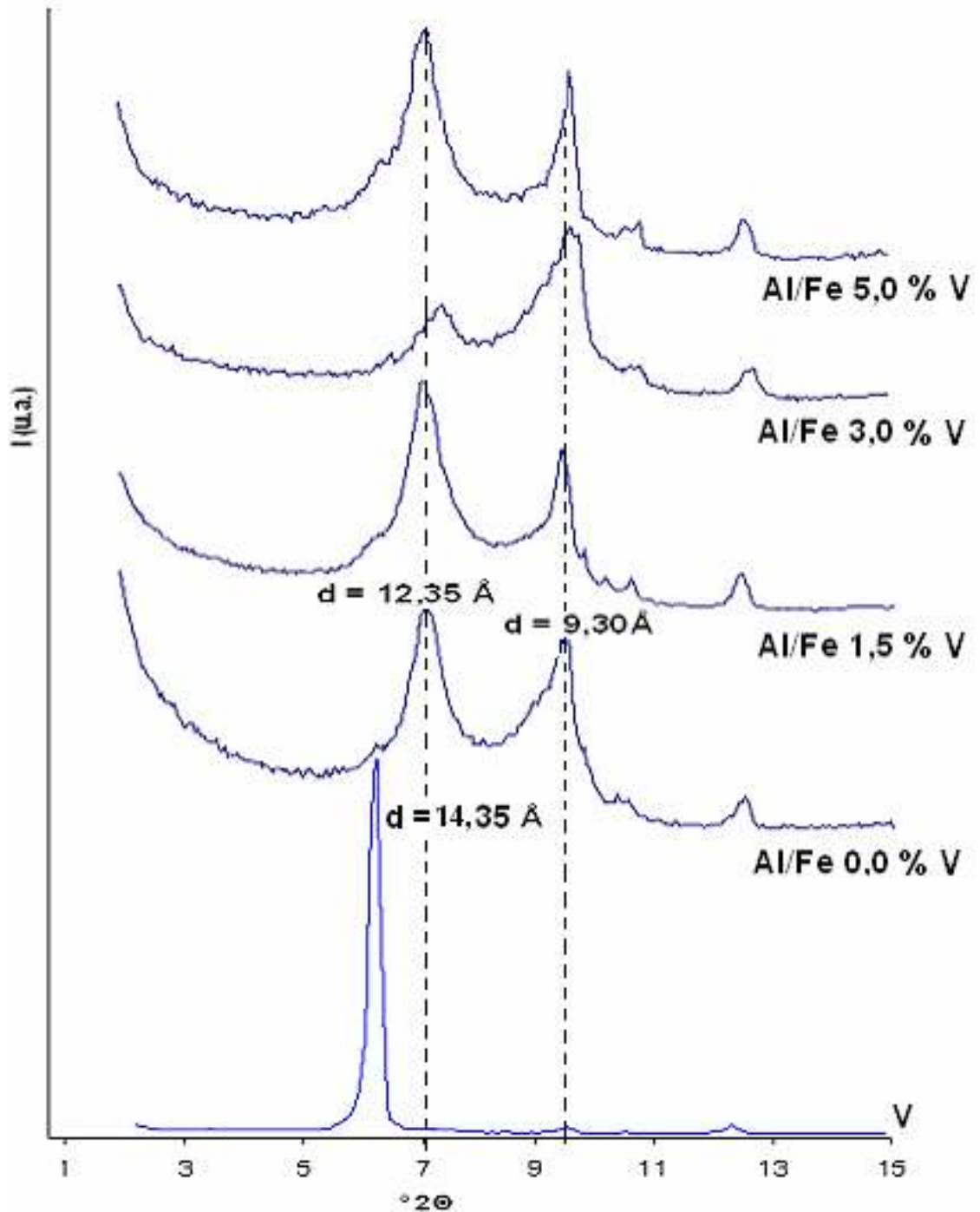


Figura 12. DRX de V Modificadas, en función de la relación Al/Fe



La serie de sólidos modificados a partir de la arcilla V (Figura 12), registran considerables alteraciones en su estructura cristalina con respecto al material de partida. Estos cambios sugieren que al parecer a medida que se incrementa la

carga interlamina del material de partida se obtienen productos que muestran un perfil diferente, en el cual luego de la modificación desaparece el pico d_{001} inicial y a cambio se observan dos reflexiones a $7,2^\circ 2\theta - 12,35\text{\AA}$ y $9,5^\circ 2\theta - 9,30\text{\AA}$ aproximadamente, reportadas en literatura como características de fases caolinita (1:1) e illita tipo esmectita (2:1) pero colapsada, respectivamente⁴¹. Esto nos permite suponer, que en la medida en que se incrementa la carga interlamina del material de partida, las especies policatiónicas intercambiadas en el espacio interlamina posiblemente se vuelven muy inestables, dada la alta atracción electrostática que experimentan con las láminas. En este escenario, las especies metálicas agregadas tenderán a descomponerse en otras menos agregadas, provocando que al ser calcinado el material se genere otra lamina de óxido, asimilable a otra lamina bidimensional interestratificada en el aluminosilicato parental. Esto explicaría que los sólidos no hayan perdido su patrón cristalino, pero lo hayan sustituido por reflexiones características de filosilicatos colapsados.

El análisis de los patrones de difracción en función de la ubicación de la carga en el material de partida (Dioctaédricas vs Trioctaédricas) soporta igualmente lo anterior, ya que evidentemente los materiales trioctaédricos parecen presentar mayor tendencia a la formación de fases colapsadas luego de la modificación con soluciones precursoras con las características de composición y grado de hidrólisis empleadas en este trabajo. Esto es coherente con la hipótesis planteada, puesto que el mayor grado de localización de carga en la capa tetraédrica para estos materiales necesariamente permitirá una interacción electrostática más directa entre las especies intercaladas y las láminas, respecto a los materiales dioctaédricos. Igualmente se puede observar que las reflexiones generadas en los materiales trioctaédricos son diferentes a aquellas presentes en los materiales modificados provenientes de M9-Na (dioctaédrica), sugiriendo que el tipo de interestratificación es completamente diferente para los dos tipos de aluminosilicatos de partida.

