

**EFFECTO DEL ESCALAMIENTO EN LA PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR
Al/Fe-PILC SOBRE SUS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS Y CATALÍTICAS
EN LA ELIMINACIÓN PCFH DE MATERIA ORGÁNICA DISUELTA**

CARLOS ANDRÉS VALLEJO PASTÁS

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

2019

**EFFECTO DEL ESCALAMIENTO EN LA PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR
Al/Fe-PILC SOBRE SUS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS Y CATALÍTICAS
EN LA ELIMINACIÓN PCFH DE MATERIA ORGÁNICA DISUELTA**

CARLOS ANDRÉS VALLEJO PASTÁS

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

Director

LUIS ALEJANDRO GALEANO, *PhD.*

Doctor en Reactividad y Tecnología Químicas

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

2019

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

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

Nota de Aceptación:

LUIS ALEJANDRO GALEANO

Director

YOLANDA LAGOS MAYAMA

Jurado

SONIA XIMENA DELGADO

Jurado

San Juan de Pasto, 14 Febrero de 2019

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Fondo de CTel del Sistema General de Regalías (SGR) y al proyecto “Desarrollo y Aplicación de la Tecnología de Oxidación Avanzada PCFH Para Mejorar la Calidad del Agua Potable en el Departamento de Nariño” BPIN 2014000100020), en el cual la Universidad de Nariño a través del Grupo de Investigación GIMFC funge como operador por brindar el soporte financiero para la ejecución y desarrollo de esta investigación.

Al Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis (GIMFC) y a sus integrantes por brindarme las herramientas y la colaboración constante para el desarrollo académico y personal.

A mi director de trabajo de grado, el Dr. Luis Alejandro Galeano, por haber depositado en mí la confianza para llevar a cabo el proceso de investigación, por los consejos, aportes y colaboración durante la ejecución de este trabajo.

Al Departamento de Química de la Universidad de Nariño y a su cuerpo de docentes por contribuir en mi formación académica, investigativa y personal.

A todos los compañeros de la carrera por todos los momentos y experiencias compartidas durante el periodo de formación. En especial a mis buenos amigos Catherine, Andrés y Daniel que sin ellos esta experiencia hubiera sido menos entretenida.

A todos ellos, gracias...

DEDICATORIA

El desarrollo de este trabajo es dedicado a mis padres por brindarme su apoyo, comprensión, ternura y motivación para cumplir mis sueños, a toda mi familia por los consejos y enseñanzas que me convirtieron en una persona capaz de encarar las adversidades y no desfallecer frente a ellas.

A DIOS todopoderoso, quien supo guiarme por buen camino, me otorgó la fortaleza y alegría en mi vida; a quien le confié el apoyo espiritual, para seguir adelante en cada momento alegre de mi vida.

A todos aquellos quienes estuvieron presentes en el proceso de formación personal y me brindaron su ayuda sin ninguna condición a cambio... ¡Esto es por ustedes!

Carlos Vallejo

RESUMEN

En el presente estudio se logró desarrollar una metodología de preparación de catalizadores tipo arcilla pilarizada (Al/Fe-PILC) a partir de precursores en medio concentrado. En la primera etapa, se compararon dos métodos alternativos de preparación de disolución intercalante mixta Al/Fe concentrada (Al/Fe-Al⁰ y Al/Fe-U/MW) y se contrastaron con una disolución de referencia preparada por el método de hidrólisis convencional en medio diluido (Al/Fe-OH); con base en estabilidad, pH y poder intercalante se encontró que el método de preparación en medio concentrado viable para ser escalado con la mayor fracción de especies oligoméricas intercalantes fue la hidrólisis *in-situ* por adición de aluminio metálico cuya mejor relación Al³⁺/Al⁰ fue 14/86 y corresponde a la muestra Al/Fe-Al⁰86 (RH = 2,58, CTM_f = 4,25 mol/L, pH_f = 3,32, ρ = 1,33 g/cm³, CE = 58,6 mS/cm). En una segunda etapa se estableció el efecto simultáneo de la refinación previa de la arcilla de partida y de tres métodos de intercalación diferenciados por la presencia o ausencia del medio de suspensión; por último, se determinó el efecto de la temperatura de calcinación del sólido final (400 °C o 500 °C), llegando a las mejores condiciones de preparación a partir de precursores concentrados a escala de laboratorio en función de las propiedades fisicoquímicas y la actividad en la peroxidación catalítica en fase húmeda PCFH, encontrando ventajosa para el escalamiento en la preparación del catalizador la metodología utilizada en el material codificado como C2-EL-Al/Fe-Al⁰86-NS-400/50g (d₀₀₁ = 1,78 nm, S_{BET} = 189 m²/g, CC = 36 %, Fe_{inc} = 1,78 % Fe₂O₃, degradación de MON = 18,71 %, mineralización de MON = 29,42 %). Luego, aplicando las mejores condiciones de preparación a partir de un precursor concentrado se estudió el efecto del escalamiento desde laboratorio (50 g) hacia escala banco (1,4 kg) y escala 10 kg determinando la influencia del tiempo de calentamiento, agitación, adición, lavado, secado y calcinación. Además de esclarecer cuáles son las etapas de preparación más influyentes sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas del material final a escala piloto, quedó desarrollado un método de preparación del catalizador Al/Fe-PILC viable para su aplicación a escala piloto. El catalizador obtenido a escala 10 kg presentó propiedades fisicoquímicas

ligeramente disminuidas a las logradas a escalas laboratorio y banco C2-EP-Al/Fe-Al⁰86/10kg: $d_{001} = 1,71$ nm, $S_{\text{BET}} = 147$ m²/g, CC = 29 %, $\text{Fe}_{\text{inc}} = 1,77$ % Fe_2O_3 ; en el caso de la degradación de color de la MON, el efecto fue un poco más marcado (degradación de MON = 5,76 %, mineralización de MON = 29,73 %). La caracterización fisicoquímica de todos los materiales se llevó a cabo por Análisis elemental (FRX), difracción de rayos X en polvo y placa orientada, fisisorción de N₂ a -198 °C desde bajas presiones, capacidad de intercambio catiónico, análisis térmico simultáneo (TGA/DSC), reducción a temperatura programada con H₂ y espectroscopía en el infrarrojo medio y cercano en modo reflectancia difusa (DRIFTS). La Al/Fe-PILC preparada a escala piloto exhibió un excelente desempeño como sólido activo de la peroxidación catalítica en fase húmeda (PCFH) de fenol (PhO), naranja de metilo (NM) y un modelo sintético de materia orgánica natural (MON), así como una elevada estabilidad frente a la lixiviación química del metal activo (Fe) en condiciones de reacción.

ABSTRACT

In this study, a methodology for the preparation of Al/Fe-pillared clay catalysts (Al/Fe-PILCs) from concentrated precursors was achieved. At first stage, two alternative methods of preparation of mixed Al/Fe interlayering solution in concentrated medium (Al/Fe-Al⁰ and Al/Fe-U/MW) were compared against a reference solution prepared by the conventional hydrolysis method in dilute conditions (Al/Fe-OH); on the basis of stability, pH and interlayering power the best hydrolysis method was determined, it was found that the best method of preparation of highly-concentrated Al/Fe interlayering solution viable to be scaled, displaying greater fraction of interlayering, oligomeric species was the hydrolysis by addition of elemental aluminum on the starting dissolved metal chlorides, whose the best relation Al³⁺/Al⁰ was 14/86 and corresponds to material Al/Fe-Al⁰86 (RH = 2,58, CTM_f = 4,25 mol/dm³, pH_f = 3,32, ρ = 1,33 g/cm³, CE = 58,6 mS/cm). In second stage, the simultaneous effect of the particle size refining of the starting clay and three interlayering modes differentiated by the presence or absence of the dispersion medium; finally, the effect of the calcination temperature (400 °C or 500 °C) was studied, elucidating the best set of preparation conditions from concentrated precursors as a function of physicochemical properties and activity in the catalytic wet peroxide oxidation CWPO reaction finding the methodology used for the preparation of the material encoded as C2-EL-Al/Fe-Al⁰86-NS-400/50g (d₀₀₁ = 17.8 Å, S_{BET} = 189 m²/g, CC = 36 %, Fe_{inc} = 1,78 % Fe₂O₃, NOM degradation = 18,71 %, NOM mineralizing = 29,42 %) advantageous for the scaling in the preparation of the catalyst. Employing such a set of best preparation conditions, the scaling-up from lab (50 g) to bench (1.4 kg) and 10 kg pilot-scale was studied changing heating time, stirring, addition of reagents, washing, drying and calcination. Together with the more influencing preparations steps on the physicochemical and catalytic properties of the pilot scaled-up material determined, a feasible method for the scaled-up preparation of the Al/Fe-PILC catalysts was successfully developed. The catalyst obtained at 10 kg scale C2-EP-Al/Fe-Al⁰86/10kg (d₀₀₁ = 17.1 Å, S_{BET} = 147 m²/g, CC = 29 %, Fe_{inc} = 1,77 % Fe₂O₃, NOM degradation = 5,76 %, NOM mineralizing = 29,73 %) presented

physicochemical properties comparable to those achieved at laboratory and bank scales. The physicochemical characterization of all materials was carried out by elemental analysis (XRF), X-ray diffraction in both powder and oriented plates, N₂ physisorption at -198 °C from low pressures, cationic exchange capacity, simultaneous thermal analysis (TGA/DSC), programmed temperature reduction by H₂ and mid/near infrared spectroscopy in diffuse reflectance mode (DRIFTS). The scaled-up Al/Fe-PILC catalyst exhibited excellent performance as active solid in the Catalytic Wet Peroxidation Oxidation (CWPO) of phenol (PhO), methyl orange (MO) and a synthetic surrogate of Natural Organic Matter (NOM), together with remarkable stability against the chemical leaching of the active metal (Fe) under conditions of reaction.

TABLA DE CONTENIDO

	Pag.
INTRODUCCIÓN	1
1. OBJETIVOS	4
1.1. Objetivo general	4
1.2. Objetivos específicos	4
2. ESTADO DEL ARTE	5
2.1. Marco Teórico	5
2.1.1. Escalamiento de catalizadores sólidos.	5
2.1.2. Escalamiento de catalizadores a base de arcillas pilarizadas.....	6
2.1.2.1. Estructura de arcillas.....	8
2.1.2.2. Propiedades fisicoquímicas de las arcillas.	11
2.1.2.3. Pilarización de arcillas con sistemas metálicos mixtos Al/Fe.	13
2.1.2.4. Hidrólisis de disoluciones intercalantes en medio concentrado.	16
2.1.2.5. Intercalación con dispersiones de arcilla concentradas.	22
2.1.2.6. Caracterización fisicoquímica de arcillas pilarizadas.	25
2.1.3. Tecnologías de oxidación avanzada (TOAs)	27
2.1.3.1. Peroxidación catalítica en fase húmeda (PCFH)	30
2.1.4. Materia orgánica natural disuelta (MON)	36
2.2. Antecedentes	39
3. METODOLOGÍA	47
3.1. Materiales de partida y métodos	49
3.1.1. Materiales de partida	49
3.1.2. Métodos de caracterización fisicoquímica de los materiales.....	50
3.1.2.1. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).....	50
3.1.2.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	51
3.1.2.3. Análisis elemental por absorción atómica Fluorescencia de Rayos X (FRX).....	52
3.1.2.4. Isotermas de adsorción de N ₂	52
3.1.2.5. Análisis de reducción a temperatura programada de hidrógeno (H ₂ -TPR).....	53
3.1.2.6. Análisis termogravimétrico TGA/DSC simultáneo (STA).....	53

3.1.2.7. Espectroscopía infrarroja	54
3.1.2.8. Microscopía electrónica de barrido/Dispersión de energía de Rayos X (SEM/EDS).....	54
3.1.3. Evaluación del comportamiento catalítico de las Al/Fe-PILCs en la eliminación PCFH de fenol (PhO), naranja de metilo (NM) o materia orgánica natural (MON)	55
3.2. Determinación del mejor método de hidrólisis de disoluciones Al/Fe en medio concentrado	56
3.2.1. Hidrólisis básica por adición de hidróxido de sodio (Al/Fe-OH) en medio diluido.....	57
3.2.2. Hidrólisis in-situ por disolución de aluminio metálico (Al/Fe-Al ⁰) en medio concentrado	58
3.2.3. Hidrólisis in-situ por descomposición de urea en microondas (Al/Fe-U/MW) en medio concentrado	60
3.3. Estudio simultaneo de los efectos de refinación previa de la arcilla y del modo de intercalación.....	63
3.4. Efecto de la relación Al ³⁺ /Al ⁰ en el método de hidrólisis in-situ por disolución de aluminio metálico (Al/Fe-Al ⁰).....	67
3.5. Efecto de la temperatura de calcinación en la preparación de las Al/Fe-PILCs bajo condiciones de escala banco	68
3.6. Preparación del catalizador Al/Fe-PILC a escala banco (1,4 kg) a partir de precursores concentrados	69
3.7. Preparación del catalizador Al/Fe-PILC a escala 10 kg	71
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	75
4.1. Refinación de la arcilla C2-N para obtener los materiales de partida C2-EL y C2-EP.....	75
4.2. Comparación de propiedades fisicoquímicas de disoluciones intercalantes y arcillas pilarizadas en función del método de hidrólisis	76
4.3. Determinación del mejor material de partida y modo de intercalación en la preparación de Al/Fe-PILC en medio concentrado	84

4.4. Efecto de la relación Al^{3+}/Al^0 sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas del catalizador Al/Fe-PILC	101
4.5. Efecto de temperatura de calcinación final sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de las Al/Fe-PILCs preparados bajo condiciones de escala banco (1,4 kg).....	104
4.5.1. Comparación del comportamiento catalítico de las Al/Fe-PILC en la degradación de MON versus PhO y NM.....	117
4.6. Escalamiento del método de preparación del catalizador Al/Fe-PILC desde escala laboratorio a escalas banco (1,4 kg) y 10 kg	120
CONCLUSIONES	140
RECOMENDACIONES	143
PRODUCTOS DE DIVULGACIÓN Y COOPERACIÓN CIENTÍFICA	145
BIBLIOGRAFÍA	146
ANEXOS	164

LISTA DE ABREVIATURAS

aamp	Anchura a altura media de pico
B_{μp}	Anchura promedio de microporos
BET:	Área superficial específica
BV:	Bentonita del Valle del Cauca
C2-N:	Arcilla Colombiana Clase 2 Natural
C2-EL:	Arcilla Colombiana Clase 2 Extraída en el laboratorio
C2-EP:	Arcilla Colombiana Clase 2 Extraída por PAC-Minerales SAS
CE	Conductividad eléctrica
COT:	Carbono Orgánico Total
CTM:	Concentración Total de Metales
DRIFTS:	Espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa
DRX:	Difracción de Rayos X
DRX-PO:	Difracción de Rayos X en Placa Orientada
DRX-P:	Difracción de Rayos X en Polvo
DSC:	Calorimetría Diferencial de Barrido
EAA:	Espectroscopía de absorción atómica
EDS:	Espectrometría de dispersión de rayos X
Fe_{inc}:	Hierro incorporado
Fe_{ais}:	Hierro aislado
FRX:	Fluorescencia de rayos X
GIMFC:	Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis
MI-EtOH	Método de intercalación de arcilla suspendida en etanol
MI-H₂O	Método de intercalación de arcilla suspendida en agua
MI-NS	Método de intercalación sin suspensión de arcilla
MON:	Materia Orgánica Natural
NM:	Naranja de Metilo
NT	Nitrógeno total
MW:	Microondas
OH•	Radical hidroxilo
OH⁻	Anión hidróxido
PCFH:	Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda

PILCs: Arcillas pilarizadas
PhO: Fenol
POAs: Procesos de oxidación avanzada.
RAM_{Fe}: Relación atómica metálica de hierro
RH: Relación de hidrólisis
S_{μp} Área de microporos
S_{ext} Área superficial externa
SEM: Microscopía electrónica de barrido
SGR Sistema General de Regalías
SPD: Subproductos de desinfección
STA: Análisis Térmico Simultaneo
TGA: Análisis Termogravimétrico
TOAs: Tecnologías de oxidación avanzada
TPR: Reducción a temperatura programada
V_{μp} Volumen total de microporos
VTP Volumen total de poro

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Clasificación de los pasos de preparación de catalizadores sólidos con y sin problemas de escalado desde laboratorio hasta producción industrial6	
Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de la preparación de disolución intercalantes en medio concentrado mediante Hidrólisis in-situ por disolución de aluminio metálico (Al/Fe-Al ⁰).....60	
Tabla 3. Matriz de experimentos de disoluciones intercalantes concentradas por descomposición de urea asistida con microondas (Al/Fe-U/MW).....62	
Tabla 4. Métodos de intercalación para la modificación de la arcilla con disolución intercalante concentrada mixta de Al/Fe65	
Tabla 5. Condiciones de preparación de disolución intercalante y Al/Fe-PILC a diferentes escalas (laboratorio, banco y 10 kg).....69	
Tabla 6. Propiedades fisicoquímicas de disoluciones intercalantes preparadas mediante tres métodos de hidrólisis.....77	
Tabla 7. Características fisicoquímicas de las disoluciones intercalantes mixtas Al/Fe80	
Tabla 8. Características fisicoquímicas de los materiales C2-N (sin refinación previa) y C2-EL (con refinación previa) modificados con disolución intercalante Al/Fe-Al ⁰ 50 en función del modo de intercalación (MI-EtOH, MI-H ₂ O y MI-NS)88	
Tabla 9. Capacidad de intercambio catiónico y contenidos de Al y Fe (óxidos) en materiales C2-N (sin refinación) y C2-EL (refinado) modificados con disolución intercalante Al/Fe-Al ⁰ 50 en función del modo de intercalación (MI-EtOH, MI-H ₂ O y MI-NS).92	
Tabla 10. Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂) de óxidos de hierro en materiales C2-N (sin refinación) y C2-EL (refinado) modificados con disolución intercalante Al/Fe-Al ⁰ 50 en función del modo de intercalación (MI-EtOH, MI-H ₂ O y MI-NS)97	
Tabla 11. Degradación catalítica PCFH de fenol con Al/Fe-PILCs en función de la refinación previa y el modo de intercalación empleado (1 hora de reacción). 101	

Tabla 12. Características fisicoquímicas de las disoluciones intercalantes mixtas Al/Fe-Al ⁰ en función de la relación de hidrólisis (Al ³⁺ /Al ⁰)	103
Tabla 13. Características fisicoquímicas del material C2-EL modificado con Al/Fe-Al ⁰ en función de la relación de hidrólisis (Al ³⁺ /Al ⁰)	103
Tabla 14. Espaciado basal, propiedades térmicas y texturales de Al/Fe-PILCs en función de la temperatura de calcinación y la concentración de la disolución intercalante	104
Tabla 15. Capacidad de intercambio catiónico y concentración de óxidos metálicos en arcilla C2-EL modificada en función de la concentración del precursor intercalante y la temperatura de calcinación, empleando operaciones unitarias de escala banco (1,4 kg)	111
Tabla 16. Comportamiento catalítico de los materiales en la degradación PCFH de Fenol (PhO), Naranja de Metilo (NM) y patrón sintético de Materia Orgánica Natural (MON), en función de la temperatura de calcinación y concentración de disolución intercalante (1 hora de reacción)	116
Tabla 17. Características fisicoquímicas de la disolución intercalante Al/Fe-Al ⁰ 86 en función de la escala de preparación: escala banco 1,4 kg (2,0 L) y escala 10 kg (18,0 L)	121
Tabla 18. Propiedades térmicas, capacidad de intercambio catiónico y contenido de óxidos metálicos en Al/Fe-PILCs en función de la escala de preparación: laboratorio (50 g), banco (1,4 kg) y piloto (10 kg)	122
Tabla 19. Propiedades texturales, contenido y distribución de microporos en Al/Fe-PILCs en función de la escala de preparación: laboratorio (50 g), banco (1,4 kg) y piloto (10 kg)	126
Tabla 20. Contenido medio de elementos seleccionados a nivel de superficie en Al/Fe-PILCs (EDS) en función de la escala de preparación: laboratorio (50 g), banco (1,4 kg) y piloto (10 kg)	131
Tabla 21. Varianza del contenido de Fe a nivel de superficie en Al/Fe-PILCs (EDS) a diferentes magnificaciones (x500, x2000, x4000) en función de la escala de preparación: laboratorio (50 g), banco (1,4 kg) y piloto (10 kg)	131
Tabla 22. Comportamiento catalítico PCFH de Al/Fe-PILCs en la degradación de Fenol (PhO), Naranja de Metilo (NM) y patrón sintético de Materia Orgánica	

Natural (MON) en función del escalamiento en la preparación (1 hora de reacción).....137

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Unidades estructurales de los minerales arcillosos .	9
Figura 2. Estructura de un mineral arcilloso tipo montmorillonita (esmectita dioctaédrica) .	10
Figura 3. Etapas involucradas en el proceso de pilarización	15
Figura 4. Estructura propuesta para el policación de tipo Keggin $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}(\text{Al}_{13})$	17
Figura 5. Modo de intercalación clásico de arcillas: (a) goteo de agente pilarizante y (b) hidrólisis agente pilarizante e intercalación in-situ	23
Figura 6. Modo de intercalación clásico de arcillas: (a) adición de polvo de arcilla sobre disolución pilarizante, (b) arcilla en membrana de diálisis suspendida en disolución pilarizante y (c) arcilla en polvo + disolución pilarizante en membrana de diálisis suspendida en agua	24
Figura 7. Estructura molecular hipotética de ácidos húmicos y ácidos fúlvicos que conforman la MON	37
Figura 8. Esquema metodológico general	48
Figura 9. Esquema de la refinación de la bentonita C2-N	49
Figura 10. Preparación de disolución intercalante en medio diluido. Hidrólisis básica por adición de NaOH (Al/Fe-OH)	58
Figura 11. Preparación de disolución intercalante en medio concentrado. Hidrólisis in-situ por disolución de aluminio metálico (Al/Fe-Al ⁰)	59
Figura 12. Preparación de disolución intercalante en medio concentrado mediante Hidrólisis in-situ vía descomposición de urea asistida por microondas (Al/Fe-U/MW)	61
Figura 13. Estudio del proceso de modificación de arcilla según el efecto de refinación del material y método de intercalación	64
Figura 14. Procedimiento de intercalación/pilarización en dispersión de EtOH a escala 50 g: (a) modo de intercalación, (b) lavado del sólido intercalado, (c) secado, tamizado y calcinado del material	66

Figura 15. Procedimiento de intercalación/pilarización en dispersión de H ₂ O a escala 50 g: (a) modo de intercalación, (b) lavado del sólido intercalado, (c) secado, tamizado y calcinado del material	66
Figura 16. Procedimiento de intercalación/pilarización sin medio de dispersión a escala 50 g: (a) Modo de intercalación, (b) Lavado del sólido intercalado, (c) Secado, Tamizado y Calcinación.....	67
Figura 17. Preparación de 2,0 L de disolución intercalante mixta (Al/Fe) en medio concentrado: (a) Control de temperatura, (b) mezcla de cloruros de las sales metálicas, (c) adición de Al ⁰ etapa de hidrólisis, (d) envejecimiento y reposo.....	70
Figura 18. Procedimiento de intercalación/pilarización a escala banco (1,4 kg): (a) adición de arcilla, (b) periodo de modificación de arcilla, (c) lavado del material intercalado, (d) secado, tamizado y calcinado del material	71
Figura 19. Montaje de reactor usado para la preparación de disolución intercalante y modificación vía intercalación de arcilla a escala 10 kg.....	72
Figura 20. Preparación de 18 L de disolución intercalante (Al/Fe) en medio concentrado: (a) mezcla de cloruros de las sales metálicas, (b) adición de Al ⁰ etapa de hidrólisis, (c) reposo de disolución (después de envejecimiento)	73
Figura 21. Metodología de preparación vía intercalación/pilarización sin medio de dispersión de 10 kg de arcilla C2-EP. (a) adición de arcilla, (b) modificación y envejecimiento, (c) lavado, (d) secado, tamizado y calcinación.....	74
Figura 22. Difracción de Rayos X en polvo (DRX-P), del material de partida C2-N en base a su refinación	75
Figura 23. Difracción de Rayos X en Placa Orientada (DRX-PO) de C2-EL intercalado en función del método de hidrólisis de la disolución intercalante ...	82
Figura 24. Difracción de Rayos X en Polvo (DRX-P) para C2-EL modificado con las disoluciones intercalantes preparadas en medio concentrado, calcinado a 500 °C.....	83
Figura 25. Difracción de Rayos X en Placa Orientada (DRX-PO) de los materiales intercalados: (a) C2-N (sin refinación) y (b) C2-EL (refinado) intercalados con disolución Al/Fe-Al ⁰ 50 en función del modo de intercalación (MI-EtOH, MI-H ₂ O y MI-NS).....	85

Figura 26. Difracción de Rayos X en Polvo (DRX-P) de los materiales pilarizados ($T_{cal} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$): (a) C2-N (sin refinación) y (b) C2-EL (refinado) en función del modo de intercalación (MI-EtOH, MI-H ₂ O y MI-NS) con la disolución Al/Fe-Al ⁰ 50.....	86
Figura 27. Representación esquemática de la estructura de los minerales (a) intercalado vs (b) pilarizado a 500 °C, con disolución intercalante Al/Fe-Al ⁰ 50	87
Figura 28. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ , de los materiales de partida con (C2-EL) y sin refinación previa (C2-N)	89
Figura 29. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ , de los materiales modificados a partir de: (a) C2-N (sin refinación) y (b) C2-EL (refinado) con disolución intercalante Al/Fe-Al ⁰ 50 en función del modo de intercalación (MI-EtOH, MI-H ₂ O y MI-NS)	91
Figura 30. Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR-H ₂) de los materiales: (a) C2-N (sin refinación) y (b) C2-EL (refinado) en función del modo de intercalación (MI-EtOH, MI-H ₂ O y MI-NS) con la disolución Al/Fe-Al ⁰ 50.	94
Figura 31. Conversión PCFH de fenol con Al/Fe-PILCs en función de la refinación previa y del modo de intercalación	98
Figura 32. Eliminación de COT durante la degradación PCFH de fenol con Al/Fe-PILCs como función de la refinación previa y del modo de intercalación empleado (1 hora de adición de peróxido).....	99
Figura 33. Difracción de rayos X-Polvo (DRX-P), de Al/Fe-PILCs en función de la temperatura de calcinación y la concentración de la disolución intercalante.	105
Figura 34. Isotermas de adsorción/desorción de N ₂ , de Al/Fe-PILCs en función de la temperatura de calcinación y la concentración de la disolución intercalante.	107
Figura 35. Termogramas simultáneos (TGA/DSC) de los materiales intercalados a partir de la arcilla C2-EL en función de la concentración del precursor metálico.	109
Figura 36. Perfiles de reducción TPR-H ₂ de Al/Fe-PILCs en función de la temperatura de calcinación y la concentración de la disolución intercalante. .	110

Figura 37. Espectros FTIR medio y cercano (MID/NIR) de Al/Fe-PILCs en función de la temperatura de calcinación y la concentración de la disolución intercalante.	113
Figura 38. Degradación PCFH de fenol con Al/Fe-PILCs en función de la temperatura de calcinación y concentración de la disolución intercalante.	114
Figura 39. Eliminación de COT en la reacción PCFH de fenol con Al/Fe-PILCs en función de la temperatura de calcinación y concentración de la disolución intercalante (1 hora de adición de peróxido).....	115
Figura 40. Decoloración PCFH de MON activada por Al/Fe-PILCs en función de la temperatura de calcinación y de la concentración de la disolución intercalante	118
Figura 41. Eliminación de COT en la reacción PCFH de MON con Al/Fe-PILCs en función de la temperatura de calcinación y la concentración de la disolución intercalante (1 hora de adición de peróxido).....	119
Figura 42. Perfiles de reducción TPR-H ₂ de Al/Fe-PILCs en función de la escala de preparación: laboratorio (50 g), banco (1,4 kg) y piloto (10 kg).	124
Figura 43. Difracción de Rayos X en Polvo (DRX-P) de Al/Fe-PILCs en función de la escala de preparación: laboratorio (50 g), banco (1,4 kg) y piloto (10 kg)	125
Figura 44. Distribución de anchos de microporos (modelo Horvath Kawazoe) de Al/Fe-PILCs en función de la escala de preparación: laboratorio (50 g), banco (1,4 kg) y piloto (10 kg).....	126
Figura 45. Microscopía electrónica de barrido SEM de Al/Fe-PILCs en función de la escala de preparación: laboratorio (50 g), banco (1,4 kg) y piloto (10 kg)	129
Figura 46. Decoloración PCFH de MON del color verdadero ($\lambda_{max} = 456$ nm) en presencia de Al/Fe-PILCs en función de la escala de preparación: laboratorio (50 g), banco (1,4 kg) y piloto (10 kg).	133
Figura 47. Eliminación de COT (mineralización) PCFH de MON en presencia de Al/Fe-PILCs en función de la escala de preparación: laboratorio (50 g), banco (1,4 kg) y piloto (10 kg).....	134

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Montaje para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico CIC.....	164
Anexo B. Parámetros de interacción para la determinación de distribución de tamaño de poro por la ecuación Horvath-Kawazoe (3-Flex).....	165
Anexo C. Diseño experimental de optimización (DEO-1) efecto de la CTM y RH en la preparación de la disolución Al/Fe-U/MW.	166
Anexo D. Análisis por espectroscopía infrarroja (FTIR) de los materiales sin (C2-N) y con (C2-EL) refinación previa modificados con Al/Fe-Al ⁰ 50 en función del modo de intercalación (MI-EtOH, MI-H ₂ O y MI-NS)	171
Anexo E. Comportamiento catalítico de Al/Fe-PILCs en la reacción PCFH de naranja de metilo (NM) en función de la temperatura de calcinación y concentración de disolución intercalante	177
Anexo F. Caracterización fisicoquímica y comportamiento catalítico complementario de Al/Fe-PILCs en función de la escala de preparación escala laboratorio (50 g), escala banco (1,4 kg) y escala 10 kg.....	181
Anexo G. Condiciones, procedimientos de análisis y curvas de calibración para ensayos de actividad catalítica en la reacción PCFH	188

GLOSARIO

ANIÓN HIDROXIDO: Iones poliatómicos más simples formados por un oxígeno y un hidrógeno y su carga eléctrica es -1.

ARCILLA: Material inorgánico fino, con diámetro de partículas inferior a 2 μm , usualmente compuesto por silicatos.

AREA SUPERFICIAL: Propiedad de los sólidos que relaciona el área superficial total y la masa del sólido.

CATÁLISIS: Transformación química motivada por sustancias que no se alteran en el curso de la reacción.

CATALIZADOR: Compuesto que aumenta la velocidad en la reacción química, sin modificar las condiciones del equilibrio de ésta.

DESCONTAMINACIÓN: Someter a tratamiento lo que está contaminado, a fin de que pierda sus propiedades nocivas.

ESPACIADO BASAL: Distancia que comprende el espesor de la lámina y el espacio interlaminar.

ESPACIO INTERLAMINAR: Es el espacio existente entre dos láminas consecutivas, donde residen los cationes de compensación de carga lamiar.

ESTADOS DE OXIDACIÓN: La suma de las cargas positivas o negativas de un átomo, indirectamente indica el número de electrones que el átomo ha aceptado o cedido.

ENVEJECIMIENTO TÉRMICO: Proceso que se utiliza para aumentar la fuerza intermolecular de disoluciones metálicas generando un crecimiento por difusión de sus partículas.

HINCHAMIENTO: Absorción de agua en el espacio interlaminar por hidratación de los cationes que allí se encuentran, tiene como consecuencia la expansión de las láminas.

INTERCAMBIO CATIONICO: Propiedad de un sólido para adsorber cationes de la fase líquida e intercambiárlas por una cantidad equivalente de otros cationes.

MINERALIZACIÓN: Proceso de transformación de compuestos orgánicos complejos mediante diferentes metodologías de degradación que tienen como fin la formación sales minerales y/o compuestos inorgánicos.

POLICONDENSACIÓN: Es un proceso de polimerización donde distintas sustancias reaccionan para crear uno o más monómeros, los cuales se unirán entre sí para formar un dímeros, trímeros etc.

PRECURSORES: Son compuestos de partida empleadas para, luego de sometidos a diversas reacciones, obtener el material deseado.

RADICAL HIDROXILO: Es un grupo funcional formado por un átomo de oxígeno y otro de hidrógeno que tienen un electrón sin compartir situado sobre el oxígeno

INTRODUCCIÓN

Las fuentes de agua superficial son eje del desarrollo humano, dado que han permitido el abastecimiento para las diferentes actividades socioeconómicas llevadas a cabo en los asentamientos poblacionales. Pero el crecimiento de la población a nivel mundial ha incrementado también los niveles de contaminación en los cuerpos de agua de forma natural (arrastre de material particulado y disuelto y presencia de materia orgánica natural –MON–) como de origen antrópico (descargas de aguas residuales domésticas, escorrentía agrícola, efluentes de procesos industriales, entre otros) ¹. La MON es una fracción que comprende una variada gama de compuestos orgánicos, que los métodos fisicoquímicos convencionales de coagulación-floculación-sedimentación son capaces de eliminar en el mejor de los casos solo parcialmente, causando su mayor impacto sobre la salud pública a través de los sistemas de abastecimiento de agua.

La creciente demanda de la sociedad para la descontaminación de dichas aguas de diversos orígenes, materializada en regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado en la última década el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación ². En la aplicación de los métodos de tratamiento se debe tener en cuenta la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar, porque las aguas residuales, en general, pueden ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción o por tratamientos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, oxidación con permanganato de potasio, etc.). Pero en el caso de las aguas de consumo, el aumento en la dosis de desinfectantes en estos procesos trae consigo la formación de subproductos de desinfección (SPD),

¹ LOZADA, Patricia Torres, et al. Índices de calidad de agua en fuentes superficiales utilizadas en la producción de agua para consumo humano. Una revisión crítica. En: Revista de Ingenierías: Universidad de Medellín. 2009. vol. 8, no. 15

² MARTÍNEZ, C., et al. Desinfección de agua residual doméstica mediante un sistema de tratamiento acoplado con fines de reúso. En: Tecnología y ciencias del agua. 2016. vol. 7

que representan un problema adicional, cuyo verdadero efecto sobre indicadores de salud pública, ha sido prácticamente ignorado por completo en el Departamento de Nariño. Debido a la composición compleja de la materia orgánica natural presente en las fuentes de abastecimiento de agua, la eliminación a través de procesos convencionales es ineficiente. En estos casos y de manera creciente, se está recurriendo al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos de Oxidación Avanzada (TOAs o POAs). TOAs como la Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda (PCFH) podrían, luego de un trabajo apropiado, adaptarse para su aplicación en la potabilización de aguas ^{3,4,5}.

Las TOAs ^{6,7} se caracterizan por la producción de especies altamente oxidantes como el radical hidroxilo (OH•), capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes. La peroxidación catalítica en fase húmeda (PCFH) es un ejemplo de dichos procesos en los cuales se utilizan arcillas modificadas vía intercalación/pilarización como catalizadores para activar el peróxido de hidrógeno hacia las especies radicales. Varios estudios ^{8,9,10,11,12,13} han demostrado que las arcillas

³ GILPAVAS, Edison, et al. Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. En: Journal of environmental management. 2017. vol. 191

⁴ MUNOZ, Macarena, et al. Naturally-occurring iron minerals as inexpensive catalysts for CWPO. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2017. vol. 203

⁵ RIBEIRO, A. R., et al. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. En: Environ Int. Feb, 2015. vol. 75

⁶ GILPAVAS, et al. Op. cit.

⁷ RIBEIRO, et al. Op. cit.

⁸ GALEANO, L. A. Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn. Universidad de Salamanca. Departamento de Química Inorgánica, 2011.

⁹ GALEANO, Luis Alejandro, et al. Removal of natural organic matter for drinking water production by Al/Fe-PILC-catalyzed wet peroxide oxidation: Effect of the catalyst preparation from concentrated precursors. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2012. vol. 111-112

¹⁰ BRAVO, P. y C. LUNA. Pilarización de una bentonita colombiana con Al/Fe en medio concentrado y su aplicación en la eliminación catalítica de materia orgánica natural para producir agua de consumo en la ciudad de Pasto. Universidad de Nariño. Departamento de Química, 2013.

¹¹ GALEANO, L. A. Modificación y caracterización de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación catalítica en la oxidación de fenol. Magister Science - Química: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias Departamento de Química Centro de Catálisis Heterogénea, 2003.

pilarizadas con sistemas mixtos de aluminio junto con hierro (Al/Fe-PILC), exhiben una alta eficiencia activando la reacción PCFH, alcanzando la eliminación casi total de compuestos orgánicos tóxicos provenientes de muchos procesos industriales, o vertidos en las fuentes de agua natural, aún bajo condiciones muy suaves de temperatura y presión, que pueden facilitar considerablemente el escalado del proceso ¹⁴. Estudios preliminares han evidenciado un excelente desempeño de estos materiales, que ameritan estudiar su aplicabilidad en los sistemas de producción de agua de consumo, que podrían facilitar un mayor grado de cumplimiento con los niveles máximos de contaminantes permitidos por la normatividad que regula la calidad del agua potable en Colombia ¹⁵. Sin embargo, en el caso de la PCFH lo anterior depende fuertemente del desarrollo de un método costo efectivo de preparación a escala real del catalizador Al/Fe-PILC, en el que se preserven en gran medida las propiedades fisicoquímicas y catalíticas del catalizador respecto a las que se logran con la preparación a escala de laboratorio.

Con base en lo anterior, el propósito de la presente investigación fue evaluar el efecto del escalamiento y establecer un método de preparación a escala 10 kg del catalizador Al/Fe-PILC, estudiando las propiedades fisicoquímicas, estabilidad y el comportamiento catalítico como sólido activo de la Tecnología de Oxidación Avanzada PCFH, empleando como contaminantes modelo fenol, naranja de metilo y materia orgánica natural.

¹² GALEANO, Luis Alejandro, et al. Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe–Cu)-intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange. *En: Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. vol. 100, no. 1-2

¹³ CABRERA, C. L. Pilarización a escala piloto de arcilla colombiana con un precursor Al/Fe en medio concentrado y su evaluación en la peroxidación catalítica de fenol en solución acuosa. Universidad de Nariño. Departamento de Química, 2017.

¹⁴ GALEANO, Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn. Op. cit.

¹⁵ ICONTEC, Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación. Norma técnica colombiana NTC 813.

1. OBJETIVOS

1.1. Objetivo general

Evaluar el efecto del escalamiento en la preparación del catalizador Al/Fe-PILC sobre su estructura, actividad y estabilidad química en la reacción PCFH, empleando aguas superficiales contaminadas modelo.

1.2. Objetivos específicos

- Estudiar el efecto de las principales condiciones de escalamiento en la preparación del catalizador a escala banco, simulando todas las operaciones unitarias necesarias para la preparación a 10 kg.
- Desarrollar un método de preparación del catalizador Al/Fe-PILC a escala mínima de 10 kg, tomando como base las mejores condiciones establecidas a escala de laboratorio en el Grupo GIMFC de la Universidad de Nariño.
- Caracterizar fisicoquímicamente todos los materiales durante el desarrollo del método de preparación a escala piloto del catalizador Al/Fe-PILC, mediante las siguientes técnicas: Difracción de Rayos X (DRX), Isotermas de adsorción de N₂ (método BET), Reducción con H₂ y/u oxidación a temperatura programada (H₂-TPR/TPO, respectivamente), Análisis elemental por absorción atómica y/o Fluorescencia de Rayos X (EAA y/o FRX), espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (FTIR-DRIFTS), análisis térmico simultáneo (TGA/DSC) y microscopía electrónica de barrido (SEM/EDS).
- Determinar la actividad catalítica y estabilidad química de los materiales preparados en la peroxidación catalítica en fase húmeda de materia orgánica natural (*MON-patrón comercial*) presente en agua dopada.

2. ESTADO DEL ARTE

2.1. Marco Teórico

2.1.1. Escalamiento de catalizadores sólidos.

Desde los años setenta del siglo anterior (1970s) la preparación de catalizadores sólidos basados en arcillas pilarizadas (PILCs) ha atraído gran atención debido a sus propiedades microporosas y elevado potencial catalítico. Sin embargo, este tipo de catalizadores hasta el momento no se han utilizado decididamente a nivel comercial, probablemente debido a que el proceso de pilarización desarrollado en el laboratorio es difícil de extender a escala industrial, aumentando su complejidad cuando los pilares son mixtos. Cuando un catalizador sólido comienza a ser investigado con el objetivo de una posible aplicación industrial, se debe dedicar especial atención a su escalamiento con el fin de evitar el uso de reactivos y/o procedimientos de preparación inútiles.

Diferentes operaciones unitarias aplicadas a escala pueden ofrecer sorpresas desagradables. Por ejemplo, en la escala piloto la precipitación puede incluir dificultades debido a los gradientes de temperatura y pH en el reactor, geometría de formación del precipitado, tiempo de envejecimiento, etc; problemas adicionales de heterogeneidad en la composición se pueden encontrar en operaciones a gran escala en el caso de co-precipitados mixtos, como función del procedimiento de mezclado. Otros puntos críticos pueden ser los tratamientos térmicos, principalmente de calcinación, para lo cual a nivel industrial es común tener gradientes de temperatura que conducen a menor homogeneidad composicional ^{16,17}. La tabla 1 muestra los pasos que se ha reportado, presentan más frecuentes problemas en la preparación de catalizadores sólidos a escala, siendo de suma importancia la búsqueda de

¹⁶ ERTL, Gerhard, et al. Handbook of heterogeneous catalysis. (2008).

¹⁷ AOUAD, A., et al. A novel method of Al-pillared montmorillonite preparation for potential industrial up-scaling. En: Applied Clay Science. 2005. vol. 28, no. 1-4

alternativas que permitan modificar concentración de reactivos, tiempo, temperatura y velocidad de reacción con el fin de afectar lo menos posible las propiedades finales del catalizador.

La estabilidad térmica, la acidez y la superficie específica son aspectos muy importantes desde el punto de vista aplicativo de catalizadores sólidos. Desde el punto de vista industrial, la mayor parte de las aplicaciones no requieren una composición química tan estricta; sin embargo, en el caso de las bentonitas si tiene gran importancia la composición en el espacio interlaminar y propiedades fisicoquímicas como la CIC ¹⁸.

Tabla 1. Clasificación de los pasos de preparación de catalizadores sólidos con y sin problemas de escalado desde laboratorio hasta producción industrial ¹⁹.

Sin problemas en el escalado	Con problemas en el escalado
Tratamientos hidrotérmicos o envejecimiento.	Grado de pureza de los reactivos.
Recuperación del sólido (filtración, sedimentación, centrifugación, etc)	Mezclado (gradientes de concentración, gradientes térmicos, control de pH)
Lavado	Evolución térmica (control de atmósfera)
Secado	Formado
Activación	Envejecimiento o dopaje.

2.1.2. Escalamiento de catalizadores a base de arcillas pilarizadas.

Los minerales naturales son producto de la erosión de las rocas, donde se origina un cuerpo mineralógico cristalino con un tamaño de partícula inferior a 2 µm denominado arcilla, las cuales a su vez conforman la mayor parte de la

¹⁸ ONAL, M. Physicochemical properties of bentonites: an overview. En: Commun. Fac. Sci. Univ. Ank. Series B. 2006. vol. 52, no. 2

¹⁹ CAMPANATI, M., et al. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. En: Catalysis Today. 2003. vol. 77, no. 4

corteza terrestre y comprenden, probablemente, el 40 % de los minerales de las rocas sedimentarias. La mitad de estos minerales corresponden a illitas, seguidos de montmorillonita, clorita y minerales de capas mixtas (illita-montmorillonita, clorita-montmorillonita) ^{20,21}. Las composiciones y texturas químicas generales de estas rocas sedimentarias varían de un lugar a otro dependiendo de su origen geológico y la presencia de impurezas orgánicas e inorgánicas, comparten una estructura laminar similar; no obstante, presentan una variedad considerable de propiedades fisicoquímicas en función del grado de hidratación, plasticidad, elasticidad, concentración de óxidos metálicos, porosidad, acidez, entre otros factores ^{22,23}. Las arcillas y sus minerales tienen enorme importancia como materiales industriales, en aplicaciones agrícolas, de ingeniería, construcción, corrección ambiental, geología, entre muchas otras. Además, permiten ser modificadas por diferentes vías y/o tratamientos que dan lugar a nuevos sólidos funcionalizados (ej. arcillas con pilares mixtos Al/Fe-PILC), por lo que sus potenciales aplicaciones aumentan, generando actividad de interés medioambiental en las que se tienen numerosos reportes de buenos resultados en procesos variados como la adsorción, separación selectiva, oxidación avanzada para la depuración de aguas residuales, oxidación completa de compuestos orgánicos volátiles (COV), reducción selectiva de óxidos de nitrógeno y reacciones de oxidación verde ^{24,25,26}.

²⁰ BERGAYA, F. y G. LAGALY. Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. 2006. vol. 1

²¹ ROUQUEROL, Jean, et al. Adsorption by Clays, Pillared Clays, Zeolites and Aluminophosphates. 2014

²² *Ibíd.*

²³ GIL, Antonio, et al. A review on characterization of pillared clays by specific techniques. *En*: Applied Clay Science. 2011. vol. 53, no. 2

²⁴ ROUQUEROL, et al. *Op. cit.*

²⁵ GIL, et al. *Op. cit.*

²⁶ GIL, A. Materiales porosos basados en arcillas pilareadas: Control de su estructura para aplicaciones medioambientales y energéticas. *En*: Avances en Ciencias e Ingeniería. 2012. vol. 3

2.1.2.1. Estructura de arcillas.

Los minerales arcillosos laminares consisten en dos unidades básicas estructurales (Figura 1): (a) tetraedros de SiO_4 que comparten tres de sus cuatro vértices de oxígeno formando, donde el silicio tetraédrico puede estar sustituido isomórficamente por Al^{3+} o Fe^{3+} , dando lugar a una carga neta de signo negativo y (b) capas octaédricas de grupos óxido, hidróxido y átomos metálicos, generalmente Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} o Fe^{3+} . Las capas tetraédricas se pueden condensar con las octaédricas a través de sus oxígenos apicales, que algunas veces son remplazados por hidroxilos. Las láminas se mantienen unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals e interacciones tipo puente de hidrógeno ²⁷.

²⁷ BRAVO y LUNA. Op. cit.

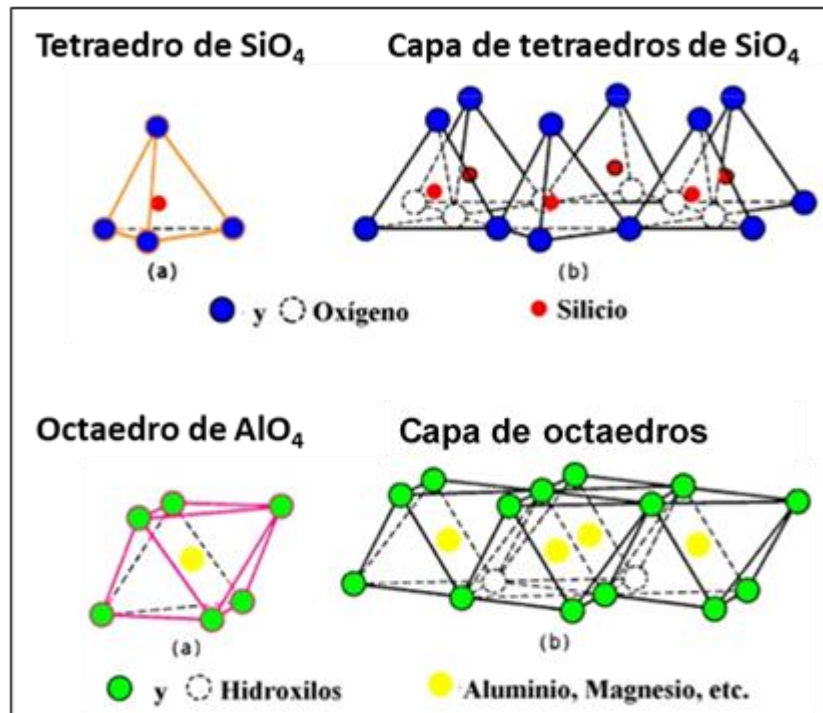
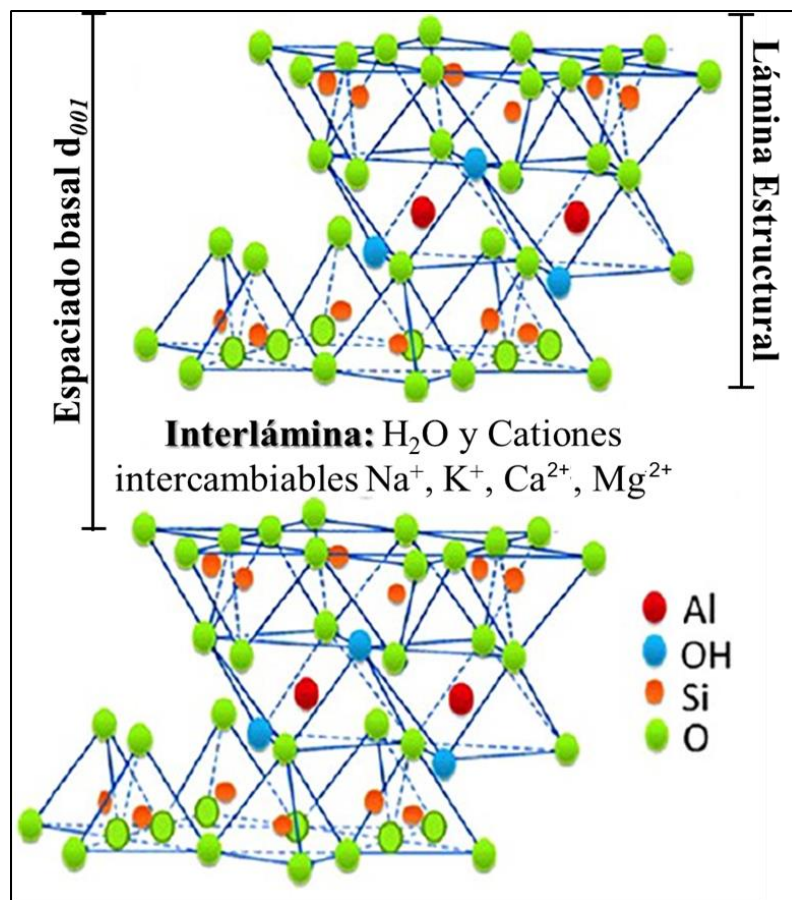


Figura 1. Unidades estructurales de los minerales arcillosos ²⁸.

Las bentonitas corresponden a una familia de minerales con alto contenido de esmectita que se caracteriza por su fácil intercalación gracias a su elevada capacidad de intercambio catiónico. La sustitución isomórfica por metales con menor estado de oxidación y la presencia de vacantes catiónicas también generan cargas negativas en estas capas, que tienen que ser compensadas para estabilizar la estructura. Las esmectitas se clasifican en trioctaédricas, como las saponitas, y dioctaédricas, como las montmorillonitas. A la unidad formada por la unión de dos o más capas se le denomina lámina, cuyo espesor sumado al del espacio interlamilar corresponde al espaciado basal d_{001} (Figura 2), observable por Difracción de rayos X (DRX).

²⁸ GALEANO, Modificación y caracterización de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación catalítica en la oxidación de fenol. Op. cit.

Figura 2. Estructura de un mineral arcilloso tipo montmorillonita (esmectita dioctaédrica) ²⁹.



En las montmorillonitas el déficit de carga positiva por celda unitaria (O₂₀(OH)₄) se encuentra entre 0,6 y 1,2 y el metal octaédrico predominante es el Al ³⁰. Corresponde a la clase de minerales tipo 2:1 (T:O:T) de carga laminar intermedia, que conduce a una elevada Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) (entre 70 – 120 meq/100 g arcilla) y un espaciado basal (d_{001}) relativamente amplio con el espesor propio de la lámina estructural (0,98 nm), fuertemente dependiente de la naturaleza de los iones de compensación. Además, exhiben altas superficie específica y capacidad de adsorción, elevada

²⁹ GALEANO, Luis-Alejandro, et al. Catalytic Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Streams by Mixed Al/M-Pillared Clays (M = Fe, Cu, Mn). *En: Catalysis Reviews*. 2014. vol. 56, no. 3

³⁰ BRAVO y LUNA. Op. cit.

capacidad de hinchamiento e interacción con compuestos orgánicos, apropiadas para su aplicación como soportes catalíticos^{31,32}.

2.1.2.2. Propiedades fisicoquímicas de las arcillas.

Las propiedades fisicoquímicas de las arcillas dependen principalmente de sus características estructurales, tamaño de partícula (inferior a 2 μm), estructura cristalina, composición química, capacidad de intercambio catiónico, textura, morfología laminar y sustituciones isomórficas. Las propiedades que proveen información más relevante acerca de la viabilidad de modificar estos materiales por técnicas de intercalación y pilarización, son las que se relacionan a continuación:

(a). *Propiedades cristalinas*. La cristalinidad y la estructura laminar en los minerales arcillosos se ve involucrada cuando se usan como soportes catalíticos viéndose afectados en especial el espaciado basal, cuando estos materiales son modificados. La Difracción de Rayos X en Polvo (DRX-P), permite identificar mineralógica y estructuralmente el material, en el caso de las arcillas naturales el DRX-P presenta una reflexión de 1,2 a 1,5 nm correspondiente al espaciado basal d_{001} y una reflexión de 1,7 a 2,1 nm que es la señal típica de esmectitas intercaladas/pilarizadas con oligómeros tipo Keggin³³.

(b). *Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)*. En los minerales arcillosos en general se encuentra relacionada con la carga laminar. La expansibilidad de las arcillas mediante intercalación/pilarización depende en gran medida de que la CIC del mineral de partida no sea tan baja como para

³¹ GIL, et al. Op. cit.

³² GARCÍA, A. Inmovilización de los complejos DTSALEN-Mn (III) y DTSALHD-Mn (III) en una arcilla pilarizada con aluminio y su evaluación catalítica en la reacción de epoxidación de ciclohexeno. Universidad de Nariño, Pasto, Colombia (2011).

³³ GALEANO, Modificación y caracterización de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación catalítica en la oxidación de fenol. Op. cit.

impedir el intercambio por cationes de gran tamaño, ni tan alta para que las fuertes interacciones electrostáticas entre las láminas impidan el acceso de las especies intercalantes. La CIC equivale a la suma total de cargas negativas del mineral ³⁴, que pueden ocurrir principalmente de la siguiente manera: (i) Sustituciones isomórficas dentro de la estructura, (ii) Enlaces insaturados en los bordes y superficies externas y (iii) Disociación de los grupos hidroxilo accesibles.

(c). *Propiedades texturales.* La superficie específica de los minerales arcillosos es una de sus propiedades más importantes con objeto de controlar los fenómenos de superficie, de enorme relevancia en las aplicaciones catalíticas. La pilarización de los materiales arcillosos con oligocaciones inorgánicas lleva a un incremento sustancial de la superficie específica hasta valores cercanos a los 200 a 300 m²/g, principalmente representada en microporos, disponible para aplicaciones en adsorción y catálisis ³⁵. Se ha encontrado que la superficie específica y porosidad de estos materiales dependen básicamente del espaciado interlaminar y la distancia final entre pilares, también denominada “*densidad de pilares*”.

(d). *Hidratación e hinchamiento.* El grado de hidratación depende de la naturaleza del catión interlaminar y la magnitud de la carga laminar. Como consecuencia de adsorción de agua se tiene la separación de las láminas, dando lugar al hinchamiento, proceso se ve afectado por la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A mayor distancia entre láminas, mayor es la contribución de la intercalación de capas de agua para superar la fuerza de repulsión electrostática entre láminas (proceso de hinchamiento). Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a

³⁴ GALEANO, et al. Op. cit.

³⁵ *Ibíd.*

producirse la completa disociación de cristales individuales de esmectita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un desarrollo máximo de propiedades coloidales. Si, por el contrario, tienen Ca^{2+} o Mg^{2+} como cationes de cambio, su capacidad de hinchamiento es mucho más reducida ³⁶.

(e). *Propiedades catalíticas*. Las aplicaciones catalíticas de los minerales arcillosos en los últimos años se han diversificado de tal manera que ahora son reconocidos como catalizadores eficientes de un amplio rango de reacciones, incluyendo transformaciones redox y ciclo-adiciones (por ejemplo, Diels-Alder), entre otras. La alta superficie microporosa de las arcillas pilarizadas permite su aprovechamiento como soportes eficaces de diversas especies activas (usualmente inorgánicas), favoreciendo las ventajas del fenómeno catalítico en fase heterogénea para muchas reacciones de importancia industrial. Pero el origen de la actividad catalítica en las arcillas trasciende este aspecto, lo cual ha sido resumido por Adams y McCabe ³⁷, en los siguientes atributos generales: (i) Baja dimensionalidad; (ii) Características estructurales; (iii) Selectividad de tamaño/forma; (iv) Activos como catalizadores en algunas reacciones inorgánicas; (v) Como soportes de especies activas o de reactivos ^{38,39,40}.

2.1.2.3. Pilarización de arcillas con sistemas metálicos mixtos Al/Fe.

El método clásico de pilarización implica dos pasos sucesivos, el primero es la intercalación con el agente pilarizante, que se hace añadiendo lentamente una disolución del precursor de intercalación sobre el mineral de arcilla

³⁶ GIL, et al. Op. cit.

³⁷ MCCABE, RW, et al. Em Inorganic Materials. Wiley: Chichester, 1997.

³⁸ GALEANO, Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn. Op. cit.

³⁹ BRAVO y LUNA. Op. cit.

⁴⁰ GALEANO, Modificación y caracterización de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación catalítica en la oxidación de fenol. Op. cit.

suspendido en algún medio (H₂O, EtOH, Acetona, etc) ^{41,42}; pasos posteriores incluyen factores de interés como el tiempo y temperatura de envejecimiento, modos de lavado con o sin agitación (filtración, diálisis, sedimentación) y la temperatura de secado (a temperatura ambiente, en horno o liofilización). El segundo paso consiste en tratar térmicamente el material modificado a temperaturas entre 300 – 500 °C para anclar covalentemente los pilares a la estructura ^{43,44}.

La pilarización de este tipo de materiales arcillosos, se realiza con el fin de mejorar sus propiedades fisicoquímicas y catalíticas mediante el incremento del espaciado basal (d_{001}) del mineral; La intercalación de arcillas consiste en introducir un polication muy voluminoso por intercambio catiónico de poli-hidroxocaciones tipo Keggin (ej. Al/Fe) con diámetro estadístico cercano a 8.8 Å ^{45,46,47}, generando una apertura de las láminas de la arcilla a espaciamientos basales en el rango de 15,0 a 20,0 Å que, por tratamiento térmico posterior, da lugar a agregados del óxido respectivo llamados pilares, que logran estabilizar una porosidad fija y permanente de tamaño controlado ⁴⁸, formando nuevas arcillas con una mayor superficie específica representada principalmente en microporos, estabilidad química y térmica mejorada otorgando mayor acceso a los sitios activos estabilizados en el espacio intercalado ^{49,50,51}.

⁴¹ GALEANO, et al. Op. cit.

⁴² BRAVO y LUNA. Op. cit.

⁴³ GIL, et al. Op. cit.

⁴⁴ GALEANO, Modificación y caracterización de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación catalítica en la oxidación de fenol. Op. cit.

⁴⁵ VICENTE, M. A., et al. Pillared Clays and Clay Minerals. 2013. vol. 5

⁴⁶ ZHU, Jianxi, et al. Keggin-Al 30 pillared montmorillonite. En: Microporous and Mesoporous Materials. 2017. vol. 242

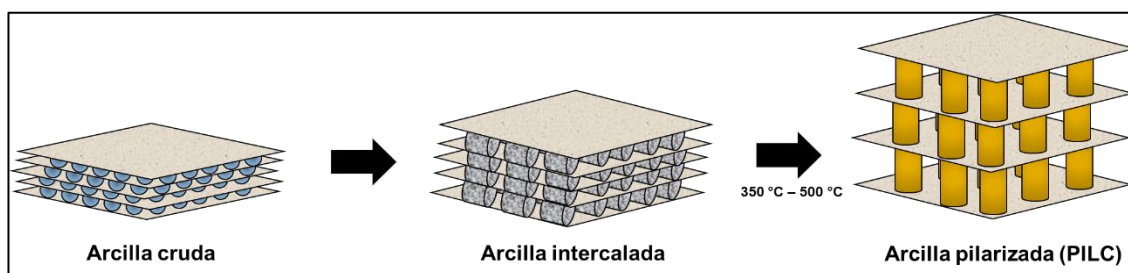
⁴⁷ GONZALEZ, B., et al. Microwave-Assisted Pillaring of a Montmorillonite with Al-Polycations in Concentrated Media. En: Materials (Basel). Aug 1, 2017. vol. 10, no. 8

⁴⁸ CAGLAR, Bulent, et al. Characterization of AlFe-pillared Unye bentonite: A study of the surface acidity and catalytic property. En: Journal of Molecular Structure. 2015. vol. 1089

⁴⁹ NAJJAR, W., et al. Activity and stability of (Al-Fe) pillared montmorillonite catalysts for wet hydrogen peroxide oxidation of p-coumaric acid. 2007. vol. 170

La intercalación-pilarización de una esmectita tiene dos consecuencias inmediatas sobre las propiedades del material: (i) un incremento en el espaciado d_{001} observable por DRX y (ii) un incremento notable en la superficie específica principalmente representado en nueva microporosidad, que en general confieren mayor acceso a los sitios activos interlaminares. Los pasos involucrados en el proceso de pilarización se esquematizan en la Figura 3. Una mayor distancia entre láminas conlleva también a una mayor accesibilidad a los centros activos de la arcilla, que pueden ser sitios ácidos o sitios metálicos altamente dispersos, así como también mejores propiedades con enorme incidencia sobre el potencial catalítico.

Figura 3. Etapas involucradas en el proceso de pilarización⁵²



La pilarización de esmectitas se lleva a cabo en general poniendo disoluciones diluidas de los metales hidrolizados en contacto con una dispersión diluida de la arcilla refinada en su forma sódica. Sin embargo, la replicación del proceso desde un laboratorio hasta un nivel industrial aceptable no se ha alcanzado completamente. Vaughan *et al.*⁵³, señaló que deben cumplirse tres criterios para preparar catalizadores tipo PILCs verdaderamente competitivos comercialmente: (i). El uso de arcillas mínimamente o nada refinadas, (ii). Ausencia de pre-intercambio de éstas con disoluciones que

⁵⁰ CATRINESCU, Cezar, et al. Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of para-chlorophenol over Al/Fe pillared clays (AlFePILCs) prepared from different host clays. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2011. vol. 101, no. 3-4

⁵¹ SANABRIA, N. R., et al. Mechanical and textural properties of extruded materials manufactured with AlFe and AlCeFe pillared bentonites. En: Applied Clay Science. 2010. vol. 47, no. 3-4

⁵² GALEANO, et al. Op. cit.

