

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

PEDRO FERNANDO BRAVO CAICEDO
CHRISTIAN DARÍO LUNA SANTANDER

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

2013

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

PEDRO FERNANDO BRAVO CAICEDO
CHRISTIAN DARÍO LUNA SANTANDER

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

Director

LUIS ALEJANDRO GALEANO
M. Sc., PhD. En Ciencias Químicas

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

2013

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

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

Nota de Aceptación

Director

Jurado

Jurado

San Juan de Pasto, Mayo de 2013

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

A la empresa de obras sanitarias EMPOPASTO S.A. E.S.P. por el apoyo financiero y logístico para el desarrollo de esta investigación.

A la universidad de Nariño por su valiosa formación académica e investigativa, por convertirse en nuestro segundo hogar.

Al Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis de la Universidad de Nariño, principalmente a los profesores Luis Alejandro Galeano y Ximena Delgado, por sus aportes y colaboración brindada en el desarrollo de esta investigación.

Al Grupo de Investigación de en Cromatografía y Técnicas Afines de la Universidad de Caldas, principalmente al profesor Milton Rosero Moreano M.Sc., PhD, por sus aportes y colaboración brindada.

A las Químicas Jenny Alejandra Mera y Mary Luz Valencia por el tiempo dedicado a la revisión de este documento, y por sus observaciones y sugerencias en la evaluación de nuestro trabajo de grado.

Al departamento de Química de la Universidad de Nariño y su cuerpo de docentes por contribuir a nuestra formación profesional, académica e investigativa.

A la sección de laboratorios especializados de la Universidad de Nariño por su colaboración en el desarrollo experimental de esta investigación.

Especialmente a nuestros padres, hermanos (as) y demás familiares por su apoyo incondicional y amor infinito, pero sobretodo por ayudarnos a crecer y brindarnos su confianza y cariño. A nuestros amigos, compañeros y a todas las personas que de una u otra forma nos colaboraron y apoyaron en el transcurso de nuestra carrera.

DEDICATORIA

A mi madre, Aura Fanny Caicedo por brindarme todo su amor y apoyo incondicional, por ser el motor que me impulsa cada día a superarme y ser mejor, por ser la fuente de mis alegrías e inspiración, Mami te amo.

A mi padre; Pedro Bravo, a mis hermanas: Yaneth, Johana, Ángela, Juliana y Luisa, a mis sobrinas y sobrinos: Yaquita, Juanita, Majo, Juancho y Esteban; por ser los mejores regalos de la vida me haya brindado.

A mis amigos, amigas y compañeros, especialmente a Liz, Cami, Tefa, Gela, Anita, Paty, Gabo, Cris, y a todos los integrantes del GIM F.C., que se encargaron de alegrarme la vida con sus locuras y sacarme una sonrisa en todo momento.

A todos los docentes de la Universidad de Nariño y del Departamento de Química, por brindarme todo su conocimiento, principalmente al profesor Luis Alejandro Galeano, por confiar en mi y fomentar el espíritu investigativo.

A Dios, y la Virgen de Visitación de Ancuya, por darme la fé y fuerza espiritual en todo momento y terminar mi carrera.

Gracias infinitas...

PedroFher Bravo

DEDICATORIA

A mi madre Cecilia Santander

Por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada, por su amor.

A mi padre Carlos Luna

Por los ejemplos de perseverancia y constancia que lo caracterizan y que me ha infundado siempre, por el valor mostrado para salir adelante y por su amor.

A mis maestros.

Al doctor Luis Alejandro Galeano por su gran apoyo y motivación para la culminación de nuestros estudios profesionales y para la elaboración de esta tesis; a magister Sonia Ximena Delgado por su apoyo ofrecido en este trabajo.

A mis amigos.

Que nos apoyamos mutuamente en nuestra formación profesional y que hasta ahora, seguimos siendo amigos: Ángela Delgado, Marisol Urbano, David Mesías, Santiago Guerrero, Oscar Gaviria, Juan Gaviria, Cesar López, Gabriel Morales, Camilo Bonilla y demás compañeros de este viaje.

De todo corazón gracias a todos

Christian Luna

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	19
1. ESTADO DEL ARTE	21
1.1. Arcillas	21
1.2. Estructura de minerales arcillosos.....	22
1.3. Propiedades fisicoquímicas de las arcillas	25
1.3.1. Capacidad de intercambio catiónico.....	25
1.3.2. Propiedades cristalinas.....	27
1.3.3. Propiedades texturales	27
1.3.4. Propiedades reológicas.....	28
1.4. Pilarización de arcillas	28
1.5. Pilarización con el sistema metálico mixto Al/Fe	30
1.6. Precursores de pilarización en medio concentrado	32
1.7. Pilarización de arcillas en suspensión concentrada	33
1.8. Especiación de disoluciones hidrolizadas mixtas de Al/Fe.....	37
1.9. Constitución de la materia orgánica de origen natural	39
1.10. Procesos de oxidación avanzada.....	42
1.11. Oxidación catalítica de materia orgánica en fase húmeda.....	44
1.12. Marco legal.....	47
1.13. Antecedentes.....	48
2. OBJETIVOS.....	50
2.1. Objetivo general	50
2.2. Objetivos específicos	50

3. METODOLOGÍA.....	51
3.1. Material de partida.....	51
3.2. Preparación de disoluciones intercalantes mixtas Al/Fe.....	52
3.3. Pilarización en suspensión concentrada empleando diferentes medios de suspensión	57
3.4. Caracterización fisicoquímica.....	59
3.4.1. Análisis elemental por espectroscopía de absorción atómica	59
3.4.2. Capacidad de intercambio catiónico por análisis micro-Kjeldahl	59
3.4.3. Difracción de rayos X.....	60
3.4.4. Análisis térmico simultáneo ATG-CDB	60
3.4.5. Análisis de disoluciones intercalantes con el reactivo de Ferrón.....	61
3.5. Evaluación catalítica.....	62
3.5.1. Demanda química de oxígeno	65
3.5.2. Color verdadero	66
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	67
4.1 Purificación de la arcilla de partida	67
4.2 Preparación de la disolución intercalante concentrada mixta Al/Fe	68
4.2.1. Efecto de la concentración total de metales (CTM) y de la relación de hidrólisis (RH) sobre la distribución de especies en las disoluciones intercalantes Al/Fe.....	69
4.2.2. Caracterización de sulfatos y nitratos de Al_{13} y $Al_{(13-x)}Fe_x$	77
4.2.3. Preparación de disoluciones intercalantes concentradas de Al y Al/Fe mediante hidrólisis catalizada	84
4.3. Efecto de la naturaleza del medio de suspensión y de la concentración de arcilla sobre la intercalación/pilarización.....	91

4.4. Evaluación de las arcillas modificadas en la potabilización catalítica de aguas superficiales crudas.....	96
4.4.1. Estabilidad del catalizador tipo Al/Fe - PILC.....	101
4.4.2. Ensayo catalítico con aumento de carga de catalizador	104
CONCLUSIONES.....	107
RECOMENDACIONES.....	110
PRODUCTOS DE DIVULGACIÓN CIENTIFICA.....	111
BIBLIOGRAFÍA	113
ANEXOS	125

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Procesos de oxidación avanzada.....	43
Tabla 2. Constantes cinéticas de reacción para la oxidación de una variedad de compuestos con HO• y O ₃	47
Tabla 3. Parámetros fisicoquímicos para agua potable.....	48
Tabla 4. Ensayos de preparación de disoluciones concentradas mixtas de Al/Fe.....	53
Tabla 5. Condiciones de reacción ensayos para la obtención de la disolución intercalante concentrada.....	55
Tabla 6. Ensayos de intercalación/pilarización de la arcilla con la disolución intercalante final en suspensión concentrada.....	57
Tabla 7. Características fisicoquímicas de la disoluciones intercalantes Al/Fe.....	69
Tabla 8. Especiación de disoluciones intercalantes Al/Fe por el método Ferrón.....	70
Tabla 9. Análisis térmico simultáneo (TGA-CDB) de sólidos intercalados.....	74
Tabla 10. Composición elemental de los sulfatos de Al ₁₃ y Al _(13-x) Fe _x	78
Tabla 11. Análisis térmico de sulfatos de Al ₁₃ y Al _(13-x) Fe _x	83
Tabla 12. Caracterización fisicoquímica y especiación por Ferrón de las disoluciones concentradas de Al y (Al/Fe) preparadas por hidrólisis catalizada.....	88
Tabla 13. Propiedades fisicoquímicas de las arcillas intercaladas: Efecto de la naturaleza del medio de suspensión y de la concentración de arcilla.....	91
Tabla 14. Espaciado basal y ancho a altura media de pico (<i>aamp</i>) de sólidos modificados vía intercalación/pilarización.....	94

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Unidades estructurales de los minerales arcillosos.....	22
Figura 2. Estructura de un mineral arcilloso tipo montmorillonita (esmectita dioctaédrica).....	23
Figura 3. Etapas involucradas en el proceso de pilarización.....	29
Figura 4. Estructura del polihidroxidación tipo Keggin	31
Figura 5. Mecanismo de activación del peróxido de hidrógeno mediante el proceso Fenton.....	45
Figura 6. Metodología preparación disolución intercalante mixta.....	52
Figura 7. Montaje y procedimiento de obtención de disoluciones intercalantes concentradas adaptación métodos patentados.....	54
Figura 8. Método tradicional de intercalación.....	56
Figura 9. Esquema general de ensayos de intercalación/pilarización.....	58
Figura 10. Montaje empleado para los ensayos catalíticos.....	63
Figura 11. Seguimiento del proceso de extracción de la arcilla Ca-BV mediante DRX-PO.....	67
Figura 12. Patrones DRX-PO de los sólidos intercalados: Efecto de la concentración total de metales (CTM) y de la relación de hidrólisis (RH).....	76
Figura 13. Patrones DRX-P de sulfatos de Al_{13} y $Al_{(13-x)}Fe_x$	79
Figura 14. Patrones DRX-P de nitratos de Al_{13} y $Al_{(13-x)}Fe_x$	80
Figura 15. Análisis Térmico Simultaneo (ATS) del sólido $Na(Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12})(SO_4)_4$	83
Figura 16. Patrones DRX-PO de disoluciones concentradas de Al y (Al/Fe).....	86
Figura 17. Patrón DRX-PO de Ca-BV intercalada con disoluciones concentradas obtenidas por hidrólisis catalizada.....	87
Figura 18. Patrones DRX-PO de los sólidos intercalados: efecto de la naturaleza del medio de suspensión y de la concentración de arcilla suspendida.....	93

Figura 19. Eliminación de DQO de agua cruda del río Pasto catalizada con arcillas modificadas en diferentes medios de suspensión.....	98
Figura 20. Eliminación de CV de agua cruda del río Pasto catalizada con arcillas modificadas en diferentes medios de suspensión.....	100
Figura 21. Eliminación de MON de agua cruda del río Pasto catalizada por BV- AlFeEtOH-25: Estabilidad del catalizador frente al reuso sucesivo.....	102
Figura 22. Ensayo de máxima productividad del catalizador BV-AlFeEtOH-25.....	103
Figura 23. Eliminación catalítica de MON de agua cruda del río Pasto: Efecto de la carga de catalizador.....	105

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Digestión ácida previa, análisis por EAA.....	125
Anexo B. Procedimiento intercambio con acetato de amonio.....	126
Anexo C. procedimiento análisis micro-Kjeldahl.....	127
Anexo D. Manual de procedimiento para la determinación de la DQO en rango bajo, método colorimétrico a reflujo cerrado 5220D.....	128
Anexo E. Manual de procedimiento para la determinación de CV en aguas de consumo, método espectrofotométrico 2120C.....	132
Anexo F. Rectas de calibración para determinación de Al y Fe por EAA.....	135
Anexo G. Rectas de calibración de las diferentes especies de $(Al/Fe)_a$ y $(Al/Fe)_b$ por el método espectrofotométrico Ferrón.....	136
Anexo H. ATG-CDB de sulfatos de $Al_{(13-x)}Fe_x$	138
Anexo I. Comparación de la actividad catalítica en los tres medios de suspensión....	139
Anexo J. Copia de artículo publicado en Applied Catalysis B: Environmental.....	140
Anexo K. Copia de resúmenes de participación en eventos de divulgación científica con resultados de esta investigación.....	149

LISTA DE ABREVIATURAS

aamp: Ancho a la altura media de pico

AAS: Atomic absorption spectrophotometry

ATG: Análisis termogravimétrico

ATS: Análisis térmico simultáneo

BET: teoría Brunauer – Emmett – Teller

BV: Bentonita del Valle del Cauca

Ca-BV: Bentonita del Valle del Cauca de carácter mayoritariamente cálcico

CDB: Calorimetría diferencial de barrido

CE: Conductividad eléctrica

CIC: Capacidad de intercambio catiónico

COT: Carbono orgánico total

CTM: Concentración total de metales

CV: Color verdadero

CWPO: Catalytic wet peroxide oxidation

DBO₅: Demanda bioquímica de oxígeno

DCA: Disolución concentrada de aluminio

DCMAF: Disolución concentrada mixta Al/Fe

dp: Diámetro de partícula

DQO: Demanda química de oxígeno

DRX: Difracción de rayos X

DRX-P: Difracción de rayos X en polvo

DRX-PO: Difracción de rayos X en placa orientada

DSC: Differential scanning calorimetry

EAA: Espectroscopía de absorción atómica

FHP: Ftalato ácido de potasio

hhpw: Half height peak width

HR: Hydrolysis ratio

MON: Materia orgánica natural

msnm: Metros sobre el nivel del mar

Na-BV: Bentonita del Valle del Cauca de carácter sódico

NOM: Natural organic matter

OCFHA: Oxidación catalítica en fase húmeda con aire

OD: Oxígeno disuelto

PCFH: Peroxidación catalítica en fase húmeda

PILC: Arcillas pilarizadas

POA: Procesos de oxidación avanzada

RAM: Relación atómica metálica

RH: Relación de hidrólisis

SPD: Sub-productos de desinfección

STA: Simultaneous thermal analyses

TGA: Thermo-gravimetric analysis

THM: Trihalometanos

TMC: Total metal concentration

UNT: Unidades nefelométricas de turbiedad

UPC: Unidades platino/cobalto

RESUMEN

Este trabajo se centró en el estudio de las condiciones de preparación de catalizadores tipo arcilla pilarizada en suspensión concentrada. En la primera etapa se puso a punto la preparación de disoluciones hidrolizadas mixtas Al/Fe con una alta concentración de los metales en forma de policationes tipo Keggin (Al_{13} y/o $Al_{(13-x)}Fe_x$), mediante la evaluación del efecto de la concentración total de metales (CTM) y de la relación de hidrólisis (RH), sobre la distribución de especies oligoméricas en disolución. Mediante EAA y resolución cinética con el reactivo Ferrón, se logró establecer una CTM máxima operativa cercana a 0,6 mol/L, bajo una RH de 1,6 para el sistema objeto de estudio. En una segunda etapa se estudió el efecto de la naturaleza del medio de suspensión (agua, etanol o acetona) y de la concentración de la arcilla suspendida (2,0; 25,0 o 50,0 % p/v.), sobre el perfil de expansión (espaciado basal d_{001}), la homogeneidad en la distribución de pilares (mediante los valores $aamp$) y la compensación de carga catiónica, alcanzados sobre el aluminosilicato de partida. Los materiales obtenidos fueron caracterizados fisicoquímicamente mediante EAA, DRX en polvo y en agregados orientados (DRX-P; DRX-PO) y análisis térmico simultáneo mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB) y análisis termogravimétrico (ATG). La actividad catalítica de los materiales resultantes se evaluó en la peroxidación catalítica en fase húmeda (PCFH), aplicada en la degradación de materia orgánica natural (MON) presente en agua cruda del río Pasto, a temperatura ($18,0 \pm 2,0$ °C) y presión (72 kPa) ambientales, bajo régimen semi-batch. Se verificó una excelente actividad catalítica tanto en términos de eliminación de la demanda química de oxígeno (hasta del 96 % de la DQO de entrada, en 4 h de reacción), como del color verdadero (100 % en menos de 45 minutos de reacción). Por último, los catalizadores demostraron una alta estabilidad frente a la lixiviación química de los metales activos durante el reuso a lo largo de cinco (5) ensayos catalíticos sucesivos e, incluso, en presencia de un efluente dopado con alta concentración de sustancias húmicas, durante un total 24 h de reacción.

ABSTRACT

This paper was focused in the study for the preparation of pillared-clay-like catalysts in concentrated suspensions. First of all, a procedure for the preparation of mixed hydrolyzed Al/Fe- solutions having high concentrations of the metals in the form of Keggin-like polycations (Al_{13} and/or $Al_{(13-x)}Fe_x$) was developed by simultaneous assessment of the effects exerted by the total metal concentration (TMC) and the hydrolysis ratio (HR) on the distribution of metal species stabilized in solution. By means of AAS measurements and kinetic resolution with the Ferron reagent, a maximal operative TMC value of 0.6 mol/L was determined for HR close to 1.6 in the mixed Al/Fe system. At the second stage there were studied the effects of both, the nature of the suspension medium (water, acetone or ethanol) and the concentration of the suspended clay (2,0; 25,0 or 50,0 % wt./v) on either, the profile of expansion (basal spacing d_{001}), the pillar distribution (by $hhpw$ values) and the cationic compensation attained on the starting mineral. The final materials were characterized by AAS, DRX analyses either from powder or oriented specimens, simultaneous thermal analyses differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The catalytic activity of the resulting solids in the catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) for degradation of natural organic matter (NOM) present in raw surface water of Pasto river at ambient temperature ($18,0 \pm 2,0$ °C) and pressure (72 kPa), under semi-batch regime. Excellent catalytic performance was verified in terms of both, depletion of the chemical oxygen demand (up to 96 % of the input COD in 4 h of reaction) and also of the true color (100 % in less than 45 min of reaction). Finally, the clay catalysts exhibited a pretty high stability against the chemical leaching of the active metals upon reuse throughout up to five (5) sequential catalytic experiments and, also, in the presence of a highly concentrated influent sample doped with humic substances throughout 24 h of reaction.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se han endurecido severamente las normas concernientes a la calidad del agua potable, disminuyendo cada vez más las concentraciones permitidas en cuanto a contaminantes químicos y microbiológicos claves. Esto ha motivado esfuerzos decididos hacia el desarrollo de tecnologías más limpias y eficientes por parte de las empresas encargadas del proceso de potabilización. Para dicho propósito se deben conocer las principales características del afluente de trabajo; en nuestro estudio, el agua del río Pasto presenta una baja turbiedad, alto color orgánico y baja alcalinidad, características bajo las cuales las técnicas convencionales de tratamiento resultan ineficientes en la eliminación de materia orgánica, lo que representa costos adicionales de tratamiento en el afán de cumplir con los límites permitidos.

Entre las técnicas convencionales de tratamiento de uso habitual en la producción de agua potable están: coagulación, floculación, sedimentación, filtración y desinfección, las cuales se aplican con el fin de eliminar la materia orgánica natural (MON) y los agentes patógenos presentes en las fuentes de abastecimiento. La presencia de MON ha sido frecuentemente relacionada con sustancias húmicas y fúlvicas conocidas por su carácter bio-refractario, además de ser típicas precursoras de sub-productos de desinfección (SDPs). En la medida en que las primeras etapas del tratamiento resulten insuficientes en la eliminación de la MON presente, puede ganar una enorme incidencia la formación de SDPs en la etapa de desinfección con cloro. Cabe anotar que los SDPs son compuestos de elevada toxicidad aún en concentraciones muy bajas. En ese orden de ideas, la presencia de MON bio-refractaria en las fuentes de abastecimiento demanda la implementación de métodos especiales de tratamiento en la producción de agua potable.

Por otra parte, la investigación de métodos alternativos como los procesos de oxidación avanzada (POAs), que se caracterizan por la generación *in-situ* de especies

de un alto poder oxidante como el radical hidroxilo, ha generado un gran interés debido a su potencial aplicabilidad en el tratamiento de este tipo de afluentes. La peroxidación catalítica en fase húmeda (PCFH) es un POA que se destaca por su fácil aplicabilidad debido al buen desempeño aún bajo condiciones de temperatura y presión ambientales, siempre y cuando se use un catalizador apropiado. Las arcillas naturales modificadas por intercalación con Al/Fe han demostrado una alta eficiencia en la eliminación catalítica de materia orgánica bio-refractaria mediante la tecnología PCFH. Sin embargo, para disminuir los costos y tiempos, e incrementar la reproducibilidad en la preparación de este tipo de catalizadores, se requiere aún poner a punto algunos parámetros de preparación como por ejemplo el contenido máximo de Fe que puede ser estabilizado en el catalizador sólido y la máxima concentración de arcilla y de precursores metálicos que se pueden usar con el fin de disminuir el volumen de trabajo en la preparación. En este contexto, es sumamente importante desarrollar una metodología para la preparación de esta familia de catalizadores en medio concentrado, que permita obtener materiales funcionales con propiedades fisicoquímicas y catalíticas reproducibles y a la vez comparables con las de los sólidos preparados mediante la metodología convencional, que parte de precursores diluidos.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, el presente trabajo centra su atención en proponer una nueva metodología para la obtención, en medio concentrado, de una arcilla pilarizada con Al/Fe como catalizador activo de la reacción PCFH. En este estudio se evalúa, además, el desempeño de dicho catalizador en la eliminación de la MON presente en agua cruda del río Pasto, bajo condiciones de temperatura y presión ambientales. Se emplearon métodos estandarizados para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) y del color verdadero (CV) en rango bajo, como parámetros de respuesta en la evaluación catalítica; la DQO como indicador indirecto de la cantidad de materia orgánica y el CV que es habitualmente adoptado en la normatividad, tanto a nivel nacional como internacional, para el control de calidad en la producción de agua apta para consumo humano.

1. ESTADO DEL ARTE

1.1. Arcillas

Las arcillas son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son, en su mayor parte, productos finales de la meteorización de los silicatos que, formados a mayores presiones y temperaturas, en el medio exógeno se hidrolizan, dando lugar a las rocas sedimentarias, las que a su vez por los mismos mecanismos dan lugar a las arcillas. El término arcilla se usa habitualmente con diferentes significados; desde el punto de vista mineralógico, engloba a un grupo de minerales cuyas propiedades fisicoquímicas dependen, entre otras, de su estructura y tamaño de grano muy fino¹.

Las arcillas son por definición, filosilicatos naturales en forma de partículas muy finas ($dp \leq 2 \mu\text{m}$) y constituyen la familia de los *minerales arcillosos*. Estos son esencialmente aluminosilicatos laminares hidratados. En algunos casos, presentan sustitución del aluminio por otros metales como hierro o magnesio. Algunas arcillas pueden estar compuestas de una sola fase mineral, pero es más frecuente encontrarlas mezcladas con otros minerales como feldespatos, cuarzo, carbonatos y micas².

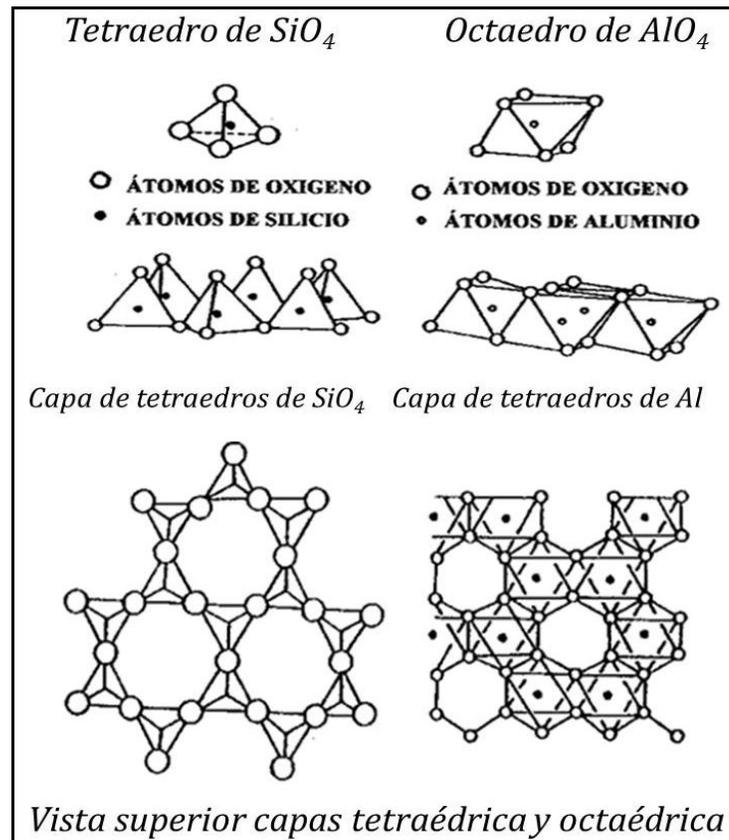
Los minerales arcillosos consisten de dos unidades básicas (ver Figura 1): (a) tetraedros de SiO_4 que comparten tres de sus cuatro vértices de oxígeno formando una capa bidimensional de extensión indefinida, con los átomos apicales (oxígenos que no se comparten con otros tetraedros en la respectiva capa) dirigidos hacia el interior de cada lámina y (b) capas octaédricas de grupos óxido, hidróxido y átomos metálicos, generalmente aluminio o magnesio. Las capas tetraédricas se pueden condensar con las octaédricas a través de sus oxígenos apicales, que algunas veces son

¹ MORENO S. *et al.* En: *J Catal.* vol. 162, (1996); p. 196-208.

² KLEIN C. *et al.* En: *Manual of Mineralogy.* Wiley & Sons. (1993); p. 50-82.

reemplazados por hidroxilos. Las láminas se mantienen unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals e interacciones tipo puente de hidrógeno.

Figura 1. Unidades estructurales de los minerales arcillosos.



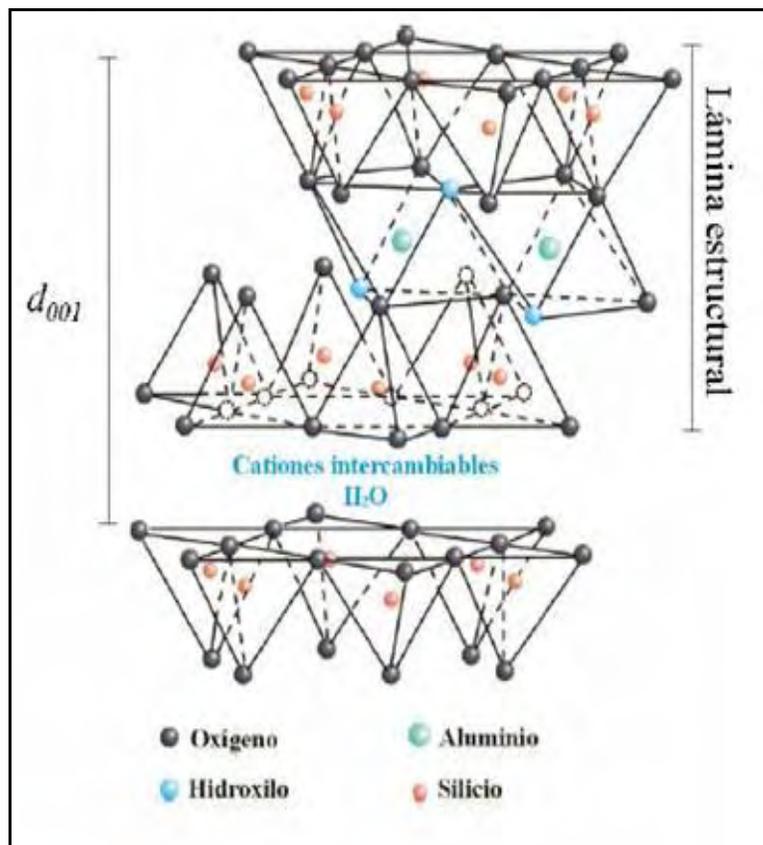
Fuente: GALEANO A. Tesis de maestría en Química, 2003.

1.2. Estructura de minerales arcillosos

Las propiedades fisicoquímicas de la arcillas se derivan de sus características estructurales. Es por esto importante conocer de forma detallada la estructura de los filosilicatos. Existen diferentes configuraciones en que las capas se pueden condensar: una tetraédrica más una octaédrica constituyen el grupo de arcillas bilaminares tipo 1:1 o T:O, dentro de las cuales están las kanditas (caolinita, nacrita, dickita, halloisita) y serpentinas (antigorita, crisotilo, lizardita, bertierina). Las atapulgitas (paligorskita, sepiolita). La unión de una capa octaédrica y dos tetraédricas da lugar al grupo de los

denominados aluminosilicatos trilaterales tipo 2:1 o T:O:T, a la que pertenecen las esmectitas (montmorillonitas, beidelita, nontronita, vermiculita) y micas (illita, moscovita, paragonita, pirofillita). A la unidad formada por la unión de dos o más capas se la denomina lámina, cuyo espesor sumado al del espacio interlamina corresponde al espaciado basal d_{001} (ver Figura 2), observable por DRX³⁻⁷.

Figura 2. Estructura de un mineral arcilloso tipo montmorillonita (esmectita dioctaédrica)⁸.



Fuente: GALEANO A. Tesis de maestría en Química, 2003.

³ MOLINARD A. En: Doctoral Thesis, University of Antwerp (UIA). Antwerp. (1994).

⁴ GARCÍA GUINEA J. *et al.* En: Textos Universitarios (C.S.I.C.). vol. 15 (1990); p. 23-25.

⁵ KLOPROGGE J.T. En: Pillared Clays: preparation and characterization of clay minerals and aluminum-based pillaring agents. (1965).

⁶ JONES W. *Catal Today*. (1988); p. 403 - 412.

⁷ DUITAMA L. M. En: Instituto Colombiano de Geología y Minería Ingeominas. Santa Fé de Bogotá. Colombia (2003).

⁸ GALEANO A. En: Tesis de maestría en Química. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. Santa Fé de Bogotá. Colombia (2003); p. 12-123.

Si todos los sitios octaédricos están ocupados por iones metálicos, la lámina se denomina trioctaédrica (suele predominar Mg^{2+} en la capa octaédrica). Si en promedio solo están ocupados dos tercios de las posiciones octaédricas y el tercio restante permanece vacante, se denomina dioctaédrica (el Al^{3+} es el catión octaédrico predominante)⁹. Las arcillas suelen experimentar sustituciones isomórficas en su estructura, que pueden tener lugar tanto en las capas tetraédricas (se sustituyen átomos de Si^{4+} por Al^{3+} o Fe^{3+})¹⁰⁻¹³, como en las capas octaédricas (se sustituyen átomos del Al en las capas tipo gibbsita o átomos de Mg en las del tipo brucita) por iones de Fe, Mn, Ni, Zn, Cu, entre otros.

Como consecuencia de las sustituciones isomórficas, las láminas de las esmectitas presentan cargas negativas netas que son compensadas con varios tipos de cationes que se alojan en la interlámina de la arcilla¹⁴. Estas son las causantes de una de las propiedades más importantes y aprovechables de las arcillas que es la capacidad de intercambio catiónico, la cual no solo permite alterar la meso-estructura, sino también el comportamiento químico de tales materiales, en función de la naturaleza y tamaño molecular de los cationes intercalados.

Los principales cationes presentes en la interlámina de los minerales naturales son metales mono y divalentes como Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y Mn^{2+} , entre otros¹⁵. De la magnitud y distribución de la carga negativa de las láminas de la esmectita y de la positiva de los cationes interlaminares depende la capacidad de hinchamiento de la arcilla¹⁶. Una de las formas más comunes en las que se encuentran las esmectitas en la

⁹ KENDALL T. "Bentonite. Major Market Review". En: *Ind Miner.* (1996); p. 25-37.

¹⁰ KLOPPROGGE J.T. Op. cit. p. 55-70

¹¹ FIGUERAS F. En: *Catal Rev.* Vol. 30 (3) (1988); p. 457-499.

¹² CARRIAZO J. *et al.* En: *Bol Geología.* Vol. 26 (43) (2004); p. 152-164.

¹³ TOMLINSON A. En: *J Porous Mat.* Vol. 5 (1998); p. 259-274.

¹⁴ VELDE B. En: *Introduction to clay minerals. Chemistry, origins, uses and environmental significance.* Ed. Chapman & Hall. (1992).

¹⁵ NAM H.J. *et al.* En: *Colloid Surface A.* Vol. 346 (2009); p. 158-163.

¹⁶ TOMBÁCZ E. En: *Appl Clay Sci.* Vol. 27 (2004); p. 75- 94.

¹⁷ NEWMAN A.C.D. *et al.* En: A.C.D. Ed. Newman. *Chemistry of Clays and Clay Minerals*, Mineralogical Society Monograph, *Mineralogical Society* Vol. 6 (1987); p. 2-128.

¹⁸ GALEANO L. A. *et al.* En: *Appl Catal B-Environ.* Vol. 111-112 (2012); p. 527- 535.

naturaleza es con el calcio como catión de intercambio, que según reportes previos, es capaz de disminuir el fenómeno de la gelificación cuando se lleva a cabo en medios de suspensión orgánicos a lo largo de dicho proceso^{17,18}.

Como las fuerzas que unen diferentes láminas son más débiles que las existentes entre los iones de las mismas, los filosilicatos tienen una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas^{19,20,21}.

1.3. Propiedades fisicoquímicas de las arcillas

Como se mencionó anteriormente, las propiedades fisicoquímicas de los minerales arcillosos dependen de ciertas características y propiedades como la estructura cristalina, la composición química, la capacidad de intercambio catiónico, la textura y las propiedades reológicas. Las propiedades que proveen información más directa sobre la modificación de estos materiales por técnicas de química topotáctica, como lo es la intercalación, son:

1.3.1. Capacidad de intercambio catiónico

Es una de las propiedades fundamentales de las esmectitas, y consiste en intercambiar fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales o en los espacios interlaminares, por otros existentes en las disoluciones envolventes. La capacidad de intercambio catiónico se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH, por unidad de masa; la unidad recomendada por la IUPAC es cmol/Kg que es numéricamente equivalente a meq/100 g de arcilla²². Es, bajo ciertas condiciones, equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Estas cargas pueden ser generadas principalmente mediante las siguientes formas:

¹⁹ KLOPROGGE J.T. Op. cit. p. 55-70

²⁰ TOMLINSON A. Op. cit. p 259-274.

²¹ MOLINA R. *et al.* En: *Clay Clay Miner.* Vol. 40 (1992); p. 480.

²² BERGAYA F. *et al.* En: *Hand Clay Sci.* vol. 1 (2006); p. 979-1001.

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

El primer tipo es conocido como carga permanente y supone cerca del 80 % de la carga neta de las partículas; además, es independiente de las condiciones de pH y de la fuerza iónica del medio. Los dos últimos tipos varían en función del pH y la fuerza iónica. Corresponden a bordes cristalinos químicamente activos y pueden representar hasta alrededor del 20 % de la CIC experimental²³.

En función de las propiedades de hidratación, la fortaleza de interacción con las láminas de la arcilla y magnitud de la carga interlaminar que se encuentran balanceando y aún, el número y localización de grupos OH⁻ estructurales repeliendo sus aguas de hidratación, se pueden estimar el grado de reversibilidad de la adsorción de tales iones y por lo tanto, la CIC del material^{24,25}.

Entre los métodos generales de determinación de la CIC tenemos:

- El *intercambio con protones* el cual consiste en una valoración ácido-base de la arcilla previamente intercambiada con H⁺.
- El *intercambio con cationes orgánicos*, principalmente con azul de metileno.
- El *intercambio con cationes alcalinos y alcalinotérreos*, que no obstante es un proceso muy lento y además necesita de técnicas isotópicas, nefelométricas o electroquímicas con electrodos específicos, no siempre disponibles, y
- El *intercambio por iones amonio*, que se ha adoptado en este estudio y por tanto se explica en detalle más adelante en la sección 3.4.2²⁶.

²³ GARCÍA E. *et al.* Op. cit. p. 8-10.

²⁴ VELDE B. En: *Origin and Mineralogy of Clays: Clays and the environment*. Ed. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg (1995).

²⁵ GRIM E. En: *Clay miner.* Ed. Mc Graw-Hill Book Company, Inc. 2nd ed. New York (1968).

²⁶ BERGAYA F. *et al.* Op. cit. p. 979-1001.

1.3.2. Propiedades cristalinas

Una de las propiedades más importantes de las arcillas es su elevada cristalinidad. La difracción de rayos X en polvo (DRX-P) permite identificar las fases presentes en el material y, bajo las condiciones apropiadas de análisis, también realizar una aproximación semi-cuantitativa a la composición mineralógica del mismo^{27,28}. En el caso de las esmectitas, se puede hacer un seguimiento rápido y confiable al espaciado basal, el cual se ve directamente afectado por el proceso de intercalación/pilarización. El análisis de las muestras por DRX en placa orientada (DRX-PO) intensifica enormemente la reflexión correspondiente al espaciado basal de este tipo de materiales, facilitando la interpretación de los resultados.

1.3.3. Propiedades texturales

Las esmectitas por su estructura laminar poseen una muy pequeña superficie específica en los bordes comparada con la de sus caras. Sin embargo y debido a las diversas formas de apilamiento que pueden adoptar las láminas y al colapso de buena parte de ellas, las isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C permiten medir superficies específicas de entre 30 y 80 m²/g en promedio^{29,30}.

Una de las consecuencias directas del proceso de pilarización es el aumento de la superficie específica hasta valores típicos de 100 – 400 m²/g. Este aumento se relaciona principalmente con la generación de micro-porosidad al interior de la estructura³¹.

²⁷ MOORE D. *et al.* En: X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Ed. Oxford University Press 2nd ed. New York (1997).

²⁸ THOREZ J. En: Practical identification of clay minerals: A Handbook for teachers and students in clay mineralogy. Institute of mineralogy. Ed. Liege State University. Belgium (1976).

²⁹ MOLINARD A. Op. cit. p. 24-28.

³⁰ WILSON M. En: *Clay miner: spectroscopic and chemical determinative methods*. Ed. Chapman & Hall (1995).

1.3.4. Propiedades reológicas

Gracias a propiedades de las arcillas como tamaño de partícula muy fino, alta superficie específica y capacidad de hidratación, que permiten la interacción con diversas sustancias en especial con disolventes polares, es posible el desarrollo de propiedades reológicas como la plasticidad y la viscosidad.

Tales propiedades reológicas se ven afectadas por varios factores, como el aumento en la concentración de arcilla, el cual trae consigo el incremento en su plasticidad debido a su morfología laminar, su tamaño de partícula reducido y su capacidad de hinchamiento, el que a su vez depende de la naturaleza del catión interlaminar. Por su parte, el cambio de la viscosidad se ve afectado por los cambios de pH y la concentración de electrolitos presentes en la suspensión³². Teniendo en cuenta esto y lo reportado por Hernández *et al.*³³, se debe considerar también el efecto de la naturaleza del medio de suspensión, que debe presentar una baja constante dieléctrica y alta polaridad con el fin de minimizar el grado de gelificación. Este es el caso de la acetona y el etanol, cuando se emplea una bentonita de naturaleza mayoritariamente cálcica como material de partida, para promover el intercambio de los cationes interlaminares por policationes de mayor tamaño³⁴.

1.4. Pilarización de arcillas

La pilarización se realiza con el fin de mejorar las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de las arcillas, mediante el incremento del espaciado basal (d_{001}) del mineral; esto se logra intercalando policationes metálicos de gran tamaño en la interlámina. El subsecuente tratamiento térmico conduce a la formación de bloques de dimensiones nanométricas de los correspondientes óxidos del metal, denominados

³¹ GALEANO A. Op. cit. p. 12-123

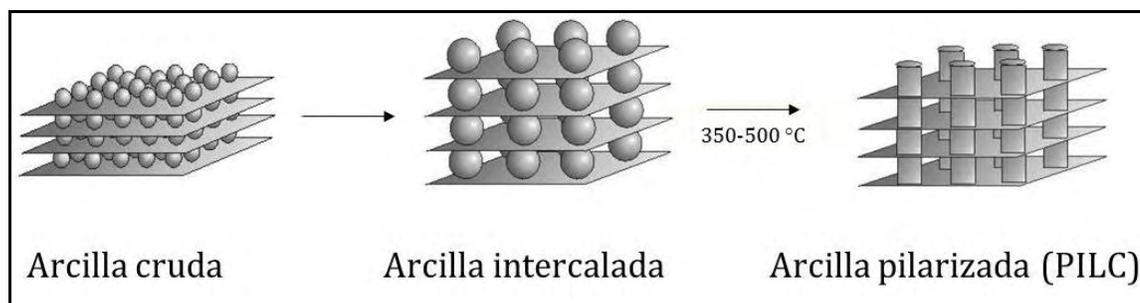
³² LUCKHAM P.F. *et al.* En: *Adv Colloid Interfac* Vol. 82 (1999); p. 43-92.

³³ HERNÁNDEZ W. En: Trabajo de grado. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. Santa Fé de Bogotá. Colombia (2003); p. 1-65.