Anteriores estudios han puesto en evidencia la susceptibilidad de las arcillas al tratamiento con soluciones intercalantes con pH bajo (baja relación $\text{OH}^-/\text{M}^{n+}$), pero no se ha documentado la formación de fases colapsadas similares a otras de filosilicatos naturales interestratificados, al tratar los materiales con soluciones precursoras de alta relación $\text{OH}^-/\text{M}^{n+}$.

En su conjunto, se observa que la ubicación y cantidad de carga interlamina en esmectitas dioctaédricas y trioctaédricas influyen de una manera directa en las propiedades fisicoquímicas de las arcillas modificadas mediante el método de intercalación/pilarización con el sistema mixto Al/Fe.

4.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS SÓLIDOS MODIFICADOS

Se determinó la actividad catalítica de materiales seleccionados, en la reacción de oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno en medio acuoso diluido (CWPO), con el fin de correlacionar estos resultados, con los obtenidos en la caracterización fisicoquímica.

4.4.1 Reacción de Oxidación de Fenol en Medio Acuoso Diluido. Los métodos de oxidación de materia orgánica en medio acuoso diluido requieren la implementación de técnicas avanzadas que permitan degradar en su totalidad el contaminante orgánico ó, en su defecto, generar especies de otra naturaleza química que no representen un mayor peligro para el hombre y el medio ambiente.

La aplicación de la catálisis heterogénea ha permitido el desarrollo de materiales activos que optimizan el proceso de oxidación, haciendo que se lleve a cabo a condiciones de presión y temperatura cercanas a las condiciones ambiente, además de la facilidad para separar el catalizador del efluente acuoso después de llevada a cabo la reacción. El uso de arcillas pilarizadas como catalizadores en reacciones de oxidación en medio acuoso, se presenta como una de las alternativas más favorables, gracias a las propiedades fisicoquímicas que presentan estos materiales como son la distribución más homogénea de sitios activos y su mayor estabilidad. Las arcillas modificadas con Al/Fe han mostrado alcanzar conversión total de fenol entre 1 y 2 horas de reacción, además de una conversión de carbono orgánico total del 60% en 4 horas de reacción^{32,33,35}. La evaluación catalítica de los sólidos modificados vía intercalación/pilarización permite corroborar si en efecto se logró incluir los metales dentro de las láminas estructurales en una forma químicamente estable, por lo que proporciona una evidencia indirecta sobre la modificación estructural de las arcillas mediante el proceso propuesto.

4.4.1.1 Actividad Catalítica. Las Figuras 13 y 14 indican el seguimiento de la conversión de fenol y COT en función del tiempo, respectivamente para una serie de materiales seleccionados representativos de las muestras obtenidas.

Los resultados de la actividad catalítica y la estabilidad del hierro como fase activa de los sólidos modificados, se resumen en la Tabla 5.

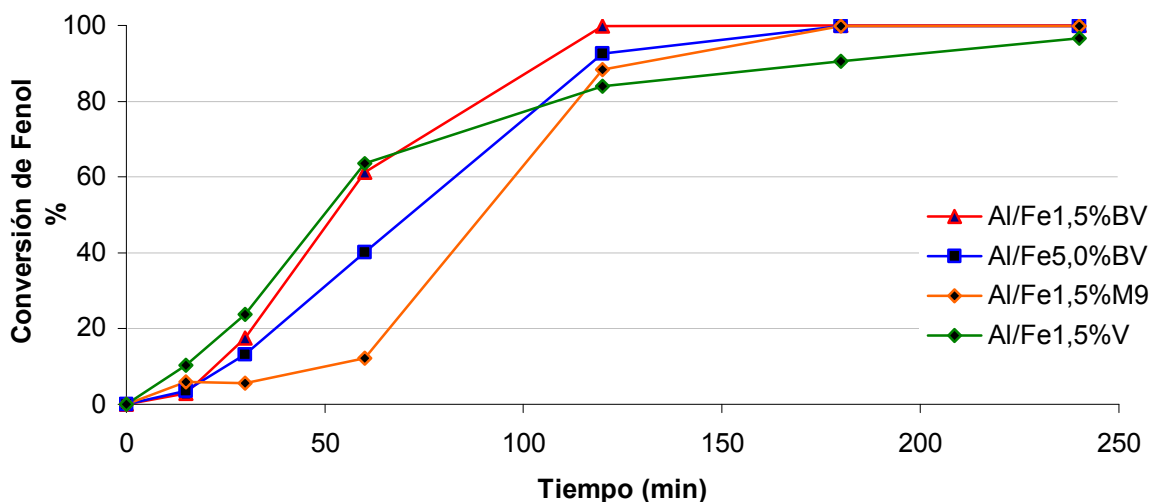
Tabla 5. Actividad Catalítica de los Sólidos Modificados.

Catalizador	CF _{1h} (%)	CCOT _{1h} (%)	CF _{4h} (%)	CCOT _{4h} (%)	[Fe] _{lixiviado} (ppm)
Al/Fe 1,5% V	63,5	10,1	96,6	34,4	0,59
Al/Fe 1,5% M9	12,2	9,2	100,0	50,0	0,30
Al/Fe 1,5% BV	61,2	8,6	100,0	50,2	0,50
Al/Fe 5,0% BV	40,2	4,6	99,9	34,7	0,92

CF_{1h} = Conversión de fenol en 1h de reacción; CF_{4h} = Conversión de fenol en 4h de reacción; (%) CCOT_{1h} = Conversión de COT en 1h de reacción; (%) CCOT_{4h} = Conversión de COT en 4h de reacción.