⁵³ VAUGHAN, D.E.W. Pillared clays - A historical perspective. En: Catalysis Today. 1988. vol. 2

contengan Ca, Na o Ca-Na y (iii) Pilarización eficiente aún en dispersiones concentradas de arcilla. Esto pone de presente que el uso de grandes volúmenes de dispersiones diluidas de arcillas y la purificación y pre-intercambio de éstas, se consideran como criterios económicamente prohibitivos para la producción de PILCs a escala industrial ⁵⁴.

En síntesis, para obtener una buena pilarización de arcillas con sistemas mixtos metálicos que permita su escalamiento eficiente es esencial valorar los siguientes factores: (i) la naturaleza de la arcilla de partida, composición y carga laminar, (ii) la más alta concentración estable de la disolución oligomérica, (iii) dispersión de arcilla lo más concentrada posible y (iv) tratamientos de lavado, secado y calcinación lo más simples posible.

2.1.2.4. Hidrólisis de disolución intercalante en medio concentrado.

La gran mayoría de reportes de trabajos en los que se realizó modificación de arcilla con agentes pilarizantes de aluminio o de éste con otros metales en medio concentrado fueron preparados mediante el método tradicional de hidrólisis básica (adición de hidróxido de sodio NaOH por goteo sobre la mezcla de las sales metálicas); el resultado en general es la formación de oligómeros de aluminio similares de la familia del polihidrocatión de Keggin (Al_{13}) (Figura 4) ^{55,56,57,58,59}. Éste es el agente pilarizante más ampliamente estudiado y está conformado por un átomo de aluminio central en coordinación tetraédrica (AlO_4) y 12 octaedros de oxihidróxido de aluminio

⁵⁴ STORARO, L., et al. Preparation of hydroxy Al and Al/Fe pillared bentonites from concentrated clay suspensions. En: Microporous Materials. 1996. vol. 6

⁵⁵ GALEANO, et al. Op. cit.

⁵⁶ STORARO, et al. Op. cit.

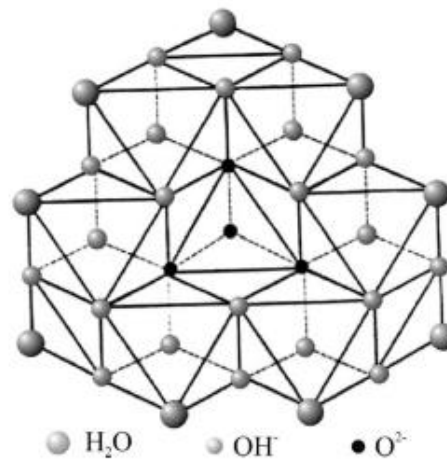
⁵⁷ KALOUIDAS, V., et al. Scale-up studies for the preparation of pillared layered clays at 1 kg per batch level. Ibid. p. Cited Pages|.1995. vol. 5, no. 1-2

⁵⁸ MORENO, S., et al. Al-pillared clays: from lab syntheses to pilot scale production Characterisation and catalytic properties. En: Applied Catalysis A: General. 1997. vol. 165

⁵⁹ CARRIAZO, J., et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. En: Water Res. Oct, 2005. vol. 39, no. 16

periféricos, donde el aluminio posiblemente se puede sustituir en pequeñas proporciones por otros metales, formándose así el agente pilarizante mixto que tras la intercalación el ión Keggin se distribuye homogéneamente a través del espaciado interlaminar de la arcilla, formando pilares de los óxidos del metal luego del proceso de calcinación ⁶⁰.

Figura 4. Estructura propuesta para el polication de tipo Keggin $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}(Al_{13})^{61}$.



Así mismo, se ha reportado que el método tradicional de hidrólisis en medio concentrado es más eficiente solo cuando se trabaja sobre pequeñas cantidades de arcilla, porque el aumento de la concentración del agente pilarizante crea una turbidez generando otras especies de Al y llevando a la precipitación de las sales metálicas en forma de sus hidróxidos respectivos, dando lugar a CTM inferiores a 0,1 mol/L y relaciones de hidrólisis (RH) cercanas a 2,0 ^{62,63,64,65}; la precipitación se da por falta de homogeneidad en el

⁶⁰ GALEANO, et al. Op. cit.

⁶¹ GALEANO, et al. Op. cit.

⁶² GALEANO, Modificación y caracterización de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación catalítica en la oxidación de fenol. Op. cit.

⁶³ STORARO, et al. Op. cit.

⁶⁴ MORENO, et al. Op. cit.

sistema que puede minimizarse con agitación intensa, temperaturas elevadas, grandes tasas de adición de la base o largos periodos de envejecimiento y reposo.

Frecuentemente se emplean disoluciones diluidas de los policationes (porque son más estables), buscando las condiciones óptimas para la polimerización de los cationes y para la reacción de intercambio catiónico durante la intercalación. Lógicamente esto implica el uso de grandes volúmenes de agua, debido a la baja concentración total de metales (CTM) y tiempos de trabajo que afectan una vez más la escalabilidad en la preparación. Por lo tanto, el incremento de la CTM es de enorme importancia para viabilizar el escalamiento industrial; por eso, para minimizar el volumen de trabajo se ha procurado el desarrollo de agentes pilarizantes concentrados en conjunto con otras metodologías de hidrólisis *in-situ* que permitan preparar el polihidroxocación de interés, vía microondas o ultrasonido^{66,67,68,69,70,71,72}; se han obtenido sólidos con características comparables a las de los sólidos sintetizados mediante el método convencional pero reduciendo considerablemente el tiempo y el volumen de trabajo del proceso de síntesis del oligómero. Sin embargo, estas técnicas consumen mucha energía por lo

⁶⁵ CARRIAZO, J. G., et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al–Cu or Al–Fe modified clays. En: Applied Clay Science. 2003. vol. 22, no. 6

⁶⁶ OLAYA, A., et al. Synthesis of pillared clays with aluminum by means of concentrated suspensions and microwave radiation. En: Catalysis Communications. 2009. vol. 10, no. 5

⁶⁷ SIVAIAH, M. V., et al. Rapid synthesis of aluminium polycations by microwave assisted hydrolysis of aluminium via decomposition of urea and preparation of Al-pillared montmorillonite. En: Applied Clay Science. 2010. vol. 48, no. 1-2

⁶⁸ AKITT, J. W. y Alan FARTHING. Aluminium-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium(III). Part 5. Slow hydrolysis using aluminium metal. En: Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. 1981, no. 7

⁶⁹ CABRERA. Op. cit.

⁷⁰ SANABRIA, Nancy R., et al. Effect of Ultrasound on the Structural and Textural Properties of Al–Fe Pillared Clays in a Concentrated Medium. En: Catalysis Letters. 2009. vol. 130, no. 3-4

⁷¹ FETTER, G., et al. Effect of microwave irradiation time on the synthesis of zirconia-pillared clays. En: Materials Letters. 2003. vol. 57, no. 5-6

⁷² GONZALEZ, et al. Op. cit.

que no son muy atractivas para los preparativos a nivel industrial desde el punto de vista de los costos.

Algunos reportes han propuesto métodos de hidrólisis viables en medio concentrado evitando el uso y manejo de grandes volúmenes de agua, precipitación de los metales como hidróxidos y tiempos prolongados de hidrólisis y autoensamblaje del polihidroxidación, entre ellos se tienen los procedimientos por:

- Disolución de aluminio metálico (Al^0) en HCl o una disolución acuosa metálica (ej. $AlCl_3$)⁷³, presentando la ventaja de que se excluyen los iones que interfieren en la correcta intercalación de arcillas según Vaughan⁷⁴, como sodio de las soluciones de NaOH usado en el método convencional en medio diluido o del Na_2CO_3 sólido⁷⁵.
- La electrólisis de una disolución de $AlCl_3$, produciendo Al_{13} puro con una relación de hidrólisis de 2.4⁷⁶.
- La generación *in-situ* de OH^- por descomposición de Urea vía microondas⁷⁷.

Aunque el método de preparación y la CTM final claramente tienen primordial importancia, muchos otros factores influyen también en la formación de la disolución de Keggin (Al_{13}), incluyendo el tipo y concentración inicial de los reactivos utilizados, el grado de hidrólisis (relación molar OH^-/Al^{3+}), la tasa de adición de reactivos, la temperatura y tiempo de envejecimiento de las disoluciones hidrolizadas. La intercalación de arcillas con disoluciones que contienen más de un catión se ha estudiado desde la década de los 80's,

⁷³ AKITT y FARTHING. Op. cit.

⁷⁴ VAUGHAN. Op. cit.

⁷⁵ VICENTE, et al. Op. cit.

⁷⁶ AKITT, J. W. y Alan FARTHING. Aluminium-27 Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Hydrolysis of Aluminium (111). Part 2. Gel - permeat ion Chromatography. En: Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. 1981, no. 7

⁷⁷ SIVAIAH, et al. Op. cit.

donde el Al^{3+} ha sido el principal y el segundo catión en fracciones molares variables promueve mejores propiedades térmicas, de adsorción y/o catalíticas de los productos formados. Entre estos se han empleado Zr, Ga o elementos de metales de transición como Cr, Fe, Cu, Mo y Ru y algunos lantánidos. Dichos agentes pilarizantes mixtos han sido ampliamente estudiados durante las últimas tres décadas ⁷⁸; en los últimos 5 años se han logrado avances significativos en la preparación de estas disoluciones en medios mucho más concentrados que los mencionados anteriormente.

Galeano *et al.* (2013) ⁷⁹ prepararon un catalizador Al/Fe-PILC a partir de un precursor concentrado en oligómeros mixtos de Al/Fe a través del método tradicional de hidrólisis (con NaOH) ^{80,81,82,83,84,85,86}, obteniendo una CTM final de 0,63 mol/L, disminuyendo en 10 veces el volumen necesario para preparar el metálico Al/Fe. Como resultado obtuvieron materiales con una alta fracción de los metales representados en oligocatiónes de alta carga y uniforme distribución de poros. Más recientemente, Cabrera *et al.* (2017) ⁸⁷ logró preparar precursores de intercalación basados en la hidrólisis producida por la disolución de aluminio metálico (Al^0) sobre una disolución de sales de Al y Fe, logrando disoluciones con una CTM de 5,0 mol/L, disminuyendo el volumen de trabajo alrededor de 80 veces respecto a los reportes estándar. Sivaiah *et al.*

⁷⁸ VICENTE, et al. Op. cit.

⁷⁹ BRAVO y LUNA. Op. cit.

⁸⁰ GALEANO, et al. Op. cit.

⁸¹ BERGAYA, F, et al. Pillaring of synthetic hectorite by mixed [Al 13-x Fe x] Pillars. En: Clay Minerals. 1993. vol. 28, no. 1

⁸² BARRAULT, J., et al. Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2000. vol. 27

⁸³ SCHOONHEYDT, R. A. Pillaring of Saponite in Concentrated Medium. En: Clay Minerals. 1992. vol. 27, no. 2

⁸⁴ SCHOONHEYDT, RA, et al. Pillared Clays and pillared layered solids, IUPAC Pure Appl. Chem (1999).

⁸⁵ VICENTE, et al. Op. cit.

⁸⁶ ZENG, Lu, et al. Al-Fe PILC preparation, characterization and its potential adsorption capacity for aflatoxin B1. En: Applied Clay Science. 2013. vol. 83-84

⁸⁷ CABRERA. Op. cit.

(2010)⁸⁸ reportaron preparación de disoluciones altamente estables a partir de la hidrólisis de la disolución únicamente de Al forzada por la generación del ion hidróxido producto de la descomposición *in-situ* de urea vía microondas a 1200 W, formando especies oligoméricas de Al₁₃ en solo 1 minuto, siendo una metodología donde la hidrólisis generada es menos abrasiva a la disolución, por lo cual no afecta en gran medida la estabilidad de el o los metales precursores comparadas con dos métodos mencionados anteriormente (Galeano *et al.* y Cabrera *et al.*), además disminuye el tiempo y consumo de energía en la preparación; estos autores lograron una CTM máxima de 0,5 mol/L. Por otro lado, hay metodologías de preparación de disoluciones intercalantes que también han reportado el uso simultaneo de microondas y ultrasonido^{89,90,91}, usando NaOH como generador de iones hidróxido (OH⁻), lo cual con lleva que la radiación microondas sea únicamente usada en la etapa de envejecimiento térmico; sin embargo, las concentraciones finales de las disoluciones preparadas son inferiores a 0,5 mol/L, convirtiéndose en una desventaja si se requiere llevar esta preparación a escala piloto.

Estas nuevas rutas preparativas^{92,93} del agente pilarizante en medio concentrado pueden resolver en parte los problemas al escalamiento de este tipo de catalizadores a niveles piloto e industrial por lo que serían un buen objeto de estudio ya que traen con sigo las ventajas tales como reducir el uso del volumen de disolventes⁹⁴ y disminuir el tiempo a través de una síntesis

⁸⁸ SIVAIAH, et al. Op. cit.

⁸⁹ OLAYA, et al. Op. cit.

⁹⁰ OLAYA, A., et al. Synthesis of pillared clays with Al₁₃-Fe and Al₁₃-Fe-Ce polymers in solid state assisted by microwave and ultrasound: Characterization and catalytic activity. En: Applied Catalysis A: General. 2009. vol. 370, no. 1-2

⁹¹ OLAYA, A., et al. Synthesis of pillared clays with Al-Fe and Al-Fe-Ce starting from concentrated suspensions of clay using microwaves or ultrasound, and their catalytic activity in the phenol oxidation reaction. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2009. vol. 93, no. 1-2

⁹² SIVAIAH, et al. Op. cit.

⁹³ CABRERA. Op. cit.

⁹⁴ *Ibíd.*

one-pot del oligómero ⁹⁵; como se dijo, existe una segunda etapa esencial que es la intercalación del mineral que se debería poder efectuar en dispersiones concentradas bajo altas velocidades de agitación.

2.1.2.5. Intercalación con dispersiones concentradas de arcilla.

La intercalación estándar de arcillas a escala de laboratorio consiste en la muy lenta adición por goteo del agente pilarizante sobre la arcilla suspendida, que dependiendo de la relación (cantidad de arcilla/medio de dispersión) se tendrán intercalaciones en medio de dispersión más o menos concentrado. Sin embargo, a pesar de que se ha logrado concentrar los medios de dispersión en agua y acetona desde 2,0 % p/p a un máximo del 50 % p/p ^{96,97,98}, estos procedimientos siguen requiriendo largos tiempos operativos y grandes volúmenes de agua. Tales conjuntos de preparaciones representan una clara desventaja desde el punto de vista ambiental y económico, lo que ha impedido la preparación de arcillas pilarizadas a escalas superiores. La cantidad máxima de catalizador Al/Fe-PILC preparada que se ha reportado en la literatura científica es de alrededor de 1,0 kg, pero a partir de precursores diluidos ⁹⁹. La figura 5 (a) esquematiza el sistema de intercalación de este tipo en el que tiene en cuenta un medio de dispersión de arcilla del 2 %p/p y la adición lenta y gota a gota del agente pilarizante, preparado bajo la metodología clásica ¹⁰⁰. Se han descrito variantes del método clásico de intercalación, pero para todos aún siguen necesitando grandes cantidades de líquido, uno de ellos el más llamativo es el que involucra el proceso de hidrólisis de los cationes intercambiables e intercalación *in-situ* (figura 5 b), aquí se

⁹⁵ SIVAIAH, et al. Op. cit.

⁹⁶ FETTER, G, et al. Synthesis of aluminum-pillared montmorillonites using highly concentrated clay suspensions. En: Applied Catalysis A: General. 1997. vol. 162, no. 1-2

⁹⁷ STORARO, Loretta, et al. Hydroxy-Al pillaring of concentrated suspensions of smectite clays. En: Microporous and Mesoporous Materials. 1998. vol. 20, no. 4-6

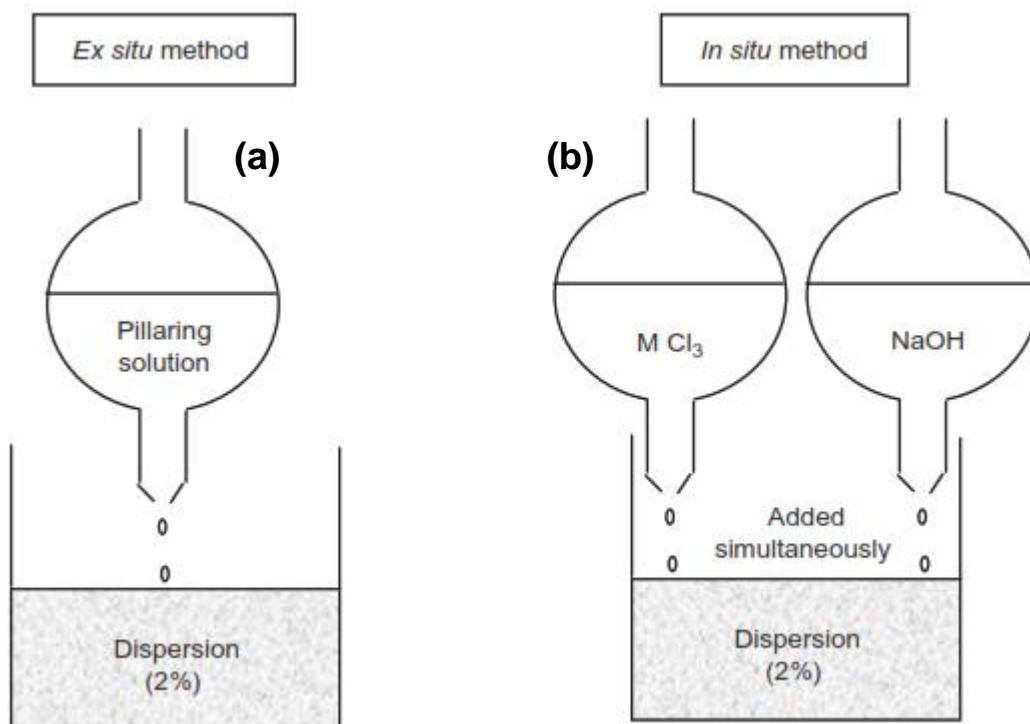
⁹⁸ SALERNO, P., et al. Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-PILCs. En: Thermochemica Acta. 2001. vol. 379

⁹⁹ KALOIDAS, et al. Op. cit.

¹⁰⁰ VICENTE, et al. Op. cit.

supone que la especie de pilar se forma *in-situ* directamente en la dispersión del mineral. Para ambos modos de intercalación se requiere una agitación vigorosa de la dispersión de arcilla, ya que en todo curso de la adición de la disolución esta debe permanecer clara sin mostrar signos de precipitación.

Figura 5. Modo de intercalación clásico de arcillas: (a) goteo de agente pilarizante y (b) hidrólisis agente pilarizante e intercalación *in-situ* ¹⁰¹.



Algunas investigaciones ^{102,103,104} han reportado la adición directa de la arcilla cruda en la disolución de Al o de Al/Fe, sin previo hinchamiento, logrando materiales pilarizados con espaciamentos basales de alrededor de 1,80 nm, un aumento significativo en superficie y volumen de poro, así como alto rendimiento en varias aplicaciones catalíticas como por ejemplo la

¹⁰¹ *Ibíd.*

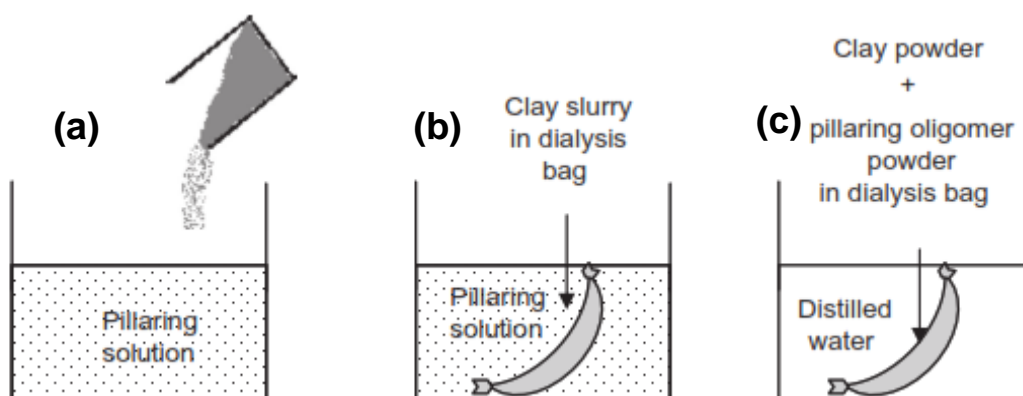
¹⁰² AOUAD, et al. *Op. cit.*

¹⁰³ CABRERA. *Op. cit.*

¹⁰⁴ SALERNO, Patricia y Sagrario MENDIOROZ. Preparation of Al-pillared montmorillonite from concentrated dispersions. *En: Applied Clay Science*. 2002. vol. 22, no. 3

hidroisomerización de n-heptano y la peroxidación catalítica en fase húmeda (PCFH) de compuestos orgánicos disueltos en agua. En este contexto, desde hace 20 años varios investigadores se han centrado en superar las desventajas tecnológicas presentes en las intercalaciones clásicas para este tipo de materiales, proponiendo métodos de intercalación en medios aún más concentrados, los cuales reducen considerablemente los consumos de agua y energía ¹⁰⁵. En la figura 6 se representan tres métodos de intercalación sin previo hinchamiento ¹⁰⁶.

Figura 6. Modo de intercalación clásico de arcillas: (a) adición de polvo de arcilla sobre disolución pilarizante, (b) arcilla en membrana de diálisis suspendida en disolución pilarizante y (c) arcilla en polvo + disolución pilarizante en membrana de diálisis suspendida en agua ¹⁰⁷.



Por otro lado, también se han propuesto otros procedimientos para la síntesis de arcillas pilarizadas, utilizando irradiación de microondas o

¹⁰⁵ MORENO, et al. Op. cit.

¹⁰⁶ VICENTE, et al. Op. cit.

¹⁰⁷ *Ibíd.*

ultrasonido, con el fin de disminuir el consumo de tres insumos de gran importancia a nivel industrial: tiempo, agua y energía ¹⁰⁸.

2.1.2.6. Caracterización fisicoquímica de arcillas pilarizadas.

La actividad y la selectividad catalítica de las arcillas pilarizadas dependen críticamente de la morfología y la textura, la composición química de la superficie, composición de fase y la estructura. Por lo tanto, existen métodos fisicoquímicos que se usan para caracterizar este tipo de catalizadores sólidos para buscar correlaciones estructura - rendimiento catalítico ¹⁰⁹. Las arcillas poseen propiedades físicoquímicas muy variadas, que se derivan principalmente de factores como: (i) el pequeño diámetro de partícula (inferior a 2 µm), (ii) la morfología laminar (filosilicatos) y (iii) las sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga neta en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar. Así, estos materiales presentan una elevada área superficial con alta incidencia de enlaces no saturados, lo cual les permite interactuar con muy diversas sustancias ¹¹⁰.

Para lograr un seguimiento en las propiedades estructurales de las arcillas pilarizadas es necesario combinar diversas técnicas que se enfocan en objetivos precisos que en conjunto pueden brindar un análisis completo en cuanto a estructura y actividad del catalizador: la espectroscopía infrarroja arroja información sobre la presencia de grupos funcionales característicos de las capas estructurales tetraédrica y octaédrica que conforman el material y la evidencia de enlaces (silicio – oxígeno – metal) y adsorbatos ^{111,112,113,114,115}.

¹⁰⁸ KOOLI, Fethi. Pillared montmorillonites from unusual antiperspirant aqueous solutions: Characterization and catalytic tests. En: Microporous and Mesoporous Materials. 2013. vol. 167

¹⁰⁹ ERTL, et al. Op. cit.

¹¹⁰ RODRÍGUEZ, A, et al. Heterogeneous Fenton catalyst supports screening for mono azo dye degradation in contaminated wastewaters. En: Industrial & Engineering Chemistry Research. 2009. vol. 49, no. 2

¹¹¹ BRIGATTI, M. F., et al. Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. 2006. vol. 1

La difracción de rayos X (DRX) ^{116,117} determina el cambio en el espaciado basal de los materiales, así como un posible cambio en la cristalinidad del sólido producto de la modificación y la reacción catalítica ¹¹⁸. La fluorescencia de rayos X (FRX) permite medir la composición elemental de materiales sólidos al ser expuesta a una radiación de rayos X, contribuyendo al análisis de catalizadores porque es una técnica no destructiva donde a partir de su espectro se logran identificar propiedades como la desactivación del catalizador por elementos como azufre, cloro o metales pesados no deseados que pueden bloquear los sitios activos. Por su parte, el análisis textural por fisisorción de N₂ establece la generación de área superficial específica discriminando el tipo de porosidad, distribución, tamaño y volumen de poro asociada a la superficie del material sólidos ¹¹⁹. Las técnicas termoanalíticas como termogravimetría (TG), y la calorimetría diferencial de barrido (DSC), permiten evidenciar los cambios estructurales y de peso en función de un tratamiento térmico; en caso de las PILCs la mayor información se obtiene de los sólidos intercalados y no de los pilarizados, incluyendo la capacidad adsorbente, temperatura de deshidroxilación y cambios de fase ^{120,121}. La reducción a temperatura

¹¹² MADEJOVÁ, J, et al. Effects of chemical composition and temperature of heating on the infrared spectra of Li-saturated dioctahedral smectites.(II) Near-infrared region. En: Clay Minerals. 2000. vol. 35, no. 5

¹¹³ MADEJOVA, JFTIR. FTIR techniques in clay mineral studies. En: Vibrational Spectroscopy. 2003. vol. 31, no. 1

¹¹⁴ RUSSELL, JD, et al. Replacement of OH by OD in layer silicates, and identification of the vibrations of these groups in infra-red spectra. En: Mineralogical Magazine. 1970. vol. 37, no. 292

¹¹⁵ CARRIAZO, José, et al. Caracterización estructural y textural de una bentonita colombiana. En: Revista colombiana de química. 2007. vol. 36, no. 2

¹¹⁶ WILL, Georg. Powder diffraction: The Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data. Springer Science & Business Media, 2006. 3540279865.

¹¹⁷ SANDS, Donald E. Introducción a la cristalografía. Reverté, 1993. 8429141502.

¹¹⁸ GALEANO, Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn. Op. cit.

¹¹⁹ DEUTSCHMANN, O, et al. Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts., Willey. VCH Verlag, Weinheim (2009).

¹²⁰ GALEANO, Modificación y caracterización de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación catalítica en la oxidación de fenol. Op. cit.

¹²¹ SEYMOUR, Raimond B y Charles E CARRAHER. Introducción a la química de los polímeros. Reverté, 1995. 8429179267.

programada (TPR) permite conocer la reducibilidad de las especies presentes en el sólido en función de la temperatura de reducción, mecanismos de reducción, estados de oxidación de las especies reducibles, grado de interacción del metal con el soporte e incluso los parámetros cinéticos asociados a este proceso ^{122,123}. La microscopía electrónica de barrido permite obtener información directa sobre la morfología y tamaño de las partículas características que pueden estar relacionadas con diferentes tipos de centros activos existentes en un catalizador ¹²⁴ que acoplada al análisis de dispersión de rayos X (EDS), brinda información sobre la distribución de los metales intercalantes en la estructura, principalmente del Fe en el caso de las Al/Fe-PILCs. La espectroscopía de Absorción Atómica (EAA) en catalizadores tipo Al/Fe-PILC se utiliza para determinar la concentración del metal activo lixiviado del material durante la evaluación catalítica ^{125,126,127,128}.

2.1.3. Tecnologías de oxidación avanzada (TOAs)

Las tecnologías de oxidación avanzada son un conjunto de tecnologías dirigidas a la generación catalítica, fotolítica o foto-catalítica, de radicales hidroxilo (HO•), que tienen una alta reactividad y por lo tanto son capaces de oxidar una amplia gama de sustancias orgánicas que de otro modo serían muy difíciles de degradar ^{129,130}. Algunas TOAs como la PCFH, tienen la gran ventaja de trabajar eficientemente incluso a presiones y temperaturas de

¹²² GALEANO, Modificación y caracterización de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación catalítica en la oxidación de fenol. Op. cit.

¹²³ DEUTSCHMANN, et al. Op. cit.

¹²⁴ GALEANO, Modificación y caracterización de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación catalítica en la oxidación de fenol. Op. cit.

¹²⁵ MUNOZ, et al. Op. cit.

¹²⁶ GALEANO, et al. Op. cit.

¹²⁷ BRAVO y LUNA. Op. cit.

¹²⁸ VILLEGAS, E. E. Modificación y caracterización de un material arcilloso tipo esmectita de potencial aplicación en catálisis. Universidad Nacional de Colombia, 2013.

¹²⁹ GARCÍA. Op. cit.

¹³⁰ SHARP, E. L., et al. Seasonal variations in natural organic matter and its impact on coagulation in water treatment. En: Sci Total Environ. Jun 15, 2006. vol. 363, no. 1-3

reacción muy próximas a las condiciones ambientales; además, los radicales hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) exhiben muy baja selectividad de ataque ^{131,132,133}, lo que permite una oxidación más eficiente en sistemas complejos y hace que los contaminantes se mineralicen, es decir, se transformen de manera casi cuantitativa en CO_2 , H_2O y ácidos minerales como HCl ^{134,135}. También se puede dar una mineralización parcial, donde se obtienen compuestos orgánicos como ácidos carboxílicos de cadena corta (por ej. ácido acético) como principales subproductos, con muy baja toxicidad en comparación.

Existen diferentes procesos de oxidación avanzada como la ozonización, irradiación UV, fotocátalisis, sonólisis, Fenton y foto-Fenton, oxidación electroquímica y oxidación con aire en fase húmeda (OAFH). Dichos procesos se basan en su mayoría en la reacción Fenton catalizada por Fe^{2+} , donde se generan los radicales hidroxilos por la ruptura homolítica del enlace O-O en el peróxido de hidrógeno (Reacción 1):



La reacción también puede darse a partir de Fe^{3+} en donde se da la formación del radical hidro-peroxilo $\text{HO}_2\cdot$ y el ion ferroso, denominada variante Fenton-like, tipo Fenton o Fenton heterogeneo (Reacción 2):



El radical hidroxilo tiene una alta reactividad sobre los enlaces C-H, dando lugar a la formación de radicales orgánicos $\text{R}\cdot$, donde se extrae un

¹³¹ GALEANO, Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn. Op. cit.

¹³² GARCÍA. Op. cit.

¹³³ GALEANO, et al. Op. cit.

¹³⁴ *Ibíd.*

¹³⁵ CHEN, Y. P., et al. Radiation-induced degradation of methyl orange in aqueous solutions. En: Chemosphere. Jun, 2008. vol. 72, no. 4

átomo de hidrógeno o se da la adición sobre dobles enlaces etilénicos o aromáticos (reacciones 3 y 4):



Para los procesos Fenton se ha evidenciado que el oxígeno disuelto favorece la descomposición de los contaminantes, gracias a que los radicales orgánicos formados anteriormente reaccionan rápidamente con el oxígeno según el mecanismo de Dorfman (reacción 5), per-hidroxilo $\text{HO}_2\cdot$ (reacción 6), oxi-radicales $\text{RO}\cdot$ (reacción 8) o peroxi-radicales $\text{ROO}\cdot$ (reacción 9) orgánicos, o en la propagación mediante ataque a otros sustratos (reacción 7) y para la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} se da la generación de radicales hidroxilo en las reacciones (10 y 11):



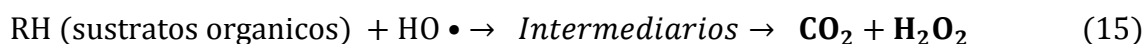
Una concentración muy alta de peróxido puede producir la reacción lateral de los radicales hidroxilos hacia la formación de radicales per-hidroxilos $\text{HO}_2\cdot$ (reacción 12) ¹³⁶; por lo tanto, el proceso global depende de un delicado equilibrio entre la numerosa cantidad de especies que intervienen en

¹³⁶ GALEANO, et al. Op. cit.

disolución. Todas estas reacciones dependen de que el ciclo redox del hierro se lleve a cabo eficientemente entre sus estados de oxidación 2+ y 3+ (reacción 13); por último, una alta concentración de estas dos especies frente a la concentración de sustrato orgánico puede llevar también al reacoplamiento de los radicales en peróxido de hidrógeno H₂O₂ (reacción 14).



En general se deben procurar las condiciones óptimas de concentración de cada especie que interviene en las reacciones para no alterar la formación de radicales hidroxilo o disminuir la eficiencia del peróxido de hidrógeno en la generación de los radicales de interés para que los sustratos orgánicos (por ejemplo, MON) resulte lo más mineralizados posibles hasta CO₂ y H₂O (reacción 15) ^{137,138}.



2.1.3.1. Peroxidación catalítica en fase húmeda (PCFH)

La oxidación Fenton activada con catalizadores sólidos ha sido denominada por algunos autores desde hace unas dos décadas como Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda (CWPO o CWHPO, por sus siglas en inglés) ¹³⁹. En esta TOA, la activación del peróxido de hidrógeno se lleva a cabo con materiales sólidos en los cuales los metales activos, Fe y Cu principalmente, se inmovilizan en matrices que garanticen simultáneamente

¹³⁷ GARCÍA. Op. cit.

¹³⁸ GALEANO, et al. Op. cit.

¹³⁹ GREBEL, Janel E, et al. Effect of halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters. En: Environmental science & technology. 2010. vol. 44, no. 17

una alta actividad y una elevada estabilidad frente a la lixiviación química como el caso de Al/Fe-PILCs^{140,141}, mientras se amplía notablemente el intervalo operativo de pH respecto a la reacción de Fenton en fase homogénea (con el metal disuelto, no es posible llevar a cabo la reacción a pH superiores a 3,5 ya que se inicia su precipitación en forma de hidróxido). Estos procesos emplean un catalizador apropiado, como por ejemplo las arcillas modificadas con metales de transición que promueven la generación de radicales hidroxilo, los cuales son los encargados de realizar la oxidación de la materia orgánica, disminuyendo los tiempos de residencia y permitiendo el tratamiento de afluentes con cargas diluidas de tóxicos¹⁴².

El peróxido de hidrógeno (H₂O₂) es usado comúnmente como agente oxidante de moderado ataque sobre la mayoría de los sustratos orgánicos. Sin embargo, la activación catalítica de H₂O₂ con luz UV, ultrasonidos o calor, permite la formación de los radicales altamente reactivos como el HO•, que conducen a la oxidación profunda de cualquier compuesto orgánico; por lo tanto, es un excelente sistema catalítico para caracterizar el potencial catalítico de los materiales activos en la reacción PCFH^{143,144,145,146}. El mecanismo de reacción de actividad catalítica de catalizadores cuyo sitio activo es el hierro inmovilizado en forma de pilares en el espaciado interlaminar de la arcilla, se considera una reacción Fenton en fase heterogénea (Fenton-like); ésta ocurre de manera similar a la reacción de Fenton homogénea donde únicamente varía el estado de oxidación inicial del Fe; es decir, la reacción se inicia en presencia del metal inmovilizado de acuerdo a la reacción 2, se propaga favorablemente

¹⁴⁰ GALEANO, et al. Op. cit.

¹⁴¹ BARRAULT, et al. Op. cit.

¹⁴² BAUTISTA, P., et al. Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts. *En: Catalysis Today*. 2010. vol. 151, no. 1-2

¹⁴³ GALEANO, Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn. Op. cit.

¹⁴⁴ GALEANO, et al. Op. cit.

¹⁴⁵ BAUTISTA, et al. Op. cit.

¹⁴⁶ RAMÍREZ, José Herney y Luis Alejandro GALEANO. Natural Organic Matter Removal by Heterogeneous Catalytic Wet Peroxide Oxidation (CWPO). 2017

en presencia de oxígeno disuelto (reacciones 5 a 11) y procede mediante el ataque muy rápido y poco selectivo de los radicales activos sobre los sustratos orgánicos (reacciones 3 y 4), hasta su mineralización parcial a CO₂ y H₂O (reacción 15) ^{147,148}.

Esto resulta ventajoso en el tratamiento de sistemas contaminados de gran complejidad, debido a su baja selectividad de ataque, alta reactividad y por tanto muy corto tiempo de vida. La remanencia de tales especies en el medio de reacción es prácticamente nula, y por tanto pequeños excesos que deriven de su uso resultan inofensivos para el ser humano en este tipo de aplicaciones. La tecnología PCFH por su simplicidad de operación y bajo costo presenta una enorme aplicabilidad en el tratamiento de aguas para el consumo y aguas residuales ^{149,150,151,152,153,154,155}. Añadido a esto, se deben tener en cuenta los parámetros de operación que involucran la reacción PCFH que son principalmente: la carga del catalizador, la concentración inicial de compuestos orgánicos, la dosis de peróxido de hidrógeno y el pH de operación de la reacción, los cuales se han estudiado en investigaciones previas para catalizadores tipo Al/Fe-PILC ^{156,157,158}.

Por lo tanto, es un excelente sistema catalítico para caracterizar el potencial catalítico de materiales activos en la reacción PCFH, convirtiéndose

¹⁴⁷ GALEANO, Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn. Op. cit.

¹⁴⁸ GALEANO, et al. Op. cit.

¹⁴⁹ MUNOZ, et al. Op. cit.

¹⁵⁰ GALEANO, et al. Op. cit.

¹⁵¹ BRAVO y LUNA. Op. cit.

¹⁵² GIL, et al. Op. cit.

¹⁵³ GARCÍA. Op. cit.

¹⁵⁴ GALEANO, et al. Op. cit.

¹⁵⁵ RODRÍGUEZ, et al. Op. cit.

¹⁵⁶ GARCÍA. Op. cit.

¹⁵⁷ GALEANO, et al. Op. cit.

¹⁵⁸ GARRIDO-RAMIREZ, Elizabeth G., et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over iron or copper oxide-supported allophane clay materials: Influence of catalyst SiO₂/Al₂O₃ ratio. En: Microporous and Mesoporous Materials. 2012. vol. 162

en una de las tecnologías con mayor potencial desde el punto de vista técnico-económico en el tratamiento de diversos efluentes contaminantes ^{159,160}. Las arcillas pilarizadas Al/Fe han demostrado un alto rendimiento en la activación de la tecnología de PCFH en fase heterogénea y por lo tanto se han utilizado en la degradación de varios compuestos orgánicos presentes en el agua incluidos los contaminantes emergentes ^{161,162} compuestos fenólicos ^{163,164,165,166,167}, materia orgánica natural ^{168,169} y varios azo-colorantes tóxicos, bio-refractarios incluyendo naranja de metilo ^{170,171,172}, presentando buenos resultados tanto en preparación de catalizadores a escala de laboratorio como a escalas banco menores a 1,0 kg ^{173,174,175,176,177,178,179}.

¹⁵⁹ GARCÍA. Op. cit.

¹⁶⁰ GIL, A., et al. Recent Advances in the Control and Characterization of the Porous Structure of Pillared Clay Catalysts. En: Catalysis Reviews. 2008. vol. 50, no. 2

¹⁶¹ KHANKHASAEVA, STs, et al. Fenton degradation of sulfanilamide in the presence of Al,Fe-pillared clay: Catalytic behavior and identification of the intermediates. En: J Hazard Mater. Aug 15, 2015. vol. 293

¹⁶² MIRZAEI, A., et al. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogenous Fenton-type processes - A review. En: Chemosphere. May, 2017. vol. 174

¹⁶³ CABRERA. Op. cit.

¹⁶⁴ NAJJAR, et al. Op. cit.

¹⁶⁵ CATRINESCU, et al. Op. cit.

¹⁶⁶ SANABRIA, Nancy, et al. Synthesis of pillared bentonite starting from the Al-Fe polymeric precursor in solid state, and its catalytic evaluation in the phenol oxidation reaction. En: Catalysis Today. 2008. vol. 133-135

¹⁶⁷ MOLINA, C. B., et al. CWPO of 4-CP and industrial wastewater with Al-Fe pillared clays. En: Water Sci Technol. 2010. vol. 61, no. 8

¹⁶⁸ GALEANO, et al. Op. cit.

¹⁶⁹ GALEANO, et al. Op. cit.

¹⁷⁰ GALEANO, et al. Op. cit.

¹⁷¹ BANKOVIĆ, Predrag, et al. Al,Fe-pillared clays in catalytic decolorization of aqueous tartrazine solutions. En: Applied Clay Science. 2012. vol. 58

¹⁷² GAO, Han, et al. Fe-Ni-Al pillared montmorillonite as a heterogeneous catalyst for the Catalytic Wet Peroxide Oxidation degradation of Orange Acid II: Preparation condition and properties study. En: Microporous and Mesoporous Materials. 2014. vol. 196

¹⁷³ GILPAVAS, et al. Op. cit.

¹⁷⁴ GALEANO, et al. Op. cit.

¹⁷⁵ GIL, et al. Op. cit.

¹⁷⁶ GALEANO, et al. Op. cit.

¹⁷⁷ MORENO, et al. Op. cit.

¹⁷⁸ CABRERA. Op. cit.

¹⁷⁹ MOLINA, et al. Op. cit.

De acuerdo con algunos autores ^{180,181,182,183,184} la máxima velocidad de eliminación de materia orgánica por medio de la reacción de Fenton se obtiene en un rango de pH entre 2,5 y 3,5, el cual coincide con el rango en el cual la auto-descomposición del peróxido de hidrógeno es mínima ¹⁸⁵. De hecho, para tales valores de pH, el hierro se encuentra principalmente en su forma compleja $\text{Fe}(\text{OH})_2$, mientras que para condiciones más ácidas el contenido de Fe^{3+} es más importante lo que incrementa el consumo de radicales $\text{HO}\cdot$ y $\text{HO}_2\cdot$ y, para condiciones más básicas, la descomposición iónica del peróxido es preponderante y se produce principalmente oxígeno molecular y agua sin formación de radicales. Una de las grandes ventajas de la tecnología PCFH, es la ampliación del rango operativo de pH en el que se puede operar eficientemente; se han reportado aplicaciones de descontaminación de agua cercanos al pH neutro ^{186,187,188,189}.

El rendimiento catalítico de Al/Fe-PILCs en la reacción de PCFH está estrechamente relacionado con las características estructurales de la arcilla de partida ¹⁹⁰. Entre ellas se encuentran: la CIC del material de partida que determina fuertemente el intercambio de los policationes Al/Fe de la disolución intercalante por los iones intercambiables del mineral ¹⁹¹; estos últimos pueden jugar un papel importante porque influyen en: (1) la capacidad de hinchamiento

¹⁸⁰ CARRIAZO, et al. Op. cit.

¹⁸¹ BARRAULT, et al. Op. cit.

¹⁸² SHARP, et al. Op. cit.

¹⁸³ CHEN, et al. Op. cit.

¹⁸⁴ GREBEL, et al. Op. cit.

¹⁸⁵ GALEANO, et al. Op. cit.

¹⁸⁶ GIL, et al. Op. cit.

¹⁸⁷ SHARP, et al. Op. cit.

¹⁸⁸ GARCÍA, Ana-María, et al. Separation and Characterization of NOM Intermediates Along AOP Oxidation. En: Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment. 2017.

¹⁸⁹ DROH, L. Gone, et al. Coagulation-flocculation treatment of a tropical surface water with alum for dissolved organic matter (DOM) removal: influence of alum dose and pH adjustment. En: J. Int. Environmental Application & Science. 2008. vol. 3, no. 4

¹⁹⁰ SUN, Linlin, et al. Influence of layer charge and charge location on the swelling pressure of dioctahedral smectites. En: Chemical Physics. 2016. vol. 473

¹⁹¹ CATRINESCU, et al. Op. cit.

de la materia prima afectando la velocidad y eficacia de intercalación de los oligómeros mixtos ¹⁹², (2) la cantidad de Fe efectivamente intercalado en la esmectita y su ubicación específica en la estructura final del catalizador, lo que a su vez altera directamente la actividad redox que el metal activo ejerce en el proceso de PCFH (estabilidad en el medio de reacción) ¹⁹³ y (3) las propiedades texturales del aluminosilicato de partida, ya que la baja dimensionalidad de los canales porosos en este tipo de minerales implica que las moléculas en la superficie tengan más probabilidades de interactuar entre sí, lo que a su vez conduce a una mayor frecuencia de colisiones y mayor reactividad ¹⁹⁴.

Muñoz *et al.* ¹⁹⁵ ha reportado recientemente que uno de los aspectos más importantes que podrían afectar negativamente la actividad en la aplicación de catalizadores tipo Al/Fe-PILC en la reacción PCFH es la presencia de agregados de Fe extra-estructurales ya que tienden a lixiviarse fácilmente durante la acción catalítica. En general el rendimiento catalítico de estos materiales en la reacción PCFH depende del tipo de especies de hierro incorporadas, grandes tamaños de oligocaciones con distribución de tamaños tan estrecha como sea posible, que mejoran la accesibilidad al entorno químico de los sitios activos.

Galeano *et al.* ¹⁹⁶ determinaron que la PCFH activada bajo el uso de Al/Fe-PILCs presenta interesantes ventajas dentro de las TOAs, debido a los siguientes aspectos: (i) alta eficiencia en la degradación de contaminantes bajo condiciones muy suaves de presión y temperatura, (ii) bajo consumo energético, al no requerir ningún tipo de radiación, (iii) reutilización prolongada

¹⁹² KHANKHASAEVA, et al. Op. cit.

¹⁹³ GALEANO, et al. Op. cit.

¹⁹⁴ MCCABE, RW y JM ADAMS. Clay minerals as catalysts. En: Developments in Clay Science. Elsevier 2013, p. 491-538.

¹⁹⁵ MUNOZ, et al. Op. cit.

¹⁹⁶ GALEANO, et al. Op. cit.

del catalizador, (iv) fácil aumento de escala, al no demandar instalaciones muy elaboradas o reactores con materiales especialmente costosos.

Sin embargo, para que su desarrollo se vea reflejado en mayor proporción en la redisolución de problemas ambientales a gran escala, algunos factores de la PCFH requieren de un estudio minucioso y más aún cuando se requiere escalar e intensificar la preparación del catalizador, como son optimizar la estabilidad de los catalizadores frente a la lixiviación del metal activo (o de los metales activos) en el medio de reacción y ampliar el intervalo de pH de operación hasta valores cercanos a la neutralidad, característica de muchos efluentes contaminantes reales. Por lo tanto, de todos los procesos de oxidación avanzada, la PCFH catalizada con arcillas pilarizadas, en especial las Al/Fe-PILCS, es una de las tecnologías con mayor potencial aplicativo desde el punto de vista técnico-económico en el tratamiento de diversos efluentes contaminantes ^{197,198,199,200}.

2.1.4. Materia orgánica natural disuelta (MON)

La materia orgánica natural (MON) está presente en aguas reales, pero su cantidad y reactividad varían de acuerdo con las fuentes de agua (lagos, ríos, arroyos, agua subterránea). Esto implica que sus características químicas difícilmente se pueden generalizar y deben determinarse en cada caso. En general, se considera que la materia orgánica natural está dividida desde el punto de vista de su polaridad en dos categorías: (i) la fracción hidrofóbica (ácidos húmicos y fúlvicos) siendo los ácidos húmicos los compuestos de la MON con el mayor peso molecular (figura 7), debido principalmente a la alta concentración de carbono aromático con relación a la concentración de los

¹⁹⁷ GARCÍA. Op. cit.

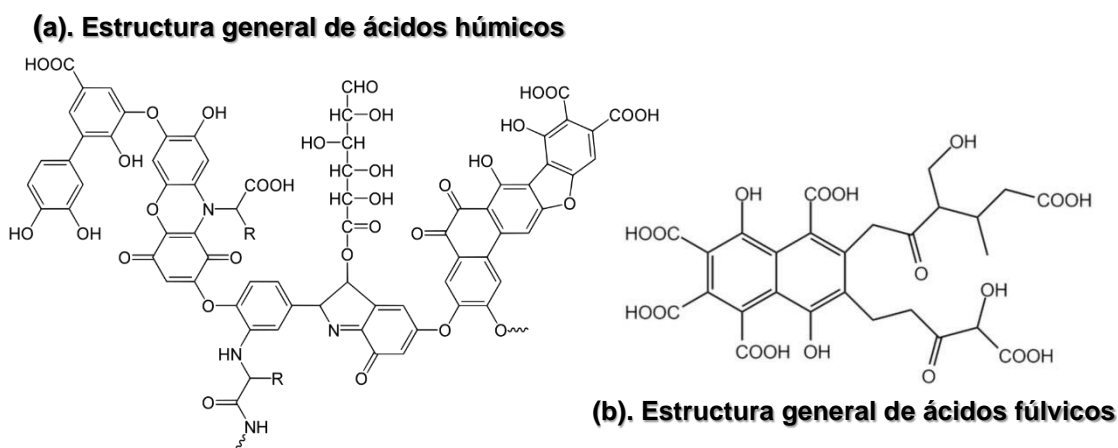
¹⁹⁸ GALEANO, et al. Op. cit.

¹⁹⁹ GIL, et al. Op. cit.

²⁰⁰ DROH, et al. Op. cit.

ácidos carboxílicos y carbonilos ²⁰¹. Los ácidos húmicos y fúlvicos representan productos de degradación residual, los ácidos fúlvicos tienen un peso molecular en promedio inferior al de los ácidos húmicos y su concentración en carbonos aromáticos también es más baja; sin embargo, las concentraciones de carbonilos y ácidos carboxílicos en los ácidos fúlvicos son superiores a las de los húmicos ^{202,203}, y (ii) la fracción hidrofílica o denominados también como componentes no húmicos conformados por ligninas y derivados taninos, carbohidratos, péptidos y proteínas, aminoácidos ²⁰⁴. Esencialmente las sustancias húmicas se pueden considerar como polielectrolitos aniónicos naturales de estructura bastante indeterminada ²⁰⁵. Tienen varios grupos funcionales que incluyen carboxílico y fenólico y un marco de anillos aromáticos condensados aleatoriamente.

Figura 7. Estructura molecular hipotética de ácidos húmicos y ácidos fúlvicos que conforman la MON



²⁰¹ RIBEIRO, et al. Op. cit.

²⁰² DROH, et al. Op. cit.

²⁰³ LEMEE, Laurent. Caractérisation structurale de la matière organique complexe des sols et des sédiments-Dynamique et réactivité. Université de Poitiers, 2004.

²⁰⁴ GARCÍA, et al. Op. cit.

²⁰⁵ DUAN, Jinming y John GREGORY. Coagulation by hydrolysing metal salts. *En: Advances in Colloid and Interface Science.* 2003. vol. 100-102

Junto con el impacto de la composición bioquímica, otros factores influyen en comportamiento de MON en ambientes acuáticos como pH, temperatura y los diversos procesos biológicos que tienen lugar en el cuerpo de agua. Por lo tanto, la cantidad y composición de MON varía sustancialmente de un lugar a otro y también en el mismo cuerpo de agua después de cambios estacionales que afectan fenómenos naturales como inundaciones, sequías y precipitaciones ²⁰⁶. La MON no es muy tóxica pero su presencia en el agua es altamente perjudicial, especialmente en las fuentes de agua potable; de hecho, la presencia de MON tiende a degradar la calidad potencial de aguas potables alterando sus propiedades organolépticas (color, sabor y olor) ^{207,208}. También actúa como portador de contaminantes orgánicos e inorgánicos tóxicos tales como pesticidas y radionucleidos ²⁰⁹, ya que, solo la presencia de altas concentraciones de MON en aguas naturales aumenta la biodisponibilidad de compuestos antropogénicos hidrofóbicos. Además, varios componentes de MON, principalmente ácidos húmicos (AH) y fúlvicos ácidos (FA), tienden a formar complejos fuertes con metales pesados lo que lleva a la formación de complejos organometálicos con mayor capacidad de transporte y toxicidad ²¹⁰.

La MON que se encuentra presente en todas las fuentes de agua superficial se ha tratado de eliminar mediante la aplicación de procesos fisicoquímicos convencionales como coagulación/floculación ²¹¹. A pesar de su remoción significativa, existe una región variable de sustancias de difícil remoción, que trae consigo muchos problemas en los procesos de tratamiento de agua para consumo, ya que promueven la formación de subproductos de

²⁰⁶ SHARP, et al. Op. cit.

²⁰⁷ GARCÍA, et al. Op. cit.

²⁰⁸ SILLANPAA, M., et al. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review. En: Chemosphere. Jan, 2018. vol. 190

²⁰⁹ KNAUER, Katja, et al. The influence of particles on bioavailability and toxicity of pesticides in surface water. En: Integrated environmental assessment and management. 2017. vol. 13, no. 4

²¹⁰ Ibíd.

²¹¹ MUELLNER, Mark G, et al. Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: are nitrogen-containing DBPs more toxic? En: Environmental science & technology. 2007. vol. 41, no. 2

desinfección (SPD). Los SPD son sustancias orgánicas e inorgánicas que se forman durante la reacción de un agente desinfectante con materia orgánica presente de manera natural en el agua ²¹². Pero existen estrategias que pueden ser usadas para la remoción de MON entre ellas se encuentran: la ozonización combinada con filtración ²¹³, procesos biológicos ²¹⁴ y tecnologías de oxidación avanzada (TOAs) ²¹⁵, en especial, éste último logra minimizar en gran medida la formación de SPD, gracias a la ventaja que tienen las TOAs dado el alto potencial de oxidación ²¹⁶. Se han estudiado varias aplicaciones de estos procesos que implican combinaciones de agentes oxidantes radiación y catalizadores para eliminar la MON y los contaminantes orgánicos ²¹⁷. Ejemplos de tales procesos han incluido aplicaciones basadas en: UV (UV/H₂O₂), ozono (O₃/H₂O₂, O₃/UV, O₃/H₂O₂/UV y O₃/H₂O₂/TiO₂), fotocatalisis heterogénea (TiO₂/UV), ultrasonido, electroquímica (oxidación anódica con electrodos BDD electro-Fenton y fotoelectro-Fenton), Fenton homogéneo, Fenton heterogéneo y los procesos similares a Fenton como la llamada peroxidación catalítica en fase húmeda (PCFH) ²¹⁸.

2.2. Antecedentes

En la literatura se han reportado diversos trabajos relacionados con la preparación y caracterización de catalizadores tipo Al/Fe-PILC en promedio, mayores en cuanto a modificaciones en medio diluido, es decir, a partir de precursores de intercalación cuya concentración de los metales es muy baja y

²¹² *Ibíd.*

²¹³ FAN, Xiaojiang, et al. Performance of an integrated process combining ozonation with ceramic membrane ultra-filtration for advanced treatment of drinking water. *En: Desalination*. 2014. vol. 335, no. 1

²¹⁴ HAMID, Khaled Ibn Abdul, et al. Impact of ozonation and biological activated carbon filtration on ceramic membrane fouling. *En: Water research*. 2017. vol. 126

²¹⁵ LINDEN, KG y M MOHSENI. *Advanced oxidation processes: applications in drinking water treatment*. 2014

²¹⁶ KOMMINENI, Sunil, et al. 3.0 Advanced oxidation processes. *En: center for groundwater restoration and protection national water research institute*. 2000

²¹⁷ MATILAINEN, Anu, et al. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review. *En: Advances in Colloid and Interface Science*. 2010. vol. 159, no. 2

²¹⁸ GARCÍA, et al. *Op. cit.*

los medios de dispersión de arcilla involucran el uso de grandes volúmenes operativos. Sin embargo, de los pocos resultados obtenidos en cuanto a preparaciones en medio concentrado, se ha logrado determinar en conjunto un comportamiento favorable de los materiales frente a la actividad y estabilidad. En específico, para la tecnología PCFH en la eliminación de contaminantes orgánicos en medio acuoso, donde se destaca la relación atómica molar de Fe (RAM_{Fe}) en el sistema mixto que conforman con Al, ya que presenta un gran impacto sobre la distribución de especies inmovilizadas en el catalizador final. Así, el hierro se presenta como una fase activa (sitios de activación para el peróxido de hidrógeno, así como moléculas orgánicas) con el fin de desarrollar un proceso Fenton modificado en la superficie de los sólidos que conduce a la oxidación completa de moléculas orgánicas en la PCFH.

Guélou *et al.* (2003) ²¹⁹, mediante estudios de caracterización por ESR proponen que las responsables de la alta actividad catalítica de las Al/Fe-PILCs en la PCFH de fenol son principalmente especies de Fe aislado, diferentes a las originalmente presentes en la bentonita natural griega que estudiaron o los agregados de óxido del metal.

Tatibouët *et al.* (2005) ²²⁰, establecieron que el valor de pH óptimo de operación para la reacción de Fenton catalizada con Fe en fase homogénea en términos de conversión de fenol y eliminación de COT es cercano a 3,7, pero resaltan que el sistema catalizado en fase heterogénea con Al/Fe-PILCs es menos sensible al pH de reacción y más eficiente en la eliminación de COT. Estos autores confirmaron mediante análisis ESR, que las principales especies oxidantes en esta reacción son el radical hidroxilo ($HO\bullet$) y/o el radical hidroperoxilo ($HO_2\bullet$).

²¹⁹ GUÉLOU, Erwan, et al. Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2003. vol. 44, no. 1

²²⁰ TATIBOUËT, Jean-Michel, et al. Catalytic oxidation of phenol by hydrogen peroxide over a pillared clay containing iron. Active species and pH effect. En: Topics in Catalysis. 2005. vol. 33, no. 1-4

Timofeeva *et al.* (2005) ²²¹ compararon el comportamiento catalítico en la PCFH de fenol de los materiales obtenidos a partir de una montmorillonita natural cálcica modificada por: (i) una disolución oligomérica mixta Al/Fe co-hidrolizada, o (ii) tratamiento de la respectiva Al₁₃-PILC con un agente pilarizante preparado mediante hidrólisis de una disolución de FeCl₃. Exhibiendo en (i) una mayor velocidad de eliminación del contaminante modelo, así como un porcentaje de Fe lixiviado mucho menor. Estos autores asumen que tal incremento en la actividad se encuentra asociado al hecho de que mediante el primer método el metal activo (Fe) y el aluminio se encuentran en el mismo complejo con fórmula Fe_{0.8}Al_{12.2}-PILC y se encuentra relacionada con la alta acidez de Lewis y Bronsted de la superficie de las PILCs. Estos autores, investigan también el efecto de la relación del hierro en las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de Al/(Fe-Cu)-PILCs en la PCFH de fenol ²²², señalan que la disminución en la relación de Fe/Cu, es decir el empleo de una mayor carga de Cu, se refleja en propiedades texturales menores, pero mayor velocidad de conversión de fenol acompañados de una mayor incidencia de agregados de Fe.

Galeano *et al.* (2010) ²²³ investigaron el efecto de la carga de los metales activos (Fe y/o Cu) en las propiedades fisicoquímicas y actividad catalítica, donde encontraron una mayor estabilidad del hierro, frente a su lixiviación, en referencia a la del cobre en un sistema binario (Al/Fe-PILC o Al/Cu-PILC), además una mayor oxidación del colorante naranja de metilo en la aplicación de la tecnología PCFH. Los sólidos pilarizados obtenidos exhibieron mejor comportamiento catalítico cuando los valores de RAM en las disoluciones intercalantes eran bajos.

²²¹ TIMOFEEVA, M. N., et al. Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of iron-containing clays. *En: Applied Catalysis B: Environmental*. 2005. vol. 59, no. 3-4

²²² TIMOFEEVA, M. N., et al. Synthesis of Fe,Al-pillared clays starting from the Al,Fe-polymeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties. *Ibid.* p. Cited Pages|.2009. vol. 88, no. 1-2

²²³ GALEANO, et al. *Op. cit.*

Los anteriores trabajos muestran la actividad catalítica y su incremento como relación de la cantidad de hierro incorporado en las arcillas, dejándolo expuesto como sitio activo en el desarrollo de la reacción tipo Fenton, además de contribuir a una mayor superficie específica de los materiales. Entre otros trabajos se tiene a Galeano *et al.* (2012)²²⁴, Catrinescu *et al.* (2012)²²⁵, Galeano *et al.* (2014)²²⁶, Zhou *et al.* (2014)²²⁷, Muñoz *et al.* (2017)²²⁸, García *et al.* (2017)²²⁹, Ramírez *et al.* (2017)²³⁰, donde se ha demostrado también la alta eficiencia de ésta reacción y el gran desempeño de la tecnología PCFH en la degradación de compuestos orgánicos, en especial Fenol y MON, donde se detalla la competencia entre las moléculas de H₂O₂ y contaminante frente al sitio activo Fe, con un bajo consumo energético y a condiciones suaves de presión y temperatura; también las velocidades de reacción son relativamente altas debido al uso de este tipo de catalizadores, los cuales se pueden reutilizar a condiciones apropiadas, además de incrementar el rendimiento de las reacciones, estos materiales nano-estructurales disminuyen el uso de disolventes orgánicos, que generan un gran impacto ambiental.

Por lo anterior y en vista de la potencial aplicación de que tienen la Al/Fe-PILCs en la reacción PCFH, es importante buscar un método que permita escalar proceso de preparación de estos catalizadores y de esta manera proporcionar una ventaja en cuanto a la posible aplicación de la tecnología a niveles mayores. Se presentan en orden cronológico los estudios más relevantes a lo largo de las dos últimas décadas, en los cuales se tienen métodos alternativos que permiten incrementar sustancialmente la

²²⁴ GALEANO, et al. Op. cit.

²²⁵ CATRINESCU, Cezar, et al. Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous Fenton and photo-Fenton process, catalyzed by Al-Fe PILC. En: Applied Clay Science. 2012. vol. 58

²²⁶ GALEANO, et al. Op. cit.

²²⁷ ZHOU, Shiwei, et al. Catalytic wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol over Al-Fe-, Al-Cu-, and Al-Fe-Cu-pillared clays: Sensitivity, kinetics and mechanism. En: Applied Clay Science. 2014. vol. 95

²²⁸ MUNOZ, et al. Op. cit.

²²⁹ GARCÍA, et al. Op. cit.

²³⁰ RAMÍREZ y GALEANO. Op. cit.

concentración de los precursores de intercalación y métodos de intercalación que permiten disminuir el volumen de trabajo:

Vaughan *et al.* (1988) ²³¹, fue el primero en reportar la pilarización de arcillas por adición directa del polvo del mineral sobre la disolución pilarizante hasta lograr una dispersión del 40 % sin evidencia de delaminación o gelificación.

Molina *et al.* (1992) ²³², reportaron la intercalación de dispersiones concentradas de bentonita (40 % p/p) contenidas en membranas de diálisis sumergidas en una disolución de aluminio, seguida de tratamiento térmico. Obtuvo materiales con espaciados basales y propiedades texturales con características similares a las reportadas en sistemas diluidos, estableciendo que el uso de membranas de diálisis para los lavados presenta una ventaja ya que es muy fácil lavar y recuperar el material intercalado.

Riego *et al.* (1994) ²³³, pilarizaron una bentonita cruda y otra purificada utilizando este mismo método, en dispersión al 10 %p/p. Sin embargo, en ambos casos la disolución intercalante se preparó mediante hidrólisis convencional con hidróxido de sodio, en una concentración baja de 0,1 mol/L del metal.