³⁴ GALEANO L. A. *et al.* Op. cit. p. 527- 535.

pilares, que le confieren una elevada estabilidad a la estructura, ya que se encuentran unidos covalentemente a las láminas de la arcilla^{35,36}. Los pasos del proceso de pilarización se esquematizan en la Figura 3.

Figura 3. Etapas involucradas en el proceso de pilarización.



Fuente: GALEANO A. Tesis de maestría en Química, 2003.

Una mayor distancia entre láminas conlleva también 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 texturales como elevada micro-porosidad y superficie específica, propiedades con enorme incidencia sobre el potencial catalítico de las PILCs^{35,36,38,39}.

En el proceso de intercalación se procura que el polication mixto tipo Keggin quede distribuido de la forma más homogénea posible en la interlámina de la arcilla, posterior a lo cual se aplica una etapa de calcinación entre 350 y 500 °C que supone la generación de los denominados pilares. Su composición, a la vez, consiste básicamente de óxidos simples o mixtos de los metales involucrados.

³⁵ MOLINARD A. Op. cit. p. 24-28..

³⁶ TOMLINSON A. Op. cit. p. 259-274.

³⁷ GALEANO A. Op. cit. p. 12-123

³⁸ RAVINDRA R. C. *et al.* En: *Catal Today*. Vol. 141 (2009); p. 157-160.

³⁹ CARVALHO A. *et al.* En: *Clay Clay Miner.* Vol. 51(3) (2003); p. 340-349.

1.5. Pilarización con el sistema metálico mixto Al/Fe

La intercalación/pilarización de esmectitas con policationes mixtos a base de Al puede mejorar significativamente las características texturales, estabilidad térmica y las propiedades catalíticas de estos materiales, respecto a las de las Al-PILCs. Para tal propósito se deben seleccionar cationes cuya química en disolución se encuentre bien estudiada y sean parcialmente hidrolizables. Normalmente el primer catión, el aluminio, polimeriza de forma más eficiente y, con la adición de pequeñas cantidades del segundo catión, se logra optimizar las propiedades fisicoquímicas y catalíticas deseadas⁴⁰⁻⁴³.

En los últimos años, el proceso de intercalación/pilarización de arcillas con especies catiónicas mixtas de Al/Fe ha sido objeto de intenso estudio por parte de una gran cantidad de autores, debido a que el Fe exhibe una elevada actividad catalítica en diversos procesos de oxidación^{42,44-57}. En numerosos reportes bibliográficos se ha documentado el excelente desempeño de este tipo de materiales como sólidos activos en la oxidación catalítica de compuestos orgánicos de alta toxicidad y muy difícil biodegradación (xenobióticos), llegando a eliminaciones del orden del 70 % del carbono

⁴⁰ MORENO S. *et al.* En: *J Catal.* 182 (1999); p. 174-185.

⁴¹ STERTE J. *et al.* En: *Clay Clay Miner.* Vol. 34 (1986); p. 658.

⁴² GALEANO L. *et al.* En: *Appl Catal B-Environ.* Vol. 100 (2010); p. 271-281.

⁴³ GIL A. *et al.* En: *Catal Rev.* Vol. 42(1-2) (2000); p. 145 - 212.

⁴⁴ AZABOU S. *et al.* En: *Appl Catal B-Environ.* Vol. 77 (2007); p. 166-174.

⁴⁵ NAJJAR W. *et al.* En: *Appl Catal B-Environ.* Vol. 74 (2007); p. 11-18.

⁴⁶ CARRIAZO J. *et al.* En: *Appl Catal A-General.* Vol. 317 (2007); p. 120-128.

⁴⁷ CARRIAZO J. *et al.* En: *Catal Today.* Vol. 107-108 (2005); p. 126-132.

⁴⁸ CARRIAZO J. *et al.* En: *Water Res.* Vol. 39 (2005); p. 3891-3899.

⁴⁹ BARRAULT J. *et al.* En: *Surf Chem Catal.* Vol. 3 (2000); p. 777-783.

⁵⁰ GUÉLOU E. *et al.* En: *Appl Catal B-Environ.* Vol. 44 (2003); p. 1-8.

⁵¹ CARRIAZO J. *et al.* En: *Appl Clay Sci.* Vol. 22 (2003); p. 303-308.

⁵² MOLINA C. *et al.* En: *Chem Eng J.* Vol. 118 (2006); p. 29-35.

⁵³ CAÑIZARES P. *et al.* En: *Micropor Mesopor Mat.* Vol. 29 (1999); p. 267-281.

⁵⁴ BELKHADEM F. *et al.* En: *Appl Catal A-General.* Vol. 298 (2006); p. 188-193.

⁵⁵ KURGAN M. *et al.* En: *Chem Eng J.* Vol. 115 (2006); p. 139-146.

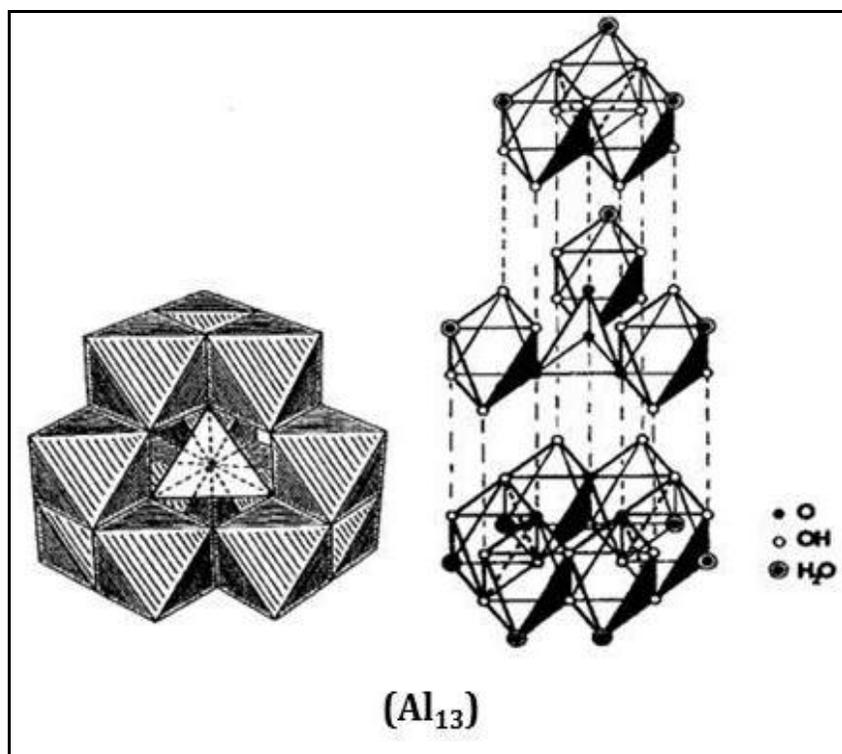
⁵⁶ BARRAULT J. *et al.* En: *Appl Catal B-Environ.* Vol. 27 (2000); p. 225-230.

⁵⁷ CHIRCHI L. *et al.* En: *Appl Clay Sci.* Vol. 21 (2002); p. 271-276.

orgánico total en condiciones muy suaves de temperatura y presión, y durante tiempos moderados de reacción⁵⁸.

Las arcillas pilarizadas con sistemas mixtos Al/Fe mostraron eliminaciones de fenol cercanas al 100 % después de 2 h de reacción, con una lixiviación extremadamente baja de las especies metálicas activas, lo que evidenció que dichas especies fueron fijadas fuertemente a las láminas del mineral arcilloso⁵⁹. Además, se ha reportado que estos materiales permiten trabajar en condiciones de pH cercanas a la neutralidad, sin sacrificar significativamente su eficiencia en la eliminación de materia orgánica⁶⁰.

Figura 4. Estructura del polihidroxidación tipo Keggin⁶¹ $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$.



Fuente: GALEANO A. Tesis de maestría en Química, 2003.

⁵⁸ CATRINESCU C. *et al.* En: *Appl Catal B-Environ* Vol. 101 (2011); p. 451-460.

⁵⁹ SANABRIA, N. *et al.* En: *Catal Today*. Vol: 133-135 (2008); p. 530-533.

⁶⁰ TIMOFEEVA M.N. *et al.* En: *Appl Catal B-Environ*. Vol. 88 (2009); p. 127-134.

⁶¹ GALEANO A. Op. cit. p. 12-123

En los sistemas pilarizantes mixtos basados en aluminio se promueve principalmente la generación del polihidroxidación de Keggin (Al_{13}) (Figura 4), que se encuentra conformado por un tetraedro de Al rodeado por 12 octaedros periféricos del mismo metal, en donde se ha sugerido que algunos de estos sitios podrían ser sustituidos por átomos de otros metales con radios catiónicos similares⁶².

1.6. Precursores de pilarización en medio concentrado

El proceso de pilarización de arcillas con el sistema mixto Al/Fe rutinariamente se ha llevado a cabo a escala de laboratorio, y a partir de disoluciones pilarizantes a base de sales de hierro y aluminio hidrolizadas en concentraciones iniciales del orden de 0,02 a 0,2 mol/L de los metales⁶²⁻⁶⁴. Este factor resulta determinante ante un proceso de escalado industrial, por la utilización de grandes volúmenes de disolución que terminan siendo difíciles de manejar, motivo por el cual el desarrollo de métodos para preparar disoluciones concentradas de este tipo, que sean a la vez estables y con una alta proporción de los metales conformando oligocaciones activos, es un objetivo de capital importancia en el ámbito de la preparación y mejor aprovechamiento de las propiedades de las arcillas pilarizadas.

En los reportes bibliográficos en los que se ha trabajado con suspensiones concentradas es muy común el empleo de disoluciones comerciales de Al hidrolizado⁶⁵, como el Al-CHLORHYDROL®. Para el sistema Al/Fe también se ha probado la disolución de sales de Fe, principalmente nitrato, directamente sobre tal precursor comercial de Al^{63,66,67}. La disolución comercial Al-CHLORHYDROL®, al 50,0 % p/p expresado como Al_2O_3 , está registrada por Reheis Co. Armour Pharmaceutical

⁶² GALEANO L. *et al.* Op. cit. p. 271–281.

⁶³ GALEANO A. Op. cit. p. 12-123

⁶⁴ SILVA L. ENRÍQUEZ J. En: Trabajo de grado. Departamento de Química. Universidad de Nariño. San Juan de Pasto. Colombia (2008); p. 1-69..

⁶⁵ AOUAD A. *et al.* En: *Appl Clay Sci* 28 (2005); p. 175-182.

⁶⁶ STORARO L. *et al.* En: *Micropor Material*. Vol. 6 (1996); p. 55-63.

⁶⁷ STORARO L. *et al.* En: *Micropor and Mesopor Material*. Vol. 20 (1998); p. 317 -331.

Company⁶⁸, y se utiliza en multiplicidad de aplicaciones como la elaboración de anti-transpirantes, astringentes, anti-ácidos, entre otros usos en la industria. En la pilarización de arcillas este precursor comercial ofrece una disolución con una alta concentración de aluminio policatiónico parcialmente polimerizado, reduciendo significativamente el volumen necesario para la disolución de las especies intercalantes, mientras garantiza su efectiva inserción en la estructura del aluminosilicato.

El incremento en la concentración total de metales reviste entonces una enorme importancia para viabilizar el escalamiento industrial del proceso de intercalación/pilarización de arcillas. No obstante, para este fin es igualmente necesario desarrollar una estrategia preparativa que, aun empleando altos valores de CTM, rinda una alta fracción de los metales representados en oligocaciones de alta carga y nuclearidad intermedia.

Para la preparación de los precursores de pilarización a base de Al se han estudiado diversas metodologías empleando diferentes sales de partida como nitrato y haluro metálicos⁶⁹. No obstante, el uso más específico de cloruros ha sido ampliamente documentado en la literatura e, incluso, en la preparación patentada de la disolución comercial Al-CHLORHYDROL[®] ^{68,70-74}.

1.7. Pilarización de arcillas en suspensión concentrada

La metodología convencional de pilarización de arcillas a escala de laboratorio contempla el uso de suspensiones diluidas del aluminosilicato en medio acuoso, en una concentración difícilmente por encima del 5,0 % p/v. Estas condiciones

⁶⁸ JONES J. *US Patent*, 3,476,509 (1969).

⁶⁹ GALEANO A. *Op. cit.* p. 12-123

⁷⁰ BUGOSH J. *et al.* En: *US Patent*, 2,915,475 (1959).

⁷¹ MERKL G. En: *US Patent*, 4,038,373 (1977).

⁷² GIOVANNIELLO R. *US Patent*, 5,358,694 (1994).

⁷³ KUO V. *et al.* En: *US Patent* 4,362,643 (1982).

⁷⁴ KUO V. *et al.* En: *US Patent* 4,417,996 (1983).

garantizan un proceso de intercambio catiónico eficiente, así como la uniformidad en la distribución espacial de las especies intercaladas. Sin embargo, tales condiciones de operación suponen, al igual que las bajas CTMs, el uso de elevados volúmenes de trabajo que afectan seriamente la potencial escalabilidad del proceso. Además, demandan el uso de un volumen extra de agua en la etapa de lavado, para evitar que excesos de los iones metálicos queden adsorbidos de manera inespecífica – no intercalados – en la superficie de la arcilla al final del proceso^{75,76}.

Según Vaughan *et al.*⁷⁷, la preparación industrial de catalizadores basados en PILCs requiere satisfacer tres criterios fundamentales:

- Que se pueda partir de arcillas naturales poco o nada refinadas, como es el caso de la bentonita natural proveniente del Valle del Cauca (BV).
- Que no sea necesario el pre-intercambio de estas con disoluciones saturadas de sodio.
- Que se logre una eficiente intercalación/pilarización, aun operando sobre suspensiones concentradas de la arcilla.

El incumplimiento de estos criterios, total o parcialmente, se traduce en serios impedimentos para la aplicación de este tipo de catalizadores a gran escala. Su resolución pasa entonces necesariamente por la implementación de estrategias preparativas que permitan disminuir sustancialmente el volumen del medio de suspensión utilizado en la etapa de hinchamiento de la arcilla. En estudios recientes se han reportado resultados interesantes en la preparación de arcillas pilarizadas a partir de suspensiones concentradas, mediante el uso de medios de suspensión alternativos al agua como la acetona, la aplicación de microondas y/o ultrasonido, o el empleo de membranas de diálisis en la etapa de intercalación; el efecto neto de tales

⁷⁵ HERNÁNDEZ W. Op. cit. p. 1-65.

⁷⁶ BARRAULT J. *et al.* En: *Appl Catal B-Environ.* Vol. 15 (1997); p. 269-274.

⁷⁷ VAUGHAN D. En: *Catal Today.* Vol. 2 (1988); p. 187-198.

estrategias es en definitiva, además de reducir el volumen de trabajo, la disminución del tiempo de preparación de la disolución intercalante haciendo el procedimiento menos engorroso⁷⁸⁻⁸⁹.

Otros estudios han propuesto la utilización de acetona como medio de suspensión, con resultados promisorios atribuidos a que su menor constante dieléctrica permite reducir sensiblemente la gelificación del aluminosilicato durante la etapa de intercalación, mientras se preserva la capacidad de hinchamiento que caracteriza al método de intercalación convencional^{77-82,88}. Con la implementación de estas modificaciones preparativas, en algunos estudios se ha reportado la suspensión de la arcilla en concentraciones de hasta el 50 % p/v obteniendo espaciados basales y comportamiento catalítico comparables con los obtenidos por los métodos tradicionales de intercalación^{82,87-89}.

Como se mencionó anteriormente, aparentemente el buen desempeño de un medio de suspensión en esta aplicación se favorece con bajos valores de constante dieléctrica, mientras se mantiene una polaridad relativamente alta⁹⁰. Otra propiedad deseable es que presente un punto de ebullición relativamente alto, para que no se presenten pérdidas considerables por evaporación y se facilite la manipulación de las suspensiones, sin emanaciones considerables de gases refractarios a la atmósfera. Se ha documentado también, que el problema de la gelificación de arcilla en suspensiones concentradas se puede superar empleando el aluminosilicato de partida

⁷⁸ MOLINA R. *et al.* Op. cit. p. 480.

⁷⁹ GALEANO A. Op. cit. p. 12-123

⁸⁰ HERNÁNDEZ W. Op. cit. p. 1-65.

⁸¹ STORARO L. *et al.* Op cit. p. 55-63.

⁸² STORARO L. *et al.* Op. cit. p. 317 -331.

⁸³ CARRIAZO J. *et al.* En: *Rev Col Quím.* Vol. 36 (2) (2007); p. 213-225.

⁸⁴ FRINI N. *et al.* En: *Appl Clay Sci.* Vol. 12 (1997); p. 281-292.

⁸⁵ MOLINA R. *et al.* En: *Stud Surf Sci Catal.* Vol. 130 (2000); p. 983-988.

⁸⁶ DIANO W. *et al.* En: *Micropor Material.* Vol. 2 (1994); p. 179-184.

⁸⁷ MORENO S. *et al.* En: *Appl Catal A-General.* Vol. 165 (1997); p. 103-114.

⁸⁸ SALERNO P. *et al.* En: *Appl Clay Sci.* Vol. 22 (2002); p. 115-123.

⁸⁹ FETTER G. *et al.* En: *App Catal A-General.* 162 (1997); p. 41-45.

⁹⁰ STORARO L. *et al.* Op. cit. p. 55-63.

en su forma cálcica; al respecto se ha reportado que la concentración de montmorillonita cálcica necesaria para formar un gel es 4 veces mayor que la necesaria del mismo tipo de arcilla en su forma sódica, en una suspensión acuosa⁹¹.

De lo anterior se desprende, que las esmectitas en su forma cálcica reúnen una serie de características muy interesantes para ser aprovechadas como materiales de partida en la producción de arcillas pilarizadas a partir de suspensiones concentradas y a gran escala, gracias a que:

- Son una de las formas más comúnmente encontradas en la naturaleza, simplificando su explotación y por ende los costos del material de partida.
- Son aceptablemente hinchables, sin experimentar delaminación o gelificación una vez suspendidas en agua, acetona, o mezcla de las dos.
- Presentan un espaciado interlamilar de la forma hinchada (hidratada), suficientemente grande como para recibir y alojar los polihidroxocaciones de Al y Al/Fe.
- El apilamiento más regular de las láminas de la arcilla en los materiales sin refinación previa es un factor favorable para la formación de pilares mejor distribuidos en la arcilla modificada⁹⁰.

Existen algunos reportes acerca de la pilarización de esmectitas con Al/Fe a mayor escala que la de laboratorio. Kaloidas *et al.*⁹² han reportado la pilarización de arcilla en suspensión al 2,0 % a escala 1 Kg empleando relaciones bajas de Fe/Al, obteniendo materiales pilarizados con buenos espaciados d_{001} . Los autores señalaron que el espaciado mejora al aumentar la cantidad de lavados posteriores al proceso de intercalación, mientras que se alcanzan mayores superficies BET al incrementar la velocidad de agitación durante el proceso. Recientemente, Aouad *et al.*⁹³ reportaron la preparación de arcilla pilarizada a partir de 2,0 g de arcilla cruda en polvo y nitrato de

⁹¹ VAN OLPHEN H. En: An Introduction to Clay Colloid Chemistry, Wiley (Ed), 2nd ed. New York. (1977).

⁹² KALOIDAS V. *et al.* En: *Micropor Material*. Vol. 5 (1995); p. 97-106.

⁹³ AOUAD A. *et al.* Op cit. p. 175-182.

Al₁₃ o Al-CHLORHYDROL[®], contenidos en una membrana de diálisis junto con 5,0 mL de agua, obteniendo sólidos pilarizados con aumento considerable en el volumen de microporos y la superficie específica con respecto a la arcilla natural, además de presentar también una buena distribución de pilares. En otros trabajos⁹⁴⁻⁹⁸, se ha partido de arcillas crudas en polvo sin realizar el proceso previo de hinchamiento, a las cuales se ha adicionado directamente la disolución pilarizante, obteniendo materiales pilarizados con espaciado basal cercano a 1,8 nm con incrementos en el volumen de poro e interesante comportamiento catalítico en reacciones como la PCFH de fenol y la hidroisomerización de heptano.

La modificación de suspensiones concentradas de arcilla con pilares mixtos de Al/Fe ha suscitado un enorme interés en otros trabajos^{94,99-101}, con resultados promisorios en la reacción PCFH, llegando a eliminaciones de fenol superiores al 80 % al cabo de 1 hora de reacción, empleando arcillas de naturaleza cálcica como materiales de partida.

1.8. Especiación de disoluciones hidrolizadas mixtas de Al/Fe

Dado que la pilarización de arcillas es un proceso que se lleva a cabo por oligocaciones de los metales previamente hidrolizados, es fundamental incrementar la proporción de especies mixtas Al/Fe tipo Keggin (Al_(13-x)Fe_x)⁷⁺ en disolución; esto exige el empleo de técnicas que permitan hacer un seguimiento preciso a la distribución de tales especies en disolución. En numerosos reportes¹⁰²⁻¹⁰⁶ se ha

⁹⁴ HERNÁNDEZ W. Op. cit. p. 1-65.

⁹⁵ FRINI N. *et al.* Op. cit. p. 281-292.

⁹⁶ MORENO S. *et al.* Op. Cit. p. 103-114.

⁹⁷ SCHOONHEYDT R. *et al.* En: *Clay Minerals*. Vol. 27 (1992); p. 249.

⁹⁸ SANCHEZ A. *et al.* En: *Micropor Mesopor Material*. Vol. 21 (1998); p. 117-125.

⁹⁹ GALEANO A. Op. cit. p. 12-123

¹⁰⁰ STORARO L. *et al.* Op. cit. p. 55-63

¹⁰¹ STORARO L. *et al.* Op. cit. p. 317-331.

¹⁰² FURRER G. *et al.* En: *J Colloid Interf Sci*. 149(1) (1992); p. 56-67.

¹⁰³ FURRER G. *et al.* En: *Geochim Cosmochim Ac*. 56 (1992); p. 3831-3838.

¹⁰⁴ FURRER G. *et al.* En: *Geochim Cosmochim Ac*. 63(19/20) (1999); p. 3069-3076.

* Se conoce como relación de hidrólisis (RH) a la relación molar OH/Al en una disolución intercalante.

empleado resonancia magnética nuclear de ^{27}Al (^{27}Al -RMN) como técnica de referencia para este propósito, pero un gran inconveniente radica en el alto coste del equipamiento necesario. Alternativamente se ha propuesto más recientemente la utilidad del ensayo con el reactivo Ferrón^{102,103,107-109}; se trata de una técnica mucho más sencilla y de fácil aplicabilidad por tratarse de un método colorimétrico que requiere una instrumentación muy simple, pero que a la vez ofrece una alta sensibilidad.

La técnica del Ferrón fue introducida en 1971 como una manera práctica de distinguir entre las formas solubles de Al en sistemas acuosos y ha encontrado desde entonces una amplia aplicabilidad en estudios fundamentales de investigación básica, pero también en el análisis de muestras ambientales. El método espectrofotométrico implica la reacción del reactivo Ferrón (ácido 7-yodo-8-hidroxiquinolein-5-sulfónico) con las diferentes especies metálicas en disolución, para formar un complejo cromóforo, de máxima absorción a 366 nm, a diferentes velocidades en función del grado de condensación e hidrólisis en que se encuentren tales especies. En la literatura se han propuesto diferentes modelos para describir la distribución de especies de Al generadas en disoluciones hidrolizadas¹¹⁰. En concreto, para el sistema mixto con Fe se pueden considerar las siguientes fracciones:

- (Al/Fe)_a = Monómeros de Al y Fe, dímeros y pequeños oligómeros.
- (Al/Fe)_b = Oligómeros tipo Keggin de Al y Fe.
- (Al/Fe)_c = Especies coloidales y grandes polímeros precipitados indetectables por la técnica.

¹⁰⁵ SANABRIA N. *et al.* En: *Appl Catal A-General*. 356 (2009); p. 243-249.

¹⁰⁶ TORRA, F. *et al.* En: *Tecnología del Agua*, ISSN 0211-8173, 177 (1998); p. 58-67.

¹⁰⁷ QIAN Z. *et al.* En: *Geochim Cosmochim Ac.* 74 (2010); p. 1230-1237.

¹⁰⁸ FENG C. *et al.* En: *Colloid Surface A.* 305 (2007); p. 76-82.

¹⁰⁹ FENG C. *et al.* En: *Colloid Surface A.* 287 (2006); p. 203-211.

¹¹⁰ GALEANO L. A. *et al.* Op. cit. p. 527- 535.

Las especies mononucleares de Al y Fe $(Al/Fe)_a$ reaccionan de forma casi instantánea, mientras las polinucleares de tamaño moderado $(Al/Fe)_b$ lo hacen mucho más lentamente. En contraparte, la fracción de coloides o sólidos precipitados $(Al/Fe)_c$ prácticamente no muestra reacción alguna con el reactivo Ferrón. Normalmente, la proporción de las diferentes especies depende fuertemente del grado de neutralización alcanzado en la disolución. Se ha demostrado que la proporción de especies polinucleares $(Al/Fe)_b$ determinadas por método Ferrón se corresponden bastante bien con los resultados de ^{27}Al –RMN para el sistema Al_{13} ; este alto grado de correlación entre los resultados obtenidos con las dos técnicas ha sido estudiado en detalle por Feng *et al.*¹¹¹⁻¹¹², donde se ha verificado que tal grado de correlación tiene lugar, principalmente, con muestras de Al_{13} teniendo altas relaciones de hidrólisis $(RH)^*$, pero no se debe aplicar sobre muestras con muy baja RH. Una de las mayores ventajas del ensayo Ferrón es que permite llevar a cabo la especiación de concentraciones metálicas del orden de 10^{-4} y 10^{-5} mol/L. Por ende, esta técnica puede resultar sumamente útil en la caracterización de disoluciones pilarizantes, aun cuando prácticamente inexplorada en la literatura relevante al tema hasta la fecha.

1.9. Constitución de la materia orgánica de origen natural

La materia orgánica natural es una compleja mezcla de compuestos orgánicos que se encuentra en la superficie terrestre y prácticamente en la totalidad de las aguas superficiales. La MON consta de una amplia variedad de compuestos y grupos funcionales, incluyendo compuestos alifáticos y aromáticos, que a la vez exhiben una alta variabilidad en su composición y peso molecular¹¹³. La MON se puede dividir en general en dos grandes categorías, una de compuestos hidrofóbicos (sustancias húmicas, ricas en estructuras con funcionalidades fenólicas y dobles enlaces conjugados incluyendo aromáticos), y otra de compuestos hidrofílicos con una alta

¹¹¹ FENG C. *et al.* Op. cit. p. 76–82.

¹¹² FENG C. *et al.* Op. cit. p. 203–211.

¹¹³ SWIETLIK, J. *et al.* En: *Water Res.* Vol. 38 (2004); p. 547–558.

proporción de compuestos alifáticos, nitrogenados, carbohidratos, proteínas y aminoácidos.

La carga de MON y sus características son propias del afluente de interés ya que varía con el clima, la geología y la topografía de la zona en la cual discurre la fuente de agua superficial^{114,115}. El papel de las sustancias húmicas en el medio ambiente ha sido intensamente estudiado en las últimas décadas, debido a que tienen importantes funciones medio-ambientales¹¹⁶, como el control del pH del suelo, la movilidad de los contaminantes mediante la adsorción, agregación y sedimentación¹¹⁷ y el control de la lixiviación de metales¹¹⁷⁻¹¹⁹. Debido a su capacidad como agentes quelantes, las sustancias húmicas afectan seriamente la bio-disponibilidad de los metales disueltos¹¹⁶. La agregación es otro proceso importante que controla el destino y transporte de contaminantes en los sistemas naturales¹²⁰. A pesar de este papel bien identificado, el tamaño, peso molecular, la conformación y el proceso de agregación de las sustancias húmicas son todos aspectos todavía insuficientemente estudiados. Aunque se trata de un tema todavía sumamente controversial, la caracterización detallada de este tipo de sustancias es crucial para entender sus propiedades fisicoquímicas y predecir con mayor precisión su papel en el medio ambiente¹²¹.

El humus natural se origina a partir de la descomposición de árboles y materia viva por bacterias, hongos e insectos en la superficie de la tierra. En general, humus se refiere a la parte orgánica del suelo, pero también a la materia orgánica disuelta en el agua, de gran estabilidad. Pero es gracias a las arcillas, cuyas propiedades adsorbentes les proporcionan una enorme capacidad de retener agua, que infinidad de reacciones químicas se verifican en la estructura del humus. La carga negativa neta hace que el

¹¹⁴ FABRIS R. *et al.* En: *Water Res.* Vol. 42 (2008); p. 4188–4196.

¹¹⁵ WEI Q. *et al.* En: *J Hazard Mater.* Vol. 150 (2008); p. 257–264.

¹¹⁶ BUFFLE J. *et al.* En: Editors, *Environmental Particles*, Lewis Publishers, Chelsea (1992); p. 130.

¹¹⁷ MCCARTHY J. *et al.* En: *J Contam Hydrol.* Vol. 30 (1998); p. 49-77.

¹¹⁸ KIM S. *et al.* En: *Journal Hydrol.* Vol. 266 (2002); p. 269-283.

¹¹⁹ WARWICK P. *et al.* En: *J Contam Hydrol.* Vol. 42 (2000); p. 19-30.

¹²⁰ POINT D. *et al.* En: *Geochim Cosmochim Ac.* (2005)

¹²¹ CLAPP C. *et al.* En: *Soil Sci.* Vol. 164 (1999); p. 777.

humus se fije firmemente a las arcillas catiónicas e incrementa así su reactividad. Sin esta última acción, el humus solo ejercería un efecto marginal y de corta duración sobre el medio ambiente¹²²⁻¹²⁶. Este aspecto supone un alto potencial en la aplicación de Al/Fe-PILCs en la degradación de este tipo de sustancias mediante estrategias catalíticas, facilitada por la adsorción previa de las mismas sobre la superficie del aluminosilicato modificado.

Los ácidos húmicos, como componentes fundamentales del humus, se clasifican por sus propiedades químicas, peso molecular y solubilidad en: huminas, ácidos fúlvicos, ácidos húmicos y ácidos hemato-melánicos^{123,127,128}. Todos estos a su vez derivan de la descomposición de hidratos de carbono - como glúcidos, celulosa, hemicelulosas y almidones - la descomposición de proteínas degradables y la descomposición de lignina. Además de estos compuestos, intervienen en la formación del humus sustancias orgánicas en diversos estados de descomposición: aminas, productos orgánicos de degradación de hongos y bacterias, más productos de secreción y excreción de las mismas; proteínas y sus productos de degradación, péptidos y aminoácidos; taninos y sus productos de degradación, polifenoles y fenoles; ácidos orgánicos diversos; enzimas; fito-hormonas; clorofila, carotenos y sus derivados¹²⁹.

La denominación de humus se aplica cuando estas sustancias se encuentran en estado amorfo, es decir, cuando han perdido la estructura orgánica microscópica original. Su composición química es variable, dependiendo del ecosistema y de su actividad. La prueba es que los ácidos húmicos que intervienen en su constitución tienen un peso molecular que puede variar entre 100 y 20.000 g/mol. No obstante, se puede decir en general que el humus está constituido por moléculas cíclicas muy estables (anillos fenólicos) que actúan como esqueleto en proporción cercana al 30 %. Esta fracción deriva de la descomposición de macro-moléculas lineales o cíclicas como

¹²⁷ BADIS A. *et al.* En: *Desalination*. Vol. 259 (2010); p. 216-222.

¹²⁸ CHILOM G. *et al.* En: *Org Geochem*. Vol. 40 (2009); p. 455-460.

¹²⁹ SIMPSON, A. *et al.* En: *Naturwissenschaften*. Vol. 89 (2002); p. 84-88.

la lignina. Los ácidos húmicos, al tratarse de moléculas cíclicas, resultan entonces muy poco bio-degradables, y de esta forma altamente acumulables. En resumen, son sustancias altamente resistentes a la degradación bacteriana e, incluso, a la oxidación química^{130,131}, característica general de los fenoles.

1.10. Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada presentan como principal característica la formación de radicales OH• poderosamente oxidantes. Este atributo resulta sumamente ventajoso en el tratamiento de sistemas contaminados de gran complejidad; debido a su baja selectividad de ataque, altísima reactividad y por tanto muy corto tiempo de vida media, la remanencia de tales especies en el medio de reacción es en la práctica nula, y por tanto pequeños excesos que deriven de su uso resultan inofensivos para el ser humano en este tipo de aplicaciones.

Existen diversas formas de generar tal tipo de radicales, incluyendo métodos con O₃/H₂O₂, O₃/UV, peroxidación catalítica con sistemas de reacción Fenton, fotocátalisis con semi-conductores (como TiO₂ y ZnO) como sólidos activos, sonólisis, sono-fotocátalisis, y la peroxidación catalítica en fase húmeda, entre otros¹³².

La versatilidad de los POAs radica, principalmente, en el hecho de que existen diferentes formas de producir los radicales hidroxilo y puede escogerse cual utilizar a conveniencia, dependiendo de los requerimientos específicos de cada matriz y de las características concretas de cada aplicación. Una clasificación general de estos procesos se indica en la Tabla 1.

¹³⁰ BUFFLE J. *et al.* Op. cit. p. 130

¹³¹ MCCARTHY J. *et al.* Op. cit. p. 49-77.

¹³² JOSEPH C. *et al.* En: *Ultrason Sonochem.* Vol. 16 (2009); p. 583-589.

Tabla 1. Procesos de oxidación avanzada.

	Sin aporte de energía externa	Oxidación tipo Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) ¹³³	
	PROCESOS EN FASE HOMOGÉNEA	Con aporte de energía externa	<i>Radiación Ultravioleta (UV)</i>
Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (H_2O_2/UV) ¹³⁵			
Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($O_3/H_2O_2/UV$) ¹³⁶			
Foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$) ¹³⁷			
<i>Ultrasonido (US)</i>			Ozonización y ultrasonido (O_3/US) ¹³⁸
			Peróxido de hidrógeno y ultrasonido (H_2O_2/US) ¹³⁹
<i>Electroquímica</i>			Oxidación electroquímica.
			Oxidación anódica ¹⁴⁰
			Electro-Fenton ¹⁴¹
			Ozonización catalítica ($O_3/Cat.$) ¹⁴²
			Ozonización foto-catalítica ($O_3/TiO_2/UV$) ¹⁴³
			Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)
			Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)($O_3/H_2O_2/OH^-$) ¹⁴⁴
PROCESOS EN FASE HETEROGÉNEA	Foto-catálisis heterogénea ($H_2O_2/TiO_2/UV$) ¹⁴⁵		
	Peroxidación catalítica ($H_2O_2/Cat.$) ^{146,147}		

Fuente: Esta investigación.

¹³³ ARSLAN ALATON I. *et al.* En: *J Environ Manage*. Vol. 73 (2004); p 155–163.

¹³⁴ GARRIDO-RAMIREZ E. *et al.* En: *Appl Clay Sci*. Vol. 47 (2010); p. 182-192.

¹³⁵ AKMEHMET I. *et al.* En: *Chemosphere*. Vol. 50 (2003); p. 85–95.

¹³⁶ SHEMER H. *et al.* En: *J Hazard Mater*. Vol. B136 (2006); p. 553–559.

¹³⁷ BELTRAN F. *et al.* En: *Reaction Kinetics for Water and Waste Water Systems*, Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, (2003)

¹³⁸ PEREZ-ESTRADA L. *et al.* En: *Catal Today*. Vol.129 (2007); p. 207–214.

¹³⁹ DESTAILLATS H. *et al.* En: *J Phys Chem A*. Vol. 104 (2003); p. 8930–8935.

¹⁴⁰ LI M. *et al.* En: *Ultrason Sonochem*. Vol. 15 (2008); p. 717–723.

¹⁴¹ CHU Y. *et al.* En: *J Hazard Mater*. Vol. 180 (2010); p. 247–252.

¹⁴² GHOSH P. *et al.* En: *Desalination*. Vol. 266 (2011); p. 213–217.

¹⁴³ LI B. *et al.* En: *Desalination*. Vol. 254 (2010); p. 90–98.

¹⁴⁴ JOSEPH C. *et al.* Op. cit. p. 583–589.

¹⁴⁵ JING Y. *et al.* En: *J of Hazard Material*. Vol. 189 (2011); p. 40–47.

¹⁴⁶ RIZZO L. *et al.* En: *Water Res*. Vol. 43 (2009); p. 979 – 988.

¹⁴⁷ GALEANO L. *et al.* En: *Appl Catal B-Environ*. Vol. 104 (2011); p. 252–260.

Gracias a la trayectoria que ha acumulado el grupo de investigación GIMFC de la Universidad de Nariño en el estudio de catalizadores sólidos tipo arcilla pilarizada, este trabajo se centró en el estudio de la PCFH en presencia de una Al/Fe-PILC, como una tecnología ventajosa frente a otros POAs en lo que concierne a lo siguiente: (i) puede operar eficientemente bajo condiciones muy suaves de temperatura y presión, (ii) ser activada con un catalizador sólido de alta estabilidad y bajo coste como las arcillas pilarizadas, (iii) además de ser fácilmente recuperable desde el medio de reacción y por tanto con posibilidad de reuso prolongado.

1.11. Oxidación catalítica de materia orgánica en fase húmeda

Como se dijo, la tecnología PCFH es un tipo de POA que por su simplicidad de operación y bajo coste presenta una enorme aplicabilidad en el tratamiento de aguas para consumo y aguas residuales. Como centros activos en estos catalizadores generalmente se emplean metales de transición, tales como el hierro y el cobre, que descompongan homolíticamente el peróxido de hidrógeno para generar los radicales activos. Esta tecnología ha sido evaluada con los centros metálicos inmovilizados en diversos tipos de soportes como alúmina¹⁴⁸, materiales meso-estructurados¹⁴⁹, zeolitas^{150,151}, PILCs^{152,153}, resinas de intercambio iónico¹⁵⁴ y carbón activado¹⁵⁵, entre otros.

**Hace referencia, en este contexto, a compuestos de muy difícil bio-degradación.

¹⁴⁸ AL-HAYEK N. *et al.* En: *Water Res.* Vol. 24 (1990); p. 973-982.

¹⁴⁹ CROWTHER N. *et al.* En: *Appl Catal B-Environ.* Vol. 46 (2003); p. 293-305.

¹⁵⁰ MELERO J. *et al.* En: *Chem Eng J.* Vol. 131 (2007); p. 245-256.

¹⁵¹ KUZNETSOVA E. *et al.* En: *Appl Catal B-Environ.* Vol. 51 (2004); p. 165-170.

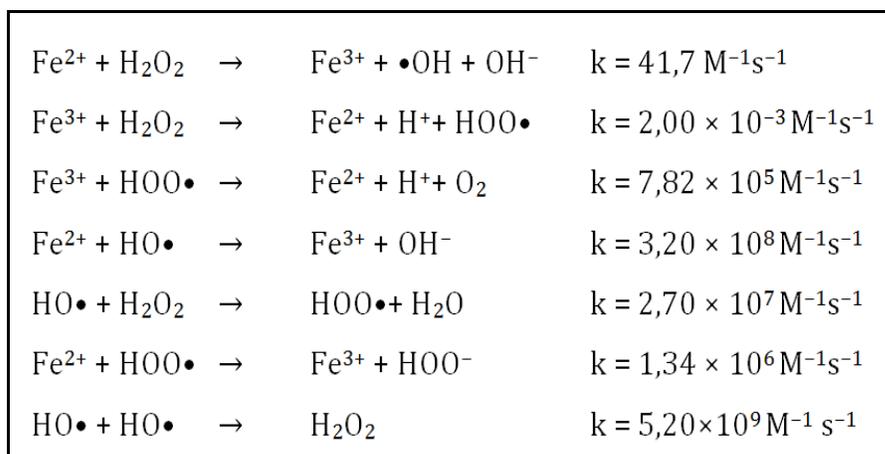
¹⁵² YETILMEZSOY K. *et al.* En: *J Hazard Mater.* Vol. 151 (2008), p. 547-558.

¹⁵³ CAUDO S. *et al.* En: *Appl Catal B-Environ.* Vol. 70 (2007), p. 437-446.

¹⁵⁴ LIOU R. *et al.* En: *Chemosphere.* Vol. 59 (2005); p. 117-125.

¹⁵⁵ ZAZO J. *et al.* En: *Appl Catal B-Environ.* Vol. 65 (2006); p. 261-268.

Figura 5. Mecanismo de activación del peróxido de hidrógeno mediante el proceso Fenton¹⁵⁶.



Fuente: MASOMBOON *et al.* *J Hazard Mater.* 192 (2011) 347– 353.

Varios autores^{157,158}, han referenciado el excelente desempeño de las arcillas pilarizadas como soportes de óxidos mixtos de Fe, siendo estos los centros activos sobre los que aparentemente se lleva a cabo más eficientemente la activación del peróxido de hidrógeno como agente oxidante. El proceso catalizado en fase homogénea se conoce de mucho tiempo atrás como reacción de Fenton (Figura 5), en el cual, al igual que en la variante activada en fase heterogénea, se destruyen completamente los contaminantes presentes, incluso si son de naturaleza refractaria**, produciendo compuestos inocuos como dióxido de carbono, agua y algunas sales minerales¹⁵⁹. Aún en el caso de sustancias extremadamente inertes frente a la degradación química, el mecanismo Fenton lleva a la formación de sub-productos de oxidación de toxicidad mucho menor. Como se puede inferir a partir de las constantes cinéticas de cada etapa, el paso determinante de la velocidad de reacción es la iniciación.