La Figura 13 muestra la actividad catalítica de los sólidos evaluados en la reacción de oxidación de fenol; con el fin de lograr una discusión teniendo en cuenta las características de ubicación y cantidad de carga interlaminar, analizamos la actividad y selectividad de los sólidos frente a la descomposición del fenol en los primeros 60 minutos de reacción y al termino de la misma, entre materiales dioctaédricos y trioctaédricos con alta carga interlaminar (Al/Fe1,5%M9 y Al/Fe1,5%V) modificados con la misma relación atómica nominal de hierro, y entre Al/Fe1,5%BV y Al/Fe5,0%BV, sólidos provenientes de la arcilla dioctaédrica BV que fue modificada con distinta relación atómica nominal de Fe.

Figura 13. Conversión de Fenol para los Sólidos Modificados en Función del Tiempo de Reacción.



Los resultados obtenidos para los materiales con mayor carga interlaminar, permiten establecer claramente que al transcurrir sesenta minutos de reacción, la actividad catalítica del material trioctaédrico Al/Fe1,5%V se encuentra muy por

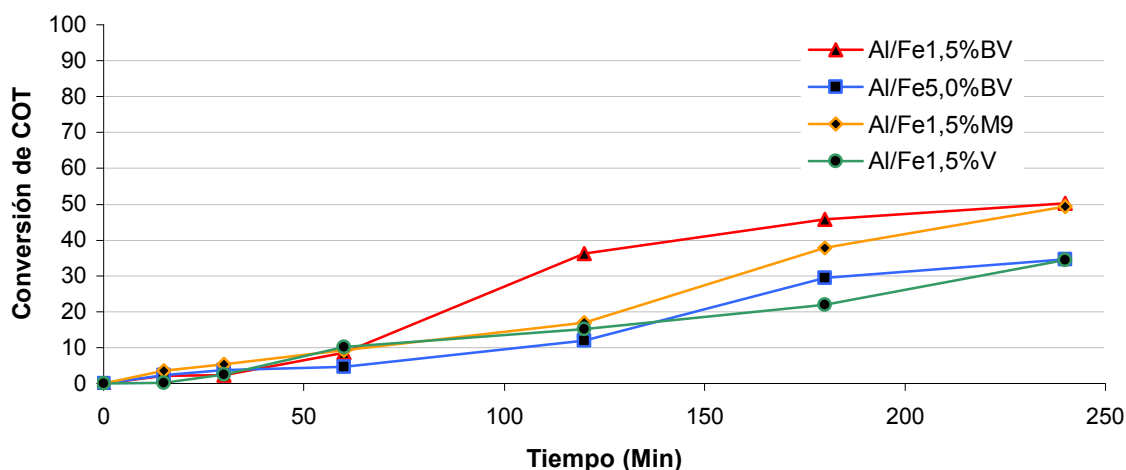
encima de la que presenta el material dioctaédrico Al/Fe1,5%M9, lo cual evidencia que la ubicación de carga, a alta carga interlaminar (CICA), presenta un efecto sobre la conversión de fenol en la primera hora de reacción, ya que después de éste tiempo el material trioctaédrico se ve relegado con respecto al material dioctaédrico. Esto parece correlacionar con el hecho de que la vermiculita muestra su mayor eficiencia de inserción de hierro, cuando es modificada con el 1,5% atómico nominal de este metal, mientras que para M9, la mayor eficiencia de inserción parece alcanzarse cerca al 3,0% atómico nominal; por su parte, los porcentajes de carga compensada son muy similares para los dos sólidos, por encima del 50%. Sin embargo, siendo también dioctaédrica, la conversión de fenol para Al/Fe1,5%BV alcanza un valor muy similar al de la vermiculita, lo que parece confirmar que la actividad catalítica de estos materiales correlaciona más con la ubicación de la fase activa en la interlámina del material (ver análisis DRX), que con la cantidad neta de hierro fijado en la estructura, lo cual se ha sugerido repetidamente en la literatura^{19,29,42} como fuertemente dependiente de la carga interlaminar del material de partida, pues en la medida en que esta se incrementa también es más difícil lograr la intercalación de policones de gran tamaño en la interlámina, dada la fuerte interacción electrostática entre láminas.

En función del porcentaje atómico nominal de hierro, lo anterior también se corrobora una vez se compara la conversión de fenol para los materiales Al/Fe1,5%BV y Al/Fe5,0%BV. Los resultados sugieren en este sentido, que existe un límite discreto para la cantidad de hierro óptima que puede ser estabilizada en pilares mixtos Al/Fe, que si es sobrepasado lleva a que el metal extra forme agregados que no aportan a la actividad catalítica pero van en detrimento de las propiedades texturales de los materiales, y la accesibilidad a los sitios activos. Esto correlaciona con lo concluido preliminarmente en la caracterización fisicoquímica, en donde se sugiere que tal límite discreto se encuentra cercano al 3,0% atómico nominal de hierro.

4.4.1.2 Selectividad a CO₂. La actividad de los materiales en la reacción de interés se determinó analizando la composición química del medio de reacción por HPLC, en donde además de hacer un seguimiento a la concentración de fenol, se logró establecer la presencia los ácidos acético, malónico y oxálico a lo largo de la reacción, como intermediarios acordes con la ruta de oxidación propuesta para este sistema por DUPREZ D., *et al*⁴⁶ La selectividad de la reacción de oxidación hacia CO₂ y H₂O se evalúa en función de la eliminación de COT en el transcurso de la reacción; en la Figura 14 se muestra cuantitativamente la conversión de carbono orgánico total en función del tiempo para los cuatro sólidos modificados.

⁴⁶ DUPREZ D., DELANOË F., BARBIER J., ISNARD P., BLANCHARD G., *Catal. Today*, 29 (1996) 317.