Storaro *et al.* (1996) ²³⁴, prepararon arcillas pilarizadas a partir de dispersiones acuosas de arcilla natural en acetona al 50 % p/p, usando disoluciones comerciales de aluminio concentradas (50 %p/p Chlorhydrol®), proponiendo la acetona como buen medio de dispersión con el fin de obtener grandes cantidades de arcilla intercalada. Luego, con este mismo sistema

²³¹ VAUGHAN. Op. cit.

²³² MOLINA, R, et al. Hydroxy-a pillaring of concentrated clay suspensions. En: Clay and Clay Minerals. 1992. vol. 40, no. 4

²³³ DEL RIEGO, A, et al. Preparation of PILC-Al through dialysis bags: a comparative study. En: Applied Clay Science. 1994. vol. 9, no. 3

²³⁴ STORARO, et al. Op. cit.

Storaro *et al.* (1998) ²³⁵ lograron preparar 500 g de PILC, haciendo mejoras adicionales mezclando Chlorhydrol® sólido con el mineral de arcilla.

Fetter *et al.* (1997) ²³⁶ evaluaron un método de intercalación bajo irradiación microondas, utilizando altas concentraciones de una disolución intercalante comercial (Chlorhydrol® 2,5 mol Al/L) y de dispersión de la arcilla (hasta 50 % p/p); los materiales presentaron buena distribución de los pilares, pero no se pudo confirmar una mayor eficiencia de incorporación de los oligómeros metálicos al interior de la estructura de la arcilla respecto al método convencional.

Salerno *et al.* (2002) ²³⁷, mezclaron clorhidrato de aluminio comercial al 47 % con montmorillonita totalmente cruda suspendida en acetona, encontrando de igual forma que la preparación del material a escala piloto afecta especialmente las propiedades texturales y, en menor grado, la acidez del producto.

Vicente *et al.* (2003) ²³⁸, proponen una nueva ruta sintética de pilarización en la que colocan 1 g de arcilla en polvo en una membrana de diálisis con 10 mL de disolución intercalante preparada por hidrólisis de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con alúmina, reduciendo el volumen 40 veces respecto al procedimiento de pilarización clásico con polihidroxocaciones de Al.

Con el fin de lograr preparaciones de precursores metálicos cada vez más concentrados se comenzaron a implementar nuevas metodologías de preparación de oligómeros pilarizantes entre los años 2005 y 2009, entre ellos los más importantes son: los preparados a partir de disoluciones concentradas

²³⁵ STORARO, et al. Op. cit.

²³⁶ FETTER, et al. Op. cit.

²³⁷ SALERNO y MENDIOROZ. Op. cit.

²³⁸ VICENTE, Miguel Angel y Jean-François LAMBERT. Al-Pillaring of saponite with the Al polycation $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{15+}$ using a new synthetic route. En: Clays and Clay Minerals. 2003. vol. 51, no. 2

de sales metálicas,^{239,240,241,242} el uso de dispersiones concentradas y radiación de microondas o ultrasonido durante la etapa de intercalación también dio resultados prometedores^{243,244,245,246,247}, aunque implicaba el consumo de una cantidad extra de energía, sin embargo no fueron suficientes para resolver el problema de escalado.

Galeano *et al.* (2012)²⁴⁸, lograron preparar Al- y Al/Fe- PILC a partir de la adición de disoluciones de sales metálicas (2,23 mol/L) hidrolizadas con NaOH (1,2 mol/L) usando una relación OH/metál de 1.6 (logrando una concentración final de iones metálicos CTM de 0,628 mol/L), sobre los minerales suspendidos en etanol o agua al 25 %p/p, concluyendo que el uso de condiciones concentradas disminuye ligeramente el espaciado basal. Estos materiales exhibieron una alta actividad catalítica en la reacción PCFH de eliminación de color orgánico y DQO de la MON presente en un agua superficial cruda.

Por otro lado, existen investigaciones en las que se han realizado preparaciones de catalizadores Al- y Al/Fe-PILCs denominadas por los autores

²³⁹ OLAYA, et al., Synthesis of pillared clays with aluminum by means of concentrated suspensions and microwave radiation. *Op. cit.*

²⁴⁰ CHEN, Zhaoyang, et al. Effect of thermal treatment on the formation and transformation of Keggin Al13 and Al30 species in hydrolytic polymeric aluminum solutions. *En: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2007. vol. 292, no. 2-3

²⁴¹ GUO, YuJie, et al. High-concentration ε-Al13 nanoclusters sol prepared by chemical synthesis and membrane distillation concentration process. *En: Separation and Purification Technology.* 2009. vol. 69, no. 2

²⁴² SANABRIA, N. R., et al. Pillared clays with Al-Fe and Al-Ce-Fe in concentrated medium: Synthesis and catalytic activity. *En: Applied Catalysis A: General.* 2009. vol. 356, no. 2

²⁴³ OLAYA, et al., Synthesis of pillared clays with aluminum by means of concentrated suspensions and microwave radiation. *Op. cit.*

²⁴⁴ SANABRIA, et al. *Op. cit.*

²⁴⁵ OLAYA, et al., Synthesis of pillared clays with Al13-Fe and Al13-Fe-Ce polymers in solid state assisted by microwave and ultrasound: Characterization and catalytic activity. *Op. cit.*

²⁴⁶ OLAYA, et al. *Op. cit.*

²⁴⁷ YAPAR, S, et al. Microwave irradiation used for all steps of pre-pillaring Al-montmorillonite. *En: Clay Minerals.* 2009. vol. 44, no. 2

²⁴⁸ GALEANO, et al. *Op. cit.*

como escala piloto; Kaloidas *et al.* (1995)²⁴⁹ prepararon 1,0 kg de catalizador en una planta piloto en la Universidad Técnica Nacional de Atenas (UTNA) usando una dispersión al 2 % p/p de minerales de arcilla en agua y agentes intercalantes relativamente diluidos. Moreno *et al.*(1997)²⁵⁰ realizaron dos preparaciones de 1,5 kg de catalizador, en las que se adicionó el polvo del mineral de la arcilla sobre la disolución diluida pilarizante comercial (Al-Clorhydrol®) y otra de igual modo, pero sobre un agente pilarizante preparado por el método clásico de hidrólisis (adición NaOH), OH/metal de 1,9 y CTM de 0,068 mol/L en las que obtuvo materiales con buenas propiedades texturales, estructurales, ácidas y catalíticas.

Cabrera *et al.* (2017)²⁵¹ preparó un precursor de intercalación Al/Fe a escala piloto en medio concentrado basado en la hidrólisis producida por la disolución de aluminio metálico (Al^0) sobre una disolución de sales con metales Al y Fe, (relación $Al^{3+}/Al^0 = 14/86$, CTM nominal final = 5,0 mol/L, densidad = 1,20 g/mL y un pH_{final} de 3,3), disminuyendo el volumen de trabajo alrededor de 80 veces respecto al método estándar reportado, que resuelve en gran medida el problema del escalado en un porcentaje considerable en la preparación de Al/Fe-PILCs. Además, sintetizó un catalizador tipo Al/Fe-PILC a escala 1,0 kg, con excelentes propiedades fisicoquímicas y buenas respuestas catalíticas en la reacción PCFH frente a la degradación de fenol.

De acuerdo con lo anterior, es de gran interés explorar y proponer un método de preparación de catalizadores heterogéneos de tipo PILC a escala, provenientes de la modificación de bentonitas, evaluando en su mayoría las características fisicoquímicas principales tratando de minimizar los problemas de intercalación que fueron encontrados en los estudios realizados durante los últimos 10 años aproximadamente.

²⁴⁹ KALOIDAS, et al. Op. cit.

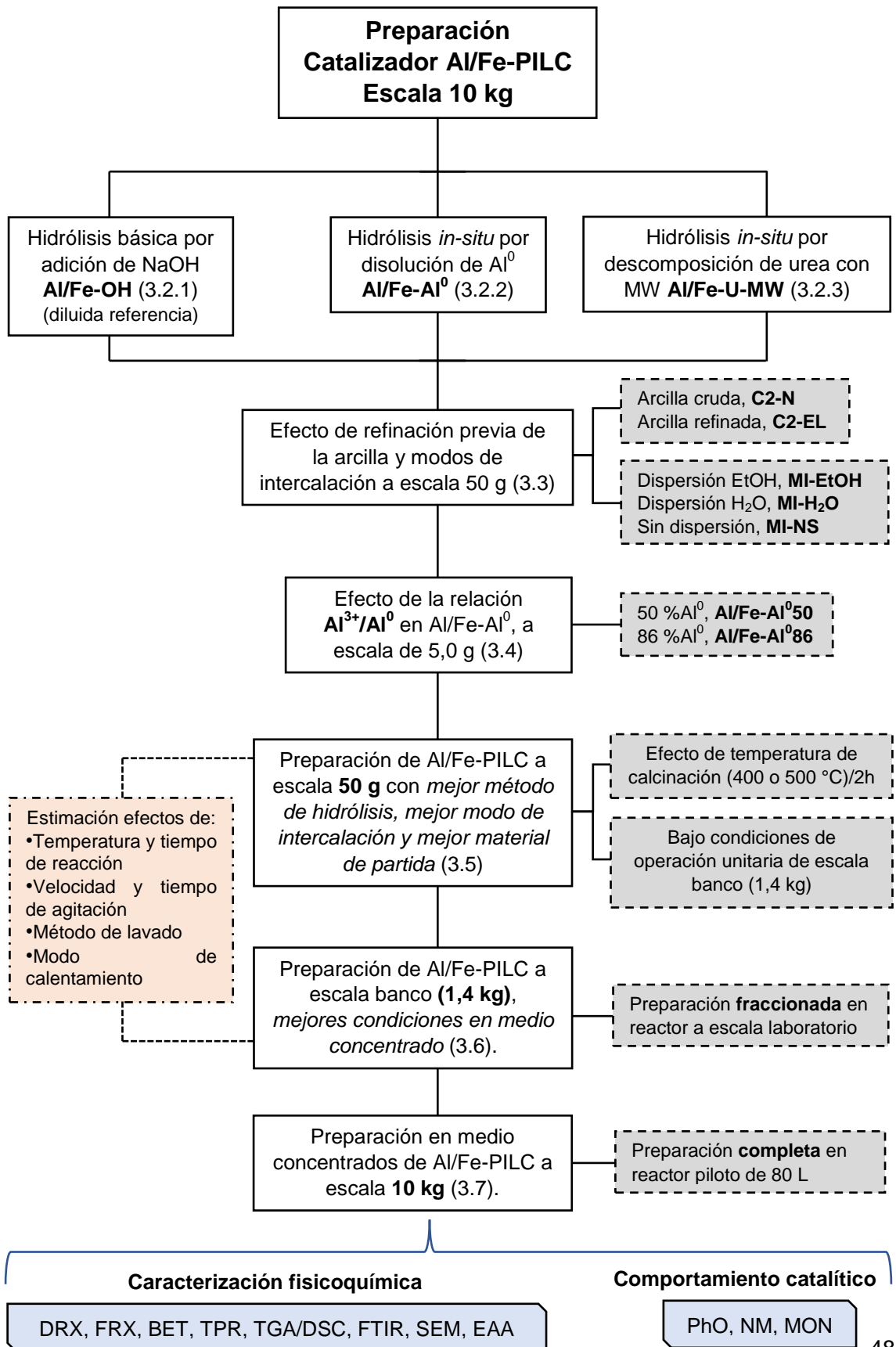
²⁵⁰ MORENO, et al. Op. cit.

²⁵¹ CABRERA. Op. cit.

3. METODOLOGÍA

La preparación del catalizador Al/Fe-PILC bajo las mejores condiciones a partir de precursores concentrados se desarrolló siguiendo el esquema metodológico de la figura 8. Primero se determinó el mejor método de hidrólisis básica del precursor metálico en medio concentrado, seguido del efecto del estudio de la refinación previa del mineral, la determinación del mejor método de intercalación en medio concentrado y el estudio del efecto del escalado desde 50 g a 10 kg; todos los materiales fueron caracterizados fisicoquímicamente y medida su respuesta catalítica en la eliminación PCFH de fenol (PhO), naranja de metilo (NM) y materia orgánica natural (MON) disueltas.

Figura 8. Esquema metodológico general

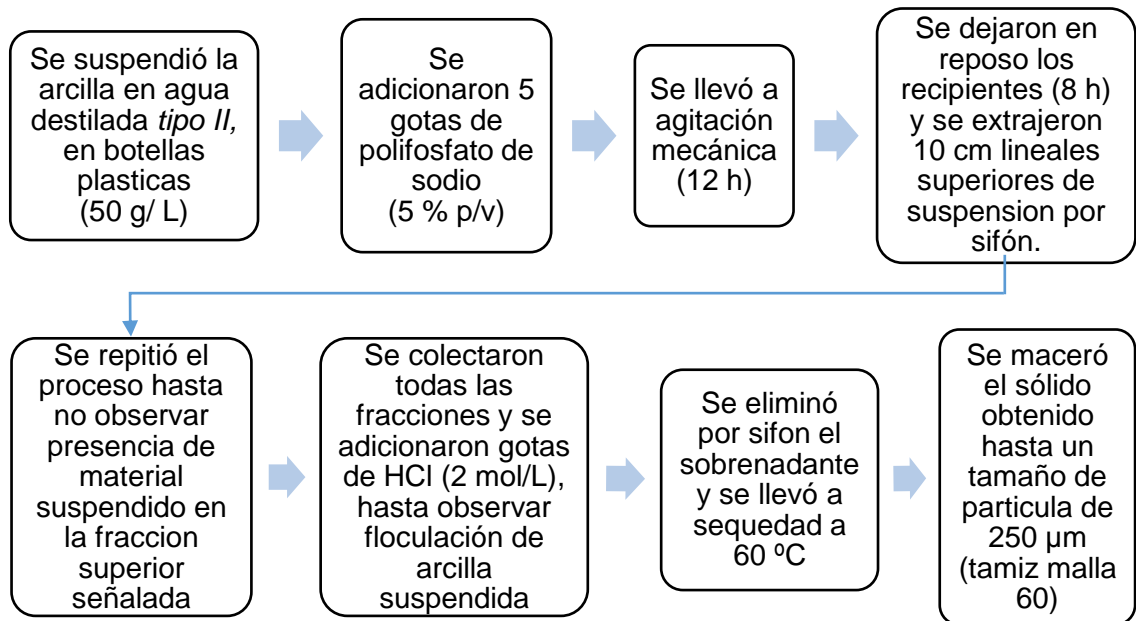


3.1. Materiales de partida y métodos

3.1.1. Materiales de partida

Para el estudio a escala de laboratorio, se empleó como material de partida una bentonita colombiana Clase 2 (C2-N) extraída de una mina ubicada en el municipio de Bugalagrande (Valle del Cauca) proporcionada por la empresa PAC-Minerales, entidad participante del proyecto Agua Potable Nariño – SGR. A éste aluminosilicato se le aplicó un ciclo de refinación a escala de laboratorio basado en la extracción de la fracción de tamaños de partícula $\leq 2 \mu\text{m}$ como se esquematiza en la figura 9 y se codifica en adelante C2-EL; este material se empleó como material de partida para la preparación del catalizador a escalas de laboratorio (5,0 g y 50 g) y a escala banco (1,4 kg).

Figura 9. Esquema de la refinación de la bentonita C2-N ²⁵².



²⁵² GALEANO, Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn. Op. cit.

Con lo anterior se buscó minimizar la mayor parte de las interferencias que se pueden presentar en las arcillas naturales al estar contaminadas por otras fases no expandibles.

El material empleado para la preparación del catalizador a escala 10 kg fue la misma bentonita Clase 2 (C2), pero refinada a una escala semi-industrial (20 kg), directamente por PAC-Minerales (C2-EP), cuyo proceso de acuerdo con lo informado por la Empresa involucró un secado de la arcilla en horno rotatorio y molienda por debajo de malla 200 en un molino Reynolds.

El material fue seleccionado para la aplicación requerida gracias a su alta disponibilidad, bajo costo en el mercado, y a su vez porque presentó un contenido relativamente alto de fases expandibles tipo 2:1 (T:O:T) de acuerdo a la caracterización mineralógica reportada recientemente por Muñoz *et al.* (2017)²⁵³, que permiten su modificación vía intercalación/pilarización. Los materiales fueron caracterizados fisicoquímica y mineralógicamente.

3.1.2. Métodos de caracterización fisicoquímica de los materiales

Se realizó la caracterización fisicoquímica de todos los catalizadores tipo Al/Fe-PILC preparados durante el desarrollo del método de preparación a escala 10 kg por las técnicas:

3.1.2.1. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

La determinación de CIC permite estimar la proporción de carga interlamina del mineral que logró ser compensada con nuevos cationes de intercambio, policationes de Keggin en el caso de la intercalación/pilarización sobre las formas homoiónicas del mineral convirtiéndose en un parámetro muy importante en la modificación de esmectitas por química de intercalación. Para

²⁵³ MUNOZ, H. J., et al. Preparation of Al/Fe-Pillared Clays: Effect of the Starting Mineral. *En: Materials* (Basel). Nov 28, 2017. vol. 10, no. 12

los materiales de partida y algunos seleccionados modificados se determinaron mediante saturación previa de cada uno de los sólidos a una relación con una disolución 2,0 mol/L de acetato de amonio (45 mL de disolución/g de sólido) bajo reflujo a 110 °C en agitación constante por 12 h; luego de este tiempo se extrajo el sobrenadante, se sustituyó por un volumen igual de disolución de acetato de amonio y se dejó bajo agitación durante 5 horas adicionales a temperatura ambiente. Luego se hicieron lavados repetitivos con agua destilada y centrifuga para eliminar el exceso de iones amonio adsorbidos. El contenido de iones amonio retenidos se determinó por el método micro-Kjendahl, mediante retrovaloración con ácido sulfúrico 0,02 eq/L de H₂SO₄ empleando una metodología previamente estandarizada en el grupo GIMFC, cuyo montaje se describe en el anexo A.

3.1.2.2. Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis por DRX de los sólidos se realizó con el fin de conocer principalmente los efectos que tiene la modificación sobre las propiedades cristalográficas de los materiales en especial la identificación del espaciado basal d_{001} .

Los materiales de partida (C2-EL y C2-EP) y los modificados vía intercalación/pilarización se caracterizaron en el laboratorio de rayos X de la Universidad Industrial de Santander. Todas las muestras previo al análisis fueron molturadas y homogenizadas en un mortero de ágata; posteriormente, especímenes seleccionados de las muestras fueron montados en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal. El análisis se realizó en un difractómetro marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci bajo las siguientes condiciones

Para difracción de rayos X-polvo (DRX-P) el rango de medición se encuentra entre 2,0° y 70° 2 θ y para difracción de rayos X-placa orientada (DRX-PO) entre 2,0 y 30° 2 θ , con velocidad de adquisición de 2,29°2 θ /min., operado a 40kV y 40mA, empleando radiación incidente CuK α filtrada ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$). Los datos de estos análisis se procesaron en el programa OriginPro

8.6 para la determinación del espaciado basal laminar (d_{001}) y la anchura a altura media de pico (aamp).

3.1.2.3. Análisis elemental por absorción atómica Fluorescencia de Rayos X (FRX)

El análisis de los materiales por FRX permite conocer la composición elemental de las muestras por la medición de la emisión de rayos-X secundarios (o fluorescentes) de los diferentes elementos (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na y K) constituyentes de un aluminosilicato.

Materiales de partida y algunos modificados se analizaron en el Laboratorio de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander, en un espectrofotómetro secuencial de Fluorescencia de Rayos-X (FRX) equipado con un tubo de rodio (Rh) como fuente de rayos X de longitud de onda dispersiva de 4 KW, marca BRUKER modelo S8 TIGER. Con un tipo de detector, centelleo (elementos pesados) y flujo (elementos livianos) desde Na hasta Zr, y goniómetro de alta precisión para ángulos theta y 2 theta. Para el análisis se emplearon curvas de calibración mediante el método QUANT-EXPRESS (parámetros fundamentales).

3.1.2.4. Isotermas de adsorción de N₂

Las propiedades texturales de los materiales se determinaron a partir de la adsorción de N₂ a -198 °C en un amplio rango de presiones relativas (10^{-4} hasta 1,0 mmHg, obtenidas en un analizador Micromeritics 3-Flex en el Laboratorio Ciencia de Superficies de la Universidad de Nariño, sobre muestras entre 100 – 200 mg previamente desgasificadas a 90 °C durante 1 h, luego a 300 °C durante 12 h, bajo una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Las superficies específicas se calcularon empleando el método BET multipunto complementado con el modelo de KEI ROUKEROL, las superficies externas y los volúmenes de microporos mediante el método de la *curva t-plot*, teniendo en cuenta la ecuación de espesor estadístico propuesto por Harkins & Jura tomando un total de 9 puntos repartidos equidistantemente entre un rango de

espesor entre 4.5 Å y 5.5 Å, el volumen total de poros a partir del nitrógeno adsorbido a la mayor presión relativa de análisis en cada caso ($\geq 0,95$).

El análisis de distribución de tamaño de microporos, se realizó bajo la aplicación del modelo de adsorción y distribución de tamaño de poro de la ecuación de Horvath-Kawazoe (HK) (los parámetros de interacción para los cálculos se describen en el Anexo B), este método supone que los poros de una anchura dada se llenaran a una presión relativa particular ($10^{-4} \sim 10^{-1}$) que se determina cuando ocurre una interacción entre el gas N_2 fisisorbido (adsorbato) y la pared de los poros del material, de esta forma materiales seleccionados se determinaron a partir de la adsorción a una dosificación de gas a fisisorbido de 0,04530 mmol/g desde una presión relativa de 10^{-7} hasta 0,1 mmHg.

3.1.2.5. Análisis de reducción a temperatura programada de hidrógeno (H_2 -TPR)

El análisis de reducción permite conocer los eventos térmicos de reducción del hierro y estimar disposición de este en la estructura del sólido. Los ensayos de TPR se llevaron a cabo en el equipo Chemisorb 2720 de Micromeritics, en el Laboratorio Ciencia de Superficies de la Universidad de Nariño. Se pesaron entre 40 - 50 mg de la muestra los cuales se sometieron a un tratamiento térmico a 200 °C bajo flujo de Nitrógeno (99,999%), luego las muestras fueron llevadas desde temperatura ambiente hasta 1000 °C en una relación de 10 °C/min, bajo un flujo total de 50 mL/min del gas de arrastre (10 % H_2 en Argón). El hidrógeno consumido fue medido por un detector de conductividad térmica (TCD, por sus siglas en inglés) y se usó Ag_2O (99,99 %) como un estándar externo para el área de calibración.

3.1.2.6. Análisis termogravimétrico TGA/DSC simultáneo (STA)

Con el fin de determinar el patrón de pérdida de peso y cambio de propiedades estructurales en función del tratamiento térmico, los Materiales de partida y algunos modificados previo a la calcinación (materiales intercalados,

pero no pilarizados) se les realizó un análisis térmico en un analizador TGA/DSC SDT Q600 TA, en el Laboratorio de Catálisis en la Universidad de Nariño, las mediciones se hicieron bajo un calentamiento desde 30 °C con una rampa de temperatura de 5 °C/min hasta 60 °C luego a 10 °C/min hasta 1000 °C, bajo un flujo de 100 mL/min de aire zero 2.0 (21,9 % O₂ en Nitrógeno), se emplearon entre 20 – 22 mg de muestra.

3.1.2.7. Espectroscopía infrarroja

Los materiales de partida y algunos modificados se analizaron en el Laboratorio Catálisis de la Universidad de Nariño, en un equipo de espectroscopía infrarroja provisto de un accesorio para reflectancia difusa IR-Tracer-100, para determinar el efecto de refinación de material y la intercalación/pilarización con Al/Fe. El análisis se realizó por transmisión, la dilución de las muestras se hizo en KBR (1,5 g de muestra en 100 mg de KBr) en los rangos cercano (NIR) 8000 – 4000 cm⁻¹ y medio (MIR) 4000- 400 cm⁻¹ con 32 escaneos. El software de trabajo fue LabSolution-IR.

3.1.2.8. Microscopía electrónica de barrido/Dispersión de energía de Rayos X (SEM/EDS)

La presencia de aluminio y hierro en la superficie de los materiales de partida y modificados se determinó mediante microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDS) acoplado a un microscopio de barrido electrónico JEOL - JSM-6490LV con el que se determinó la morfología de la superficie. Las muestras fueron recubiertas previamente con una fina capa de oro en polvo, en el equipo DENTON VACUUM Desk IV, con el fin de mejorar la conductividad eléctrica de la superficie, estas determinaciones se llevaron a cabo en el Laboratorio de Microscopia Electrónica de Barrido de la Facultad de Ingeniería en la Universidad del Valle.

3.1.3. Evaluación del comportamiento catalítico de las Al/Fe-PILCs en la eliminación PCFH de fenol (PhO), naranja de metilo (NM) o materia orgánica natural (MON)

La actividad catalítica del catalizador Al/Fe PILC, se evaluó durante 2 horas en un reactor semibatch de vidrio Pyrex® de 1,5 L de capacidad, provisto de agitación mecánica (600 rpm), burbujeo continuo de aire (2 L/h) a temperatura ambiente de 25 °C controlado por un baño termostático y presión atmosférica de la ciudad de Pasto (564 mmHg). Para todas las determinaciones se trabajó con una cantidad de catalizador igual a 0,50 g/L y 0,975 L de agua dopada con los contaminantes modelo (uno a la vez): fenol (PhO), naranja de metilo (NM) y materia orgánica natural (MON, patrón comercial de ácidos húmicos), el pH del sistema se ajustó por adición de gotas de disoluciones de ácido clorhídrico (0,1 M) o hidróxido de sodio (0,1 M) según se requiera.

Inicialmente se preparó 1,0 L de disolución para cada uno de los contaminantes (PhO, NM o MON) y se extrajeron como muestra inicial (-) 25,0 mL, posteriormente se adicionó el catalizador sobre el volumen restante del contaminante (0,975 L). Se establecieron 30 minutos como periodo de acondicionamiento entre catalizador y disolución contaminante finalizado este tiempo se extrajeron otros 25,0 mL de muestra (muestra cero), luego se adicionaron por goteo constante 100 mL de peróxido de hidrógeno H₂O₂ (26,1 mg/L Panreac®) a un flujo de 100 mL/h durante 1 hora, en este periodo se extrajeron cada 15 minutos 25,0 mL de muestra, al finalizar la reacción se dejó el sistema 30 minutos más bajo agitación y se muestrearon 25 mL nuevamente (muestra final).

Los 25,0 mL de muestra tomados en todos los casos se microfiltraron con una membrana millipore (0,45 µm) inmediatamente eran extraídos del reactor, luego se destinaron a la determinación de los parámetros de respuesta fisicoquímicos; Carbono Orgánico Total (COT) y Nitrógeno Total (NT) en el equipo SHIMADZU TOC-L CPH Analyzer, método para la determinación de

peróxido remanente en el equipo SHIMADZU UV-1280, análisis colorimétrico en el equipo SHIMADZU UV-2600, los ensayos fueron realizados bajo los parámetros ya establecidos en el Laboratorio de Catálisis de la Universidad de Nariño; en Anexo G se realiza la comparación en los tiempos de muestreo, condiciones de análisis, seguimiento para cada uno de los contaminantes en la reacción PCFH, y se establecen las curvas de calibración bajo las cuales se determinaron los análisis respuesta.

Por último, se evaluó la estabilidad de los materiales en base a la cuantificación de la concentración del metal activo (Fe) que se lixivia, para ello, al final de cada ensayo catalítico, se filtraron a vacío las disoluciones que contenían el contaminante (PhO, NM, MON) y el filtrado se llevó a análisis de hierro por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA) en un espectrómetro Perkin Elmer 2380, operado bajo condiciones experimentales de longitud de onda 248,3 nm y una llama de ignición de mezcla de gases aire-acetileno, en los Laboratorios Especializados de la Universidad de Nariño.

3.2. Determinación del mejor método de hidrólisis de disoluciones Al/Fe en medio concentrado

Para la modificación de arcillas a escala y la obtención de grandes cantidades de catalizador tipo Al/Fe-PILC en una sola preparación, es esencial lograr la síntesis del precursor metálico mixto en medio concentrado con una fracción importante de los metales representados en policationes tipo $(\text{Al/Fe})_{13}^{7+}$. Para ello, se evaluó a escala de laboratorio (5,0 g) el grado de modificación con el modo de intercalación MI-EtOH (sección 3.3, tabla 4) del mineral C2-EL, evaluando el efecto de método de hidrólisis del precursor metálico, comparando tres alternativas: la primera de ellas en medio diluido, usado como método de referencia la denominada hidrólisis básica por adición de hidróxido de sodio (Al/Fe-OH) sobre una disolución de los cloruros metálicos, y dos restantes en medio concentrado, denominados hidrólisis *in-situ* por disolución de aluminio metálico (Al/Fe-Al⁰) e hidrólisis *in-situ* por descomposición de urea asistida con microondas (Al/Fe-U) respectivamente, el

seguimiento de la modificación se hizo mediante el espaciado basal d_{001} medido por difracción de rayos X (DRX).

Todas las disoluciones intercalantes se codificaron teniendo en cuenta los metales que conforman el polication (Al/Fe), seguido de la abreviación según el método de hidrólisis aplicado, es decir, por adición de hidróxido (OH^-), por adición de aluminio metálico (Al^0) o por descomposición de urea (U). De tal forma, se pudo determinar el mejor método de preparación de la disolución intercalante en medio concentrado involucrando tanto menor volumen de trabajo y gasto de reactivos posibles con características fisicoquímicas de disolución final tales como mayor concentración de metales (CTM), mayor estabilidad del oligómero y actividad catalítica del material final.

Para la preparación de todas las disoluciones intercalantes presentes en este trabajo se utilizaron reactivos grado analítico $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97,0 %, Merck®), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97,0 %, Panreac®), NaOH ($\geq 99,0$ %, granallas, Merck®), aluminio metálico (polvo puro, Panreac®) y Urea ($\geq 99,5$ %, Merck®).

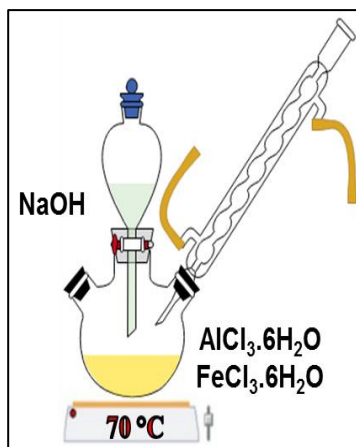
3.2.1. Hidrólisis básica por adición de hidróxido de sodio (Al/Fe-OH) en medio diluido

Se empleó el procedimiento estándar para la preparación de la disolución intercalante Al/Fe en medio diluido ya establecido en el grupo de investigación GIMFC de la Universidad de Nariño y reportado por Galeano L.A. *et al.* (2012)²⁵⁴ (Figura 10), que consiste en mezclar los cloruros de las sales $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,2 mol/L) y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,2 mol/L) en cantidades necesarias para obtener una $\text{RAM}_{\text{Fe}} = 5,0$ % y $\text{CTM}_{\text{final}} = 0,068$ mol/L, sometidos a reflujo bajo agitación constante durante 2 horas a 70 °C. Posteriormente se adicionó lentamente y gota a gota NaOH (0,2 mol/L) hasta obtener una relación de hidrólisis $\text{RH} (\text{OH}^-/[\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+}])$ de 2,0, luego se mantuvo el sistema bajo

²⁵⁴ GALEANO, et al. Op. cit.

agitación constante durante 8 horas a 70 °C (periodo de envejecimiento) y finalmente se dejó enfriar.

Figura 10. Preparación de disolución intercalante en medio diluido. Hidrólisis básica por adición de NaOH (Al/Fe-OH)



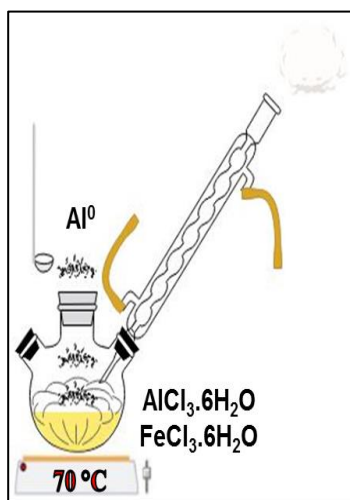
3.2.2. Hidrólisis *in-situ* por disolución de aluminio metálico (Al/Fe-Al⁰) en medio concentrado

Se prepararon dos disoluciones intercalantes con diferentes concentraciones de aluminio metálico Al⁰, trabajando igualmente con dos valores de relación de aluminio de partida (Al³⁺/Al⁰), 50/50 (Al/Fe-Al⁰50) y 14/86 (Al/Fe-Al⁰86); éste fue el rango de valores previamente establecidos por otros investigadores del GIMFC ²⁵⁵ como el más promisorio para la preparación del sistema intercalante mixto Al/Fe, esta relación respecto a la forma química inicial de las fuentes de Al es fundamental para controlar el grado de hidrólisis final de los metales una vez finalizada la preparación. La codificación de estas disoluciones incluye los metales que conforman el policatión (Al/Fe), el método de hidrólisis empleado (ej. Al⁰) seguido de la concentración porcentual del aluminio metálico adicionado con relación a todo el aluminio contenido en la disolución. Para lo anterior se tomó como punto de partida la preparación de la

²⁵⁵ CABRERA. Op. cit.

disolución intercalante Al/Fe hidrolizada con aluminio en medio concentrado basándose en el método reportado por Bravo P. y Luna C. (2013)²⁵⁶. Se usaron cantidades estequiométricas de las sales $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y el metal aluminio puro en polvo Al^0 para preparar 50 mL de disolución según la relación $\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0$, para obtener una RAM_{Fe} nominal del 5,0 % y CTM nominal del 5,0 mol/L. Los cloruros de las sales se disolvieron en la mínima cantidad posible de agua bidestilada y la mezcla se llevó a reflujo a 70 °C hasta disolución completa. Manteniendo la agitación y temperatura constante se adicionó lentamente toda la cantidad de Al^0 en un lapso de 3 horas teniendo cuidado con la liberación de $\text{H}_2(\text{g})$, después, se dejó el sistema bajo las mismas condiciones de agitación y temperatura durante 5 horas (tiempo de envejecimiento). Condiciones previamente establecidas como las mejores en términos de poder intercalante y estabilidad de estas disoluciones por Cabrera *et al.* (2017)²⁵⁷.

Figura 11. Preparación de disolución intercalante en medio concentrado. Hidrólisis *in-situ* por disolución de aluminio metálico ($\text{Al}/\text{Fe}-\text{Al}^0$).



²⁵⁶ BRAVO y LUNA. Op. cit.

²⁵⁷ CABRERA. Op. cit.

En particular la disolución intercalante Al/Fe-Al⁰86, una vez terminado el envejecimiento a 70 °C como se muestra en la tabla 2, se dejó durante 38 horas a temperatura ambiente antes de adicionar a la arcilla, favoreciendo así el proceso de formación del oligómero mixto de interés vía autoensamblaje propuesto por Bi *et al.*²⁵⁸.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de la preparación de disolución intercalantes en medio concentrado mediante Hidrólisis *in-situ* por disolución de aluminio metálico (Al/Fe-Al⁰)

Disolución	Relación (Al ³⁺ /Al ⁰)	CTM _{nominal} (mol/L)	Periodo de envejecimiento	
			Tiempo (horas)	Temperatura (°C)
Al/Fe-Al ⁰ 50	50/50	5,0	5,0	70
Al/Fe-Al ⁰ 86	14/86		38	

3.2.3. Hidrólisis *in-situ* por descomposición de urea en microondas (Al/Fe-U/MW) en medio concentrado

En búsqueda de un método ventajoso para minimizar el tiempo de reacción y el consumo de energía, así como el de realizar la preparación en un solo recipiente (one-pot), se empleó la metodología reportada por Sivaiah M.V *et al.* (2010)²⁵⁹, en la que se forzó la rápida descomposición de urea por calentamiento con radiación microondas con el fin de lograr una hidrólisis más homogénea del aluminio durante la condensación del oligómero mixto.

Para encontrar las mejores condiciones de preparación de la disolución intercalante por hidrólisis con urea (Al/Fe-U/MW), se formuló y ejecutó un diseño experimental de 10 ensayos en el que se estudió simultáneamente el efecto de la concentración total de metales (CTM_{final}) y la relación de hidrólisis (RH) en términos de propiedades fisicoquímicas como espaciado basal, pH,

²⁵⁸ BI, S. Studies on the mechanism of hydrolysis and polymerization of aluminum salts in aqueous solution: correlations between the “Core-links” model and “Cage-like” Keggin-Al13 model. *En: Coordination Chemistry Reviews*. 2004. vol. 248, no. 5-6

²⁵⁹ SIVAIAH, et al. Op. cit.

densidad y conductividad eléctrica. Las muestras se nombraron según su modo de preparación y concentración como se indica a continuación; Al/Fe-U corresponde a método de hidrólisis, seguido de la CTM_{final} (ej. Ud, U1,0, U2,5, U4,17) donde Ud se usa como método de hidrólisis de referencia con $CTM_{final} = 0,2$ mol/L, luego el número que especifica la relación de hidrólisis nominal (RH). La preparación de esta serie de disoluciones mixtas se realizó bajo calentamiento asistido por microondas en un equipo High-Performance Microwave Lab Station, Ethos Plus de Milestone en el Grupo de Investigación GIR-QUESCAT de la Universidad de Salamanca, aplicando un programa de 25 minutos totales fraccionados en tres etapas manteniendo una potencia constante de alimentación de 600 W para todas las disoluciones:

- Aumento de temperatura desde T_{amb} hasta 70 °C (10 minutos de reacción).
- Tratamiento isotérmico en 70 °C (5 minutos).
- Ventilación para eliminación de gases remanentes y enfriamiento (10 minutos).

El procedimiento empleado en la preparación de las disoluciones intercalantes por este método, se esquematiza en la figura 12, en el cual se mezclaron los cloruros de las sales $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ y Urea en cantidades necesarias para obtener una RAM_{Fe} nominal del 5,0 % y $[urea]/CTM_{final} = 1,0$; posteriormente se realizó la hidrólisis en microondas.

Figura 12. Preparación de disolución intercalante en medio concentrado mediante Hidrólisis *in-situ* vía descomposición de urea asistida por microondas (Al/Fe-U/MW)



El diseño experimental empleado comprendió el estudio de dos factores (a) Concentración total de metales (CTM_{final}) y (b) Relación de hidrólisis (RH), con dos niveles para cada factor alto (+1) y bajo (-1), con las siguientes variables respuesta: anchura a altura media de pico (aamp) y conductividad (meta de ambas: minimizar) y pH, densidad, d_{001} (meta en los tres casos: maximizar) como se resume la matriz de experimentos en la tabla 3. Se mantuvieron constantes RAM_{Fe} en 5,0 % y una relación de [urea]/CTM en 1,0, el pH, la densidad y la conductividad se midieron a las disoluciones finales, el d_{001} y aamp se determinaron por DRX-polvo sobre materiales únicamente intercalados a partir de 5,0 g de la arcilla Bentonita del Valle del Cauca con dos procesos de refinación BV-E (caracterización fisicoquímica completa previamente reportada por GIMFC de la Universidad de Nariño)²⁶⁰, se aplicó el modo de intercalación MI-EtOH con las condiciones de modificación descritas en la sección 3.3 (tabla 4, figura 14) salvo las etapas de sequedad a 60 °C y calcinación después de los lavados por membrana de diálisis.

Tabla 3. Matriz de experimentos de disoluciones intercalantes concentradas por descomposición de urea asistida con microondas (Al/Fe-U/MW)

Muestra sólida	Solución Intercalante	CTM ^a (mol/L)	RH	AlCl ₃ ·6H ₂ O (g)	FeCl ₃ ·6H ₂ O (g)	Urea (g)	V _{final} (mL)
Al/Fe-Ud	Al/Fe-Ud-2,0	0,2	2,0	2,32	0,14	0,60	50
Al/Fe-U1	Al/Fe-U1,0-0,5	1,0	0,5	11,58	0,69	0,75	50
Al/Fe-U2	Al/Fe-U1,0-1,0	1,0	1,0	11,58	0,69	1,50	50
Al/Fe-U3	Al/Fe-U1,0-1,5	1,0	1,5	11,58	0,69	2,25	50
Al/Fe-U4	Al/Fe-U2,5-0,5	2,5	0,5	34,75	2,07	2,25	60
Al/Fe-U5	Al/Fe-U2,5-1,0	2,5	1,0	34,75	2,07	4,51	60
Al/Fe-U6	Al/Fe-U2,5-1,5	2,5	1,5	34,75	2,07	6,76	60
Al/Fe-U7	Al/Fe-U4,2-0,5	4,17	0,5	57,92	3,45	3,75	60
Al/Fe-U8	Al/Fe-U4,2-1,0	4,17	1,0	57,92	3,45	7,51	60
Al/Fe-U9	Al/Fe-U4,2-1,5	4,17	1,5	57,92	3,45	11,26	60

a = Concentración final esperada de metales [Al+Fe] (mol/L)

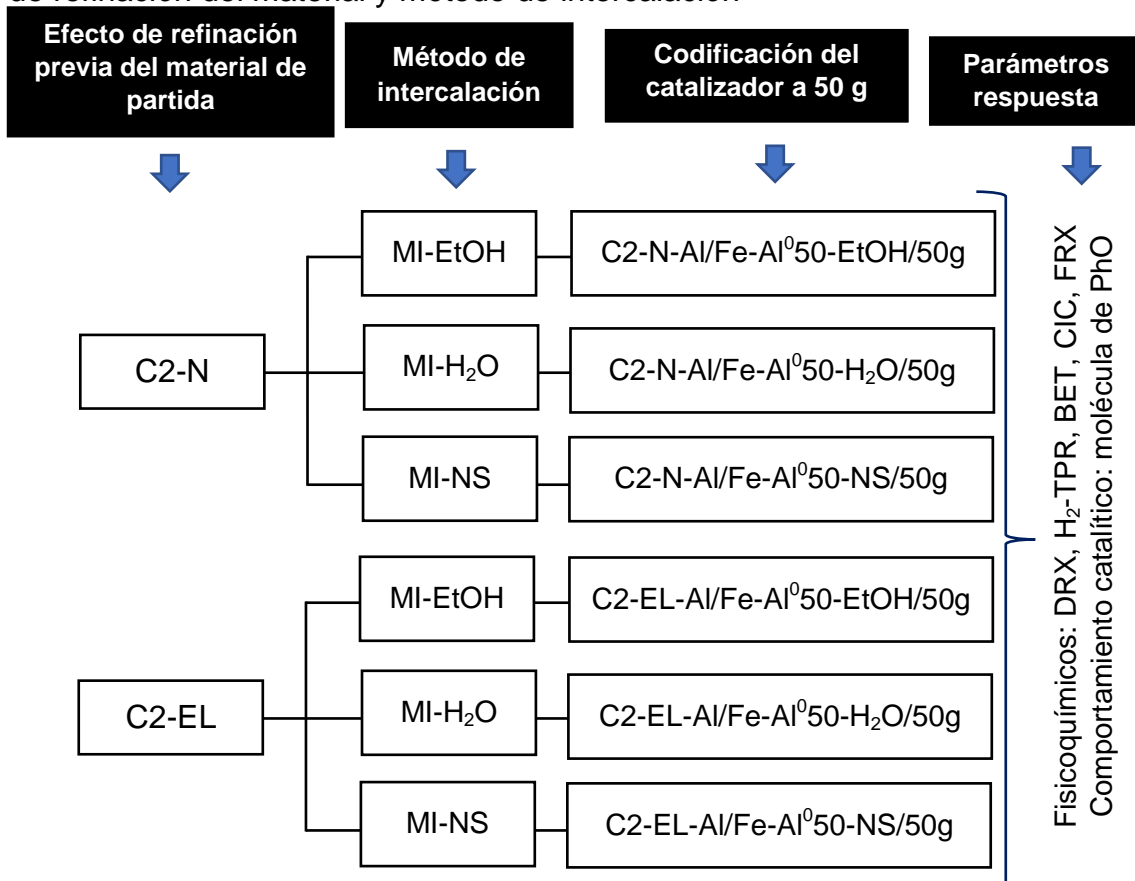
²⁶⁰ GALEANO, et al. Op. cit.

Las disoluciones Al/Fe-U(1~9) fueron también post-tratadas térmicamente a 70 °C durante 2 horas, para mejorar condiciones de envejecimiento, y se denominaron como Al/Fe-U(1~9)P. Posterior a ello se intercalaron a escala de laboratorio 5,0 g del material de partida C2-EL aplicando el modo de intercalación MI-EtOH con las condiciones establecidas en la sección 3.3 (tabla 4, figura 14).

3.3. Estudio simultaneo de los efectos de refinación previa de la arcilla y del modo de intercalación

Con el fin de determinar el mejor material de partida y el mejor modo de intercalación en medio concentrado que permita la modificación del material escalando el proceso a 10 kg buscando minimizar el volumen y tiempo de trabajo, lo que se traduce en menor consumo de insumos, reactivos y energía, se evaluó el efecto de la modificación del aluminosilicato en su estado natural (C2-N) y refinado (C2-EL) a escala de laboratorio (50 g) con tres métodos de intercalación (MI) diferentes, dos de ellos con medios de dispersión de la arcilla en etanol (EtOH) y agua (H₂O), y un tercero en ausencia de medio de dispersión (NS) como lo detalla la figura 13. Se siguieron como variables respuesta algunas características fisicoquímicas importantes como: el espaciado basal (d_{001}) y anchura a altura media de pico (aamp) por difracción de rayos X (DRX), el seguimiento de hierro estructural por reducción a temperatura programada (H₂-TPR), las propiedades texturales por fisisorción de nitrógeno (BET), el seguimiento de contenido de Al y Fe por fluorescencia de rayos X (FRX), la capacidad de intercambio catiónico (CIC), y el comportamiento catalítico frente a la degradación de fenol para todos los catalizadores preparados.

Figura 13. Estudio del proceso de modificación de arcilla según el efecto de refinación del material y método de intercalación



Los métodos de intercalación se codificaron según los medios de dispersión estableciendo las siglas MI-EtOH o MI-H₂O y MI-NS para la intercalación directa sobre la disolución intercalante (ausencia de medio de dispersión) como se detalla en la tabla 4.

Tabla 4. Métodos de intercalación para la modificación de la arcilla con disolución intercalante concentrada mixta de Al/Fe

Codificación	Método de intercalación	Tiempo de hinchamiento previo
MI-EtOH	Se adicionó la disolución intercalante sobre una dispersión de arcilla al 25 %p/v en etanol.	16 horas bajo agitación constante
MI-H ₂ O	Se adicionó la disolución intercalante sobre una dispersión de arcilla al 25 %p/v en agua.	
MI-NS	Se adicionó la arcilla directamente sobre la disolución intercalante.	--

Con el fin de disminuir el número de variables a evaluar y comparar los resultados fisicoquímicos y catalíticos de los materiales modificados con los métodos de intercalación de la tabla 4, haciendo uso de las diferentes disoluciones intercalantes, para todas las preparaciones de Al/Fe-PILCs se mantuvo constante la cantidad neta de metal adicionado a la arcilla en 20 meq[Al³⁺ + Fe³⁺]/g de arcilla.

Para estudiar el efecto del modo de intercalación, se usaron las metodologías esquematizadas en las figuras 14 y 15 para MI-EtOH y MI-H₂O, respectivamente; donde el proceso de intercalación comenzó suspendiendo la arcilla al 25 %p/v, y se dejó durante 16 horas bajo agitación magnética a 300 rpm a 25 °C. Luego, durante 2 horas se adicionó lentamente por goteo a disolución intercalante (figuras 14a y 15a); posteriormente se dejó el sistema en envejecimiento bajo agitación a 460 rpm a 25 °C durante 2 horas. La dispersión intercalada se lavó en membrana de diálisis hasta conductividad de aguas de lavado ≤ 20 μS/cm (figuras 14b y 15b). Por último, el material lavado se secó a

60 °C, se maceró y tamizó a malla #60 y se calcino a 500 °C por 2 horas para formar los pilares de los óxidos metálicos (figuras 14c y 15c).

Figura 14. Procedimiento de intercalación/pilarización en dispersión de EtOH a escala 50 g: (a) modo de intercalación, (b) lavado del sólido intercalado, (c) secado, tamizado y calcinado del material

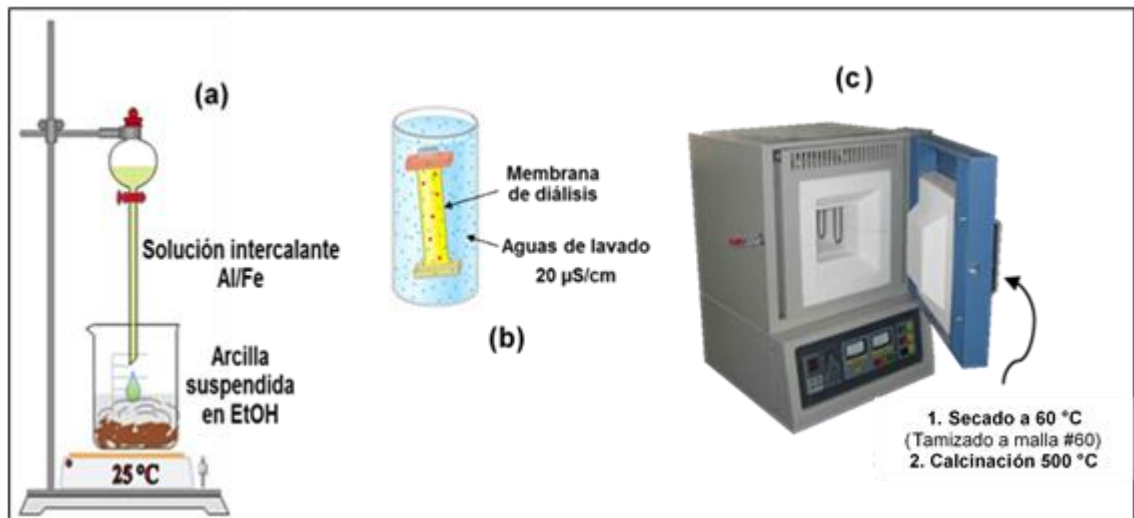
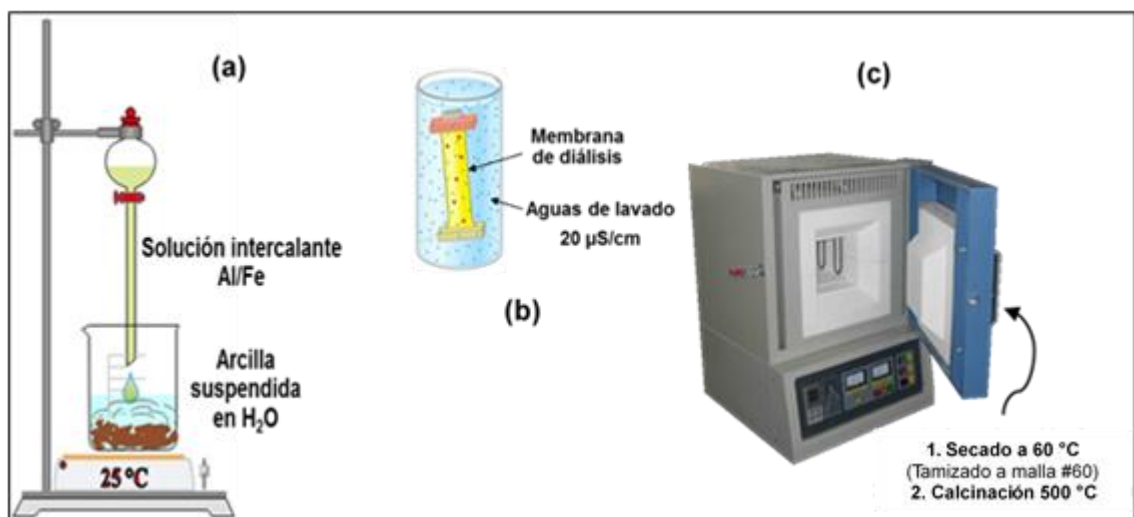


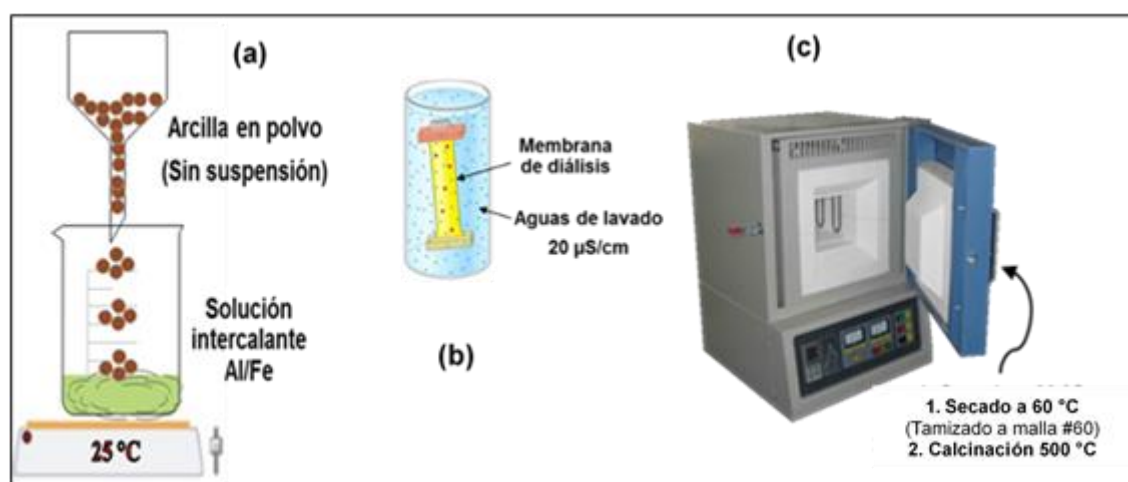
Figura 15. Procedimiento de intercalación/pilarización en dispersión de H₂O a escala 50 g: (a) modo de intercalación, (b) lavado del sólido intercalado, (c) secado, tamizado y calcinado del material



Y para MI-NS (figura 16) la intercalación se llevó a cabo sin empleo de un medio de dispersión previo, donde se adicionó en un solo paso toda la cantidad de arcilla sobre la disolución intercalante en agitación (figura 16a),

posteriormente se dejó por 2 horas bajo agitación constante a 420 rpm y 25 °C (envejecimiento), luego se realizaron los lavados del material intercalado (figura 16b) y por último se secó se tamizó y se calcinó (figura 16c) bajo las mismas condiciones de las preparaciones anteriores.

Figura 16. Procedimiento de intercalación/pilarización sin medio de dispersión a escala 50 g: (a) Modo de intercalación, (b) Lavado del sólido intercalado, (c) Secado, Tamizado y Calcinación.



3.4. Efecto de la relación Al^{3+}/Al^0 en el método de hidrólisis *in-situ* por disolución de aluminio metálico ($Al/Fe-Al^0$)

Teniendo en cuenta que se ha reportado que el grado de hidrólisis de disoluciones de aluminio altamente concentrado depende de la relación inicial (Al^{3+}/Al^0) para el método $Al/Fe-Al^0$, se prepararon arcillas pilarizadas cambiando esta relación entre el 50 % ($Al/Fe-Al^0_{50}$) y el 86 % ($Al/Fe-Al^0_{86}$) de aluminio metálico (Al^0) en las disoluciones mixtas Al/Fe a escala 5,0 g; para estos dos experimentos se partió de la mejor arcilla y el mejor modo de intercalación previamente determinados. Se realizó el seguimiento de este comportamiento mediante la determinación de área superficial BET por la técnica de fisorción de N_2 y el comportamiento catalítico en la eliminación de fenol (PhO) de los materiales preparados.

3.5. Efecto de la temperatura de calcinación en la preparación de las Al/Fe-PILCs bajo condiciones de escala banco

Para establecer el efecto de la temperatura de calcinación final del aluminosilicato intercalado y al mismo reproducir las mejores condiciones de preparación del catalizador Al/Fe-PILC a escala 50 g encontradas anteriormente, se sintetizaron dos materiales (temperatura calcinación = 400 °C o 500 °C) bajo las etapas de preparación características de la escala banco (ver tabla 5). Adicionalmente se propusieron otros dos materiales bajo idénticas condiciones, pero empleando la disolución preparada en medio diluido (Al/Fe-OH), con propósitos comparativos, el seguimiento del comportamiento para todos los materiales se determinó mediante el análisis de: el espaciado basal d_{001} , la anchura a altura media de pico (aamp) por difracción de rayos X (DRX), el seguimiento de hierro estructural por reducción a temperatura programada (H₂-TPR), el área superficial BET por fisisorción de nitrógeno (BET), el seguimiento de contenido de Al y Fe por fluorescencia de rayos X (FRX), la capacidad de intercambio catiónico (CIC), las propiedades termogravimétricas y estructurales por análisis termogravimétrico (TGA/DSC) y el comportamiento catalítico frente a la degradación de Fenol (PhO), Naranja de Metilo (NM) y patrón sintético de materia orgánica natural (MON).

Para que la modificación de los materiales a diferentes escalas de preparación de disolución intercalante y catalizador fuera efectiva, era necesario variar: tiempo, velocidad y modo de agitación, tiempo de adición de disolución intercalante, tiempo de envejecimiento del material y la temperatura de calcinación. La tabla 5 detalla los parámetros relevantes en cada una de las etapas que involucran la síntesis del catalizador Al/Fe-PILC.

Tabla 5. Condiciones de preparación de disolución intercalante y Al/Fe-PILC a diferentes escalas (laboratorio, banco y 10 kg)

Etapas	Escala laboratorio (5,0 o 50 g)	Escala banco (1,4 kg)	Escala 10 kg (10 kg)
Volumen final disolución intercalante	100 mL	2,0 L	18,0 Litros
Tipo y velocidad de agitación	Magnética hasta 450 rpm	Mecánica hasta 1200 rpm	Mecánica hasta 320 rpm
Control de temperatura	Termocupla plancha de agitación	Baño termostático	Baño termostático acoplado a serpentín
Tiempo de estabilización de los cloruros metálicos Al/Fe	1 hora	1 hora	2 horas
Tiempo de adición de aluminio metálico	3 horas	3 horas	4 horas
Tiempo de envejecimiento y reposo de la disolución intercalante	5 h a 70 °C + 38 h a 25 °C	5 h a 70 °C + 38 h a 25 °C	7 h a 70 °C + 66 h a 25 °C
Cantidad de arcilla inicial	5,0 g	1,4 kg	10 kg
Modo de preparación	Completa	Fraccionada	Completa
Tiempo de adición de arcilla a modificar	En un solo paso	4 horas	4 horas
Tiempo y temperatura de modificación de arcilla	2 horas a 25 °C	8 horas a 70 °C	8 horas a 70 °C
Tiempo de envejecimiento de la arcilla modificada		12 horas a 25 °C	12 horas a 25 °C
Método de lavado de la arcilla intercalada	Membrana de diálisis (≤ 20 μS/cm)	Sedimentación (≤ 60 μS/cm)	Recirculación (≤ 100 μS/cm)

3.6. Preparación del catalizador Al/Fe-PILC a escala banco (1,4 kg) a partir de precursores concentrados

En busca de una mejor eficiencia en la preparación del mejor agente intercalante y del mejor sistema de intercalación de arcilla a medida que la escala aumenta y con el fin de preservar las mejores características fisicoquímicas de ambos para la preparación de catalizador (Al/Fe-PILC) bajo las mejores condiciones previamente encontradas de ambos efectos, se modificaron las metodologías descritas anteriormente y a escala banco (1,4 kg) se variaron los parámetros: tiempo de reacción de hidrólisis, velocidad de agitación, modo de calentamiento en la preparación de la disolución intercalante (ver figura 17) y tiempo, velocidad, temperatura de reacción, método de lavado y temperatura de calcinación en la modificación vía intercalación de arcilla (ver figura 18).

Figura 17. Preparación de 2,0 L de disolución intercalante mixta (Al/Fe) en medio concentrado: (a) Control de temperatura, (b) mezcla de cloruros de las sales metálicas, (c) adición de Al^0 etapa de hidrólisis, (d) envejecimiento y reposo

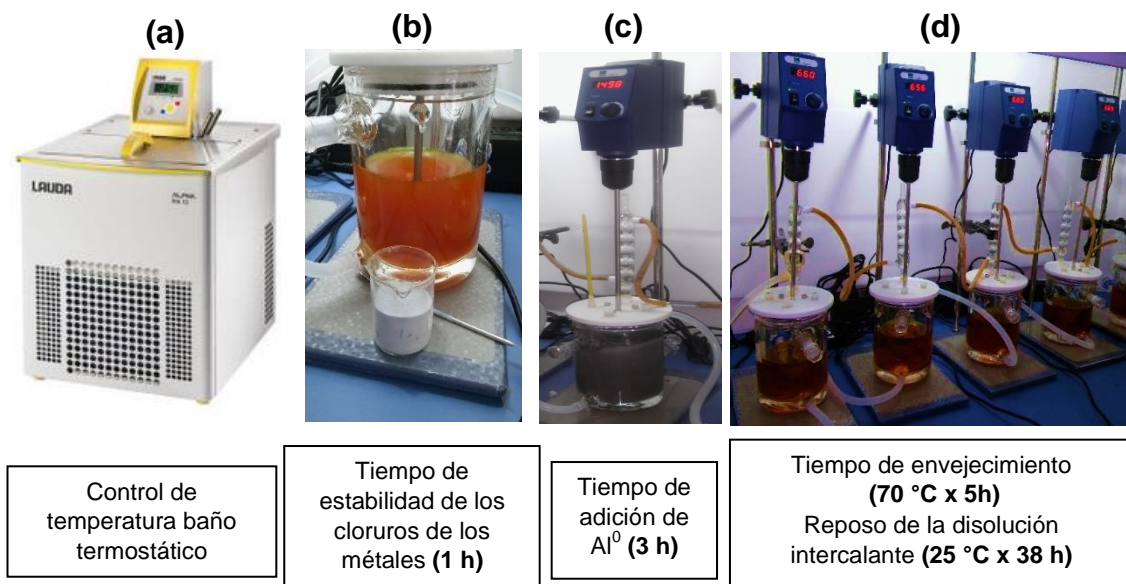


Figura 18. Procedimiento de intercalación/pilarización a escala banco (1,4 kg): (a) adición de arcilla, (b) periodo de modificación de arcilla, (c) lavado del material intercalado, (d) secado, tamizado y calcinado del material



(a)

Se realizó la adición fraccionada de la arcilla dividiendo proporcionalmente los volúmenes de disolución y cantidad de arcilla a **70 °C x 4 h**.