¹⁵⁶ MASOMBOON N. *et al.* En: *J Hazard Mater.* Vol. 192 (2011); p. 347– 353.

¹⁵⁷ GALEANO L. *et al.* Op. cit. p. 252–260.

¹⁵⁸ SANABRIA N. *et al.* En: *Appl Clay Sci.* Vol. 47 (2010); p. 283–289.

¹⁵⁹ NEYEN E. *et al.* En: *J Hazard Mater.* Vol B98 (2003); p. 33–50.

La oxidación los compuestos bio-refractarios tiene lugar con la formación de algunos intermediarios; en el caso del fenol se encuentra bien establecido que los mayoritariamente formados son: catecol, hidroquinona, benzoquinona, ácidos carboxílicos ligeros como maléico, oxálico, malónico y acético. Al parecer los intermediarios de tipo quinona, una vez formados, se transforman rápidamente en compuestos de bajo peso molecular, siendo los ácidos carboxílicos ligeros los sub-productos más abundantes, lo cual se explica porque son al mismo tiempo los de más difícil mineralización cuantitativa hasta CO₂ por medios químicos.

En la Tabla 2 se muestra cómo las constantes cinéticas de reacción de una amplia serie de compuestos orgánicos con el radical HO• son de 6 a 9 órdenes de magnitud mayores a las observadas con el ozono, otra sustancia reconocida por su alto poder oxidante¹⁶⁰. Esto explica en gran medida la extremadamente rápida eliminación de contaminantes orgánicos que se verifica con los POAs.

De acuerdo a algunos autores¹⁶¹, la máxima velocidad de eliminación de materia orgánica por medio de esta reacción se obtiene en un intervalo de pHs entre 2,5 y 3,5, él cual coincide con aquel donde la auto-descomposición del peróxido de hidrógeno es mínima¹⁶². Dentro de este intervalo de pHs, el hierro se encuentra principalmente en su forma compleja Fe(OH)²⁺, mientras que para condiciones más ácidas el contenido de Fe³⁺ es más importante lo que incrementa el consumo de radicales HO• y HO₂• mientras, a condiciones más básicas, la descomposición iónica del peróxido es preponderante y se produce principalmente oxígeno molecular y agua, sin marcada formación de radicales.

¹⁶⁰ RAVIKUMAR J. *et al.* En: *Technologies for the nineties*, Vol 2. Wesley (Ed).

¹⁶¹ CHRISTOSKOVA S. *et al.* En: *Water Res.* Vol. 35 (8) (2001); p. 2073-2077.

¹⁶² BARRAULT J *et al.* Op. cit. p. 269-274.

Tabla 2. Constantes cinéticas de reacción para la oxidación de una variedad de compuestos con HO• y O₃¹⁶³.

COMPUESTO ORGÁNICO	K (M ⁻¹ s ⁻¹)	
	O ₃	HO•
Benceno	2,0	7,8 x 10 ⁹
Tolueno	14,0	7,8 x 10 ⁹
Clorobenceno	0,75	4,0 x 10 ⁹
Tricloroetileno	17,0	4,0 x 10 ⁹
Tetracloroetileno	< 0,1	1,7 x 10 ⁹
<i>n</i> -Butanol	0,6	4,6 x 10 ⁹
<i>terc</i> -Butanol	0,03	0,4 x 10 ⁹
Ácido fórmico	---	1,3 x 10 ⁸
Ácido acético	---	9,2 x 10 ⁶
Fenol	---	6,6 x 10 ⁹

Fuente: GALEANO A. Tesis de maestría en Química, 2003.

1.12. Marco legal

Según la norma técnica colombiana NTC 813 del 19 de octubre de 1994 y el decreto 1575 de 2007 del Ministerio de la Protección Social, existen diferentes tipos de agua los cuales especifican y llevan consigo ciertas condiciones y propiedades fisicoquímicas. Algunos tipos de agua son los siguientes:

- *Agua cruda*: Es aquella que no ha sido sometida a proceso de tratamiento.
- *Agua para consumo humano*: Es aquella que se utiliza en bebida directa y preparación de alimentos para consumo.
- *Agua potable*: Es aquella que por reunir los requisitos organolépticos, físicos, químicos y microbiológicos, puede ser consumida por la población humana sin producir efectos adversos a su salud.

¹⁶³ GALEANO A. Op. cit. p. 12-123

- *Agua segura*: Es aquella que sin cumplir algunas de las normas de potabilidad, puede ser consumida sin riesgo para la salud humana.

Tabla 3. Parámetros fisicoquímicos para agua potable.

PARÁMETRO	VALOR PERMITIDO
Olor y sabor	Aceptables
Color aparente (UPC)	15,0
Alcalinidad total (mg/L)	200,0
Turbiedad (UNT)	2,0
COT (mg/L)	5,0
pH	6,5 - 8,5

Fuente: Decreto 1575 de 2007 y resolución 2115 de 2007 del Ministerio de la Protección Social; Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial.

Esta normatividad (decreto 1575 de 2007 y resolución 2115 de 2007) expone que para determinar el tipo de agua y el uso que se dé a este recurso se debe realizar un seguimiento de propiedades fisicoquímicas como son: olor y sabor, demanda bioquímica de oxígeno, sólidos suspendidos, turbiedad, conductividad, pH, temperatura y oxígeno disuelto. Los valores permitidos para estos parámetros en el caso del agua potable se encuentran relacionados en la Tabla 3.

1.13. Antecedentes

- Carriazo *et al.*¹⁶⁴; realizaron estudios para la modificación de dos arcillas naturales con los sistemas metálicos Al/Fe y Al/Cu y su evaluación catalítica en la reacción PCFH de fenol en condiciones ambientales de temperatura y presión.
- Galeano *et al.*¹⁶⁵; evidencian que el sistema Al/Fe-PILC presenta un máximo discreto para la relación atómica de hierro que puede ser incorporada en la matriz arcillosa (BV) en especies activas y estables en la reacción PCFH de contaminantes

¹⁶⁴ CARRIAZO J. *et al.* Op. cit. p. 303-308.

¹⁶⁵ GALEANO A. Op. cit. p. 12-123

en medio acuoso, y predice que tal máximo se debe encontrar para valores 0 y 10 % de RAM.

- Storaro *et al.*¹⁶⁶; adelantaron estudios correspondientes al proceso de pilarización en medio concentrado (50 % p/v), partiendo de arcillas cálcicas y utilizando acetona como medio de suspensión.
- Hernández *et al.*¹⁶⁷; encontraron que la aplicación del método de intercalación pilarización con Al-CHLORHYDROL® permite una mejor manipulación de suspensiones concentradas de arcilla (25 y 50 %p/v) sin ningún indicio de gelificación, facilitando el proceso de dispersión haciéndolo más rápido y de mayor homogeneidad respecto al método tradicional e implementaron agua y acetona como medios de suspensión.
- Silva L. Enríquez J.¹⁶⁸; determinaron que las PILCs con los sistemas Al/Fe (RAM de 2,0 % y una RH de 2,5 - preparación en medio diluido), son muy eficientes en la oxidación de material bio-refractario, representado en la molécula modelo: Naranja de metilo.

¹⁶⁶ STORARO L. et al. Op. cit. p. 55-63.

¹⁶⁷ HERNÁNDEZ W. Op. cit. p. 1-65.

¹⁶⁸ SILVA L. ENRÍQUEZ J. Op cit. p. 1-69.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Preparar una bentonita colombiana modificada por intercalación/pilarización con Al/Fe en medio concentrado y evaluar a escala semi-batch su actividad catalítica en la reacción PCFH de eliminación de materia orgánica presente en el afluente de agua cruda empleada por EMPOPASTO S.A. E.S.P.

2.2. Objetivos específicos

- Determinar las mejores condiciones de preparación de la bentonita del Valle del Cauca (BV) pilarizada con el sistema mixto Al/Fe en medio concentrado, y establecer el efecto de la naturaleza del medio de suspensión sobre las propiedades catalíticas de los materiales obtenidos.
- Evaluar a escala semi-batch en un reactor de 500 mL la tecnología PCFH para la eliminación de la carga orgánica presente en agua tomada antes de la planta de tratamiento Centenario de EMPOPASTO S.A. E.S.P., empleando la disminución de color verdadero y demanda química de oxígeno como parámetros de respuesta.

3. METODOLOGÍA

3.1. Material de partida

La mayor parte de este trabajo se orientó hacia la puesta a punto de las variables de preparación de catalizadores tipo arcilla pilarizada con sistemas mixtos Al/Fe en suspensiones concentradas, partiendo de la bentonita del Valle del Cauca en su forma cálcica, cuyo costo es inferior al de otras formas comercializadas debido a que se trata de la forma bruta del mineral sin tratamientos extra y que además presenta ventajas operativas concretas para esta aplicación como se ha señalado anteriormente, con respecto a la bentonita homo-ionizada con sodio¹⁶⁹⁻¹⁷³.

El mineral de partida se sometió a un protocolo de purificación basado en la extracción de la fracción con tamaños de partícula inferiores a 2,0 μm . Para este propósito se suspendió el mineral de partida en recipientes plásticos en una relación de 40 g de arcilla/L de agua destilada, se sometió a agitación vigorosa durante 12 h y se dejó en reposo durante 8 h; cumplido este tiempo se retiraron por sifón los 10 cm lineales superiores de la suspensión en donde, de acuerdo a la ley de Stokes, se encuentra la fracción con los tamaños de partícula deseados. Se repitió el proceso hasta que no se observó la presencia de material suspendido en la parte superior del fluido. Las suspensiones así obtenidas se reunieron y llevaron a sequedad a 60 °C. Fue necesaria la doble extracción del mineral mediante la aplicación del mismo procedimiento, para retirar la mayor parte de cuarzo presente como contaminante del material de partida.

¹⁶⁹ GALEANO A. Op. cit. p. 12-123

¹⁷⁰ HERNÁNDEZ W. Op. cit. p. 1-65.

¹⁷¹ GALEANO L. *et al.* Op. cit. p. 271-281.

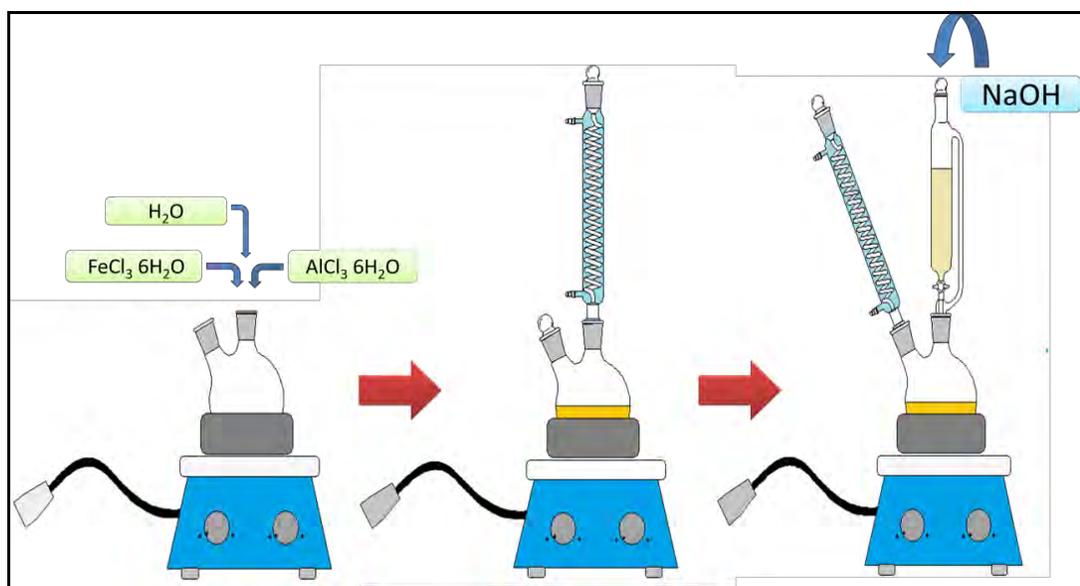
¹⁷² CARRIAZO J. *et al.* Op. cit. p. 213-225.

¹⁷³ MORENO S. *et al.* Op. Cit p. 103-114.

3.2. Preparación de disoluciones intercalantes mixtas Al/Fe

Para la preparación a escala de las arcillas pilarizadas, la obtención de una disolución con alta concentración metálica, significativamente representada en policationes tipo Al_{13} y/o $Al_{(13-x)}Fe_x$, juega un papel fundamental. No obstante, considerando que la mayor parte de la literatura relacionada con la preparación de este tipo de materiales ha documentado el proceso a escala de laboratorio, fue necesario desarrollar una metodología propia para lograr la generación de este tipo de disoluciones para el sistema mixto Al/Fe, que permitiera incrementar sensiblemente la concentración final de metales, sin sacrificar seriamente la fracción que de los mismos forma policationes intercalantes disueltos. Para esto se llevaron a cabo una serie de 9 ensayos en el montaje de la Figura 6, variando la CTM en el intervalo de 0,2, 0,6 y 1,0 mol/L y la RH entre de 2,0, 2,25 y 2,50 haciendo un seguimiento de parámetros fisicoquímicos como pH, densidad y conductividad eléctrica y técnicas de análisis como EAA, DRX-PO y Ferrón a las disoluciones o suspensiones resultantes.

Figura 6. Metodología preparación disolución intercalante mixta.



Fuente: esta investigación.

Para la preparación de las disoluciones intercalantes mixtas, en el experimento tipo se tomaron 12,3 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$, de Sigma-Aldrich), 0,283 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99,5\%$, de Mallinckrodt) y 14,4 mL de H_2O y se sometieron a reflujo durante 1 h a 70°C bajo agitación constante. Posteriormente se procedió a la hidrólisis mediante la adición de una disolución de NaOH de concentración variable, así: Para el control simultaneo de la RH y CTM se tomaron 4,169 g de base para RH = 2,0, 4,690 g para RH = 2,25 y 5,211 g para RH = 2,5 disolviendo estas cantidades en 236,3 mL de H_2O para CTM = 0,2 mol/L, 63,3 mL de H_2O para CTM = 0,6 mol/L y 28,3 mL de H_2O para CTM = 1,0 mol/L. Las muestras obtenidas se codificaron en primer lugar especificando los símbolos de los metales intercalantes seguido del valor de la concentración total de estos (Al o Al+Fe) y terminando con la RH y su valor correspondiente (Tabla 4).

Posterior a estos 9 ensayos, se realizó una serie de 4 ensayos (Tabla 4) adicionales para la determinación de las mejores condiciones de preparación, antes de continuar con el estudio de la etapa de pilarización de la arcilla en medio concentrado.

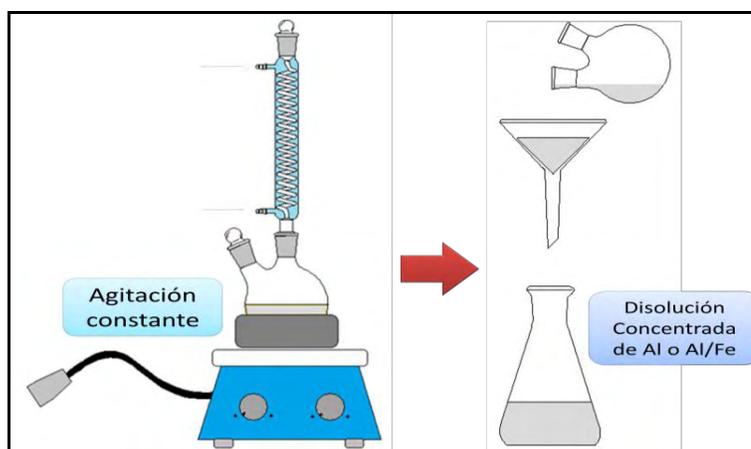
Tabla 4. Ensayos de preparación de disoluciones concentradas mixtas de Al/Fe.

CONCENTRACIÓN TOTAL METALES [$\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$]	RELACIÓN DE HIDRÓLISIS	CODIFICACIÓN
0,2	2,0	AlFe0,2-RH2,00
0,2	2,25	AlFe0,2-RH2,25
0,2	2,5	AlFe0,2-RH2,50
0,6	2,0	AlFe0,6-RH2,00
0,6	2,25	AlFe0,6-RH2,25
0,6	2,5	AlFe0,6-RH2,50
1,0	2,0	AlFe1,0-RH2,00
1,0	2,25	AlFe1,0-RH2,25
1,0	2,5	AlFe1,0-RH2,50
1,0	2,0	Al1,0-RH2,0
0,2	2,0	Al0,2-RH2,0
1,0	0,85	AlFe1,0-RH0,85
0,6	1,6	AlFe0,6-RH1,6

Fuente: esta investigación.

Posterior a la puesta a punto del método de preparación de la disolución intercalante, se realizó una serie de ensayos, con miras a establecer la potencial adaptación de los métodos patentados para la preparación de disoluciones hidrolizadas de Al en medio concentrado, hacia la obtención de sus análogos mixtos de Al/Fe, se tomó entonces como punto de partida, el procedimiento para la preparación de la solución comercial Al-CHLORHYDROL® a base únicamente de aluminio empleando el montaje de la Figura 7. En este se sometió a reflujo durante 7,75 h, seguido de reposo de 12 h e hidrólisis con NaOH para obtener una $RH = 2,5^{174-179}$, las condiciones de estos ensayos se encuentran diligenciados en la Tabla 5.

Figura 7. Montaje y procedimiento de obtención de disoluciones intercalantes concentradas adaptación métodos patentados.



Fuente: esta investigación.

Por su parte Al1 se preparó tomando aluminio metálico, cloruro de aluminio, sulfato de talio (I) para promover la solubilidad del aluminio metálico y agua en las cantidades citadas por Jones *et al.*¹⁷⁴, para Al2 se tomaron los mismos reactivos en

¹⁷⁴ JONES J. En: *US Patent*, 3,476,509 (1969).

¹⁷⁵ BUGOSH J. *et al.* En: *US Patent*, 2,915,475 (1959).

¹⁷⁶ MERKL G. En: *US Patent*, 4,038,373 (1977).

¹⁷⁷ GIOVANNIELLO R. En: *US Patent*, 5,358,694 (1994).

¹⁷⁸ KUO V. *et al.* En: *US Patent* 4,362,643 (1982).

¹⁷⁹ KUO V. *et al.* En: *US Patent* 4,417,996 (1983).

iguales cantidades pero adicionando únicamente la cantidad aluminio metálico a la cantidad estrictamente soluble de este, en el ensayo Al1. Para Al3 se tomaron las mismas cantidades de reactivos que en Al1 pero implementando la adición de ácido clorhídrico en una concentración 20 % inferior a la reportada (por un descenso excesivo de pH) por Giovanniello *et al.*¹⁷⁷, con el fin de incrementar la proporción de aluminio en solución. Posterior a esto se propuso la inclusión del segundo metal, con lo que se realizó una nueva serie de disoluciones mixtas de Al/Fe, para AlFe1 se tomó la cantidad de Al2 y se adicionó la cantidad de cloruro férrico necesaria para proveer una relación atómica metálica (RAM) del Fe como segundo metal igual a 2,0 %.

Tabla 5. Condiciones de reacción ensayos para la obtención de la disolución intercalante concentrada.

DISOLUCIÓN CONCENTRADA	REACTIVOS EMPLEADOS	PARÁMETROS DE SEGUIMIENTO
Al1	Al _{metálico} , AlCl ₃ .6H ₂ O, Tl ₂ SO ₄ y H ₂ O ¹⁸⁰ .	pH, densidad, conductividad y EAA.
Al2	Al _{metálico} (cantidad soluble según Al1), AlCl ₃ .6H ₂ O, Tl ₂ SO ₄ y H ₂ O ¹⁸⁰ .	pH, densidad, conductividad y EAA.
Al3	HCl (20 % menos que lo reportado por Giovanniello <i>et al.</i> ¹⁸¹) Al _{metálico} , AlCl ₃ .6H ₂ O, Tl ₂ SO ₄ y H ₂ O.	pH, densidad, conductividad y EAA.
AlFe1	Al2 + FeCl ₃ .6H ₂ O para RAM= 2,0 % + NaOH 0,5 mol/L para RH= 2,5.	pH, densidad, conductividad y EAA.
AlFe2	Al _{metálico} , AlCl ₃ .6H ₂ O, Tl ₂ SO ₄ y H ₂ O + FeCl ₃ .6H ₂ O para RAM= 2,0 % desde el inicio de la reacción.	pH, densidad, conductividad y EAA.
AlFe3	Las mismas cantidades de reactivos de AlFe2 disminuyendo la cantidad de agua.	No se pudo realizar mediciones por su alta viscosidad.

Fuente: esta investigación.

Para AlFe2 se tomaron idénticas cantidades de reactivos que en Al2 pero incluyendo la cantidad de cloruro férrico necesaria para una RAM= 2,0 % desde el inicio de la reacción. Para AlFe3 simplemente se disminuyó la cantidad de agua con el fin de incrementar la concentración de metales en disolución. Para la codificación de estas muestras en primer lugar se tienen el o los metales empleados en la preparación

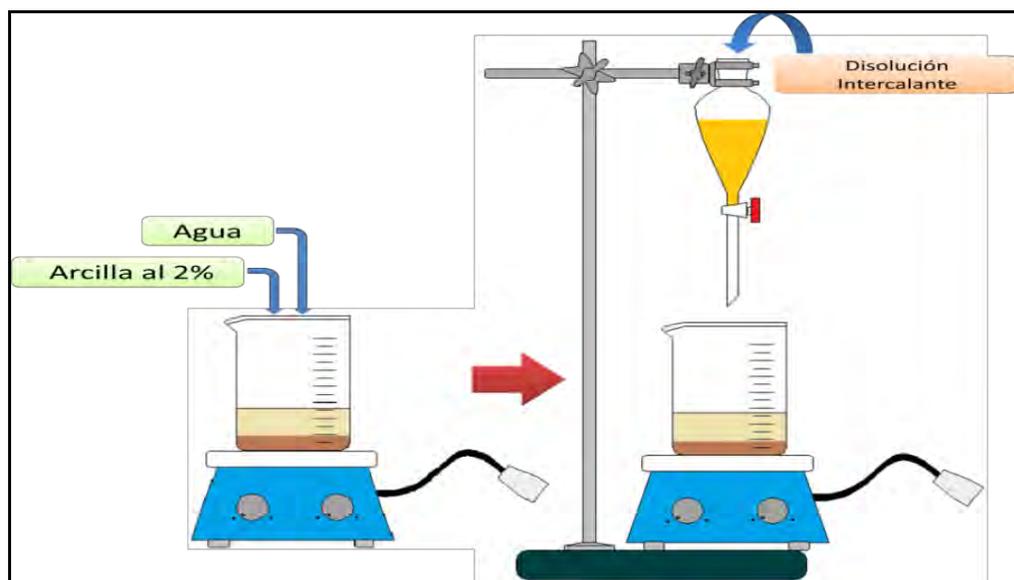
¹⁸⁰ JONES J. En: *US Patent*, 3,476,509 (1969).

¹⁸¹ GIOVANNIELLO R. En: *US Patent*, 5,358,694 (1994).

seguidos de un número que indica el orden cronológico en la preparación de cada disolución.

Con las mejores disoluciones concentradas Al₂, Al₃, AlFe₁ y AlFe₂ preparadas, se realizó el proceso de intercalación por el método tradicional de la Figura 8, obteniendo los sólidos intercalados denominados BV-Al₂, BV-Al₃, BV-AlFe₁, BV-AlFe₂ y BV-AlFe₃ a los que se hizo seguimiento posterior por DRX-PO. Cabe anotar que no se realizó el proceso de pilarización con las demás muestras porque el estado gelificado de las disoluciones no permitió realizar dicho proceso.

Figura 8. Método tradicional de intercalación.



Fuente: esta investigación.

Para el proceso de intercalación se tomó 1,00 g de arcilla de partida previamente suspendida en agua destilada al 2 % p/v bajo agitación por 2 h, se adicionó gota a gota y bajo agitación constante la disolución intercalante en la cantidad apropiada para proveer 20 meq M³⁺/g de arcilla. Terminada la adición de la disolución intercalante se dejó la suspensión resultante en agitación durante 2 h y se reservó para análisis por DRX-PO.

3.3. Pilarización en suspensión concentrada empleando diferentes medios de suspensión

Tabla 6. Ensayos de intercalación/pilarización de la arcilla con la disolución intercalante final en suspensión concentrada.

MEDIO DE SUSPENSIÓN	SUSPENSIÓN %P/V	CODIFICACIÓN
Agua	2,0	BV-AlFeH ₂ O-2
Agua	25,0	BV-AlFeH ₂ O-25
Agua	50,0	BV-AlFeH ₂ O-50
Etanol	2,0	BV-AlFeEtOH-2
Etanol	25,0	BV-AlFeEtOH-25
Etanol	50,0	BV-AlFeEtOH-50
Acetona	2,0	BV-AlFeAcO-2
Acetona	25,0	BV-AlFeAcO-25
Acetona	50,0	BV-AlFeAcO-50

Fuente: esta investigación.

Con las condiciones más favorables de CTM y RH determinadas en la preparación de la disolución intercalante, se llevó a cabo una serie de ensayos por duplicado (Tabla 6), en este caso evaluando los efectos de la naturaleza del medio de suspensión (agua, etanol o acetona) y de la concentración de arcilla suspendida (2,0; 25,0 o 50,0 % p/v.). Para esto las concentraciones en agua y acetona se seleccionaron según reportes previos¹⁸²⁻¹⁸⁶, y se propuso etanol como medio de suspensión alternativo en las mismas concentraciones, debido a que presenta una polaridad y constante dieléctrica similares a los de la acetona pero con la ventaja de tener un mayor punto de ebullición, y con ello menores niveles de emisiones a la atmosfera. El montaje empleado para el proceso de intercalación se encuentra en la Figura 9.

¹⁸² GALEANO A. Op. cit. p. 12-123

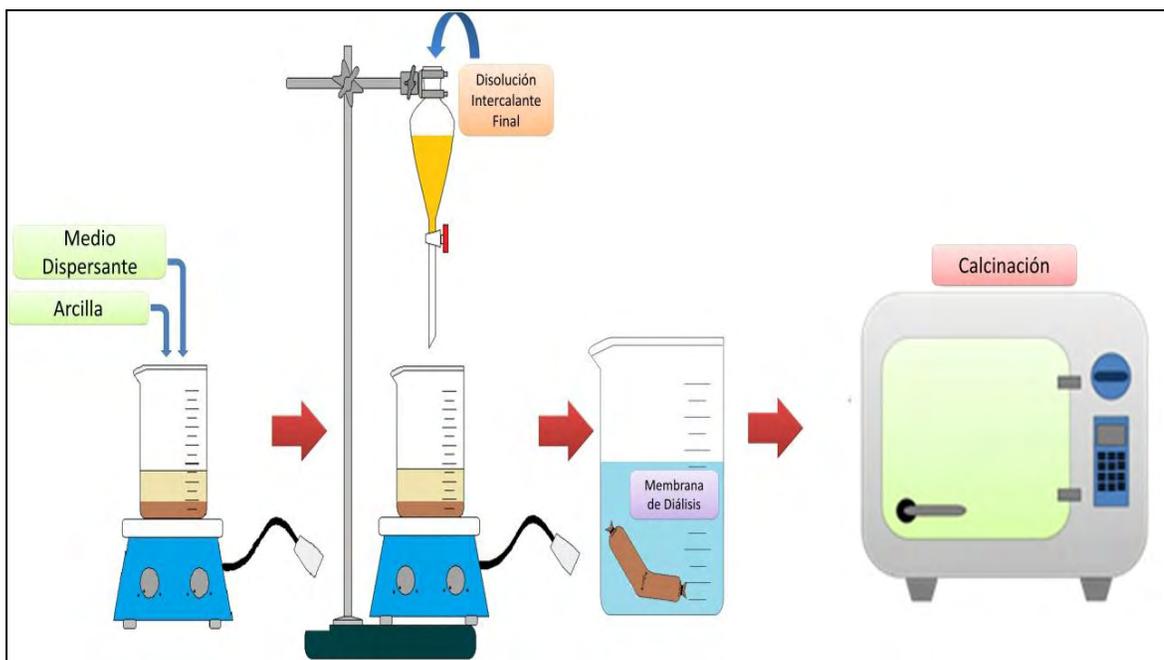
¹⁸³ HERNÁNDEZ W. Op. cit. p. 1-65.

¹⁸⁴ AOUAD A. *et al.* Op cit. p. 175-182.

¹⁸⁵ STORARO L. *et al.* Op. cit. p. 55-63.

¹⁸⁶ BARRAULT J. *et al.* Op. cit. p. 269-274.

Figura 9. Esquema general de ensayos de intercalación/pilarización.



Fuente: esta investigación.

Tomando el esquema de la Figura 9 se tomaron en cada caso 3,00 g de arcilla y se sometieron a agitación durante 2 h en presencia del medio de suspensión correspondiente, en las cantidades necesarias para tener concentraciones de suspensión de 2,0, 25,0 o 50,0 %. Pasada esta etapa se procedió a agregar gota a gota la disolución intercalante final seleccionada en base a los ensayos de caracterización llevados a cabo sobre la serie de muestras de la Tabla 4. Terminada la adición se dejó la suspensión 1 h bajo agitación constante, se separó el sólido y se lavó de en membrana de diálisis hasta alcanzar una conductividad de $20 \mu\text{s}/\text{cm}$ en las aguas de lavado. Se secó a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y se calcinó a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h con el fin de obtener los pilares de los óxidos de los metales intercalados en la arcilla. Los sólidos modificados se codificaron en primer lugar tomando las iniciales BV como referencia al mineral de partida, seguido de los metales intercalados, el medio de suspensión (H_2O para agua, EtOH para etanol; AcO para acetona), y finalizando con la concentración de arcilla en suspensión.

3.4. Caracterización fisicoquímica

Para la caracterización de las disoluciones intercalantes y los sólidos modificados se emplearon las siguientes técnicas.

3.4.1. Análisis elemental por espectroscopía de absorción atómica

Esta técnica se empleó para tres tipos de muestras: *(i)* las disoluciones hidrolizadas *(ii)* los sólidos modificados y *(iii)* las aguas de salida de los ensayos catalíticos para evaluar la lixiviación del hierro. Para el análisis por EAA se realizó un proceso previo de digestión con ácido fluorhídrico a todas las muestras. Para la digestión de los aluminosilicatos se pesaron 0,010 g de muestra seca y tamizada a malla 60 en un frasco plástico, luego se adicionaron 0,8 mL de HF al 40 % v/v (≥ 99 %, de Panreac), cerciorándose de que el ácido hiciera contacto con toda la muestra. Se tapó el frasco y se dejó reaccionar durante una noche. La muestra fue entonces colocada a 30 °C en baño maría durante 30 minutos y se dejó enfriar; posteriormente se agregaron 10,0 mL de una solución saturada en H_3BO_3 conteniendo 2,00 g/L de CsCl, como supresor de ionización. Se tapó el frasco, se agitó durante una hora por intervalos de 10 a 15 minutos. Finalmente se adicionaron 9,0 mL de agua destilada y desmineralizada (Anexo A). Posterior al proceso de digestión con ácido fluorhídrico, se realizó la medición de los diferentes metales, en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 2380, de la sección de laboratorios especializados de la Universidad de Nariño.

3.4.2. Capacidad de intercambio catiónico por análisis micro-Kjeldahl

La CIC es uno de los principales parámetros empleados en la caracterización de arcillas modificadas, ya que ofrece una estimación sobre la proporción de carga interlaminar que logró ser intercambiada con policationes metálicos producto del proceso de intercalación/pilarización.

La determinación de la CIC se llevó a cabo en dos etapas, el intercambio con acetato de amonio para el cual se tomaron 1,0 g de arcilla y 45,0 mL de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 2,0 mol/L y se sometió a 12 h de reflujo bajo agitación constante (Anexo B); pasado este tiempo se extrajo el sobrenadante y se agregaron 45,0 mL más de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ y se dejó bajo agitación durante 5 h a temperatura ambiente, se extrajo el sólido y se lavó con agua destilada para eliminar el exceso NH_4^+ no intercambiado. Acto seguido se secó el sólido a temperatura ambiente y se procedió con la segunda etapa que es el análisis micro-Kjeldahl del sólido previamente intercambiado, determinando la cantidad de NH_4^+ intercambiada en el sólido por medio de una retrovaloración con ácido sulfúrico 0,02 eq/L (Anexo C).

3.4.3. Difracción de rayos X

Los sólidos intercalados fueron caracterizados por DRX-PO debido a que se obtienen señales d_{001} mucho mejor definidas en este modo de medición y los sólidos pilarizados se caracterizaron por DRX-P, entre 2,0 y 70,0 $^\circ 2\theta$ con velocidad de adquisición de 2,0 $^\circ 2\theta/\text{min.}$, en un difractor Siemens D-500 operado a 40 KV y 30 mA, empleando radiación $\text{Cu K}\alpha$ filtrada ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

3.4.4. Análisis térmico simultáneo ATG-CDB

El material de partida y los sólidos modificados vía intercalación/pilarización, como también los sulfatos de Al_{13} y $\text{Al}_{(13-x)}\text{Fe}_x$ (RAM = 2,0 y 5,0 %) fueron analizados en un equipo SDT Q600 TA para termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido simultaneas ATG-CDB. Todos los análisis fueron realizados a una rampa de temperatura de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ y bajo flujo de oxígeno de 20 mL/min hasta una temperatura de 1000 $^\circ\text{C}$.

3.4.5. Análisis de disoluciones intercalantes con el reactivo de Ferrón

El método Ferrón se utilizó con el fin de obtener datos más claros del grado de polimerización de los metales presentes en las disoluciones concentradas de Al/Fe; esta es una técnica muy sensible por lo tanto se debe tener mucho cuidado en la preparación de reactivos y el agua que se emplea, que debe ser de alta pureza y previamente hervida con el fin de eliminar el CO₂ presente y así evitar la posible formación de carbonatos que produzcan un cambio en el pH de la disolución.

El método Ferrón inicia con la preparación del reactivo que lleva su mismo nombre la cual a su vez consta de tres disoluciones, la primera de Ferrón (ácido 8-hydroxy-7-iodo-5-quinolinsulfónico >99,0 %, de Sigma Aldrich) al 2,0 %p/v, la segunda de CH₃COONa (99,9 %, de Mallinckrodt) al 20,0 % p/v y la tercera de HCl:H₂O en relación de 1:9 las cuales son denominadas A, B y C respectivamente. Estas se combinan en proporción volumétrica 2,5:2,0:1,0. Cabe anotar que la solución se preparó antes de cada ensayo. En la segunda etapa del análisis se realizó una dilución del reactivo de Ferrón; para esto se tomaron 2,2 mL y se diluyó a 10 mL con agua destilada, posteriormente para la lectura de absorbancia se tomó 1,0 mL de esta disolución y se mezcló con 1,0 mL de la muestra problema y se leyó absorbancia a 366 nm a tiempos de 1 minuto para la fracción (Al/Fe)_a y 2 h de haber iniciado la reacción para la fracción (Al/Fe)_b. La fracción (Al/Fe)_c se determinó por diferencia con la concentración total de aluminio y hierro inicial (Al/Fe)_t¹⁸⁷.

Para la preparación de las rectas de calibración en primer lugar se obtuvieron tres disoluciones hidrolizadas de concentraciones conocidas, la primera únicamente de Al y dos mixtas de Al/Fe con RAM de 2,0 y 5,0 % manteniendo la RH en 2,4, con el fin de estimar la influencia de la concentración de Fe en la cuantificación de las especies de Al por este método. Con estas disoluciones ya preparadas se procedió a la formación de cristales en forma de sulfatos de Al₁₃ y Al_(13-x)Fe_x con la adición de

¹⁸⁷ FENG C. *et al.* Op. cit. p. 76-82.

Na_2SO_4 (99,5 %, de Panreac) 0,1 mol/L en exceso según reportes^{188,189}, se lavaron los cristales por centrifugación y se dejaron secar a temperatura ambiente. A los tres sólidos obtenidos se les realizó un seguimiento mediante DRX-P y ATG-CDB.

Para la preparación de la disolución de Al_{13} y $\text{Al}_{(13-x)}\text{Fe}_x$ se tomaron las cantidades de sulfato de Al_{13} y $\text{Al}_{(13-x)}\text{Fe}_x$ respectivamente, y se hicieron reaccionar con $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ en disolución de acuerdo con lo reportado por Furrer *et al.*¹⁹⁰⁻¹⁹², se dejó en reposo durante un tiempo prudente hasta que se dio la precipitación del BaSO_4 , que cual se extrajo de la disolución por centrifugación. El filtrado obtenido se aforó para obtener la disolución madre a partir de la cual se realizaron las diluciones correspondientes necesarias para construir la recta de calibración.

3.5. Evaluación catalítica

Para llevar a cabo la totalidad de ensayos catalíticos en primer lugar se realizó un muestreo compuesto a un tiempo total de 8 horas, tomando un volumen total de 120 L de agua superficial cruda del río Pasto tal como llega a la planta Centenario de la empresa EMPOPASTO S.A. – ESP ($\text{DQO}_{\text{inicial}} = 40,14 \text{ mgO}_2/\text{L}$ y $\text{CV}_{\text{inicial}} = 42 \text{ UPC}$), esta muestra fue inmediatamente dirigida a las instalaciones de la planta piloto de Universidad de Nariño - sede Torobajo en donde se refrigeró a una temperatura inferior a 4°C hasta el momento de la realización de la evaluación catalítica.

La evaluación catalítica de los sólidos preparados se realizó en un montaje como el de la Figura 10, el cual consta de un reactor *semi-batch* con capacidad para 500 mL al que se agregaron para todos los casos 450 mL de agua superficial cruda y el catalizador en una proporción de 0,5 g/L.

¹⁸⁸ SANABRIA N. *et al.* Op cit. p. 530–533.

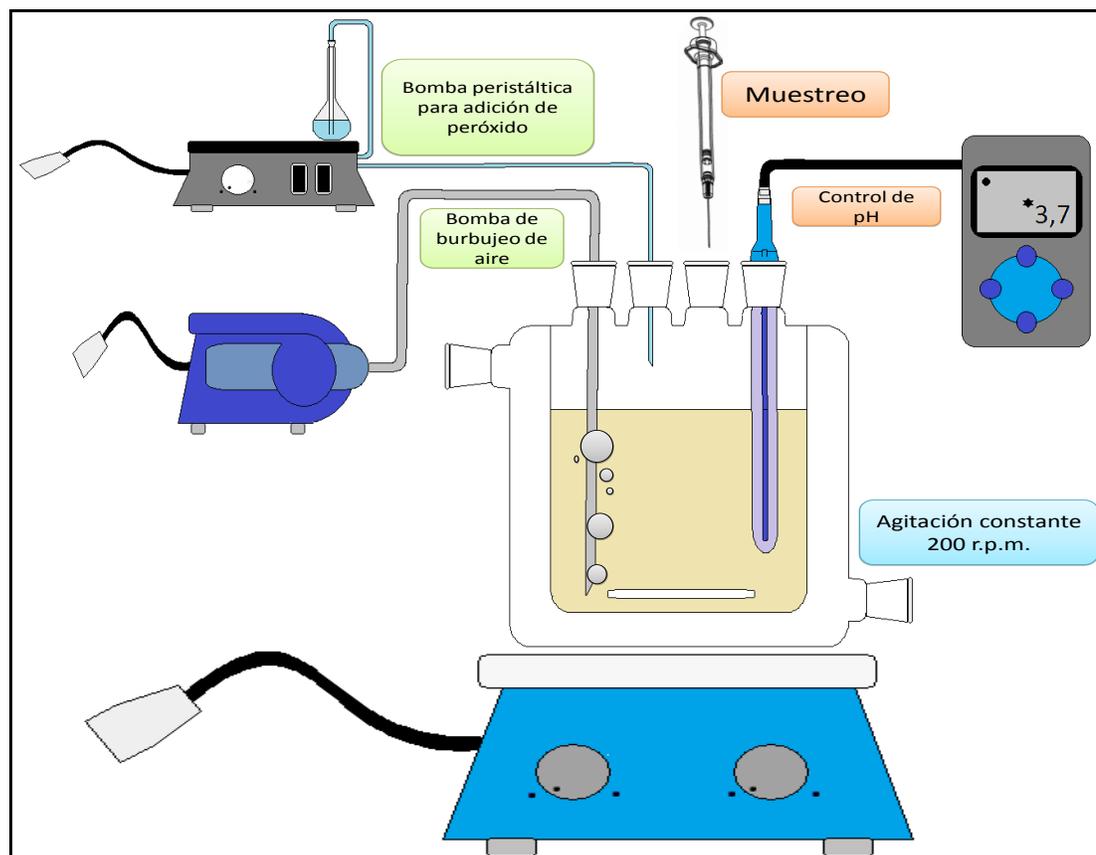
¹⁸⁹ QIAN Z. *et al.* Op. cit. p. 1230–1237.