Figura 14. Conversión de COT para los Sólidos Modificados en Función del Tiempo de Reacción



La selectividad a CO_2 de los sólidos modificados refleja un comportamiento similar en cuanto a la comparación del material trioctaédrico con los dioctaédricos en la primera hora de reacción. Igualmente se confirma, que el incrementar la relación atómica nominal en la modificación de la arcilla BV desde el 1,5% al 5,0%, conlleva a una disminución también en la eliminación de COT, así como conversión más lenta del fenol en el medio de reacción. Sin embargo, para tiempos de reacción mayores a sesenta minutos, es evidente el mejor desempeño de los materiales dioctaédricos, coincidentalmente también los de menor carga interlamilar, sobre el trioctaédrico, lo que sugiere que la selectividad a CO_2 de la reacción depende de una manera más pronunciada que la conversión de fenol, de la presencia de sitios activos específicos relacionados con especies intercaladas en la interlámina de las arcillas, las cuales según el análisis DRX parecen no ser tan accesibles en la vermiculita modificada como en las arcillas dioctaédricas modificadas.

4.4.1.3 Estabilidad de los Catalizadores en Medio Acuoso. Los datos relacionados en la Tabla 5 indican la concentración de hierro que ha sido lixiviado para cada uno de los sólidos evaluados luego de terminado el ensayo catalítico. Estos valores oscilan entre 0,3 y 0,9ppm lo cual sugiere que las especies intercaladas son estables en el medio de reacción, y en consecuencia que su estructura y composición facilitan una interacción fuerte con las láminas de la arcilla. Aquí también es importante evidenciar, que independiente de la ubicación de la carga, estos aluminosilicatos proporcionan sitios en los cuales las especies de hierro se pueden anclar de una forma suficientemente fuerte y específica como para no ser lixiviadas en el medio fuertemente oxidante de la reacción CWPO. De

estos valores, tres de ellos se encuentran dentro del nivel permisible de hierro en “agua segura” contemplado en el decreto 475 de 1998 del ministerio de salud para calidad de agua potable ($\geq 0,5\text{ppm}$)⁴⁷, lo cual indica que los catalizadores utilizados responden bien en la eliminación de materia orgánica en fase acuosa, sin generar una contaminación adicional por metales durante el proceso. El único sólido que presenta un valor superior al de la legislación (0,92ppm) es el Al/Fe 5,0% BV el cual también presenta bajos porcentajes de conversión de fenol y COT, y parece fortalecer la conclusión preliminar de la caracterización fisicoquímica que sugiere que el límite de inserción de hierro es cercano al 3,0% atómico nominal para el sistema Al/Fe sobre esta arcilla; el sólido al ser modificado con la relación del 5,0% de hierro parece obligar al metal no insertado en especies mixtas, a formar agregados FeO_x con ubicación inespecífica dentro de la estructura, y más susceptible a ser lixiviado del sólido durante el ensayo catalítico.

⁴⁷ Legislación Colombiana. Ministerios del Medio Ambiente y de Agricultura. Decreto 475 de 1998

5. CONCLUSIONES

Los objetivos trazados en el desarrollo del presente trabajo de grado se orientaron a evaluar el efecto de la ubicación y cantidad de carga interlaminar de aluminosilicatos tipo 2:1, sobre las propiedades fisicoquímicas de los materiales resultantes luego de modificados por intercalación/pilarización, con especies mixtas Al/Fe en un rango de composiciones de 0,0 a 5,0% atómico nominal de hierro.

De acuerdo a lo anterior se puede concluir lo siguiente:

1. La ubicación y cantidad de carga interlaminar juega un papel fundamental en el proceso de intercalación/pilarización, debido a que afecta directamente las propiedades fisicoquímicas de los materiales modificados con el sistema mixto Al/Fe.
2. Los materiales dioctaédricos incrementan su eficiencia de inserción de hierro a medida que aumenta la proporción del metal en la solución intercalante, mientras los materiales trioctaédricos muestran un comportamiento inverso respecto a esta variable.
3. Respecto a la cantidad de carga interlaminar del material de partida (estimada con la CIC_A), la eficiencia de inserción de hierro parece no verse afectada directamente, pero en la medida en que aumenta el valor de CIC_A , sí se intensifica el efecto arriba mencionado respecto a la ubicación de la carga, difiriendo aún más los materiales dioctaédricos y trioctaédricos.
4. La compensación de carga, como estimativo del nivel de modificación por intercalación/pilarización, indica que la presencia de hierro mejora para todos los materiales el grado de sustitución de los cationes intercambiables por especies policatiónicas mixtas respecto al sistema con solo aluminio. Así, al incrementar la carga interlaminar del material de partida (CIC_A), se alcanza un mayor porcentaje de carga compensada empleando soluciones intercalantes más ricas en hierro.
5. Con respecto a la ubicación de carga interlaminar, el porcentaje de compensación de carga parece no verse tan afectado como con la cantidad (CIC_A). Sin embargo, de acuerdo al análisis DRX los materiales trioctaédricos presentaron una mayor tendencia hacia la formación de fases interestratificadas con las láminas del material original, en lugar de materiales intercalados/pilarizados, lo que posiblemente obedece a su grado de localización de la carga en la capa tetraédrica, lo cual incrementa la atracción electrostática específica entre las láminas y las especies intercaladas, al parecer induciendo la

desagregación de las especies policatiónicas en especies más pequeñas. El resultado de esto son materiales que exhiben espaciados d_{001} similares a los de aluminosilicatos tipo 2:1 y 1:1 colapsados e interestratificados.

6. La evaluación catalítica en la reacción de oxidación del fenol muestra que la vermiculita, material trioctaédrico de alta carga interlaminar, una vez modificada resulta un catalizador más veloz en la descomposición inicial de la molécula tóxica modelo (fenol). Pero después de cierto tiempo de reacción, el impedimento estérico que supone la formación de fases interestratificadas respecto a las fases parcialmente pilarizadas obtenidas con los materiales de baja CIC_A , provoca un mejor desempeño de los materiales dioctaédricos de baja carga tanto en conversión de fenol como en la selectividad a completar la conversión hasta CO_2 .

6. RECOMENDACIONES

Los resultados obtenidos en el presente trabajo son muy interesantes ya que se logró la modificación de arcillas naturales, generando sólidos con mejores propiedades fisicoquímicas empleando el sistema mixto Al/Fe.