(b)

La temperatura y tiempo de modificación **(70 °C x 8 h)**
Tiempo de envejecimiento **(25 °C x 12 h)**



(c)

Lavado del sólido por **sedimentación** hasta **60 μS/cm** de aguas de lavado



(d)

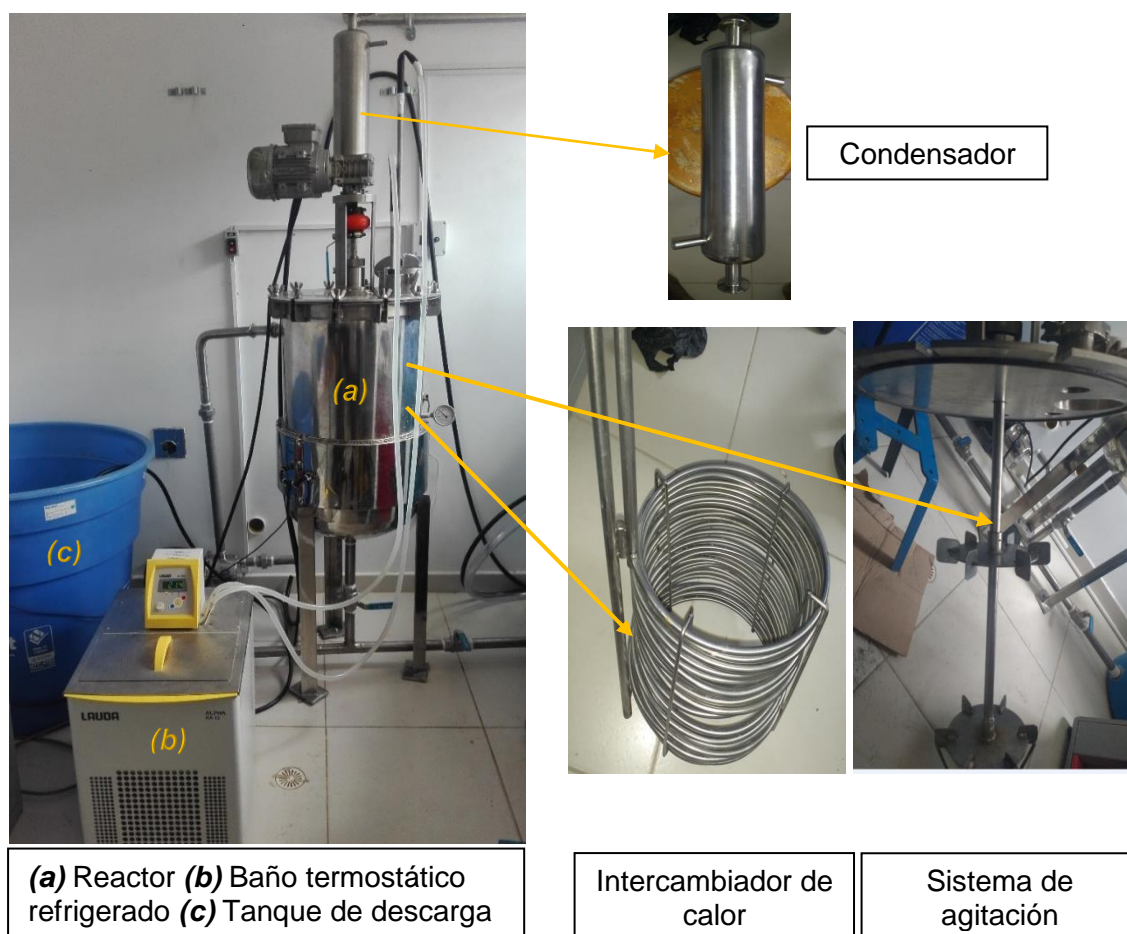
1. Secado a **60 °C**
(Tamizado a malla #60)
2. Calcinación **400 °C x 2 h**.

3.7. Preparación del catalizador Al/Fe-PILC a escala 10 kg

Se llevó a cabo la preparación final a escala 10 kg de la disolución intercalante y del catalizador Al/Fe-PILC a partir de la arcilla C2-EP, para ello, se trabajó en base a las mejores condiciones previamente determinadas a escalas laboratorio y banco: estabilidad y concentración de la disolución intercalante, mejor modo de intercalación en medio concentrado y mejor temperatura de calcinación. Se utilizó el modelo del reactor esquematizado en la figura 19 este montaje consta de **(a)** un reactor diseñado en acero inoxidable 304 con calibre de 1,9 mm con una capacidad máxima de 80 L, agitación mecánica controlada eléctricamente por un agitador marca SIEMENS modelo

SINAMICS V20 con giro a favor de las manecillas del reloj, el reactor esta acoplado a un sistema de extracción de vapor conformado por un condensador en forma de serpentín de ¼" calibre 18, un extractor de vapor de 1" de diámetro de succión y un quemador de hidrógeno de acero inoxidable 304 que opera bajo chispa eléctrica, **(b)** un baño termostático acoplado a un intercambiador de calor (encargado de controlar la temperatura dentro del reactor a 70 °C) tipo hélice de 22 giros con una altura de 20 cm, diámetro de 28 cm, longitud de 10 m, y **(c)** un tanque de descarga de 250 L.

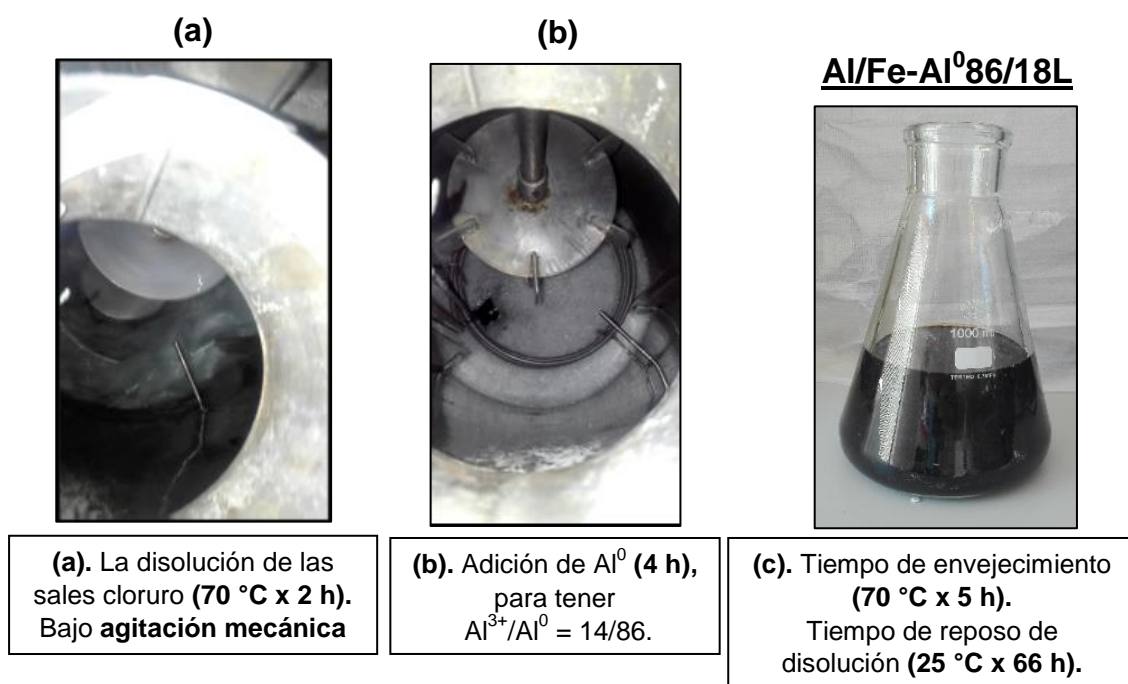
Figura 19. Montaje de reactor usado para la preparación de disolución intercalante y modificación vía intercalación de arcilla a escala 10 kg



Se prepararon 18,0 L de la disolución hidrolizada mixta de Al/Fe (ver figura 20) bajo las condiciones de la tabla 5 (escala 10 kg), en primera instancia

se disolvieron los cloruros de las sales de Al y Fe en 15,0 L de agua y luego se añadieron al reactor junto con 3,0 L de agua adicionales, bajo agitación mecánica a 320 rpm a 70 °C durante 2 horas (figura 20a). Manteniendo la agitación y temperatura constante se adicionó la cantidad de Al⁰ en un lapso de 4 horas, se adicionaron 500 mL de HCl (37 %) para interrumpir la gelificación de la disolución que se evidenció 1 hora después de la adición completa de Al⁰ (figura 20b). El sistema se mantuvo constante durante 5 horas a 70 °C (tiempo de envejecimiento) y posteriormente se dejó en reposo durante un periodo de 66 horas a 25 °C (figura 20c).

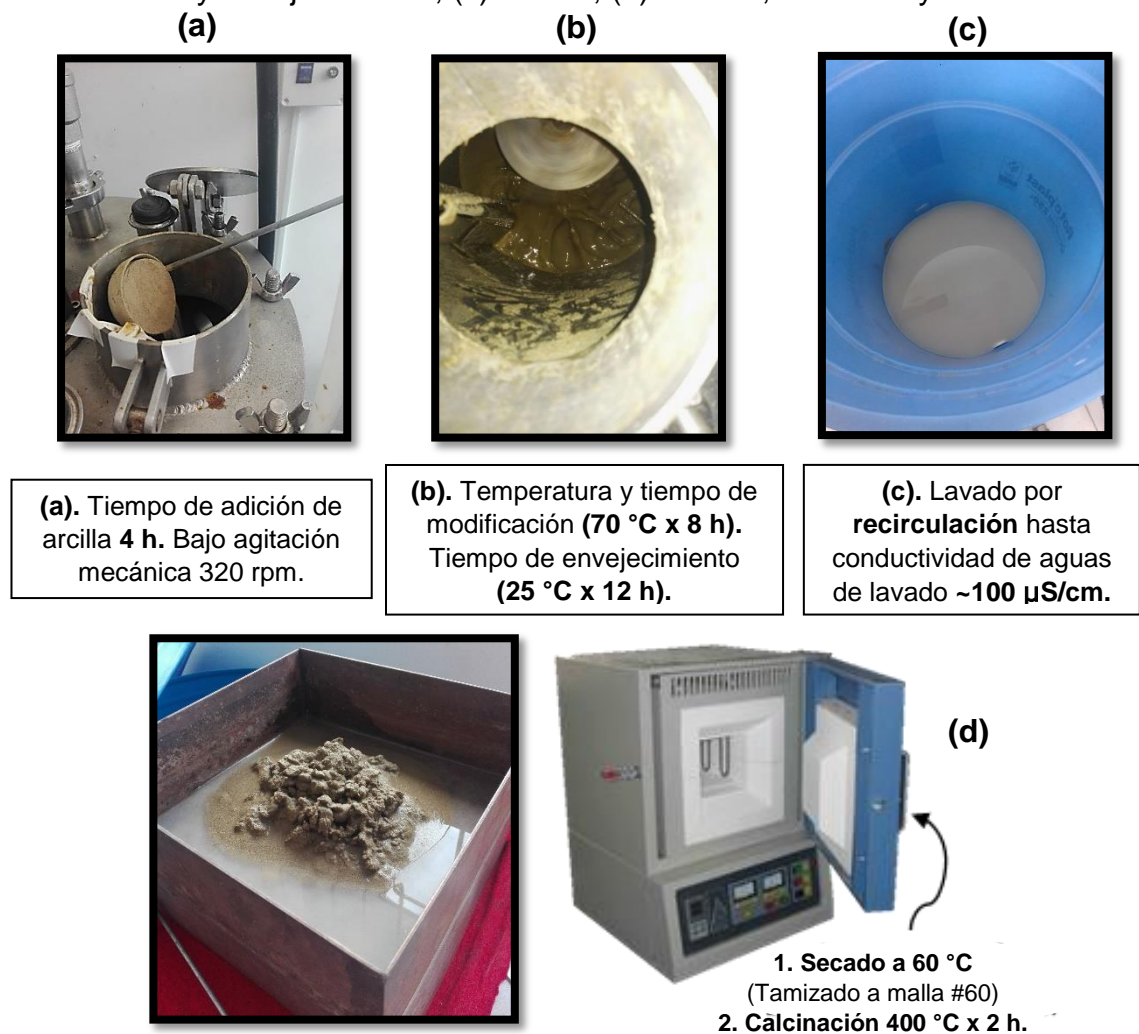
Figura 20. Preparación de 18 L de disolución intercalante (Al/Fe) en medio concentrado: (a) mezcla de cloruros de las sales metálicas, (b) adición de Al⁰ etapa de hidrólisis, (c) reposo de disolución (después de envejecimiento)



La preparación de 10 kg de catalizador tipo Al/Fe-PILC se realizó mediante la metodología descrita en la figura 21 a partir del material en polvo refinado por la empresa PAC-Minerales (C2-EP), bajo agitación mecánica a 320 rpm y temperatura controlada por baño termostático a 70 °C sobre 17,2 L de disolución intercalante se adicionaron 10 kg de arcilla C2-EP en un tiempo de 4 horas (figura 21a), se mantuvo constante el sistema durante 8 horas bajo

agitación a 70 °C (periodo de modificación), se suspendió el calentamiento y se dejó en reposo a 25 °C durante 12 horas (tiempo de envejecimiento) (figura 21b). Se realizó lavados del material intercalado con agua cruda, a partir de una recirculación continua entre el reactor y el tanque de almacenamiento, luego se dejó la dispersión en reposo y se retiró el sobrenadante, se repitió este proceso hasta obtener una conductividad de aguas de lavado $\leq 100 \mu\text{S}/\text{cm}$ (figura 21c). Por último, se secó el material a 60 °C, se maceró y tamizó hasta un tamaño de partícula de 250 μm (tamiz malla #60), y se calcino a 400 °C durante 2 h para formar los pilares de los óxidos mixtos (figura 21d)

Figura 21. Metodología de preparación vía intercalación/pilarización sin medio de dispersión de 10 kg de arcilla C2-EP. (a) adición de arcilla, (b) modificación y envejecimiento, (c) lavado, (d) secado, tamizado y calcinación.

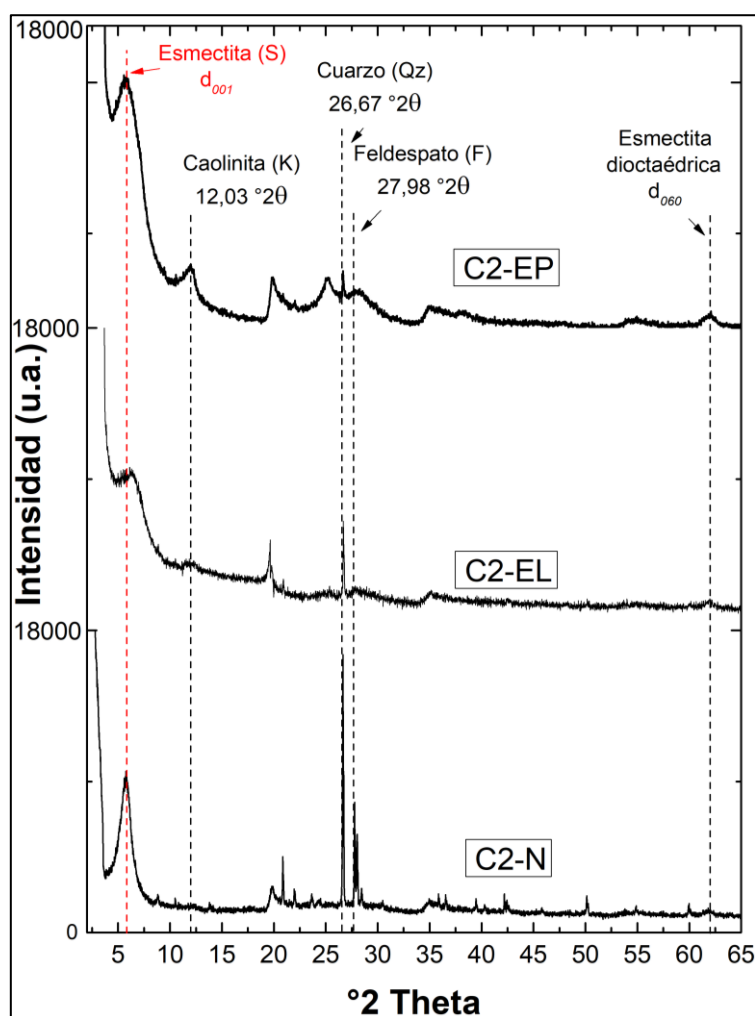


4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Refinación de la arcilla C2-N para obtener los materiales de partida C2-EL y C2-EP.

En los difractogramas de la figura 22 se comparan los análisis DRX-P de los materiales de partida (C2-N) y los dos modos de refinación del material uno a escala de laboratorio (C2-EL) y otro a escala industrial (C2-EP). Las señales correspondientes al d_{001} son características de una fase esmectita con cationes de compensación en estado hidratado; para C2-N se observa una reflexión a $5,76^\circ 2\theta$ equivalente a un espaciado basal de 1,53 nm, para C2-EL $6,14^\circ 2\theta$ y 1,44 nm y para C2-EP $5,56^\circ 2\theta$ y 1,59 nm, respectivamente.

Figura 22. Difracción de Rayos X en polvo (DRX-P), del material de partida C2-N en base a su refinación



En los materiales refinados se observa una disminución significativa en la intensidad de la reflexión a $26,67^\circ 2\theta$, señal típica de SiO_2 en su fase cuarzo (Qz), y de la señal a $27,98^\circ 2\theta$ del grupo cristalino M- AlSi_3O_8 (M = Na, K, Ca) en su fase feldespato (F), ambos como fases contaminantes comúnmente acompañando aluminosilicatos naturales. La disminución de estas fases no expandibles fue más exitosa en la refinación realizada a escala industrial, junto con un incremento en el espaciado basal d_{001} y la intensidad de tal señal; sin embargo, a escala de laboratorio la purificación logró disminuir casi por completo señales de otras fases indeseables como caolinita (K) y feldespato (F). En síntesis, los materiales refinados C2-EL y C2-EP presentaron mayor pureza de fase y en principio mejores condiciones para su modificación por intercalación-pilarización. En todos los materiales se observa una reflexión a $12,03^\circ 2\theta$ que corresponde a una fase caolinita (K) y otra reflexión a $61,90^\circ 2\theta$ (0,150 nm), que demuestra que la esmectita contenida en C2 es un filosilicato dioctaédrico (señal d_{060}), ya que 2 de cada 3 sitios octaédricos se encuentran vacíos contrayendo el parámetro cristalográfico b ²⁶¹.

4.2. Comparación de propiedades fisicoquímicas de disoluciones intercalantes y arcillas pilarizadas en función del método de hidrólisis

Las características fisicoquímicas de las disoluciones intercalantes Al/Fe-OH, Al/Fe-Al⁰ y Al/Fe-U/MW se detallan en la tabla 6, en donde se incluyen todas las disoluciones preparadas para el diseño experimental de las preparadas por este último método de hidrólisis. Los aniones hidróxido adicionados o generados *in-situ* en cada caso lograron hidrolizar los cloruros metálicos de manera favorable, llevando a la formación de precursores de intercalación con diferente distribución de oligocaciones intercalantes altamente condensados. Al/Fe-OH (medio diluido) y las preparadas en medio concentrado

²⁶¹ GALEANO, Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn. Op. cit.

Al/Fe-U4, Al/Fe-U5, Al/Fe-U6 (CTM_{final} = 2,33 mol/L) y Al/Fe-Al⁰ (CTM_{final} = 4,62 mol/L) no evidenciaron formación de sólidos precipitados a pesar de las altas concentraciones de sales metálicas empleadas; esto se atribuye a que la hidrólisis bajo condiciones de calentamiento rápido y uniforme en microondas (MW) y controlado bajo agitación, según sea el método de hidrólisis, lograron llegar a un equilibrio químico dado por el principio de Le Chatelier, generando disoluciones homogéneas después de la formación *in-situ* de los hidróxidos. Este comportamiento se observa más claramente en las muestras Al/Fe-U/MW donde aumentó el pH_{inicial} desde valores negativos debido al medio muy ácido por la alta concentración de las sales metálicas.

Tabla 6. Propiedades fisicoquímicas de disoluciones intercalantes preparadas mediante tres métodos de hidrólisis

Codificación	RH	CTM _i ^a	CTM _f ^b	pH _i	pH _f	ρ (g/cm ³)	CE (mS/cm)	SP (%p/p)
Al/Fe-OH	2,0	0,068	0,06	--	3,86	0,99	22,4	--
Al/Fe-Ud	2,0	0,20	0,18	1,38	1,57	1,02	41,5	1,24
Al/Fe-U1	0,5	1,00	0,98	0,55	0,90	1,11	116,4	1,52
Al/Fe-U2	1,0	1,00	0,96	0,70	0,93	1,12	111,2	1,74
Al/Fe-U3	1,5	1,00	0,98	0,89	1,03	1,13	108,3	1,80
Al/Fe-U4	0,5	2,50	2,33	-0,70	-0,57	1,26	59,8	--
Al/Fe-U5	1,0	2,50	2,33	-0,55	-0,40	1,27	56,5	--
Al/Fe-U6	1,5	2,50	2,32	-0,52	-0,33	1,29	47,8	--
Al/Fe-U7	0,5	4,17	3,26	-1,27	-1,07	1,34	25,3	25,12
Al/Fe-U8	1,0	4,17	3,12	-1,31	-1,00	1,35	18,56	28,95
Al/Fe-U9	1,5	4,17	3,19	-1,58	-0,97	1,37	14,80	29,05
Al/Fe-Al ⁰ 50	1,5	5,00	4,62	--	0,43	1,28	85,6	--

a: Concentración nominal esperada de metales [Al+Fe] (mol/L), b: Concentración experimental final de metales [Al+Fe] en disolución intercalante (mol/L), RH: Relación de hidrólisis [Al+Fe]/[OH⁻] (mol/L), ρ: Densidad, CE: Conductividad eléctrica, SP: Sólidos precipitados

Sin embargo, para las disoluciones Al/Fe-U/MW con CTM nominal de 0,2 y 1,00 mol/L, los iones hidróxido (OH⁻_{urea}) son responsables de la precipitación de los metales como hidróxidos u oxihidróxidos de Al y Fe^{262,263}, esto se puede

²⁶² NAGHASH, Alireza, et al. Mechanisms involved in the formation and growth of Al–Cu–Ni hydroxalcite-like precipitates using the urea hydrolysis scheme. *En: Journal of Materials Chemistry*. 2008. vol. 18, no. 22

deber a que el calentamiento por microondas provoca una descomposición muy rápida de la urea en las disoluciones, incrementando también muy rápido la concentración de hidróxido en las disoluciones intercalantes mixtas Al/Fe; por lo tanto, a mayor concentración de urea mayor será la fracción de metales que precipita.

En la preparación de oligómeros mixtos (Al/Fe), se sabe que el incremento de la concentración de los metales Al y Fe en disolución (CTM), trae consigo el aumento en los valores de conductividad eléctrica (CE) siempre y cuando se tenga disuelta la totalidad de sales metálicas de manera homogénea. La disminución en CE en las disoluciones es indicativo indirecto de un mayor grado de oligomerización de los metales hacia policationes tipo Al_{13} y $Al_{(13-x)}Fe_x$, pues mientras la carga por cada átomo de aluminio en el polication corresponde a 7 cargas positivas/13 átomos (0,54 cargas positivas/átomo), en forma libre como metal esta relación es de 3 cargas positivas/átomo; a esto se suma que la movilidad de tales cationes polinucleares es mucho menor que la de los iones libres en estado de oxidación (3+)²⁶⁴. De esta forma, la conductividad eléctrica de las disoluciones en ausencia de sólidos precipitados es mayor en las disoluciones obtenidas por los métodos de hidrólisis en medio concentrado que en orden descendente se tienen: la obtenida por Al/Fe-Al⁰50 con 85,6 mS/cm, seguida de las preparadas por Al/Fe-U/MW cuya conductividad oscila entre 47,8 – 59,8 mS/cm donde a mayor relación de hidrólisis (RH) menor conductividad eléctrica (CE) y, por último, la disolución preparada en medio diluido Al/Fe-OH con conductividad de 22,4 mS/cm, donde se tiene un número menor de iones debido a las interacciones asociativas de los iones que forman el polihidroxication mixto (Al/Fe) tipo Keggin. Se puede inferir entonces que estas disoluciones preparadas en medio concentrado fueron lo suficientemente ventajosas, para

²⁶³ FERNÁNDEZ, Y., et al. Microwave-assisted synthesis of CuO/ZnO and CuO/ZnO/Al₂O₃ precursors using urea hydrolysis. *En: Solid State Ionics*. 2009. vol. 180, no. 26-27

²⁶⁴ BRAVO y LUNA. Op. cit.

que bajo estas condiciones se condensan la mayor parte de los iones metálicos en especies oligoméricas.

De manera particular para las disoluciones intercalantes preparadas por MW (serie Al/Fe-U), se observa que a medida que aumenta la relación de hidrólisis (RH) a una concentración final de metales dada (CTM_f), se obtiene una mayor incidencia de formación de precipitados, ya que a mayor RH se forma mayor cantidad de OH^-_{urea} , con el subsecuente mayor incremento del pH. Esto se evidencia en las disoluciones con CTM_f de 0,98 mol/L donde la conductividad fue comparativamente elevada (> 100 mS/cm), lo que se puede atribuir a la formación de los hidróxidos metálicos precipitados, desfavoreciendo la formación de los policationes de interés; esto se corrobora con la elevación en la conductividad eléctrica de estas disoluciones. Entretanto, las disoluciones preparadas con mayores concentraciones de metales en disolución (CTM nominal de 4,17 mol/L), aunque se obtuvo un mayor porcentaje de sólidos precipitados, la baja conductividad eléctrica ($< 25,3$ mS/cm) sugiere un mayor nivel de oligomerización de los metales con el valor disminuyendo igualmente conforme aumentó la relación de hidrólisis (RH).

Se observa que comparativamente, el método de hidrólisis Al/Fe-Al⁰ en términos generales llevó a un mayor incremento en el pH final de la disolución que el método Al/Fe-U/MW, sin la generación de sólidos precipitados. Por otro lado, la densidad de las disoluciones presentó un comportamiento contrario al pH ya que el aumento de CTM aumentó significativamente la densidad de la disolución final, en el siguiente orden según el método de hidrólisis (Al/Fe-OH $<$ Al/Fe-Al⁰50 $<$ Al/Fe-U/MW). Vale la pena notar, que la densidad de Al/Fe-Al⁰50 y de las 3 disoluciones de Al/Fe-U/MW estables (sin presencia de sólidos precipitados) fue muy similar. Lo cual se correlaciona directamente con la ausencia de sólidos precipitados en forma de oxihidróxidos de los metales y posiblemente la formación del oligómero estable en forma de Keggin.

El análisis estadístico vía optimización de múltiples respuestas para determinar la mejor combinación de las cantidades de sales a usar en la

preparación de disolución intercalante por el método Al/Fe-U/MW en medio concentrado se muestra en detalle en el Anexo C. Estos resultados sugirieron que: (i) las disoluciones intercalantes deben ser post-tratadas térmicamente si se quiere promover la formación de los policationes mixtos intercalantes ($Al_{13}/Fe_{(13-x)}$) con mayor pH y densidad; Bi *et al.* ²⁶⁵ reportó que la formación de estos oligómeros en forma de policationes de Keggin depende fuertemente de un proceso de autoensamblaje, que se promueve mediante un calentamiento a temperatura y tiempo determinado (Anexo C, tabla C1). (ii) El tratamiento con radiación microondas fue suficiente para la descomposición mayoritaria de la urea, mas no para la condensación completa de los policationes mixtos Al/Fe en su forma Keggin, posiblemente por la carencia de tal periodo de autoensamblaje y (iii) la mejor disolución intercalante de este método de hidrólisis fue Al/Fe-U6.

La tabla 7, resume las características fisicoquímicas de las disoluciones intercalantes preparadas por cada método de hidrólisis, donde se incluye la disolución preparada por el método Al/Fe-U/MW post-tratada térmicamente (Al/Fe-U6P). Se observa que el mayor pH y densidad finales entre los métodos de hidrólisis en medio concentrado fue la disolución preparada en presencia de aluminio elemental (Al^0).

Tabla 7. Características fisicoquímicas de las disoluciones intercalantes mixtas Al/Fe

Solución intercalante	[Al]^(w,x) (mol/L)	[Fe]^(w,x) (mol/L)	CTM_f^(w) (mol/L)	RH	pH (final)	$\rho^{(w)}$ (g/mL)	CE^(w) (mS/cm)
Al/Fe-OH ⁻	0,054	0,002	0,06	2,0	3,86	0,999	22,4
Al/Fe-U6P	2,20	0,12	2,32	1,5	-0,33	1,410	47,8
Al/Fe-Al ⁰ 50	4,39	0,23	4,62	1,5	0,43	1,280	85,6

CTM: Concentración total de metales final, **RH:** Relación de hidrólisis, **ρ :** Densidad, **CE:** Conductividad eléctrica, **W:** Valor experimental para cada tipo de disolución intercalante, **X:** Cantidad necesaria para alcanzar el valor del metal activo RAM = 5,0 %Fe determinado por EAA.

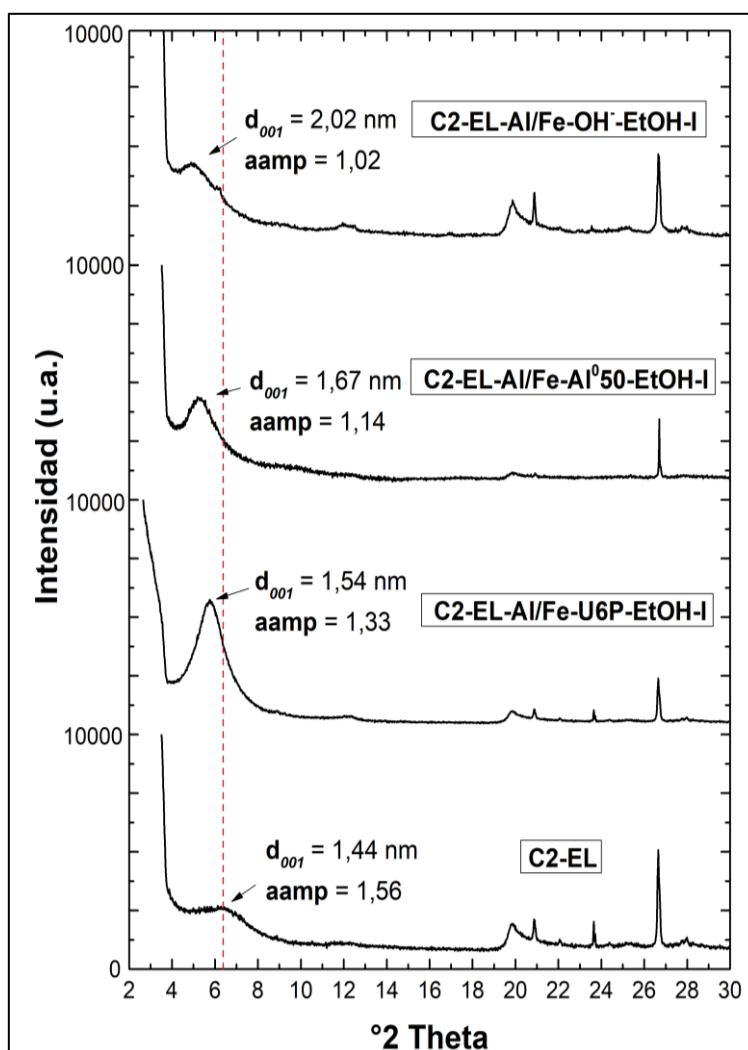
²⁶⁵ BI. Op. cit.

En la figura 23 se muestra que, comparativamente, la disolución intercalante Al/Fe-Al⁰50 llevó a una mejor intercalación de la arcilla C2-EL (mayor espaciado basal final d_{001} y menor $\Delta 2\theta$), aunque no en los niveles de la disolución de referencia hidrolizada en medio diluido Al/Fe-OH⁻ ($d_{001} = 2,02$ nm; $\Delta 2\theta = 1,02$ °2 θ). Por su parte, los difractogramas en polvo de estos mismos materiales (figura 24) revela una disminución del espaciado basal en todos los materiales respecto a las formas intercaladas, propia de la deshidroxilación del material durante el tratamiento térmico a 500 °C. Claramente C2-EL-Al/Fe-OH-EtOH preparado con la disolución hidrolizada en medio diluido, aumentó en mayor medida su espaciado basal respecto al de partida (característico de materiales modificados con esta disolución ^{266,267}), seguido del material C2-EL-Al/Fe-Al⁰50-EtOH. Pero el material modificado con la disolución preparada con MW (C2-Al/Fe-U6P-EtOH) desplazó completamente la señal hasta un valor típico de esmectitas colapsadas (0,996 nm), que corresponde al espesor de la lámina estructural 2:1, corroborando que este método de hidrólisis no permitió la formación de verdaderas oligocaciones capaces de expandir la estructura laminar de la arcilla.

²⁶⁶ GALEANO, et al. Op. cit.

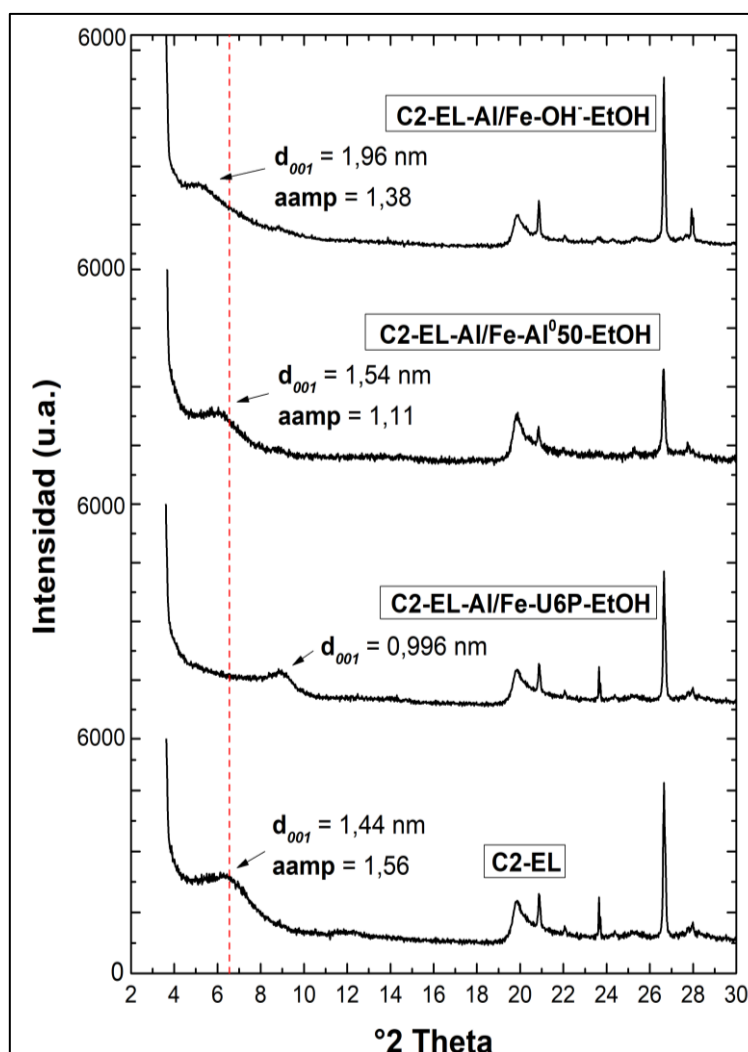
²⁶⁷ BRAVO y LUNA. Op. cit.

Figura 23. Difracción de Rayos X en Placa Orientada (DRX-PO) de C2-EL intercalado en función del método de hidrólisis de la disolución intercalante



Pero más destacable que lo anterior, es que la disolución Al/Fe-Al⁰50, aun cuando preparada con una elevadísima CTM, mantuvo su espaciado basal alrededor de 0,6 nm mayor al espesor de la lámina estructural, y con un valor de aamp relativamente bajo (medida de una alta uniformidad de tamaños de oligocaciones formados).

Figura 24. Difracción de Rayos X en Polvo (DRX-P) para C2-EL modificado con las disoluciones intercalantes preparadas en medio concentrado, calcinado a 500 °C



De acuerdo con lo anterior, el mejor método de preparación de la disolución intercalante para el potencial acceso del catalizador Al/Fe-PILC a escala 10 kg fue la hidrólisis *in-situ* por adición de aluminio metálico Al/Fe-Al⁰. La implementación de esta metodología de preparación permitiría economizar e intensificar significativamente el proceso de obtención de este tipo de materiales funcionales, pues esta disolución logró aumentar la concentración de los metales en 77 veces respecto al método convencional, disminuyendo el volumen de disolución necesario para la modificación de 1 g de material desde

100 mL/g en medio diluido (Al/Fe-OH) a 1,33 mL/g en medio concentrado (Al/Fe-Al⁰50).

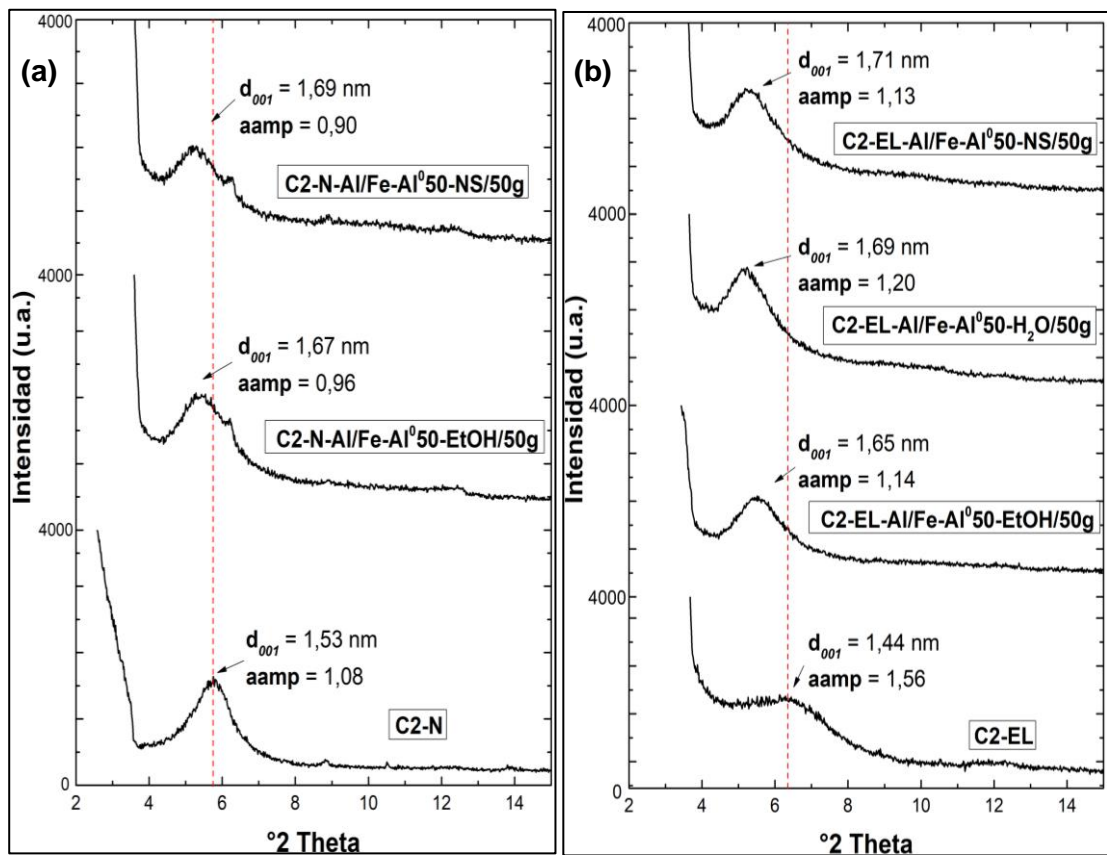
4.3. Determinación del mejor material de partida y modo de intercalación en la preparación de Al/Fe-PILC en medio concentrado

En el estudio del efecto en la preparación de catalizadores en función del material de partida (C2-N o C2-EL) y el medio de suspensión (EtOH, H₂O o NS), el aluminosilicato de partida C2-N y modo de intercalación vía dispersión al 25 % p/v en agua (C2-N-Al/Fe-Al⁰50-H₂O/50g) no se logró preparar, ya que la arcilla natural suspendida se gelificó totalmente a los 30 minutos de agitación; este comportamiento puede atribuirse a la presencia de las impurezas y/o a la posible presencia de alguna concentración mínima de agentes coagulantes en el aluminosilicato comercial.

En los difractogramas de placa orientada para ambos estados del material C2-N (figura 25a) y C2-EL (figura 25b), se observó un aumento importante del espaciado basal d_{001} después de intercalados con la disolución Al/Fe-Al⁰50, demostrando que esta disolución intercalante concentrada provee buena intercalación de los materiales independientemente del modo de intercalación empleado. Las diferencias no fueron significativas en función del modo de intercalación (MI-EtOH, MI-H₂O o MI-NS); no obstante, los materiales preparados por el modo de intercalación MI-NS exhibieron un incremento levemente mayor en el espaciado d_{001} respecto a los demás, alcanzando valores máximos de 1,69 nm y 1,71 nm para C2-N-Al/Fe-Al⁰50-NS/50g y C2-EL-Al/Fe-Al⁰50-NS/50g, respectivamente. Respecto a las modificaciones de los demás materiales, el material refinado y dispersado en H₂O mostró un espaciado basal de 1,69 nm seguido de los modificados en EtOH como medio de dispersión. Por otro lado, el ancho a altura media de pico (aamp) fue mayor para todos los materiales modificados a partir del mineral refinado (C2-EL) respecto al natural (C2-N).

Por su parte, los difractogramas de Rayos X en Polvo (DRX-P) para los materiales pilarizados (luego de tratamiento térmico final), mostraron espaciados basales (d_{001}) por debajo de los materiales de partida C2-N = 1,53 nm y C2-EL = 1,44 nm (figura 26); este comportamiento se puede asociar a una inestabilidad parcial del oligómero de los metales frente al tratamiento térmico a 500 °C.

Figura 25. Difracción de Rayos X en Placa Orientada (DRX-PO) de los materiales intercalados: (a) C2-N (sin refinación) y (b) C2-EL (refinado) intercalados con disolución Al/Fe-Al⁰50 en función del modo de intercalación



(MI-EtOH, MI-H₂O y MI-NS)

Al parecer la intercalación de los cationes polinucleares del tipo $(Al/Fe)_{13}^{7+}$ fue suficientemente pronunciada para en una primera instancia expandir el espaciado basal del mineral de partida (figura 27a), pero no lo suficientemente estable cuando se trató térmicamente para formar los pilares, lo que se traduce a valores de espaciado basal menores a cada uno de los

minerales de partida (figura 27b). No obstante, los valores d_{001} de los materiales en polvo luego de pilarizados de todos modos fueron superiores al espesor de la lámina estructural (0,996 nm). Todo lo anterior sugiere que se formaron policationes solo parcialmente hidrolizados hasta estructuras tridimensionales del tipo Keggin, los cuales durante el tratamiento térmico o bien debido al ambiente fuertemente ácido de la interlámina de estos materiales, se desagregaron marcadamente.

Figura 26. Difracción de Rayos X en Polvo (DRX-P) de los materiales pilarizados ($T_{cal} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$): (a) C2-N (sin refinación) y (b) C2-EL (refinado) en función del modo de intercalación (MI-EtOH, MI-H₂O y MI-NS) con la disolución

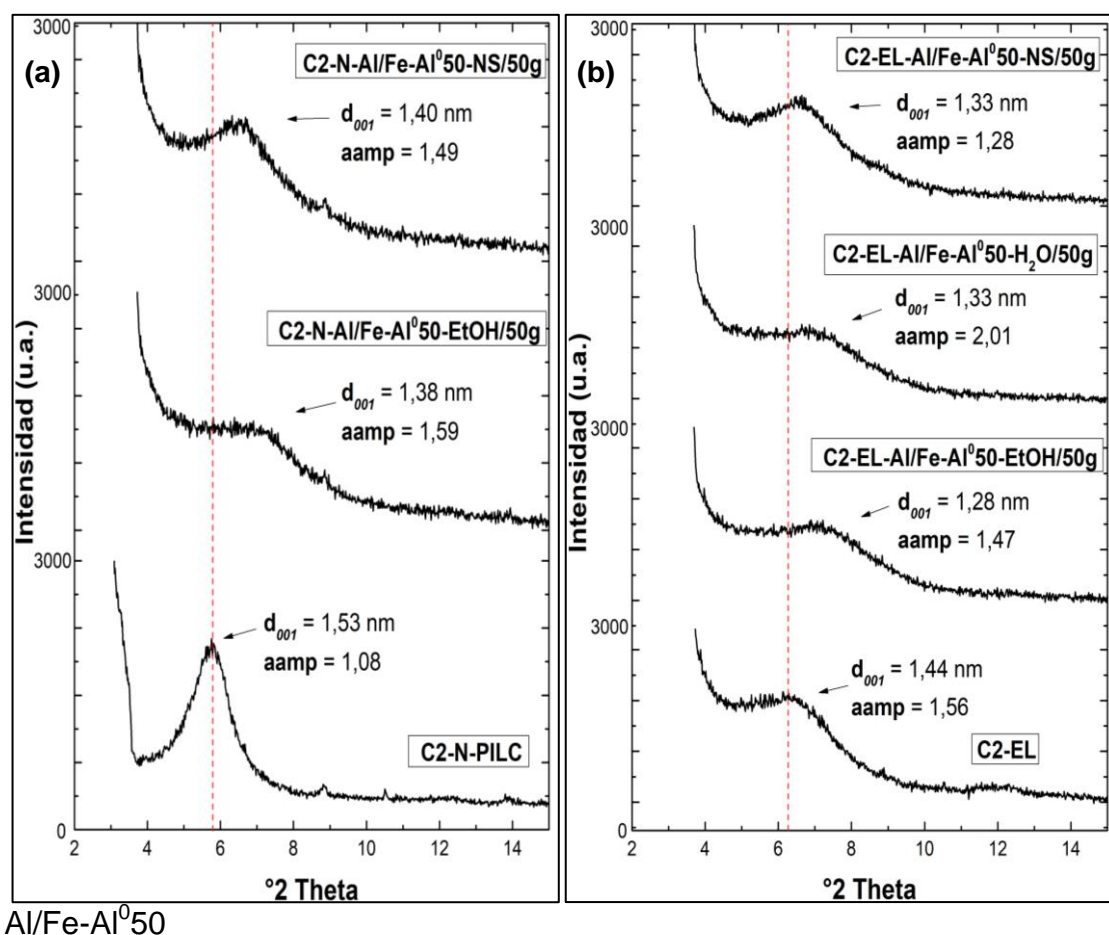
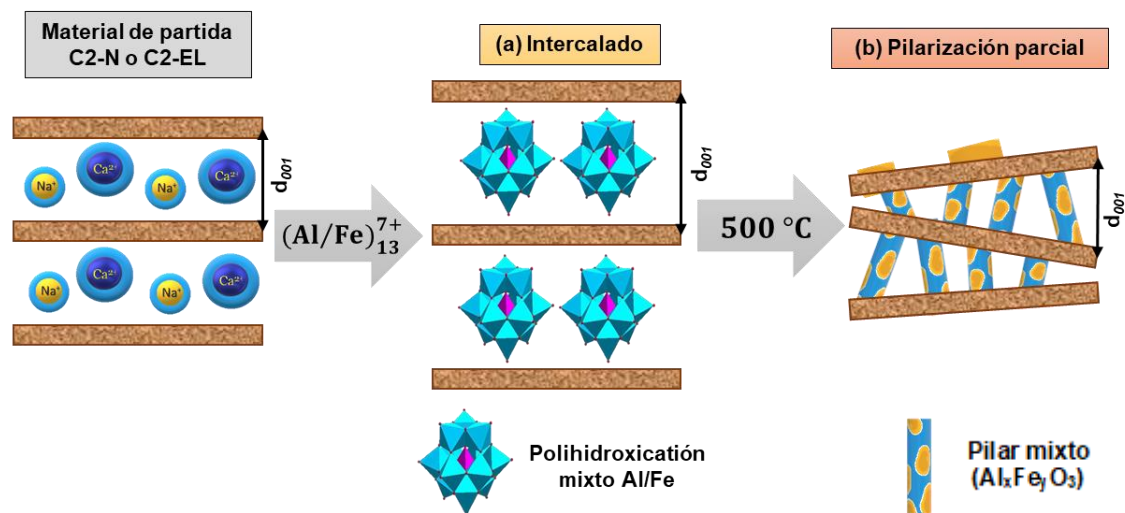


Figura 27. Representación esquemática de la estructura de los minerales (a) intercalado vs (b) pilarizado a 500 °C, con disolución intercalante Al/Fe-Al⁰50



La superficie específica BET (S_{BET}) para todos los materiales pilarizados (ver tabla 8), aumentó respecto a cada uno de los materiales de partida C2-N y C2-EL, alcanzando superficies específicas máximas de 85 m²/g y 115 m²/g para los modificados a partir del aluminosilicato natural (C2-N-Al/Fe-Al⁰50-NS/50g) y refinado (C2-EL-Al/Fe-Al⁰50-NS/50g), respectivamente, como se puede observar, representados mayoritariamente en formación de microporos ($S_{\mu p}$). El aumento en el área de microporos ($S_{\mu p}$) fue mayor para los materiales modificados a partir del mineral extraído (C2-EL), lo que sugiere que para las propiedades texturales es importante la refinación previa del mineral de partida; la eliminación de fases no expandibles favorece la incorporación de los

policaciones y conducen a una mayor fracción de microporos y volumen total de poros por unidad de peso del material final.

Tabla 8. Características fisicoquímicas de los materiales C2-N (sin refinación previa) y C2-EL (con refinación previa) modificados con disolución intercalante Al/Fe-Al⁰50 en función del modo de intercalación (MI-EtOH, MI-H₂O y MI-NS)

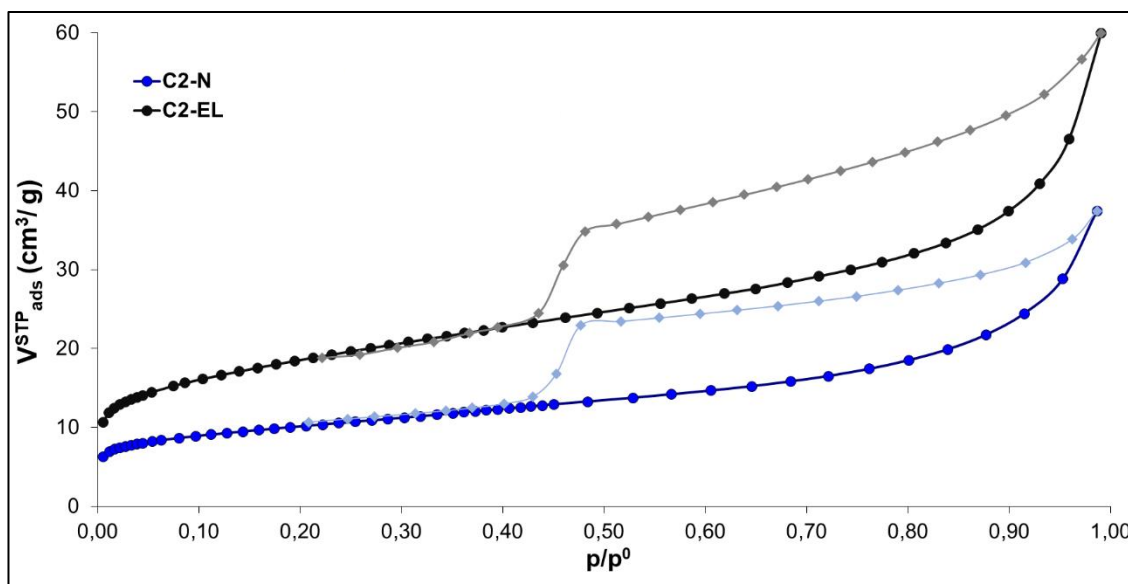
Material	S_{BET}^(w) (m ² /g)	S_{μp}^(w) (m ² /g)	S_{ext}^(w) (m ² /g)	V_{μp}^(w) (cm ³ /g)	VTP^(w) (cm ³ /g)	d₀₀₁ (nm)	aamp (°2θ)
C2-N	36	10	26	0,004	0,057	1,53	1,08
C2-N-Al/Fe-Al ⁰ 50- EtOH/50g	71	48	23	0,019	0,063	1,38	1,59
C2-N-Al/Fe-Al ⁰ 50- NS/50g	85	73	12	0,028	0,063	1,40	1,49
C2-EL	67	18	49	0,007	0,092	1,44	1,56
C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 50- EtOH/50g	105	79	26	0,031	0,103	1,28	1,47
C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 50- H ₂ O/50g	115	86	29	0,033	0,110	1,33	2,01
C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 50-NS/50g	115	93	22	0,036	0,106	1,33	1,28

S_{BET}: Área superficial BET, **S_{μp}**: Área de microporos, **S_{ext}**: Área superficial externa, **V_{μp}**: Volumen de microporos, **VTP**: Volumen total de poro, **W**: Valores experimentales, **d₀₀₁** y **aamp**: Determinados por DRX (calculado para el material pilarizado a 500 °C).

Respecto al modo de intercalación, el área superficial BET fue mayor para los materiales preparados sin medio de dispersión previa (MI-NS); este resultado es muy importante en el propósito de intensificar la etapa de intercalación, pues el método de adición directa del aluminosilicato sobre la disolución intercalante evita el uso de otros disolventes y el tiempo de pre-hinchamiento del mineral, aparentemente sin afectar las propiedades texturales del sólido final. Al contrario, los materiales preparados con este modo de intercalación (MI-NS) presentaron mejores propiedades texturales.

En la clasificación IUPAC tal como menciona Muñoz *et. al.* (2017)²⁶⁸, las arcillas de tipo montmorillonita y en general los sólidos que contienen micro y mesoporos corresponden a isothermas combinadas entre la tipo II (materiales con presencia de microporos) y la tipo IV (presencia de histéresis) típicos de un material arcilloso esmectítico de origen natural. Las isothermas de adsorción/desorción de los materiales de partida C2-N y C2-EL (ver figura 28) presentaron el mismo comportamiento general, cuya área superficial se debe en su mayoría al área externa; por su parte, en los modificados el área superficial obedeció primordialmente a la generación de microporos.

Figura 28. Isothermas de adsorción/desorción de N₂, de los materiales de partida con (C2-EL) y sin refinación previa (C2-N)



En todas las isothermas, se puede observar que la cantidad de gas retenido sobre la superficie aumentó gradualmente a medida que la presión relativa se incrementa. A presiones relativas bajas entre el orden de 1×10^{-4} hasta 0,25 aproximadamente, la cantidad de gas retenido crece rápidamente, llenándose los poros de radio más pequeño; los minerales de partida

²⁶⁸ MUNOZ, et al. Op. cit.

presentaron un menor volumen de gas adsorbido siendo un poco mayor para el mineral refinado, efecto que puede obedecer a una disminución del tamaño de partícula promedio del material por efecto del proceso de refinación, lo que conduce a una mayor superficie externa.

Por su parte, las isothermas de los materiales modificados (figuras 29a y 29b) presentaron formas similares a las de los materiales de partida, pero con una mayor contribución de microporosidad, como se explicó anteriormente. Vale la pena resaltar que los materiales modificados por método MI-NS presentaron en ambos casos (C2-N-Al/Fe-Al⁰50-NS/50g y C2-EL-Al/Fe-Al⁰50-NS/50g) los mayores volúmenes de gas adsorbido. Los materiales modificados a partir del mineral refinado (C2-EL) presentaron mayor volumen de gas adsorbido respecto a los modificados a partir del mineral natural (C2-N), corroborando el efecto favorable de la refinación sobre las propiedades texturales del producto, incluyendo superficie microporosa, volumen de microporos y volumen total de poros (tabla 8).

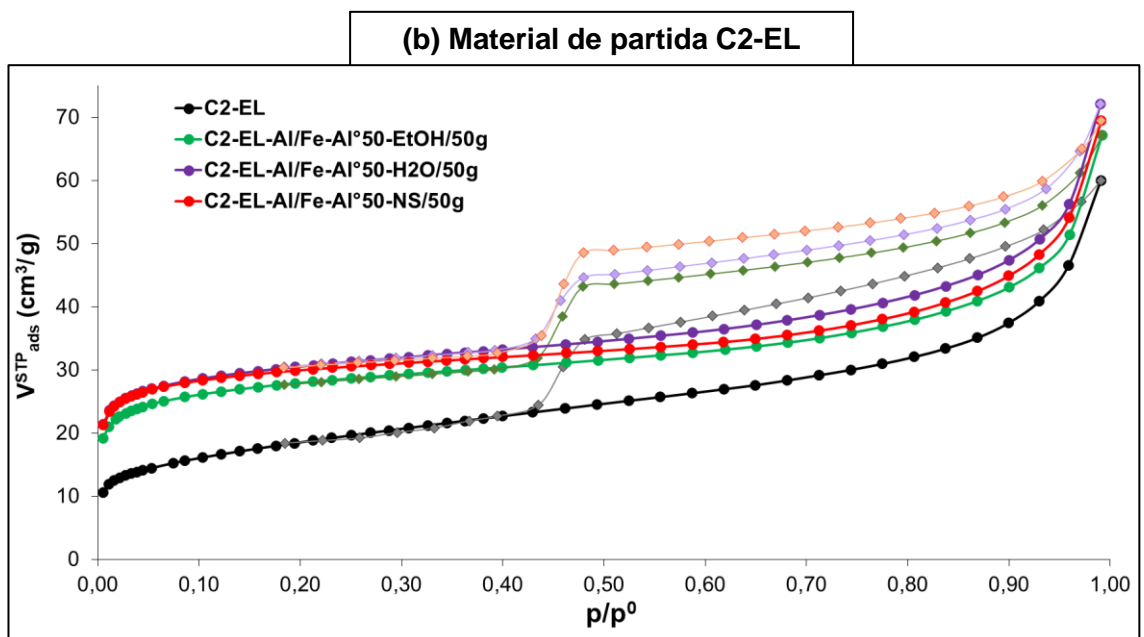
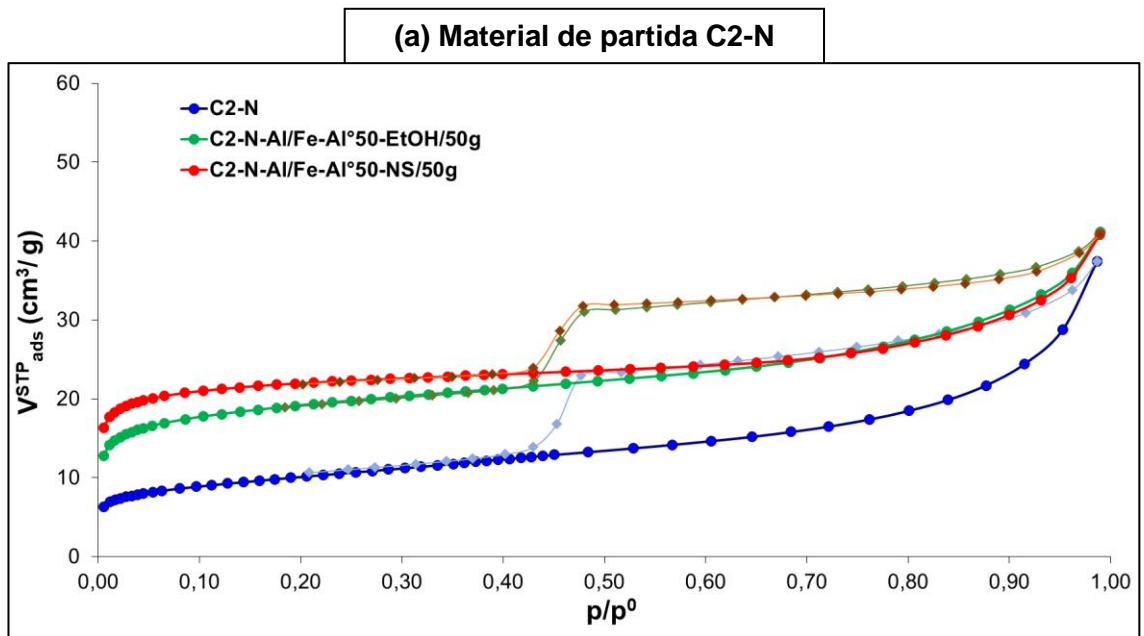
En todos los materiales la histéresis originada en la adsorción/desorción es estrecha y larga, situación que pone en evidencia la existencia de mesoporos de radio estrecho y que en la clasificación de la IUPAC corresponde a una de tipo H3 ²⁶⁹, que corresponden a un comportamiento característico de agregados laminares de tamaño y/o forma no homogéneos, estos aglomerados de partículas forman poros flexibles con morfología tipo rendija, es decir en forma de placas paralelas. La histéresis es usualmente debida a un comportamiento diferente en la adsorción y desorción, cuyo ciclo de histéresis es debido fundamentalmente a la condensación en capilares de forma irregular, regida matemáticamente por la ecuación de Kelvin ²⁷⁰.

²⁶⁹ *Ibíd.*

²⁷⁰ BANKOVIĆ, P., et al. Synthesis and characterization of bentonites rich in beidellite with incorporated Al or Al-Fe oxide pillars. *En: Microporous and Mesoporous Materials*. 2013. vol. 165

Entonces, es importante puntualizar que las mejores propiedades texturales se obtuvieron para los materiales modificados por el modo de intercalación sin medio de dispersión previa (MI-NS), siendo un procedimiento para la preparación a escala de la Al/Fe-PILC, por la disminución considerable del volumen de trabajo.

Figura 29. Isothermas de adsorción/desorción de N₂, de los materiales modificados a partir de: (a) C2-N (sin refinación) y (b) C2-EL (refinado) con disolución intercalante Al/Fe-Al⁰50 en función del modo de intercalación (MI-EtOH, MI-H₂O y MI-NS)



Por otra parte, en la tabla 9 se muestran los contenidos de Al y Fe en su forma de óxidos y los porcentajes de Fe incorporado ($Fe_{inc.}$) obtenidos mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX). Como se puede observar, estos análisis confirmaron la incorporación de los dos metales producto del proceso de intercalación; con un mayor contenido de aluminio en C2-EL-Al/Fe-Al⁰50-H₂O y con un porcentaje de incorporación de hierro con valores entre 1,16 % $Fe_{inc.}$ y 1,61 % $Fe_{inc.}$, siendo mayor partiendo del material refinado (C2-EL-Al/Fe-Al⁰50-NS).

Tabla 9. Capacidad de intercambio catiónico y contenidos de Al y Fe (óxidos) en materiales C2-N (sin refinación) y C2-EL (refinado) modificados con disolución intercalante Al/Fe-Al⁰50 en función del modo de intercalación (MI-EtOH, MI-H₂O y MI-NS).