¹⁹⁰ FURRER G. *et al.* Op. cit. p. 56-67.

¹⁹¹ FURRER G. *et al.* Op. cit. p. 3831-3838.

¹⁹² FURRER G. *et al.* Op. cit. p. 3069–3076.

Figura 10. Montaje empleado para los ensayos catalíticos.



Fuente: esta investigación.

Se ajustó el pH mediante la adición de gotas de H_2SO_4 o NaOH 0,1 mol/L en 3,7 valor óptimo reportado para este tipo de catalizadores¹⁹³. Se adicionaron durante la totalidad de la reacción 24,0 mL de peróxido de hidrógeno recién preparado en una concentración de 0,047 mol/L y realizando un seguimiento de la reacción tomando lecturas de DQO y CV a tiempos de 0, 15, 30, 60, 120, 180 y 240 minutos. Cabe anotar que para realizar la primera lectura se dejó en contacto y bajo agitación constante el catalizador con la muestra de agua cruda durante un periodo de inducción de 15 minutos en la totalidad de las evaluaciones catalíticas, con el fin de permitir el equilibrio en la concentración de los contaminantes entre la fase fluida y la superficie

¹⁹³ GALEANO L. *et al.* Op. cit. p. 271-281.

del catalizador. Cada muestra fue micro-filtrada (membrana millipore, 0,45 μm) inmediatamente después de tomada del reactor. Por otra parte, los ensayos de estabilidad se realizaron tomando el mejor catalizador encontrado efectuando el procedimiento anterior en 5 oportunidades consecutivas en presencia del mismo sólido simplemente lavado y secado a 60 °C entre ensayo y ensayo.

Para el ensayo bajo alta concentración de materia orgánica se tomó el mejor catalizador en una proporción de 5,0 g/L, manteniendo el pH en este caso en un valor de 7,5 pero empleando una muestra dopada con ácidos húmicos y fúlvicos extraídos de un mineral natural tipo leonardita ($\text{DQO}_{\text{inicial}} = 1.185 \text{ mgO}_2/\text{L}$, y $\text{CV}_{\text{inicial}} = 1.220 \text{ UPC}$), en este caso el seguimiento de la reacción se llevó a cabo hasta que se alcanzaron 24 h de reacción.

Para poder llevar a cabo un seguimiento analíticamente confiable de la carga orgánica presente en el afluente a lo largo de los ensayos catalíticos, fue necesario validar los respectivos métodos para la determinación de DQO y CV. La validación de estas metodologías se hizo de conformidad con lo establecido en el Standard Methods de la AWWA-APHA-WEF¹⁹⁴. La determinación de la DQO fue validada de acuerdo al método colorimétrico de reflujo cerrado (5220D), apropiadamente adaptado para su operación en intervalo bajo de concentraciones midiendo a longitud de onda $\lambda = 444 \text{ nm}$, debido a las características del agua normalmente empleada como fuente de abastecimiento de la planta Centenario de EMPOPASTO S.A. ESP. La determinación de CV fue validada de acuerdo al método espectrofotométrico a una sola longitud de onda ($\lambda = 455 \text{ nm}$) (2120C). La información detallada se presenta en los Anexos D y E, respectivamente.

¹⁹⁴ APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th ed. American Public Health Association, Washington, DC, 2005, 5220D and 2120C.

3.5.1. Demanda química de oxígeno

La DQO es una medida del oxígeno requerido para oxidar todos los compuestos presentes en una muestra, tanto orgánicos como inorgánicos, por la acción de agentes fuertemente oxidantes en medio ácido y se expresa en miligramos de oxígeno por litro (mgO_2/L). La materia orgánica se oxida hasta dióxido de carbono y agua, mientras el nitrógeno orgánico se convierte en amoníaco. La DQO se usa para hacer un seguimiento a la MON de aguas que pueden contener compuestos bio-refractarios.

Para la determinación de la DQO fue necesaria la preparación de tres disoluciones. Para la disolución (I) se disolvieron 1,22 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ previamente seco a $103\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h, en 500 mL de agua grado COT; acto seguido se adicionaron 1,67 mL de H_2SO_4 concentrado y se aforó a 1 L con agua grado COT. Por otra parte la disolución (II) se preparó disolviendo 1,01 g de Ag_2SO_4 en 1 L de H_2SO_4 concentrado, la mezcla se dejó en reposo durante 24 h para lograr la disolución total de los reactivos y la disolución (III) que puede ser la muestra problema o los patrones para la preparación de la recta de calibración, para la cual en primer lugar se preparó una disolución madre disolviendo 0,425 g de ftalato ácido de potasio (FHP) previamente seco a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h en 1 L de agua grado COT. Esta disolución presenta una DQO teórica de $500\text{ mgO}_2/\text{L}$ a partir de la cual se prepararon todas las soluciones para construir la recta de calibración.

Terminada la preparación de las tres disoluciones, se procedió a la adición de los reactivos (I), (II) y (III) en tubos para DQO en proporción 1,5:3,5:2,5, luego se taparon los tubos y se invirtieron con el fin de mezclar el contenido y se sometieron a digestión a $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h, se dejaron enfriar y se leyó absorbancia a 444 nm en un espectrofotómetro $\lambda 11$ ¹⁹⁵.

¹⁹⁵ APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th ed. American Public Health Association, Washington, DC, 2005, 5220D and 2120C.

3.5.2. Color verdadero

Usualmente cuando se examina el agua, las primeras propiedades que se suelen considerar son color, sabor y olor, características inherentes a ella. El agua de uso doméstico e industrial tiene como parámetro de aceptación la de ser incolora. Las aguas superficiales pueden presentar color debido a la presencia de iones metálicos naturales (hierro y manganeso), humus y materia orgánica. Teniendo en cuenta el tipo y el estado de las sustancias presentes en el agua existen dos tipos de color medible:

El color aparente, es aquel que en el agua se produce debido a la presencia de materia suspendida y disuelta. Se determina en la muestra de agua de origen sin centrifugarla ni filtrarla. El color verdadero, es el color remanente una vez se ha eliminado el material suspendido; se determina midiendo después de filtrar la muestra de agua a través de una membrana de 0,45 μm de tamaño de poro.

Este último fue el empleado en este trabajo por su directa relación con la cantidad de materia orgánica presente y su fácil modo de empleo a través de la comparación de la muestra con una escala de patrones preparada con una disolución de cloruro de platino y cloruro de cobalto y la lectura de absorbancia a 455 nm. También porque dado que en nuestros ensayos catalíticos las muestras deben ser micro-filtradas para retirar el catalizador sólido antes de la lectura, la medida de color necesariamente corresponde al color verdadero. Este método es aplicable a la totalidad de las muestras de agua cruda y potable, se recomienda que las aguas de uso doméstico no excedan las 15 unidades de color en la escala Pt/Co. Es importante reportar el pH al cual se realiza la medición del color, puesto que varía en función del pH. Para nuestro caso sería el pH de salida de la evaluación catalítica que es de 3,5 valor óptimo al que actúan catalizadores tipo arcillas pilarizada¹⁹⁶.

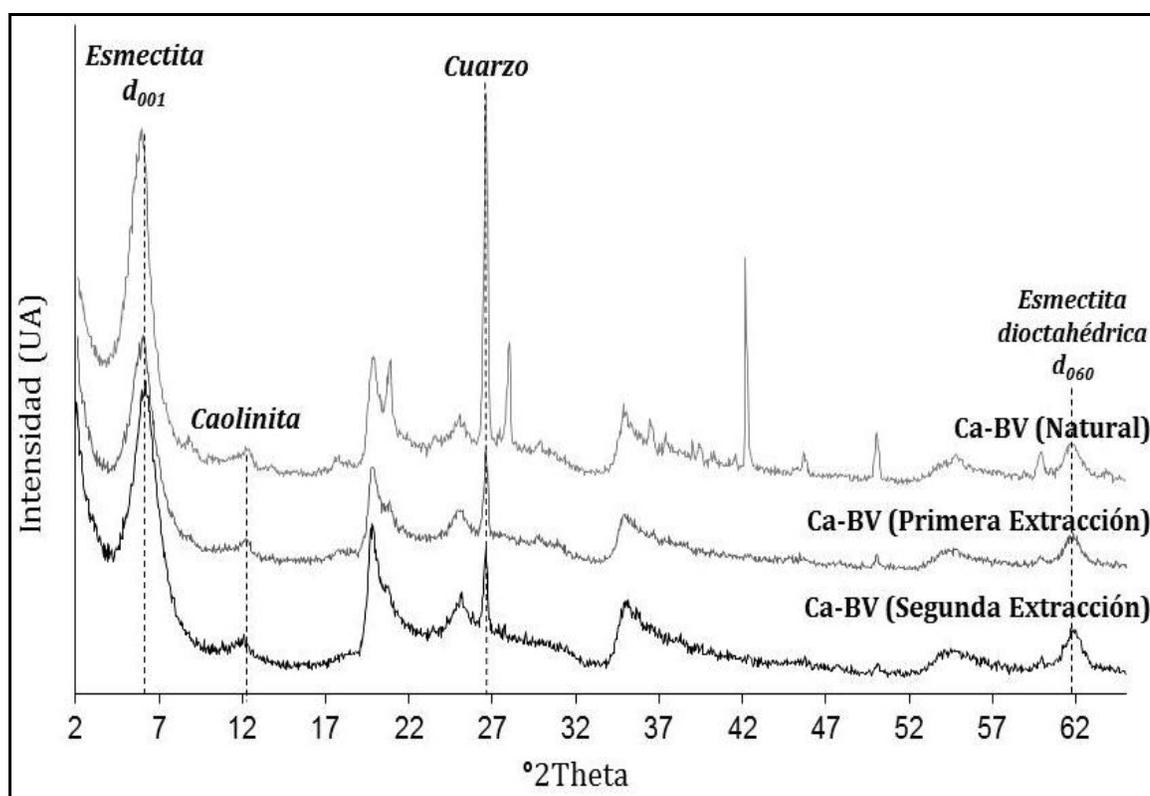
¹⁹⁶ APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th ed. American Public Health Association, Washington, DC, 2005, 5220D and 2120C.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Purificación de la arcilla de partida

Como material de partida para la obtención de los catalizadores se empleó la bentonita del Valle del Cauca (BV). Estudios previos llevados a cabo sobre este material¹⁹⁷⁻¹⁹⁹, precisaron que se trata de un sólido expandible con pequeñas cantidades de cuarzo y feldespato (<5 % en cada caso) como principales impurezas. La arcilla cruda es de carácter mayoritariamente cálcica (Ca-BV), lo que hace atractivo promover su aprovechamiento en procesos productivos.

Figura 11. Seguimiento del proceso de extracción de la Ca-BV mediante DRX-PO.



Fuente: esta investigación.

¹⁹⁷ GALEANO A. Op. cit. p. 12-123

¹⁹⁸ GALEANO L. *et al.* Op. cit. p. 271-281.

¹⁹⁹ CARRIAZO J. *et al.* Op. cit. p. 213-225.

Para caracterizar la arcilla de partida se realizó un seguimiento por DRX, tanto a la arcilla cruda, como a las fracciones obtenidas en las extracciones sucesivas, cuyo proceso se indicó previamente en la metodología (sección 3.1).

En los difractogramas indicados en la Figura 11, se puede observar una reflexión a $6,2^\circ 2\theta$, equivalente a un espaciado basal de 1,43 nm, correspondiente al d_{001} característico de una fase tipo esmectita y una reflexión a $26,5^\circ 2\theta$ que es la señal típica del SiO_2 en su fase cuarzo, como contaminante comúnmente encontrado acompañando aluminosilicatos de origen natural. El cuarzo es una fase no expandible, cuya señal disminuyó paulatinamente en su intensidad relativa en la medida que se realizaron las extracciones sucesivas. Por lo tanto, se encontró un grado de pureza aceptable de la fase expandible, después de la segunda extracción.

La señal observada a $12,1^\circ 2\theta$ corresponde a una fase caolinita, mientras la reflexión d_{060} a $61,9^\circ 2\theta$ confirmó que la fase esmectita tiene un carácter de tipo principalmente dioctaédrico²⁰⁰⁻²⁰⁴. La totalidad de ensayos de modificación vía intercalación/pilarización en el presente trabajo de investigación se realizaron partiendo de la arcilla refinada o doblemente extraída que se denota en adelante como arcilla de partida.

4.2 Preparación de la disolución intercalante concentrada mixta Al/Fe

Con el propósito de modificar la arcilla de partida se prepararon distintos precursores de pilarización en medio concentrado desde diferentes estrategias, pero al mismo tiempo propendiendo por que contengan una cantidad significativa de especies intercalantes altamente condensadas, con gran tamaño y carga que permitan una efectiva expansión de la bentonita, mientras se insertan especies activas en la

²⁰⁰ GALEANO A. Op. cit. p. 12-123

²⁰¹ GALEANO L. *et al.* Op. cit. p. 271-281.

²⁰² SILVA L. ENRÍQUEZ J. Op. cit. p. 1-69.

²⁰³ PINZÓN J. *et al.* En: *Rev Col Quím.* Vol. 23(1) (1994); p. 33-38.

²⁰⁴ PINZÓN J. *et al.* En: *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.* Vol. 35(5) (1996); p. 337-442.

reacción PCFH; por esto, se prepararon disoluciones mixtas de aluminio con hierro como segundo metal.

4.2.1. Efecto de la concentración total de metales (CTM) y de la relación de hidrólisis (RH) sobre la distribución de especies en las disoluciones intercalantes Al/Fe.

Tabla 7. Características fisicoquímicas de la disoluciones intercalantes Al/Fe.

MUESTRA	[Al] ^a (mol/L)	[Fe] ^a (mol/L)	CTM (mol/L)	DENSIDAD (g/mL)	pH FINAL	CE (mS/cm)	FRACCIÓN PRECIPITADA ^b	
							%Al	%Fe
AlFe0,2-RH2,00	0,195	3,8 x10 ⁻³	0,199	0,994	3,66	59	0,1	3,4
AlFe0,2-RH2,25	0,195	3,9 x10 ⁻³	0,199	0,994	3,81	71	0,6	1,5
AlFe0,2-RH2,50	0,195	3,8 x10 ⁻³	0,199	0,993	3,74	72	3,5	12,4
AlFe0,6-RH2,00	0,651	1,15 x10 ⁻²	0,663	1,056	3,28	242	1,2	13,7
AlFe0,6-RH2,25	0,680	1,13 x10 ⁻²	0,691	1,059	3,53	197	2,6	20,5
AlFe0,6-RH2,50	0,602	1,18 x10 ⁻²	0,614	1,056	3,58	190	0,6	3,6
AlFe1,0-RH2,00	1,053	2,05 x10 ⁻²	1,073	1,110	3,00	292	14,4	17,9
AlFe1,0-RH2,25	0,887	1,53 x10 ⁻²	0,902	1,084	3,20	244	11,2	24,3
AlFe1,0-RH2,50	1,015	1,93 x10 ⁻²	1,034	1,113	3,44	344	37,3	41,2
(1) Al1,0-RH2,00	1,040	NA	1,040	1,067	4,10	302	13,8	NA
(2) Al0,2-RH2,00	0,190	NA	0,190	0,992	4,50	66	0,7	NA
(3) AlFe1,0-RH0,85	1,170	3,36 x10 ⁻²	1,240	1,147	2,73	266	7,7	12,3
(4) AlFe0,6-RH1,6	0,740	1,50 x10 ⁻²	0,760	1,058	3,80	275	0,6	0,8

^a Cantidad necesaria para alcanzar RAM= 2 %, determinado por EAA (Anexo F).

^b Porcentaje teórico de precipitado de los metales respecto a la cantidad adicionada, suponiendo la formación de Al₂O₃ y Fe₂O₃ para %Al y %Fe.

NA: No aplica para la muestra respectiva.

Fuente: esta investigación.

Debido a la importancia de encontrar unas condiciones apropiadas para la preparación de disoluciones oligoméricas concentradas de tipo Keggin, se estudió simultáneamente el efecto de la concentración total de metales (CTM) y de la relación de hidrólisis (RH) sobre las principales propiedades fisicoquímicas y el poder intercalante de las mismas. Para tal efecto se mantuvo constante la RAM de hierro en 2,0 % en todas las disoluciones.

En la Tabla 7 se presenta la concentración total experimental de los metales en las disoluciones, así como el pH final y la conductividad en función de CTM y RH.

Tabla 8. Especiación de disoluciones intercalantes Al/Fe por el método Ferrón.

MUESTRA	pH FINAL	FRACCIÓN		
		(Al/Fe) _a (%)	(Al/Fe) _b (%)	(Al/Fe) _c (%)
AlFe0,2-RH2,00	3,66	17,9	30,2	51,9
AlFe0,2-RH2,25	3,81	13,4	28,5	58,1
AlFe0,2-RH2,50	3,74	12,8	27,0	60,1
AlFe0,6-RH2,00	3,28	22,0	14,0	64,0
AlFe0,6-RH2,25	3,53	16,3	13,0	70,7
AlFe0,6-RH2,50	3,58	21,5	12,7	65,7
AlFe1,0-RH2,00	3,00	22,6	14,1	63,3
AlFe1,0-RH2,25	3,20	12,4	13,0	74,6
AlFe1,0-RH2,50	3,44	5,70	11,5	82,8
(1) Al1,0-RH2,00	4,10	16,4	11,8	71,8
(2) Al0,2-RH2,00	4,50	38,3	29,5	32,2
(3) AlFe1,0-RH0,85	2,73	29,6	9,0	61,4
(4) AlFe0,6-RH1,6	3,80	51,3	17,2	31,5

Fuente: esta investigación.

Se puede observar que cuando se trabaja con mayores concentraciones de los metales involucrados en la disolución intercalante, se presenta también una mayor conductividad eléctrica (CE), lo que concuerda con la composición elemental con mayores concentraciones de aluminio y hierro disueltos en esta serie de muestras. El aumento en los valores de CE en la medida en que se incrementa la concentración de metales en disolución indica que disminuye la proporción de estos que forma policationes tipo Al_{13} y $Al_{(13-x)}Fe_x$, pues mientras la carga por cada átomo de Al en el polication corresponde a 7 cargas positivas/13 átomos (0,54 cargas positivas/átomo), en el metal libre esta relación es de 3. De esta forma, la CE de las disoluciones, mientras se mantiene constante la concentración del o los metales en las mismas permitió estimar indirectamente el grado de condensación en los experimentos de

hidrólisis, hecho que correlaciona muy bien con los resultados obtenidos en la especiación por el método Ferrón (ver Tabla 8).

A medida que aumenta la relación de hidrólisis en una concentración final de metales de 1,0 mol/L se obtiene una mayor incidencia de la formación de precipitados de los dos metales, ya que a medida que aumenta la RH se necesita una mayor cantidad de moles de NaOH, lo que conlleva además aumentar paulatinamente el pH.

Los valores de densidad fueron próximos entre sí pero los mayores obtenidos en el resto de pruebas realizadas. En una concentración total de metales de 0,2 mol/L a medida que aumentó la RH, la concentración de aluminio y hierro disueltos y la CE también se incrementó; los valores de pH y densidad por su parte permanecieron casi constantes, pero aumentó la cantidad de precipitado formado con el incremento de la RH debido a la mayor concentración de NaOH adicionada para la hidrólisis. Las disoluciones con este CTM a pesar de mostrar propiedades fisicoquímicas favorables y parámetros significativamente comparables con las disoluciones intercalantes preparadas por el método tradicional (medio diluido), presentan todavía el inconveniente del alto volumen de agua empleado en su preparación.

Cuando se operó con una concentración final de los metales de 0,6 mol/L, los resultados mejoraron notoriamente, obteniéndose disoluciones con altas concentraciones de los metales preservando propiedades fisicoquímicas de disoluciones preparadas en medio diluido y con baja incidencia de precipitado de los metales involucrados; este efecto fue claramente más marcado cuando se trabajó en valores de RH bajos, fundamental en el propósito de minimizar la presencia de especies insolubles o coloidales que no presentan alto poder intercalante en la modificación de arcillas. Además, estas disoluciones presentaron mayores densidades frente a los preparados en menor concentración (0,2 mol/L), aunque con pHs similares a los obtenidos en las demás pruebas. Para una concentración de 0,6 mol/L a medida que aumentó la relación de hidrólisis la conductividad de la disolución

disminuyó, como también la concentración de aluminio disuelto; por el contrario, la concentración de hierro disuelto fue superior en los valores extremos de RH (2,0 y 2,5) disminuyendo para RH = 2,25; los valores de pH y densidad permanecieron prácticamente constantes en esta serie de pruebas.

Todas las anteriores evidencias respecto al poder intercalante de las disoluciones concentradas Al/Fe en función de la CTM y la RH nos llevaron a realizar una serie de ensayos adicionales con miras a establecer: (i) El límite superior de RH para la CTM intermedia de 0,6 mol/L con el cual se podía obtener una disolución mixta Al/Fe ($RAM_{Fe} = 2,0 \%$) translúcida (sin formación de precipitados), manteniendo una fracción $(Al/Fe)_b$ – Ferrón razonablemente alta (muestras (3) vs (4) en Tablas 7 y 8); y (ii) Que las diferencias en las propiedades fisicoquímicas y distribución de especies halladas por Ferrón para las otras disoluciones no se debieran a la presencia de Fe en las mismas (muestras (1) vs (2) en Tablas 7 y 8).

En la Tabla 8 se muestran los resultados de la especiación de las disoluciones intercalantes por el método Ferrón. En el Anexo G aparecen las rectas de calibración empleadas para su determinación.

Los resultados sugieren que la preparación de disoluciones hidrolizadas con alto contenido de especies tipo $Al_{(13-x)}Fe_x$ en medio concentrado se favorece con la disminución de RH; en cada serie de disoluciones a las tres concentraciones estudiadas se pudo observar que a medida que disminuye la relación de hidrólisis, aumenta la fracción de $(Al/Fe)_b$, es decir, de especies oligoméricas, fenómeno más marcado a las mayores concentraciones de metales. Por lo tanto, la conclusión más importante que se puede extraer de los análisis con Ferrón, es que cuando se obtiene la disolución intercalante en medio concentrado, la relación de hidrólisis óptima para favorecer la transición oligomérica toma valores menores a la relación de hidrólisis

encontrada para la preparación de la misma por el método tradicional, en medio diluido, en donde la RH óptima se encuentra entre 2,0 y 2,5²⁰⁵⁻²⁰⁸.

Cuando se incrementó CTM se observó que aunque baja el pH de equilibrio de las disoluciones, al mismo tiempo se incrementa la fracción de polímeros inertes o coloidales de los metales, incluyendo los oxi-hidróxidos metálicos precipitados, que corresponden a la fracción $(Al/Fe)_c$. Además de que los valores de pH obtenidos son inferiores respecto al pH óptimo en medio diluido (entre 4,1 y 4,4)²⁰⁹, cuando la preparación se lleva a cabo en medio concentrado la mayor concentración metálica en disolución demanda una menor proporción de base necesaria para la oligomerización (sin precipitación) y por lo tanto se reduce RH y el pH de equilibrio. De acuerdo con esto, el pH final objetivo para promover la formación de oligocaciones tipo Keggin disminuye con el incremento paulatino de la concentración de los metales.

De acuerdo a lo anterior, se corroboró que las diferencias observadas entre las disoluciones preparadas bajo diferentes condiciones de CTM y RH no se debían a la presencia de Fe como segundo metal (RAM= 2,0 %)(muestras (1) y (2); Tabla 7). En segunda medida, se determinó que la disolución preparada con CTM= 0,6 mol/L y RH= 1,6 cumple con la condición de no presentar precipitación de los metales durante la hidrólisis, y al mismo tiempo mantener una fracción $(Al/Fe)_b$ – Ferrón apreciable (17,2 %) (Ver Tabla 8). Por lo tanto, se adoptaron estas condiciones para la preparación de la disolución intercalante necesaria para la siguiente etapa de la investigación.

²⁰⁵ GALEANO A. Op. cit. p. 12-123

²⁰⁶ GALEANO L. *et al.* Op. cit. p. 271-281.

²⁰⁷ SILVA L. ENRÍQUEZ J. Op. cit. p. 1-69.

²⁰⁸ GALEANO L. *et al.* Op. cit. p. 252-260.

²⁰⁹ FENG C. *et al.* Op. cit. p. 76-82.

Tabla 9. Análisis térmico simultáneo (TGA-CDB) de sólidos intercalados.

MUESTRA	T _{M1} ^a (°C)	Δm ₁ ^a (%)	T _{M2} ^b (°C)	Δm ₂ ^b (%)
Ca-BV	114	8,38	491	3,23
BVI-AlFeH ₂ O-2	107	12,66	490	3,44
BVI-AlFe0,2-RH2,00	70	14,11	460	2,92
BVI-AlFe0,2-RH2,25	70	14,32	460	2,95
BVI-AlFe0,2-RH2,50	70	13,66	460	2,86
BVI-AlFe0,6-RH2,00	70	12,74	460	3,14
BVI-AlFe0,6-RH2,25	70	12,70	460	2,87
BVI-AlFe0,6-RH2,50	70	13,36	460	2,82
BVI-AlFe1,0-RH2,00	60	13,76	460	3,12
BVI-AlFe1,0-RH2,25	60	11,82	460	2,92
BVI-AlFe1,0-RH2,50	70	11,54	460	3,05

^a Evento térmico asociado a la pérdida de agua fisiadsorbida.

^b Evento térmico asociado a la pérdida de aguas estructurales (dehidroxilación).

T_{M1} y T_{M2} se determinaron a partir del mínimo del respectivo pico endotérmico por CDB.

Fuente: esta investigación.

Como una estimación de la capacidad intercalante de las disoluciones preparadas, estas se emplearon para modificar la arcilla de partida, y los materiales resultantes fueron caracterizados mediante análisis térmico ATS (Tabla 9) y DRX-PO (Figura 12).

Las características de los eventos térmicos de estos materiales se compararon contra los de la arcilla de partida y los de la arcilla modificada por el método tradicional (BVI-AlFeH₂O-2 con una RAM = 2,0 %, concentración y medio de suspensión = 2,0 % en agua) encontrándose una temperatura menor de deshidratación de agua fisiadsorbida en el aluminosilicato modificado (T_{M1}=107 °C vs 114 °C, respectivamente). Entretanto, las muestras modificadas con las disoluciones concentradas de Al/Fe presentaron temperaturas T_{M1} aún más bajas, entre 60 y 70 °C.

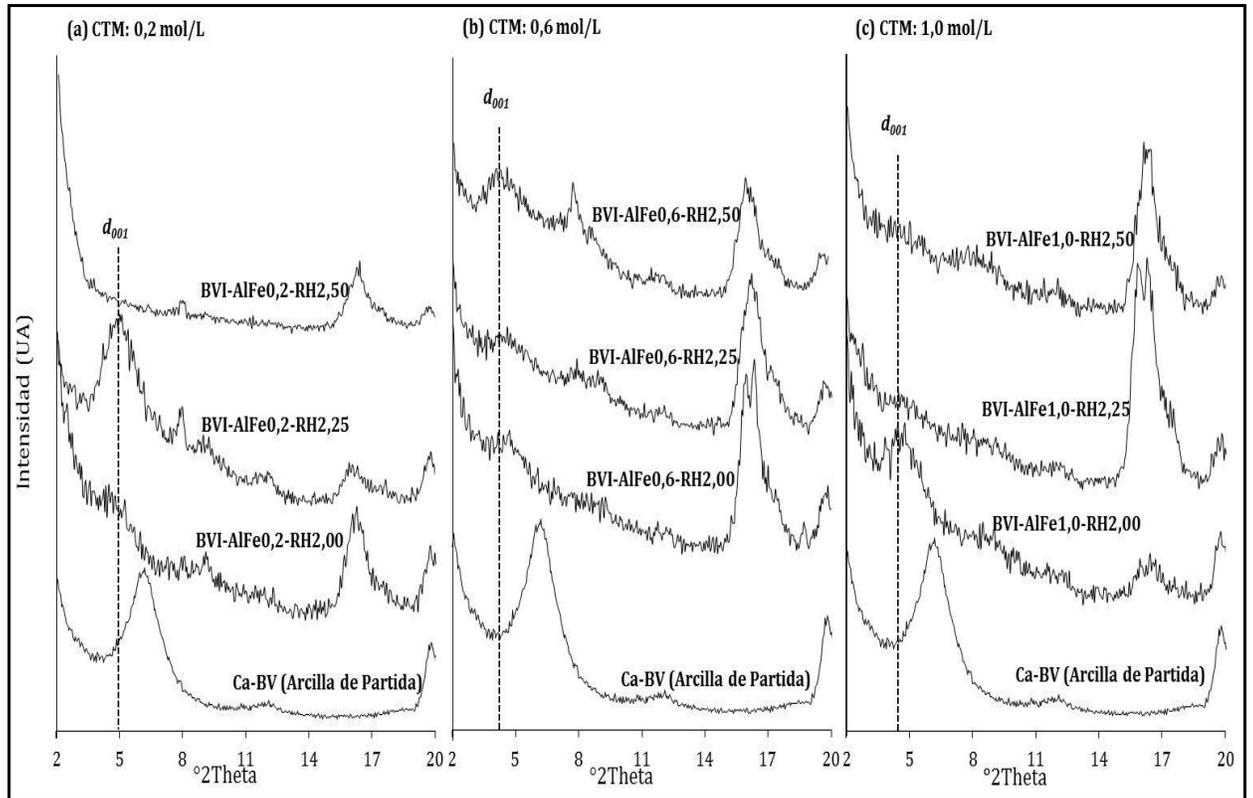
Los sólidos intercalados con las disoluciones concentradas presentaron, además, un mayor porcentaje de pérdida de peso en el intervalo de temperatura de agua adsorbida que la arcilla de partida y del sólido tratado con la disolución

preparada por el método tradicional, efecto previamente reportado como relacionado con la mayor superficie específica y micro-porosa que caracteriza este tipo de materiales cuando han sido expandidos²¹⁰. Similar efecto se observa comparando los porcentajes de pérdida de peso relacionados con la pérdida de agua estructural (Δm_2), con una diferencia marcada entre los materiales modificados con las disoluciones concentradas y aquel preparado por el método tradicional. Como a estas aguas puede contribuir la descomposición térmica de los oligocaciones intercalados, esto sugiere que aparentemente hay diferencia estructural apreciable en el grado de condensación alcanzado con las preparaciones en medio concentrado respecto al método tradicional.

A los sólidos intercalados con tales disoluciones se les hizo seguimiento igualmente mediante DRX-PO (Figura 12). Se puede observar que en la medida que se incrementa la concentración de los metales en disolución, cambia la tendencia del grado de expansión (desplazamiento e intensidad de la señal d_{001} respecto a la arcilla de partida) respecto a la relación de hidrólisis. Así, mientras el aumento de RH a CTM= 0,2 mol/L lleva a un desplazamiento inicial de la señal d_{001} hacia un menor ángulo (mayor espaciado interlaminar) y mayor intensidad (RH= 2,0 vs RH= 2,25), bajo una CTM de 1,0 mol/L la señal d_{001} con mayor intensidad y desplazamiento hacia ángulos bajos se encuentra a la menor RH, estudiada de 2,0. Esto correlaciona muy bien con la distribución de especies arrojada por los análisis con el reactivo Ferrón, anteriormente analizada; a mayor CTM se requiere una menor RH y por ende menor pH de equilibrio, para favorecer la estabilización de los oligómeros intercalantes tipo Keggin.

²¹⁰ GALEANO L. *et al.* Op. cit. p. 271-281.

Figura 12. Patrones DRX-PO de los sólidos intercalados: Efecto de la concentración total de metales (CTM) y de la relación de hidrólisis (RH).



Fuente: esta investigación.

Por otro lado, en algunos sólidos modificados se observó una señal muy intensa entre 15,8 y 16,4 °2θ, que además no se presenta en la arcilla de partida. De acuerdo a los análisis DRX-P llevados a cabo sobre los sulfatos y nitratos de Al_{13} y $Al_{(13-x)}Fe_x$ (Figuras 13 y 14), tal señal podría corresponder a la de los oxi-hidróxidos mixtos depositados sobre la superficie de la arcilla, más no apropiadamente intercalados. Esta explicación se encuentra sustentada en el hecho de que la señal en mención presenta una mayor intensidad en aquellos materiales donde el pico d_{001} de la arcilla de partida ha desaparecido casi totalmente, sugiriendo la delaminación al menos parcial del aluminosilicato.

4.2.2. Caracterización de sulfatos y nitratos de Al_{13} y $\text{Al}_{(13-x)}\text{Fe}_x$

Para hallar la distribución de especies que presenta el aluminio y los oligómeros mixtos (Al/Fe) en disolución se ha reportado principalmente la Al^{27} -RMN, de gran eficiencia para el análisis cuantitativo de las diferentes especies metálicas²¹¹⁻²¹⁵ en función de su grado de polimerización; sin embargo esta técnica presenta la desventaja de su elevado costo. Por lo tanto, fue necesario implementar una metodología alternativa, versátil, económica y de fácil manejo, como el método colorimétrico con el reactivo Ferrón, que permite la discriminación entre especies monoméricas, oligoméricas y coloidales del aluminio presentes en disolución. Para las disoluciones intercalantes concentradas obtenidas en este trabajo fue de vital importancia establecer la estabilización de los metales disueltos representados en oligómeros de tipo Keggin, los cuales a su vez garantizan las mejores condiciones en la modificación de arcillas naturales vía intercalación/pilarización.

Para implementar esta metodología analítica se hizo necesaria la preparación de patrones de especies oligoméricas de Al_{13} y $\text{Al}_{(13-x)}\text{Fe}_x$. Para ello, se prepararon las respectivas disoluciones intercalantes empleando las condiciones óptimas reportadas para su preparación en medio diluido, seguida precipitación de las especies oligoméricas en su forma de sulfatos insolubles por reacción con Na_2SO_4 y regeneración de los correspondientes nitratos en disolución con $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ^{211-214,216}. Los sulfatos sólidos de Al_{13} y $\text{Al}_{(13-x)}\text{Fe}_x$ se analizaron por ICPS, DRX-P y ATG-CDB.

En la Tabla 10 se encuentran los resultados de análisis químico elemental de los sólidos allí descritos; por medio de estos análisis se pudo deducir parte de la fórmula molecular de cada sólido, ayudando a elucidar la estructura del oligocatión en su forma de sulfato, debido a que se puede observar que la relación molar entre

²¹¹ FURRER G. *et al.* Op. cit. p. 56-67.

²¹² FURRER. *et al.* Op. cit. p. 3831-3838.

²¹³ FURRER. *et al.* Op. cit. p. 3069-3076.

²¹⁴ SANABRIA N. *et al.* Op. cit. p. 243-249.

²¹⁵ TORRA F. *et al.* Op. cit. p. 58-67.

²¹⁶ JOHANSSON G. *et al.* En: *Acta Chem Scand.* Vol. 14(3) (1960); p. 771-773.

aluminio y sodio es de 13:1, lo que sugiere que el sulfato de Al₁₃ se obtuvo en una estructura cúbica con fórmula molecular como la que se indica en la Tabla 10^{216,217} y no a la estructura monoclinica, en la cual se esperan 0,1 moles de sodio por cada 13 moles de aluminio^{217,218}. Las fórmulas moleculares determinadas en las Tablas 10 y 11 asumen que la incorporación del hierro se lleva a cabo por sustitución isomórfica del mismo por aluminio al interior de los policaiones de tipo Keggin. Sin embargo, estudios anteriores han evidenciado la inmovilización de al menos tres tipos de sitios de hierro cuando se modifica una esmectita con disoluciones hidrolizadas Al/Fe²¹⁹. No obstante, existen fuertes evidencias que sugieren al igual que en este estudio, la formación de especies mixtas cohidrolizadas en disoluciones de estos dos metales^{219,220}.

Tabla 10. Composición elemental de los sulfatos de Al₁₃ y Al_(13-x)Fe_x.

MUESTRA	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Na ₂ O (%)	(Al/Na) ^a	RAM ^b (%)
Na(Al ₁₃ O ₄ (OH) ₂₄ (H ₂ O) ₁₂ (SO ₄) ₄)	36,99	----	1,64	13,71	---- (0)
Na(Al _{12,74} Fe _{0,26} O ₄ (OH) ₂₄ (H ₂ O) ₁₂ (SO ₄) ₄)	38,38	1,65	1,77	13,18	2,67 (2,0)
Na(Al _{12,35} Fe _{0,65} O ₄ (OH) ₂₄ (H ₂ O) ₁₂ (SO ₄) ₄)	36,83	3,46	1,64	13,65	5,66 (5,0)

^aRelación molar experimental

^bRAM: Relación atómica metálica Fe/Al experimental, entre paréntesis se encuentran los valores teóricos para cada caso.

Fuente: esta investigación.

$$RAM(\%) = \left(\frac{\text{mol Fe}}{\text{mol Fe} + \text{mol Al}} \right) \times 100$$

La relación (Al/Na) fue muy similar en los tres casos, tanto para el sulfato de Al₁₃, como para los sulfatos de Al_(13-x)Fe_x, lo que evidencia que a pesar de incluir el Fe en la disolución intercalante, esto no afectó la estructura cristalina; por otra parte, se

²¹⁷ CHEN Z. *et al.* En: *Colloid Surface A*. Vol. 292 (2007); p. 110-118.

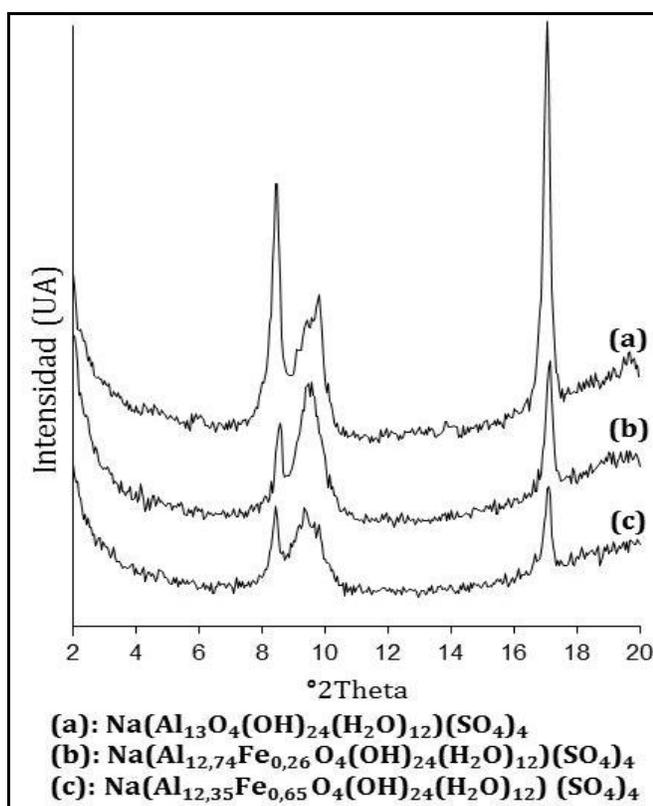
²¹⁸ SIVAIAH M. *et al.* En: *Appl Clay Sci*. Vol. 48 (2010); p. 138-145.

²¹⁹ GALEANO L. *et al.* Op. cit. p. 271-281.

²²⁰ TIMOFEEVA M.N. *et al.* En: *Appl Catal B-Environ*. Vol. 88 (2009); p. 127-134.

observó que cuando se incluye el Fe como segundo metal hay una leve disminución en el porcentaje de Al en el sólido, también se determinó el valor de la RAM experimental, cuyos valores fueron levemente superiores a los teóricos, posiblemente debido al incremento en la fracción de agregados extra-estructurales de Fe que se forman con el aumento de la RAM y que resultan precipitables como sulfatos. Este efecto se ha evidenciado y reportado anteriormente en la literatura²²¹.

Figura 13. Patrones DRX-P de sulfatos de Al_{13} y $Al_{(13-x)}Fe_x$.



Fuente: esta investigación.

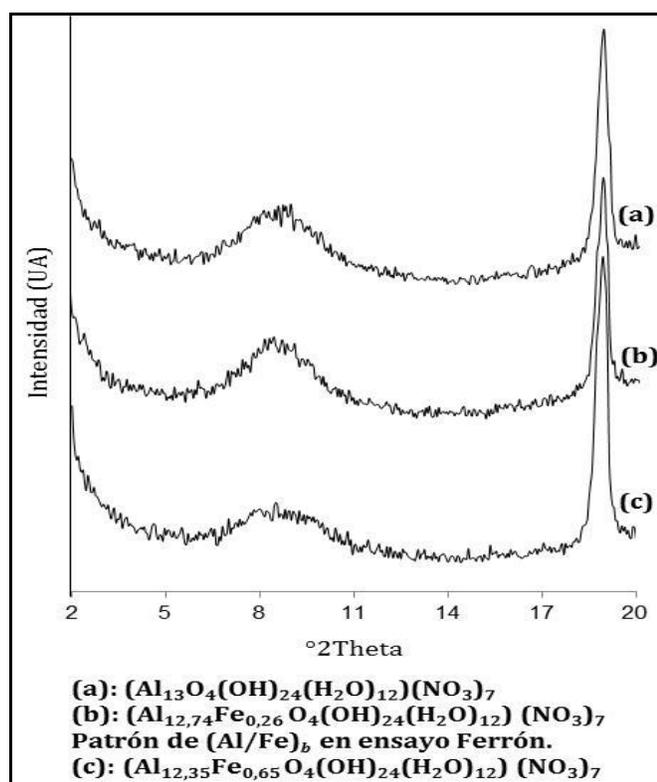
Los patrones de difracción de los sulfatos de Al_{13} y $Al_{(13-x)}Fe_x$ en polvo (ver Figura 13), presentan similitud con los reportados por Sanabria *et al.*²²²,

²²¹ GALEANO L. *et al* Op. cit. p. 271-281.