Se sugiere a los estudiantes y profesores con esta línea de investigación que continúen su estudio insertando nuevos cationes en la estructura interlaminar ya que la viabilidad del método permitirá obtener nuevos y mejores sólidos que pueden ser empleados en diversas reacciones de orden ambiental.

Evaluar las condiciones de síntesis del método de intercalación/pilarización, obteniendo la temperatura optima en la hidrólisis de la solución intercalante, el mejor tiempo de envejecimiento en la intercalación, así como también una adecuada concentración atómica nominal de los cationes con los que se va a realizar el proceso de modificación.

Estudiar de una manera precisa la formación del polihidroxidación Keggin con el fin de determinar cuales son las mejores condiciones de síntesis (T° , pH, etc.) con las que este puede ser completamente insertado dentro de las láminas de la arcilla, ya que de esto depende obtener una exitosa pilarización.

Evaluar la actividad catalítica de las arcillas modificadas en otras reacciones de catálisis ambiental, como la hidroisomerización de heptano.

Emplear técnicas como DRX en placa orientada, superficie específica BET, microscopia electrónica de barrido, entre otras, para establecer la forma como las especies se encuentran en fijas en el sólido y como esto se ve afectado por el método de síntesis.

BIBLIOGRAFIA

- BESOAIN, E. Mineralogía de Arcillas de Suelos. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura IICA. San José. Costa Rica. 1985 pp 225-271
- GALEANO, L. A. Modificación de una bentonita colombiana con pilares mixtos Al-Fe y su uso en la oxidación de fenol en medio acuoso diluido. Tesis de Maestría. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. 2003.
- GRIM, R.E., *Appl Clay Min.*, Mc Graw Hill Book Company, Inc. International Series in the Earth Science. New York (1968).
- PATTERSON, S. H., & MURRAY, H. H. "Clays". In: Industrial Minerals and Rocks. Soc. of Min. Engh. of Am. Inst. of Min. Met. and Petrol. Eng. New York. (1983).
- HENDRICKS, S. B.; JEFERSON, M. E. *American Mineralogist*. 863(2)1938.
- KLOPROGGE J., EVANS R., HICKEY L., RAY L.F., *Appl. Clay Sci.*, 20(4)(2002)157–163.
- ROBERT A., PINNAVAIA T., LAGALY G., GANGAS N., *Pure Appl. Chem.*, 71(12)(1999)2367-2371.
- BOOIJ E., KLOPROGGE T., VAN VEEN R., *Appl. Clay Sci.*, 11(6)(1996)155-162.
- BELVER C., BAÑARES M.A., MUÑOZ V., *Appl. Catal. B: Environm.*, 125(6)(2004)256–312
- DAZA C., MORENO S., MOLINA R., *Scientia et Technicae*, 25(5)(2004)122-170.
- YUAN, P., HONGPING H., BERGAYA F., DAQING W., ZHOU J., *Microp. and Mesop. Mater.*, 88(3)(2005)8–15.
- LEATAIEF, S., CASAL B., ARANDA P., LUENGO M.A., RUIZ-HITZKY E., *Appl. Clay Sci.*, 22(2)(2003)263–277.
- MUÑOZ V., BELVER C., TRUJILLANO R., RIVES V., ÁLVAREZ A.C., LAMBERT J.F., KORILI S.A., GANDIA L.M., GIL A., *Appl. Catal. A: Gen.*, 267(2)(2004)47–58.

HUTSON N.D., HOEKSTRA M.J., YANG R.T., *Microp. and Mesop. Mater.*, 28(9)(1999) 447–459.

ESPINEL M., MOLINA M., OVIEDO A., MORENO S., Actas do XVII Simposio Ibero-americano de Catálise, Portugal 16-21(2000).

PEREZ A.; Efecto de la Adición de Cerio en la Modificación de una Vermiculita Colombiana. Trabajo de grado Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia, Bogota 2003.

LAGUNA O.; Efecto del Ultrasonido en la Modificación de una Vermiculita colombiana con Al y Al,Zr. Trabajo de grado Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia, Bogota 2003.

PONCELET G., DEL REY-PEREZ-CABALLERO F.J., *Microp. and Mesop. Mater.*, 646(2000)1-14.

CRISTIANO D. V., CAMPOS A. M., MOLINA R., *American Chemical Society*, August 10(2005).

BOTTERO, J. Y., CASSES, J. M., FLESSINGER, F., POITIER, J. E., *J. Phys. Chem.*, 84(1980)2933.

PEREZ H., GARCIA C., LOPEZ A., MORALES J., MARQUEZ D.M., *Solar Energy Materials & Solar Cells.*, 8(2)(2002)265–298.

BARRAULT J., ABDELLAOUI M., BOUCHELLE C., *Appl. Catal. B: Environm.*, 27(6) (2000)225-230.

CAÑIZARES, P., VALVERDE J.R., SUN KOU M.R., MOLINA C.B, *Microp. and Mesop. Mater.*, 29(9)(1999)267–281.

SALERNO P., MENDIOROZ S., LOPEZ A., *Appl. Clay Sci.*, 10(3)(2003)156–231.

JONES, W., *Catal. Today*, 2, 357 (1988)

HUTSON, N.D., HOESKSTRA, J. and YANG, R.T., *Microp. and mesop. Mater.*, 28,447 (1990)

DING, Z.; KLOPROGGE, J.T.; FROST, R.L. J. *Porous Mater.*, 8, 273, (2001)

GIL, A.; MONTES, M. J. *Mater. Chem.* 4, 1491, (1994).

OHLEER, N., *Properties and Reactivity of Keggin Structures*, U.C. Berkeley Dept. of Chemical Engineering. (2002).

MORENO, S., SUN KOU R., MOLINA R. and PONCELET G., *Journal of Catalysis*, 182, 174 (1999).

GIL A., GANDÍA L. and VICENTE M., *Catal. Rev-Sci. Eng.*, 42, 145 (2000).

HERNANDEZ Y., MORENO S., MOLINA R., *Revista Ingeniería e Investigación*, 57(2005)49-57.