Material	CIC^(w) meqNH ₄ ⁺ /100g	CC^(w) (%)	Al₂O₃^(w,x) (%)	Fe₂O₃^(w,x) (%)	Fe_{inc.}^(w,x) (%Fe ₂ O ₃)
C2-N	108	--	16,52	6,86	--
C2-N-Al/Fe-Al ⁰ 50-EtOH/50g	66	64	25,90	8,42	1,56
C2-N-Al/Fe-Al ⁰ 50-NS/50g	71	34	26,39	8,02	1,16
C2-EL	167	--	17,84	8,61	--
C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 50-EtOH/50g	59	65	25,15	10,08	1,47
C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 50-H ₂ O/50g	62	63	26,96	9,86	1,25
C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 50-NS/50g	75	55	25,34	10,22	1,61

CIC: Capacidad de Intercambio Catiónico, **CC:** Capacidad de intercambio catiónico compensado, **W:** Valores experimentales, **X:** Determinado por FRX, **Fe_{inc.}:** Hierro incorporado

Si se comparan los materiales preparados a partir del mineral refinado (C2-EL) e intercalados con dispersión previa, se observa que el porcentaje de hierro incorporado ($Fe_{inc.}$) del dispersado en agua fue menor probablemente por la mayor gelificación de la fase arcillosa, disminuyendo la eficiencia de inserción de las especies polioxocatiónicas en comparación con la dispersión en etanol. En el caso de los materiales obtenidos a partir del mineral natural (C2-N) se observó un porcentaje más alto de incorporación de hierro cuando el material se intercaló previamente suspendido en etanol, evento que concuerda

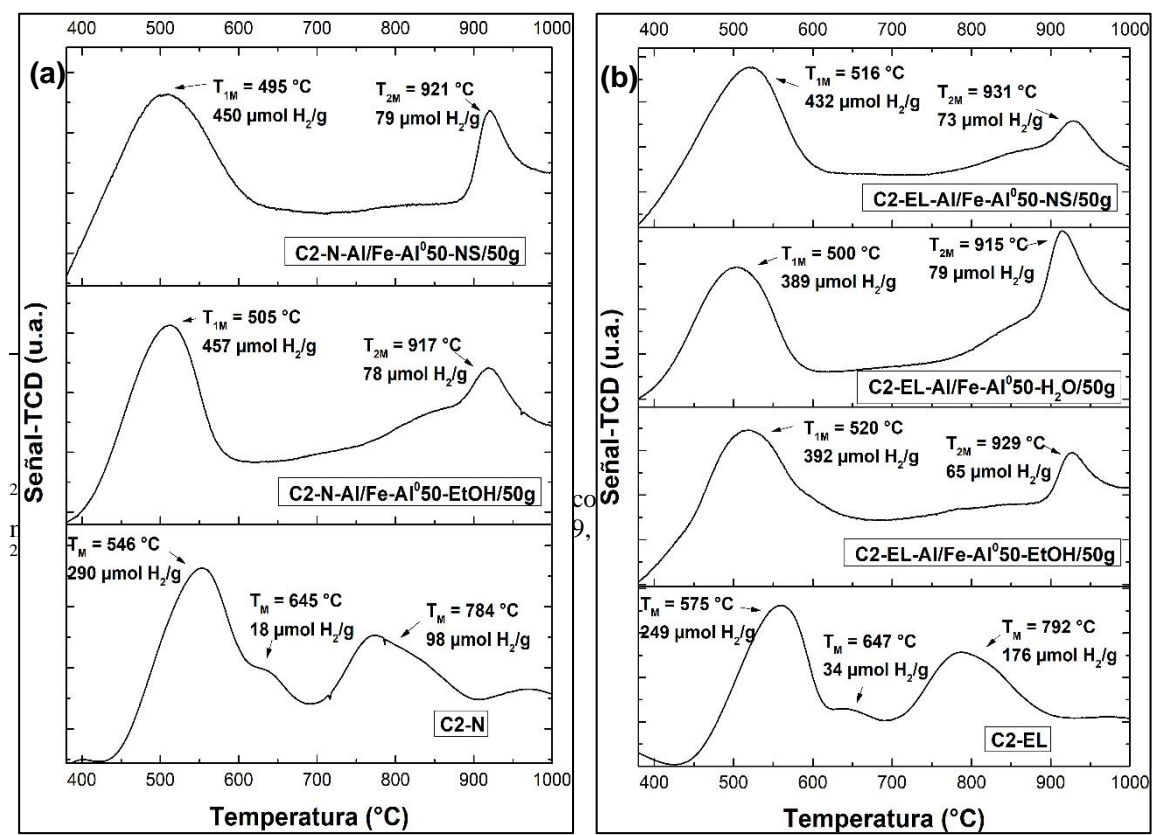
con la mayor carga compensada (CC), confirmando que la mayor incorporación de los metales se llevó a cabo predominantemente vía intercambio catiónico. Por último, el material refinado C2-EL favoreció la intercalación en dispersión concentrada (MI-NS). La compensación de carga positiva (CIC; %CC) gracias a la intercalación con la disolución concentrada Al/Fe-Al⁰50 fue claramente favorecida por la refinación previa del mineral de partida. Se evidenció en los sólidos pilarizados una compensación de carga comparable para los materiales C2-N-Al/Fe-Al⁰50-EtOH (64 %CC) y C2-EL-Al/Fe-Al⁰50-EtOH (65 %CC), sugiriendo que el empleo de la fase orgánica como medio de dispersión disminuye el efecto negativo de las fases contaminantes en el mineral natural. Vale la pena destacar que esta propiedad no se vio afectada al disminuir la constante dieléctrica del medio de dispersión (EtOH = 24,3) respecto al medio acuoso (78,5) como se encuentra reportado en la literatura ²⁷¹; sin embargo, la adición directa de la arcilla sobre la disolución sin dispersión previa si disminuyó la fracción de carga compensada (C2-EL-Al/Fe-Al⁰50-NS, 54 % CC), producto de que el mineral no fuera hinchado antes de ponerlo en contacto con las especies intercalantes, que para efectos de escalamiento en la preparación del catalizador se convierte en una metodología favorable ya que la reducción en el volumen disolventes permitió que una fracción de metales se incorpore en el aluminosilicato evidenciando una modificación importante reflejada en el comportamiento catalítico de éste catalizador.

En procura de obtener información sobre la naturaleza de los óxidos de hierro fijados y las interacciones de metal con la arcilla, en los perfiles de reducción de los materiales de partida (figura 30) se alcanzan a observar tres efectos de reducción. El primero abarca desde aproximadamente 445 °C a 600 °C que son atribuidos a la reducción de óxidos de hierro extra-estructural que

²⁷¹ BRAVO y LUNA. Op. cit.

son de fácil acceso y reducibilidad (hematita – magnetita; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$)²⁷²; la temperatura más baja registrada y el menor consumo de gas reductor fue para el material sin refinar C2-N, comprobando que durante la refinación del material también se eliminó una fracción de hierro extra-estructural de alta disponibilidad. Esta señal apareció también en todos los perfiles de reducción de los sólidos modificados, e independientemente del material de partida (refinado o no), se obtuvo una mayor cantidad de H_2 consumido y un desplazamiento hacia bajas temperaturas de reducción máxima (T_M) de las fases de hierro, demostrando que durante la intercalación pilarización, una fracción del hierro también se fija de manera inespecífica en la superficie externa del sólido. Pero la disminución en la T_M de reducción de estas especies en los materiales modificados también obedece a una mayor disponibilidad al acceso del agente reductor a la interlámina del aluminosilicato producto de la expansión estructural; estas señales según reportes bibliográficos ocurren a 465 °C, 545 °C y 673 °C respectivamente en Al/Fe-PILCs²⁷³, valores en buena correspondencia con los obtenidos en esta investigación. El consumo de H_2 para el material previamente refinado modificado sin medio de dispersión (C2-EL-Al/Fe-Al⁰50-NS) fue de 432 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$ de arcilla.

Figura 30. Perfiles de reducción a temperatura programada (TPR- H_2) de los materiales: (a) C2-N (sin refinación) y (b) C2-EL (refinado) en función del



modo de intercalación (MI-EtOH, MI-H₂O y MI-NS) con la disolución Al/Fe-Al⁰50.

Sin embargo, aunque hay un alto grado de dificultad en la asignación exacta de las reducciones que dan origen a los efectos térmicos de la figura 30, se destaca un pequeño hombro en los materiales de partida a 645 °C para C2-N y a 647 °C para C2-EL, y probablemente esta pequeña señal corresponda a una de estas dos opciones: (i) óxidos de hierro de más difícil acceso ya que tras la pilarización a 500°C de los materiales de partida algunos iones de hierro pudieron migrar a posiciones menos accesibles para el hidrógeno ²⁷⁴ o (ii) a la reducción posterior de magnetita a wüstita (Fe₃O₄ → FeO) ²⁷⁵.

El tercer efecto de reducción para los materiales de partida se observa en un rango de 690 °C hasta 900 °C, cuya señal se asigna a la reducción del Fe³⁺ estructural menos accesible en el material y a la reducción posterior de Fe²⁺ a Fe⁰, cumpliéndose las etapas de reducción de hierro, que de acuerdo con Chen y Yan *et. al.* ²⁷⁶, sigue una secuencia de tres etapas: (1) Fe₂O₃ → Fe₃O₄; (2) Fe₃O₄ → FeO; y (3) FeO → Fe. Se midió un consumo de 176 μmol H₂/g de arcilla para C2-EL a T_M = 792 °C y de 98 μmol H₂/g de arcilla para C2-N a T_M = 784 °C, corroborando que puede estar relacionado con Fe estructural, no retirable mediante el proceso de refinación, que se llevó a cabo fundamentalmente por diferencias en el tamaño de partícula y su velocidad de sedimentación.

Por otra parte, en todos los perfiles de reducción de los materiales modificados respecto a los de partida se observa un cambio en la tendencia a partir de los 650 °C. Aproximadamente desde 680 °C a 870 °C se evidencian hombros amplios o señales anchas, preliminarmente atribuidos a los agregados

²⁷⁴ NAJJAR, et al. Op. cit.

²⁷⁵ CARRIAZO, et al. Op. cit.

²⁷⁶ CHEN, Kaidong y Qijie YAN. CO hydrogenation over zirconia supported iron catalysts promoted with rare earth oxides. *En*: Applied Catalysis A: General. 1997. vol. 158, no. 1-2

de hierro que probablemente se encuentran como fases espinela formados durante la calcinación ²⁷⁷, en los que se puede considerar que los cationes trivalentes Fe^{3+} y Al^{3+} son participes de esta fase en sus formas Fe_3O_4 y FeAl_2O_3 ²⁷⁸. Dado que el efecto de reducción a alta temperatura es atribuible principalmente a la reducción del hierro estructural, se puede inferir que probablemente este hierro es más difícil de reducir en fases mixtas de Al y Fe (como el FeAl_2O_3). Por último, la reducción de Fe^{2+} a Fe^0 se da únicamente a pocos grados de temperatura antes de que se reduzcan los cationes de óxidos de hierro que ocupan sitios estructurales de la arcilla. Solo en los materiales pilarizados se observa una señal a una temperatura superior a 900 °C, que confirma la hipótesis establecida primero por Galeano *et al.* (2010) ²⁷⁹, atribuyendo esta señal a la mezcla de especies Al/Fe de “verdaderos pilares mixtos”, en las que cabe resaltar que en los materiales C2-EL modificados se lograron las mayores temperaturas de reducción. El material C2-EL-Al/Fe-Al⁰50-NS (sin medio de dispersión) presentó una T_M de 931 °C, lo que demuestra una mayor fuerza de interacción del hierro con los pilares y el aluminosilicato laminar, seguido de los materiales modificados por MI-EtOH (929 °C) y MI-H₂O (915 °C), respectivamente. Esta tendencia se mantiene también para todos los materiales preparados a partir de C2-N. Con base en la determinación del porcentaje de Fe aislado (Fe_{ais}) respecto al hierro total reducible (Fe_{total} , ver tabla 10), se tiene que el material con mayor porcentaje de hierro representado en verdaderos pilares mixtos (Al/Fe) fue el preparado empleando agua como medio de dispersión a partir de C2-EL. Sin embargo, este material también presenta la menor temperatura de reducción en esta señal, es decir, la interacción del hierro como pilar (Al/Fe) fue más débil que en los demás; El resto de los materiales preparados exhibieron porcentajes similares de Fe aislado respecto a su material de partida, resultados que

²⁷⁷ CARRIAZO, et al. Op. cit.

²⁷⁸ GALEANO, et al. Op. cit.

²⁷⁹ *Ibíd.*

concuerdan con los análisis por FRX (tabla 9). Es destacable que la fracción del metal fijado como Fe aislado no disminuyó tan sustancialmente en el modo de intercalación sin medio de dispersión previa en comparación con el medio acuoso, e incluso fue mayor que en el medio de dispersión EtOH.

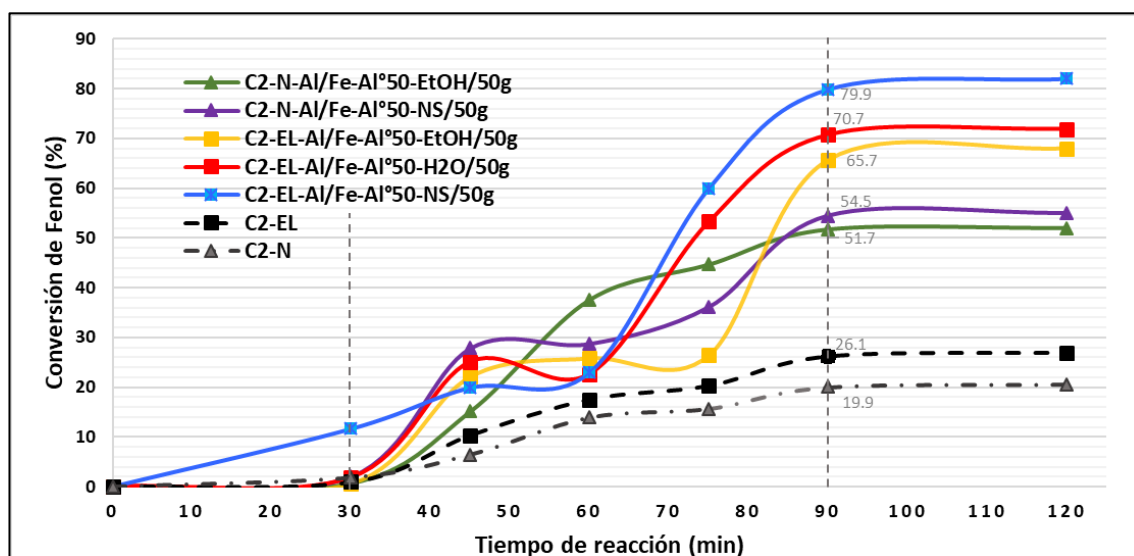
Tabla 10. Reducción a temperatura programada (TPR-H₂) de óxidos de hierro en materiales C2-N (sin refinación) y C2-EL (refinado) modificados con disolución intercalante Al/Fe-Al⁰50 en función del modo de intercalación (MI-EtOH, MI-H₂O y MI-NS)

Material	T _{1M} ^(w) (°C)	H _{2(g)} ^(w) (μmol/g)	T _{2M} ^(w) (°C)	H _{2(g)} ^(w) (μmol/g)	Fe _{ais} ^(w) (%)
C2-N-Al/Fe-Al ⁰ 50-EtOH/50g	505	457	917	78	14,6
C2-N-Al/Fe-Al ⁰ 50-NS/50g	495	450	921	79	14,9
C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 50-EtOH/50g	520	392	929	65	14,2
C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 50-H ₂ O/50g	500	389	915	79	16,9
C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 50-NS/50g	516	432	931	73	14,5

T_{xM}: Temperatura máxima de reducción, H_{2(g)}: Cantidad de hidrógeno consumido para la reducción, W: Valores experimentales, Fe_{ais}: Hierro aislado como verdaderos pilares mixtos (Al/Fe)

La caracterización complementaria por FTIR de los materiales sin (C2-N) y con (C2-EL) refinación previa modificados con Al/Fe-Al⁰50, en función del efecto del modo de intercalación (MI-EtOH, MI-H₂O y MI-NS), se muestra en detalle en el Anexo D. En resumen, todos los espectros infrarrojos MIR y NIR de los materiales de partida (C2-N y C2-EL) y modificados, no presentaron diferencias marcadas, lo que permite inferir que la estructura cristalina laminar del material no se ve afectada por el proceso de refinación y/o por el proceso de intercalación/pilarización. De otro lado, en los materiales modificados sí se observaron varias diferencias en las señales espectrales; todas las vibraciones de tensión (MIR) y sus sobretonos (NIR) se desplazaron hacia frecuencias más bajas, siendo mayor el efecto para los materiales preparados a partir del mineral refinado. La figura 31 muestra el comportamiento catalítico de los materiales modificados en la degradación PCFH de fenol (PhO), contrastado con el comportamiento de los blancos de catalizador (materiales de partida, solo adsorción).

Figura 31. Conversión PCFH de fenol con Al/Fe-PILCs en función de la refinación previa y del modo de intercalación



pH 3,7, temperatura $25 \pm 2,0$ °C, [Al/Fe-PILC] = 0,5 g/L, [PhO]₀ = 26,1 mg/L, $\rho_0 = 20,0$ mg/L, dosis de H₂O₂ = 37,9 mmol/L mediante goteo constante de 30 a 90 min (1 hora de adición de peróxido)

Para los materiales modificados, la conversión de fenol osciló entre 52 % y 54 % para los provenientes de C2-N y entre 66 % y 80 % para los de C2-EL, mientras que los materiales de partida presentaron muy bajos porcentajes de degradación de fenol, 19,9 y 26,1 % para C2-N y C2-EL, respectivamente; la conversión mostrada por los materiales de partida evidentemente es muy baja en comparación con sus correspondientes modificados, descartando que la conversión media obtenida en las Al/Fe-PILCs se deba al contenido de Fe estructural que ya estaba presente en los materiales de partida.

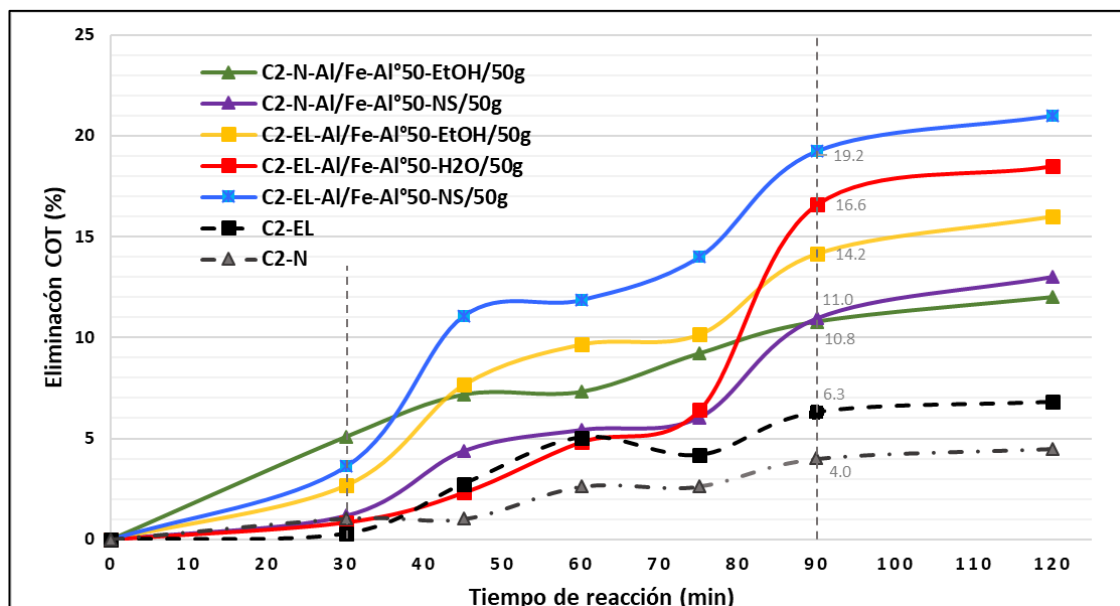
Los materiales modificados a partir del mineral refinado (C2-EL) exhiben en 30 min de reacción una mayor degradación de fenol en comparación con los preparados a partir del material no purificado (C2-N); al principio, la adsorción del fenol ocurre de forma un poco más lenta en estos últimos y la degradación es menor, lo que se atribuye a que la presencia de fases no expandibles además de conducir a menores propiedades texturales (tabla 8), se traduce en menos sitios activos accesibles para las moléculas contaminantes. Según el modo de intercalación, la degradación de fenol fue mayor para el sólido intercalado medio dispersión (NS), seguido del preparado

en H₂O y finalmente del suspendido en EtOH. Las mayores degradaciones de fenol se alcanzaron con los materiales provenientes de C2-EL, en buena correlación con: (i) mayor área de microporos; (ii) mayor diferencia de espaciado basal después de calcinados respecto a su material de partida ($S_{\mu p}$, d_{001} , tabla 8); (iii) mayor porcentaje de carga compensada y hierro incorporado (% CC, $Fe_{inc.}$, tabla 9); y (iv) mayor temperatura de reducción del metal activo (T_{2M} , tabla 10).

Aun en los materiales en los que la expansión al final de la pilarización no fue muy eficiente, la inserción de los óxidos y oxihidróxidos evidentemente mejoraron el comportamiento catalítico, en estrecha correlación con el incremento en la superficie de microporos ($S_{\mu p}$); los resultados de TPR-H₂ permiten suponer entonces que las moléculas de PhO y sus intermediarios lograron entrar en contacto con las especies de hierro inmovilizadas en estas cavidades (Fe decorando pilares de alúmina o haciendo parte de pilares mixtos). El material C2-EL-Al/Fe-Al⁰50-NS demostró la mayor eficiencia de degradación (79,9 % PhO degradado), junto con las mejores propiedades fisicoquímicas.

Entretanto, los materiales modificados (figura 32) mostraron una mayor mineralización del contaminante hasta CO₂ y H₂O, en idéntico orden al encontrado en la degradación de PhO; nuevamente C2-EL-Al/Fe-Al⁰50-NS presentó el mayor porcentaje de mineralización a tiempo final de reacción (19,6 %).

Figura 32. Eliminación de COT durante la degradación PCFH de fenol con Al/Fe-PILCs como función de la refinación previa y del modo de intercalación empleado (1 hora de adición de peróxido)



De otro lado, la menor lixiviación del metal activo ($[Fe]_{lix}$) correlaciona perfectamente con la mayor estabilidad de las especies de hierro aislado determinadas mediante TPR- H_2 ; cómo se puede observar (tabla 11), C2-EL-Al/Fe-Al⁰50-NS fue también el material que exhibió la mayor temperatura de reducción de estas especies (> 910 °C), junto con la menor concentración de hierro lixiviado. Adicionalmente, estos resultados corroboran que la fracción de conversión de fenol y mineralización del contaminante por efecto de la reacción Fenton en fase homogénea se puede considerar despreciable frente a la respuesta catalítica exhibida por el material sólido. Esto se confirma con la concentración de peróxido libre al final de cada reacción; una menor concentración residual del agente oxidante evidencia que la reacción se está llevando a cabo preferencialmente mediante el mecanismo deseado (activación catalítica hacia radicales oxidantes) y no como producto de un ataque directo (no activado) del agente oxidante sobre las moléculas orgánicas. Esta última trayectoria de reacción supone un consumo menos eficiente del agente oxidante, ya que el peróxido de hidrógeno presenta un potencial de oxidación sensiblemente menor al de los radicales oxidantes (hidroxilo e hidropéroxilo); el material C2-EL-Al/Fe-Al⁰50-NS presentó la menor concentración de peróxido remanente ($[H_2O_2]_{Rem}$; tabla 11), primordialmente producto del mayor contenido de hierro incorporado (Fe_{inc} ; tabla 9).

Tabla 11. Degradación catalítica PCFH de fenol con Al/Fe-PILCs en función de la refinación previa y el modo de intercalación empleado (1 hora de reacción).

Material	Degradación de PhO ^(w) (%)	Eliminación de COT ^(w) (%)	[H ₂ O ₂] _{Rem} ^(w) (mmol/L)	[Fe] _{Lix} ^(w) (mg/L)
C2-N	19,9	4,00	4,22	0,003
C2-N-Al/Fe-Al ⁰ 50-EtOH	51,7	10,8	3,67	0,028
C2-N-Al/Fe-Al ⁰ 50-NS	54,5	11,0	3,49	0,024
C2-EL	26,1	6,30	3,97	0,007
C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 50-EtOH	65,7	14,2	3,63	0,037
C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 50-H ₂ O	70,7	16,6	3,60	0,044
C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 50-NS	79,9	19,2	3,30	0,036

[H₂O₂]_{Rem}: Concentración de peróxido remanente, [Fe]_{Lix}: Concentración de hierro lixiviado (determinado por EAA), **W**: Valores experimentales.

De acuerdo con las características fisicoquímicas y respuesta catalítica de los cinco sólidos Al/Fe preparados a 50 g, C2-EL-Al/Fe-Al⁰50-NS como el catalizador más sobresaliente. En consecuencia, se puede establecer que: (i) la refinación previa del aluminosilicato por tamaño de partícula mejora la eficiencia del proceso de intercambio catiónico y compensación de carga producto de la menor carga de impurezas, por lo que el sólido C2-EL fue el mejor mineral de partida estudiado; (ii) en segunda medida, el modo de intercalación sin necesidad de una previa dispersión de la arcilla (MI-NS) constituye grandes ventajas hacia un proceso de escalamiento dado que disminuye el volumen de trabajo y reduce el gasto de disolventes, tiempo y energía en el procedimiento.

4.4. Efecto de la relación (Al³⁺/Al⁰) sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas del catalizador Al/Fe-PILC.

Teniendo en cuenta lo anterior, para mejorar la estabilidad térmica de la arcilla intercalada con la disolución Al/Fe concentrada luego de la etapa final de calcinación, se estudió el efecto de la relación (Al³⁺/Al⁰) y del tiempo de

envejecimiento térmico de la disolución en la preparación de la disolución intercalante Al/Fe-Al⁰. De acuerdo con Bi *et al.*²⁸⁰, la formación del oligómero mixto con alto poder intercalante y de expansión de la arcilla depende de 3 factores principales: tiempo de adición y concentración de reactivos, tiempo y velocidad de agitación, tiempo y temperatura de calentamiento, los cuales bajo condiciones adecuadas permiten que se dé una polimerización vía hidrólisis seguida de un rearrreglo tridimensional por medio de un autoensamblaje de las especies poliméricas a partir de sus cationes constituyentes (Al³⁺ y/o Fe³⁺) explicado principalmente por tres modelos (i) “Core links” (distribución de especies bidimensionales), (ii) “Cage like” (existencia de especies tridimensionales producto de autoensamblaje) y (iii) “continuo” (unifica modelos anteriores hidrólisis-polimerización-floculación-sedimentación), modelos en los cuales crucial la etapa de envejecimiento térmico final.

En la tabla 12 se listan las propiedades fisicoquímicas de las dos disoluciones intercalantes hidrolizadas por el método Al/Fe-Al⁰. Se observa que ni la concentración total metálica final (CTM_f) ni la densidad presentaron diferencias importantes, lo que permite inferir que el contenido metálico en ambas disoluciones presentó una distribución uniforme y fueron estables frente a la precipitación. Sin embargo, el pH final de la disolución si incrementó drásticamente respecto a la relación (Al³⁺/Al⁰), mientras la conductividad eléctrica disminuyó fuertemente; el aumento de pH es directamente proporcional a la relación de hidrólisis (RH) de las disoluciones, 1,50 y 2,58 para Al/Fe-Al⁰50 y Al/Fe-Al⁰86 respectivamente, calculados de acuerdo con lo propuesto por Akitt *et al.*²⁸¹, para este sistema preparativo. No obstante, el mayor tiempo de envejecimiento térmico que mantuvo la disolución Al/Fe-Al⁰86 (38 h) pudo contribuir a mejorar la etapa de autoensamblaje, es decir, que los iones OH⁻ generados bajo estas condiciones lograron reaccionar, tal que

²⁸⁰ BI. Op. cit.

²⁸¹ AKITT y FARTHING, Aluminium-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium(III). Part 5. Slow hydrolysis using aluminium metal. Op. cit.

formaron especies poliméricas altamente cargadas y de gran tamaño representadas por una mayor fracción de polioxocaciones tipo Keggin $(\text{Al/Fe})_{13}^{7+}$ ²⁸², con la consecuente disminución en la conductividad eléctrica de la disolución.

Tabla 12. Características fisicoquímicas de las disoluciones intercalantes mixtas Al/Fe-Al⁰ en función de la relación de hidrólisis (Al³⁺/Al⁰)

Solución intercalante	RH	[Al] ^(w,x) (mol/L)	[Fe] ^(w,x) (mol/L)	CTM _f (mol/L)	pH (final)	$\rho^{(w)}$ (g/mL)	CE ^(w) (mS/cm)
Al/Fe-Al ⁰ 50	1,50	4,39	0,23	4,62	0,43	1,280	85,6
Al/Fe-Al ⁰ 86	2,58	3,98	0,27	4,25	3,32	1,330	58,6

RH: Relación de hidrólisis $[\text{Al}+\text{Fe}]/[\text{OH}^-]$ (mol/L), **CTM_f:** Concentración total de metales final (mol/L), **ρ :** Densidad (g/mL), **CE:** Conductividad eléctrica (mS/cm), **W:** Valor experimental para cada tipo de disolución intercalante, **X:** Cantidad necesaria para alcanzar el valor del metal activo RAM = 5,0 %Fe determinado por EAA.

En la tabla 13 se comparan las propiedades texturales y el comportamiento catalítico de los materiales modificados con las dos disoluciones intercalantes citadas frente a las del material de partida. El material modificado con la disolución intercalante con mayor RH (Al/Fe-Al⁰86-NS/5g), exhibió mayor incremento en la superficie BET representada en microporos (94 m²/g), así como un mejor comportamiento catalítico alcanzando 89,7 % de degradación de fenol y mayor tasa de consumo del peróxido adicionado (menos concentración de peróxido residual). También es destacable la estrecha correlación entre el área superficial y el espaciado basal del material (d_{001}) después del tratamiento térmico final.

Tabla 13. Características fisicoquímicas del material C2-EL modificado con Al/Fe-Al⁰ en función de la relación de hidrólisis (Al³⁺/Al⁰)

Material	S _{BET} ^(w) (m ² /g)	S _{μp} ^(w) (m ² /g)	S _{ext} ^(w) (m ² /g)	V _{μp} ^(w) (cm ² /g)	VTP ^(w) (cm ² /g)	Degradación PhO (%)	[H ₂ O ₂] _{rem} (mmol/L)
----------	---	--	---	---	---	---------------------	--

²⁸² BI. Op. cit.

C2-EL	67	18	48	0,007	0,092	6,3	3,97
C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 50-NS/5g	112	76	36	0,031	0,087	73,9	3,54
C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 86-NS/5g	132	94	37	0,038	0,106	89,7	3,32

S_{BET}: Área superficial BET, **S_{µp}**: Área de microporos, **S_{ext}**: Área superficial externa, **V_{µp}**: Volumen de microporos, **VTP**: Volumen total de poro, **[H₂O₂]_{rem}**: Concentración de peróxido remanente, **W**: Valores experimentales determinados por análisis de área de superficies (fisisorción de N₂)

De esta forma, la modificación con la disolución intercalante preparada con mayor porcentaje de aluminio metálico (Al³⁺/Al⁰ = 14/86) permitió superar la inestabilidad del oligómero mixto intercalado durante la etapa de pilarización que anteriormente solo llevaba a una pilarización parcial (figura 27).

4.5. Efecto de temperatura de calcinación final sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de las Al/Fe-PILCs preparadas a escala banco (1,4 kg)

Una vez determinadas las condiciones más favorables para la preparación del catalizador a partir de los precursores más concentrados posibles, se procedió a estudiar el efecto de las siguientes etapas críticas en el proceso de modificación (tabla 5, sección 3.5): tiempo de reacción, modo de agitación, lavado y temperatura de calcinación, ya que a medida que aumenta la escala de preparación se convierten en variables de difícil control.

Tabla 14. Espaciado basal, propiedades térmicas y texturales de Al/Fe-PILCs en función de la temperatura de calcinación y la concentración de la disolución intercalante

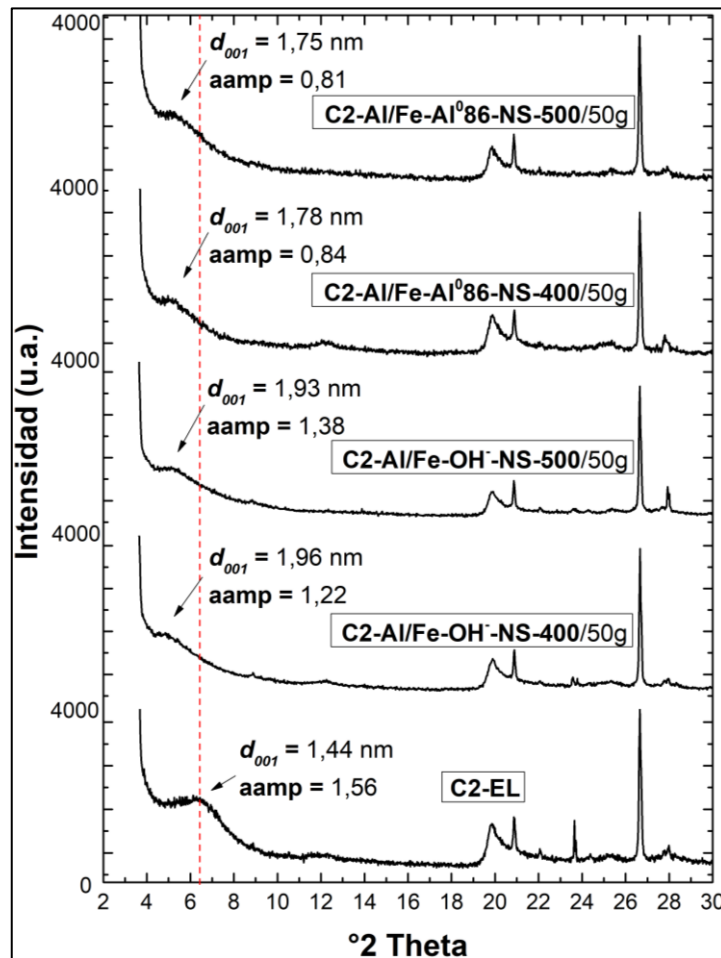
Muestra	TM ₁ ^a (°C)	Am ₁ ^b (%)	TM ₂ ^a (°C)	Am ₂ ^b (%)	d ₀₀₁ ^c (nm)	aamp	S _{BET} (m ² /g)	S _{Ext} (m ² /g)	S _{µp} (m ² /g)	VTP (cm ³ /g)
---------	--------------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------------	-------------------------------------	---------------------------------------	------	---	---	--	-----------------------------

C2-EL	83	6,55	471	4,91	1,44	1,56	58	32	26	0,076
C2-EL-Al/Fe-OH ⁻ -NS-400/50g	91	9,77	465	5,76	1,96	1,22	194	58	136	0,154
C2-EL-Al/Fe-OH ⁻ -NS-500/50g					1,93	1,38	183	54	129	0,132
C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 86-NS-400/50g	88	7,51	458	5,16	1,78	0,84	189	57	132	0,121
C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 86-NS-500/50g					1,75	0,81	181	64	117	0,107

a: temperatura de efecto térmico 1 o 2 (determinada por el valor mínimo del pico endotérmico por DSC), b: pérdida de masa en el evento térmico 1 o 2 (determinado por TGA), c: valores obtenidos por análisis DRX, d_{001} : Espaciado basal, aamp: anchura a altura media de pico, S_{BET} : Área superficial BET, $S_{\mu p}$: Área de microporos, S_{ext} : Área superficial externa, $V_{\mu p}$: Volumen de microporos, VTP : Volumen total de poro

Los difractogramas de la figura 33 demostraron una buena incorporación del oligómero mixto (Al/Fe) arrojando expansiones características de Al/Fe-PILCs, incluso con la disolución más concentrada y el método de intercalación más concentrado (C2-EL-Al/Fe-Al⁰86-NS/50g) con valores d_{001} de 1,78 nm y 1,75 nm, logrando superficies específicas BET de 184 m²/g y 183 m²/g, de los materiales calcinados a 400 y 500 °C respectivamente; en ambos casos aproximadamente 70 % de la superficie representada en microporos (tabla 14). Los modificados con la disolución de referencia (Al/Fe-OH) de medio diluido presentaron mayor espaciado basal tanto el calcinado a 400 °C (1,96 nm), como el calcinado a 500 °C (1,93 nm), pero los valores de superficie específica y contenido de microporos no difirieron tanto.

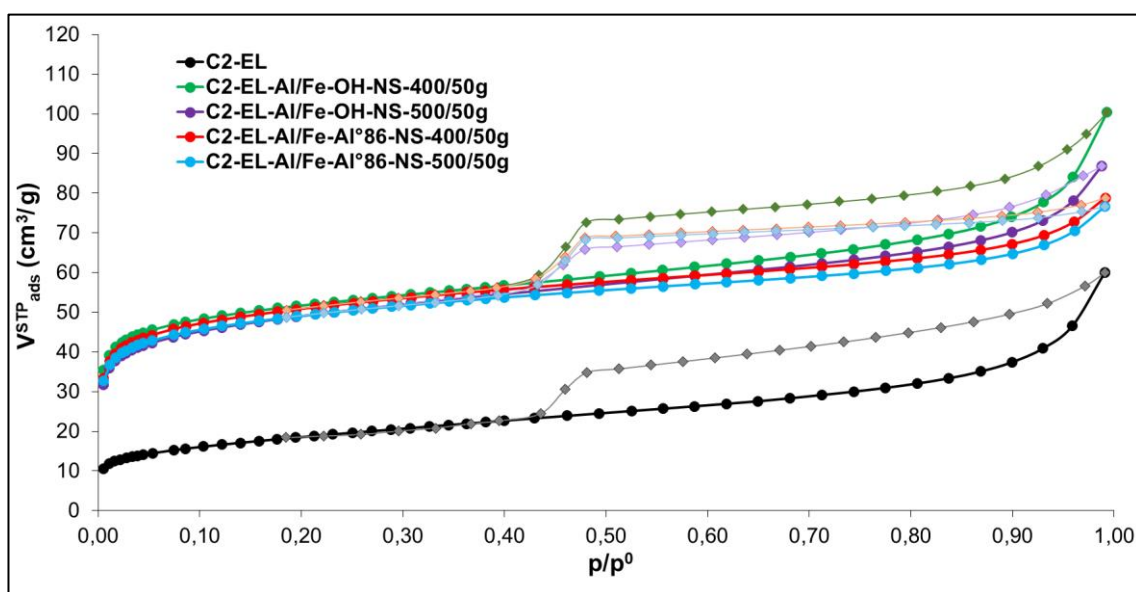
Figura 33. Difracción de rayos X-Polvo (DRX-P), de Al/Fe-PILCs en función de la temperatura de calcinación y la concentración de la disolución intercalante.



La temperatura de calcinación no ejerció cambios significativos sobre los patrones de difracción de los materiales modificados a partir de la arcilla C2-EL. Sin embargo, claramente los materiales modificados con la disolución en medio concentrado exhibieron una mayor uniformidad en la distribución del tamaño de microporos en comparación con los materiales modificados con el precursor diluido (menores valores en el ancho a altura media de pico, Tabla 14), entre los cuales el sólido calcinado a 500 °C tuvo el menor valor. Comportamiento inverso mostraron los materiales modificados con el precursor diluido. De otro lado, el área de microporos para ambas concentraciones de disolución disminuyó cuando se calcinó a 500 °C, comportamiento posiblemente asociado a la deshidroxilación estructural de los grupos OH del material (TM₂, Figura 35) sacrificando microporosidad del material. Todos los materiales modificados presentaron isothermas de adsorción/desorción con un comportamiento

combinado entre tipo II y tipo IV, característico de materiales micro/mesoporosos como las arcillas pilarizadas (figura 34).

Figura 34. Isotermas de adsorción/desorción de N₂, de Al/Fe-PILCs en función de la temperatura de calcinación y la concentración de la disolución intercalante.



El análisis simultáneo TGA/DSC de los materiales intercalados (sin la etapa de calcinación final) se resume en la tabla 14; se encontró que el tratamiento térmico del material intercalado tanto con el precursor de medio diluido (Al/Fe-OH⁻) como con el de medio concentrado (Al/Fe-Al⁰86) condujo a dos eventos endotérmicos en los termogramas (Figura 35); el primero fue un aumento de la temperatura de eliminación de la humedad fisisorbida (TM₁)²⁸³ en los materiales modificados respecto al de partida, igualmente con mayores porcentajes en peso perdido del material, lo cual obedece al mayor volumen de poros en los materiales modificados; éste porcentaje fue mayor para la preparación de medio diluido (9,71 %) respecto a la de medio concentrado (7,51 %). La temperatura del segundo evento térmico (TM₂) corresponde a la

²⁸³ CARRIAZO, J., et al. Caracterización térmica y espectroscópica de arcillas pilarizadas con soluciones polihidroxocatiónicas de Al, Ce, Fe. *En: Revista colombiana de química*. 2008. vol. 37, no. 2

deshidroxilación estructural de los grupos OH⁻ en las capas octaédricas del material, característica de las esmectitas ²⁸⁴, y disminuyó como producto de la intercalación posiblemente debido a la mayor exposición de la superficie del espacio interlaminar en los materiales, tanto para el precursor diluido como para el concentrado. Por último, se observa el mismo evento exotérmico en todas las muestras a temperaturas superiores a 890 °C (figura 35), que se atribuye a la delaminación estructural del material, cambio de fase típicamente exotérmico ²⁸⁵. En síntesis, a mayor concentración del precursor intercalante disminuyeron en mayor medida las temperaturas de deshidratación y deshidroxilación estructural, mientras que mayores valores de d_{001} condujeron a una mayor pérdida de agua estructural (Am₂).

Por otra parte, los perfiles de reducción (TPR-H₂) de los materiales modificados con disolución concentrada (Al/Fe-Al⁰86, figura 36), muestran que la temperatura de calcinación es directamente proporcional a las temperaturas de reducción, mientras que para los preparados por Al/Fe-OH se tiene el comportamiento inversamente proporcional. En el primer evento térmico T_{1M} (445 °C a 600 °C) a mayores concentraciones de disolución intercalante, se tiene un mayor consumo de gas reductor evidenciando mayor presencia de hierro extra-estructural, esto posiblemente puede deberse a la alta concentración de los metales en la disolución comparada con la preparada en medio diluido (Al/Fe-OH), donde los problemas difusionales juegan un papel importante cuando se trabajan medios altamente concentrados y hacen que parte de los metales se depositen en la superficie del material siendo de fácil acceso para la reacción de reducción.

²⁸⁴ LIU, Haiyan, et al. Green synthesis of zeolites from a natural aluminosilicate mineral rectorite: Effects of thermal treatment temperature. En: Applied Clay Science. 2014. vol. 90

²⁸⁵ ZHOU, et al. Op. cit.

Figura 35. Termogramas simultáneos (TGA/DSC) de los materiales intercalados a partir de la arcilla C2-EL en función de la concentración del precursor metálico.

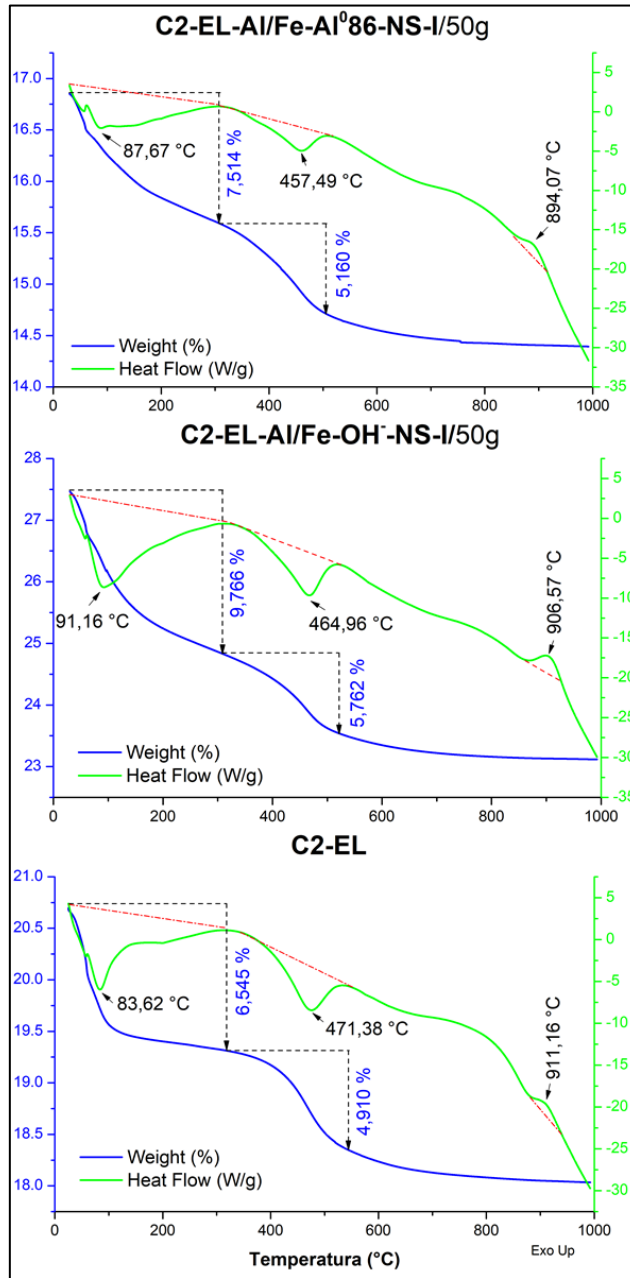
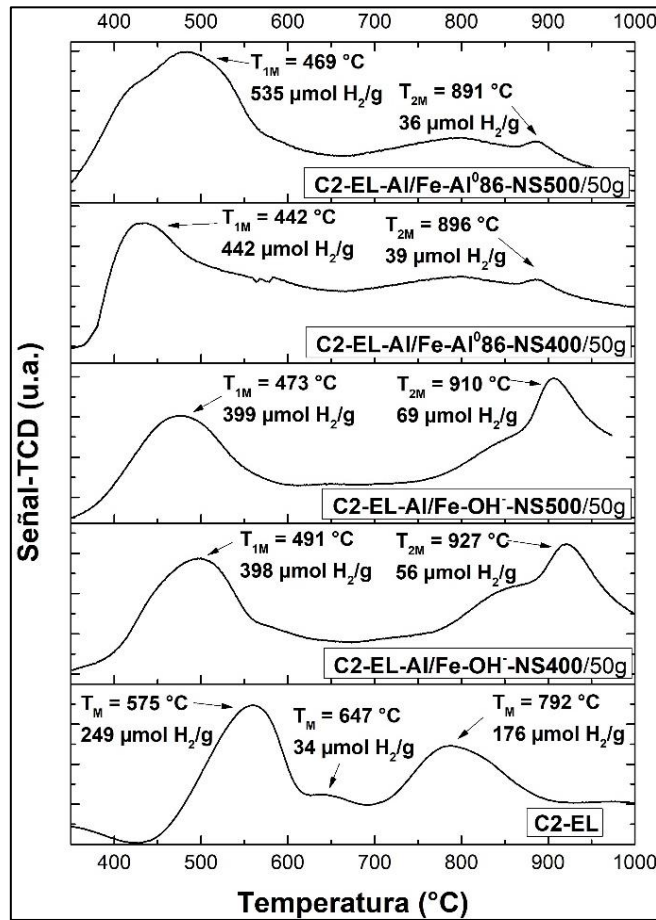


Figura 36. Perfiles de reducción TPR-H₂ de Al/Fe-PILCs en función de la temperatura de calcinación y la concentración de la disolución intercalante.



El segundo evento de reducción en los materiales modificados se obtuvo a temperaturas superiores a 890 °C (T_{2M}), señal ausente en el material de partida (C2-EL); este resultado es muy importante, ya que sugiere que el hierro hace parte de verdaderos pilares Al/Fe (Fe_{ais}), confirmando la hipótesis inicialmente propuesta por Galeano *et al.* (2010)²⁸⁶ para explicar este evento de reducción. Los materiales preparados con la disolución intercalante concentrada exhibieron porcentajes de consumo de hidrógeno por hierro aislado respecto al consumo total que oscilaron entre 8,11 y 6,30 % (asimilable de manera aproximada a un % Fe_{ais}), asumiendo que el consumo de hidrógeno

²⁸⁶ GALEANO, et al. Op. cit.

solo se lleva a cabo por especies de Fe, únicas reducibles a las condiciones de análisis, tabla 15). Esta fracción del metal en sitios aislados se ha reportado como la más activa en la reacción PCFH²⁸⁷, y parece desfavorecerse en la medida en que aumenta la temperatura de calcinación final del material; llama la atención que se obtuvo un comportamiento inverso en los materiales preparados con la disolución intercalante diluida (Al/Fe-OH), posiblemente debido a la mayor fuerza de interacción del hierro aislado como verdadero pilar mixto donde es necesario una mayor temperatura para la reducción asociada a la hidrólisis lenta y diluida que da lugar a una mayor estabilidad del oligómero formado frente a el tratamiento térmico.

Tabla 15. Capacidad de intercambio catiónico y concentración de óxidos metálicos en arcilla C2-EL modificada en función de la concentración del precursor intercalante y la temperatura de calcinación, empleando operaciones unitarias de escala banco (1,4 kg).

Material	CIC ^(w) meqNH ₄ ⁺ /100g	CC ^(w) (%)	Al ₂ O ₃ ^(w,x) (%)	Fe ₂ O ₃ ^(w,x) (%)	Fe _{inc} ^(w,x) (% Fe ₂ O ₃)	Fe _{ais} ^(w) (%)
C2-EL	167	--	17,84	8,61	--	--
C2-EL-Al/Fe-OH-NS-400/50g	92	45	23,30	10,40	1,79	12,33
C2-EL-Al/Fe-OH-NS-500/50g	83	50	23,79	11,06	2,45	14,74
C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 86-NS-400/50g	106	36	23,90	10,37	1,76	8,11
C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 86-NS-500/50g	115	31	23,41	10,18	1,57	6,30

CIC: Capacidad de Intercambio Catiónico, **CC:** Capacidad de intercambio catiónico compensado, **W:** Valores experimentales, **X:** Determinado por FRX, **Fe_{inc}:** Hierro incorporado, **Fe_{ais}:** Hierro aislado como verdaderos pilares mixtos (Al/Fe). * Agitación mecánica, baño termostático, 4 h de adición de arcilla, 8 h de modificación a 70 °C + 12 horas a 25 °C, lavados por sedimentación hasta (60 mS/cm).

Se puede establecer entonces, que la deshidroxilación de los grupos OH⁻ estructurales (T_{M2} TGA/DSC, tabla 14) a temperaturas de calcinación superiores a 450 °C favorece la localización específica del hierro (Fe_{ais}, tabla

²⁸⁷ *Ibíd.*

15) en los materiales modificados con disolución diluida, pero desfavorece lo propio en los modificados con disolución concentrada.

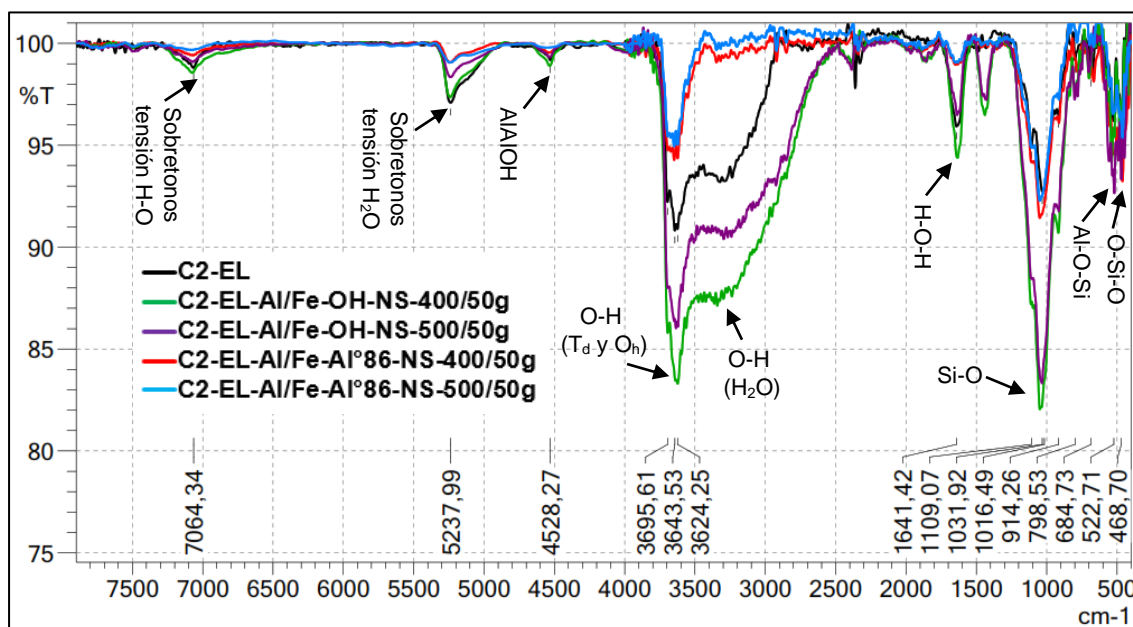
El análisis elemental de los sólidos (FRX, tabla 15) demostró un incremento en el contenido de aluminio y hierro en todos los materiales modificados. A mayor concentración de disolución intercalante, la eficiencia de inserción del hierro disminuyó, posiblemente porque aumentan los problemas difusionales de los metales hidrolizados a través de los poros de la arcilla; esto a su vez puede estar relacionado con el mayor tamaño promedio de los policationes condensados en medio concentrado. De igual manera, el porcentaje de hierro incorporado (Fe_{inc}) resultó inversamente proporcional a la temperatura de calcinación del material para el precursor concentrado y viceversa para el diluido. Por lo tanto, los materiales con mayor porcentaje de hierro incorporado fueron C2-EL-Al/Fe-Al⁰86-NS-400/50g (1,76 % Fe_{inc}) y C2-EL-Al/Fe-OH-NS-500/50g (2,45 % Fe_{inc}), hecho que se ve claramente reflejado en el comportamiento catalítico, como se verá más adelante.

Por otra parte, la mayor compensación de la CIC del material de partida la presentaron los sólidos modificados con la disolución intercalante diluida para ambas temperaturas de calcinación (45 %CC - 400 °C; 50 %CC - 500 °C), una vez más con un comportamiento inverso para la disolución intercalante concentrada; esto demuestra que la hidrólisis en medio concentrado disminuye la carga positiva promedio por aducto metálico y/o incrementa el tamaño promedio de los policationes estabilizados. Por lo tanto, la temperatura más apropiada para favorecer la intercalación de los policationes Al/Fe generados en medio concentrado vía intercambio catiónico fue de 400 °C.

En la figura 37 se observan los espectros IR de los materiales modificados, con un comportamiento idéntico al de las muestras analizadas en el anexo D; se observa un ligero desplazamiento de todas señales características de los aluminosilicatos hacia menores números de onda respecto al material de partida. Teniendo en cuenta que se empleó en todas las determinaciones la misma cantidad de muestra, la menor intensidad de las

señales en el IR cercano y medio para H₂O y -O-H en los materiales preparados con el precursor metálico concentrado se puede atribuir a una menor concentración tanto de agua adsorbida como estructural (grupos OH de las láminas) en estos materiales, en estrecha correlación con los porcentajes de masa perdida para los eventos térmicos correspondientes (tabla 14), una vez más, inverso al comportamiento a los materiales de medio diluido; éste efecto fue mucho más marcado en la banda de flexión H-O-H a 1642 cm⁻¹. Más interesante aún, este comportamiento de esta señal en particular en los dos materiales de medio diluido, podrían asociarse directamente con una mayor interacción entre los grupos OH estructurales de la arcilla y los pilares incorporados conforme sube la temperatura de calcinación por encima de la temperatura de deshidroxilación, es decir, podrían ser una evidencia indirecta del grado de anclaje de los pilares mixtos por medio de enlaces covalentes.

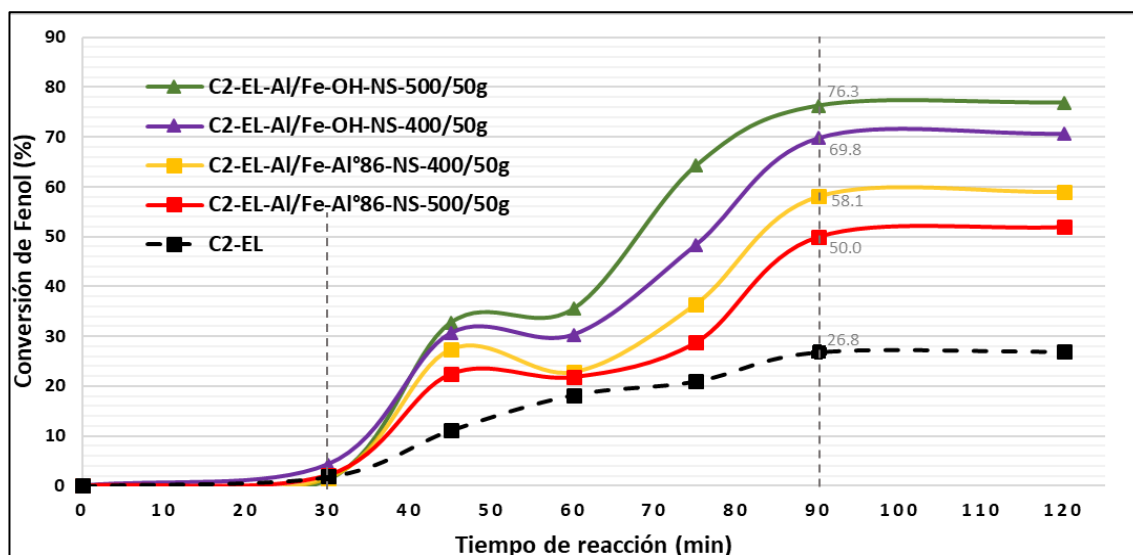
Figura 37. Espectros FTIR medio y cercano (MID/NIR) de Al/Fe-PILCs en función de la temperatura de calcinación y la concentración de la disolución intercalante.



Los minerales tipo esmectita tienen la capacidad de adsorber moléculas polares en su región interlaminar; en la figura 38 se comparó el comportamiento catalítico en la reacción PCFH fenol de los catalizadores preparados en esta sección. El catalizador con mayor eficiencia en la

degradación de fenol presentó un porcentaje de eliminación de 76,3 % (C2-EL-Al/Fe-OH-NS-500/50g), seguido de su homólogo calcinado a 400 °C; esto demuestra una excelente correlación de su respuesta catalítica con sus propiedades fisicoquímicas. En el caso de los sólidos preparados en medio concentrado, a mayor temperatura de calcinación se observó un menor porcentaje de degradación de fenol, lo cual es coherente con la disminución tanto en el porcentaje de hierro incorporado, como en la fracción de hierro aislado (tabla 15).

Figura 38. Degradación PCFH de fenol con Al/Fe-PILCs en función de la



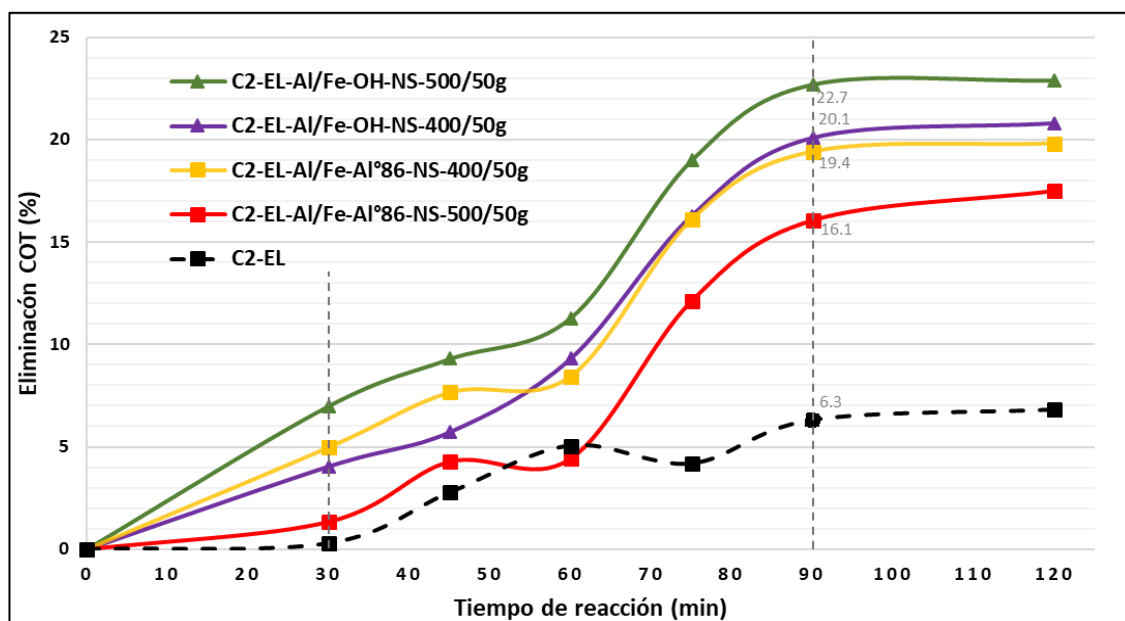
temperatura de calcinación y concentración de la disolución intercalante.

pH 3,7, temperatura $25 \pm 2,0$ °C, [Al/Fe-PILC] = 0,5 g/L, [PhO]₀ = 26,1 mg/L, ρ_0 = 20,0 mg/L, dosis de H₂O₂ = 37,9 mmol/L mediante goteo constante de 30 a 90 min (tiempo neto de reacción = 1 hora)

La mineralización del contaminante, seguida mediante análisis de COT (figura 39), mostró un comportamiento proporcional al de la degradación del contaminante (ver tabla 16); en el caso particular de los materiales preparados con la disolución concentrada Al/Fe-Al⁰86, la mayor eliminación de COT para fenol se vio favorecida a menor temperatura de calcinación, en buena correlación con lo anteriormente discutido respecto a los análisis DRX y BET. El mayor espaciado basal y contenido de microporos en C2-EL-Al/Fe-Al⁰86-NS-400/50g proporciona mayor disponibilidad para la adsorción, pero también una mayor tasa de activación de peróxido y degradación del contaminante,

proporcional al contenido de hierro aislado. Una vez más, el mejor comportamiento catalítico entre los materiales de medio diluido fue el calcinado a 500 °C coincidente con sus mejores propiedades fisicoquímicas.

Figura 39. Eliminación de COT en la reacción PCFH de fenol con Al/Fe-PILCs en función de la temperatura de calcinación y concentración de la



disolución intercalante (1 hora de adición de peróxido)

En la tabla 16 se puede observar que la concentración de peróxido remanente a tiempo final de reacción ($[H_2O_2]_{rem}$) resultó inversamente proporcional en todos los casos a la eficiencia catalítica de los materiales, tanto en términos de degradación como de mineralización. Esto demuestra que hay una correlación directa entre respuesta catalítica de estos materiales y el consumo de peróxido de hidrógeno, acorde con el mecanismo de la reacción de Fenton y, en especial, con el contenido de hierro incorporado (tabla 15). Además, todos los catalizadores fueron muy estables frente a la lixiviación del Fe en condiciones de reacción, pues la concentración de Fe medida al final de cada ensayo catalítico fue menor a 0,1 mg/L, demostrando de manera inequívoca que la actividad observada no fue vía Fenton homogéneo por hierro lixiviado.