²²² SANABRIA N. *et al.* Op. cit. p. 283-289.

encontrándose 3 señales en 8,5, 9,8 y 17,1 °2θ, correspondientes a espaciados d_{hkl} de 1,04, 0,90 y 0,52 nm respectivamente; dichas reflexiones se ha reportado que corresponden a especies tipo Keggin de Al. El análisis por DRX-P de los sulfatos (Al_{13}), ($\text{Al}_{12,74}\text{Fe}_{0,26}$) y ($\text{Al}_{12,35}\text{Fe}_{0,65}$) mostró un ligero desplazamiento a mayor ángulo principalmente de la última señal con el incremento de la fracción de hierro. Esto indica un menor espaciado que podría sugerir que el Fe se incorpora en el sistema metálico, posiblemente mediante sustitución isomórfica al interior de los policationes, ya que el Fe^{3+} presenta un radio iónico superior al de Al^{3+} (60 pm vs 50 pm)²²³. Las reflexiones del patrón 13(a) indicadas en la Figura 13 se atribuyen a especies tipo Keggin de Al_{13} cristalizadas en el sistema cúbico y fórmula molecular: $\text{Na}[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Figura 14. Patrones DRX-P de nitratos de Al_{13} y $\text{Al}_{(13-x)}\text{Fe}_x$.



Fuente: esta investigación.

²²³ CHANG R. Química. Ed. Mc Graw Hill. 7ª edición. (2002); p. 301.

En la Figura 14 se comparan los difractogramas correspondientes a los nitratos de (Al_{13}) , $(Al_{12,74}Fe_{0,26})$ y $(Al_{12,35}Fe_{0,65})$ obtenidos mediante regeneración del oligocati6n en disoluci6n a partir de los sulfatos correspondientes. Se verific6 una buena correspondencia con los patrones de difracci6n obtenidos por Sanabria *et al*²²⁴.

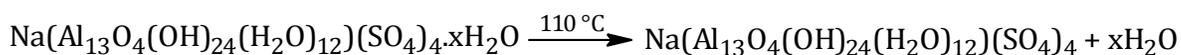
Adem6s de las se6ales cercanas a $8,5^\circ 2\theta$ y $18,9^\circ 2\theta$ se puede observar un leve desplazamiento de las mismas hacia mayores 6ngulos en aquellos s6lidos modificados con Fe como segundo metal, lo cual hace m6s fuerte la hip6tesis de la posible sustituci6n isom6rfica Fe/Al formulada a partir de los patrones de los sulfatos.

Los sulfatos s6lidos fueron tambi6n sometidos a an6lisis t6rmico simult6neo (ATS). En la Figura 15 se muestra el termograma del s6lido $Na(Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12})(SO_4)_4$, mientras los correspondientes a los sulfatos de $Al_{(13-x)}Fe_x$ (RAM= 2,0 y 5,0 %) se muestran en el Anexo H. Se puede observar una primera p6rdida de peso con m6nimo de la serial CDB en 30 y $110^\circ C$ ($T_{M1}= 110^\circ C$) correspondiente a la eliminaci6n de agua adsorbida f6sicamente en el s6lido incluyendo aguas de hidrataci6n, de acuerdo a la Ecuaci6n 1, con un 6,74 % de p6rdida de peso equivalente a 5,8 moles de agua por unidad f6rmula. Entre 110 y $580^\circ C$ (Δm_2) se observa una segunda p6rdida de peso que puede corresponder a la eliminaci6n de 20,5 moles de agua estructurales del s6lido por unidad f6rmula, distribuidas en 12 moles de agua de la estructura y 8,5 moles adicionales formadas por la condensaci6n de los grupos hidroxilo estructurales del s6lido, como se indica en la Ecuaci6n 2 y equivalente a un porcentaje de p6rdida de peso del 26,01 % (20,8 moles de H_2O). Finalmente se observ6 la p6rdida de 4 moles de SO_2 como se indica en la Ecuaci6n 3; el SO_2 formado reacciona con 2 moles de O_2 produciendo 4 moles de SO_3 , cuya eliminaci6n gener6 una p6rdida de peso entre 580 y $1000^\circ C$ del 18,93 % ($T_{M2}= 770^\circ C$), lo cual correlaciona muy bien con los valores reportados por Sivaiah *et al*.²²⁴, quienes realizaron un an6lisis similar del sulfato de Al_{13} en su investigaci6n. Esta

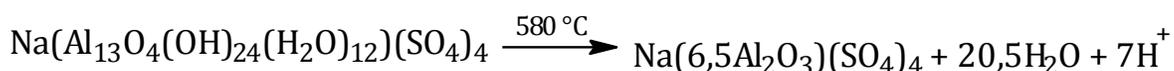
²²⁴ SANABRIA N. *et al*. Op. cit. p. 283–289.

²²⁵ SIVAIAH M. *et al*. En: *Appl Clay Sci*. Vol. 48 (2010); p. 138–145.

asignación de señales resultó mucho menos clara para las muestras con presencia de Fe, principalmente para los diagramas obtenidos por CDB. En la Tabla 11 se relacionan las temperaturas y pérdidas de peso de los eventos térmicos observados en las tres muestras.



Ecuación 1.



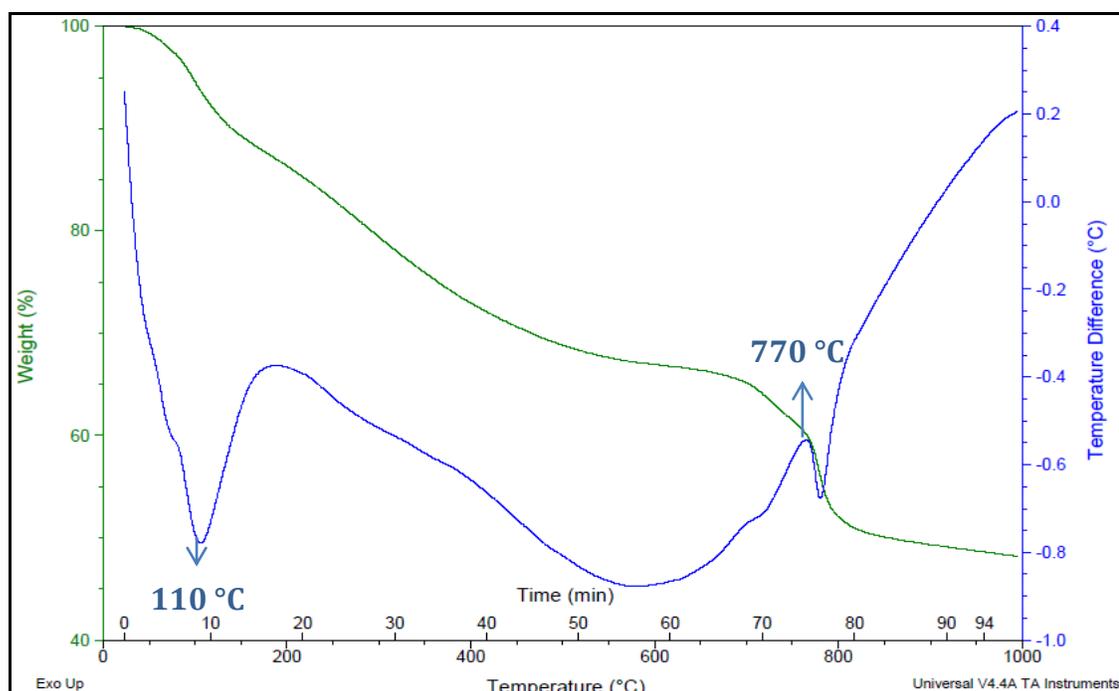
Ecuación 2.



Ecuación 3.

El análisis ATS de las especies mixtas Al/Fe llevó a resultados muy cercanos a los obtenidos con las especies de aluminio. Sin embargo se puede observar que el hierro como segundo metal en la disolución intercalante produjo una disminución en la temperatura T_{M2} respecto al sulfato de Al_{13} , así como cambios variables en los porcentajes de pérdida de peso, posiblemente debidos al cambio estructural sobre el oligocati3n tipo Keggin. Esto supone la posible inclusi3n estructural del Fe que puede estar correlacionada con los diagramas CDB en donde se puede observar la aparici3n de un hombro endot3rmico en el s3lido mixto $\text{Na}(\text{Al}_{12,74}\text{Fe}_{0,26}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})(\text{SO}_4)_4$ en cerca de 710°C y a una temperatura de 730°C para el s3lido $\text{Na}(\text{Al}_{12,35}\text{Fe}_{0,65}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})(\text{SO}_4)_4$ (ver Anexo H). Tal se3al no fue observada en el s3lido tipo Al_{13} .

Figura 15. Análisis Térmico Simultaneo (ATS) del sólido $\text{Na}(\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})(\text{SO}_4)_4$.



Fuente: esta investigación.

Tabla 11. Análisis térmico de sulfatos de Al_{13} y $\text{Al}_{(13-x)}\text{Fe}_x$.

MUESTRA	T_{M1} (°C) ^a	Δm_1 (%)	Δm_2 (%)	T_{M2} (°C) ^a	Δm_3 (%)	RAM (%)
$\text{Na}(\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})(\text{SO}_4)_4$	110	6,74	26,01	770	18,93	0,0
$\text{Na}(\text{Al}_{12,74}\text{Fe}_{0,26}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})(\text{SO}_4)_4$	160	5,85	25,02	700	18,35	2,0
$\text{Na}(\text{Al}_{12,35}\text{Fe}_{0,65}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})(\text{SO}_4)_4$	110	5,27	27,53	680	17,65	5,0

^aTemperatura del evento térmico, determinada a partir del mínimo (T_{M1}) o máximo (T_{M2}) del correspondiente pico por CDB.

Fuente: esta investigación.

Por ultimo, la tendencia decreciente que se verifica en Δm_1 , T_{M1} y Δm_3 respecto al incremento en las fracciones de hierro (RAM), pueden suponer evidencias adicionales acerca de la incorporación del Fe en sitios estructurales de los policationes tipo Keggin; las dos pérdidas de masa, ya que la inserción de hierro conlleva a que las

mismas proporciones de agua eliminada representen menores porcentajes respecto a los sulfatos sólidos debido al mayor peso atómico de Fe sobre el del Al. De igual manera, las temperaturas decrecientes de T_{M2} vs RAM pueden sugerir una mayor facilidad en la eliminación de azufre en forma de SO_3 , en presencia de hierro.

4.2.3. Preparación de disoluciones intercalantes concentradas de Al y Al/Fe mediante hidrólisis catalizada

En algunos estudios sobre la modificación de arcillas naturales en medio concentrado se ha utilizado una disolución comercial concentrada de aluminio²²⁶, conocida comercialmente como Al-CHLORHYDROL®. Uno de los principales objetivos de nuestra investigación es el encontrar las mejores condiciones de preparación de este tipo de disoluciones que, además de estables en medio concentrado, resulten constituidas en una alta proporción por especies oligoméricas mixtas tipo Keggin de $Al_{(13-x)}Fe_x$ de alto poder intercalante. Por lo tanto, en un enfoque metodológico alternativo de la investigación, se preparó una serie de disoluciones basadas en aluminio con la adición de hierro como segundo metal, de acuerdo al procedimiento usado en algunas patentes disponibles^{227,228}, como se describió en la sección de la metodología (Sección 3.2, Tabla 5). La principal diferencia con el método convencional consiste en la adición de sulfato de talio (I) para catalizar la disolución e hidrólisis de mayores concentraciones de aluminio, empleando aluminio metálico como precursor adicional de este metal.

En la Figura 16 se muestran los patrones de difracción de las disoluciones concentradas de aluminio preparadas por este método (Al1, Al2 y Al3), donde se observa una reflexión común cercana a $15,0^\circ 2\theta$ ($15,25^\circ 2\theta - 0,58$ nm; $14,95^\circ 2\theta - 0,59$ nm; $14,8^\circ 2\theta - 0,60$ nm respectivamente). Estas señales pueden corresponder a especies de oxi-hidróxidos de aluminio del tipo $AlOOH$, que según se ha reportado

²²⁶ AOUAD A. *et al.* Op cit. p. 175-182.

²²⁷ JONES J. En: *US Patent*, 3,476,509 (1969).

²²⁸ GIOVANNIELLO R. En: *US Patent*, 5,358,694 (1994).

presentan esta señal entre 14 y 15 °2θ^{229,230}. Sin embargo, también se obtuvieron otras señales por encima de 20,0 °2θ (intervalo no mostrado), las cuales concuerdan con las características de la alúmina (Al₂O₃)^{231,232}.

En el caso de los difractogramas de las disoluciones concentradas mixtas de Al/Fe, denominadas AlFe1, AlFe2 y AlFe3 se obtuvieron señales cercanas a las encontradas para las disoluciones de aluminio. En AlFe1 se identifica una señal intensa a 15,95 °2θ (0,55 nm), mientras en AlFe2 hay dos señales intensas a 14,75 °2θ (0,60 nm) y 17,45 °2θ (0,51 nm) y en AlFe3 una señal débil a 16,75 °2θ (0,53 nm), que se pueden atribuir a especies de tipo AlOOH²³³⁻²³⁵, aunque se encuentran levemente desplazadas hacia ángulos mayores posiblemente por influencia del hierro presente como segundo metal en la disolución intercalante. El Fe puede entonces estar conformando especies mixtas con aluminio, explicando la ligera la variación en las reflexiones características de especies netamente de aluminio. Además, la muestra AlFe3 exhibe una señal intensa a 9,65 °2θ (0,92 nm), mientras las muestras AlFe1 y AlFe2 presentan una señal muy débil entre 7,0 y 8,75 °2θ (1,26 – 1,01 nm); estas reflexiones se pueden atribuir igualmente a especies oligoméricas principalmente de aluminio del tipo Keggin²³⁶⁻²³⁹, siendo AlFe3 la muestra que aparentemente presenta mayor proporción de tales oligómeros en detrimento de la intensidad relativa de las señales en la región atribuible a los oxi-hidróxidos, sub-productos indeseados.

²²⁹ HE T. *et al.* En: *Materials Letters*. Vol. 62 (2008); p. 2939–2942.

²³⁰ ZHANG L. *et al.* En: *Micropor Mesopor Mater.* Vol. 119 (2009); p. 208–216.

²³¹ DABBAGH H. *et al.* En: *J Molecular Catal A-Chemical*. Vol. 238 (2005); p. 72–77.

²³² AHMAD M. *et al.* En: *Materials Letters*. Vol. 62 (2008); p. 2339–2342.

²³³ HE T. *et al.* Op cit. p. 2939–2942.

²³⁴ ZHANG L. *et al.* Op. cit. p. 208–216.

²³⁵ CAI W. *et al.* En: *Micropor Mesopor Mater.* Vol. 122 (2009); p. 42–47.

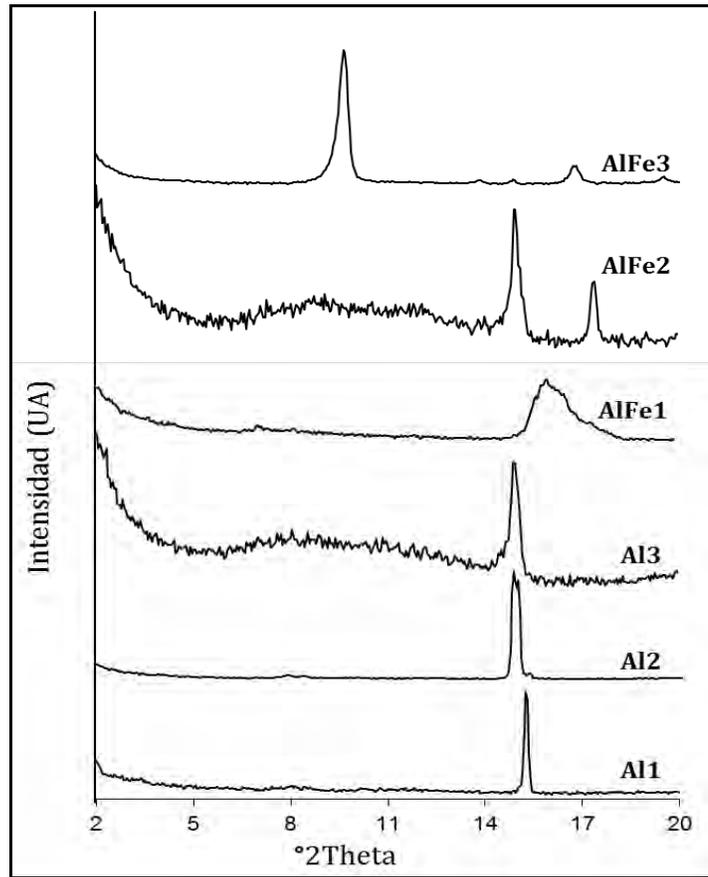
²³⁶ SANABRIA N. *et al.* Op cit. p. 243–249.

²³⁷ SANABRIA N. *et al.* Op. cit. p. 283–289.

²³⁸ OLAYA A. *et al.* *Catal Comm.* Vol. 10 (2009); p. 697–701.

²³⁹ SHI B. En: *Sep Purif Technol.* Vol. 54 (2007); p. 88–95.

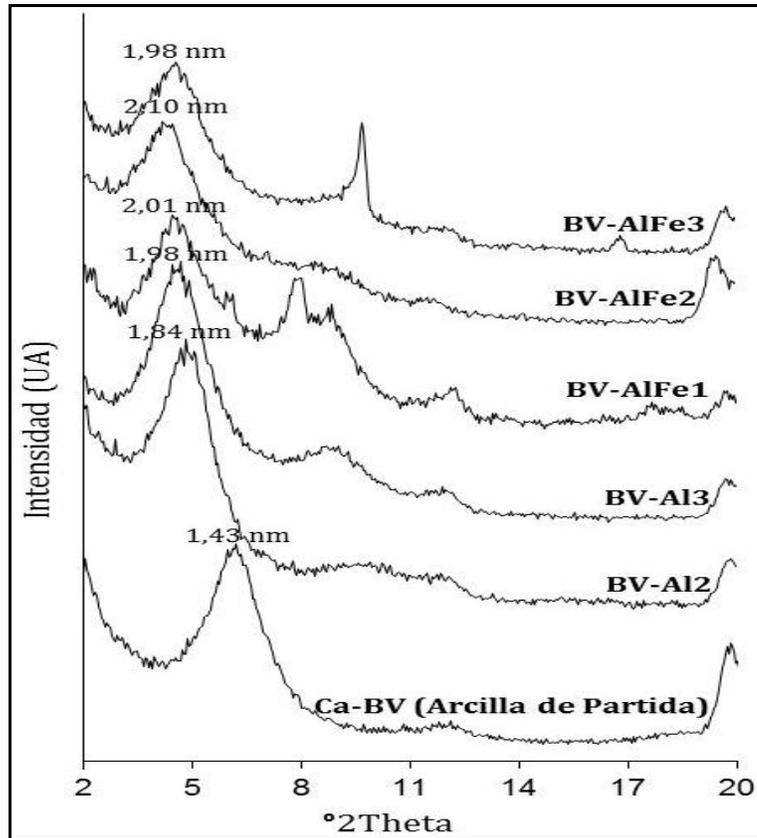
Figura 16. Patrones DRX-PO de disoluciones concentradas de Al y (Al/Fe).



Fuente: esta investigación.

Con el fin de observar el grado de expansión producto de la inserción de las especies formadas en esta serie de disoluciones intercalantes, se realizó la modificación vía intercalación/pilarización de la arcilla de partida con las mismas.

Figura 17. Patrón DRX-PO de Ca-BV intercalada con disoluciones concentradas obtenidas por hidrólisis catalizada.



Fuente: esta investigación.

En la Figura 17 se comparan los patrones DRX-PO de las suspensiones de la arcilla modificada con las disoluciones concentradas obtenidas por este método. Se puede observar un desplazamiento de la señal característica de los minerales tipo esmectita (d_{001}) hacia ángulos menores ($^{\circ}2\theta$), lo que indica un claro aumento en el espaciado basal del aluminosilicato por efecto de la inserción de especies oligoméricas de gran tamaño, como posiblemente el ion tipo Keggin (Al_{13} , $Al_{(13-x)}Fe_x$). Los patrones de difracción de los sólidos BV-Al2 y BV-Al3 presentaron un aumento en el espaciado basal desde 1,43 nm (arcilla de partida) hasta 1,84 y 1,98 nm, respectivamente, mientras en los sólidos modificados con las disoluciones mixtas BV-AlFe1, BV-AlFe2 y BV-AlFe3 - el incremento llegó hasta 2,01, 2,10 y 1,98 nm, respectivamente.

La modificación de la arcilla con la disolución concentrada Al1 no se realizó, debido a que esta presentó un alto grado de gelificación y propiedades fisicoquímicas desfavorables para ser adicionada a la suspensión de arcilla, impidiendo efectuar la intercalación. Estos resultados son similares a los obtenidos en la modificación de arcillas con disoluciones intercalantes preparadas por el método tradicional²⁴⁰⁻²⁴¹, lo que evidencia la formación de especies oligoméricas en las disoluciones intercalantes preparadas en medio concentrado.

Tabla 12. Caracterización fisicoquímica y especiación por Ferrón de las disoluciones concentradas de Al y (Al/Fe) preparadas por hidrólisis catalizada.

Muestra	[Al] ^(w,x) (mol/L)	[Fe] ^(w,x) (mol/L)	CTM ^(w) (mol/L)	Densidad ^(w) (g/mL)	pH final ^(w)	Fracción ^(y)		
						(Al/Fe) _a (%)	(Al/Fe) _b (%)	(Al/Fe) _c (%)
Al1	3,020	NA	3,020	1,22	1,85	49,4	13,4	37,2
Al2	3,074	NA	3,074	1,22	1,76	58,5	18,7	22,8
Al3	6,120	NA	6,120	1,41	<1,0	24,8	10,9	64,3
AlFe1 ^(z)	0,184	3,90x10 ⁻³	0,188	0,998	4,3	8,9	72,1	19,0
AlFe2	4,013	4,76 x10 ⁻²	4,060	1,26	2,12	39,2	18,1	42,6
AlFe3	5,131	6,50 x10 ⁻²	5,196	1,34	1,46	27,5	14,1	58,4

^wValores experimentales para cada disolución intercalante concentrada

^xCantidad necesaria para alcanzar RAM= 2 %, determinado por EAA (Anexo F).

^yFracción obtenida mediante el método colorimétrico Ferrón. En el caso de las muestras Al1, Al2 y Al3 las fracciones corresponden solo a oligómeros de aluminio: Al_a, Al_b y Al_c

^zSolución intercalante en medio diluido; cohidrólisis de Al2 y FeCl₃.6H₂O

NA: No aplica para la muestra respectiva.

Fuente: esta investigación.

Con esto en mente, desde el punto de vista de la intercalación de la arcilla propiamente dicha, la preparación de disoluciones concentradas mixtas empleando el método de hidrólisis catalizada parece un método promisorio que amerita su estudio más detallado.

²⁴⁰ GALEANO A. Op. cit. p. 12-123

²⁴¹ GALEANO L. et al. Op. cit. p. 252-260.

Las principales características fisicoquímicas de estas disoluciones concentradas de Al y (Al/Fe) se encuentran listadas en la Tabla 12.

Estos datos demuestran en primera medida, que la hidrólisis catalizada del Al permitió estabilizar concentraciones finales de los metales (CTMs) significativamente superiores a las que se pueden alcanzar con otros métodos. Más aún, los valores de pH finalmente estabilizados fueron también sensiblemente inferiores respecto al pH óptimo de formación de especies oligocatiónicas que se encuentra reportado entre 4,3 y 4,6. No obstante, es oportuno destacar que este intervalo óptimo ha sido reportado para la preparación de disoluciones intercalantes en medio diluido, con concentración final de metales y agente hidrolizante inferiores a 0,2 mol/L^{245,246}. La excepción en este aspecto fue AlFe1, gracias a que en este caso se partió de la disolución Al2 preparada previamente y se le adicionó FeCl₃.6H₂O en cantidad suficiente para alcanzar una RAM igual a 2,0 %; la disolución fue entonces hidrolizada con NaOH 0,5 mol/L hasta alcanzar un pH final en dicho intervalo.

La especiación por Ferrón demuestra que esta estrategia preparativa permitió incrementar pronunciadamente la fracción de oligómeros mixtos de alta carga (Al/Fe)_b de mayor potencial en la intercalación de arcillas, pero el paso final de hidrólisis implica una dilución adicional llevando la CTM a valores muy inferiores a los demás. En este punto vale la pena anotar igualmente, que para las concentraciones totales en el presente estudio se reportan las finales, luego de efectuado el proceso de hidrólisis, mientras que en la mayoría de los estudios publicados con anterioridad se han tomado las concentraciones iniciales de los metales como referencia, omitiendo la dilución en la que se incurre por la etapa de hidrólisis.

La especiación de las disoluciones concentradas por el método Ferrón (Tabla 12), demostró también que las disoluciones preparadas por este método presentaron contenidos moderados a bajos de especies oligoméricas intercalantes (Al/Fe)_b,

²⁴² GALEANO A. Op. cit. p. 12-123

²⁴³ GALEANO L. et al. Op. cit. p. 252-260.

posiblemente debido a la presencia de especies insolubles de hidróxidos u oxihidróxidos representados en la fracción (Al/Fe)_c, pero que también pueden estar representadas en especies de alto peso molecular y carga con lo es el [Al₃₀O₈(OH)₅₆(H₂O)₂₄]¹⁸⁺. Según Chen *et al.*²⁴⁴, debido al alto grado de polimerización que exhibe el Al en este tipo de especies, estas no resultan cuantificadas en la fracción (Al/Fe)_b, sino en la fracción coloidal, es decir, la fracción (Al/Fe)_c. Esto quizá explica el buen desempeño de estas disoluciones en la expansión del espaciado basal de la arcilla, aun exhibiendo valores (Al/Fe)_b moderados a bajos. Estas muestras presentaron una elevada proporción de especies (Al/Fe)_a, excepto para la muestra denominada AlFe1 (con hidrólisis posterior), debido a la posible formación de dímeros de aluminio de fórmula Al₂(OH)₅Cl^{245,246}, que son cuantificadas dentro de esta fracción; esto posiblemente obedece a que la mayoría de trabajos patentados a partir de los cuales se fundamentó esta metodología, se enfocaron en promover la formación de este tipo de especies, para su aprovechamiento en la fabricación de anti-transpirantes.

Pero la especiación de estas disoluciones con el reactivo Ferrón demostró igualmente que el método alternativo de preparación de las disoluciones mediante hidrólisis catalizada, aunque permite un aumento sustancial en la concentración de los metales disueltos, no brinda los valores finales de pH necesarios para garantizar que una fracción mayoritaria de los mismos se encuentre representada en oligómeros mixtos con alta carga, de interés como agentes de intercalación en la preparación de PILCs.

En atención a esto, se optó por seleccionar la disolución AlFe0,6-RH1,6 (con las características fisicoquímicas que se presentan en las Tablas 7 y 8), como la más indicada para efectuar la totalidad de los ensayos de intercalación de la arcilla BV, en la siguiente etapa de la investigación, no sin antes destacar que la hidrólisis catalítica

²⁴⁴ CHEN Z. *et al.* En: *Colloid Surface A*. Vol. 292 (2007); p. 110-118.

²⁴⁵ JONES J. En: *US Patent*, 3,476,509 (1969).

²⁴⁶ GIOVANNIELLO R. En: *US Patent*, 5,358,694 (1994).

es una estrategia bastante promisoría en el propósito de desarrollar una metodología de preparación de disoluciones intercalantes mixtas aun más concentradas, para su aplicación en la generación de PILCs funcionales en diversas aplicaciones.

4.3. Efecto de la naturaleza del medio de suspensión y de la concentración de arcilla sobre la intercalación/pilarización

Una vez determinadas las condiciones más favorables para preparar la disolución intercalante concentrada mixta Al/Fe se procedió a estudiar el efecto de la naturaleza del medio de suspensión (agua, etanol o acetona) y de la concentración de arcilla suspendida (2,0; 25,0 o 50,0 % p/v.), con miras a establecer las mejores condiciones de modificación de la arcilla Ca-BV vía intercalación/pilarización en medio concentrado, en términos de propiedades fisicoquímicas y catalíticas.

Tabla 13. Propiedades fisicoquímicas de las arcillas intercaladas: Efecto de la naturaleza del medio de suspensión y de la concentración de arcilla.

MUESTRA	CIC	% CC	% Al	%Fe
Ca-BV	75	----	9,55	6,57
BV-AlFeH ₂ O-2	23	69	13,51	7,04
BV-AlFeH ₂ O-25	25	66	13,40	7,03
BV-AlFeH ₂ O-50	24	68	12,00	6,96
BV-AlFeEtOH-2	20	73	13,10	6,94
BV-AlFeEtOH-25	23	69	13,64	7,07
BV-AlFeEtOH-50	26	65	13,67	7,12
BV-AlFeAcO-2	26	65	13,40	6,88
BV-AlFeAcO-25	23	69	14,21	7,20
BV-AlFeAcO-50	24	67	14,22	7,08

Fuente: esta investigación.

Los alcances de la compensación de carga positiva (CIC; %CC) y de la incorporación del Al y Fe en la arcilla (EAA) gracias a la intercalación con la disolución concentrada Al/Fe se presentan en la Tabla 13. La disminución de la CIC de los materiales intercalados hasta valores en el intervalo 20 - 27 meq de NH₄⁺/100 g

arcilla, con respecto a la del material de partida (75 meq de NH_4^+ /100 g de arcilla), evidencia una apropiada compensación (64 - 74 %CC), que se puede atribuir a la intercalación y estabilización de oligocaciones de elevada carga. Vale la pena destacar que esta propiedad no se ve afectada al disminuir la constante dieléctrica del medio de suspensión (etanol= 24,3; acetona= 19,1), respecto al medio acuoso (78,5).

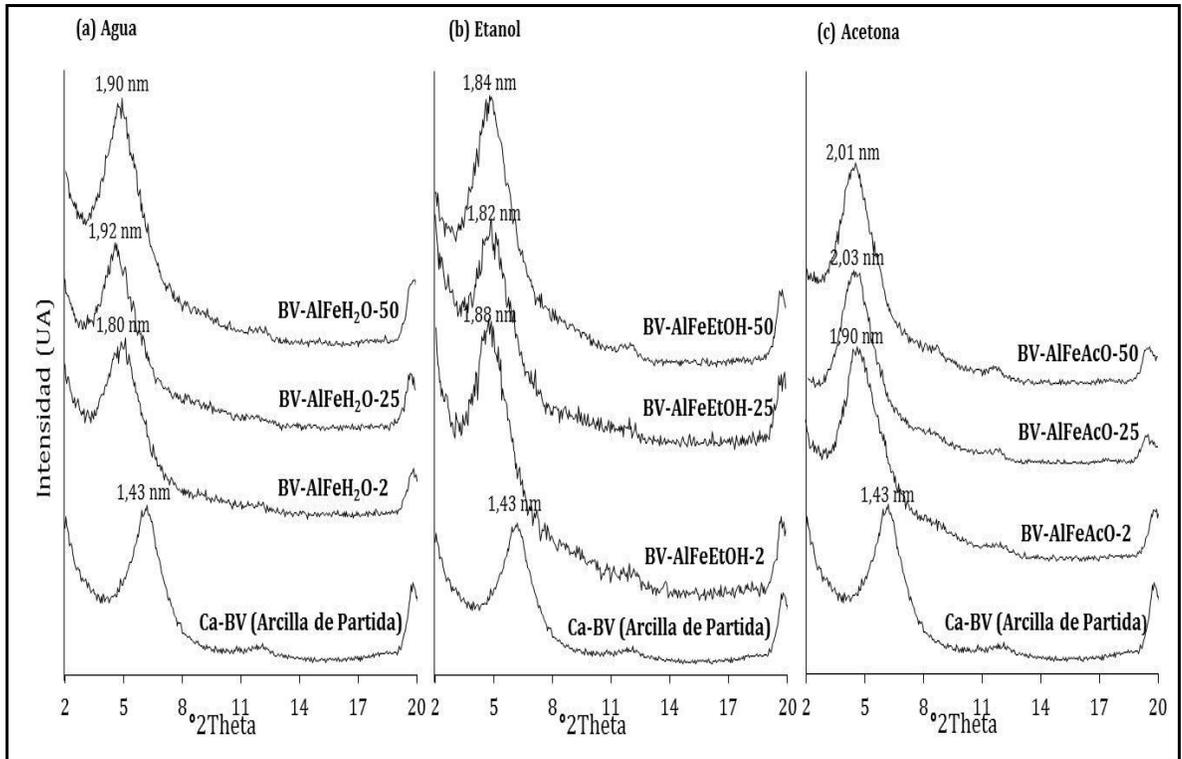
En cuanto a los contenidos de aluminio y hierro se observa un claro incremento en el porcentaje de estos dos metales en los sólidos modificados por intercalación/polarización en comparación con los obtenidos en la arcilla de partida; esto demuestra la inserción de especies de los dos metales presentes en la disolución intercalante. Resulta llamativo que el porcentaje de aluminio y hierro para la serie de sólidos suspendidos en agua disminuye al incrementar la concentración de arcilla, lo que indica que al operar en medio concentrado disminuye la eficiencia de incorporación de los dos metales, probablemente debido que se incrementa la gelificación de la fase arcillosa, lo que conlleva a una menor eficiencia de inserción de las especies policatiónicas respecto al proceso en medio diluido. Por el contrario, cuando se emplea acetona o etanol como medio de suspensión de la arcilla, el porcentaje de los dos metales que se inserta se incrementa al aumentar la concentración de suspensión de arcilla, con una menor desviación de los valores en etanol como medio de suspensión. Esto indica que el empleo de tales medios de suspensión orgánicos favorecen la intercalación de especies Al/Fe, sin verse notoriamente afectados por el incremento de la concentración de arcilla. Esto, posiblemente obedece a que la forma cálcica del aluminosilicato (Ca-BV) desfavorece su gelificación cuando se suspende en medios de carácter orgánico, alta polaridad y baja constante dieléctrica²⁴⁷⁻²⁴⁹.

²⁴⁷GALEANO L. A. *et al.* Op. cit. p. 527- 535.

²⁴⁸HERNÁNDEZ W. Op. cit. p. 1-65.

²⁴⁹VAUGHAN D. Op. cit. p. 187-198.

Figura 18. Patrones DRX-PO de los sólidos intercalados: efecto de la naturaleza del medio de suspensión y de la concentración de arcilla suspendida.



Fuente: Esta investigación.

En la Figura 18 se comparan los análisis DRX-PO de las arcillas modificadas en los tres medios de suspensión. Los difractogramas permiten observar la expansión de la interlámina del aluminosilicato con la inserción de las especies policatiónicas presentes en la disolución intercalante, evidenciada por el desplazamiento de la reflexión d_{001} hacia ángulos menores, con el subsecuente incremento en el espaciado basal respecto al de la arcilla de partida Ca-BV de 1,43 nm. En los difractogramas se observa la señal d_{001} desplazada hasta entre 4,8 y 4,35 $^{\circ}2\theta$, esto es, hasta espaciados basales que oscilan entre 1,80 y 2,03 nm para los materiales modificados.

La modificación de la arcilla de partida, en los tres medios de suspensión (agua, etanol o acetona) y a las tres concentraciones de arcilla (2,0; 25,0 o 50,0 % p/v.)

demostró resultados satisfactorios, ya que a pesar de cambiar la naturaleza del medio de suspensión y las concentraciones de arcilla, no se evidenció un cambio desfavorable en las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los mismos, respecto a los sólidos preparados por el método tradicional de pilarización, lo que indica la modificación exitosa del aluminosilicato. Cabe notar, que la señal entre 15 y 17 °2θ de los patrones DRX-PO de los sólidos intercalados observada anteriormente (ver Figura 12), no se observa en estas muestras, lo que demuestra la efectiva preparación de la disolución intercalante concentrada mixta, con baja incidencia de oxi-hidróxidos de los metales como sub-productos indeseados.

Tabla 14. Espaciado basal y ancho a altura media de pico (*aamp*) de sólidos modificados vía intercalación/pilarización.

MUESTRA	d_{001} (nm)	<i>aamp</i> (°2θ)
BV-AlFeH ₂ O-2	1,80	1,25
BV-AlFeH ₂ O-25	1,92	1,20
BV-AlFeH ₂ O-50	1,80	1,85
BV-AlFeEtOH-2	1,88	1,55
BV-AlFeEtOH-25	1,82	1,45
BV-AlFeEtOH-50	1,84	1,85
BV-AlFeAcO-2	1,90	1,90
BV-AlFeAcO-25	2,03	1,65
BV-AlFeAcO-50	2,01	1,90

Fuente: esta investigación.

En la serie de sólidos en la que se utilizó agua como medio de suspensión, se determinaron espaciados basales entre 1,80 y 1,92 nm, siendo el sólido a una concentración de arcilla en suspensión del 25,0 % p/v el que exhibió el incremento del espaciado basal más significativo (ver Tabla 14), posiblemente debido al cambio de pH de las suspensiones en medio concentrado (pH suspensión arcilla 2,0 % p/v igual a 5,13 y al 25,0 % p/v igual 4,77), si se tiene en cuenta que la disolución intercalante presentó un pH de 3,80 (ver Tabla 7). Esto sin duda afectó favorablemente la distribución de especies intercalantes de menor tamaño y mayor carga neta bajo altas

concentraciones de arcilla, previniendo parcialmente la hidrólisis de los oligocaciones en el medio de suspensión, así como la subsecuente formación de agregados de los metales altamente condensados y no intercalables. Este efecto se evidencia claramente con el marcado incremento del valor *aamp* para la muestra BV-AlFeH₂O-50. En la serie de sólidos utilizando acetona como medio de suspensión, los sólidos con mayor espaciado basal fueron los preparados al 25,0 y 50,0 % p/v de arcilla en acetona; este resultado confirma lo encontrado anteriormente por Galeano *et al.* entre otros²⁵⁰⁻²⁵³, reportando que se obtienen muy buenos resultados cuando se parte de la arcilla en su forma cálcica y se emplea acetona como medio de suspensión, gracias a la notoria disminución de la gelificación de la arcilla, con la disolución intercalante mucho menos susceptible frente a los cambios del pH en el medio de suspensión orgánico. En la serie de sólidos intercalados en etanol, las diferencias en los espaciados basales no fueron muy marcadas en función de la concentración de arcilla, es decir, se obtuvo una mayor uniformidad en el patrón de expansión de los sólidos provocando una distribución homogénea de especies aunque de menor tamaño promedio. Este efecto puede obedecer a la restricción de hinchamiento de la arcilla en este tipo de disolventes orgánicos con baja polaridad, ya que pueden coordinar los iones Ca²⁺, predominantes en la interlámina de la arcilla, llevando a expansiones controladas no mayores a 1,9 nm²⁵⁴.

La determinación de los valores del *aamp* de los difractogramas que se indican anteriormente y cuyos resultados se encuentran descritos en la Tabla 14, ilustran la distribución que pueden tener las diferentes especies metálicas una vez intercaladas dentro de la interlámina de la arcilla cálcica. Un pico ancho indica que el tamaño de las especies que expandieron la arcilla provocando el aumento en la reflexión *d*₀₀₁ presentó una distribución muy amplia, mientras que un pico bien definido y de menor

²⁵⁰ GALEANO A. Op. cit. p. 12-123

²⁵¹ MORENO S. *et al.* Op. Cit p. 103-114.

²⁵² SALERNO P. *et al.* Op. cit. p. 115-123.

²⁵³ FETTER G. *et al.* Op. cit. p. 41-45.

²⁵⁴ STORARO L. *et al.* Op. cit. p. 55-63.

amplitud, indica un tamaño más homogéneo de los pilares formados impartiendo mayor estabilidad estructural al aluminosilicato modificado. En este orden de ideas, el agua como medio de suspensión provee buenas condiciones de intercalación en medio diluido, pero en la medida en que se incrementa la concentración de arcilla también lo hace el grado de hidrólisis de las especies intercalantes, disminuyendo la eficiencia global del proceso, aunque esta tendencia se replica aun empleando etanol o acetona como medio de suspensión, los cambios en los valores *aamp* en función de la concentración de arcilla resultaron mucho menos pronunciados. Lo anterior, junto con otras condiciones como el menor coste comparado con la acetona y la menor volatilidad, justifican la elección del etanol como medio de suspensión adecuado para llevar a cabo la intercalación de arcillas cálcicas. Adicionalmente permite trabajar en suspensiones concentradas sin efecto significativo sobre la distribución de especies intercalantes en la interlámina del aluminosilicato lo cual, como se muestra más adelante, correlaciona muy bien con el comportamiento catalítico exhibido por la serie de materiales modificados en etanol como medio de suspensión.