GALEANO L.A., MORENO S., *Rev. Col. de Quím.*, 31(1)(2002)57-69.

CARRIAZO, J.; GUELOU, E.; BARRAULT, J.; TATIBOUET, J. M.; MOLINA, R.; MORENO, S., Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity. *Catal. Today*, 107-108, (2005),126-132.

DEL REY-PEREZ-CABALLERO, F.J. ; POCELET, G. *Microporous Mesoporous Mater.*, 37, 3 (2000) 313-327.

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 Research*. 39(16)(2005)3891-3899

CARRIAZO, J.; 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(6)(2003)303-308.

GUO J., AL-DAHMAN M., *Appl. Catal.*, 299(2006)175–184

SALERNO P., MENDIOROZ S., LOPEZ A., *Appl. Catal. A: Gen.*, 259(4)(2004)17–28.

ROBERT A., SCHOONHEYDT T., PINNAVAIA G., GANGAS N., *Pure Appl. Chem.*, 71 (5)(1999)2367-2371.

CARRIAZO, J. G., Uso de arcillas modificadas para la eliminación de fenol en aguas residuales de la industria del café. Tesis de Maestría. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. Bogota 2001.

CAMPOS A. M., Modificación y caracterización de esmectitas colombianas de alta y baja carga interlamina y su evaluación catalítica en la hidroconversión de heptano. Trabajo de grado. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. Bogota 2002.

MOLINA M. F., Tesis de maestría. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. Bogota 2003.

MORENO, S., SUN KOU, R., MOLINA, R., and PONCELET, G., *J Catal* 182, (1998)174-185.

DEL REY-PEREZ-CABALLERO, F., PONCELET, G., *Microp. and mesop. Mater.*, 37(2000)313.

BARRAULT, J., BOUCHOULE, C., ECHACHOUI, K., FRINI-SRASRA, N., and BERGAYA., *Appl. catal. B*, 1(1997)377.

BARRAULT, J., TATIBOUET, J.M. and PAPAYANNAKOS, N., *Surface chemistry and catalysis*, 3(2000)777.

DAZA, C.; Estudio del Efecto de la Temperatura de Hidrólisis y la Relación Al-Cu en la Modificación de una Bentonita Colombiana. Trabajo de grado departamento de química. Universidad Nacional de Colombia, Bogota 2003.

HERNANDEZ Y.; Modificación de una Bentonita Colombiana con Al/Fe a partir de Suspensiones Concentradas de Arcilla. Trabajo de grado departamento de química. Universidad Nacional de Colombia, Bogota 2003.

BANAT F.A., AL-BASHIR B., AL-ASHEH S., HAYAJNEH O., *Environmental Pollution*, 107(2000)391

DUPREZ D., DELANOË F., BARBIER J., ISNARD P., BLANCHARD G., *Catal. Today*, 29(1996)317.

Legislación Colombiana. Ministerios del Medio Ambiente y de Agricultura, decreto 475 de 1998.

ACEMAN S., LAHAV N., YARIV S. *Applied Clay Science* . 2000. 17. 99-126.
BROWN G. Mineralogical society. London. 1961. Chapter IV, VII.

MOORE, D.M., REYNOLDS, R.C. Jr., X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2° ed. Oxford University Press, New York, (1997).

THOREZ, J., Practical identification of clay minerals: A handbook for teachers and students in clay mineralogy. Institute of mineralogy. Liege State University, Belgium, (1976).

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., MAROTTA, R., *Catal. Today* 53(1999)51.

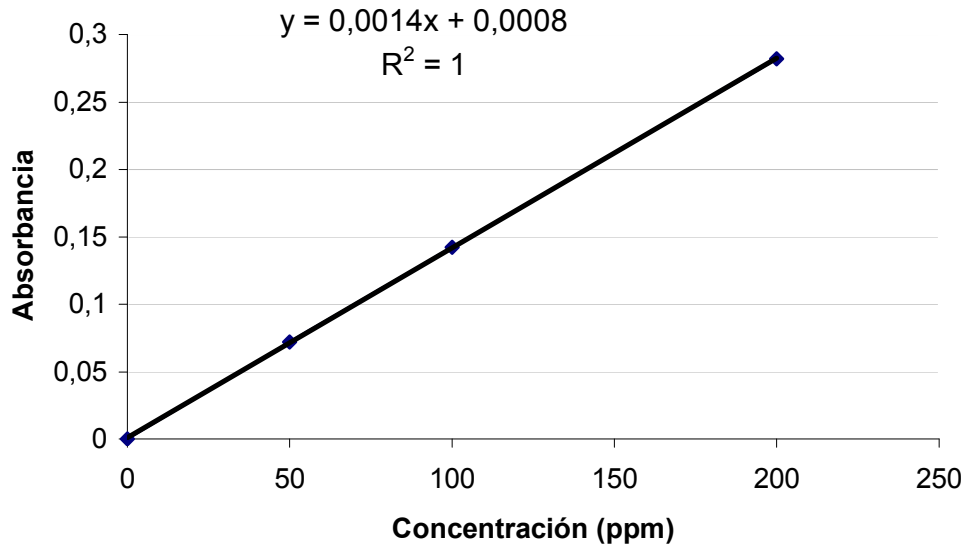
CRISTIANO D. V., Estudio Comparativo de dos Métodos de Disminución de Carga Interlaminar en una Vermiculita Colombiana. Trabajo de grado, departamento de química. Universidad Nacional de Colombia, Bogota 2003.