Tabla 16. Comportamiento catalítico de los materiales en la degradación PCFH de Fenol (PhO), Naranja de Metilo (NM) y patrón sintético de Materia Orgánica Natural (MON), en función de la temperatura de calcinación y concentración de disolución intercalante (1 hora de reacción).

Materiales	Contaminantes	Degradación (%)			Eliminación de COT (%)			[H ₂ O ₂] _{rem} (mmol/L)			[Fe] _{Lix}		
		PhO ^a	NM ^b	MON ^c	PhO ^(w)	NM ^(w)	MON ^(w)	PhO ^(w)	NM ^(w)	MON ^(w)	PhO ^(w,x)	NM ^(w,x)	MON ^(w,x)
C2-EL		26,79	9,34	5,24	6,29	4,10	8,19	3,79	1,26	0,35	0,007	0,007	0,006
C2-EL-Al/Fe-OH-NS-400/50g		69,76	45,08	25,57	20,08	16,63	29,35	3,45	1,14	0,23	0,028	0,023	0,025
C2-EL-Al/Fe- OH-NS-500/50g		76,28	51,28	28,14	22,70	17,57	31,85	3,34	1,13	0,22	0,024	0,025	0,024
C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 86-NS-400/50g		58,09	32,96	18,71	19,40	16,16	29,42	3,38	1,22	0,25	0,037	0,030	0,032
C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 86-NS-500/50g		50,03	28,15	16,08	16,06	14,68	28,50	3,60	1,21	0,25	0,044	0,041	0,037

a Determinado por análisis colorimétrico a $\lambda_{max} = 510 \text{ nm}$

b Determinado por análisis colorimétrico a $\lambda_{max} = 466 \text{ nm}$

c Determinado por análisis colorimétrico a $\lambda_{max} = 456 \text{ nm}$ (color verdadero)

W: Valores experimentales *X*: determinado por EAA.

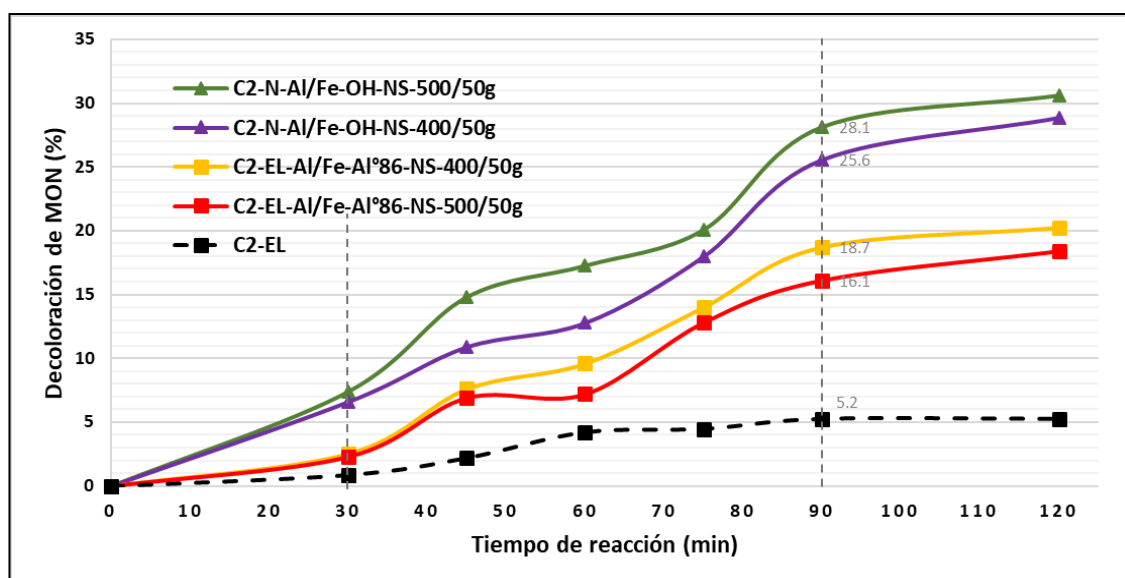
Adicional a lo anterior, se observa claramente un efecto de la temperatura de calcinación de la Al/Fe-PILC sobre la estabilidad química del material final en el medio de reacción PCFH; los materiales con los mayores d_{001} , S_{BET} , superficie de microporos y fracción de Fe aislado como función de la temperatura de calcinación, fueron también los que exhibieron la mayor estabilidad química en la reacción PCFH. Para los materiales preparados se evaluó también el comportamiento catalítico en la degradación PCFH de naranja de metilo (NM) (Anexo E) y patrón sintético de materia orgánica natural (MON), éste último un excelente modelo de la materia orgánica presente en aguas superficiales reales (sección 4.5.1.), que puede dar luces sobre el potencial de la tecnología para mejorar las propiedades fisicoquímicas del agua de consumo.

4.5.1. Comparación del comportamiento catalítico de las Al/Fe-PILC en la degradación de MON en comparación con fenol y naranja de metilo

La actividad catalítica de los catalizadores en la reacción PCFH para la degradación de MON, se presenta en igual orden que los obtenidos para fenol (PhO) y naranja de metilo (NM), donde las propiedades texturales, el espaciado basal y la incorporación de Fe demostraron ser parámetros importantes sobre la eficiencia activando la reacción. En términos generales, se observa que la preparación en medio concentrado lleva a disminuir la eficiencia catalítica del material en la degradación de todas las moléculas estudiadas, pero llama la atención que la mineralización de MON es el único parámetro que se mantiene en valores muy comparables entre los materiales preparados en medio concentrado y los de medio diluido. Este resultado es muy importante, ya que sugiere que la preparación del catalizador a mayor escala, a partir de un precursor metálico mucho más concentrado, no afectaría significativamente el nivel de mineralización de la materia orgánica natural presente en aguas reales, de enorme importancia en aras de optimizar la producción de aguas de consumo.

El color verdadero ($\lambda_{\max} = 456 \text{ nm}$) permitió hacer un seguimiento a la concentración de los grupos cromóforos en la MON (figura 40) durante los ensayos catalíticos. Los materiales que exhibieron un mejor comportamiento en términos de eliminación de color fueron los preparados con Al/Fe-OH (25,6 % y 28,1 % para 400 °C y 500 °C, respectivamente), como antes, con tendencia inversa para Al/Fe-Al⁰86 en función de la temperatura de calcinación (18,7 % y 16,1% para 400 °C y 500 °C, respectivamente). Estos resultados correlacionan con las propiedades fisicoquímicas de estos materiales y el comportamiento catalítico encontrado sobre fenol.

Figura 40. Decoloración PCFH de MON activada por Al/Fe-PILCs en función de la temperatura de calcinación y de la concentración de la disolución intercalante

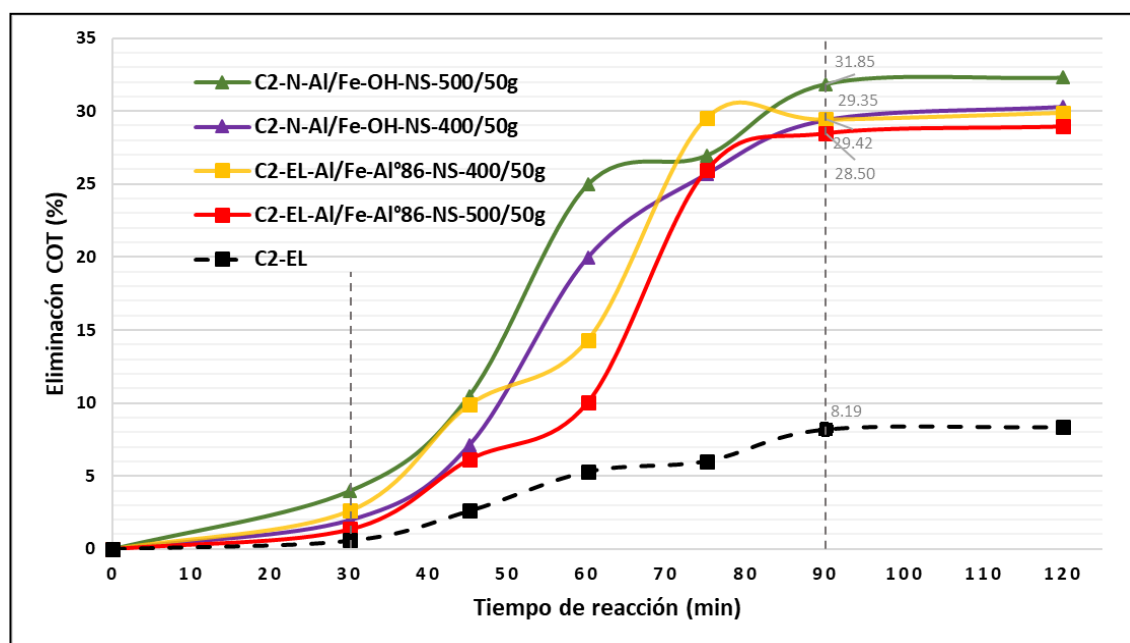


Color verdadero ($\lambda_{\max} = 456 \text{ nm}$), pH 7,0, temperatura $25 \pm 2,0 \text{ }^\circ\text{C}$, [Al/Fe-PILC] = 0,5 g/L, $\rho_0 = 20,0 \text{ mg/L}$, dosis de $\text{H}_2\text{O}_2 = 51,2 \text{ mmol/L}$ (1 hora de adición de peróxido).

Pero la mineralización del carbono orgánico total a CO_2 y H_2O (COT, figura 41) arrojó valores mucho más cercanos para las dos concentraciones de disolución intercalante, lo que potencia la aplicación de la tecnología PCFH en la potabilización de aguas reales, en las cuales conviene más la mineralización total sobre la decoloración del afluente. Este comportamiento contrasta muy claramente con lo observado para PhO y NM (ver tabla 16), en donde el desempeño catalítico cambió más drásticamente entre los dos casos. Los

perfiles de peróxido remanente y estabilidad del metal activo concuerdan con las propiedades fisicoquímicas de los materiales y el orden de estabilidad de estos en la reacción PCFH.

Figura 41. Eliminación de COT en la reacción PCFH de MON con Al/Fe-PILCs en función de la temperatura de calcinación y la concentración de la



disolución intercalante (1 hora de adición de peróxido).

En síntesis, en esta sección se demostró que la preparación del catalizador Al/Fe-PILC con una disolución intercalante alrededor de 77 veces más concentrada, condujo a un material con excelentes propiedades fisicoquímicas, en el rango de las típicas para estos materiales reportados en medio diluido con disoluciones intercalantes preparadas mediante el método convencional de hidrólisis ^{288,289,290,291,292}; éste resultado es muy importante

²⁸⁸ GALEANO, et al. Op. cit.

²⁸⁹ ZENG, et al. Op. cit.

²⁹⁰ CATRINESCU, et al. Op. cit.

²⁹¹ BANKOVIĆ, et al. Op. cit.

para facilitar el aprovechamiento de éste tipo de materiales en aplicaciones a escala real/industrial, con un método de preparación ambientalmente amigable, dando cumplimiento satisfactorio al primer objetivo específico planteado en esta investigación, elucidando el efecto de los principales parámetros de preparación del catalizador a escala, simulando todas las operaciones unitarias necesarias para la preparación a 10 kg, sobre las propiedades fisicoquímicas y su respuesta catalítica PCFH.

4.6. Escalamiento del método de preparación del catalizador Al/Fe-PILC desde escala laboratorio a escalas banco (1,4 kg) y 10 kg

Es importante mencionar que las condiciones de preparación tanto de disolución intercalante como de catalizador realizadas a escala laboratorio (50g) y banco (1,4 kg) sirvieron como base para obtener información de los aspectos más importante a tener en cuenta en cada uno de los procesos, sin embargo, al incrementar el volumen de trabajo, fue necesario implementar estrategias de particularidad tecnológica ya que no todos los implementos permitieron abastecer las condiciones de velocidad de agitación, control de temperatura, adición de aluminio metálico y etapa de lavado de arcilla intercalada aplicadas a escalas inferiores a 10 kg, esta serie de inconvenientes se intentaron contrarrestar usando un mayor tiempo de exposición tanto en las preparaciones de disolución intercalante como en la intercalación, replicando de manera sustancial las condiciones previamente encontradas; con el fin preservar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores y logrado resultados comparables cercanos a las obtenidos a escalas laboratorio y banco tal como se describe a continuación.

²⁹² KHANKHASAEVA, Sesegma Ts, et al. Preparation, characterization and catalytic application of Fe- and Fe/Al-pillared clays in the catalytic wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol. En: Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier 2008, p. 1311-1314.

En el proceso de escalado en la preparación de la disolución intercalante Al/Fe-Al⁰86 las propiedades fisicoquímicas (tabla 17) no se afectaron significativamente entre la escala banco y la escala 10 kg, a pesar de aumentar en nueve veces el volumen de síntesis. La disolución Al/Fe-Al⁰86/18L presentó una menor concentración total de metales final (CTM_f) por el efecto de dilución como consecuencia de la adición de 0,5 L de ácido clorhídrico que fue necesaria en esta preparación para evitar la gelificación de la disolución, debido a que la máxima velocidad de agitación disponible en el reactor de 80 L fue alrededor de 320 rpm en comparación con una mayor a 1200 rpm en las preparaciones a menor escala; este efecto observado solo a la mayor escala se atribuyó al incremento notable en la densidad e inicio de precipitación de los metales en forma de oxihidróxidos, dada a la muy rápida hidrólisis del aluminio metálico en algunas zonas del reactor en comparación con otras gradientes de concentración.

Tabla 17. Características fisicoquímicas de la disolución intercalante Al/Fe-Al⁰86 en función de la escala de preparación: escala banco 1,4 kg (2,0 L) y escala 10 kg (18,0 L)

Solución intercalante	[Al]^(w,x) (mol/L)	[Fe]^(w,x) (mol/L)	CTM_f (mol/L)	pH (final)	ρ^(w) (g/mL)	CE^(w) (mS/cm)
Al/Fe-Al ⁰ 86/2L	3,98	0,27	4,25	3,32	1,330	58,6
Al/Fe-Al ⁰ 86/18L	3,72	0,30	4,02	3,28	1,303	57,3

CTM_f: Concentración total de metales final, ρ: Densidad, CE: Conductividad eléctrica, W: Valor experimental, X: Cantidad necesaria para alcanzar el valor del metal activo RAM = 5,0 %Fe determinado por EAA.

En primera instancia los resultados del proceso de modificación vía intercalación/pilarización estudiados a escala laboratorio y a escala banco (1,4 kg) permitieron obtener información valiosa sobre las etapas y factores más cruciales en la preparación del precursor metálico intercalante, en procura de lograr replicar el método en la producción de 10 kg del catalizador; los parámetros tiempo de hidrólisis, tiempo de reacción, tiempo de intercalación, velocidad de agitación, velocidad de adición de Al⁰ y condiciones de lavado del material intercalado, demostraron ser claves para preservar en la mayor medida posible las propiedades fisicoquímicas de la Al/Fe-PILC respecto a la preparación a escala de laboratorio.

En la tabla 18 se resumen los principales resultados del análisis térmico, la CIC y el análisis elemental de los materiales. En los resultados termogravimétricos se observa claramente que el escalado desde laboratorio hasta 1,4 kg arrojó resultados muy comparables tanto en temperatura como en pérdida de masa asociada a los dos eventos térmicos analizados; no obstante, la pérdida de masa para ambos eventos térmicos se incrementó notablemente en el material preparado a escala 10 kg, aunque las temperaturas se mantuvieron en valores intermedios (Anexo F, figura F1). Por su parte, el porcentaje de carga compensada (%CC) disminuyó paulatinamente a medida que se aumentó la escala de preparación, lo cual sugiere que la carga promedio de los policonos decreció y/o que su tamaño promedio incrementó a medida que aumentó la escala de preparación. Es interesante, mencionar, que el porcentaje de incorporación de hierro (%Fe_{inc}) se mantuvo sin diferencias notables independientemente de la escala de preparación y dentro del rango típico de Al/Fe-PILCs reportadas a escala de laboratorio y en medio diluido^{293,294}, a pesar de haber sido modificados en medio concentrado.

Tabla 18. Propiedades térmicas, capacidad de intercambio catiónico y contenido de óxidos metálicos en Al/Fe-PILCs en función de la escala de preparación: laboratorio (50 g), banco (1,4 kg) y piloto (10 kg).

Muestra	TM ₁ ^a (°C)	Δm ₁ ^b (%)	TM ₂ ^a (°C)	Δm ₂ ^b (%)	CC ^(w) (%)	Al ₂ O ₃ ^(w,x) (%)	Fe ₂ O ₃ ^(w,x) (%)	Fe _{inc} ^(w,x) (%Fe ₂ O ₃)	Fe _{ais} (%)
C2-EL	83	6,55	471	4,91	--	17,84	8,61	--	--
C2-EL- Al/Fe- Al ⁰ 86-NS- 400/50g	88	7,51	458	5,16	36	23,90	10,37	1,76	8,11
C2-EL- Al/Fe- Al ⁰ 86/1,4kg	93	8,06	465	5,51	31	21,20	10,34	1,73	8,16
C2-EP	85	9,09	479	6,64	--	21,20	11,47	--	--
C2-EP-	90	9,84	462	7,28	29	26,51	13,24	1,77	4,30

²⁹³ GALEANO, et al. Op. cit.

²⁹⁴ NAJJAR, et al. Op. cit.

Al/Fe- Al ⁰ 86/10kg									
-----------------------------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--

a: temperatura de efecto térmico (determinada por el valor mínimo del pico endotérmico DSC), **TM_x:** Temperatura máxima (evento 1 o 2), **b:** diferencia en pérdida de masa (determinado por análisis TGA), **AM_x:** Porcentaje pérdida de masa (evento 1 o 2), **CC:** Capacidad de intercambio catiónico compensado (determinado por CIC), **W:** Valores experimentales, **X:** Determinado por FRX, **Fe_{inc}:** Hierro incorporado, **Fe_{ais}:** Hierro aislado como verdaderos pilares mixtos (Al/Fe)

En contraste, los perfiles de reducción TPR-H₂ para los catalizadores preparados a diferentes escalas (figura 42), revelaron una caída notable en el consumo de hidrógeno atribuido a especies de hierro aislado (T > 890 °C), relacionado con la estabilización de verdaderos pilares mixtos Al/Fe. Esto demuestra que la velocidad de agitación tanto en la preparación de la disolución intercalante concentrada como en la intercalación es un factor operacional esencial para un escalado exitoso; posiblemente la menor velocidad de agitación durante la etapa de disolución del aluminio elemental desfavoreció la formación de policationes con el Fe sustituyendo posiciones estructurales dentro de la estructura de Keggin, explicando el cambio notable en la fracción Fe_{ais} estabilizado en los materiales finales.

De otro lado, se puede observar que el espaciado basal d₀₀₁ (figura 43) disminuyó leve pero paulatinamente en la medida en que se incrementó la escala de preparación del material, en buena correlación con los patrones de compensación de carga catiónica (CC, tabla 18). Es notable también la elevada correlación entre lo anterior y el área superficial BET de los materiales modificados en comparación a los materiales de partida (tabla 19); las isothermas completas se muestran en el Anexo F. Se puede observar que el escalamiento sacrificó primordialmente área de microporos, posiblemente relacionado de manera directa con la menor eficiencia de incorporación de los metales vía intercambio catiónico relacionado con un menor tiempo y velocidad de agitación, lo que a su vez condujo a una menor densidad de pilares estabilizados en el espacio interlaminar.

Figura 42. Perfiles de reducción TPR-H₂ de Al/Fe-PILCs en función de la escala de preparación: laboratorio (50 g), banco (1,4 kg) y piloto (10 kg).

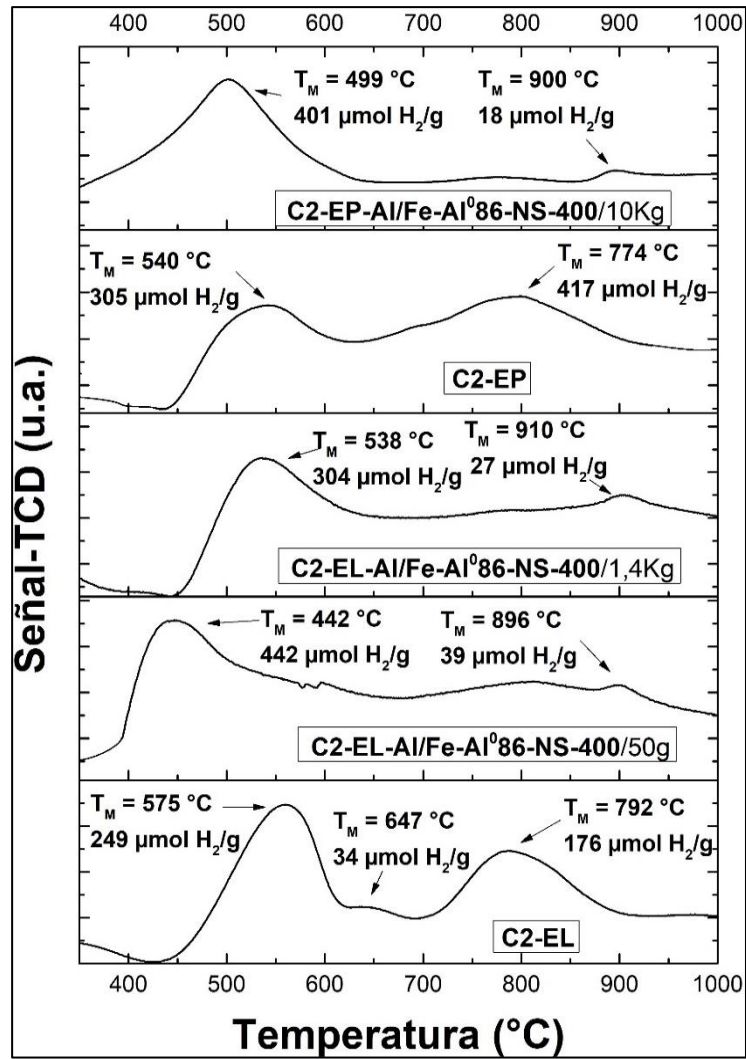
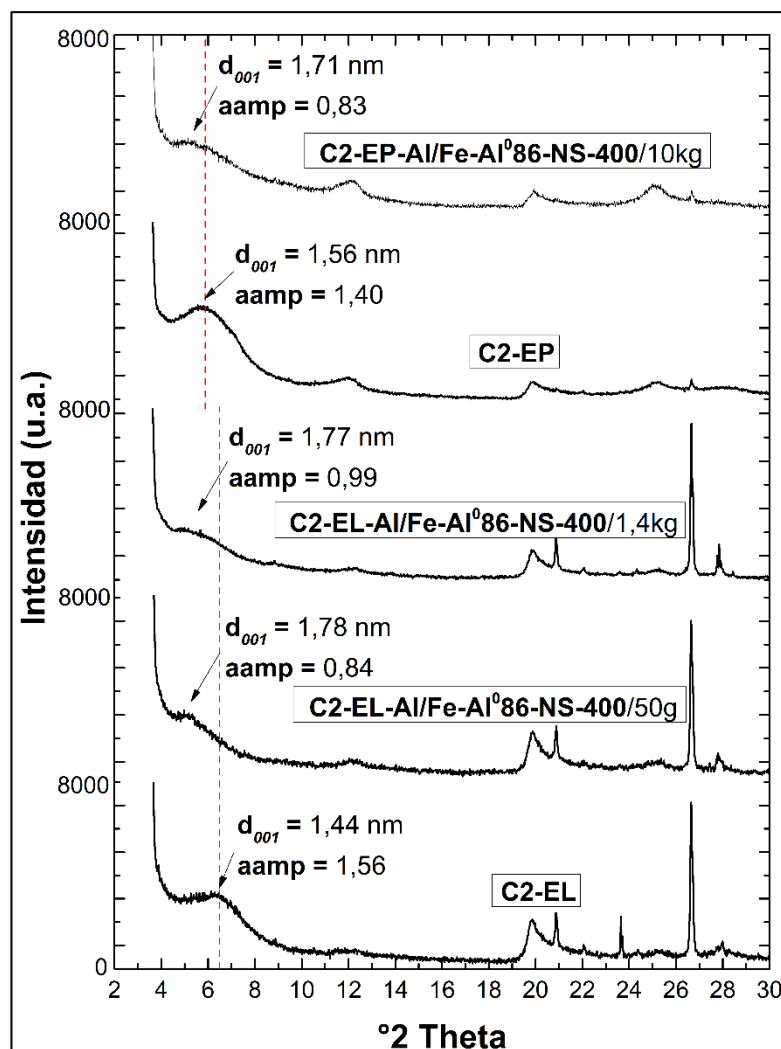


Figura 43. Difracción de Rayos X en Polvo (DRX-P) de Al/Fe-PILCs en función de la escala de preparación: laboratorio (50 g), banco (1,4 kg) y piloto (10 kg)



La distribución en el ancho de microporos determinadas por la ecuación de Horvath Kawazoe (H-K) se comparan para todas las muestras en la figura 44; se observa que los materiales de partida C2-EL y C2-EP presentaron distribuciones muy similares parecidas ($B_{\mu p}$) y bajos volúmenes de microporos ($V_{\mu p}$, ver tabla 19); confrontados con sus materiales modificados, se evidencia un incremento notable en la microporosidad, con un patrón bimodal en la distribución de los microporos formados, de la siguiente manera: una primera señal (p1) con ancho media de poro $\sim 3,5 \text{ \AA}$, que probablemente corresponde a una fracción del aluminosilicato intercalada con especies mixtas Al/Fe más

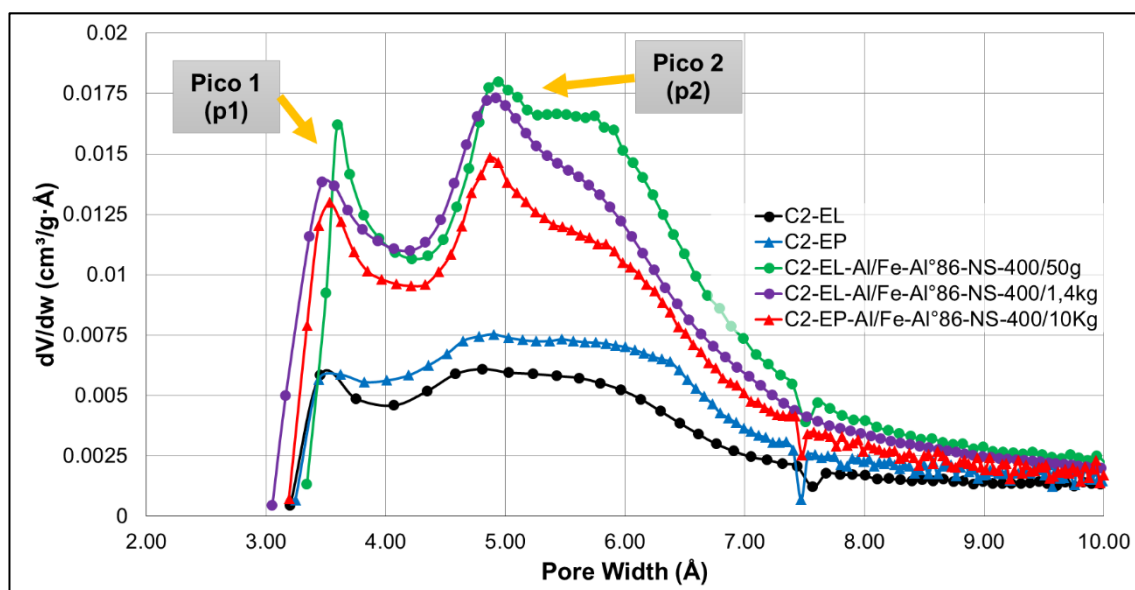
pequeñas pobremente oligomerizadas y la segunda (p2) con ancho media centrado en $\sim 5,0 \text{ \AA}$ que se pueden atribuir a una segunda fracción de aluminosilicato intercalada con oligocaciones de tipo Keggin, cuyo diámetro estadístico reportado es de $8,9 \text{ \AA}^{295,296,297}$, el cual se contrae hasta unos $7,5 \text{ \AA}$ durante la calcinación del material.

Tabla 19. Propiedades texturales, contenido y distribución de microporos en Al/Fe-PILCs en función de la escala de preparación: laboratorio (50 g), banco (1,4 kg) y piloto (10 kg).

Muestra	d_{001}^a (nm)	S_{BET} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	$S_{\mu p}$ (m^2/g)	$B_{\mu p}^b$ (p1) (\AA)	$B_{\mu p}^b$ (p2) (\AA)	$V_{\mu p}$ (p1) (%)	$V_{\mu p}$ (p2) (%)	$V_{\mu p}^b$ (cm^3/g)
C2-EL	1,44	58	32	26	--	--	--	--	0,026
C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 86-NS/50g	1,78	189	57	132	3,59	4,94	18,06	81,93	0,070
C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 86-NS/1,4kg	1,77	170	46	124	3,46	4,92	24,26	75,73	0,061
C2-EP	1,59	95	69	26	--	--	--	--	0,035
C2-EP-Al/Fe-Al ⁰ 86-NS/10kg	1,71	147	51	95	3,52	4,87	24,36	75,64	0,051

S_{BET} : Área superficial BET, S_{ext} : Área superficial externa, $S_{\mu p}$: Área de microporos, $V_{\mu p}$: Volumen total de microporos, $B_{\mu p}$: anchura promedio de microporos, **a**: Valores obtenidos por análisis DRX-polvo, **b**: Valores de microporos específicos derivados del modelo HK ($p/p^0 \approx 0,01$).

Figura 44. Distribución de anchos de microporos (modelo Horvath Kawazoe) de Al/Fe-PILCs en función de la escala de preparación: laboratorio (50 g), banco (1,4 kg) y piloto (10 kg).



Lo anterior se correlaciona directamente con el aumento en el espaciado basal de los materiales pilarizados (d_{001}), del cual, si se sustrae el espesor propio de la lámina estructural T-O-T en éste tipo de arcillas (0,96 nm), se obtiene un rango de espaciados interlaminares de unos 0,82 nm para los materiales preparados a escalas 50 g y 1,4 kg (disolución intercalante Al/Fe-Al⁰86/2L) y de 0,75 nm para el preparado a escala 10 kg (disolución Al/Fe-Al⁰86/18L).

El análisis infrarrojo de los materiales (Anexo F, figura F3) reveló bandas características del mineral esmectita y la presencia de algunas impurezas menores con grado de dificultad en su distinción. En los materiales modificados se evidenció un ligero desplazamiento de la señal de estiramiento Si-O del mineral (1031 cm^{-1}) hacia mayor número de onda (1035 cm^{-1}), que puede estar relacionado con el anclaje covalente de los pilares a las capas tetraédricas del mineral de partida ²⁹⁸, siendo evidencia de su modificación; de igual manera, se nota que con el escalamiento, para los materiales a escalas banco y piloto la intensidad de las señales sobre 3600 cm^{-1} incrementó, lo cual indica que por efecto de este cambio en la escala en la preparación, disminuyó la eficiencia de anclaje de los pilares a la estructura por intermedio de los grupos -OH estructurales.

Por otra parte, el análisis de microscopía electrónica de barrido de la arcilla C2 en sus diferentes formas y escalas de refinación (C2-N, C2-EL y C2-EP, figura 45 (a), (b) y (c)) mostró agregados de partículas laminares pequeñas (menores a $80\text{ }\mu\text{m}$) con una morfología lisa, uniforme y plana ^{299,300}. A altas magnificaciones los materiales refinados exhibieron partículas más lisas y

²⁹⁸ CARRIAZO, et al. Op. cit.

²⁹⁹ TOMUL, Fatma. The effect of ultrasonic treatment on iron–chromium pillared bentonite synthesis and catalytic wet peroxide oxidation of phenol. *En: Applied Clay Science*. 2016. vol. 120

³⁰⁰ HADJLTAIEF, Haithem Bel, et al. Fe-clay-plate as a heterogeneous catalyst in photo-Fenton oxidation of phenol as probe molecule for water treatment. *Ibíd|*. p. Cited Pages|.2014. vol. 91

menos rugosas en la medida en que se incrementó la escala de refinación (C2-EP), como también en comparación al material crudo C2-N.

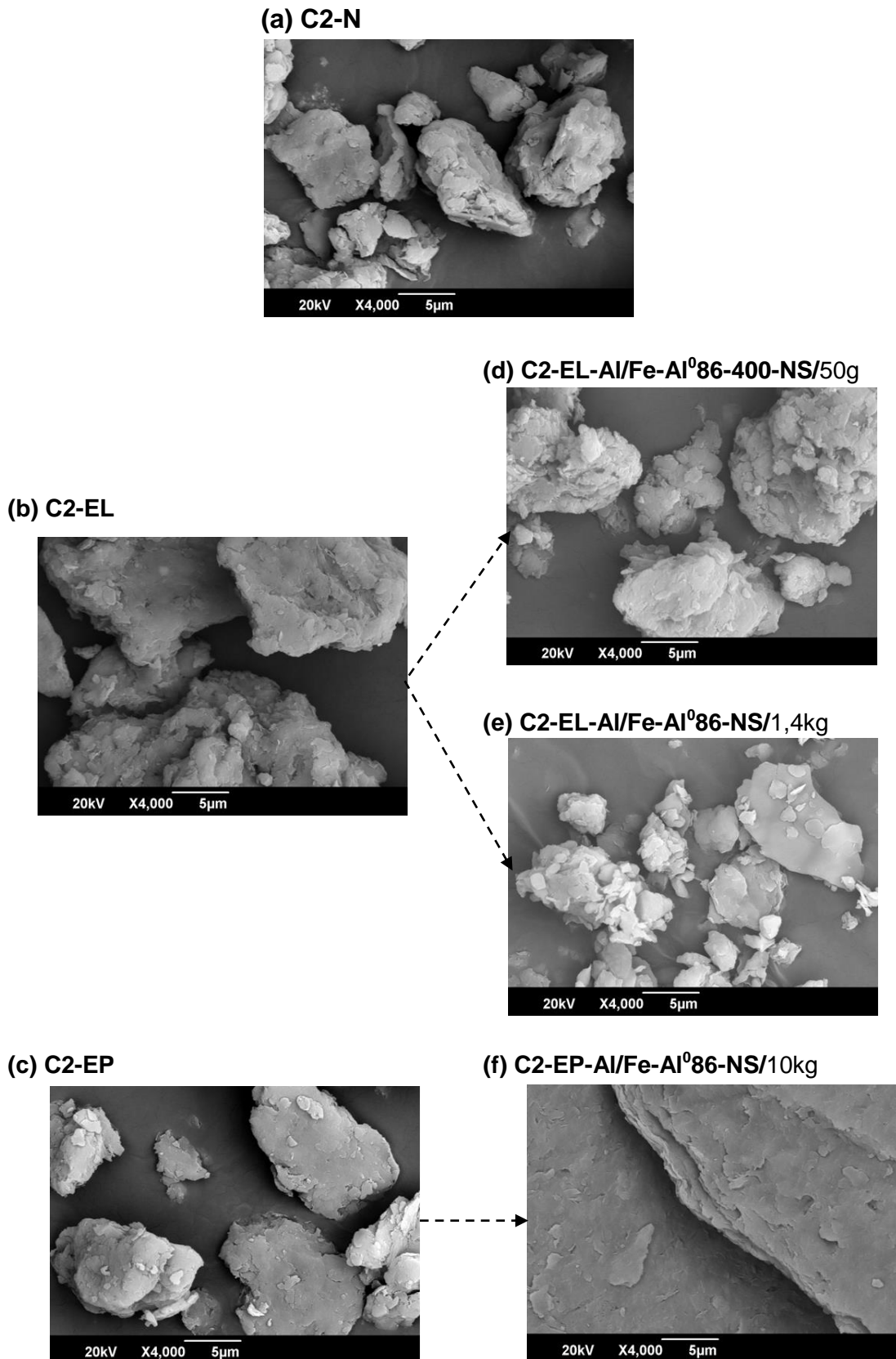
En el caso de los materiales modificados se observó un cambio significativo en la morfología (figura 45 (d), (e) y (f)), en los cuales la superficie se tornó más rugosa y áspera respecto a los materiales de partida debido a la modificación con el precursor metálico mixto y a la consecuente activación ácida que conduce a la liberación de diferentes cationes intercambiables e incluso algunos de los cationes estructurales de las láminas y capas ³⁰¹, observándose diferentes tamaños de agregados irregulares con rangos entre 24 μm – 120 μm aleatoriamente orientadas. Cabe señalar que las partículas uniformemente dispersas observadas en estos materiales contribuyen a que tengan una mayor o menor área de superficie BET ³⁰², que dependen del método de intercalación empleado; la adición fraccionada o directa de la arcilla sobre la disolución intercalante, según lo reportado por Tomul *et al.* ³⁰³, en este tipo de modificación se da la formación de poros con morfología escamosa compacta. Se puede observar que a medida que aumentó la escala en la preparación del catalizador el cambio en la morfología se hizo menos evidente respecto a los materiales de partida; se evidenciaron mayores tamaños de partícula, que condujeron a una disminución tanto en el área superficial específica como del volumen de microporos (tabla 19). En el caso del material preparado a escala 10 kg es importante tener en cuenta la extracción del material de partida (C2-EP) llevado a cabo a escala industrial por la empresa PACminerales, con menor tamaño de partícula promedio $\sim 75 \mu\text{m}$ (malla #200) en lugar de $< 250 \mu\text{m}$ (malla #60).

³⁰¹ TOMUL. Op. cit.

³⁰² LI, Kaixin, et al. Fe-, Ti-, Zr- and Al-pillared clays for efficient catalytic pyrolysis of mixed plastics. *En: Chemical Engineering Journal*. 2017. vol. 317

³⁰³ TOMUL. Op. cit.

Figura 45. Microscopía electrónica de barrido SEM de Al/Fe-PILCs en función de la escala de preparación: laboratorio (50 g), banco (1,4 kg) y piloto (10 kg)



La composición química elemental determinada mediante Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) acoplada a SEM de los materiales se presenta en la tabla 20; los espectros EDS fueron tomados a tres magnificaciones (x500, x2000, y x4000). Independientemente de la escala de preparación no se detectó presencia de sodio o calcio, lo cual podría ser una evidencia de que el intercambio iónico con los polihidroxidaciones tipo Keggin de Al/Fe fue muy completo. La varianza estimada para el contenido de Fe a las diferentes magnificaciones analizadas (tabla 21) aumentó con la escala de preparación, indicando una pérdida en la especificidad de localización del metal de transición en verdaderos pilares mixtos Al/Fe; la varianza de los datos es un parámetro indirecto de la homogeneidad en la distribución del hierro y por ende de la fracción de especies de hierro aislado más activas en la aplicación catalítica de interés. La mayor varianza en la distribución de Fe de los catalizadores preparados ($s^2 = 4,35$) la presentó el material preparado a escala de 10 kg (C2-EP-Al/Fe-Al⁰86-NS/10kg) que se traduce en mayor incidencia de agregados extra-estructurales de Fe con mayores tamaños de partícula, menor respuesta catalítica y menor estabilidad química en condiciones de reacción frente a la lixiviación, lo que se correlaciona directamente con la disminución en las propiedades fisicoquímicas para este catalizador especialmente en S_{BET} por pérdida de microporosidad.

Pese a que en todo proceso de escalado en la preparación de cualquier catalizador sólido está involucrada una disminución en las características fisicoquímicas respecto a la preparación a escala de laboratorio, se logró desarrollar un nuevo método de preparación eficiente a escala piloto (10 kg), logrando preservar las propiedades fisicoquímicas en valores cercanos a las del catalizador preparado a escala de 50 g (cuyo comportamiento frente a todos los análisis de caracterización fue el más elevado) y significativamente parecidas a las obtenidas a escala banco (1,4 kg), con lo cual se comprueba el cumplimiento del segundo objetivo específico comprometido en esta investigación.

Tabla 20. Contenido medio de elementos seleccionados a nivel de superficie en Al/Fe-PILCs (EDS) en función de la escala de preparación: laboratorio (50 g), banco (1,4 kg) y piloto (10 kg)

Muestra	Concentración de metales (% p/p)						
	Si	Mg	Al	Fe	Na	Ca	K
C2-N	26,89	1,75	10,44	7,53	2,04	10,04	0,91
C2-EL	28,58	1,52	10,29	7,43	1,80	1,77	0,68
C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 86-NS-400/50g	21,52	1,30	12,83	7,64	0,00	0,00	0,69
C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 86-NS/1,4kg	22,25	1,20	13,26	5,42	0,00	0,00	0,79
C2-EP	25,33	1,35	12,12	9,79	1,46	2,18	0,00
C2-EP-Al/Fe-Al ⁰ 86-NS/10kg	20,58	0,78	15,04	8,30	0,00	0,00	0,00

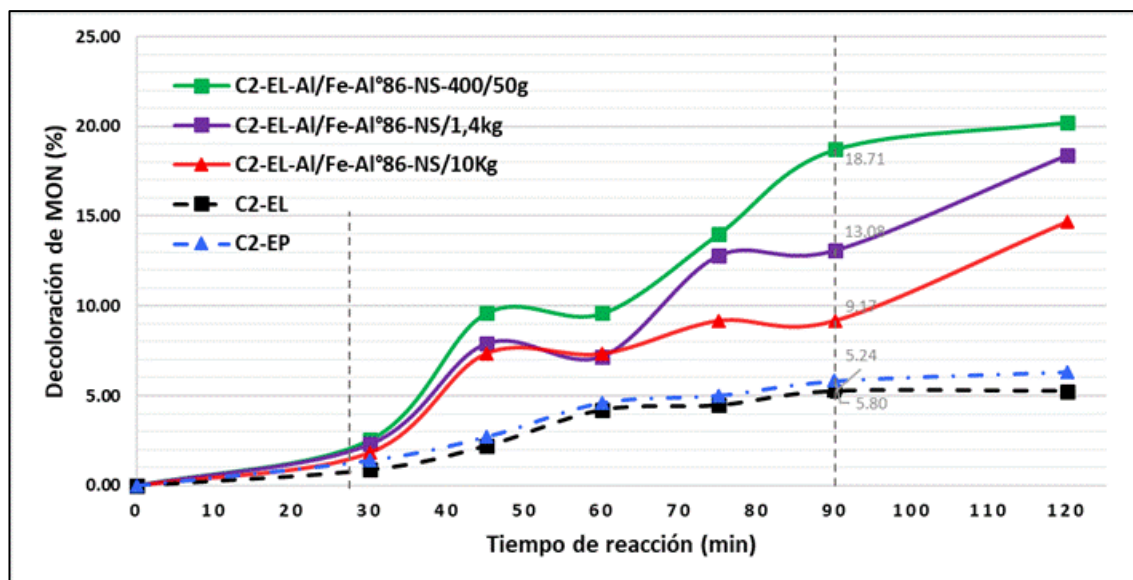
Tabla 21. Varianza del contenido de Fe a nivel de superficie en Al/Fe-PILCs (EDS) a diferentes magnificaciones (x500, x2000, x4000) en función de la escala de preparación: laboratorio (50 g), banco (1,4 kg) y piloto (10 kg).

	Magnificaciones	C2-N	C2-EL	C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 86-NS-400/50g	C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 86-NS/1,4kg	C2-EP	C2-EP-Al/Fe-Al ⁰ 86-NS/10kg
\bar{x} Fe (%p/p)	x500	7,52	6,72	7,26	7,57	9,08	10,62
	x2000	7,23	9,24	7,18	6,09	10,62	6,57
	x4000	7,84	6,34	8,47	8,14	9,68	7,72
	Varianza (s²)	0,09	2,49	0,52	1,12	0,60	4,35
	Desviación estándar (s)	0,30	1,58	0,72	1,06	0,78	2,09

El efecto del escalamiento en la preparación del catalizador sobre su respuesta catalítica activando la reacción PCFH se evaluó sobre fenol (PhO) y naranja de metilo (NM), considerados contaminantes industriales relevantes (Anexo F) y también sobre un patrón sintético de materia orgánica natural (MON), como modelo de los principales compuestos orgánicos disueltos en aguas reales, para establecer el potencial de la tecnología para ser acoplada a sistemas convencionales de producción de agua de consumo.

La degradación de MON en términos de eliminación de color verdadero ($\lambda_{\text{max}} = 456 \text{ nm}$) (figura 46) mostró una tendencia decreciente con el escalamiento (18,71 %, escala 50 g; 13,08 %, escala 1,4 kg; 5,76 %, escala 10 kg); en el mismo orden se comportaron los materiales respecto a la degradación de fenol y naranja de metilo. Sin embargo, el sistema catalítico mostró mayor degradación del fenol, seguido del naranja de metilo, comportamiento que se puede atribuir al tamaño y complejidad crecientes en los compuestos, en el mismo orden. Claramente, el comportamiento catalítico de los materiales no obedece al contenido de Fe presente en los materiales de partida, cuyas conversiones son significativamente más bajas, tanto en términos de decoloración como de mineralización.

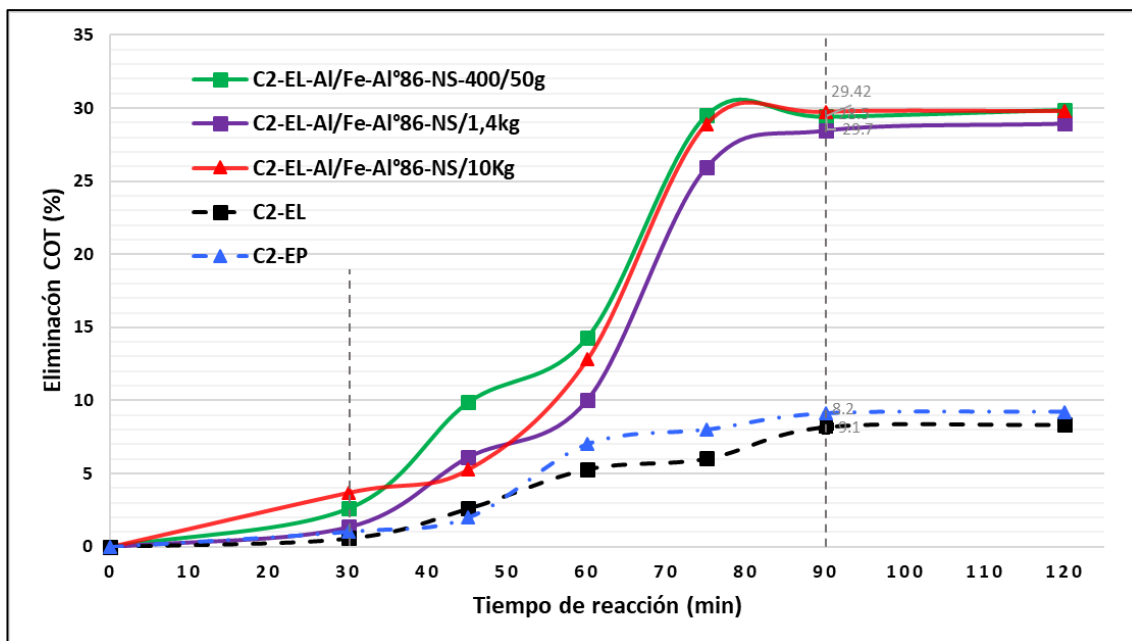
Figura 46. Decoloración PCFH de MON del color verdadero ($\lambda_{\max} = 456 \text{ nm}$) en presencia de Al/Fe-PILCs en función de la escala de preparación: laboratorio (50 g), banco (1,4 kg) y piloto (10 kg).



pH 7,0, temperatura $25 \pm 2,0 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Al/Fe-PILC}] = 0,5 \text{ g/L}$, $o = 20,0 \text{ mg/L}$, dosis de $\text{H}_2\text{O}_2 = 51,2 \text{ mmol/L}$ (1 hora de adición de peróxido)

La reacción que se lleva a cabo para la oxidación completa de materia orgánica natural (MON) es compleja debido a que no se parte solamente de un compuesto sino de una mezcla heterogénea de compuestos orgánicos y el seguimiento de decoloración no es suficiente para determinar el verdadero potencial de los catalizadores, principalmente para mejorar el tratamiento de aguas superficiales en la producción de agua potable; la figura 47 representa el porcentaje de eliminación de COT en presencia de los mismos materiales. Es muy llamativo que sobre MON los catalizadores exhibieron porcentajes de eliminación de carbono (mineralización) mayores que en el resto de las moléculas contaminantes estudiadas, con la particularidad que el porcentaje cambió solo muy poco con el incremento en la escala de preparación del catalizador.

Figura 47. Eliminación de COT (mineralización) PCFH de MON en presencia de Al/Fe-PILCs en función de la escala de preparación: laboratorio (50 g), banco (1,4 kg) y piloto (10 kg)



Es muy importante anotar que las concentraciones de Fe disuelto en los efluentes de reacción (EAA) fueron menores a 0,1 mg/L en todos los ensayos catalíticos, de lo cual se puede inferir que las especies de hierro formadas durante el proceso de intercalación/pilarización de la arcilla se fijaron fuertemente sobre el interior de los pilares de alúmina, confiriendo una elevada estabilidad química del metal de transición, aun en el medio poderosamente oxidante de la reacción.

Los poros de mayor tamaño creados en los espacios interpartícula entre las láminas de los materiales modificados actúan como canales de alimentación a los microporos, en los cuales se encuentran depositadas mayoritariamente las especies activas de Fe que activan catalíticamente la reacción PCFH³⁰⁴. Es por esto que los materiales que presentaron un mayor

³⁰⁴ GIL, et al. Op. cit.

volumen de microporos presentaron la mayor actividad catalítica; éste resultado es muy importante, ya que sigue siendo muy incierto en la literatura el factor de efectividad en la reacción para algunos autores ^{305,306}, si la degradación PCFH de contaminantes orgánicos en Al/Fe-PILCs involucra o no la previa adsorción del sustrato, o si por las dimensiones propias de los microporos los contaminantes, en especial los de gran tamaño como los que constituyen la MON, se encuentran fuertemente inhibidos para ingresar a los sitios activos y por tanto la reacción ocurre preponderantemente gracias a la difusión del peróxido de hidrógeno hasta los sitios activos (en los microporos), seguido de su activación hacia radicales libres, y por último la degradación de los contaminantes procede o bien en la fase fluida o bien previamente adsorbidos en los mesoporos y/o sobre la superficie externa del catalizador. Nuestros resultados, en especial el comportamiento de la mineralización de la MON frente a lo observado antes con fenol y naranja de metilo en función del escalamiento, parecen soportar fuertemente esta última opción, pues cabe esperar la MON al ser un complejo orgánico compuesto principalmente macromoléculas de alto peso molecular (ácidos húmicos y fúlvicos) ^{307,308,309,310}, lo cual, presentara un radio molecular mucho más grande y, causa un impedimento estérico reduciendo el número de sitios accesibles de adsorción en la región microporosa del catalizador, por tanto en el proceso de degradación de este contaminante posiblemente se vea desfavorecido, ya que la interacción del sitio activo con el peróxido de hidrógeno entra en competencia por estos sitios al igual que las moléculas degradadas del sustrato orgánico, reduciendo de esta manera la cantidad sitios de adsorción de

³⁰⁵ ANCHEYTA, Jorge. Modeling and simulation of catalytic reactors for petroleum refining. John Wiley & Sons, 2011. 1118002164.

³⁰⁶ DUARTE, Filipa, et al. Influence of the particle size of activated carbons on their performance as Fe supports for developing Fenton-like catalysts. En: Industrial & Engineering Chemistry Research. 2012. vol. 51, no. 27

³⁰⁷ RIBEIRO, et al. Op. cit.

³⁰⁸ GARCÍA, et al. Op. cit.

³⁰⁹ DROH, et al. Op. cit.

³¹⁰ LEMEE. Op. cit.

moléculas por el impedimento causado dada la complejidad orgánica del contaminante y su gran tamaño molecular.

Otras propiedades fisicoquímicas que han demostrado estar igualmente involucradas en el desempeño catalítico hacia altos porcentajes de conversión de sistemas contaminantes complejos sin duda son: el espaciado basal final de la Al/Fe-PILC; la fracción del metal activo solo reducible a altas temperaturas ($> 890\text{ }^{\circ}\text{C}$), es decir, el porcentaje de hierro aislado y la fracción de carga compensada del material. Por tanto, las anteriores son propiedades fisicoquímicas de Al/Fe-PILCs que permitirán en posteriores estudios anticipar de manera muy fiable el rendimiento catalítico de este tipo de sólidos activando la reacción PCFH.

El rendimiento catalítico del material preparado a escala 10 kg (C2-EL-Al/Fe-Al⁰86-NS/10kg) disminuyó respecto a las preparaciones a menor escala principalmente debido a la afectación que sufrieron las propiedades texturales y a la disminución en el porcentaje de Fe reducible a altas temperaturas (Fe_{ais}) que, como quedó demostrado, es fácilmente medible mediante TPR-H₂ (figura 42), por medio de la señal a aproximadamente 900 °C. En todos los casos se contrastó el desempeño catalítico de los sólidos modificados frente a un ensayo del material de partida, con el fin de valorar objetivamente el papel del hierro incorporado en los catalizadores, registrando sus resultados en la tabla 22.

Tabla 22. Comportamiento catalítico PCFH de Al/Fe-PILCs en la degradación de Fenol (PhO), Naranja de Metilo (NM) y patrón sintético de Materia Orgánica Natural (MON) en función del escalamiento en la preparación (1 hora de reacción).

Material \ Contaminante	Degradación (%)			Eliminación de COT (%)			[H ₂ O ₂] _{Rem} (mmol/L)			[Fe] _{Lix} (mg/L)		
	PhO ^a	NM ^b	MON ^c	PhO ^(w)	NM ^(w)	MON ^(w)	PhO ^(w)	NM ^(w)	MON ^(w)	PhO ^(w,x)	NM ^(w,x)	MON ^(w,x)
C2-EL	26,79	9,34	5,2	6,29	4,1	8,19	3,79	1,26	0,35	0,007	0,007	0,006
C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 86-NS-400/50g	58,09	32,96	18,71	19,40	16,16	29,42	3,38	1,22	0,25	0,037	0,030	0,032
C2-EL-Al/Fe-Al ⁰ 86-NS/1kg	42,62	24,36	13,08	17,91	13,64	28,50	3,42	1,19	0,24	0,040	0,037	0,036
C2-EP	23,76	9,92	9,32	6,10	4,52	9,10	3,73	1,24	0,33	0,013	0,014	0,010
C2-EP-Al/Fe-Al ⁰ 86-NS/10kg	36,09	20,45	5,76	16,97	12,82	29,73	3,48	1,20	0,25	0,039	0,041	0,037

a Determinado por análisis colorimétrico a $\lambda_{max} = 510 \text{ nm}$

b Determinado por análisis colorimétrico a $\lambda_{max} = 466 \text{ nm}$

c Determinado por análisis colorimétrico a $\lambda_{max} = 456 \text{ nm}$ (color verdadero).

W: Valores experimentales *X*: determinados por EAA.

En síntesis, en esta investigación se logró desarrollar un método de preparación viable para el acceso a catalizadores tipo Al/Fe-PILC activos en la reacción PCFH a una escala de 10 kg (sin fraccionamiento), con propiedades fisicoquímicas que le confieren actividad y estabilidad en la depuración catalítica de contaminantes orgánicos complejos; la metodología es novedosa dado que no se encuentra reportada en la literatura internacional del tema y simplifica de manera muy significativa el método estándar habitualmente reportado en la literatura para la preparación de este tipo de materiales, concretamente de la siguiente manera: (i) reduciendo en hasta unas 100 veces el volumen de trabajo necesario para la preparación eficiente del precursor de intercalación; (ii) eliminando totalmente el uso de agua u otro disolvente orgánico como medio de suspensión de la arcilla durante la etapa de intercalación. De igual manera, se identificaron los parámetros de preparación más influyentes en procura de reproducir las propiedades fisicoquímicas de estos materiales aún preparados a gran escala, entre ellos se encuentran:

- **En la preparación de la disolución intercalante:** la velocidad de agitación de la disolución favorece la difusión de iones metálicos solvatados y, por ende, menores velocidades de adición de aluminio metálico, permitiendo que la reacción ocurra sin la precipitación de los metales como hidróxidos. Por otro lado, el envejecimiento térmico favorece la formación de una fracción mayoritaria de oligocatiónes tipo Keggin vía autoensamblaje.
- **En la preparación de catalizador:** la refinación previa del material de partida elimina fases no expandibles de la arcilla; por su parte, la ausencia de medio de suspensión permite disminuir aún más el volumen de disolvente usado, la menor velocidad de adición de arcilla sobre la disolución intercalante y en simultáneo la mayor velocidad y tiempo de agitación en la etapa de intercalación. Todo lo anterior evita que por problemas difusionales disminuyan las propiedades fisicoquímicas del catalizador final y la etapa de lavado del material intercalado para eliminar el exceso de iones cloruro una vez intercalado.

Son estas etapas las que a lo largo de la investigación fueron tomando una mayor importancia, ya que el modificar el tiempo de hidrólisis, tiempo de reacción, tiempo de intercalación, velocidad de agitación, velocidad de adición de Al^0 , convierte la preparación a escala del catalizador en un procedimiento ambientalmente amigable. Éstas condiciones de preparación lograron la obtención de catalizadores con respuestas catalíticas comparables a las obtenidas por preparaciones de catalizadores usando métodos convencionales y en tan solo una hora de reacción.

. El desarrollo del método de preparación del catalizador Al/Fe-PILC a escala 10 kg constituye un avance sustancial en el propósito de viabilizar la implementación de la tecnología PCFH en el tratamiento de aguas a escala real para ayudar a mejorar los sistemas convencionales de tratamiento en la producción de agua de consumo.

CONCLUSIONES

Esta investigación estableció las condiciones óptimas de preparación del catalizador Al/Fe-PILC a escala 10 kg, mediante el desarrollo de una metodología novedosa e innovadora para acceder a este tipo de materiales funcionales, bajo condiciones significativamente intensificadas en contraste con la metodología ampliamente reportada en condiciones de laboratorio; los resultados permitieron llegar a las siguientes conclusiones:

- Se compararon dos métodos alternativos para la preparación de la disolución intercalante mixta Al/Fe concentrada y se contrastaron sus propiedades con las de una disolución de referencia preparada en medio diluido. La evaluación del poder intercalante y las propiedades fisicoquímicas de las disoluciones obtenidas permitió seleccionar el método de hidrólisis indirecta por disolución de aluminio metálico (Al/Fe-Al⁰) como el más promisorio para su escalamiento por la mayor fracción de especies oligoméricas intercalantes y la reducción en hasta unas 100 veces del volumen de agua requerido por unidad de masa de arcilla a modificar.
- Con la ayuda de herramientas estadísticas de optimización de procesos, se logró establecer las condiciones óptimas de preparación de la disolución intercalante en medio concentrado mediante el método de hidrólisis indirecta por adición de aluminio metálico (Al/Fe-Al⁰), el cual condujo a disoluciones con un pH final y un poder intercalante comparables a las de la disolución usada como referencia preparada en medio diluido (medido indirectamente con las propiedades fisicoquímicas de un aluminosilicato de referencia pilarizado con las mismas). Además, se encontró que aumentar la fracción de aluminio metálico (Al³⁺/Al⁰ desde 50/50 hasta 14/86) y el tiempo de envejecimiento térmico mejoraron las propiedades fisicoquímicas y permitieron corregir el problema de pilarización parcial de los aluminosilicatos, puesto que se logró formar una fracción considerable de oligocaciones tipo Keggin estables a la temperatura de calcinación del aluminosilicato intercalado.

- El método de hidrólisis indirecta por descomposición de urea con microondas arrojó buenos resultados fisicoquímicos, ausente de sólidos precipitados, solo para las disoluciones intercalantes preparadas a una concentración final (CTM_f) de 2,33 mol/L; sin embargo, cuando se intentó modificar un aluminosilicato se determinó que en este método de hidrólisis la radiación fue suficiente para descomponer muy rápidamente la urea, pero no para lograr la condensación de una fracción mayoritaria de policationes mixtos (Al/Fe) hasta su estructura de tipo Keggin con alto poder intercalante y estables a la temperatura de calcinación. No obstante, esto se intentó corregir con un post-tratamiento térmico de las disoluciones, pero el tiempo de envejecimiento no fue suficiente, razón por la cual no se observó cambio alguno en el proceso de intercalación del material. La mejor disolución intercalante obtenida para este método fue la codificada como Al/Fe-U6.
- La comparación de tres métodos de intercalación en presencia de diferentes medios de suspensión de la arcilla o sin el uso del mismo (adición directa del mineral sobre la disolución intercalante), permitieron evidenciar que éste último método (MI-NS) es una estrategia novedosa y con el mayor potencial para las preparaciones a escala, ya que exhibe propiedades fisicoquímicas y catalíticas comparables o incluso superiores a las del material preparado en presencia de etanol o agua como medio de suspensión.
- Se estableció de manera inequívoca que la refinación previa del material de partida por tamaño de partícula impacta de manera significativa y favorable, en especial, las propiedades texturales de la Al/Fe-PILC final, pero también mejorando la expansión del aluminosilicato (señal d_{001}) y el anclaje de los pilares a la estructura laminar por medio de enlaces covalentes (indirectamente mediante la disminución en la intensidad de la señal correspondiente a los grupos -OH estructurales del mineral).
- La mejor temperatura de calcinación para la formación de los pilares en los materiales intercalados con disolución concentrada fue de 400 °C, independientemente de la escala de preparación, pues el tratamiento a una temperatura superior a la de deshidroxilación de la fase esmectita, aunque incrementa la estabilidad del Fe intercalado frente a la lixiviación en el

medio de reacción PCFH decrece el espaciado basal y la respuesta catalítica.

- Con las mejores condiciones de preparación se logró la obtención de una Al/Fe-PILC a escala 10 kg con buena expansión y uniformidad en la distribución espacial de las especies intercaladas $d_{001} = 1,71$ nm, superficie específica S_{BET} de $147 \text{ m}^2/\text{g}$ y elevada estabilidad química frente a la lixiviación del Fe en el ambiente fuertemente oxidante de la reacción PCFH.
- Se evidenció una elevada correlación entre el desempeño catalítico de la Al/Fe-PILC en la degradación de fenol, naranja de metilo o un modelo sintético de materia orgánica natural, con el contenido de especies de Fe solo reducibles a temperaturas cercanas a los $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (TPR- H_2), las cuales fueron atribuidas a las especies de Fe aislado (Fe_{ais}) responsables de la elevada actividad de estos materiales en la reacción PCFH según lo propuesto por Guélou *et al.* (2003)³¹¹ y Galeano *et al.* (2010)³¹².

³¹¹ GUÉLOU, et al. Op. cit.

³¹² GALEANO, et al. Op. cit.