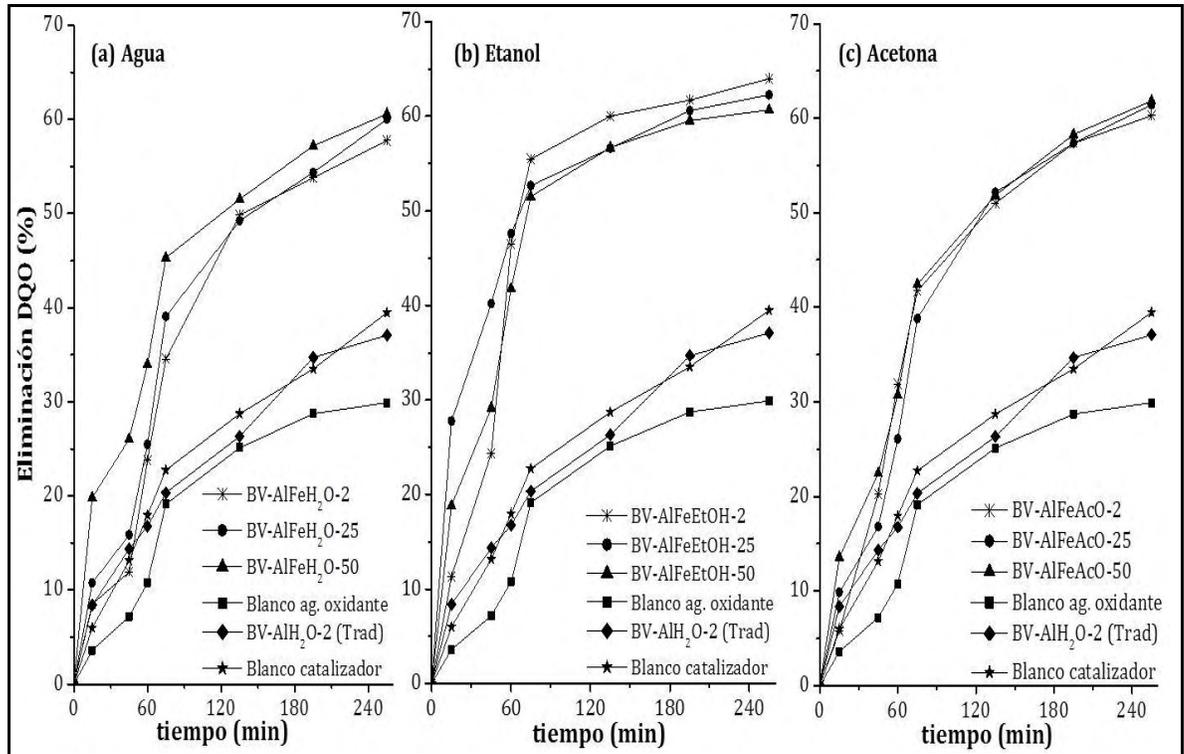
4.4. Evaluación de las arcillas modificadas en la potabilización catalítica de aguas superficiales crudas

Las condiciones en las que se llevaron a cabo los ensayos catalíticos se describieron anteriormente en la sección 3.5; los sólidos sometidos a evaluación catalítica fueron los modificados con la disolución intercalante definitiva (CTM= 0,6 mol/L y RH= 1,6). Los materiales fueron probados como sólidos activos en la reacción PCFH de eliminación de materia orgánica presente en el agua de abasto del acueducto de la ciudad de Pasto (Planta CENTENARIO- EMPOPASTO S.A. E.S.P), tomando dos parámetros para el seguimiento a la carga de la materia orgánica natural: DQO y CV (DQO_{inicial}= 40,14 mgO₂/L y CV_{inicial}= 42,0 UPC), debido a que son parámetros empleados por la empresa como referencia para el monitoreo continuo de la calidad del agua para consumo.

En las Figuras 19 y 20 se comparan las eficiencias catalíticas de los materiales en términos de eliminación porcentual de DQO y de CV, respectivamente, en función de la naturaleza del medio de suspensión empleado en su preparación y de la concentración de arcilla. En todos los casos se muestra el desempeño catalítico de los sólidos modificados contrastado frente a un ensayo *blanco de catalizador* (en presencia del sólido obtenido por el método tradicional de preparación con RAM = 2,0 %, pero sin adición de peróxido), un ensayo *blanco de agente oxidante* (en el cual se adicionó la cantidad estequiométrica de H₂O₂ necesaria para oxidar la carga total de DQO presente en el agua cruda, sin presencia de catalizador alguno). Adicionalmente, y para valorar más objetivamente el papel del hierro incorporado en los catalizadores arcillosos en el proceso de pilarización, así como el de los efectos texturales, también se muestra en cada caso el perfil catalítico arrojado por adición de H₂O₂ y de un catalizador tipo arcilla pilarizada con Al por el método tradicional de preparación (BV-AlH₂O-2-(trad.)).

En primera medida se puede observar que los materiales modificados en etanol presentaron las mayores eliminaciones de DQO al cabo de 4 h de reacción (Fig. 19); aunque en función de la concentración de arcilla se observa igualmente una proporcionalidad directa para los materiales modificados en agua e inversa para los modificados en etanol, claramente los preparados en este último medio exhibieron en cualquier caso un desempeño levemente superior en términos de eliminación de DQO. En contraste, los materiales modificados en acetona exhibieron prácticamente el mismo desempeño catalítico independientemente de la concentración de arcilla empleada; esta observación correlaciona muy bien con lo previamente evidenciado mediante la caracterización fisicoquímica de los materiales intercalados en los diferentes medios de suspensión. Un segundo aspecto bien interesante, es que pese a los bajos contenidos de Fe que fueron incorporados en los materiales modificados (menores al 1,0 % en peso), tal cantidad es suficiente para ejercer un marcado impacto sobre el desempeño catalítico de los materiales en la reacción PCFH.

Figura 19. Eliminación de DQO de agua cruda del río Pasto catalizada con arcillas modificadas en diferentes medios de suspensión.



Fuente: esta investigación.

De otro lado, claramente se puede descartar que las marcadas diferencias en la eficiencia de los catalizadores tipo Fe-arcilla obedezcan simplemente a la simple adsorción de los contaminante sobre la superficie de los sólidos, pues la superficie específica y la polaridad del sólido BV-AlH₂O-2-(trad.) son bastante comparables con las propiedades exhibidas por la misma arcilla modificada con el sistema mixto Al/Fe. La eliminación de DQO en presencia de la muestra BV-AlH₂O-2-(trad.) también pone de relieve que el contenido de hierro en la arcilla de partida (ver Tabla 13) no es el responsable de la alta actividad exhibida por las arcillas pilarizadas con Al/Fe. No menos importante, la comparación con el *blanco de agente oxidante* revela el muy importante papel que juegan los catalizadores en la activación del peróxido de hidrógeno hacia radicales hidroxilo altamente reactivos, pues la eliminación de DQO

no paso del 30 % luego de 4 h de reacción en presencia de la dosis estequiométrica de peróxido en ausencia de catalizador; por ejemplo, en presencia de la arcilla al 25,0 % modificada con Fe en etanol (BV-AlFeEtOH-25) este valor ascendió hasta el 64,6 % para una carga de catalizador de 0,5 g/L. Cabe notar que dado que esta concentración de catalizador es 10 veces inferior a la usualmente reportada en numerosos estudios de este tipo²⁵⁵⁻²⁵⁷, las eficiencias en la eliminación de la DQO son buenas, y se pueden incrementar notablemente hasta cerca del 100 % aumentando lentamente la carga de catalizador en el medio de reacción, como se describe más adelante en el ítem 4.4.2.

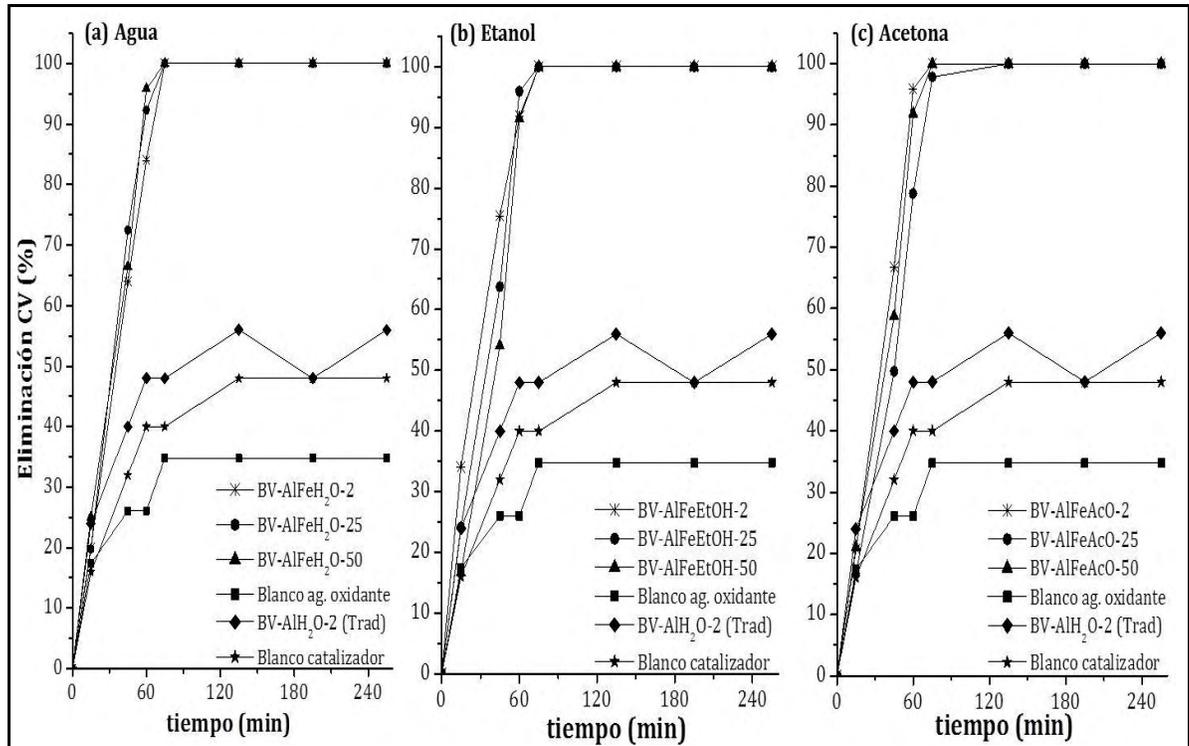
Por su parte, vale la pena destacar que el reemplazo de agua por etanol como medio de suspensión en la preparación de las Al/Fe-PILCs no solamente no disminuyó sino que incrementó la eficiencia catalítica de los materiales resultantes de la modificación con la disolución intercalante concentrada. Este efecto se pudo notar en dos vías: en la máxima eliminación de DQO alcanzada en 4 h de reacción, pero también en la degradación más rápida de la carga contaminante. Por ejemplo, a 75 minutos de reacción, correspondientes a 60 minutos de oxidación, la eliminación de DQO alcanzó cerca del 35 % en presencia del catalizador BV-AlFeH₂O-2, mientras que BV-AlFeEtOH-2 ascendió hasta el 55 %. Este mismo comportamiento se puede verificar comparando los materiales preparados en mayores concentraciones de arcilla. Esto puede indicar que aunque el método de preparación de los catalizadores en suspensiones etanólicas de la arcilla llevó a espaciados basales levemente inferiores así como más ampliamente distribuidos (según los *aamps*, ver Tabla 14) en tales materiales, la intercalación y estabilización de los oligómeros metálicos en forma de verdaderos pilares mixtos Al/Fe aparentemente se logró de mejor manera en el medio orgánico.

²⁵⁵ GALEANO A. Op. cit. p. 12-123

²⁵⁶ SANABRIA N. *et al.* Op. cit. p. 243-249.

²⁵⁷ GALEANO L. *et al.* Op. cit. p. 252-260.

Figura 20. Eliminación de CV de agua cruda del río Pasto catalizada con arcillas modificadas en diferentes medios de suspensión.



Fuente: esta investigación.

En la Figura 20 se graficó la eliminación de CV durante la misma serie de ensayos catalíticos, donde se observa que en un periodo de tiempo de 45 a 60 minutos después de comenzar a adicionar el agente oxidante al medio de reacción, se logra la eliminación del 100 % del color verdadero presente en el agua cruda. Estos resultados son más notorios en la serie de etanol, donde en los primeros instantes de reacción mostraron mayor actividad que los demás catalizadores. Por otra parte, se puede inferir que los elevados valores de eliminación de CV, mayores a los de DQO, posiblemente se obedecen a que el radical HO• ataca más rápidamente la fracción hidrofóbica de la materia orgánica, causante de color como los ácidos húmicos y fúlvicos con alta presencia de compuestos aromáticos, sobre los cuales la afinidad de

ataque del radical hidroxilo es mayor²⁵⁸. Al mismo tiempo, esto demuestra que la eliminación de color no implica necesariamente la mineralización total de la fracción más hidrofóbica de la MON, que se considera responsable del color, sino únicamente la ruptura altamente específica de los centros cromóforos allí implicados durante los primeros instantes de la reacción. Por último, es importante señalar que estos resultados de eliminación de CV no se vieron afectados de manera notoria ni por la naturaleza del medio de suspensión, ni tampoco por la concentración de arcilla empleados durante la preparación de los respectivos materiales.

Los gráficos de comparación de la eficiencia catalítica de los materiales preparados en los tres medios, manteniendo constante la concentración de arcilla en suspensión, tanto en términos de eliminación de DQO como de CV, se muestran en el Anexo I.

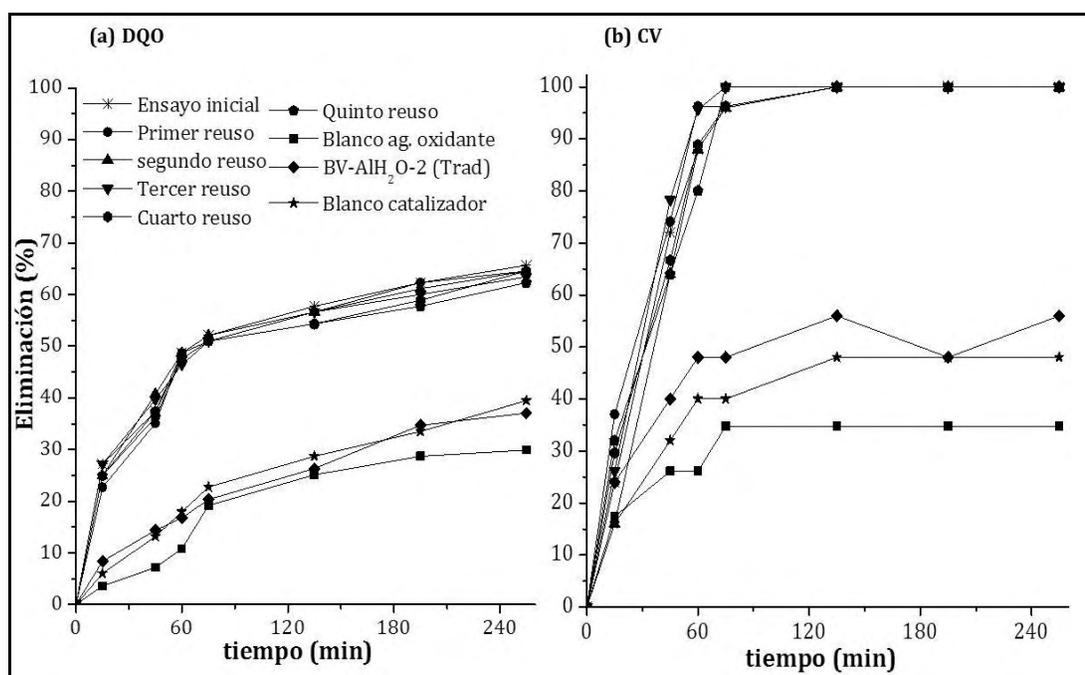
4.4.1. Estabilidad del catalizador tipo Al/Fe - PILC

Es importante destacar la alta estabilidad del catalizador BV-AlFeEtOH-25 en condiciones de reacción, pues no se observó disminución apreciable en la eficiencia de la eliminación de MON (tanto en términos de DQO como de CV) durante el reuso sucesivo del catalizador BV-AlFeEtOH-25 (ver Figura 21). Se observó una ligera disminución de la eliminación de DQO del 66 al 62 % y de CV del 89 al 80 % a los 60 minutos de reacción (ensayo inicial al quinto reuso respectivamente), posiblemente debido a la adsorción irreversible de materia orgánica sobre los sitios activos del catalizador. No se trata sin embargo de un fenómeno que haya afectado muy dramáticamente el desempeño del catalizador, pues se debe tener en cuenta que la materia orgánica natural se caracteriza por la presencia de compuestos orgánicos altamente condensados y por tanto de elevado peso molecular y difícil eliminación.

²⁵⁸ FARHATAZIZ A. *et al.* En: *Natl Stand Ref Data Ser.* (USA Natl. Bur. Stand.) (1977); p. 59-68.

De otro lado, dado que los análisis por EAA para el contenido de Fe en los efluentes de reacción arrojaron concentraciones menores a 0,5 mg/L en todos los ensayos catalíticos, se puede inferir que las especies de hierro formadas durante el proceso de intercalación/pilarización de la arcilla se fijaron fuertemente sobre o al interior de los pilares de alúmina, explicando de esta manera su baja lixiviación en el medio de reacción. Al respecto se ha reportado anteriormente, que para valores de RAM por debajo del 5,0 % en Fe disminuye seriamente la incidencia de oxi-hidróxidos de hierro depositados en la superficies de las Al/Fe-PILCs²⁵⁹⁻²⁶². De esto se deriva que el aporte de la reacción de Fenton activada en fase homogénea sobre las eliminaciones de DQO y CV observadas en nuestros ensayos catalíticos fue sumamente bajo.

Figura 21. Eliminación de MON de agua cruda del río Pasto catalizada por BV-AlFeEtOH-25: Estabilidad del catalizador frente al reúso sucesivo.



Fuente: esta investigación.

²⁵⁹ GALEANO A. Op. cit. p. 12-123

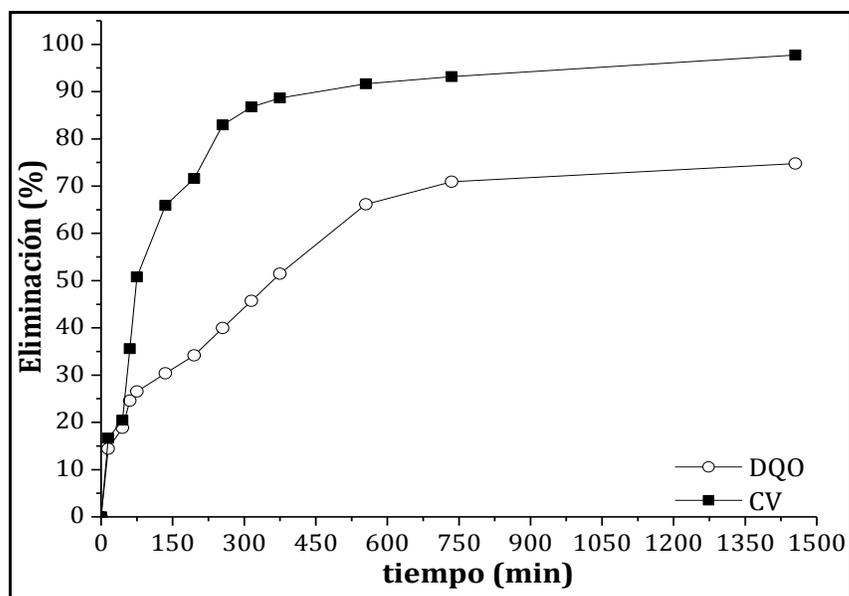
²⁶⁰ GALEANO L. *et al.* Op. cit. p. 271-281.

²⁶¹ SILVA L. ENRÍQUEZ J. Op. cit. p. 1-69.

²⁶² GALEANO L. *et al.* En: Op. cit. p. 252-260.

Para probar de manera más contundente la estabilidad del catalizador bajo condiciones agresivas y tiempos prolongados de reacción, se llevó a cabo un ensayo adicional de máxima eficiencia de acuerdo a las condiciones sugeridas por Navalon *et al.*²⁶³ y relacionadas en la sección 3.5. En la Figura 22 se ilustran los resultados arrojados por este ensayo en presencia del sólido BV-AlFeEtOH-25 bajo condiciones de alta relación [MON] : catalizador de aproximadamente treinta veces superior a la utilizada en los demás ensayos.

Figura 22. Ensayo de máxima productividad del catalizador BV-AlFeEtOH-25.



Fuente: esta investigación.

En este ensayo catalítico se obtuvo una eliminación de DQO mayor al 75 % ($DQO_{\text{final}} = 296 \text{ mgO}_2/\text{L}$) y de CV mayor al 95 % ($CV_{\text{final}} = 36,6 \text{ UPC}$), al cabo de 24 horas de reacción. Estos rendimientos se pueden considerar muy positivos, dadas las condiciones de reacción fuertemente desfavorables para el catalizador. Más aún si se compara con el desempeño en la eliminación de DQO obtenido previamente a baja

²⁶³ NAVALON S. *et al.* En: *Appl Catal B: Environ.* Vol. 99 (2010); p. 1-26.

relación MON/catalizador en presencia del mismo sólido (carga de catalizador de 0,5 g/L de agua cruda; DQO= 40,14 mgO₂/L; la eliminación de DQO fue cercana al 63 %); este destacable desempeño catalítico se podría atribuir a la menor velocidad de adición de peróxido de hidrógeno a lo largo de 24 h de reacción en lugar de 4 h, que puede facilitar la activación del mismo por parte del catalizador más selectivamente hacia radicales hidroxilo, así como una menor incidencia de reacciones secundarias de descomposición del agente oxidante. Vale la pena señalar que a 6 horas de reacción se obtuvo una eliminación de CV de aproximadamente el 90 % (solo 25 % de la dosis del agente oxidante ya adicionada), pero no se consiguió la completa eliminación, posiblemente debido a la disminución de la eficiencia de adsorción del contaminante en la arcilla por efectos del pH de operación (pH = 7,5), debido a que las sustancias húmicas (en su forma de carboxilatos a este pH de reacción) no son tan fácilmente adsorbidos en la interlámina de la arcilla (con densidad de carga de signo negativo); en contraparte, bajo estas condiciones de pH se puede suponer con bastante nivel de certeza, que la eliminación de color observada en este ensayo obedeció principalmente a la oxidación de las sustancias cromóforas, sin una contribución significativa de la simple adsorción sobre el catalizador.

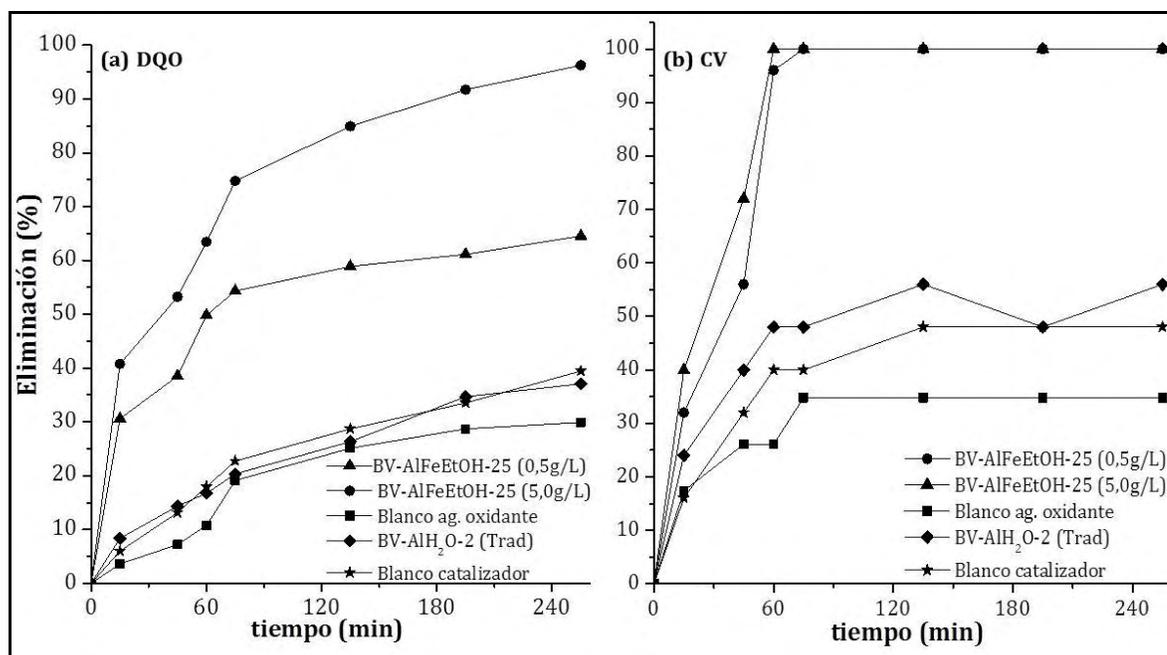
4.4.2. Ensayo catalítico con aumento de carga de catalizador

Para establecer cualitativamente el efecto de la carga de catalizador, se realizó un ensayo aumentando hasta 5,0 g/L la concentración del sólido BV-AlFeEtOH-25 en el agua cruda del río Pasto (Figura 23).

Se puede observar que al emplear una carga de catalizador de diez veces mayor a la utilizada en los ensayos previos, se obtuvo una mejora notable en la eliminación de DQO, alcanzando un 96 % en 4 horas de reacción con cerca del 74 % de tal eliminación lograda durante los primeros 60 minutos después de iniciar la adición del peróxido. Esto demuestra que un ajuste adicional de la carga de catalizador podría permitir la eliminación cuantitativa de la MON presente en este tipo de efluentes y en

tiempos de tratamiento aun menores. Por otra parte, se mantuvo la tendencia de eliminación de CV, alcanzándose la eliminación del 100 % del color en un tiempo aproximado de 60 minutos de tratamiento, aunque para la mayor carga de catalizador se encontró un mejor comportamiento con porcentajes de eliminación equivalente en menor tiempo de reacción. Con esto queda claro que la eficiencia del catalizador BV-AlFeEtOH-25 es susceptible de ser mejorada todavía más, idealmente, llevando a cabo un estudio posterior de optimización multi-variante que logre valorar de forma simultánea todos los parámetros claves en la operación de la tecnología PCFH, con la ayuda de herramientas estadísticas.

Figura 23. Eliminación catalítica de MON de agua cruda del río Pasto: Efecto de la carga de catalizador.



Fuente: esta investigación.

En síntesis, en esta investigación se logró la obtención de catalizadores altamente activos y estables en la depuración catalítica de aguas crudas mediante la reacción PCFH, aplicando una metodología novedosa de preparación de catalizadores tipo Al/Fe-PILC en medio concentrado, que simplifica enormemente el método

estándar habitualmente reportado en la literatura para la preparación de este tipo de materiales. La contrastación de los resultados obtenidos en la caracterización fisicoquímica como en la evaluación de la actividad catalítica de las tres series de sólidos obtenidos, demostró que la preparación de este tipo de materiales a partir de precursores concentrados se ve notablemente favorecida mediante la adopción de medios de suspensión alternativos, como acetona o etanol, llevando a la obtención de materiales funcionales con propiedades fisicoquímicas y catalíticas competitivas con las de los mismos materiales preparados mediante la metodología estándar en medio acuoso y suspensión diluida. El desarrollo del método de preparación del catalizador tipo Al/Fe-PILC en medio concentrado constituye un avance considerable en el propósito de viabilizar la implementación de la tecnología PCFH en el tratamiento a escala real de aguas crudas para la producción de agua para consumo.

CONCLUSIONES

Dentro de los propósitos generales del presente trabajo estaba el encontrar las condiciones óptimas de preparación de disoluciones concentradas de Al/Fe con alto contenido de especies oligoméricas que favorezcan la modificación de arcillas naturales tipo esmectita. Para esto fue necesario estudiar el efecto de incrementar la concentración total de metales CTM y de la relación de hidrólisis RH de las respectivas disoluciones. Subsidiariamente, en esta etapa de la investigación se exploró la preparación de las disoluciones mediante la adopción de una metodología patentada consistente en la hidrólisis catalizada para facilitar la estabilización de mayores concentraciones de los metales. Con base en estos resultados se seleccionó solo una disolución intercalante concentrada mixta (AlFe_{0,6}-RH_{1,6}; CTM~0,6 mol/L y RH = 1,6) para efectuar la totalidad de ensayos en la siguiente etapa del estudio. En esta, se evaluó el efecto de la naturaleza del medio de suspensión (agua, etanol o acetona) y de la concentración de arcilla (2, 25 o 50 % p/v) utilizada en el proceso de intercalación propiamente dicho. Estos resultados constituyen un importante avance en el propósito de viabilizar la preparación a escala industrial de Al/Fe-PILCs. Los materiales modificados, por último, fueron evaluados como sólidos activos en la peroxidación catalítica de materia orgánica natural presente en el agua superficial cruda del río Pasto (agua de abasto de la planta de potabilización EMPOPASTO S.A. E.S.P. – CENTENARIO) para la producción de agua de consumo, aplicación de enorme interés en todos los ámbitos, que llevó a la publicación de un artículo de investigación original en la revista Applied Catalysis B: Environmental, publicación de alto impacto referente en el campo de la catálisis ambiental.

De acuerdo a lo anterior, los principales hallazgos de esta investigación se pueden recoger en las siguientes conclusiones:

- i. Se obtuvo una serie de disoluciones intercalantes mixtas (Al/Fe) en medio concentrado. Los resultados revelaron que a medida que se incrementa la CTM

es necesario disminuir la RH final de las disoluciones para favorecer la estabilización de una mayor fracción de especies oligoméricas intercalantes, correspondientes a $(Al/Fe)_b$ en su determinación por el método Ferrón.

- ii. Las condiciones óptimas de preparación de la disolución intercalante con base en los resultados obtenidos en el presente estudio, fueron: CTM igual a 0,6 mol/L y RH igual a 1,6, condiciones bajo las cuales se logró minimizar la presencia de especies de aluminio insolubles, favoreciendo la estabilización de la fracción de especies $(Al/Fe)_b$.
- iii. Se demostró que el método espectrofotométrico Ferrón es una técnica versátil y económicamente viable en la determinación y cuantificación de las diferentes tipos de especies que se generan en disoluciones intercalantes de Al y de Al/Fe (para valores de RAM < 5,0 %).
- iv. El análisis elemental y térmico de los sulfatos de Al_{13} y $Al_{(13-x)}Fe_x$ (RAM= 2,0 y 5,0 %), a partir de las disoluciones hidrolizadas permitió establecer que el sulfato de Al_{13} cristalizó en su forma cúbica de fórmula molecular: $Na(Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12})(SO_4)_4 \cdot xH_2O$. La inclusión de hierro en diferentes proporciones llevó a cambios notorios en los correspondientes perfiles DRX-P y ATG-CDB, lo que evidenció la posible inclusión, al menos parcial, del Fe sustituyendo posiciones estructurales de las especies policatiónicas de Keggin basadas en Al (Al_{13}).
- v. Los ensayos de intercalación en medios de suspensión alternativos al agua permitieron evidenciar que el etanol permite la obtención, a partir de suspensiones concentradas, de arcillas pilarizadas con Al o Al/Fe exhibiendo propiedades fisicoquímicas y catalíticas comparables o incluso superiores a las

de los mismos materiales obtenidos a partir de suspensiones diluidas en agua (método tradicional).

- vi. El material que presentó propiedades fisicoquímicas y catalíticas más destacadas fue el preparado en etanol como medio de suspensión de la arcilla de partida (cruda, proveniente del Valle del Cauca) al 25,0 % p/v.
- vii. La evaluación de las propiedades catalíticas demostró que el catalizador referido alcanzó una alta eficiencia en la eliminación de la MON presente en el agua cruda del río Pasto, bajo condiciones ambientales de temperatura ($18 \pm 2,0$ °C) y presión (0,71 atm.) y dosis estequiométrica de H_2O_2 : hasta el 96 % de la DQO en 4 h de reacción y el 100 % del color verdadero en 45 minutos de reacción. Más aún, se evidenció que estos valores son aún susceptibles de mejorar poniendo a punto la relación óptima [MON]:[catalizador].
- viii. El catalizador no solo resultó altamente activo, sino también estable frente a la lixiviación química del metal responsable (Fe), presentando concentraciones inferiores a 0,5 mgFe/L de efluente.
- ix. De igual manera, exhibió una excelente “reusabilidad”, puesta de manifiesto a lo largo de seis ensayos catalíticos sucesivos sin pérdida significativa de actividad. El ensayo de máxima productividad del catalizador en presencia de una elevada concentración de MON (ácido húmicos y fúlvicos de origen natural) y a tiempo prolongado de reacción (24 h) tampoco dejó anticipar una marcada inactivación del material aun bajo condiciones de operación de mucha exigencia.

RECOMENDACIONES

Con los buenos resultados obtenidos en cuanto a la obtención de disoluciones hidrolizadas de Al/Fe con alta concentración metálica, que llevaron a la obtención de materiales claramente expandidos, se recomienda continuar con el trabajo investigativo para establecer el verdadero potencial del método de hidrólisis catalizada en la preparación de disoluciones mixtas Al/Fe aún más concentradas y con alto poder intercalante.

Dado el alto desempeño catalítico que se logró evidenciar para los materiales preparados en este trabajo, se recomienda especialmente continuar el estudio de optimización de los parámetros de operación de la reacción PCFH, tales como: la cantidad de catalizador, la velocidad de adición, dosis y concentración del peróxido de hidrógeno. Dicha optimización permitirá determinar el máximo desempeño que puede alcanzar el catalizador tipo Al/Fe-PILC preparado en medio concentrado en esta investigación, así como disminuir al mínimo posible el consumo de agente oxidante, haciendo el proceso no solo más viable desde el punto de vista económico, sino también ambientalmente más amigable.

Teniendo en cuenta que la evaluación catalítica cumple un papel de especial importancia en esta clase de trabajos, se hace necesaria la consecución de recursos para acceder a técnicas analíticas más específicas en el seguimiento de la concentración de MON a lo largo de las reacciones, como por ejemplo el carbono orgánico total (COT).

PRODUCTOS DE DIVULGACIÓN CIENTÍFICA

De los resultados obtenidos en este trabajo de grado se desprendieron los siguientes productos de divulgación científica:

- Galeano L.A. Bravo P.F. Luna C.D., Vicente M.A, Gil A. 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. *Appl. Catal. B-Environ.* 111-112 (2012) 527-535.
- P.F. Bravo, C.D. Luna, L.A. Galeano. Preparación de Al/Fe PILCs en medio concentrado y su aplicación en la eliminación de materia orgánica. En: I Congreso Latinoamericano de Estudiantes de Química Pura y Aplicada – XIV Encuentro Nacional de Estudiantes de Química, Bucaramanga – Colombia (Nov. 2012). Modalidad: Ponencia Oral.
- P.F. Bravo, C.D. Luna, L.A. Galeano, A. Gil, M.A. Vicente. “Preparación de una disolución hidrolizada mixta de $Al_{13-x}Fe_x$ en medio concentrado y su aplicación en la modificación de arcillas naturales vía intercalación/pilarización”. En: X Congreso Nacional de Estudiantes de Química Pura y Aplicada. Pereira – Colombia (Nov. 2011). Modalidad: Ponencia Oral.
- L.A. Galeano, P.F. Bravo, C.D. Luna, M.A. Vicente, A. Gil, M. Rosero, S.X. Delgado, G. Rodríguez, Removal of natural organic matter from a surface feedstock for drinking water production by Al/Fe-PILC – catalyzed wet peroxide oxidation: Effect of catalyst preparation from concentrated precursors. En: Water & Industry - International Water Association Specialist Conference, Valladolid – España (Mayo 2011). Modalidad: Ponencia oral.

- P.F. Bravo, C.D. Luna, L.A. Galeano. “Síntesis y caracterización de arcillas pilarizadas con el sistema mixto Al/Fe en medio concentrado”. En: XIII Encuentro Nacional de Estudiantes de Química. Pasto – Colombia (Abril. 2011). Modalidad: Ponencia Oral.
- C.D. Luna, P.F. Bravo, S.X. Delgado, M.Á. Vicente R, A. Gil, L.A. Galeano. Estudio de la especiación de disoluciones hidrolizadas mixtas Al-Fe en medio concentrado con el reactivo Ferrón. En: XXIX Congreso Latinoamericano de Química – CLAQ 2010, Cartagena – Colombia (Sept. 2010). Modalidad: Poster.
- L.A. Galeano, P.F. Bravo, C.D. Luna, J.R. Figueroa, S.X. Delgado, M.H. Rosero Moreano, G. Rodríguez. Montaje y validación de color real y demanda química de oxígeno en rango bajo para su posterior aplicación como variables de respuesta en oxidación catalítica húmeda asistida con peróxido de hidrógeno. En: I Simposio Internacional Ambiental, Manizales – Colombia (Sept. 2009). Modalidad: Poster.

BIBLIOGRAFÍA

AHMAD M. Synthesis of α -alumina powder with internal nanostructures from Al13-cluster. En: *Materials Letters*. Vol. 62 (2008); p. 2339–2342.

AKMEHMET I. OTKER M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O_3 and O_3/H_2O_2 processes. En: *Chemosphere*. Vol. 50 (2003); p. 85–95.

AL-HAYEK N. DORÉ M. Oxydation des phenols par le peroxyde d'hydrogene en milieu aqueux en presence de fer supporte sur alumine. En: *Water Res*. Vol. 24 (1990); p. 973-982.

AOUAD A. MANDALIA T. BERGAYA F. A novel method of Al-pillared montmorillonite preparation for potential industrial up-scaling. En: *Appl Clay Sci*. Vol. 28 (2005); p. 175-182.

APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th ed. American Public Health Association, Washington, DC, 2005, 5220D and 2120C.

ARSLAN ALATON I. DOGRUEL S. BAYKAL E. GERONE G. Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent. En: *J Environ Manage*. Vol. 73 (2004); p 155–163.

AZABOU S. NAJJAR W. GARGOUBI A. GHORBEL A. SAYADI S. Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants: Part II. Degradation and detoxification of low-molecular mass phenolic compounds in model and real effluent. En: *Appl Catal B-Environ*. Vol. 77 (2007); p. 166–174.

BADIS A. FERRADJI F. BOUCHERIT A. FODIL D. BOUTOUMI H. Removal of natural humic acids by decolorizing actinomycetes isolated from different soils Algeria, for application in water purification. En: *Desalination*. Vol. 259 (2010); p. 216–222.

BARRAULT J. ABDELLAOUI M. BOUCHOULE C. MAJESTÉ A. TATIBOUËT J. LOULOUDI A. PAPAYANNAKOS N. GANGAS N. Catalytic wet peroxide oxidation over mixed Al-Fe, pillared clays. En: *Appl Catal B-Environ*. Vol. 27 (2000); p. 225–230.

BARRAULT J. BOUCHOULE C. ECHACHOUI K. FRINI-SRASRA N. TRABELSI M. BERGAYA F. Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO), of phenol over mixed (Al—Cu)-pillared clays. En: *Appl Catal B-Environ*. Vol. 15 (1997); p. 269-274.

BARRAULT J. TATIBOUËT J. PAPAYANNAKOS N. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron or copper species. En: *Surf Chem Catal.* Vol. 3 (2000); p. 777–783.

BEKBOLET M. SUPHANDAG A. UYGUNER C. An investigation of the photocatalytic efficiencies of TiO₂ powders on the decolourisation of humic acids. En: *J Photoch Photobio A-Chemistry.* Vol. 148 (2002); p. 121–128.

BELKHADEM F. CLACENS J. BENGUEDDACH A. FIGUERAS F. Acidity and catalytic properties for the alkylation of aromatics of PILCs with mixed oxide pillars prepared from two different bentonites. En: *Appl Catal A-General.* Vol. 298 (2006); p. 188–193.

BELTRAN F. En: *Ozone Reaction Kinetics for Water and Waste Water Systems*, Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, (2003).

BERGAYA F. LAGALY G. VAYER M. Chapter 12.10 Cation and Anion Exchange. En: *Hand Clay Sci.* vol. 1 (2006); p. 979-1001.

BUFFLE J. LEEUWAN H. En: Editors, *Environmental Particles*, Lewis Publishers, Chelsea (1992).

BUGOSH J. WILMINGTON D. *US Patent*, 2,915,475. 1959.

CAI W. Template-free hydrothermal fabrication of hierarchically organized γ -AlOOH hollow microspheres. En: *Micropor Mesopor Mater.* Vol. 122 (2009); p. 42–47.