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

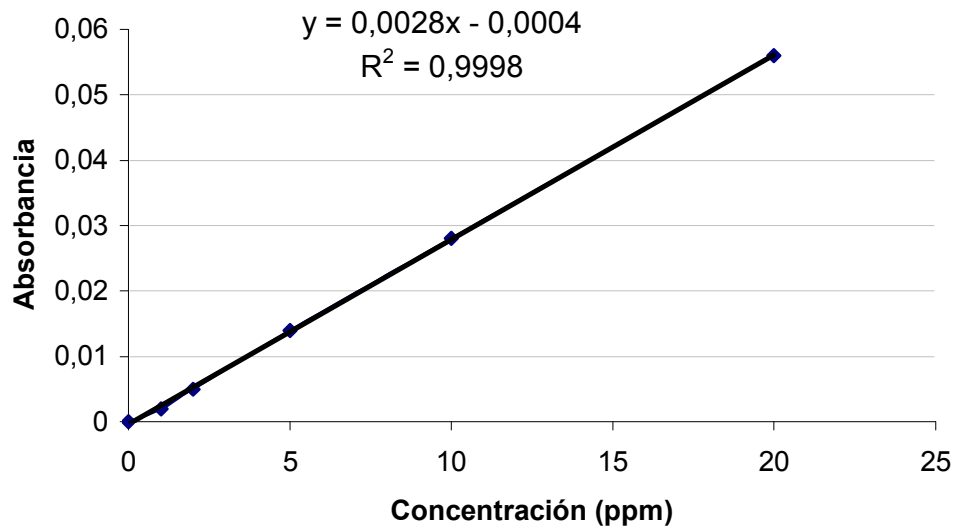
ANEXOS

ANEXO A

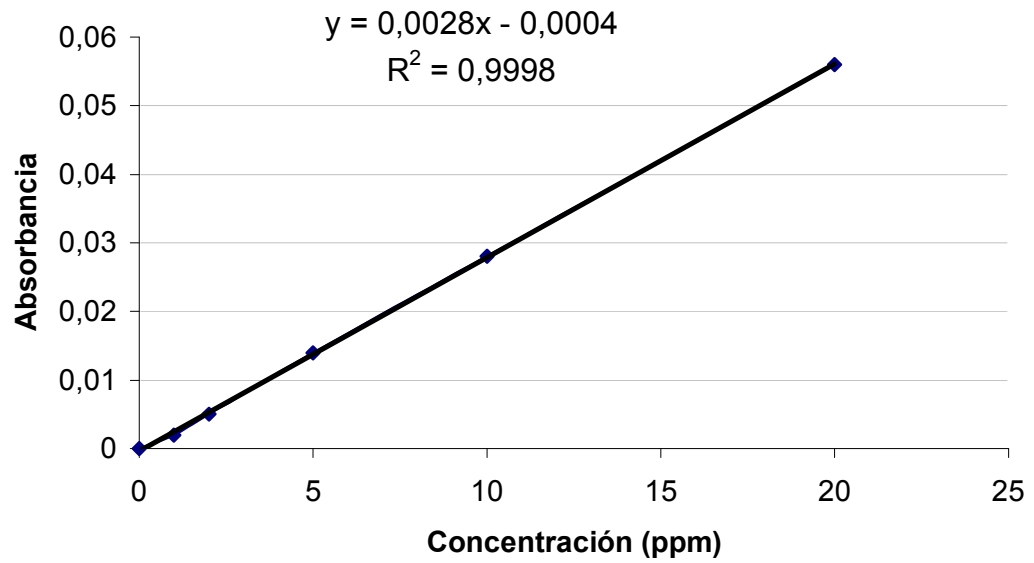
1. Curva de calibración para Silicio.



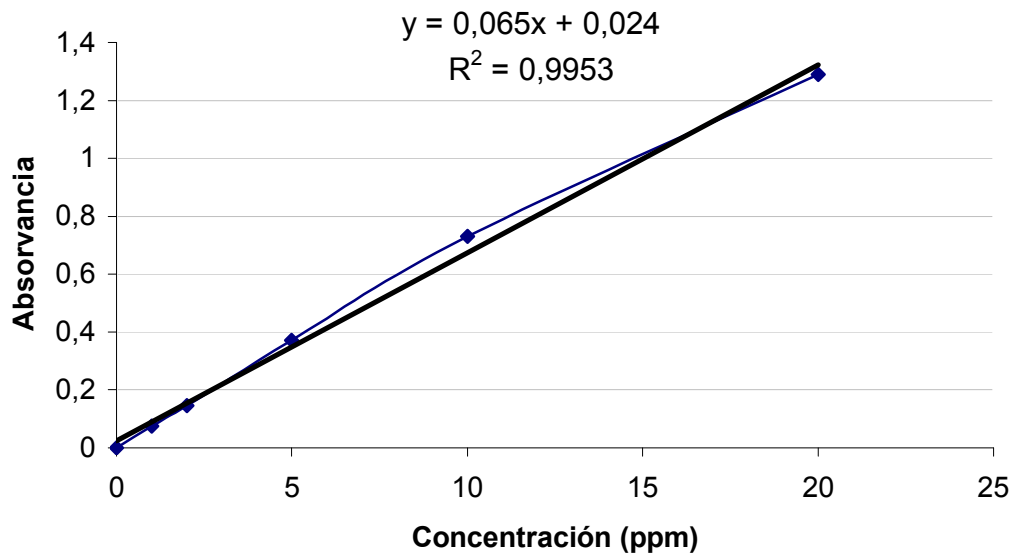
2. Curva de calibración para Aluminio.



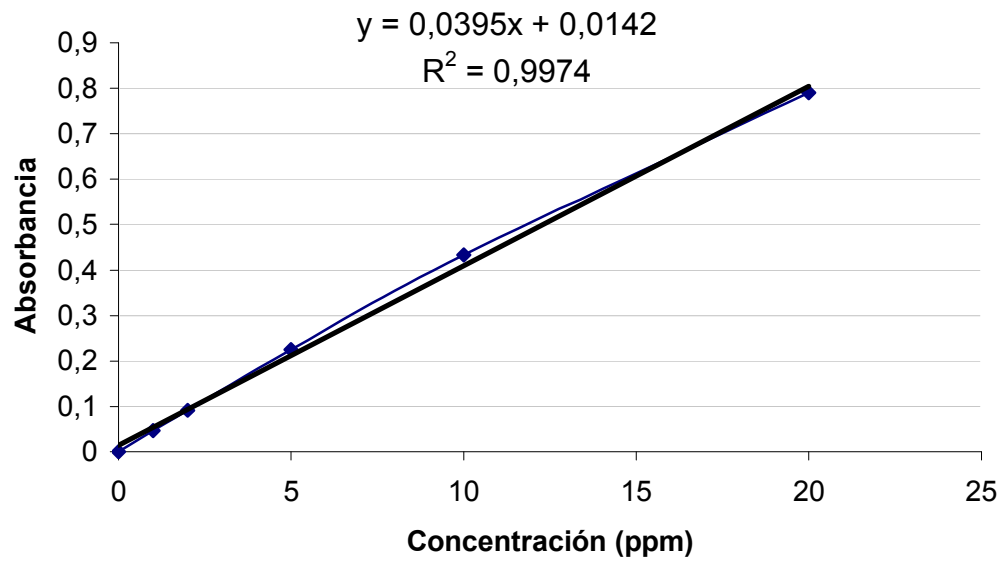
3. Curva de calibración para Hierro.