RECOMENDACIONES


- Llevar a cabo un seguimiento a la formación de las especies polihidroxicatiónicas mediante resonancia magnética de ^{27}Al (RMN ^{27}Al), empleando la metodología alternativa de hidrólisis por disolución de aluminio elemental, la cual permite acceder a un agente de intercalación hasta unas 100 veces más concentrado que el convencional.
- Teniendo en cuenta que bajo ciertas condiciones las disoluciones intercalantes preparadas mediante hidrólisis indirecta por descomposición de urea (Al/Fe-U/MW), lograron mediante la intercalación modificar el espaciado basal la arcilla expandiéndolo, es recomendable realizar un estudio estadístico el cual permita establecer parámetros de post-tratamiento térmico tales como tiempo y temperatura de envejecimiento de las disoluciones, en el que se favorezca el periodo de autoensamblaje y se dé lugar posiblemente a la mayor formación de fracciones poliméricas tipo Keggin y permita mejorar su estabilidad frente a la temperatura de calcinación en la formación de los pilares.
- Ampliar la información sobre las especies responsables de la distribución bimodal de anchos de microporo en los materiales pilarizados con Al/Fe, a través de isothermas de adsorción con Ar a bajas presiones relativas, minimizando las interacciones polares del adsorbato N_2 con las paredes de los microporos a bajas presiones relativas.
- Con los buenos resultados obtenidos en cuanto a la producción de disoluciones hidrolizadas de Al/Fe con alta concentración metálica en (Al/Fe-Al⁰86), se recomienda continuar con el trabajo investigativo para establecer un método de preparación a escala donde se trabaje con reactivos grado técnico y al menos en volúmenes superiores a 18,0 L, donde se aumenten las condiciones de operación: tiempo de calentamiento, de solubilidad de sales metálicas, de adición de aluminio metálico, de reposo y velocidad de agitación, en búsqueda de mejorar la formación de una fracción mayoritaria de oligocaciones tipo Keggin.

- Dada la efectividad en la preparación nunca antes realizada de 10 kg de catalizador con propiedades fisicoquímicas comparables con las reportadas en medio diluido y a escala de laboratorio, se recomienda especialmente continuar con él estudio de optimización de los parámetros operacionales, centrándose en tres etapas importantes: (i) etapa de intercalación: en el aumento y control de velocidad de agitación, tiempo y temperatura de modificación y de reposo, (ii) etapa de lavado y (iii) etapa de reúso como sólido activo en la reacción PCFH.
- Con el fin de establecer que tan rentable será la preparación a escala del catalizador conociendo la novedosa metodología de preparación desarrollada a lo largo de la investigación, se recomienda realizar un análisis de costo/beneficio una vez se hayan adecuado y optimizado los parámetros de operación mejorando principalmente la velocidad de agitación y usando reactivos grado técnico, además de encontrar alternativas que promuevan la reducción del tiempo y volumen gastado en la refinación del material y mejorar el lavado final del precursor intercalado y con ello poder realizar un estimativo costo-efectivo a mediano y largo plazo en la preparación a escala piloto o industrial del catalizador.

Lo anterior, con el fin de establecer el verdadero potencial en la preparación a escala del catalizador Al/Fe-PILC, estableciendo un método semiautomático, económico y rentable, que permita mantener o incluso mejorar las características fisicoquímicas en su estructura, actividad y estabilidad en la reacción de PCFH haciendo un proceso en conjunto ambientalmente amigable.

PRODUCTOS DE DIVULGACIÓN CIENTÍFICA

1. Helir Joseph Muñoz, Carlos Vallejo, Carolina Blanco, Antonio Gil, Miguel Ángel Vicente, José Herney Ramírez and Luis Alejandro Galeano. "10 kg scaled-up preparation of Al/Fe-pillared clay CWPO catalysts from concentrated precursors". *Green Chem.* (2018) DOI: 10.1039/c8gc02445f, publicado 24-Oct-2018.
2. Carlos Andrés Vallejo, Luis Alejandro Galeano, Raquel Trujillano, Miguel Ángel Vicente and Antonio Gil. "Preparation of Al/Fe-PILC clay catalyst from concentrated precursors: process intensification towards scaling-up". *Appl. Catal. B: Env.* (2018), en preparación.
3. Participación en la modalidad de poster en el Congreso Internacional en Catálisis e Ingeniería Química (CCE-2017), celebrado en Baltimore, MD, USA, del 22-24 de febrero de 2017 con el trabajo titulado: "Preparation of Al/Fe-PILC clay catalyst from concentrated precursors: process intensification towards scaling-up". Autores: Carlos Vallejo, Luis Alejandro Galeano, Lucero Cabrera, Antonio Gil, Raquel Trujillano, Miguel Ángel Vicente.



Preparation of Al/Fe-PILC clay catalyst from concentrated precursors: process intensification towards scaling-up

Carlos-Andrés Vallejo^a, Claudia-Lucero Cabrera^a, Antonio Gil^b, Raquel Trujillano^c, Miguel-Ángel Vicente^c, Luis-Alejandro Galeano^{a,*}

^a Research Group on Functional Materials and Catalysis (GMFC), Department of Chemistry, University of Nariño, Pasto, Colombia. ^b Department of Applied Chemistry, Public University of Navarra, Pamplona, Spain. ^c Department of Inorganic Chemistry, Chemical Science Faculty, Salamanca University, Salamanca, Spain.

Introduction

The Catalytic Wet Peroxide Oxidation (CWPO) is one of the Advanced Oxidation Processes (AOPs) useful to deplete low concentrated, hazardous compounds in water effluents. CWPO is based on the continuous generation of hydroxyl radicals (HO•) carried out by immobilized cations of transition metals like Fe in presence of peroxide. Structural modification of bentonites by pillaring with Al/Fe mixed oxides at nanometric scale leads to highly porous materials with the corresponding higher exposure of the catalytic active sites; although it has provided excellent catalytic response in the CWPO degradation of organic pollutants in wastewaters, it might also display interesting potential potting surface waters for production of drinking water¹. However, in order to make it possible at a real-scale, the scaling-up of the catalyst's preparation from both (i) high-concentrated dissolved metals and (ii) clay precursors, is mandatory. Thus, this research was devoted at first to compare the preparation of highly concentrated Al/Fe solutions by two methodologies against the very widely reported diluted one. The best performing concentrated solution was then used to study in a second step, three procedures for the mineral swelling yielding the pillared clays at 50 g scale. Whereas, the effect of previous refining (C2-R) of the natural clay mineral (C2-N) was determined. Every prepared material was characterized by standard physicochemical methodologies and assessed for their catalytic properties in the CWPO reaction of phenol (PhO) degradation.

Experimental Materials & Methods

step 1 Preparation of highly-concentrated Al/Fe interlayering solution

(i) Addition of elemental aluminum on the starting dissolved metal chlorides; (ii) microwave-assisted hydrolysis of the metals via sono-decomposition and (iii) basic hydrolysis by addition of sodium hydroxide under diluted conditions (reference solution).

step 2 Methods of clay-interlayering

(a) Addition of interlayering solution on ethanol clay-suspension (25 g w/w); (b) the same as (a) but using water instead of ethanol; and (c) clay powder (either C2-N or C2-R) added straightforwardly on interlayering solution (without previous clay-suspension).

Results

Table 1. Physicochemical properties of highly-concentrated Al/Fe interlayering solutions

Interlayering solution	[Al] ³⁺ (mol/dm ³)	[Fe] ³⁺ (mol/dm ³)	TAC ³⁺ (mol/dm ³)	pH ³⁰ (final)	pH ³⁰ (initial)	EC ³⁰ (mS/cm)
Al/Fe-Al ³⁺	3.70	0.37	4.37	3.32	1.33	316.8
Al/Fe-U	2.20	0.12	2.32	-0.33	1.410	47.8
Al/Fe-OH	0.054	0.002	0.06	3.86	0.999	22.4

Table 2. Physicochemical characteristics of pillared clays from either C2-N or C2-R obtained by three methods of clay-interlayering: (a) in (b) in (c) with concentrated solution (i)

Material	CC ³⁺ (wt%)	Al ₂ O ₃ ³⁺ (wt%)	Fe ₂ O ₃ ³⁺ (wt%)	S _{Fe} ³⁺ (mg/g)	S _{Al} ³⁺ (mg/g)	S _{Fe/Al} ³⁺ (mg/g)	d ₅₀ (nm)
C2-N	16.52	6.86	—	36	10	26	1.53
C2-N-PILC (a)	6.4	25.90	8.42	1.56	71	48	2.3
C2-N-PILC (b)	34	26.39	8.02	1.16	85	73	1.70
C2-R	—	17.84	8.61	—	67	22	4.5
C2-R-PILC (a)	65	25.15	10.08	1.47	105	79	2.6
C2-R-PILC (b)	63	26.96	9.86	1.25	115	86	2.9
C2-R-PILC (c)	55	25.34	10.22	1.61	119	93	2.2

Figure 1. XRD patterns of Al/Fe-pillared PILC (C2-R) material as a function of the interlayering solution.

Figure 2. Oriented XRD patterns of Al/Fe-pillared PILC (C2-N) material as a function of the interlayering solution.

Figure 3. H₂-TPR diagrams of pillared C2-N PILC materials with (i) solution (Al/Fe) Al³⁺.

Figure 4. H₂-TPR diagrams of pillared C2-R PILC materials with (i) solution (Al/Fe) Al³⁺.

Figure 5. Phenol conversion by C2-N, C2-R and derived pillared clays with (i) solution (Al/Fe) Al³⁺.

Figure 6. TOC removal by C2-N, C2-R and derived pillared clays with (i) solution (Al/Fe) Al³⁺.

Conclusions

- The most suitable conditions for preparation of highly-concentrated Al/Fe mixed interlayering solution were established: (i) addition of elemental aluminum on the starting chlorides (Al/Fe)-Al³⁺ ([Al³⁺]=5.0 mol/dm³; [Al³⁺]/[Fe³⁺]=50/50, AM_{Fe}=5.0 %).
- The most promising method for intensive clay-interlayering (20 meq (Al/Fe)/g clay) was found from clay modification at 50 g scale: (i) Straight addition of the powdered clay on the interlayering solution (no previous clay-suspension).

Acknowledgement

Financial support from CTB1 fund of the SGR-Columbia to Drinking Water Nariño project (BPN 201400010002) is gratefully acknowledged.

References

- [1] Gil A., Kortli S., Trujillano R., Vicente M.-A., Pillared Clays and Related Catalysts. Springer-Science+Business Media, LLC (2010).
- [2] Galeano L.A., Bravo P., Luna C., Vicente M.A., Gil A., Appl. Catal. B: Environmental, Volumes 111 - 112 (2012) 527-535.

BIBLIOGRAFÍA

AKITT, J. W. y FARTHING, Alan. Aluminium-27 nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis of aluminium(III). Part 5. Slow hydrolysis using aluminium metal. En: Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. 1981, no. 7, p. 1624-1628

AKITT, J. W. y FARTHING, Alan. Aluminium-27 Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Hydrolysis of Aluminium (111). Part 2. Gel - permeat ion Chromatography. En: Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. 1981, no. 7, p. 1606-1608

ANCHEYTA, Jorge. Modeling and simulation of catalytic reactors for petroleum refining. John Wiley & Sons, 2011. 1118002164.

AOUAD, A., MANDALIA, T. y BERGAYA, F. A novel method of Al-pillared montmorillonite preparation for potential industrial up-scaling. En: Applied Clay Science. 2005. vol. 28, no. 1-4, p. 175-182

BANKOVIĆ, P., MILUTINOVIĆ-NIKOLIĆ, A., MOJOVIĆ, Z., JOVIĆ-JOVIČIĆ, N., PEROVIĆ, M., SPASOJEVIĆ, V. y JOVANOVIĆ, D. Synthesis and characterization of bentonites rich in beidellite with incorporated Al or Al-Fe oxide pillars. En: Microporous and Mesoporous Materials. 2013. vol. 165, p. 247-256

BANKOVIĆ, Predrag, MILUTINOVIĆ-NIKOLIĆ, Aleksandra, MOJOVIĆ, Zorica, JOVIĆ-JOVIČIĆ, Nataša, ŽUNIĆ, Marija, DONDUR, Vera y JOVANOVIĆ, Dušan. Al,Fe-pillared clays in catalytic decolorization of aqueous tartrazine solutions. En: Applied Clay Science. 2012. vol. 58, p. 73-78

BARRAULT, J., ABDELLAOUI, M., BOUCHOULE, C., MAJESTÉ, A., TATIBOUËT, J.M., LOULOU DIB, A., PAPAYANNAKOSB, N. y GANGASB,

N.H. Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al–Fe) pillared clays. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2000. vol. 27, p. L225-L230

BAUTISTA, P., MOHEDANO, A. F., MENÉNDEZ, N., CASAS, J. A. y RODRIGUEZ, J. J. Catalytic wet peroxide oxidation of cosmetic wastewaters with Fe-bearing catalysts. En: Catalysis Today. 2010. vol. 151, no. 1-2, p. 148-152

BERGAYA, F, HASSOUN, N, BARRAULT, J y GATINEAU, L. Pillaring of synthetic hectorite by mixed [Al_{13-x}Fe_x] Pillars. En: Clay Minerals. 1993. vol. 28, no. 1, p. 109-122

BERGAYA, F. y LAGALY, G. Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science. 2006. vol. 1, p. 1-18

BI, S. Studies on the mechanism of hydrolysis and polymerization of aluminum salts in aqueous solution: correlations between the “Core-links” model and “Cage-like” Keggin-Al₁₃ model. En: Coordination Chemistry Reviews. 2004. vol. 248, no. 5-6, p. 441-455

BRAVO, P. y LUNA, C. Pilarización de una bentonita colombiana con Al/Fe en medio concentrado y su aplicación en la eliminación catalítica de materia orgánica natural para producir agua de consumo en la ciudad de Pasto. Universidad de Nariño. Departamento de Química, 2013.

BRIGATTI, M. F., GALAN, E. y THENG, B. K. G. Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. 2006. vol. 1, p. 19-86

CABRERA, C. L. Pilarización a escala piloto de arcilla colombiana con un precursor Al/Fe en medio concentrado y su evaluación en la peroxidación catalítica de fenol en solución acuosa. Universidad de Nariño. Departamento de Química, 2017. 144 p.

CAGLAR, Bulent, CUBUK, Osman, DEMIR, Ersin, COLDUR, Fatih, CATIR, Mustafa, TOPCU, Cihan y TABAK, Ahmet. Characterization of AlFe-pillared Unye bentonite: A study of the surface acidity and catalytic property. En: Journal of Molecular Structure. 2015. vol. 1089, p. 59-65

CAMPANATI, M., FORNASARI, G. y VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. En: Catalysis Today. 2003. vol. 77, no. 4, p. 299-314

CARRIAZO, J., GUELOU, E., BARRAULT, J., TATIBOUET, J. M., MOLINA, R. y MORENO, S. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. En: Water Res. Oct, 2005. vol. 39, no. 16, p. 3891-9

CARRIAZO, José, MOLINA, Rafael y MORENO, Sonia. Caracterización estructural y textural de una bentonita colombiana. En: Revista Colombiana de Química. 2007. vol. 36, no. 2, p. 213-225

CARRIAZO, J., MOLINA, R. y MORENO, S. Caracterización térmica y espectroscópica de arcillas pilarizadas con soluciones polihidroxocatiónicas de Al, Ce, Fe. En: Revista Colombiana de Química. 2008. vol. 37, no. 2, p. 189-202

CARRIAZO, J. G., GUELOU, E., BARRAULT, J., TATIBOUËT, J. M. y MORENO, S. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays. En: Applied Clay Science. 2003. vol. 22, no. 6, p. 303-308

CATRINESCU, Cezar, ARSENE, Daniela, APOPEI, Petru y TEODOSIU, Carmen. Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous Fenton and photo-Fenton process, catalyzed by Al-Fe PILC. En: Applied Clay Science. 2012. vol. 58, p. 96-101

CATRINESCU, Cezar, ARSENE, Daniela y TEODOSIU, Carmen. Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of para-chlorophenol over Al/Fe pillared clays (AlFePILCs) prepared from different host clays. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2011. vol. 101, no. 3-4, p. 451-460

CHEN, Kaidong y YAN, Qijie. CO hydrogenation over zirconia supported iron catalysts promoted with rare earth oxides. En: Applied Catalysis A: General. 1997. vol. 158, no. 1-2, p. 215-223

CHEN, Y. P., LIU, S. Y., YU, H. Q., YIN, H. y LI, Q. R. Radiation-induced degradation of methyl orange in aqueous solutions. En: Chemosphere. Jun, 2008. vol. 72, no. 4, p. 532-6

CHEN, Zhaoyang, LUAN, Zhaokun, FAN, Jinghua, ZHANG, Zhongguo, PENG, Xianjia y FAN, Bin. Effect of thermal treatment on the formation and transformation of Keggin Al₁₃ and Al₃₀ species in hydrolytic polymeric aluminum solutions. En: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2007. vol. 292, no. 2-3, p. 110-118

COTECCHIA, Federica, CAFARO, Francesco y GUGLIELMI, Simona. Microstructural Changes in Clays Generated by Compression Explored by Means of SEM and Image Processing. En: Procedia Engineering. 2016. vol. 158, p. 57-62

DAUD, NK, AHMAD, MA y HAMEED, BH. Decolorization of Acid Red 1 dye solution by Fenton-like process using Fe–Montmorillonite K10 catalyst. En: Chemical Engineering Journal. 2010. vol. 165, no. 1, p. 111-116

DEL RIEGO, A, HERRERO, I, PESQUERA, C, BLANCO, C, BENITO, I y GONZÁLEZ, F. Preparation of PILC-Al through dialysis bags: a comparative study. En: Applied Clay Science. 1994. vol. 9, no. 3, p. 189-197

DEUTSCHMANN, O, KNÖZINGER, H, KOCHLOEFL, K y TUREK, T. Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts., Willey. VCH Verlag, Weinheim 2009).

DROH, L. Gone, KAMAGATE, B., R. LIGBAN, SEIDEL, J-L., BATIOU, C. y BIEMI, J. Coagulation-flocculation treatment of a tropical surface water with alum for dissolved organic matter (DOM) removal: influence of alum dose and pH adjustment. En: J. Int. Environmental Application & Science. 2008. vol. 3, no. 4, p. 247-257

DUAN, Jinming y GREGORY, John. Coagulation by hydrolysing metal salts. En: Advances in Colloid and Interface Science. 2003. vol. 100-102, p. 475-502

DUARTE, Filipa, MALDONADO-HODAR, FJ y MADEIRA, Luis M. Influence of the particle size of activated carbons on their performance as Fe supports for developing Fenton-like catalysts. En: Industrial & Engineering Chemistry Research. 2012. vol. 51, no. 27, p. 9218-9226

ERTL, Gerhard, KNÖZINGER, Helmut, SCHÜTH, Ferdi y WEITKAMP, Jens. Handbook of heterogeneous catalysis. (KGaA, Wiley-VCH Verlag GmbH Co, 2008).

FAN, Xiaojiang, TAO, Yi, WANG, Lingyun, ZHANG, Xihui, LEI, Ying, WANG, Zhuo y NOGUCHI, Hiroshi. Performance of an integrated process combining ozonation with ceramic membrane ultra-filtration for advanced treatment of drinking water. En: Desalination. 2014. vol. 335, no. 1, p. 47-54

FERNÁNDEZ, Y., MENÉNDEZ, J. A., ARENILLAS, A., FUENTE, E., PENG, J. H., ZHANG, Z. B., LI, W. y ZHANG, Z. Y. Microwave-assisted synthesis of CuO/ZnO and CuO/ZnO/Al₂O₃ precursors using urea hydrolysis. En: Solid State Ionics. 2009. vol. 180, no. 26-27, p. 1372-1378

FETTER, G, HEREDIA, G, VELÁZQUEZ, LA, MAUBERT, AM y BOSCH, P. Synthesis of aluminum-pillared montmorillonites using highly concentrated clay suspensions. En: Applied Catalysis A: General. 1997. vol. 162, no. 1-2, p. 41-45

FETTER, G., HERNANDEZ, V., RODRIGUEZ, V., VALENZUELA, M. A., LARA, V. H. y BOSCH, P. Effect of microwave irradiation time on the synthesis of zirconia-pillared clays. En: Materials Letters. 2003. vol. 57, no. 5-6, p. 1220 - 1223

GALEANO, L. A. Modificación y caracterización de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación catalítica en la oxidación de fenol. Magister Science - Química: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias Departamento de Química Centro de Catálisis Heterogenea, 2003.

GALEANO, L. A. Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn. Universidad de Salamanca. Departamento de Química Inorgánica, 2011.

GALEANO, Luis Alejandro, BRAVO, Pedro Fernando, LUNA, Cristian Darío, VICENTE, Miguel Ángel y GIL, Antonio. Removal of natural organic matter for drinking water production by Al/Fe-PILC-catalyzed wet peroxide oxidation: Effect of the catalyst preparation from concentrated precursors. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2012. vol. 111-112, p. 527-535

GALEANO, Luis Alejandro, GIL, Antonio y VICENTE, Miguel Angel. Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe–Cu)-intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2010. vol. 100, no. 1-2, p. 271-281

GALEANO, Luis-Alejandro, VICENTE, Miguel Ángel y GIL, Antonio. Catalytic Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Streams by Mixed Al/M-Pillared Clays (M = Fe, Cu, Mn). En: *Catalysis Reviews*. 2014. vol. 56, no. 3, p. 239-287

GAO, Han, ZHAO, Bin-Xia, LUO, Jin-Chao, WU, Di, YE, Wei, WANG, Qi y ZHANG, Xiao-Li. Fe–Ni–Al pillared montmorillonite as a heterogeneous catalyst for the Catalytic Wet Peroxide Oxidation degradation of Orange Acid II: Preparation condition and properties study. En: *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014. vol. 196, p. 208-215

GAO, Yan, LI, Wenjie, SUN, Huimin, ZHENG, Zaihang, CUI, Xuejun, WANG, Hongyan y MENG, Fanyu. A facile in situ pillaring method—The synthesis of Al-pillared montmorillonite. En: *Applied Clay Science*. 2014. vol. 88, p. 228-232

GARCÍA, A. Inmovilización de los complejos DTSALEN-Mn (III) y DTSALHD-Mn (III) en una arcilla pilarizada con aluminio y su evaluación catalítica en la reacción de epoxidación de ciclohexeno. Universidad de Nariño, Pasto, Colombia 2011).

GARCÍA, Ana-María, TORRES-PALMA, Ricardo A., GALEANO, Luis Alejandro, VICENTE, Miguel Ángel y GIL, Antonio. Separation and Characterization of NOM Intermediates Along AOP Oxidation. En: *Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment*. 2017.

GARRIDO-RAMIREZ, Elizabeth G., SIVAIAH, Matte V., BARRAULT, Joël, VALANGE, Sabine, THENG, Benny K. G., URETA-ZAÑARTU, Maria Soledad y MORA, María de la Luz. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over iron or copper oxide-supported allophane clay materials: Influence of catalyst SiO₂/Al₂O₃ ratio. En: *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012. vol. 162, p. 189-198

GIL, A. Materiales porosos basados en arcillas pilareadas: Control de su estructura para aplicaciones medioambientales y energéticas. En: Avances en Ciencias e Ingeniería. 2012. vol. 3, p. 137–148.

GIL, Antonio, KORILI, Sophia A., TRUJILLANO, Raquel y VICENTE, Miguel Angel. A review on characterization of pillared clays by specific techniques. En: Applied Clay Science. 2011. vol. 53, no. 2, p. 97-105

GIL, A., KORILI, S. A. y VICENTE, M. A. Recent Advances in the Control and Characterization of the Porous Structure of Pillared Clay Catalysts. En: Catalysis Reviews. 2008. vol. 50, no. 2, p. 153-221

GILPAVAS, Edison, DOBROSZ-GÓMEZ, Izabela y GÓMEZ-GARCÍA, Miguel Ángel. Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. En: Journal of environmental management. 2017. vol. 191, p. 189-197

GONZALEZ, B., PEREZ, A. H., TRUJILLANO, R., GIL, A. y VICENTE, M. A. Microwave-Assisted Pillaring of a Montmorillonite with Al-Polycations in Concentrated Media. En: Materials (Basel). Aug 1, 2017. vol. 10, no. 8

GREBEL, Janel E, PIGNATELLO, Joseph J y MITCH, William A. Effect of halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters. En: Environmental science & technology. 2010. vol. 44, no. 17, p. 6822-6828

GUÉLOU, Erwan, BARRAULT, Joël, FOURNIER, Jeanine y TATIBOUËT, Jean-Michel. Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2003. vol. 44, no. 1, p. 1-8

GUO, YuJie, LI, GuoTing, ZHAO, ChangWei, ZHAO, QingLing, WANG, Jun y LUAN, ZhaoKun. High-concentration ϵ -Al₁₃ nanoclusters sol prepared by chemical synthesis and membrane distillation concentration process. En: Separation and Purification Technology. 2009. vol. 69, no. 2, p. 221-223

HADJLTAIEF, Haithem Bel, DA COSTA, Patrick, BEAUNIER, Patricia, GÁLVEZ, María Elena y ZINA, Mourad Ben. Fe-clay-plate as a heterogeneous catalyst in photo-Fenton oxidation of phenol as probe molecule for water treatment. En: Applied Clay Science. 2014. vol. 91, p. 46-54

HAMID, Khaled Ibn Abdul, SANCIOLO, Peter, GRAY, Stephen, DUKE, Mikel y MUTHUKUMARAN, Shobha. Impact of ozonation and biological activated carbon filtration on ceramic membrane fouling. En: Water research. 2017. vol. 126, p. 308-318

ICONTEC, Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación. Norma técnica colombiana NTC 813.

KALOIDAS, V., KOUFOPANOSA, C. A., GANGAS, N. H. y PAPAYANNAKOSA, N. G. Scale-up studies for the preparation of pillared layered clays at 1 kg per batch level. En: Microporous Materials. 1995. vol. 5, no. 1-2, p. 97-106

KHANKHASAEVA, STs, DAMBUEVA, D. V., DASHINAMZHILOVA, ETs, GIL, A., VICENTE, M. A. y TIMOFEEVA, M. N. Fenton degradation of sulfanilamide in the presence of Al,Fe-pillared clay: Catalytic behavior and identification of the intermediates. En: J Hazard Mater. Aug 15, 2015. vol. 293, p. 21-9

KHANKHASAEVA, Sesegma Ts, BADMAEVA, Sayana V y DASHINAMZHILOVA, Elvira Ts. Preparation, characterization and catalytic application of Fe-and Fe/Al-pillared clays in the catalytic wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol. En: Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier 2008, p. 1311-1314.

KLOPROGGE, JT, FROST, RL y HICKEY, L. Infrared emission spectroscopic study of the dehydroxylation of some hectorites. En: *Thermochimica Acta*. 2000. vol. 345, no. 2, p. 145-156

KNAUER, Katja, HOMAZAVA, Nadzeya, JUNGHANS, Marion y WERNER, Inge. The influence of particles on bioavailability and toxicity of pesticides in surface water. En: *Integrated environmental assessment and management*. 2017. vol. 13, no. 4, p. 585-600

KOMMINENI, Sunil, ZOECKLER, Jeffrey, STOCKING, Andrew, LIANG, PS, FLORES, Amparo, RODRIGUEZ, Rey, BROWN, T, PER, R y BROWN, Anthony. 3.0 Advanced oxidation processes. En: center for groundwater restoration and protection national water research institute. 2000

KOOLI, Fethi. Pillared montmorillonites from unusual antiperspirant aqueous solutions: Characterization and catalytic tests. En: *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013. vol. 167, p. 228-236

LEMEE, Laurent. Caractérisation structurale de la matière organique complexe des sols et des sédiments-Dynamique et réactivité. Université de Poitiers, 2004.

LI, Kaixin, LEI, Junxi, YUAN, Guoan, WEERACHANCHAI, Piyarat, WANG, Jing-Yuan, ZHAO, Jun y YANG, Yanhui. Fe-, Ti-, Zr- and Al-pillared clays for efficient catalytic pyrolysis of mixed plastics. En: *Chemical Engineering Journal*. 2017. vol. 317, p. 800-809

LINDEN, KG y MOHSENI, M. Advanced oxidation processes: applications in drinking water treatment. 2014

LIU, Haiyan, SHEN, Tong, LI, Tiesen, YUAN, Pei, SHI, Gang y BAO, Xiaojun. Green synthesis of zeolites from a natural aluminosilicate mineral rectorite:

Effects of thermal treatment temperature. En: Applied Clay Science. 2014. vol. 90, p. 53-60

LOZADA, Patricia Torres, VÉLEZ, Camilo Hernán Cruz y PATINO, Paola. Índices de calidad de agua en fuentes superficiales utilizadas en la producción de agua para consumo humano. Una revisión crítica. En: Revista de Ingenierías: Universidad de Medellín. 2009. vol. 8, no. 15, p. 3

MADEJOVA, JFTIR. FTIR techniques in clay mineral studies. En: Vibrational Spectroscopy. 2003. vol. 31, no. 1, p. 1-10

MADEJOVÁ, J, BUJDÁK, J, PETIT, S y KOMADEL, P. Effects of chemical composition and temperature of heating on the infrared spectra of Li-saturated dioctahedral smectites.(II) Near-infrared region. En: Clay Minerals. 2000. vol. 35, no. 5, p. 753-761

MADEJOVA, Jana y KOMADEL, Peter. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. En: Clays and Clay Minerals. 2001. vol. 49, no. 5, p. 410-432

MADEJOVÁ, Jana, PENTRÁK, Martin, PÁLKOVÁ, Helena y KOMADEL, Peter. Near-infrared spectroscopy: A powerful tool in studies of acid-treated clay minerals. En: Vibrational Spectroscopy. 2009. vol. 49, no. 2, p. 211-218

MARTÍNEZ, C., CASALINS-BLANCO, J., VARGAS-RAMÍREZ, X. y CASELLES-OSORIO, A. Desinfección de agua residual doméstica mediante un sistema de tratamiento acoplado con fines de reúso. En: Tecnología y ciencias del agua. 2016. vol. 7, p. 97 - 111

MATILAINEN, Anu, VEPSÄLÄINEN, Mikko y SILLANPÄÄ, Mika. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review. En: Advances in Colloid and Interface Science. 2010. vol. 159, no. 2, p. 189-197

MCCABE, RW y ADAMS, JM. Clay minerals as catalysts. En: Developments in Clay Science. Elsevier 2013, p. 491-538.

MCCABE, RW, BRUCE, DW y O'HARE, D. Em Inorganic Materials. Wiley: Chichester, 1997.

MIRZAEI, A., CHEN, Z., HAGHIGHAT, F. y YERUSHALMI, L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogonous Fenton-type processes - A review. En: Chemosphere. May, 2017. vol. 174, p. 665-688

MOLINA, C. B., ZAZO, J. A., CASAS, J. A. y RODRIGUEZ, J. J. CWPO of 4-CP and industrial wastewater with Al-Fe pillared clays. En: Water Sci Technol. 2010. vol. 61, no. 8, p. 2161-8

MOLINA, R, VIEIRA COELHO, AC y PONCELET, Georges. Hydroxy-a pillaring of concentrated clay suspensions. En: Clay and Clay Minerals. 1992. vol. 40, no. 4, p. 480-2

MORENO, S., GUTIERREZ, E., ALVAREZ, A., PAPAYANNAKOS, N.G. y PONCELET, G. Al-pillared clays: from lab syntheses to pilot scale production Characterisation and catalytic properties. En: Applied Catalysis A: General. 1997. vol. 165, p. 103-114

MUELLNER, Mark G, WAGNER, Elizabeth D, MCCALLA, Kristin, RICHARDSON, Susan D, WOO, Yin-Tak y PLEWA, Michael J. Haloacetonitriles vs. regulated haloacetic acids: are nitrogen-containing DBPs more toxic? En: Environmental science & technology. 2007. vol. 41, no. 2, p. 645-651

MUÑOZ, H. J., BLANCO, C., GIL, A., VICENTE, M. A. y GALEANO, L. A. Preparation of Al/Fe-Pillared Clays: Effect of the Starting Mineral. En: *Materials (Basel)*. Nov 28, 2017. vol. 10, no. 12

MUÑOZ, Macarena, DOMÍNGUEZ, Patricia, DE PEDRO, Zahara M., CASAS, Jose A. y RODRIGUEZ, Juan J. Naturally-occurring iron minerals as inexpensive catalysts for CWPO. En: *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. vol. 203, p. 166-173

NAGHASH, Alireza, ETSELL, Thomas H. y LU, Bo. Mechanisms involved in the formation and growth of Al–Cu–Ni hydrotalcite-like precipitates using the urea hydrolysis scheme. En: *Journal of Materials Chemistry*. 2008. vol. 18, no. 22, p. 2562

NAJJAR, W., PERATHONER, S., CENTI, G. y GHORBEL, A. Activity and stability of (Al-Fe) pillared montmorillonite catalysts for wet hydrogen peroxide oxidation of p-coumaric acid. 2007. vol. 170, p. 1425-1431

OLAYA, A., BLANCO, G., BERNAL, S., MORENO, S. y MOLINA, R. Synthesis of pillared clays with Al–Fe and Al–Fe–Ce starting from concentrated suspensions of clay using microwaves or ultrasound, and their catalytic activity in the phenol oxidation reaction. En: *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009. vol. 93, no. 1-2, p. 56-65

OLAYA, A., MORENO, S. y MOLINA, R. Synthesis of pillared clays with aluminum by means of concentrated suspensions and microwave radiation. En: *Catalysis Communications*. 2009. vol. 10, no. 5, p. 697-701

OLAYA, A., MORENO, S. y MOLINA, R. Synthesis of pillared clays with Al₁₃-Fe and Al₁₃-Fe-Ce polymers in solid state assisted by microwave and ultrasound: Characterization and catalytic activity. En: *Applied Catalysis A: General*. 2009. vol. 370, no. 1-2, p. 7-15

ONAL, M. Physicochemical properties of bentonites: an overview. En: Commun. Fac. Sci. Univ. Ank. Series B. 2006. vol. 52, no. 2, p. 7-12

RAMÍREZ, José Herney y GALEANO, Luis Alejandro. Natural Organic Matter Removal by Heterogeneous Catalytic Wet Peroxide Oxidation (CWPO). 2017

RIBEIRO, A. R., NUNES, O. C., PEREIRA, M. F. y SILVA, A. M. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. En: Environ Int. Feb, 2015. vol. 75, p. 33-51

RODRÍGUEZ, A, OVEJERO, G, SOTELO, JL, MESTANZA, M y GARCÍA, J. Heterogeneous Fenton catalyst supports screening for mono azo dye degradation in contaminated wastewaters. En: Industrial & Engineering Chemistry Research. 2009. vol. 49, no. 2, p. 498-505

ROUQUEROL, Jean, LLEWELLYN, Philip y SING, Kenneth. Adsorption by Clays, Pillared Clays, Zeolites and Aluminophosphates. 2014, p. 467-527

RUSSELL, JD, FARMER, VC y VELDE, B. Replacement of OH by OD in layer silicates, and identification of the vibrations of these groups in infra-red spectra. En: Mineralogical Magazine. 1970. vol. 37, no. 292, p. 869-879

SALERNO, P., ASENJO, M.B. y MENDIOROZ, S. Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al-PILCs. En: Thermochemica Acta. 2001. vol. 379, p. 101-109

SALERNO, Patricia y MENDIOROZ, Sagrario. Preparation of Al-pillared montmorillonite from concentrated dispersions. En: Applied Clay Science. 2002. vol. 22, no. 3, p. 115-123

SANABRIA, Nancy, ÁLVAREZ, Andrea, MOLINA, Rafael y MORENO, Sonia. Synthesis of pillared bentonite starting from the Al-Fe polymeric precursor in solid state, and its catalytic evaluation in the phenol oxidation reaction. En: Catalysis Today. 2008. vol. 133-135, p. 530-533

SANABRIA, N. R., ÁVILA, P., YATES, M., RASMUSSEN, S. B., MOLINA, R. y MORENO, S. Mechanical and textural properties of extruded materials manufactured with AlFe and AlCeFe pillared bentonites. En: Applied Clay Science. 2010. vol. 47, no. 3-4, p. 283-289

SANABRIA, N. R., CENTENO, M. A., MOLINA, R. y MORENO, S. Pillared clays with Al-Fe and Al-Ce-Fe in concentrated medium: Synthesis and catalytic activity. En: Applied Catalysis A: General. 2009. vol. 356, no. 2, p. 243-249

SANABRIA, Nancy R., MOLINA, Rafael y MORENO, Sonia. Effect of Ultrasound on the Structural and Textural Properties of Al-Fe Pillared Clays in a Concentrated Medium. En: Catalysis Letters. 2009. vol. 130, no. 3-4, p. 664-671

SANDS, Donald E. Introducción a la cristalografía. Reverté, 1993. 8429141502.

SCHOONHEYDT, RA, PINNAVAIA, T, LAGALY, G y GANGAS, N. Pillared Clays and pillared layered solids, IUPAC Pure Appl. Chem 1999).

SCHOONHEYDT, R. A. Pillaring of Saponite in Concentrated Medium. En: Clay Minerals. 1992. vol. 27, no. 2, p. 249-252

SEYMOUR, Raimond B y CARRAHER, Charles E. Introducción a la química de los polímeros. Reverté, 1995. 8429179267.

SHARP, E. L., PARSONS, S. A. y JEFFERSON, B. Seasonal variations in natural organic matter and its impact on coagulation in water treatment. En: Sci Total Environ. Jun 15, 2006. vol. 363, no. 1-3, p. 183-94

SILLANPAA, M., NCIBI, M. C., MATILAINEN, A. y VEPSALAINEN, M. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review. En: Chemosphere. Jan, 2018. vol. 190, p. 54-71

SIVAIAH, M. V., PETIT, S., BRENDLÉ, J. y PATRIER, P. Rapid synthesis of aluminium polycations by microwave assisted hydrolysis of aluminium via decomposition of urea and preparation of Al-pillared montmorillonite. En: Applied Clay Science. 2010. vol. 48, no. 1-2, p. 138-145

STORARO, L., LENARDA, M., GANZERLA, R. y RINALDI, A. Preparation of hydroxy Al and Al/Fe pillared bentonites from concentrated clay suspensions. En: Microporous Materials. 1996. vol. 6, p. 55 - 63

STORARO, Loretta, LENARDA, Maurizio, PERISSINOTTO, Michele, LUCCHINI, Vittorio y GANZERIA, Renzo. Hydroxy-Al pillaring of concentrated suspensions of smectite clays. En: Microporous and Mesoporous Materials. 1998. vol. 20, no. 4-6, p. 317-331

SUN, Linlin, LING, Chian Ye, LAVIKAINEN, Lasse P., HIRVI, Janne T., KASA, Seppo y PAKKANEN, Tapani A. Influence of layer charge and charge location on the swelling pressure of dioctahedral smectites. En: Chemical Physics. 2016. vol. 473, p. 40-45

TATIBOUËT, Jean-Michel, GUÉLOU, Erwann y FOURNIER, Jeanine. Catalytic oxidation of phenol by hydrogen peroxide over a pillared clay containing iron. Active species and pH effect. En: Topics in Catalysis. 2005. vol. 33, no. 1-4, p. 225-232

TIMOFEEVA, M. N., KHANKHASAEVA, S. Ts, BADMAEVA, S. V., CHUVILIN, A. L., BURGINA, E. B., AYUPOV, A. B., PANCHENKO, V. N. y KULIKOVA, A. V. Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of

phenol of iron-containing clays. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2005. vol. 59, no. 3-4, p. 243-248

TIMOFEEVA, M. N., KHANKHASAEVA, S. Ts, CHESALOV, Yu A., TSYBULYA, S. V., PANCHENKO, V. N. y DASHINAMZHILOVA, E. Ts. Synthesis of Fe,Al-pillared clays starting from the Al,Fe-polymeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2009. vol. 88, no. 1-2, p. 127-134

TOMUL, Fatma. The effect of ultrasonic treatment on iron–chromium pillared bentonite synthesis and catalytic wet peroxide oxidation of phenol. En: Applied Clay Science. 2016. vol. 120, p. 121-134

VAUGHAN, D.E.W. Pillared clays - A historical perspective. En: Catalysis Today. 1988. vol. 2, p. 187-198

VICENTE, M. A., GIL, A. y BERGAYA, F. Pillared Clays and Clay Minerals. 2013. vol. 5, p. 523-557

VICENTE, Miguel Angel y LAMBERT, Jean-François. Al-Pillaring of saponite with the Al polycation $[Al_{13}(OH)_{24}(H_2O)_{24}]^{15+}$ using a new synthetic route. En: Clays and Clay Minerals. 2003. vol. 51, no. 2, p. 168-171

VILLEGAS, E. E. Modificación y caracterización de un material arcilloso tipo esmectita de potencial aplicación en catálisis. Universidad Nacional de Colombia, 2013.

WILL, Georg. Powder diffraction: The Rietveld method and the two stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data. Springer Science & Business Media, 2006. 3540279865.

YAPAR, S, SÁNCHEZ, RM Torres, EMREOL, M, WEIDLER, P y EMMERICH, K. Microwave irradiation used for all steps of pre-pillaring Al-montmorillonite. En: Clay Minerals. 2009. vol. 44, no. 2, p. 267-278

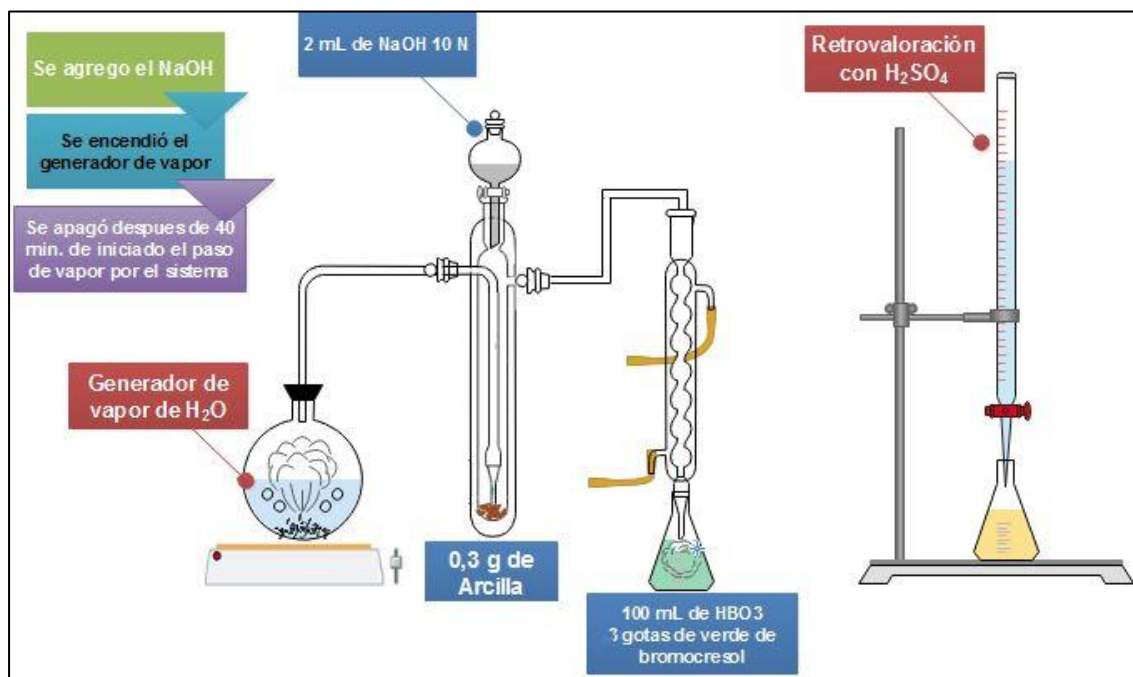
ZENG, Lu, WANG, Shuping, PENG, Xiaoqin, GENG, Jianqiang, CHEN, Chaoyan y LI, Mei. Al-Fe PILC preparation, characterization and its potential adsorption capacity for aflatoxin B1. En: Applied Clay Science. 2013. vol. 83-84, p. 231-237

ZHOU, Shiwei, ZHANG, Changbo, HU, Xuefeng, WANG, Yuehua, XU, Rui, XIA, Chuanhai, ZHANG, Hua y SONG, Zhengguo. Catalytic wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol over Al-Fe-, Al-Cu-, and Al-Fe-Cu-pillared clays: Sensitivity, kinetics and mechanism. En: Applied Clay Science. 2014. vol. 95, p. 275-283

ZHU, Jianxi, WEN, Ke, ZHANG, Ping, WANG, Yuebo, MA, Lingya, XI, Yunfei, ZHU, Runliang, LIU, Hongmei y HE, Hongping. Keggin-Al 30 pillared montmorillonite. En: Microporous and Mesoporous Materials. 2017. vol. 242, p. 256-263.

ANEXOS

Anexo A. Montaje para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico CIC.



Anexo B. Parámetros de interacción para la determinación de distribución de tamaño de poro por la ecuación Horvath-Kawazoe (3-Flex)

La distribución de tamaño se determinó por la ecuación propuesta por Horvath-Kawazoe (H-K) aplicado para geometría de poro tipo slit (hendidura).

Parámetros	Adsorbente Aluminosilicato	Adsorbato Nitrógeno a 77 K
Diámetro (Å)	2,760	3,000
Diámetro a cero energía (Å)	2,369	2,574
Polarizabilidad (cm ³)	$2,50 \times 10^{-24}$	$1,76 \times 10^{-24}$
Susceptibilidad magnética (cm ³)	$1,30 \times 10^{-29}$	$3,60 \times 10^{-29}$
Densidad (molecula/cm ²)	$1,31 \times 10^{15}$	$6,71 \times 10^{14}$

Anexo C. Diseño experimental de optimización (DEO-1) efecto de la CTM y RH en la preparación de la disolución Al/Fe-U/MW.

Previo al análisis de los resultados obtenidos por el DEO-1, con el fin de saber el grado de expansión que pueden generar los oligómeros formados por las disoluciones intercalantes mixtas Al/Fe preparadas por hidrólisis *in-situ* por descomposición de urea asistida por microondas (Al/Fe-U/MW) se realizaron modificaciones de los materiales BV y C2-EL con las disoluciones sin y post-tratadas respectivamente. En la tabla C1, se detallan los resultados de d_{001} de las arcillas intercaladas, a partir de los cuales, se puede verificar que los oligómeros que se pretendían formar para luego ser incorporados en el espacio interlaminar del aluminosilicato, no fueron lo suficientemente grandes para incrementar el espaciado basal de las arcillas, dado que se observa un aumento de solo 0,04 nm para BV y 0,05 nm para C2-EL como máximo, que comparados con los reportados por Galeano L.A.³¹³, no son modificaciones características de buenas pilarizaciones ya que se encuentran aumentos del espaciado basal en valores máximos de 0,52 nm respecto al material de partida, se habla entonces de una intercalación parcial debido a la inestabilidad del oligómero y/o tamaño pequeño del oligómero.

Por otro lado, el tratamiento con la radiación microondas fue suficiente para permitir la descomposición de una fracción mayoritaria de la urea y no para la condensación completa de los policatiónes mixtos Al/Fe en su forma Keggin; el post-tratamiento térmico ayudó con la generación de estos oligocatiónes por autoensamblaje³¹⁴, ya que se evidencia un leve aumento en pH final y de la densidad para todas las disoluciones (tabla C1), pero se presentaron dificultades en cuanto al registro de pH de las disoluciones más concentradas ya que siguen siendo demasiadas ácidas (pH negativos) por la

³¹³ GALEANO, et al. Op. cit.

³¹⁴ BI. Op. cit.

alta concentración de sales que contiene. Más adelante, se amplía la discusión sobre la intercalación/pilarización de arcilla con estas disoluciones.

Tabla C1. Características fisicoquímicas de disoluciones intercalantes y de materiales BV y C2-EL modificadas con las diferentes disoluciones intercalantes preparadas por el método Al/Fe-U/MW sin (Al/Fe-U) y con tratamiento térmico (Al/Fe-U*P).

Muestra ^a	RH	CTM	Soluciones Al/Fe-U/MW		BV-I		Soluciones Al/Fe-U/MW*P		C2-EL-I	
			pH	ρ (g/mL)	d_{001} (nm)	aamp	pH	ρ (g/mL)	d_{001} (nm)	aamp
Material de partida	--	--	--	--	1,54	1,24	--	--	1,49	1,09
Al/Fe-U1-I	0,5	0,98	0,90	1,11	1,55	1,30	1,28	1,17	1,50	1,62
Al/Fe-U2-I	1,0	0,96	0,93	1,12	1,56	1,28	1,31	1,25	1,41	1,85
Al/Fe-U3-I	1,5	0,98	1,03	1,13	1,56	1,27	1,54	1,29	1,44	1,76
Al/Fe-U4-I	0,5	2,33	- 0,57	1,26	1,57	1,28	0,22	1,30	1,51	1,56
Al/Fe-U5-I	1,0	2,33	- 0,40	1,27	1,57	1,27	0,15	1,38	1,53	1,36
Al/Fe-U6-I	1,5	2,32	- 0,33	1,29	1,57	1,30	--	1,41	1,54	1,33
Al/Fe-U7-I	0,5	3,26	- 1,07	1,34	1,56	1,28	--	1,40	1,53	1,40
Al/Fe-U8-I	1,0	3,12	- 1,00	1,35	1,56	1,30	--	1,44	1,54	1,33
Al/Fe-U9-I	1,5	3,19	- 0,97	1,37	1,58	1,30	--	1,48	1,54	1,27

^a Dependiente de cual sea el material de partida BV o C2-EL, si es BV será BV-Al/Fe-U(1-9) (disoluciones sin tratamiento térmico), si es C2-EL será C2-Al/Fe-U(1-9)P (disoluciones con post-tratamiento térmico), **RH**: Relación de hidrólisis $[Al+Fe]/[OH]$ (mol/L), **CTM_E**: Concentración experimental de metales $[Al+Fe]$ en disolución intercalante (mol/L), **d_{001}** : Espaciado interlamilar o basal (nm), **aamp**: Achura a altura media de pico.

Bajo el manejo y aplicación del programa StatGraphics® Centurion XVI con los datos de las tablas 6 y C1, se aplicó el modelo estadístico de Durbin-Watson (DW), para 9 de las 10 disoluciones preparadas, en la que se excluye la disolución y el material modificado con Al/Fe-Ud ya que la preparación de esta disolución se realizó bajo condiciones diluidas y de igual manera se exceptúan los valores respuesta de porcentaje de sólidos precipitados ya que hay disoluciones que no presentan precipitados. En la tabla C2 se muestran los valores calculados por el software en base a las respuestas de la función de deseabilidad, en ella se compara la deseabilidad prevista que se basa en los modelos desarrollados para cada una de las variables versus la deseabilidad observada basada en los valores observados de las respuestas. Sin embargo, los resultados obtenidos permitieron descartar con claridad 6 disoluciones, las cuales corresponden a aquellas que evidenciaban sólidos precipitados, las

restantes presentan unos resultados fisicoquímicos similares que independientemente de la relación de hidrólisis son estables y homogéneas como disoluciones. La muestra #6 la cual corresponde a disolución intercalante Al/Fe-U_{2,5-1,5}, CTM = 2,32 mol/L y RH = 1,5 mol/L que se codificó como Al/Fe-U6 en todos los casos, presenta una deseabilidad observada más alta 0,564, pero no lo suficiente cercana a la deseabilidad máxima (1,0) como para descartar las muestras #4 y #5.

Tabla C2. Función de deseabilidad como respuesta al DOE-1

Muestra	pH	ρ (g/mL)	d_{001} (nm)	CE (mS/cm)	aamp	Deseabilidad Prevista	Deseabilidad Observada
1	0,90	1,11	1,55	116,4	1,30	0,000	0,000
2	0,93	1,12	1,56	111,2	1,28	0,132	0,226
3	1,03	1,13	1,56	108,3	1,27	0,242	0,234
4	-0,57	1,26	1,57	59,8	1,28	0,528	0,481
5	-0,40	1,27	1,57	56,5	1,27	0,538	0,440
6	-0,33	1,29	1,57	47,8	1,30	0,591	0,564
7	-1,07	1,34	1,56	25,3	1,28	0,000	0,000
8	-1,00	1,35	1,56	18,56	1,30	0,263	0,000
9	-0,97	1,37	1,58	14,8	1,30	0,000	0,000

d_{001} : Espaciado basal de los materiales intercalados (nm), **aamp**: Acho a media altura de pico. **P**: Densidad, **CE**: Conductividad eléctrica. **Deseabilidad Prevista/Observada** = Calculada por StatGraphics® Centurion XVI.

Se concluye el método de hidrólisis en medio concentrado de las de disoluciones Al/Fe-U/MW, alcanzan un valor óptimo, cuando se tiene concentraciones totales de metales (CTM) medias, es decir para CTM cercanas a 2,33 mol/L y se observa una tendencia no muy marcada hacia el aumento de la deseabilidad cuando la relación de hidrólisis (RH) aumenta.

El post-tratamiento térmico a las disoluciones intercalantes durante las 2 horas y la modificación vía intercalación del material C2-EL determinado por Difracción de Rayos X en placa orientada (DRX-PO) para los materiales intercalados otorgó:

- A las disoluciones de menor concentración Al/Fe-U(1~3)P, un comportamiento en el que a medida que aumenta la relación de hidrólisis (RH) disminuye el espaciado interlamina (d_{001}) de los materiales intercalados respecto al material de partida, y un aumento de la intensidad de las señales, esto puede se debe a que la hidrólisis demasiado rápida que

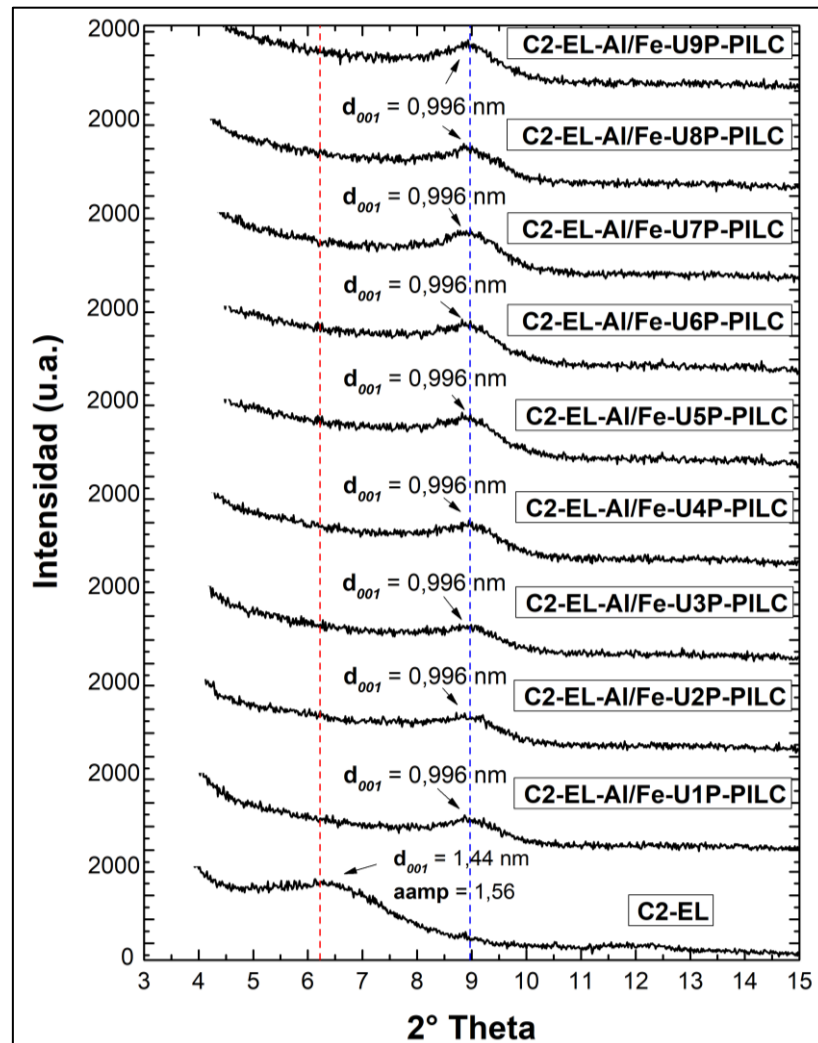
experimentan estas disoluciones a esta concentración precipitaron aún más los metales Al y Fe como hidróxidos siendo directamente proporcionales al aumento de la relación de hidrólisis que se logra interpretar debido al aumento de pH (tabla C1), manteniendo el oligómero de un tamaño uniforme cuando esta de ahí su mayor valor de aamp respecto a las demás disoluciones.

- A las disoluciones de mayor concentración Al/Fe-U(4~9)P, evidencian un comportamiento en el que para todas las disoluciones tras la intercalación aumentan el espaciado interlamilar (d_{001}) respecto al material sin modificar en un promedio de 0,04 nm, en los cuales el espaciado entre láminas aumenta conforme aumenta la relación de hidrólisis (RH) para los valores de CTM de 2,33 mol/L y se mantiene igual para las disoluciones de mayor concentración.

Por tanto, se habla de una intercalación parcial del material que puede deberse a la inestabilidad y/o tamaño pequeño del oligómero formado después del post-tratamiento térmico (figura C1).

Todos los materiales intercalados con las disoluciones con post-tratamiento térmico se calcinaron a 500 °C, el difractograma en polvo DRX-P (Figura C1) muestra que no hubo formación de pilares, todos se delaminaron completamente evidenciando en ellas una única señal en 8,869 °2 θ que corresponde al tamaño del espesor de lámina que conforma la arcilla aproximadamente 0,996 nm. Por lo que se concluye, que el tiempo de post-tratamiento térmico, no promovió la formación de los oligómeros como se esperaba, y la fracción de oligómeros formados se destruyen cuando se tratan a 500 °C, debido a su pequeño tamaño o inestabilidad en la disolución.

Figura C1. Difracción de Rayos X en Polvo (DRX-P) del material C2-EL modificado (temperatura calcinación = 500 °C) con las disoluciones intercalantes post-tratadas térmicamente preparadas por el método Al/Fe-U/MW(1~9)P

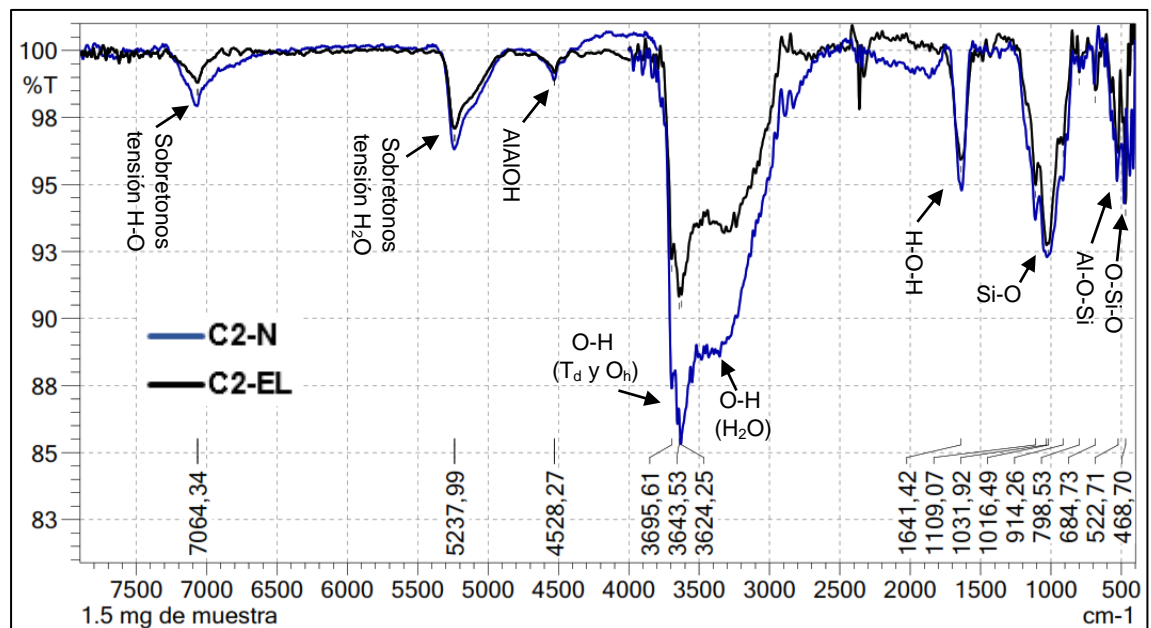


A los materiales intercalados BV-I no se les realizó un análisis por DRX en polvo, motivo por el cual no se hace discusión comparativa, aunque teniendo en cuenta el parecido en el aumento del espaciado interlaminar (d_{001} , tabla C1) de los materiales de C2-EL-I. Aunque, si se hubieran calcinado los materiales BV-I, se esperaría que los resultados sean similares y/o iguales los materiales C2-EL-Al/Fe-U/MW*P-PILC.

Anexo D. Análisis por espectroscopía infrarroja (FTIR) de los materiales sin (C2-N) y con (C2-EL) refinación previa modificados con Al/Fe-Al⁰50 en función del modo de intercalación (MI-EtOH, MI-H₂O y MI-NS)

Los espectros infrarrojos de los materiales de partida (C2-N y C2-EL) se indican en la figura D1, es importante aclarar que la presencia de bandas asociadas a grupos orgánicos especialmente CO₂, entre 2000 y 3000 cm⁻¹ se determinan como contaminación en el equipo, estas no corresponden a la muestra.

Figura D1. Espectros de análisis infrarrojo FTIR, de los materiales de partida sin (C2-N) y con (C2-EL) refinación previa



La purificación y/o modificación de los materiales de partida no generan cambios estructurales en la cristalinidad laminar del material. Para todos los materiales, en el infrarrojo cercano (NIR), a 7064 cm⁻¹, se observa una banda característica de los sobretonos y combinaciones de los modos de vibración de estiramiento o tensión del grupo hidroxilo y agua en el que el hidrógeno se encuentra débilmente enlazado con el oxígeno de las capas tetraédricas de las láminas estructurales del material, esta banda de sobretonos aparece a

números de onda más bajos que el doble de la señal fundamental para la vibración de tensión de este grupo, esto debido al carácter armónico de las vibraciones ³¹⁵, la señal a 5238 cm^{-1} es indicativo de la combinación de vibraciones de tensión y deformación de moléculas de H_2O , por último la banda a 4529 cm^{-1} corresponde a los modos de combinación de vibración de tensión y deformación de AlAlOH ³¹⁶. En el infrarrojo medio (MIR), entre el intervalo $3000 - 4000\text{ cm}^{-1}$ se observan las bandas características de las vibraciones de tensión de los grupos hidroxilo (O-H) internos que hacen parte de las láminas tetraédrica y octaédrica de la estructura cristalina del material, asignándose a 3696 cm^{-1} la banda de vibración de tensión en fase simétrica del grupo O-H y 3644 cm^{-1} a la banda de vibración de tensión fuera del plano O-H, estos grupos hidroxilo que residen en las láminas de superficie octaédrica forman enlaces débiles del hidrógeno con el oxígeno que hace parte de los enlaces Si-O-Si de la superficie inferior del tetraedro uniendo la siguiente lámina octaedro ³¹⁷, se observa también una banda típica para esmectitas con alto contenido de Al en el octaedro a señales muy cercanas a 3624 cm^{-1} ³¹⁸, entre 3500 y 2800 cm^{-1} se observa una banda ancha la cual corresponde a la vibración de tensión de O-H perteneciente al contenido de agua en el material así también las vibraciones de flexión o deformación de O-H de las moléculas de agua en 1641 cm^{-1} contenidas en el material ³¹⁹.