CAÑIZARES P. VALVERDE J. SUN KOU M. MOLINA C. Synthesis and characterization of PILCs with single and mixed oxide pillars prepared from two different bentonites. A comparative study. En: *Micropor Mesopor Mat.* Vol. 29 (1999); p. 267–281.

CARRIAZO J. CENTENO M. ODRIÓZOLA J. MORENO S. MOLINA R. Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions. En: *Appl Catal A-General.* Vol. 317 (2007); p. 120–128.

CARRIAZO J. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al–Ce–Fe. En: *Water Res.* Vol. 39 (2005); p. 3891–3899.

CARRIAZO J. GUÉLOU E. BARRAULT J. TATIBOUËT J. MORENO S. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al–Cu or Al–Fe modified clays. En: *Appl Clay Sci.* Vol. 22 (2003); p. 303–308.

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

- CARRIAZO J. MOLINA R. MORENO S. *Bol Geología*. Vol. 26 43, (2004).
- CARRIAZO J. MOLINA R. MORENO S. En: *Rev Col Quím*. Vol. 36 (2) (2007); p. 213-225.
- CARVALHO A. MARTINS A. SILVA J. PIRES J. VASQUES H. CARVALHO B. En: *Clay Clay Miner*. Vol. 51(3) (2003); p. 340-349.
- CATRINESCU C. ARSENE D. TEODOSIU C. Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of *para*-chlorophenol over Al/Fe pillared clays (AlFePILCs) prepared from different host clays. En: *Appl Catal B-Environ* Vol. 101 (2011); p. 451–460.
- CAUDO S. CENTI G. GENOVESE C. PERATHONER S. Copper- and iron-pillared clay catalysts for the WHPCO of model and real wastewater streams from olive oil milling production. En: *Appl Catal B-Environ*. Vol. 70 (2007), p. 437-446.
- CHANG R. COLLEGE W. Química. Ed. Mc Graw Hill. 7^a edición. 2002, 301p.
- CHEN Z. LUAN Z. FAN J. ZHANG Z. PENG X. FAN B. Effect of thermal treatment on the formation and transformation of Keggin Al₁₃ and Al₃₀ species in hydrolytic polymeric aluminum solutions. En: *Colloid Surface A*. Vol. 292 (2007); p. 110-118.
- CHILOM G. BRUNS A. RICE J. Aggregation of humic acid in solution: Contributions of different fractions. En: *Org Geochem*. Vol. 40 (2009); p. 455–460.
- CHIRCHI L. GHORBEL A. Use of various Fe-modified montmorillonite samples for 4-nitrophenol degradation by H₂O₂. En: *Appl Clay Sci*. Vol. 21 (2002); p. 271–276.
- CHRISTOSKOVA S. STOYANOVA M. Degradation of phenolic waste waters over Ni-Oxide. En: *Water Res*. Vol. 35 (8) (2001); p. 2073-2077.
- CHU Y.Y. WANG W.J. WANG M. Anodic oxidation process for the degradation of 2, 4-dichlorophenol in aqueous solution and the enhancement of biodegradability. En: *J Hazard Mater*. Vol. 180 (2010); p. 247–252.
- CLAPP C. HAYES M En: *Soil Sci*. Vol. 164 (1999); p. 777.
- CROWTHER N. LARACHI F. Iron-containing silicalites for phenol catalytic wet peroxidation. En: *Appl Catal B-Environ*. Vol. 46 (2003); p. 293-305.
- DABBAGH H. An XRD and Fourier-transformed infrared spectroscopy investigation of single and mixed γ -alumina and thorium oxide. En: *J Molecular Catal A-Chemical*. Vol. 238 (2005); p. 72–77.

DESTAILLATS H. COLUSSI A. JOSEPH J. HOFFMANN M. En: *J Phys Chem A*. Vol. 104 (2003); p. 8930–8935.

DIANO W. RUBINO R. SERGIO M. Al-pillared montmorillonite: Preparation from concentrated slurries of homoionic Ca clay, characterization and thermal stability. En: *Micropor Material*. Vol. 2 (1994); p. 179-184.

DUITAMA L. M. Catálogo de propiedades físicas, químicas y mineralógicas de las arcillas para cerámica roja en los centros urbanos de Medellín, Ibagué y Sabana de Bogotá. En: Instituto Colombiano de Geología y Minería Ingeominas. Santa Fé de Bogotá. Colombia (2003).

FABRIS, R. CHOW C.W.K. DRIKAS M. EIKEBROKK B. Comparison of NOM character in selected Australian and Norwegian drinking waters. En: *Water Res*. Vol. 42 (2008); p. 4188–4196.

FARHATAZIZ A. ROSS B. En: *Natl. Stand. Ref. Data Ser.* (USA Natl. Bur. Stand.) (1977); p. 59-68.

FENG C. SHI B. WANG D. LI G. TANG H. Characteristics of simplified ferron colorimetric solution and its application in hydroxy-aluminum speciation. En: *Colloid Surface A*. 287 (2006); p. 203–211.

FENG C. Differentiation of hydroxyl-aluminum species at lower OH/Al ratios by combination of ²⁷Al NMR and Ferron assay improved with kinetic resolution. En: *Colloid Surface A*. 305 (2007); p. 76–82.

FETTER G. HEREDIA G. VELASQUEZ L. MAUBERT A. BOSH P. Synthesis of aluminum-pillared montmorillonites using highly concentrated clay suspensions. En: *App Catal A-General*. Vol. 162 (1997); p. 41-45.

FIGUERAS F. En: *Catal Rev*. Vol. 30 (3) (1988); p. 457-499.

FRINI N. CRESPI M. TRABELSI M. MESSAD D. VAN DAMME H. BERGAYA F. Preliminary results on the properties of pillared clays by mixed Al-Cu solutions. En: *Appl Clay Sci*. Vol. 12 (1997); p. 281-292.

FURRER G. GFELLER M. WEHRLI B. On the chemistry of the Keggin Al₁₃ polymer: Kinetics of proton-promoted decomposition. En: *Geochim Cosmochim Ac.* 63(19/20) (1999); p. 3069–3076.

FURRER G. The formation of polynuclear Al₁₃ under simulated natural conditions. En: *J Colloid Interf Sci*. 149(1) (1992); p. 56-67.

FURRER G. On the Chemistry of the Keggin Al₁₃ Polymer. En: *Geochim Cosmochim Acta*. 56 (1992); p. 3831-3838.

GALEANO A. BRAVO P.F. LUNA C.D. VICENTE M.A. GIL A. 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: *Appl Catal B-Environ* 111-112 (2012); p. 527– 535.

GALEANO A. “Modificación y caracterización de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación catalítica en la oxidación de fenol”. Tesis de maestría en Química. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. Santa Fé de Bogotá. Colombia 2003.

GALEANO A. Effect of the atomic active metal ratio in (Al/Fe)-, (Al/Cu)- and (Al/ Fe–Cu)-intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange. En: *Appl Catal B-Environ*. Vol. 100 (2010); p. 271–281.

GALEANO A. Strategies for immobilization of manganese on expanded natural clays: Catalytic activity in the CWPO of methyl orange. En: *Appl Catal B-Environ*. Vol. 104 (2011); p. 252–260.

GARCÍA E. SUARES B. En: *Las Arcillas: Propiedades y Usos*. Universidad Complutense de Madrid (2000); p. 8-10.

GARCÍA GUINEA J. MARTÍNEZ FRIAS J. En: *Textos Universitarios (C.S.I.C.)*. vol. 15 (1990); p. 23-25.

GARRIDO-RAMIREZ E. THENG B. MORA M. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — A review. En: *Appl Clay Sci*. Vol. 47 (2010); p. 182-192.

GHOSH P. SAMANTA A.N. RAY S. Reduction of COD and removal of Zn²⁺ from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation. En: *Desalination*. Vol. 266 (2011); p. 213–217.

GIL A. GANDIA L.M. VICENTE M.A. Main factors controlling the texture of zirconia and alumina pillared clays. En: *Catal Rev*. Vol. 42(1-2) (2000); p. 145 – 212.

GIOVANNIELLO R. *US Patent*, 5,358,694 (1994).

GRIM ERWAN. *Clay miner*. Mc Graw-Hill Book Company, Inc Ed, 2nd ed. New York, (1968).

GUÉLOU E. BARRAULT J. FOURNIER J. TATIBOUËT J. Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron. En: *Appl Catal B-Environ*. Vol. 44 (2003); p. 1–8.

HE T. En: *Materials Letters*. Vol. 62 (2008); p. 2939–2942.

HERNÁNDEZ W. "Modificación de una Bentonita Colombiana con Al-Fe a partir de suspensiones concentradas de arcilla". En: Trabajo de grado. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. Santa Fé de Bogotá. Colombia (2003).

JING Y. LI L. ZHANG Q. LU P. LIU P. LÜ X. Photocatalytic ozonation of dimethyl phthalate with TiO₂ prepared by a hydrothermal method. En: *J of Hazard Material*. Vol. 189 (2011); p. 40–47.

JOHANSSON G. En: *Acta Chem Scand*. Vol. 14(3) (1960); p. 771-773.

JONES J. *US Patent*, 3,476,509 (1969).

JONES W. En: *Catal Today*. (1988); p. 403 – 412.

JOSEPH C. PUMA G. BONO A. KRISHNAIAH D. Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review. En: *Ultrason Sonochem*. Vol. 16 (2009); p. 583–589.

KALOIDAS V. KOUFOPANOS C. GANGAS N. PAPAYANNAKOS N. Scale-up studies for the preparation of pillared layered clays at 1 kg per batch level. En: *Micropor Material*. Vol. 5 (1995); p. 97-106.

KENDALL T. "Bentonite. Major Market Review. En: *Ind Miner*. (1996); p. 25-37.

KIM S. CORAPCIOGLU M. Contaminant transport in dual-porosity media with dissolved organic matter and bacteria present as mobile colloids. En: *Journal Hydrol*. Vol. 266 (2002); p. 269-283.

KLEIN C. HURLBULT C S. JOHN JR. En: *Manual of Mineralogy*. Wiley & Sons. (1993); p. 50-82.

KLOPROGGE J.T. Pillared Clays: preparation and characterization of clay minerals and aluminum-based pillaring agents. (1965).

KUO V. WANSER C. *US Patent* 4,362,643 (1982).

KUO V. *US Patent* 4,417,996 (1983).

KURGAN M. SUGUNAN S. En: *Chem Eng J*. Vol. 115 (2006); p. 139–146.

KUZNETSOVA E. SAVINOV E. VOSTRIKOVA L. PARMON V. Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system FeZSM-5/H₂O₂. En: *Appl Catal B-Environ*. Vol. 51 (2004); p. 165-170.

LI B. XU X. ZHU L. DING W. MAHMOOD Q. Catalytic ozonation of industrial wastewater containing chloro and nitro aromatics using modified diatomaceous porous filling. En: *Desalination*. Vol. 254 (2010); p. 90–98.

LI M. LI J.T. SUN H.W. Sonochemical decolorization of acid black 210 in the presence of exfoliated graphite. En: *Ultrason Sonochem*. Vol. 15 (2008); p. 717-723.

LIOU R. CHEN S. HUNG M. HSU C. LAI J. Fe (III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution. En: *Chemosphere*. Vol. 59 (2005); p. 117-125.

LUCKHAM P.F. ROSSI S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. En: *Adv Colloid Interfac* Vol. 82 (1999); p. 43-92.

MAJZIK A. TOMBÁČZ E. Interaction between humic acid and montmorillonite in the presence of calcium ions I. Interfacial and aqueous phase equilibria: Adsorption and complexation. En: *Org Geochem*. Vol. 38 (2007); p. 1319–1329.

MASOMBOON N. RATANATAMSKUL C. LU M. Kinetics of 2,6-dimethylaniline oxidation by various Fenton processes. En: *J Hazard Mater*. Vol. 192 (2011); p. 347– 353.

MCCARTHY J. CZERWINSKI K. SANFORD W. JARDINE P. MARSH J. Mobilization of transuranic radionuclides from disposal trenches by natural organic matter. En: *J Contam Hydrol*. Vol. 30 (1998); p. 49-77.

MELERO J. CALLEJA G. MARTÍNEZ F. MOLINA R. PARIENTE M. Nanocomposite Fe₂O₃/SBA-15: An efficient and stable catalyst for the catalytic wet peroxidation of phenolic aqueous solutions. En: *Chem Eng J*. Vol. 131 (2007); p. 245-256.

MERKL G. *US Patent* 4,038,373 (1977).

MOLINA C. CASAS J. ZAZO J. RODRÍGUEZ J. A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation. En: *Chem Eng J*. Vol. 118 (2006); p. 29–35.

MOLINA C. Al-pillared hectorite and montmorillonite prepared from concentrated clay suspensions: structural, textural and catalytic properties. En: *Stud Surf Sci Catal*. Vol. 130 (2000); p. 983-988.

MOLINA C. En: *Clay Clay Miner*. Vol. 40 (1992); p. 480.

MOLINARD A. En: "Physicochemical and gas adsorption properties of ion exchanged alumina pillared clays". Doctoral Thesis. University of Antwerp (UIA). Antwerp (1994).

MOORE D. REYNOLDS R. Jr. En: X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Ed. Oxford University Press 2nd ed. New York (1997).

MORENO S. GUTIERREZ E. ALVAREZ A. PAPAYANAKOS N. PONCELET G. Al-pillared clays: from lab syntheses to pilot scale production characterisation and catalytic properties. En: *Appl Catal A-General*. Vol. 165 (1997); p. 103-114.

MORENO S. Hydroconversion of Heptane over Pt/Al-Pillared Montmorillonites and Saponites. A Comparative Study. En: *J Catal.* vol. 162, (1996); p. 196-208.

MORENO S. Al-, Al,Zr-, and Zr-Pillared Montmorillonites and Saponites: Preparation, Characterization, and Catalytic Activity in Heptane Hydroconversion. En: *J Catal.* 182 (1999); p. 174-185.

NAJJAR W. AZABOU S. SAYADIS. GHORBEL A. Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants: Part I. Reactivity of tyrosol over Al-Fe, PILC. En: *Appl Catal B-Environ.* Vol. 74 (2007); p. 11-18.

NAM H.J. EBINA T. MIZUKAMI F. Formability and properties of self-standing clay film by montmorillonite with different interlayer cations. En: *Colloid Surface A*. Vol. 346 (2009); p. 158-163.

NAVALON S. ALVARO M. GARCIA H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. En: *Appl. Catal. B: Environ.* Vol. 99 (2010); p. 1-26.

NEWMAN A.C.D. BROWN G. En: A.C.D. Ed. Newman. Chemistry of Clays and Clay Minerals, Mineralogical Society Monograph, *Mineralogical Society* Vol. 6 (1987); p. 2-128.

NEYEN E. BAEYENS J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. En: *J Hazard Mater.* Vol B98 (2003); p. 33-50.

OLAYA A. MORENO S. MOLINA R. Synthesis of pillared clays with aluminum by means of concentrated suspensions and microwave radiation. En: *Catal Comm.* Vol. 10 (2009); p. 697-701.

PEREZ-ESTRADA L. MALATO S. AGUERA A. FERNANDEZ-ALBA A. Degradation of dipyrone and its main intermediates by solar AOPs: Identification of intermediate products and toxicity assessment. En: *Catal Today.* Vol.129 (2007); p. 207-214.

- PINZÓN J. CORREDOR Y. En: *Rev Col Quím. Vol. 23(1) (1994)*; p. 33-38.
- PINZÓN J. En: *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol. 35(5) (1996)*; p. 337-442.
- POINT D. BAREILLE G. BAALOUSHA M. AMOUROUX D. LE COUSTOMER P. DONARD O. En: *Geochim Cosmochim Ac. (2005)*
- QIAN Z. FENG H. YANG W. JIN X. WANG Y. BI S. Density functional studies of the structural characteristics, ^{27}Al NMR chemical shifts and water-exchange reactions of $(\text{Al}_3\text{O}_8, (\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{26}^{18+} \text{Al}_{30})$ in aqueous solution. En: *Geochim Cosmochim Ac. Vol.74 (2010)*; p. 1230-1237.
- RAVIKUMAR J. GUROL M. En: *Technologies for the nineties, Vol 2. Wesley (Ed).*
- RAVINDRA REDDY C. BHAT Y.S. NAGENDRAPPA G. JAI PRAKASH B.S.. Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy. En: *Catal Today. Vol. 141 (2009)*; p. 157-160.
- RIZZO L. MERIC S. KASSINOS D. GUIDA M. RUSSO F. BELGIORNO V. Degradation of diclofenac by TiO_2 photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays. En: *Water Res. Vol. 43 (2009)*; p. 979 - 988.
- SALERNO P. MENDIOROZ S. Preparation of Al-pillared montmorillonite from concentrated dispersions. En: *Appl Clay Sci. Vol. 22 (2002)*; p. 115-123.
- SANABRIA N. CENTENO M. MOLINA R. MORENO S. Pillared clays with Al-Fe and Al-Ce-Fe in concentrated medium: Synthesis and catalytic activity. En: *Appl Catal A-General. Vol. 356 (2009)*; p. 243-249.
- SANABRIA N. Mechanical and textural properties of extruded materials manufactured with AlFe and AlCeFe pillared bentonites. En: *Appl Clay Sci. Vol. 47 (2010)*; p. 283-289.
- SANABRIA N. Synthesis of pillared bentonite starting from the Al-Fe polymeric precursor in solid state, and its catalytic evaluation in the phenol oxidation reaction. En: *Catal Today. Vol. 133-135 (2008)*; p. 530-533.
- SANCHEZ A. MONTES M. Influence of the preparation parameters particle size and aluminium concentration, on the textural properties of Al-pillared clays for a scale-up process. En: *Micropor Mesopor Material. Vol. 21 (1998)*; p. 117-125.
- SCHOONHEYDT R. LEEMAN H. En: *Clay Minerals. Vol. 27 (1992)*; p. 249.

SHEMER H. LINDEN K. Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H₂O₂ treatment. En: *J Hazard Mater*. Vol. B136 (2006); p. 553–559.

SHI B. Separation of Al₁₃ from polyaluminum chloride by sulfate precipitation and nitrate metathesis. En: *Sep Purif Technol*. Vol. 54 (2007); p. 88–95.

SILVA L. ENRÍQUEZ J. “Modificación y caracterización de arcillas colombianas con Al/Fe, Al/Cu y Al/Fe-Cu como sólidos activos en la oxidación catalítica húmeda de material orgánico bio-refractario en medio acuoso diluido”. En: Trabajo de grado. Departamento de Química. Universidad de Nariño. San Juan de Pasto. Colombia (2008).

SIMPSON A. KINGEY W. HAYES M. SPRAUL M. HUMPFER E. DVORTSAK P. KERSSEBAUM R. GODEJOHANN M. HOFMANN M. En: *Naturwissenschaften*. Vol. 89 (2002); p. 84–88.

SIVAIAH M. PETIT S. BRENDLÉ J. PATRIER P. Rapid synthesis of aluminium polycations by microwave assisted hydrolysis of aluminium via decomposition of urea and preparation of Al-pillared montmorillonite. En: *Appl Clay Sci*. Vol. 48 (2010); p. 138–145.

STERTE J. En: *Clay Clay Miner*. Vol. 34 (1986); p. 658.

STORARO L. LENARDA M. GANZERLA R. RINALDI A. Preparation of hydroxy Al and Al/Fe pillared bentonites from concentrated clay suspensions. En: *Micropor Material*. Vol. 6 (1996); p. 55-63.

STORARO L. Hydroxy-Al pillaring of concentrated suspensions of smectite clays. En: *Micropor and Mesopor Material*. Vol. 20 (1998); p. 317 -331.

SWIETLIK J. DABROWSKA A. RACZYK-STANISLAWIAK U. NAWROCKI J. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone. En: *Water Res*. Vol. 38 (2004); p. 547–558.

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

TIMOFEEVA M.N. KHANKHASAEVA S.TS. CHESALOV YU.A. TSYBULYA S.V. PANCHENKO V. 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: *Appl Catal B-Environ*. Vol. 88 (2009); p. 127–134.

TOMBÁ CZ E. SZEKERES M. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. En: *Appl Clay Sci.* Vol. 27 (2004); p. 75– 94.

TOMLINSON A. En: *J Porous Mat.* Vol. 5 (1998); p. 259–274.

TORRA, F. VALERO, J. BISBAL, L. TOUS, J. En: *Tecnología del Agua*, ISSN 0211-8173, 177 (1998); p. 58-67.

UYGUNER C. BEKBOLET M. Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV–vis and fluorescence spectroscopy. En: *Catal Today.* Vol. 101 (2005); p. 267–274.

UYGUNER C. A comparative study on the photocatalytic degradation of humic substances of various origins. En: *Desalination.* Vol. 176 (2005); p. 167-176.

VAN OLPHEN H. En: *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, Wiley (Ed), 2nd ed. New York. (1977).

VAUGHAN D. Pillared clays - a historical perspective. En: *Catal Today.* 2 (1988); p. 187-198.

VELDE B. En: *Introduction to clay minerals. Chemistry, origins, uses and environmental significance.* Ed. Chapman & Hall. (1992).

VELDE B. En: *Origin and Mineralogy of Clays: Clays and the environment.* Ed. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg (1995).

VREYSEN S. MAES A. Influence of the synthesis method of Al-hydroxy intercalated clays on their fulvic acid sorption capacity. En: *Appl Clay Sci.* Vol. 32 (2006); p. 283–290.

WARWICK P. HALL A. PASHLEY V. BRYAN N. GRIFFIN D. Modelling the effect of humic substances on the transport of europium through porous media: a comparison of equilibrium and equilibrium/kinetic models. En: *J Contam Hydrol.* Vol. 42 (2000); p. 19-30.

WEI Q. FENG C. WANG D. SHI B. ZHANG L. WEI Q. TANG H. Seasonal variations of chemical and physical characteristics of dissolved organic matter and trihalomethane precursors in a reservoir: a case study. En: *J Hazard Mater.* Vol. 150 (2008); p. 257–264.

WILSON M. En: *Clay miner: spectroscopic and chemical determinative methods.* Ed. Chapman & Hall (1995).

YETILMEZSOY K. SAKAR S. Improvement of COD and color removal from UASB treated poultry manure wastewater using Fenton's oxidation. En: *J Hazard Mater.* Vol. 151 (2008), p. 547-558.

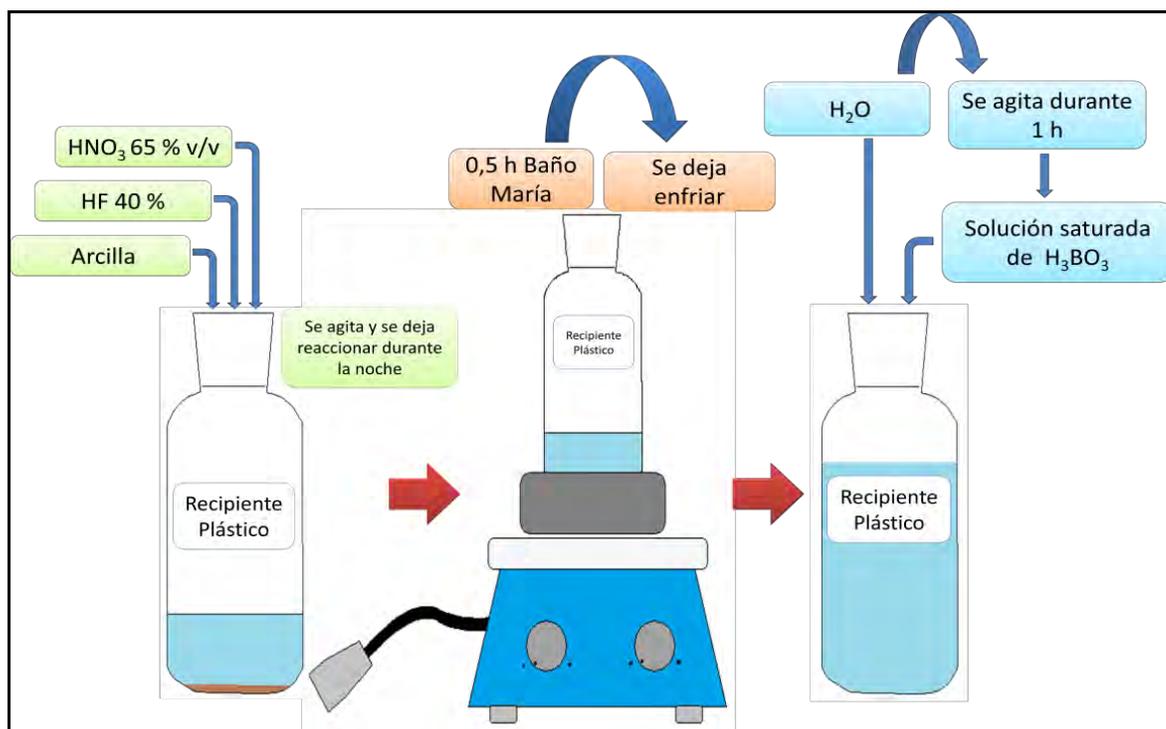
ZAZO J. CASAS J. MOHEDANO A. RODRÍGUEZ J. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. En: *Appl Catal B-Environ.* Vol. 65 (2006); p. 261-268.

ZHANG L. Hydrothermal synthesis and characterization of core/shell AlOOH microspheres. En: *Micropor Mesopor Mater.* Vol. 119 (2009); p. 208-216.

ANEXOS

Anexo A

Digestión ácida previa, análisis por EAA.



Fuente: Esta investigación.

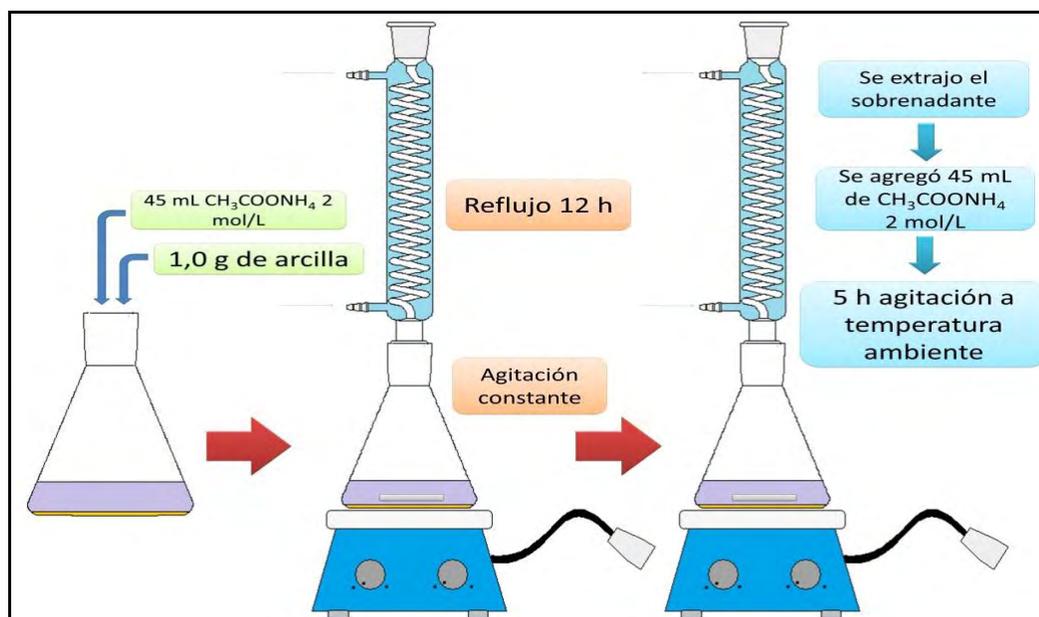
Condiciones de reactivos para análisis por EAA.

REACTIVOS	CANTIDAD
Muestra	0,05 g
Ácido fluorhídrico	4,0 mL
Ácido nítrico	1,0 mL
Solución Ácido Bórico 4,0 % + Cloruro de Cesio 2,0 %	50,0 mL
Agua Destilada	45,0 mL

Fuente: Esta investigación.

Anexo B

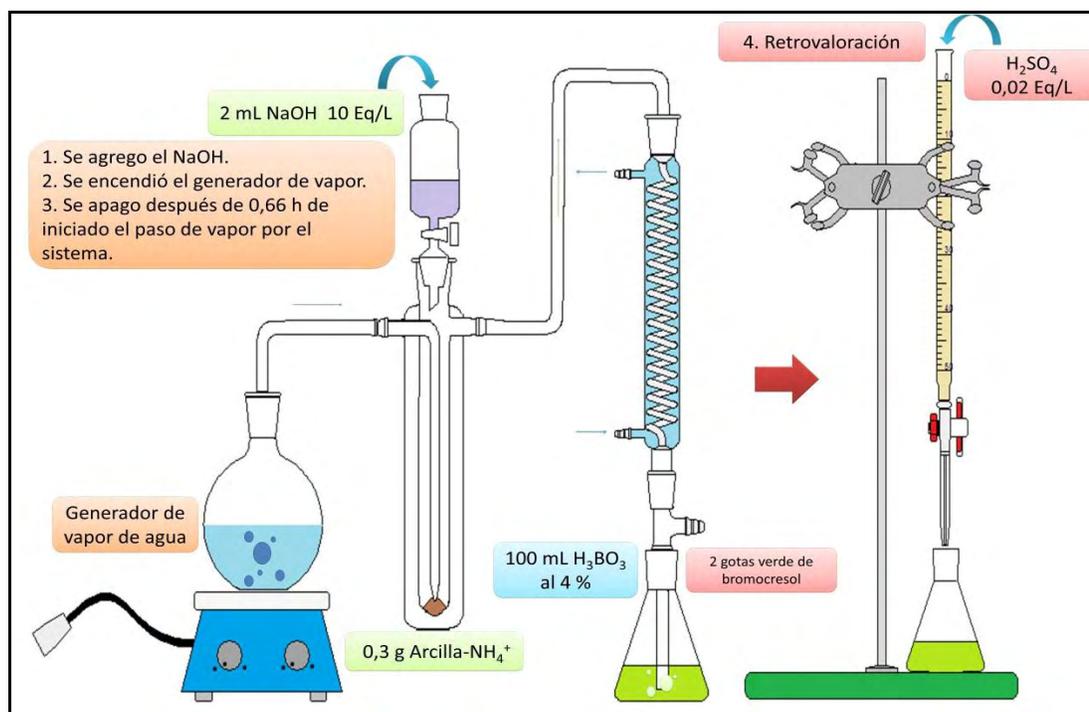
Procedimiento intercambio con acetato de amonio (CIC)



Fuente: Esta investigación.

Anexo C

Procedimiento análisis micro-Kjeldahl (CIC)



Fuente: Esta investigación.

Anexo D

Manual de procedimiento para la determinación de la DQO en rango bajo, método colorimétrico a reflujo cerrado 5220D

ÁMBITO DE APLICACIÓN

Este método es aplicable a matrices acuosas que posean valores de DQO en un intervalo de 0 - 100 mgO₂/L.

METODOLOGÍA

ALMACENAMIENTO Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA

Volumen mínimo de muestra: 500 mL

Tipo de envase: Plástico

Conservación: Llevar la muestra a pH= 2,0 con H₂SO₄ concentrado y mantener a 4 °C

Tiempo máximo de análisis: 20 días

ELIMINACIÓN DE INTERFERENCIAS

Los cloruros resultan en una interferencia para la determinación de la DQO elevando el valor de la lectura. Para muestras con altos niveles de cloruro de debe añadir a la disolución de digestión 3,3 g de sulfato de mercurio (HgSO₄)

PREPARACIÓN DE REACTIVOS

DICROMATO DE POTASIO

Se disuelven 1,22 g de dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇) (previamente seco a 103 °C durante dos horas) en 500 mL de agua grado COT, se adicionan 1,67 mL de ácido sulfúrico concentrado y se afora a 1 L con agua grado COT, esta disolución tiene una concentración de dicromato de potasio del $1,47 \times 10^{-3}$ mol/L.

REACTIVO ÁCIDO SULFÚRICO

Se disuelven 1,01 g de sulfato de plata (Ag_2SO_4) en 1 L de ácido sulfúrico concentrado, se deja la mezcla 24 h para lograr la disolución total.

PATRÓN FHP (425 mg/L)

Se disuelven 0,425 g de FHP (previamente seco a 120 °C por 2 h) en 1 L de agua grado COT. Esta disolución tiene una DQO teórica de 500 mgO_2/L .

ADICIÓN DE REACTIVOS

La reacción para la determinación de DQO se inicia cuando se mezcla la muestra con el reactivo ácido sulfúrico y la disolución de digestión de dicromato de potasio tal como se indica a continuación. En el caso de la determinación de DQO en patrones se usa en lugar de muestra el mismo volumen de disolución patrón de interés.

Volúmenes de reactivos a adicionar para la DQO en rango bajo

REACTIVO	CANTIDAD	FUNCIÓN
Patrones preparados a partir de una disolución de FHP con DQO teórica de 500 mgO_2/L	2,5 mL	Disolución patrón
Muestra	2,5 mL	Matriz a analizar
Reactivo de ácido sulfúrico	3,5 mL	Catalizador
Disolución de digestión de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1,5 mL	Contiene el analito a medir

Fuente: Esta investigación.

La adición de reactivos se lleva a cabo en tubos de digestión de 10,0 mL provistos con tapa rosca, una vez finalizada la adición los tubos se tapan, se aseguran y se invierten para mezclar el contenido. Posteriormente se someten a digestión a 150 °C en un digestor de horno de bloque durante 2 horas. Finalizada la digestión las muestras se dejan enfriar a temperatura ambiente y se lee su absorbancia a 444 nm.

ELABORACIÓN DE LA RECTA DE CALIBRACIÓN

Un volumen de 50,0 mL de cada patrón se prepara a partir de una disolución estándar de 425 mg/L de FHP, la cual posee una DQO teórica 500 mgO₂/L, según como se indica en la siguiente Tabla. El blanco se prepara adicionando agua grado COT en lugar del volumen de muestra o patrón.

Preparación de patrones para la DQO rango bajo

PATRÓN	DQO (mgO ₂ /L)	VOLUMEN DEL ESTÁNDAR DE FHP (mL)	ABSORBANCIA 444nm (PROMEDIO)
Blanco	0	0	0,245
1	0,5	0,1	0,247
2	1,0	0,2	0,245
3	2,0	0,4	0,242
4	3,0	0,6	0,236
5	4,0	0,8	0,232
6	5,0	1,0	0,228
7	10	2,0	0,216
8	20	4,0	0,192
9	40	8,0	0,154
10	60	12,0	0,103
11	80	16,0	0,061
12	100	20,0	0,021

Fuente: Esta investigación.

CARACTERÍSTICAS DE LINEALIDAD DEL MÉTODO

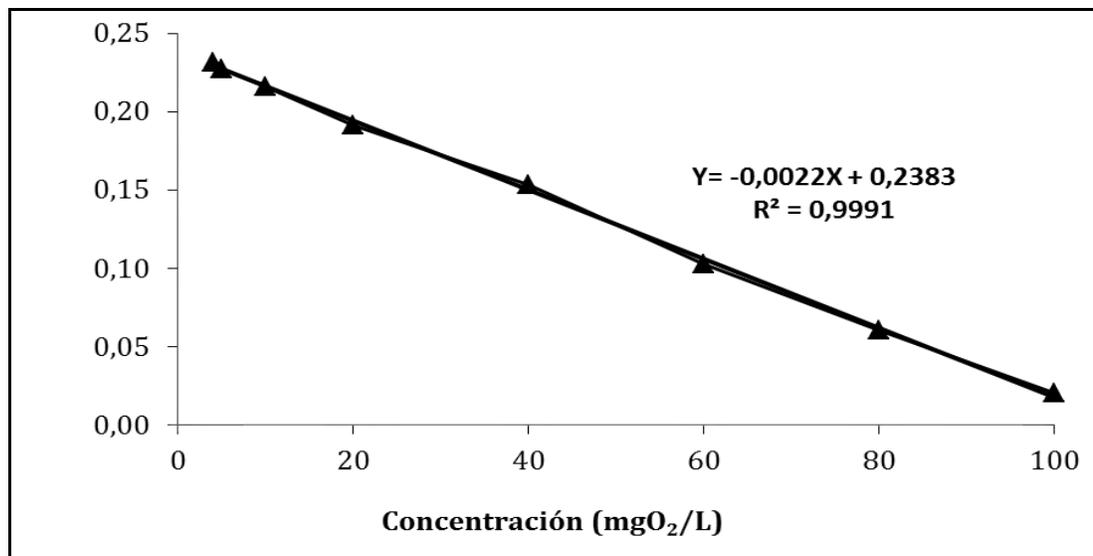
La siguiente Tabla recoge los datos de linealidad de la curva de calibración obtenida aplicando el procedimiento para la determinación de DQO en rango bajo por el método colorimétrico. El límite de detección y cuantificación fueron calculados usando el método de Miller para un nivel de confianza del 95,0 %.

Limite de detección y cuantificación de la curva de calibración de DQO en rango bajo según el método de Miller (t= 95,0 %), coeficiente de correlación de las mismas.

INTERVALO LINEAL (mg O ₂ /L)	LINEALIDAD R ²	LIMITE DE DETECCIÓN (mg O ₂ /L)	LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (mg O ₂ /L)
4,0 - 100	0,9991	0,5	1,6

Fuente: Esta investigación.

Recta de calibración DQO rango bajo (0 - 100 mgO₂/L).



Fuente: Esta investigación.

Anexo E

Manual de procedimiento para la determinación de CV en aguas de consumo, método espectrofotométrico 2120C

ÁMBITO DE APLICACIÓN

Este método es aplicable a muestras de agua cruda y tratada que posean tonos amarillos debido a la presencia de material contaminante.

METODOLOGÍA

ALMACENAMIENTO Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA

Volumen mínimo de muestra: 500 mL

Tipo de envase: Plástico

Conservación: Mantener refrigerado

Tiempo máximo de análisis: 48 horas

ELIMINACIÓN DE INTERFERENCIAS

La causa principal de interferencias en el color del agua es la turbiedad, la cual produce un color aparente más alto que el color verdadero. Para eliminar la turbidez, se recomienda tanto la centrifugación como la filtración, sin embargo el segundo método permite obtener resultados reproducibles que, mientras que con la centrifugación se presentan bastante variables.

PREPARACIÓN DE REACTIVOS

Cuando no se cuente con la disolución comercial de platino cobalto de 500 UPC se puede preparar de la siguiente manera:

DISOLUCIÓN PATRÓN DE 500 UNIDADES (UPC)

Se disuelven 1,246 g de cloroplatinato de potasio K_2PtCl_6 (equivalente a 500 mg de platino metálico) y 1,0 g de cloruro cobalto (II) hexahidratado $CoCl_2 \cdot 6H_2O$

(equivalente a aproximadamente 250 mg de cobalto metálico) en 100 mL de ácido clorhídrico concentrado, aforar a 1 L con agua destilada. Esta disolución tiene un color estándar de 500 unidades Pt/Co.

ELABORACIÓN DE RECTA DE CALIBRACIÓN

Un volumen de 100 mL de cada patrón de platino – cobalto de 0, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 UPC fue preparado a partir de una disolución estándar de platino – cobalto de 500 unidades, con los volúmenes que se muestran a continuación:

Preparación de patrones para la determinación de color verdadero

PATRÓN	COLOR VERDADERO (UPC)	VOLUMEN DE ESTÁNDAR 500 UPC (mL)	ABSORBANCIA 455nm (PROMEDIO)
Blanco	0	0,0	0,00000
1	3	0,6	0,00200
2	4	0,8	0,00242
3	5	1,0	0,00300
4	10	2,0	0,00433
5	15	3,0	0,00533
6	20	4,0	0,00678
7	25	5,0	0,00767
8	30	6,0	0,00978
9	40	8,0	0,01183
10	50	10,0	0,01400
11	60	12,0	0,01683
12	70	14,0	0,01983
13	80	16,0	0,02200
14	90	18,0	0,02500
15	100	20,0	0,02700

Fuente: Esta investigación.

La lectura de absorbancia de patrones se realiza a 455 nm. Previo a la lectura de absorbancia de las muestras (patrones y muestras de agua a analizar), estas deben ser micro-filtradas en membrana millipore 0,45 µm (HVLP01300) con un portafiltros

y jeringa plástica para eliminar el material suspendido, debido a que solo se desea determinar el color verdadero.