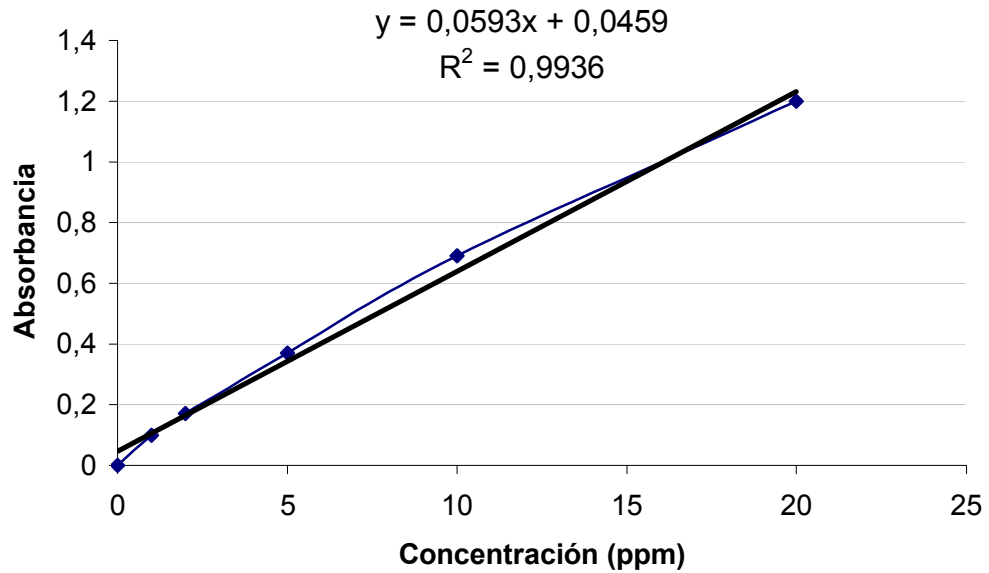
4. Curva de calibración para Calcio.



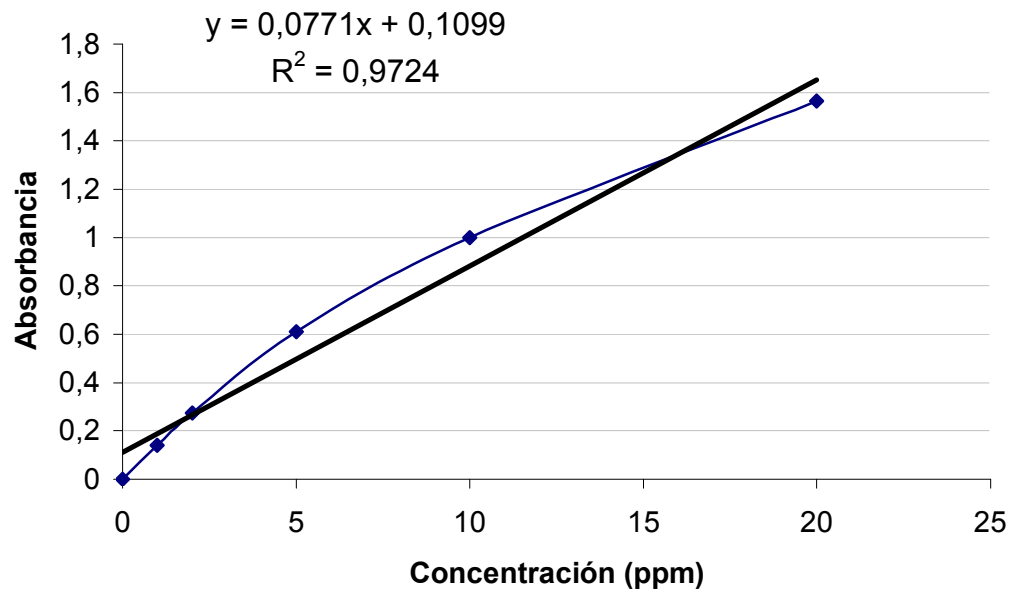
5. Curva de calibración para Magnesio.



6. Curva de calibración para Sodio.



7. Curva de calibración para Potasio.



ANEXO B

1. Condiciones Experimentales Análisis Químico Elemental.

Elemento	Longitud de Onda Analítica (nm)	Relación de Gases
Silicio	251,6	N-Ac
Aluminio	309,3	N-Ac
Hierro	248,3	A-Ac
Calcio	422,7	A-Ac
Magnesio	285,2	A-Ac
Sodio	589,0	A-Ac
Potasio	766,5	A-Ac

A: Aire

N: Oxido Nitroso

Ac: Acetileno

2. Limite de Detección, Limite de Cuantificación y Sensibilidad Análisis Químico Elemental.

ELEMENTO	LD (ppm)	LC (ppm)	SENSIBILIDAD CPS/ppm
Si	0,0600	2000	0,0200
Al	0,0882	588	0,0034
Na	0,0331	71	0,2540
K	0,0107	91	0,1970
Fe	0,0265	176	0,0340
Ca	0,0153	170	0,1177
Mg	0,0052	35	0,1150