En el intervalo de longitudes de onda desde 1400 a 400 cm^{-1} , se observan las vibraciones de tensión y deformación de los enlaces Si-O y deformaciones del enlace del grupo hidroxilo para este tipo de materiales, la banda a 1109 cm^{-1} es la vibración dada por la tensión de los enlaces Si-O de

³¹⁵ MADEJOVÁ, et al. Op. cit.

³¹⁶ MADEJOVÁ, et al. Op. cit.

³¹⁷ MADEJOVA. Op. cit.

³¹⁸ *Ibíd.*

³¹⁹ RUSSELL, et al. Op. cit.

modo longitudinal denominado por Madejova *et al.*³²⁰ o Si-O de la sílice de la estructura del cuarzo Carriazo *et al.*³²¹, al igual que la banda a 798 y 684 cm^{-1} , donde para el mineral natural (C2-N), se tienen unas señales con mayor intensidad que las del refinado (C2-EL), lo que se traduce para este último un menor contenido de cuarzo como impureza que no se logró eliminar con el proceso de refinación (identificado por DRX, sección 4.1).

También se observa las bandas de tensión del grupo Si-O simétrica y antisimétrica en aproximadamente 1031 y 1017 cm^{-1} y la banda de deformación del grupo O-Si-O a 468 cm^{-1} ³²². Este resultado indica, que este tipo de arcilla posiblemente presenta dos tipos de estructuras laminares consistentes, del tetraedro de silicio-oxígeno (Si-O) de la cual la banda de vibración Si-O a 1031 cm^{-1} relaciona a la estructura plana y la banda O-Si-O a 468 cm^{-1} relaciona a la estructura interlaminar. En todos los casos se presenta la banda de absorción a 914 cm^{-1} asignada por Madejova *et al.*(2001)³²³ como la vibración de deformación de AlAlOH existente por el alto contenido de Al en la lámina octaédrica del material, cuya disminución de intensidad se observa en los materiales pilarizados debido a la deshidroxilación del material dado por el proceso de calcinación³²⁴, con ello también se observa una banda a 522 cm^{-1} dada por la vibración por deformación del enlace Al-O-Si en la superficie de la lámina [65].

Comparando los materiales modificados en función de la refinación del material de partida y los modos de intercalación (figura D2), no se presentan cambios significativos, lo que permite inferir que la estructura cristalina laminar del material no se afecta por el proceso de pilarización. Sin embargo, se

³²⁰ MADEJOVA, Jana y Peter KOMADEL. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. *En*: Clays and Clay Minerals. 2001. vol. 49, no. 5

³²¹ CARRIAZO, et al. Op. cit.

³²² *Ibíd.*

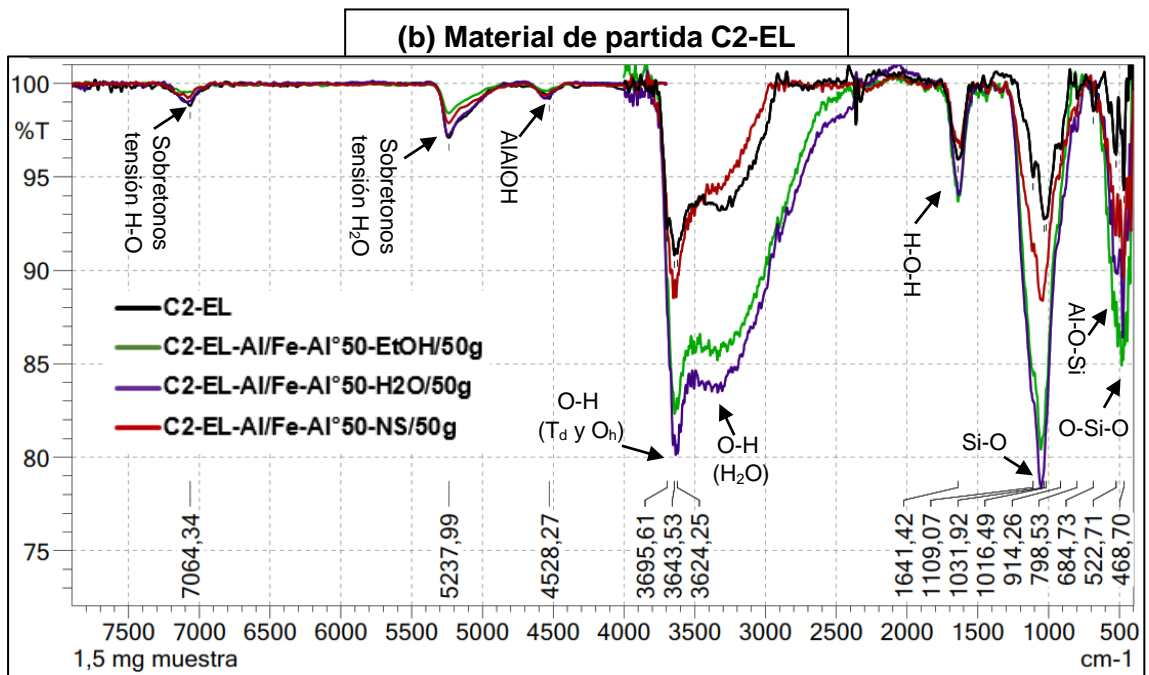
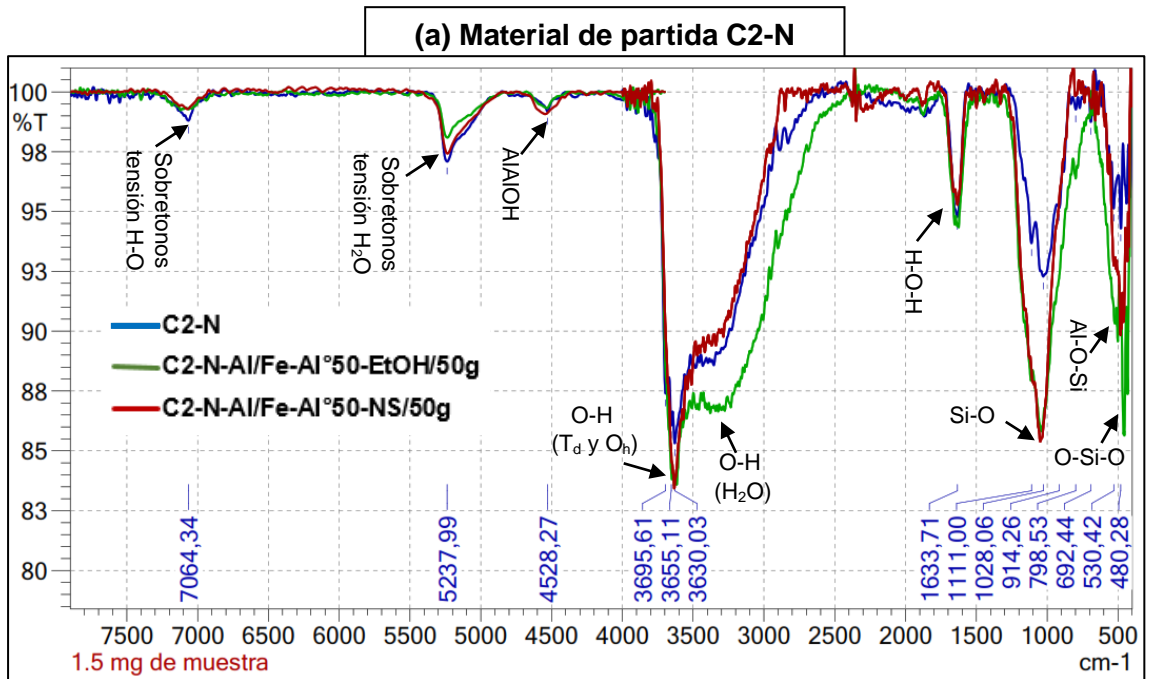
³²³ MADEJOVA y KOMADEL. Op. cit.

³²⁴ CARRIAZO, et al. Op. cit.

observan distinciones específicas en los espectros FTIR, entre los espectros cabe destacar que las vibraciones de tensión para todos los materiales de arcilla natural (C2-N) se dan a longitudes de onda un poco más altas que los materiales de arcilla purificada (C2-EL), para la vibración de tensión de O-H para los materiales calcinados presentan una banda débil y desplazada a frecuencias más bajas si se comparan con los espectros infrarrojo de los aluminosilicatos de partida, de igual forma los sobretonos de estas bandas en el rango cercano del infrarrojo (NIR) se desplazan a menores frecuencias y disminuyen su intensidad, lo anterior debido a la deshidroxilación y posible formación de enlaces Si-O-Al y/o Si-O-Enlace metálico ³²⁵.

³²⁵ KLOPROGGE, JT, et al. Infrared emission spectroscopic study of the dehydroxylation of some hectorites. En: Thermochemica Acta. 2000. vol. 345, no. 2

Figura D2. Espectros infrarrojos FTIR (NIR – MID) de los materiales (a) C2-N (sin refinación) y (b) C2-EL (refinado) modificados con la disolución Al/Fe-Al⁰50 en función del modo de intercalación (MI-EtOH, MI-H₂O y MI-NS)



Debido a los medios de dispersión de las arcillas modificadas independientemente de su material de partida, se puede observar que la banda de vibración de la flexión de las moléculas de agua (H-O-H , 1642 cm^{-1}), tensión del grupo Si-O y tensión de grupo O-H , son un poco más intensas para los

modificados con un medio de dispersión (EtOH y H₂O), que basados en las propiedades organolépticas observados de los materiales, estos medios de dispersión les otorgan un color más claro que cuando se traba en ausencia de medio de dispersión, lo que se puede atribuir a un efecto óptico en la determinación por infrarrojo donde la intensidad de color más clara del material, se traduce en un aumento de la intensidad en las vibraciones de las moléculas que lo conforman, dado que la radiación infrarroja se absorberá menos en la muestra, evidenciando porcentajes de transmitancia mayores.

Por último, se puede notar también para todos los materiales modificados un pequeño desplazamiento hacia frecuencias más bajas de la banda 1030 cm⁻¹ y de la banda a 467 cm⁻¹, dando lugar a posibles formaciones de pilares Si-O-M (Al, Fe) después de la incorporación de los iones metálicos dentro de la estructura laminar de la arcilla ^{326,327}.

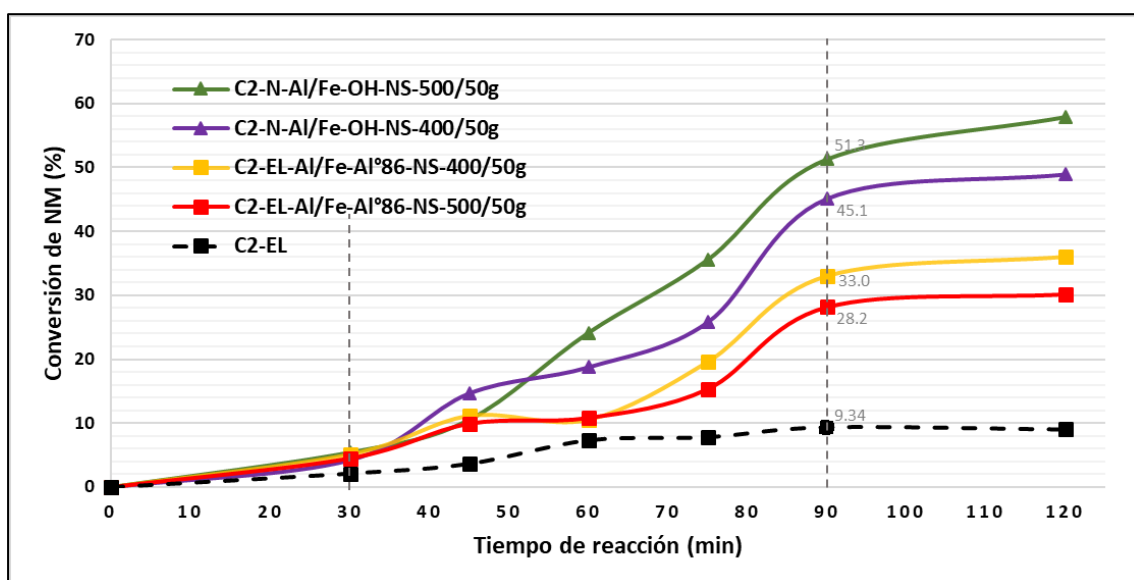
Anexo E. Comportamiento catalítico de Al/Fe-PILCs en la reacción PCFH de naranja de metilo (NM) en función de la temperatura de calcinación y concentración de disolución intercalante

³²⁶ GAO, Yan, et al. A facile in situ pillaring method—The synthesis of Al-pillared montmorillonite. En: Applied Clay Science. 2014. vol. 88

³²⁷ DAUD, NK, et al. Decolorization of Acid Red 1 dye solution by Fenton-like process using Fe–Montmorillonite K10 catalyst. En: Chemical Engineering Journal. 2010. vol. 165, no. 1

La degradación de NM se observa un porcentaje de eliminación superior al 40 % para los materiales preparados a partir de la disolución intercalante diluida (Al/Fe-OH) a los 60 minutos de reacción, presentando una mayor eficiencia (51 %) para el catalizador calcinado a 500 °C (C2-EL-Al/Fe-OH⁻-NS-500/50g), comparados con los catalizadores preparados con disolución intercalante concentrada (Al/Fe-Al⁰86) que alcanzan valores de 36 % y 30 % para los calcinados a 400 °C y 500 °C respectivamente.

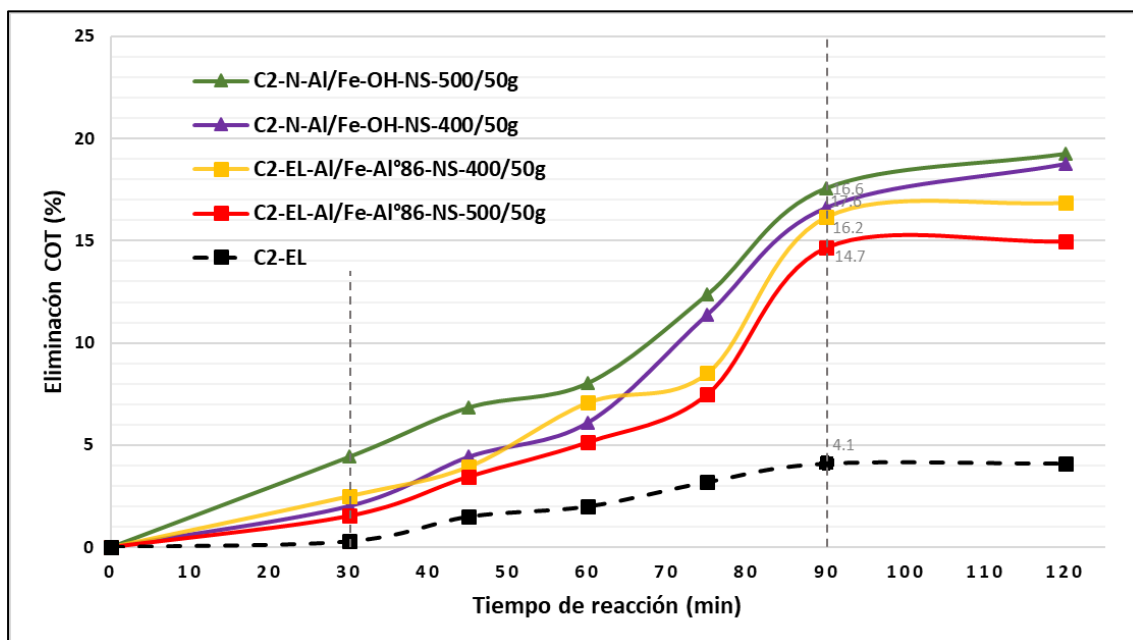
Figura E1. Conversión PCFH de naranja de metilo con Al/Fe-PILCs en función de la temperatura de calcinación y concentración de la disolución intercalante.



pH 3,4 y temperatura $25 \pm 2,0$ °C, [Al/Fe-PILC] = 0,5 g/L, $\rho = 39,0$ mg/L, $\rho = 20,0$ mg/L, dosis de H₂O₂ = 41,6 mmol/L mediante goteo constante de 30 a 90 min (1 hora de adición de peróxido)

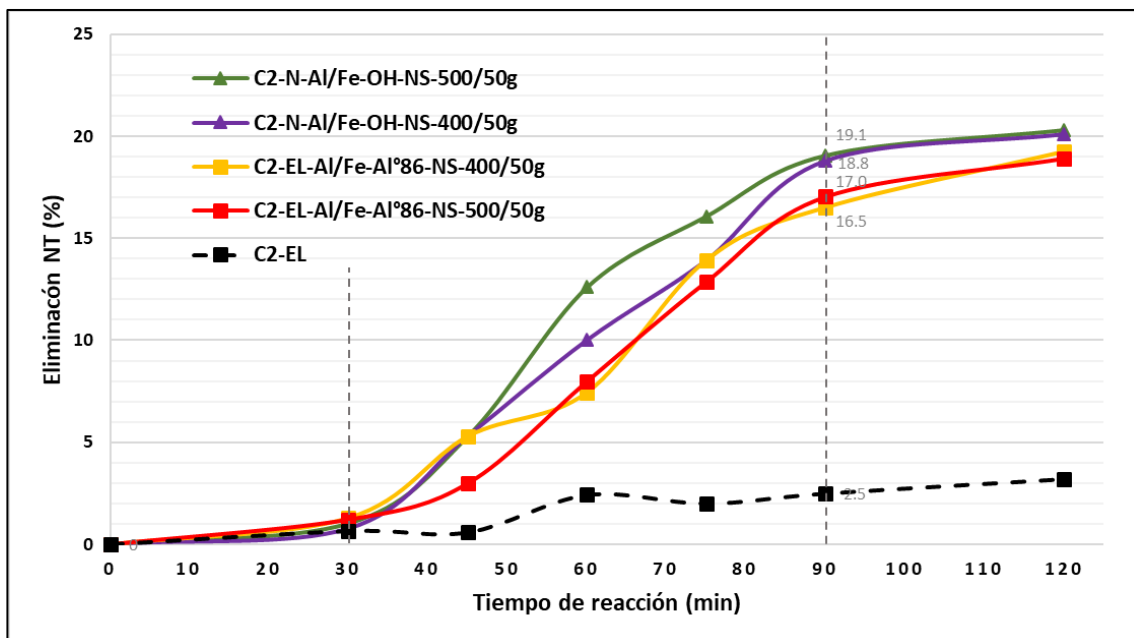
El porcentaje de mineralización muestra un rango de eliminación de Carbono Orgánico Total (COT) entre el 22,70 y 14,68 % (figura E2), que en orden descendente en porcentajes de eliminación se tienen: primero los preparados con disolución intercalante diluida, donde a mayor temperatura de calcinación mayor porcentaje de mineralización, seguidos de los preparados en medio concentrado, donde la temperatura de calcinación es inversa a los porcentajes de eliminación.

Figura E2. Eliminación de COT en la reacción PCFH de naranja de metilo con Al/Fe-PILCs en función de la temperatura de calcinación y concentración de la disolución intercalante (1 hora de adición de peróxido)



Por otro lado, el porcentaje de eliminación de Nitrógeno Total (NT) muestra valores muy cercanos sin diferencias notables entre temperaturas de calcinación y muy cercanos pero menores para los preparados en medio concentrado en una hora de reacción (figura E3). Considerando que la preparación de los catalizadores con la disolución concentrada presentan propiedades fisicoquímicas más bajas, muestran buenos resultados catalíticos exhibiendo mineralizaciones de naranja de metilo similares y cercanas a las obtenidas con los materiales preparados en con la disolución diluida, los cuales promueven una mayor velocidad de descomposición de los contaminantes, ya que posiblemente se estén generando los radicales activos mucho más rápido traduciéndose a mayor eficiencia catalítica.

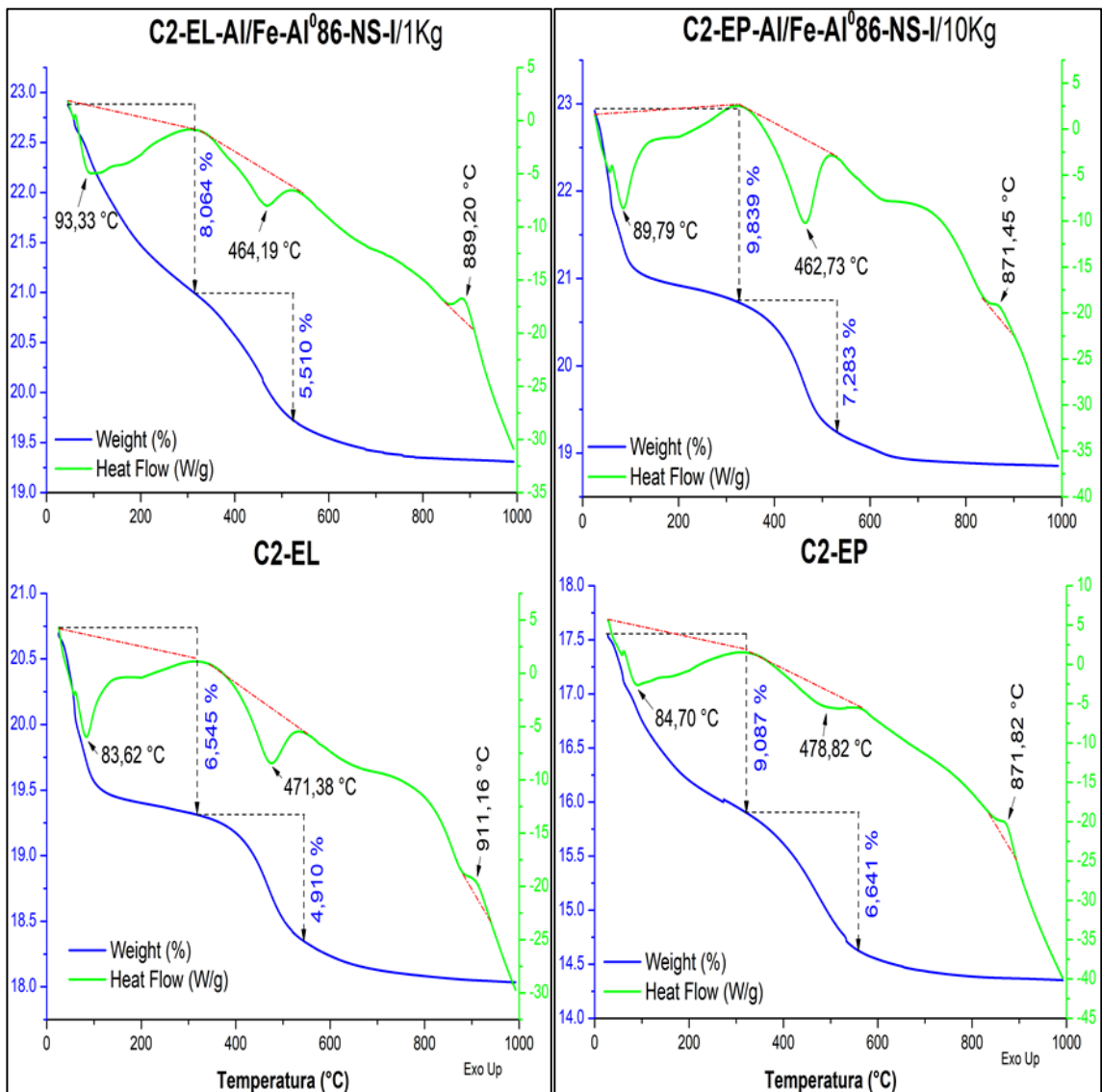
Figura E3. Eliminación de NT en la reacción PCFH de naranja de metilo con Al/Fe-PILCs en función de la temperatura de calcinación y concentración



de la disolución intercalante (1 hora de adición de peróxido)

**Anexo F. Caracterización fisicoquímica y comportamiento catalítico
complementario de Al/Fe-PILCs en función de la escala de preparación
escala laboratorio (50 g), escala banco (1,4 kg) y escala 10 kg**

Figura F1. Diagramas térmicos (TGA/DSC) de Al/Fe-PILCs en función



de la escala de preparación, laboratorio (50 g), banco (1,4 kg) y 10 kg

En la figura F2 se representan las isotermas completas de fisisorción de N₂, es evidente el aumento en la presencia de mayores adsorciones de N₂ a

bajas presiones relativas en la isoterma de adsorción de los materiales modificados. el comportamiento de la histéresis (tipo H3) originada en las isotermas de adsorción/desorción para todos los materiales es idéntica y característica de agregados laminares de tamaño y/o forma heterogénea con morfología tipo rendija, presentando mesoporos de radio estrecho, en mayor proporción para los materiales modificados a partir de C2-EL.

Figura F2. Isotermas de adsorción/desorción de N₂ de Al/Fe-PILCs en función de la escala de preparación, laboratorio (50 g), banco (1,4 kg) y 10 kg

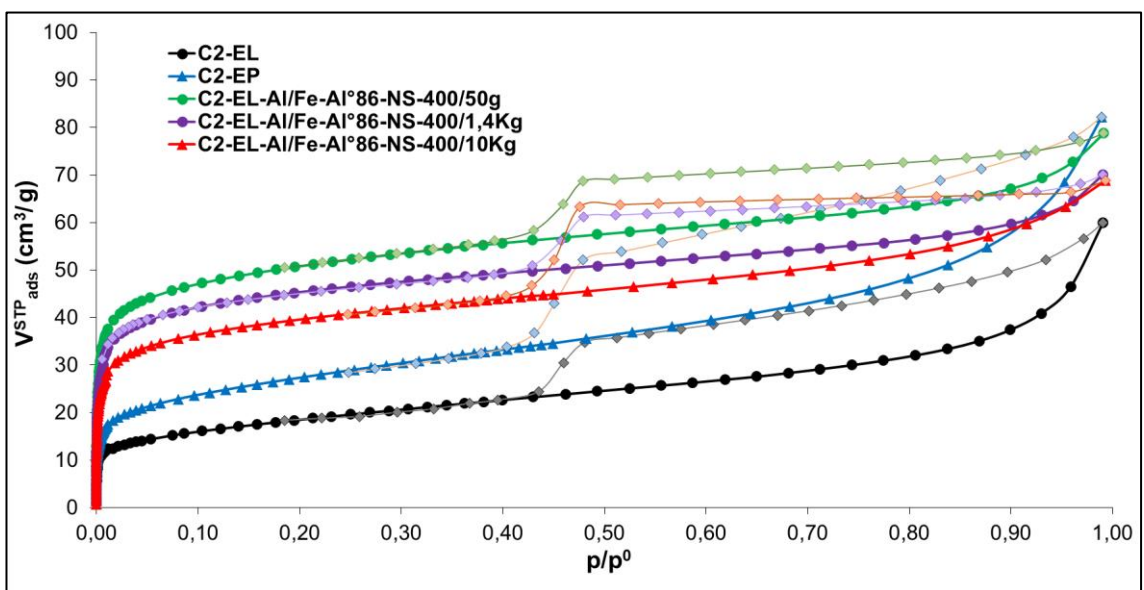
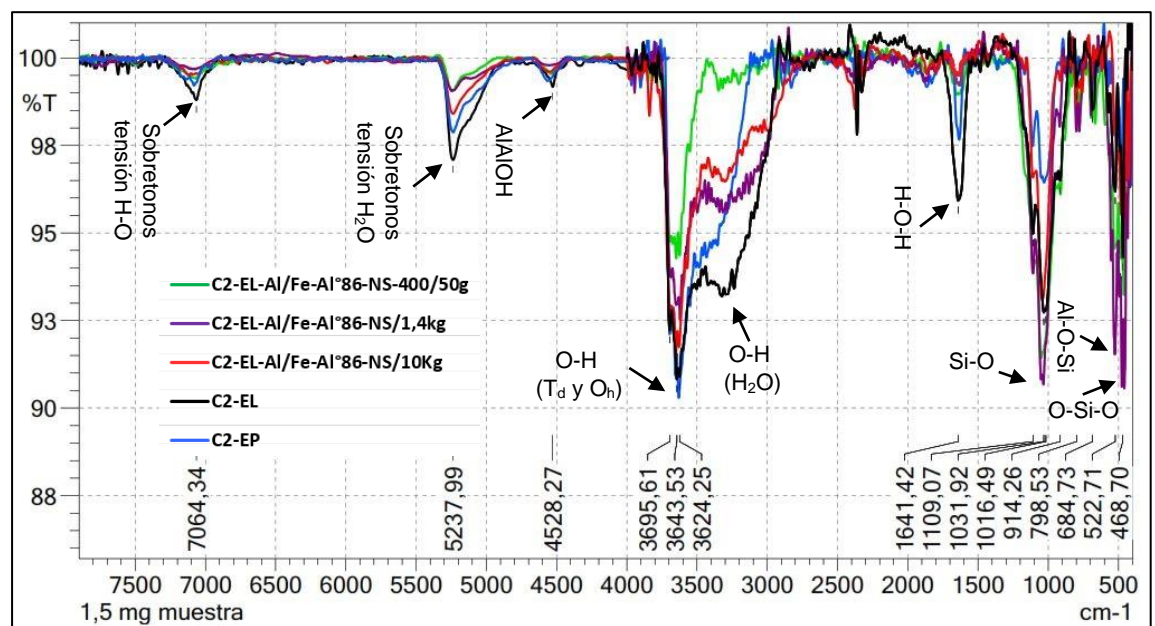
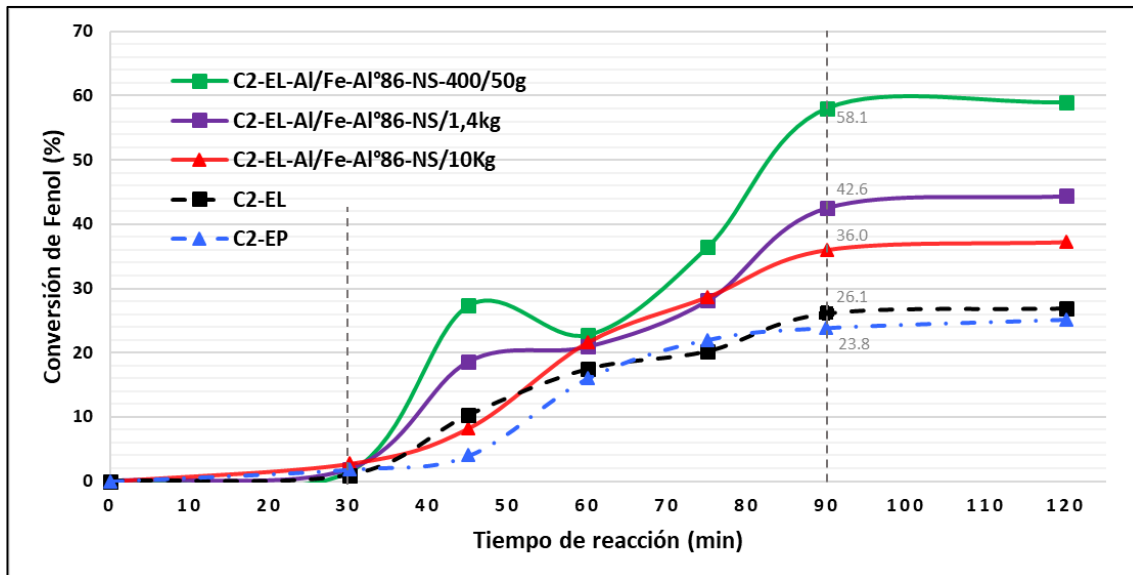


Figura F3. Espectros infrarrojos de Al/Fe-PILCs en función de la escala de preparación, laboratorio (50 g), banco (1,4 kg) y 10 kg



El comportamiento catalítico de los catalizadores Al/Fe-PILCs en función de la preparación a escala, muestran que el material más efectivo frente a la conversión de los sistemas contaminantes PhO (figura F4) y NM (figura F5) en 1 hora de reacción PCFH es el preparado a escala laboratorio (C2-EL-Al/Fe-Al⁰86-NS-400/50g), con porcentajes de degradación de 58,1 % para PhO y 25,0 % para NM, seguido de preparado a escala banco (C2-EL-Al/Fe-Al⁰86-NS/1,4kg), con porcentajes de degradación de 42,6 % para PhO y 24,4 % para NM, por último a escala 10 kg (C2-EL-Al/Fe-Al⁰86-NS/10kg) cuya escala presenta porcentajes de degradación de 40 % para PhO y 20,5 % para NM, hecho que se podría mejorar si se realizara un estudio de optimización en la preparación a escala del catalizador, minimizando los problemas difusionales que traen consigo la pérdida de propiedades fisicoquímicas..

Figura F4. Conversión PCFH de fenol con Al/Fe-PILCs en función de la



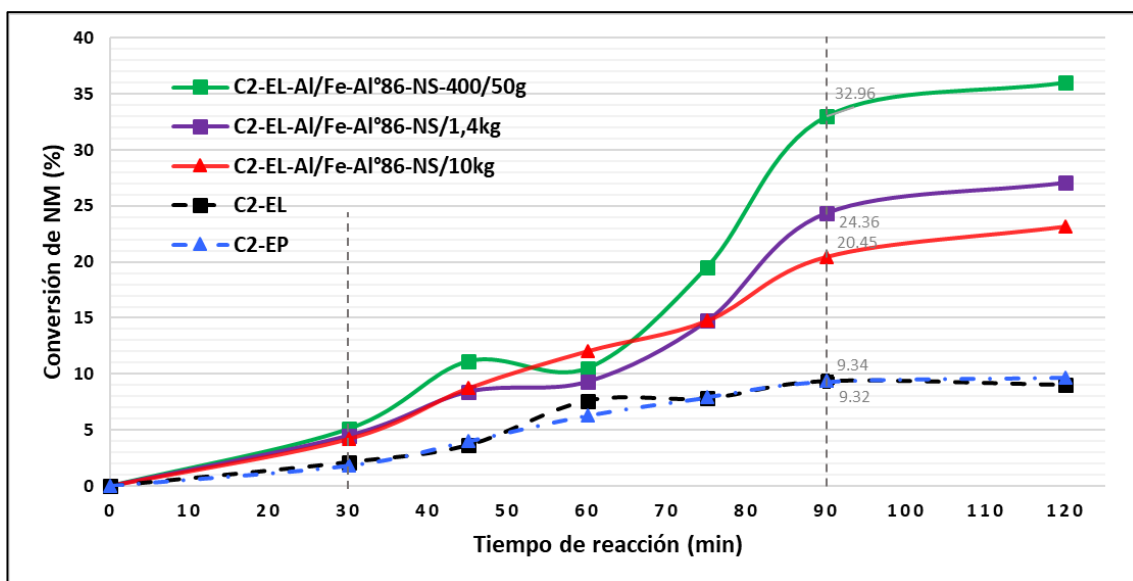
escala de preparación, laboratorio (50 g), banco (1,4 kg) y 10 kg.

pH 3,7, temperatura $25 \pm 2,0$ °C, [Al/Fe-PILC] = 0,5 g/L, [PhO]₀ = 26,1 mg/L, σ = 20,0 mg/L, dosis de H₂O₂ = 37,9 mmol/L mediante goteo constante de 30 a 90 min (1 hora de adición de peróxido)

La actividad de los catalizadores en la reacción PCFH para PhO de la figura F4, describe que durante los primeros 15 minutos de reacción, se

evidencia el efecto de simple adsorción de contaminante donde es más pronunciada para el catalizador preparado a escala de 50 g del cual presenta un volumen de microporos mayor que los otros materiales; siguiendo la evolución de la reacción a los 30 minutos de reacción todos los materiales presentan un porcentaje de conversión parecido, donde el catalizador preparado a escala de 10 kg presenta una mayor velocidad de conversión de fenol, debido al alto contenido de hierro extra-estructural y un 18 % menos en porcentaje de degradación del contaminante que el mejor material, el catalizador preparado a escala banco (1,4 kg) presentó un comportamiento similar al de escala 10 kg, con mayor efecto de adsorción en los 15 minutos iniciales.

Figura F5. Conversión PCFH de naranja de metilo con Al/Fe-PILCs en función de la escala de preparación, laboratorio (50 g), banco (1,4 kg) y 10 kg.



pH 3,4, temperatura $25 \pm 2,0$ °C, [Al/Fe-PILC] = 0,5 g/L, $\rho = 39,0$ mg/L, $\rho = 20,0$ mg/L, $[H_2O_2] = 41,6$ mmol/L (Panreac® 50 %) mediante goteo constante de 30 a 90 min (1 hora de adición de peróxido)

En la figura F5, se muestra el comportamiento frente a la degradación de la molécula biorefractaria naranja de metilo (NM), donde las velocidades de reacción y porcentajes de eliminación disminuyen conforme aumenta la escala de preparación del catalizador, que trae consigo la pérdida parcial de las características fisicoquímicas importantes (discutidas con anterioridad).

La mineralización de compuestos fenólicos (PhO) y de naranja de metilo (NM), figura F6 y F7 respectivamente, fueron determinados por el parámetro de eliminación de COT, el orden de mineralización en función de la preparación a escala del catalizador se mantiene invariable a los asignados en los porcentajes de degradación de cada una de las moléculas contaminantes.

Figura F6. Eliminación de COT en la reacción PCFH de fenol con Al/Fe-PILCs en función de la escala de preparación, laboratorio (50 g), banco (1,4 kg) y 10 kg (1 hora de adición de peróxido)

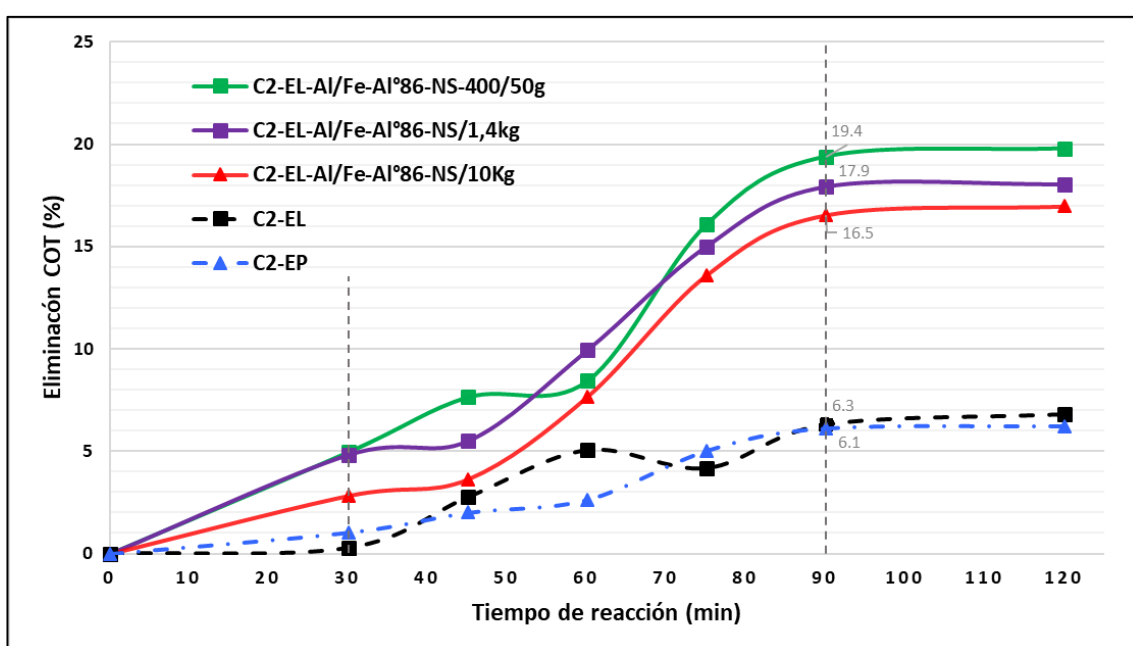
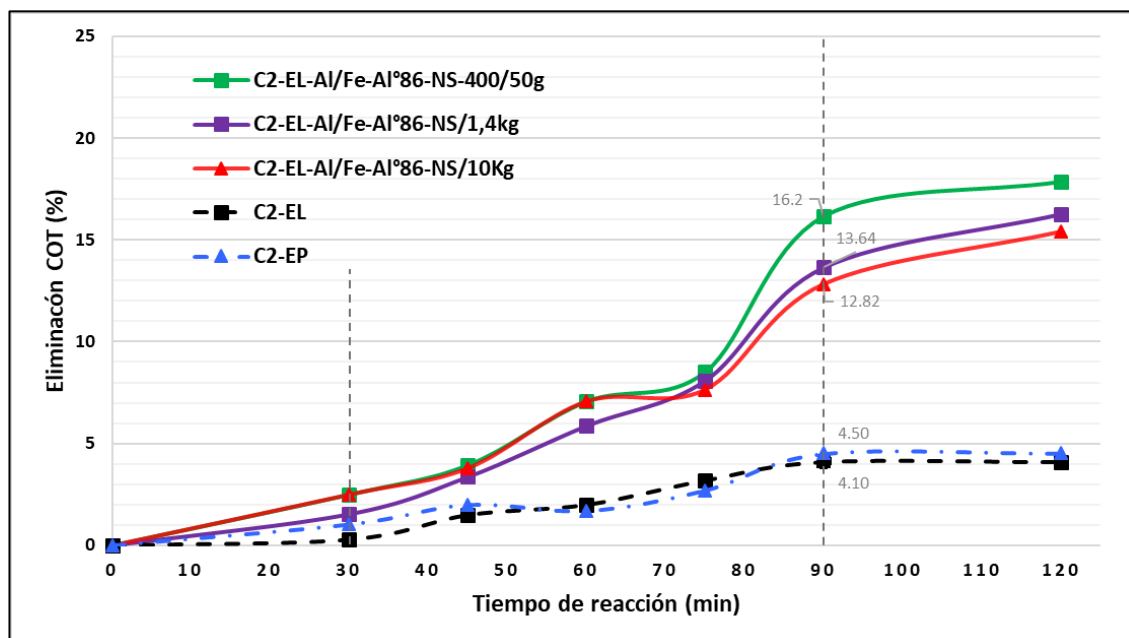


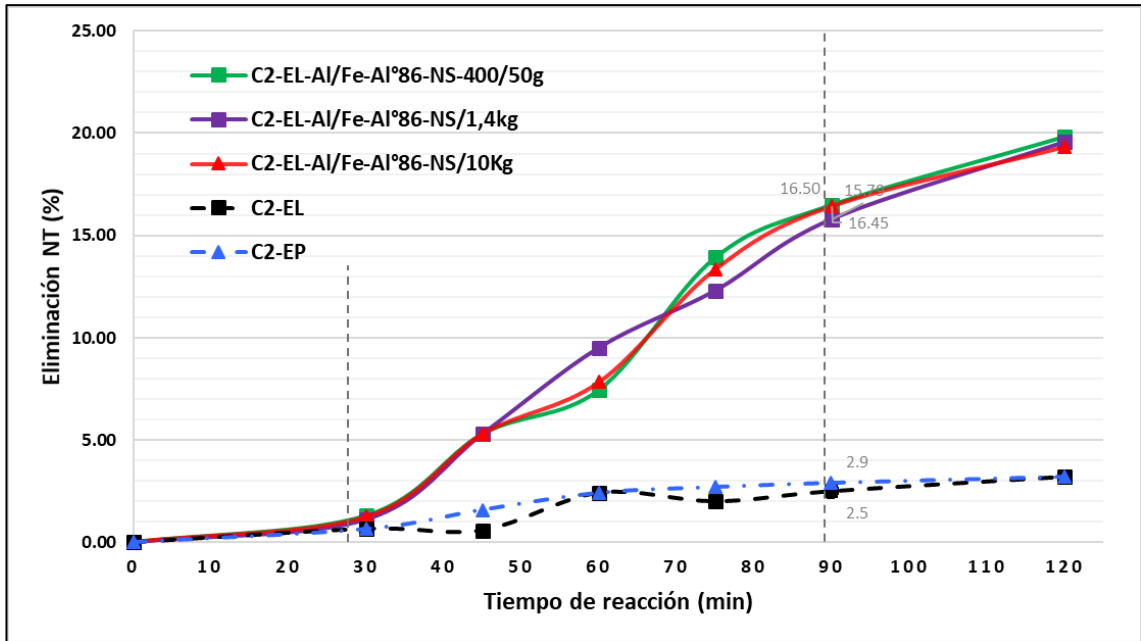
Figura F7. Eliminación de COT en la reacción PCFH de naranja de metilo con Al/Fe-PILCs en función de la escala de preparación, laboratorio (50



g), banco (1,4 kg) y 10 kg (1 hora de adición de peróxido)

El mecanismo por el cual ocurre la reacción de oxidación vía radicales libres naranja de metilo, siendo participe el H_2O_2 que en presencia de óxidos metálicos contenidos en el catalizador es capaz de iniciar la formación de los radicales, genera una mineralización del material biorefractario. La figura F8, representa la eliminación de nitrógeno total, presentando porcentajes de eliminación similares, donde posiblemente el porcentaje restante no mineralizado, se convirtió en compuestos intermediarios de reacción aún más difíciles de degradar como anilinas, bencenaminas, aminas entre otros.

Figura F8. Eliminación de TN en la reacción PCFH de naranja de metilo con Al/Fe-PILCs en función de la escala de preparación, laboratorio (50 g), banco (1,4 kg) y 10 kg (1 hora de adición de peróxido)



**Anexo G. Condiciones, procedimientos de análisis y curvas de calibración
para ensayos de actividad catalítica en la reacción PCFH**

Condiciones de reacción para los sistemas contaminantes (PhO, NM y MON)		Valor
Volumen de disolución inicial en reactor (L)		0,975
Tiempo de reacción (min)		60
Intervalo de tiempo para toma de muestra durante la reacción (min)		15
Tiempo de estabilización previa a reacción (min)		30
Volumen de muestra a tomar en cada punto (mL)		25
Temperatura (controlada por termostato) (°C)		25,0
Volumen de H ₂ O ₂ total a adicionar (mL)		100
Flujo de H ₂ O ₂ (modo de adición goteo constante) (mL/h)		100
equivalente (mg/L):		20,0
Concentración de cada molécula (mg/L)	PhO	26,1
	NM	39,0
Cantidad comercial a pesar para preparar 1 L de disolución (g)	PhO	0,026
	NM	0,046
Cantidad de estándar para preparar 1 L de patrón sintético de MON (mL)	PAA	8,53
	PGUA	13,21
	PSS1	4,77
	PSS2	3,17
	HA	11,2
*pH de reacción para cada molécula	PhO	3,7
	NM	3,4
	MON	7,0
Cantidad estequiométrica de H ₂ O ₂ a adicionar (mmol)	PhO	3,79
	NM	5,12
	MON	4,16
Catalizador (g/L)		0,50
Flujo de burbujeo de aire (L/h)		2,0
Agitación (r.p.m)		600
Tiempo de reacción después de adición completa de peróxido de hidrógeno (min)		30

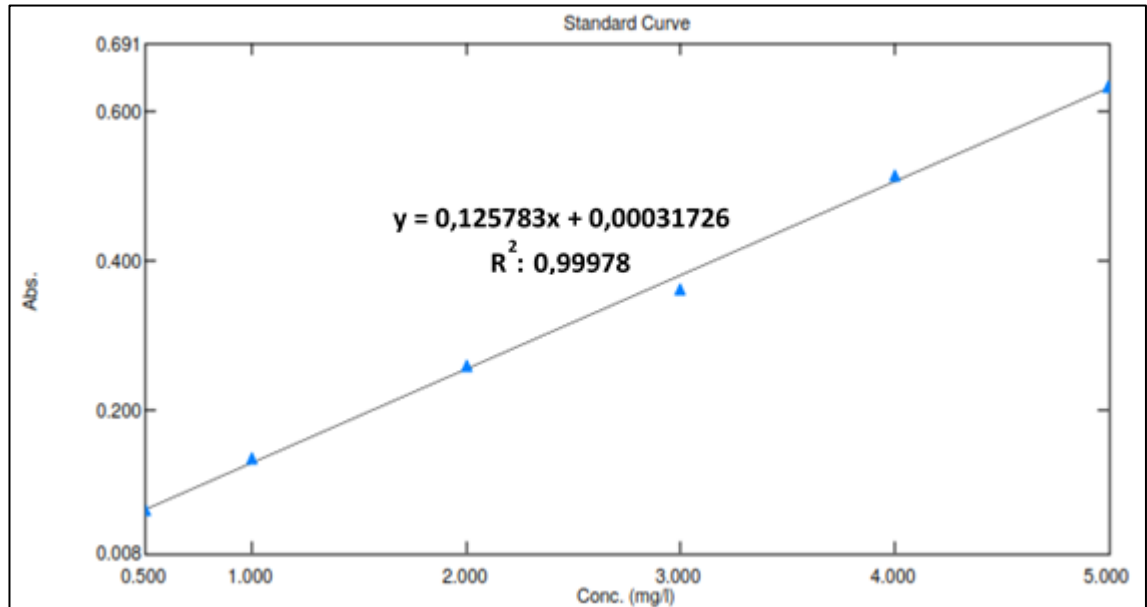
**El pH se controla y monitorea durante todo el ensayo en los experimentos a condiciones estándar.*

*Análisis de las muestras	Molécula	Procedimiento detallado a realizar sobre cada fracción de muestra
Análisis colorimétrico	PhO	<p>Se aplicó el método colorimétrico de la 4-aminoantipirina que determina el fenol, el cual puede estar sustituido en orto y meta. Se tomó un volumen de 1 mL de muestra y se agregaron 9 mL de agua tipo I, para la derivatización de fenol con 4-aminoantipirina, se adicionaron 500 µL de *buffer pH=9,5, 100 µL de 4-aminoantipirina (2,0 %p/v, Panreac® 98%) y 200 µL de Hexacianoferrato de Potasio (III) (2,0 %p/v, Panreac® puro); al cabo de 10 minutos se realizó el barrido espectral de 200 a 700 nm y se registra absorbancia a $\lambda = 510$ nm.</p> <p>* Didisolución tampón de pH 9,5: Disolver en 800 mL de agua 34 g de cloruro de amonio (Panreac puro) y 200 mg de tartrato de sodio y potasio (mallinckrodt puro), posteriormente añadir 15 mL de hidróxido de amonio (Sigma 28-30%) ajustando el pH a 9,5 y finalmente aforar a un volumen de 1 L.</p>
	NM	<p>Se tomó 1,0 mL de muestra del medio de reacción y se aforó a 10 mL. Y se realizó las mediciones de absorbancia en un barrido espectral, barrido espectral en un rango de 200 a 700 nm. Se siguió la evolución de las muestras a distintos tiempos de reacción, indicando la absorbancia a 254 nm como parámetro de referencia del contenido en componentes orgánicos aromáticos presentes en disolución y a 466 nm como seguimiento de la presencia del enlace tipo azo N=N presente en la molécula.</p>
	MON	<p>Para realizar el seguimiento colorimétrico de MON, se toma 1,0 mL de muestra y se afora a 10 mL. Posteriormente las medidas de absorbancia UV-Vis en un barrido espectral de 200 a 700 nm, siguiendo la evolución de las muestras a distintos tiempos de reacción, indicando la absorbancia a 254 nm como parámetro de referencia del contenido en componentes orgánicos aromáticos presentes en disolución en el UV-2600 y la absorbancia 476 nm como medida indirecta de la concentración de MON observada por la disminución del valor de absorbancia dada la oxidación de los compuestos que conforman el patrón sintético en el UV-1280.</p>

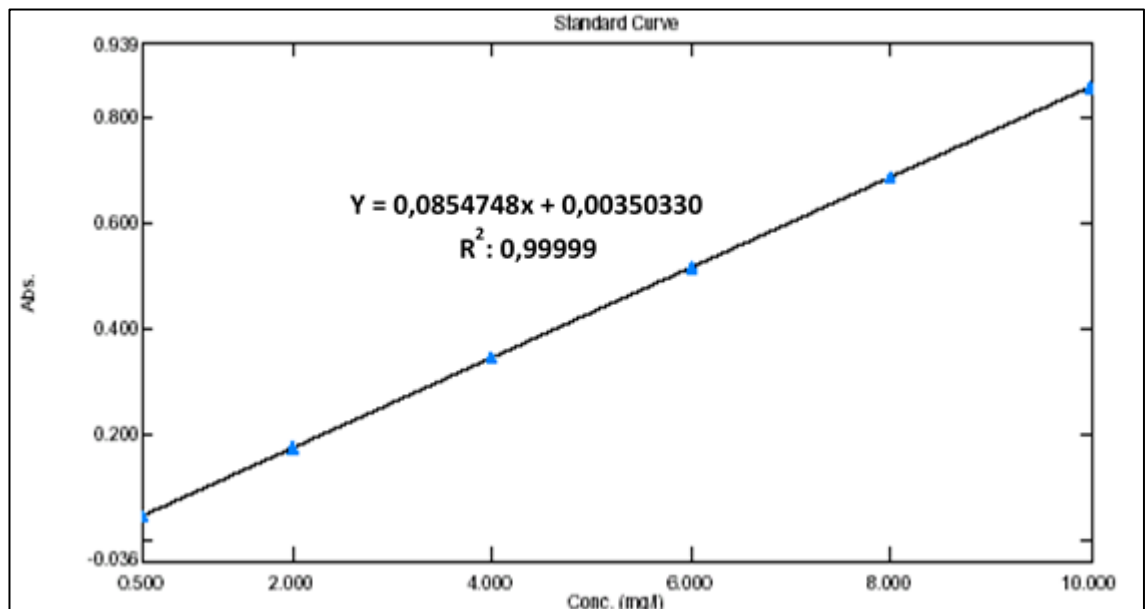
Método de peróxido remanente	PhO	<p align="center">Método metavanadato de amonio</p> <p>Con el fin de realizar un seguimiento al peróxido de hidrógeno remanente de la reacción PCFH se empleó un método espectrofotométrico en rangos de 10 a 1000 ppm de H₂O₂. Se adicionaron 100 µL de bisulfito de sodio, al sistema previamente mezclado en un tubo de ensayo por 2 mL de metavanadato de amonio, 7 mL de agua tipo II y 1 mL de muestra. Posteriormente se midió la absorbancia a 444 nm el mismo día en el que transcurre el ensayo. Ésta determinación se realiza en un espectrofotómetro SHIMADZU UV-1280.</p>
	NM MON	<p align="center">Método yodométrico</p> <p>Se aplicó el método espectrofotométrico en la determinación del peróxido remanente en la reacción PCFH para rangos de 1 a 15 ppm de H₂O₂. A 0,5 mL muestra, se adicionaron 200 µL de molibdato de amonio (0,01 M) que actúa como catalizador y estabilizador de la reacción, luego se agregaron 300 µL de disolución de H₂SO₄ (1,0 M) y 2 mL de disolución de yoduro de potasio 0,1 M y 7,0 mL de agua. La disolución se dejó reposar por 10 minutos aproximadamente para que se desarrolle el color, por último, se midió la absorbancia a 361 nm en espectrofotómetro SHIMADZU UV-2600.</p>
COT y NT	PhO NM MON	<p>Las muestras líquidas se analizan en un Equipo Shimadzu TOC-L CPH Analyzer basado en el principio de oxidación por combustión catalítica y detección por infrarrojo no dispersivo NDIR. Posteriormente se introducen en los viales de 24 mL dentro del automuestreador. El método que usa el COT para el análisis se realiza por medio de combustión oxidativa. Con la posibilidad de medir nitrógeno total (TN), que es analizado por el método de combustión oxidativa-quimioluminiscencia.</p>

**Previo a todos los análisis, las muestras deben ser filtradas con filtros de carcasa (tamaño de poro 0,45 µm) adaptable a jeringa de 50 mL.*

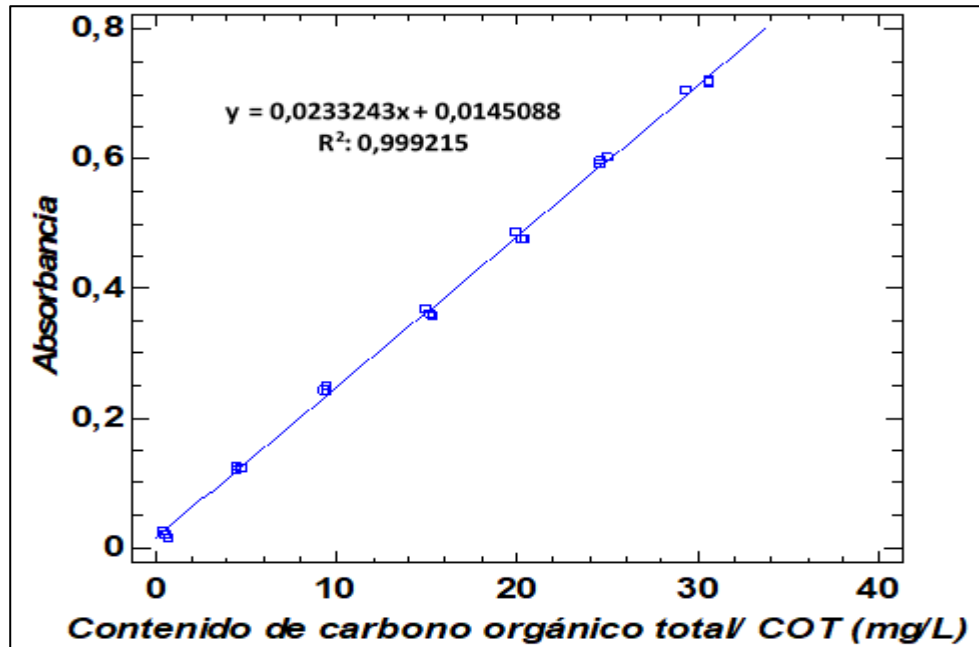
Curva de calibración para la determinación espectrofotométrica de fenol (PhO) a $\lambda_{\max} = 510 \text{ nm}$, en un espectrofotómetro SHIMADZU modelo UV-2600.



Curva de calibración para la determinación espectrofotométrica de naranja de metilo (NM) a $\lambda_{\max} = 476 \text{ nm}$, en un espectrofotómetro SHIMADZU modelo UV-2600.

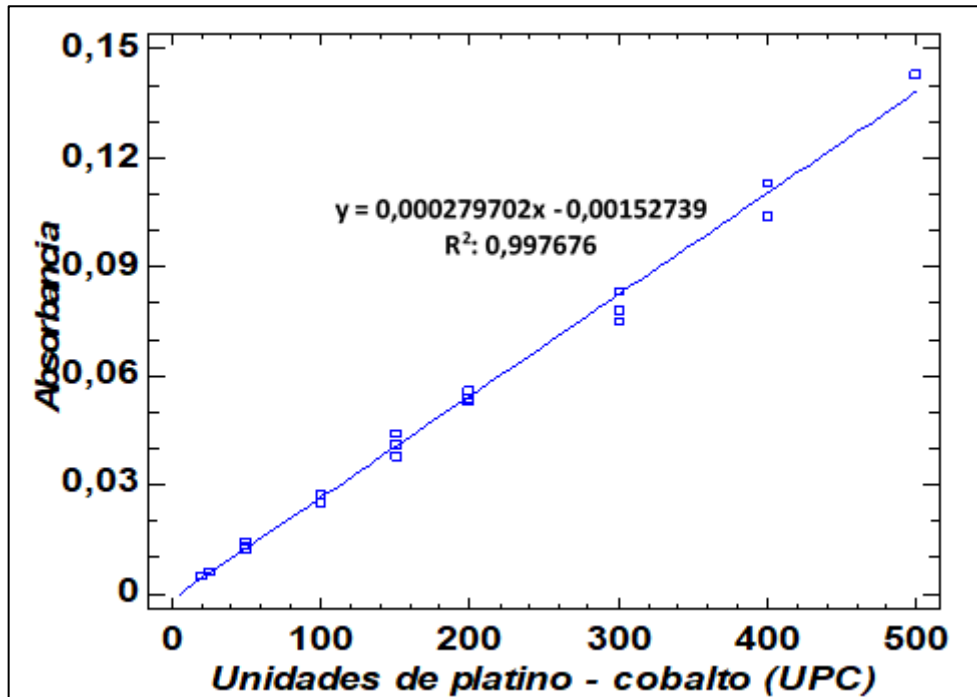


Curva de calibración para la determinación espectrofotométrica de materia orgánica natural (MON) a $\lambda_{\max} = 254$ nm, en un espectrofotómetro

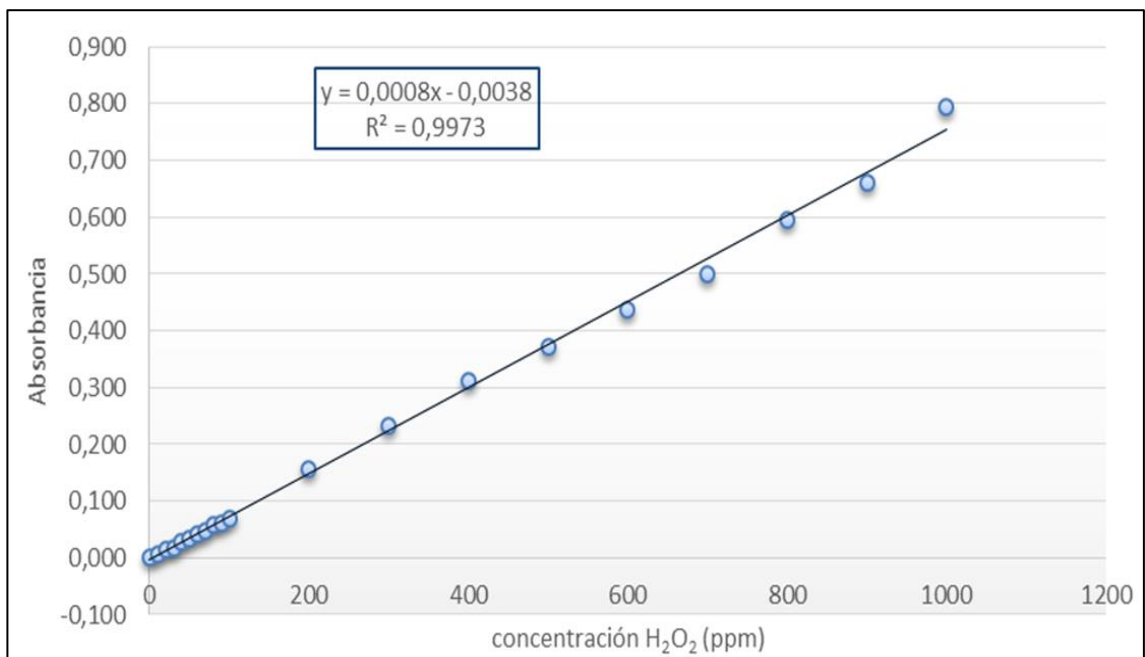


SHIMADZU modelo UV-2600.

Curva de calibración para el seguimiento de color verdadero de materia orgánica natural (MON) a $\lambda_{\max} = 456$ nm, en un espectrofotómetro SHIMADZU modelo UV-1280.



Curva de calibración para el seguimiento de peróxido remanente método metavanadato en un espectrofotómetro SHIMADZU modelo UV-1280.



Curva de calibración para el seguimiento de peróxido remanente método yodométrico en un espectrofotómetro SHIMADZU modelo UV-2600.