CARACTERISTICAS DE LINEALIDAD DEL MÉTODO

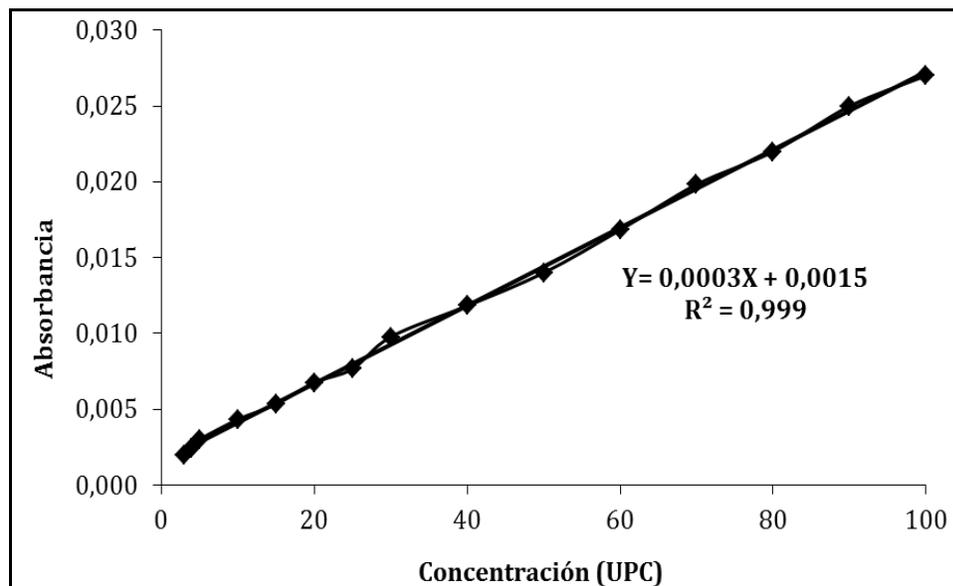
En seguida se recoge los datos de linealidad de la curva de calibración obtenida aplicando el procedimiento para la determinación de color verdadero por el método colorimétrico. El límite de detección y cuantificación fueron calculados usando el método de Miller para un nivel de confianza del 95 %.

Límite de detección y cuantificación de la curva de calibración de color verdadero según el método de Miller ($t = 95\%$), coeficiente de correlación de las mismas.

INTERVALO LINEAL (UPC)	LINEALIDAD R^2	LÍMITE DE DETECCIÓN (UPC)	LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (UPC)
3,0 - 100	0,999	0,4	1,4

Fuente: Esta investigación.

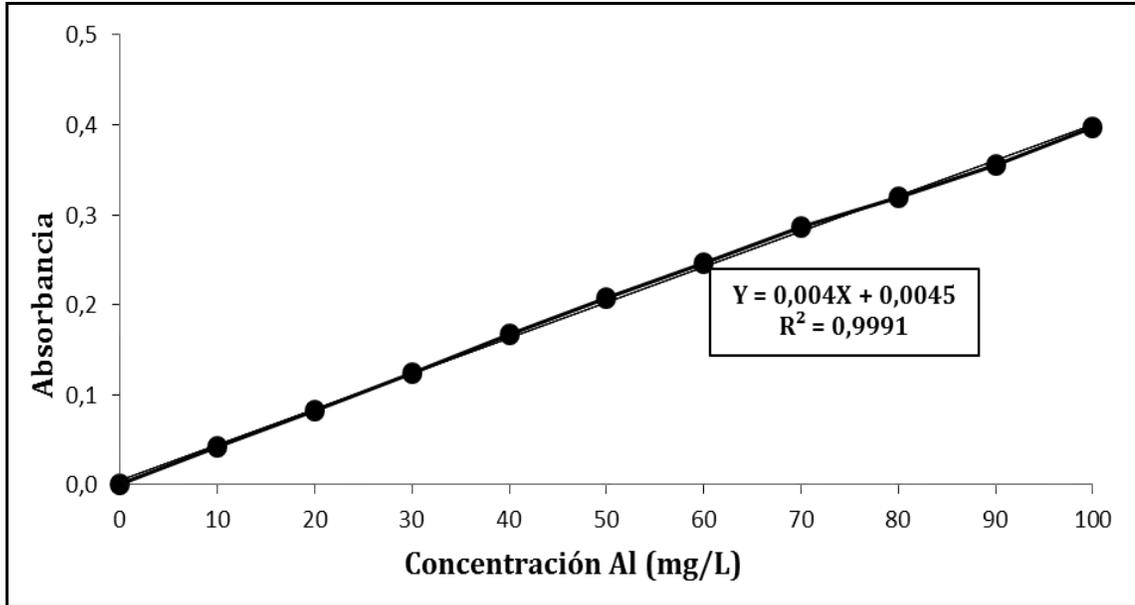
Recta de calibración color verdadero (0-100 UPC).



Fuente: Esta investigación.

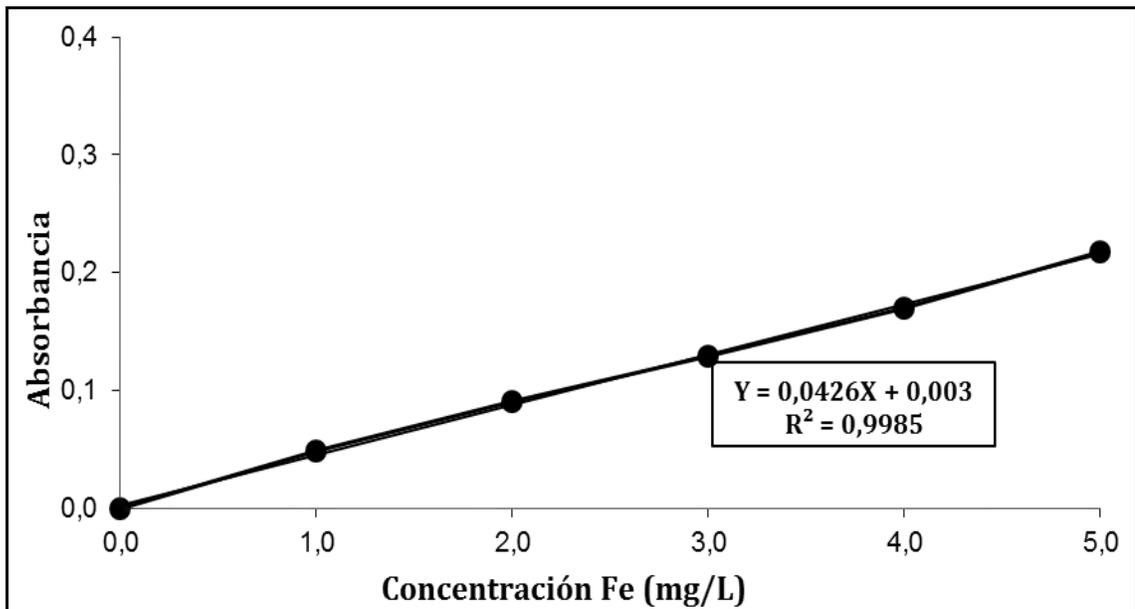
Anexo F

Recta de calibración para determinación de Al por EAA.



Fuente: Esta investigación.

Recta de calibración para determinación de Fe por EAA.



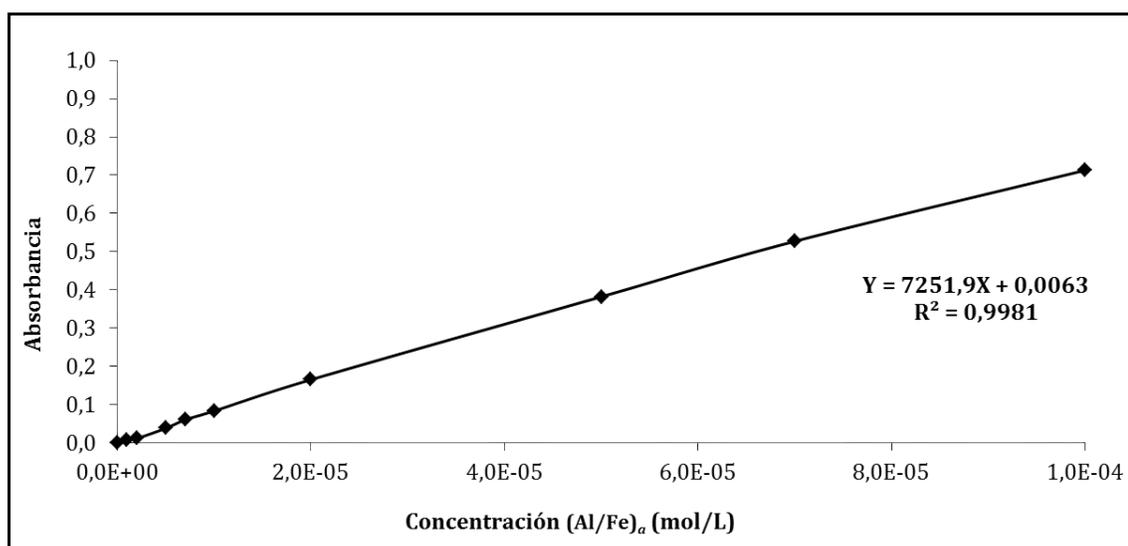
Fuente: Esta investigación.

Anexo G

Rectas de calibración de las diferentes especies de $(Al/Fe)_a$ y $(Al/Fe)_b$ por el método espectrofotométrico Ferrón.

La recta de calibración para el caso del aluminio monomérico (Al^{+3}) se realizó transcurrido 60 segundos después de mezcladas las diferentes disoluciones que conforma el reactivo Ferrón, con las disoluciones patrón de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ en un intervalo de concentración entre 1×10^{-6} y 1×10^{-4} mol/L.

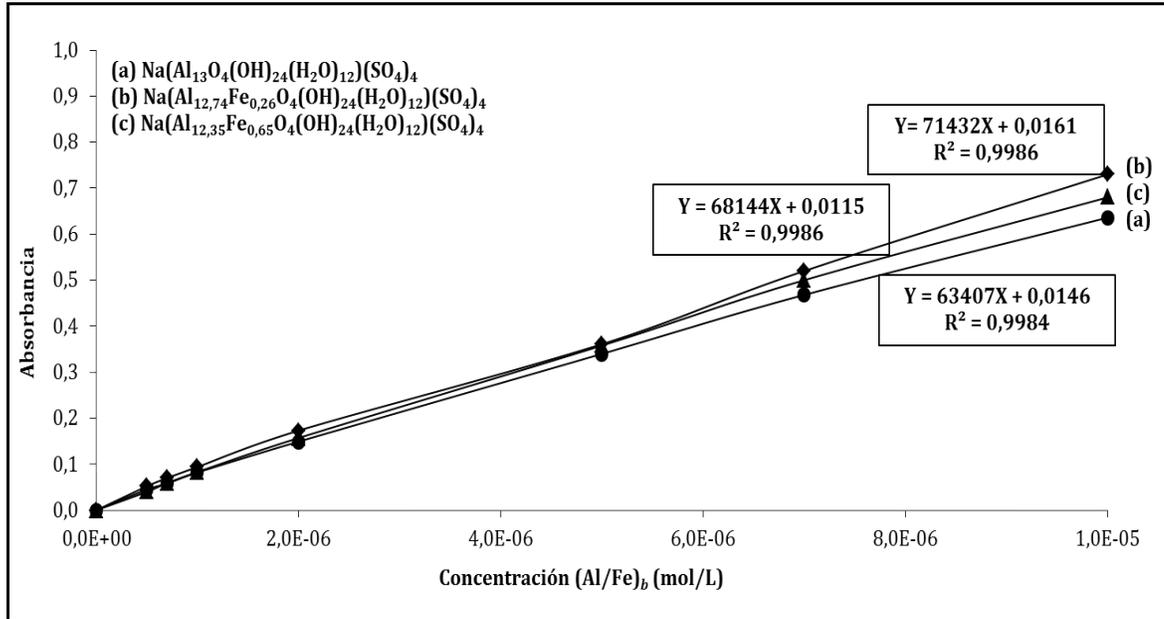
Recta de calibración de $(Al/Fe)_a$ (Al/Fe monomérico)



Fuente: Esta investigación.

Las rectas de calibración de concentración de $(Al/Fe)_b$ (Al/Fe oligomérico) tanto en el caso de especies de Al, como también con especies mixtas de Al/Fe (RAM = 2,0 y 5,0 %). Las gráficas de las curvas de calibración para la determinación de especies oligoméricas de Al y/o Al/Fe se realizó en un intervalo de concentraciones entre $5,0 \times 10^{-7}$ y $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L.

Rectas de calibración de $(Al/Fe)_b$ (Al/Fe oligomérico – $Al_{13}/Al_{(13-x)}Fe_x$); RAM 0-5,0 %

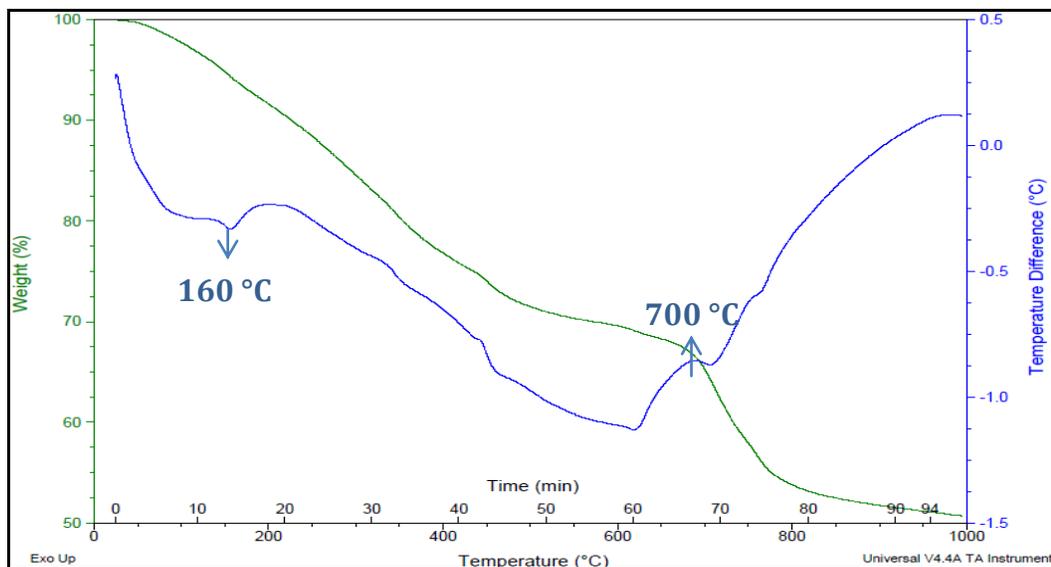


Fuente: Esta investigación.

La cuantificación de las especies coloidales o insolubles de Al/Fe o $(Al/Fe)_c$ se realizó por diferencia entre el número de moles de Al/Fe total $((Al/Fe)_t$, determinado por EAA) y la sumatoria de las moles de Al/Fe monomérico y Al/Fe oligomérico $((Al/Fe)_a$ y $(Al/Fe)_b$, determinada con las ecuaciones lineales de las rectas de calibración), debido a que las especies de Al/Fe coloidales no presentan reacción con el reactivo Ferrón y por tanto solo se puede determinar por dicha diferencia $(Al/Fe)_c = (Al/Fe)_t - ((Al/Fe)_a + (Al/Fe)_b)$.

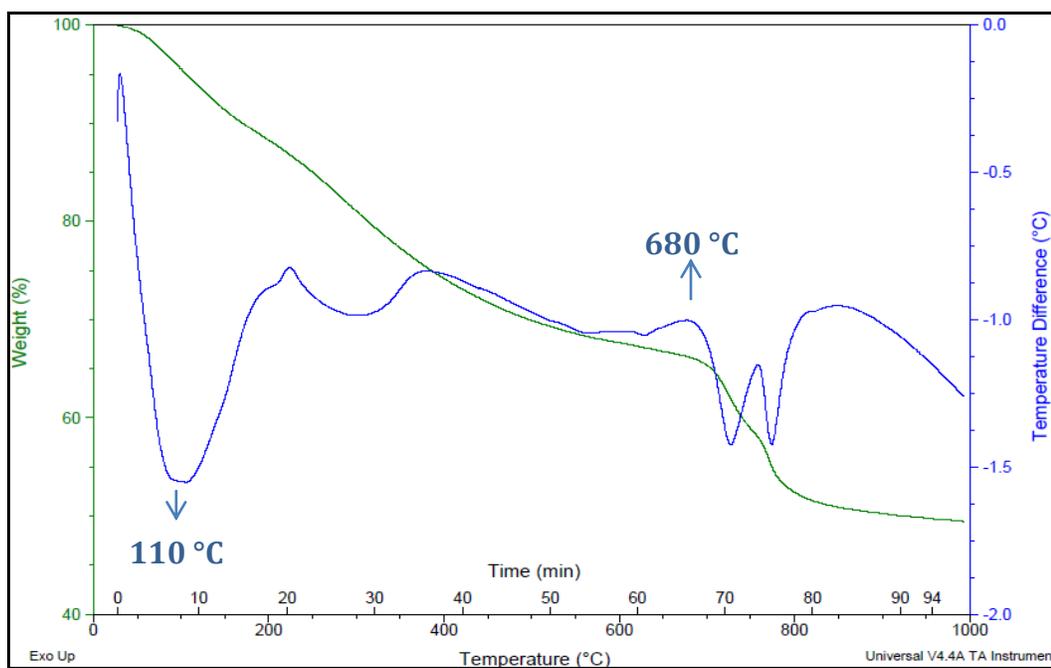
Anexo H

Análisis térmico simultáneo del sólido $\text{Na}(\text{Al}_{12,74}\text{Fe}_{0,26}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})(\text{SO}_4)_4$ (RAM= 2,0 %).



Fuente: Esta investigación.

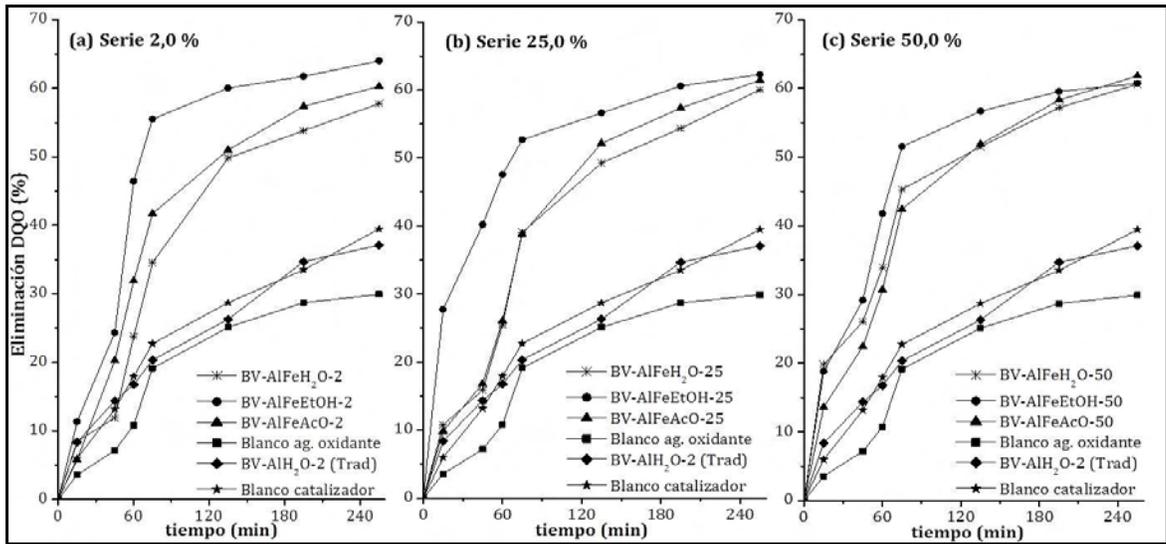
Análisis térmico simultáneo del sólido $\text{Na}(\text{Al}_{12,35}\text{Fe}_{0,65}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})(\text{SO}_4)_4$ (RAM= 5,0 %).



Fuente: Esta investigación.

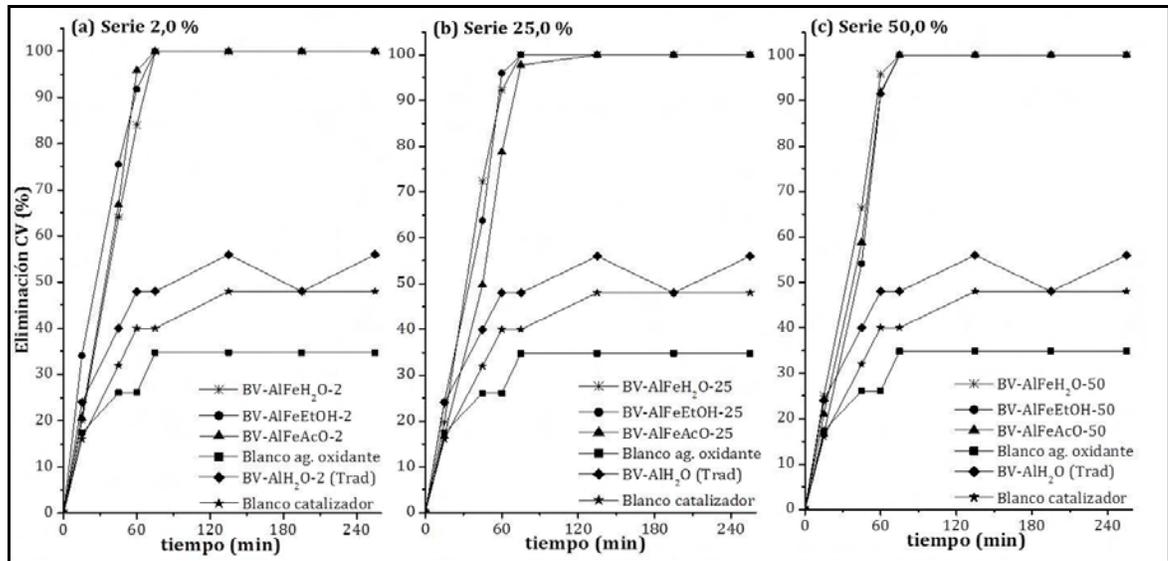
Anexo I

Eliminación de DQO de agua cruda del río Pasto catalizada con arcillas modificadas en diferentes medios de suspensión.



Fuente: Esta investigación.

Eliminación de CV de agua cruda del río Pasto catalizada con arcillas modificadas en diferentes medios de suspensión.



Fuente: Esta investigación.



I Simposio Internacional Ambiental
I Encuentro Centro Occidente de Catálisis
III Encuentro Sur Occidente de Catálisis

MONTAJE Y VALIDACIÓN DE COLOR REAL Y DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO EN RANGO BAJO, COMO VARIABLES DE RESPUESTA EN LA OXIDACIÓN CWPO DE CARGA ORGÁNICA PRESENTE EN AGUA CRUDA PARA POTABILIZACIÓN

Bravo P., Luna C., Figueroa J., Rodríguez G., Galeano L.A., Rosero M., Delgado S.X.

Gru

po de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis - Universidad de Nariño - Colombia.

Empresa de Obras Sanitarias de Pasto EMPOPASTO S.A. E.S.P. - Colombia

Grupo de Investigación en Cromatografía y Técnicas Afines - Universidad de Caldas - Colombia

Los parámetros más comúnmente usados para la cuantificación de materia orgánica de origen natural, especialmente sustancias húmicas son: COT, UV_{254} , COLOR y DQO [1]. La demanda química de oxígeno y el color son medidas fisicoquímicas que son muy utilizadas en análisis de aguas tanto para consumo, como en aguas residuales de diferentes fuentes, pero en el caso de aguas naturales, no han presentado resultados óptimos debido a que la concentración de materia orgánica es muy baja, pero que conllevan a riesgos en la salud, debido a la posible formación de subproductos de desinfección en la etapa de cloración del sistema tradicional de tratamiento [2], además que confiere propiedades organolépticas desfavorables al efluente final. El montaje y validación de DQO rango bajo y color real se realizó con el fin de utilizar estas técnicas analíticas como variables de respuesta en la tecnología CWPO, para la remoción de materia orgánica presente en el agua de abasto de la empresa de obras sanitarias de Pasto EMPOPASTO S.A. E.S.P. en la determinación de DQO bajo rango por el método colorimétrico a reflujo cerrado modificado (5220 D) [3], se obtuvo una ecuación lineal $Y = -0,0022X + 0,2383$, con un coeficiente de determinación de 0,9991, además un límite de detección igual a $0,5 \text{ mgO}_2/\text{L}$; un límite de cuantificación de $1,6 \text{ mgO}_2/\text{L}$ y presentó un rango lineal de trabajo entre $4,0 \text{ mgO}_2/\text{L}$ y $100 \text{ mgO}_2/\text{L}$. Para la determinación de Color Verdadero por el Método espectrofotométrico (2120 C) [3] se obtuvo una ecuación lineal $Y = 0,0003X + 0,0015$, con un coeficiente de determinación igual a 0,999; además se obtuvo un límite de detección de 0,4 UPC, un límite de cuantificación igual a 1,4 UPC y presentó un rango lineal de trabajo entre 3,0 UPC y 100 UPC. Las diferentes mediciones se realizaron en muestras de agua cruda y potable de la planta EMPOPASTO - CENTENARIO de la ciudad de Pasto.

Referencias

[1] Vreysen S. Maes A. *Applied Clay Science* 32 (2006) 283–290

[2] Uyguner C.S. Bekbolet M. *Desalination* 176 (2005) 167-176

[3] APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th ed. American Public Health Association, Washington, DC, 2005.



XXIX CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUIMICA
XVI CONGRESO COLOMBIANO DE QUIMICA -
VI CONGRESO COLOMBIANO DE CROMATOGRAFIA

ESTUDIO DE LA ESPECIACIÓN DE DISOLUCIONES HIDROLIZADAS MIXTAS Al-Fe EN MEDIO CONCENTRADO CON EL REACTIVO FERRÓN

Pedro F. Bravo, Christian D. Luna, Sonia X. Delgado, Miguel A. Vicente, Antonio Gil, Luis A. Galeano.
Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis, Universidad de Nariño, Pasto - Colombia
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, Salamanca - España

Introducción. La obtención de soluciones concentradas de aluminio con alta fracción de oligocaciones presenta gran interés por su aplicabilidad como floculantes en el tratamiento de aguas (1) y de soluciones intercalantes en la pilarización de arcillas. El análisis espectrofotométrico con el reactivo Ferrón permite obtener una distribución de las especies que se generan en soluciones parcialmente hidrolizadas de Al, en base a su grado de polimerización.

El propósito de éste trabajo es evaluar el efecto de la relación de hidrólisis $\text{OH}/(\text{Al}+\text{Fe})$ (RH) y la concentración total de metales (CTM) sobre la preparación de soluciones hidrolizadas de Al/Fe en medio concentrado. Para esto, se toma como criterio el contenido de los metales que queda representado al final en especies tipo Keggin (Al_{13}), correspondiente a la fracción Al_b obtenida mediante el análisis con el reactivo Ferrón (1).

Metodología. El efecto de la concentración de metales CTM y de la RH sobre la preparación de las soluciones concentradas mixtas Al/Fe ($SCPAF$), se evaluó aplicando un diseño experimental 3^2 , manteniendo constante la relación atómica nominal ($\text{Fe}/(\text{Al}+\text{Fe})$) en 2,0%. Cada factor se evaluó en tres niveles, a saber: para el factor CTM se emplearon los valores 0,2, 0,6 y 1,0M, mientras para el factor RH se tomaron los valores 2,0, 2,25 y 2,5. La preparación de las soluciones se llevó a cabo partiendo de las sales de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 99,9% de pureza) y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt, 99,5% de pureza) con lenta adición de solución de hidróxido de sodio de concentración variable (Mallinckrodt, 99,8% de pureza), en un sistema de reflujo a 70°C por 7,75 horas. las soluciones fueron filtradas en papel con tamaño de poro $0,45\mu\text{m}$ para separar la fracción insoluble. Para el análisis con el reactivo Ferrón (Sigma Aldrich, 98,5% de pureza) se empleó como patrón una solución de concentración conocida de Al_{13} , generado por precipitación del sulfato seguida de disolución del nitrato del oligocación. La pureza e identidad del patrón se confirmaron por difracción de rayos X en polvo. Las fracciones de Al_a y Al_b se determinaron midiendo la absorbancia a 364nm a 1 y 120 minutos respectivamente. Al_a corresponde a la fracción de especies monoméricas, Al_b a la fracción

oligomérica soluble, y Al_c a la fracción polimérica coloidal, calculada como $Al_c = Al_T - (Al_a + Al_b)$.

Resultados y discusión. En la Tabla 1 se muestra la distribución de especies obtenida mediante el análisis con el reactivo Ferrón.

Tabla 1. Especiación de soluciones concentradas mixtas Al/Fe

Solución	pH	Fracciones Ferrón (%)		
		Al_a	Al_b	Al_c
$CTM_{0,2}RH_{2,00}$	3,66	17,9	30,2	51,9
$CTM_{0,2}RH_{2,25}$	3,81	13,4	28,5	58,1
$CTM_{0,2}RH_{2,50}$	3,74	12,8	27,0	60,2
$CTM_{0,6}RH_{2,00}$	3,28	22,0	14,0	64,0
$CTM_{0,6}RH_{2,25}$	3,53	16,3	13,0	70,7
$CTM_{0,6}RH_{2,50}$	3,58	21,5	12,7	65,7
$CTM_{1,0}RH_{2,00}$	3,00	22,6	14,1	63,3
$CTM_{1,0}RH_{2,25}$	3,20	12,4	13,0	74,6
$CTM_{1,0}RH_{2,50}$	3,44	5,70	11,5	82,8

Los resultados muestran, que a menor RH se favorece la fracción de especies poliméricas solubles Al_b , aunque este efecto es menos marcado en cuanto baja CTM . Igualmente se observa, que con el aumento en CTM , Al_b disminuye. Esto demuestra que en la medida en que se incrementa la concentración metálica, se requiere menor pH para la formación de oligómeros solubles tipo Keggin.

Conclusiones. La preparación de $SCPAF$ con alto contenido de Al_{13} en medio concentrado se favorece con la disminución de la RH .

Bibliografía.

1. Feng, C; Tang, H; Wang, D (2007). Differentiation of hydroxyl-aluminum species at lower OH/Al ratios by combination of ^{27}Al NMR and Ferron assay improved with kinetic resolution. *Colloids Surf. A.* (305): 76-82.

Agradecimientos. Los autores agradecen la financiación de este trabajo a EMPOPASTO S.A, E.S.P y a la VIPRI de la Universidad de Nariño.



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS PILARIZADAS CON EL SISTEMA MIXTO Al/Fe EN MEDIO CONCENTRADO

P.F. Bravo, C.D. Luna, L.A. Galeano.

*Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis, Universidad de Nariño, Pasto - Colombia
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, Salamanca - España*

Introducción: Las arcillas naturales han sido ampliamente utilizadas en la industria química como adsorbentes y fuente de minerales, no obstante la catálisis heterogénea es uno de los campos de aplicación con mayor potencial, gracias a sus propiedades estructurales, texturales y acidez, que permiten mejorar procesos catalíticos a costos razonables. Uno de los principales obstáculos para el escalado industrial es el manejo de un gran volumen de medio dispersante al trabajar en suspensiones diluidas. Este trabajo busca encontrar las mejores condiciones de preparación de PILC's con el sistema metálico mixto Al/Fe en medio concentrado con una Relación Atómica Metálica, RAM (%) = $(\text{mmol Fe}/\text{mmol Fe} + \text{mmol Al}) \cdot 100$ de 2,0% tomando como material de partida una Bentonita colombiana del Valle del Cauca.

Metodología: Como precursor de intercalación/pilarización se preparó una Disolución Concentrada Mixta de Aluminio - Hierro (DCMAF) bajo las siguientes condiciones: Concentración Total de Metales (CTM) igual a 0,6 mol/L, Relación de Hidrólisis (RH) de 1,6 y Temperatura de reacción de 70°C por 8 horas. La anterior solución fue caracterizada por Espectroscopia de Absorción Atómica, Difracción de Rayos X

y se cuantificó la especie oligomérica Al_6 o Al_{13} por el método espectrofotométrico Ferrón. La síntesis de las arcillas pilarizadas se realizó mediante un diseño experimental 2^3 en el cual se evaluó la naturaleza del medio dispersante (agua, acetona y etanol) en tres concentraciones de suspensión de 2%, 25% y 50% p/v, se tomó la Bentonita del Valle del Cauca en su forma cálcica (BVC-Ca) y se dejó hinchar por 2 horas en la cantidad respectiva de cada uno de los medios dispersantes, posteriormente se adicionó la cantidad suficiente de solución intercalante para proveer 20meq M^{+3}/g BVC-Ca. La suspensión resultante se dejó envejecer por 2 horas adicionales. Finalmente se lavó en membrana de diálisis, hasta que las aguas de lavado llegaron a una conductividad cercana a 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Posteriormente se secó a 60°C y se calcinó a 500°C por 2 horas. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por Espectroscopia de Absorción Atómica, Difracción de Rayos X y Capacidad de Intercambio Catiónico.

Resultados y Discusión: El análisis por Espectroscopia de Absorción Atómica evidencia que la cantidad de Hierro en la solución oligomérica se encuentra en una proporción del 2,0% respecto al Aluminio, además que la CTM de la solución es de 0,76 mol/L. El análisis por

Difracción de Rayos X, muestra 3 señales a 8,5, 9,8 y 17,1°2θ. Las reflexiones se atribuyen a especies tipo Keggin de Al₁₃, de sistema cristalino cúbico y fórmula molecular: Na[AlO₄Al₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂](SO₄)₄.xH₂O. la cuantificación de las diferentes especies de Aluminio presentes en la solución intercalante (DCMAF) se realizó por el método espectrofotométrico Ferrón, indica una alta incidencia de especies de Al_a (51,3%), Al_b o Al₁₃ (17,2%), con disminución de la especie coloidal o Al_c (31,5%) que no presenta la posibilidad de intercambio catiónico en la interlamina de la arcilla.

En los difractogramas de la serie de muestras de arcillas pilarizadas preparadas se obtuvo una reflexión entre 4,8 y 4,35°2θ, con los cuales se puede determinar el espaciado basal de las arcillas modificadas, los cuales oscilan entre 18,40Å y 20,31Å, hecho que comprueba la expansión de las laminas de la arcilla de partida, donde se observa una reflexión a 6,2°2θ cuyo espaciado basal es de 14,25Å, evidenciando la inclusión de especies oligoméricas de Al y/o Al-Fe en la interlamina del aluminosilicato, lo que promueve exitosamente su expansión.

Al realizar el análisis de la capacidad de intercambio catiónico se observó una disminución de este valor de 75meq de NH₄⁺/ g de arcilla, correspondiente al material de partida hasta valores en un rango entre 20 y 27meq de NH₄⁺/g, y se obtuvo un porcentaje de carga compensada en un rango de 64 y 74% CC.

Estos resultados nos indican que el método de modificación planteado y la

preparación de las DCMAF ha producido un cambio en la estructura del aluminosilicato, en el espacio interlaminar, donde se puede inferir que los sitios ocupados por cationes intercambiables (Ca²⁺) en la arcilla natural, fueron sustituidos por oligocaciones de Aluminio. Además se puede concluir que el método propuesto para la modificación de la Ca-BVC no presenta diferencias significativas cuando se cambia la naturaleza del medio dispersante, como también la concentración de la arcilla en el mismo.

Conclusiones

La síntesis de arcillas pilarizadas en medio concentrado presenta iguales propiedades que los sólidos obtenidos por el método tradicional, tanto en propiedades cristalinas, como en texturales y catalíticas. El método de síntesis planteado se presenta como una alternativa versátil y eficaz con el fin de contrarrestar los inconvenientes de síntesis a escala industrial de este tipo de catalizadores soportados y su posterior aplicación en procesos avanzados de oxidación, como la CWPO.

Bibliografía

- Galeano A. Tesis de maestría en Química. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. Santa Fé de Bogotá. Colombia (2003).
- Sanabria N. Ávila P. Yates M. Rasmussen S. Molina R. Moreno S. *Appl Clay Sci.* 47 (2010) 283–289.
- Sanabria N. Centeno M. Molina R. Moreno S. *Appl Catal A-General.* 356 (2009) 243–249.
- Olaya A. Moreno S. Molina R. *Catal Comm.* 10 (2009) 697–701.



REMOVAL OF NATURAL ORGANIC MATTER FROM A SURFACE FEEDSTOCK FOR DRINKING WATER PRODUCTION BY Al/Fe-PILC – CATALYZED WET PEROXIDE OXIDATION: EFFECT OF CATALYST PREPARATION FROM CONCENTRATED PRECURSORS

L.A. Galeano, P.F. Bravo, C.D. Luna, M.A. Vicente, A. Gil, M. Rosero, S.X. Delgado, G. Rodríguez
Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis GIMFC, Departamento de Química, Universidad de Nariño. Calle 18, Cra. 50 Campus Torobajo, Pasto, Colombia.
(E-mail: alejandrogaleano@udenar.edu.co; galeano@usal.es).
Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced, s/n, Salamanca, 37008. Spain. (E-mail: mavicente@usal.es).
Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra. Edificio Los Acebos, Campus de Arrosadía, Pamplona, 31006. Spain. (E-mail: andoni@unavarra.es).
Grupo de Investigación en Cromatografía y Técnicas Afines GICTA, Departamento de Química, Universidad de Caldas. Calle 65 N° 26-10, Manizales, Colombia. (E-mail: milton.rosero@ucaldas.edu.co).
Empresa de obras sanitarias de Pasto, EMPOPASTO S.A.- E.SP., Planta Centenario, Pasto, Colombia.
(E-mail: gloria.rodriguez@empopasto.com.co).

Abstract: Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) has been assessed in semi-batch lab scale for treatment of raw surface water featured by significant and seasonal variable natural organic matter (NOM) charge. It is being currently employed as feedstock of a drinking water plant that covers the demand of Pasto (Colombia), an around five hundred thousand populated city. The peroxide has been stepwise added and its catalytic activation was performed by Al/Fe - pillared clays prepared from either, concentrated or diluted metal precursors and clay suspensions in water or ethanol. Water substitution by ethanol as clay suspension medium enabled not only the use of significantly lower volumes to be handled in Al/Fe-pillared clay preparation but also improved catalytic performance in final material. Since the reaction is activated by inexpensive solid catalysts that can be easily recovered from the effluent, it exhibits a clear advantage respect to conventional homogeneous Fenton-process. It was achieved over 95% COD removal in 240 min and complete true colour removal in less than 45 min of reaction, under very mild conditions of room temperature and atmospheric pressure (18 °C; 0.7 atm).

Keywords: CWPO; NOM; pillared clay; drinking water; AOP

INTRODUCTION

One of the environmental concerns lately more studied is the efficient and affordable recovery of water resources contaminated with toxic organic compounds. Although the overwhelming majority of studies on wastewater treatment to remove organic matter involve microbiological steps as the best cost/benefit approach (Chan et al., 2009), in the treatment of surface water for production of drinking water the use of this kind of technological applications must be avoided. Microbiological safety is of course mandatory for this kind of effluents and this is why disinfection is one of the stages demanding more care in the production of drinking water.

Although the removal of natural organic matter (NOM) from surface water resources has been usually solved by applying conventional coagulation/flocculation processes (Sharp et al., 2006), it has been observed a considerable increase in the content of

NOM in several surface waters during the past 20 years (Korth et al., 2004), in some cases very difficult to be removed by standard physicochemical techniques. It brings many problems in drinking water treatment processes, including: (i) negative effect on water quality by colour, taste and odour problems, (ii) increased coagulant and disinfectant dose requirements, which in turn results in increased sludge and potential harmful formation of disinfection by-products (DBPs), (iii) promoted biological growth in distribution system, and (iv) increased levels of complexed heavy metals and adsorbed organic pollutants (Matilainen & Sillanpää, 2010). Therefore, the application of advanced oxidation processes (AOPs) for the treatment of surface streams in the production of drinking water has recently attracted greater interest. AOPs is a set of catalytic, photolytic, photocatalytic, etc. technologies, addressed towards a continuous generation of hydroxyl radicals ($\text{HO}\bullet$), which are able to deplete a wide range of organic substances otherwise difficult to biodegrade (Chen et al., 2008).

Several studies have been recently performed to find out the role played by AOPs in the NOM removal from surface waters. Most of them have assessed techniques where activation is carried out by means of radiation or homogeneous catalysts (Matilainen & Sillanpää, 2010), let's say: UV-light based applications ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) (Bond et al., 2009); Ozone based applications ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$) (Lanao et al., 2008; Mosteo et al., 2009); Heterogeneous photocatalysis (TiO_2/UV) (Malato et al., 2009); and Fenton homogeneous processes (Goslan et al., 2006). However, till now the ability of heterogeneous Fenton – like catalysed processes for NOM removal in this application, other than those employing together some kind of radiation, has been rather scarcely studied.

Among the AOPs, strong efforts have been made in order to prepare solid catalysts able to heterogeneously activate the hydrogen peroxide as a source of reactive radicals under ambient conditions of temperature and pressure, often being referred to as catalytic wet peroxide oxidation (CWPO). One of the most promising families of solid materials that successfully have accomplished such a task is that of Al/Fe-pillared clays (Timofeeva et al., 2009; Galeano et al., 2010). Pillaring of natural or synthetic clays consists in the intercalation of voluminous inorganic polycations driven by cationic exchange, where by far the system more studied has been the tridecameric Keggin polycation (Al_{13})⁷⁺ (Pinnavaia et al., 1984; Parker, 1992). Upon thermal treatment, the structural sheets of the hosting aluminosilicate are stabilized in swollen form, delivering a nanostructured wafer-shaped set of channels available for adsorption and catalysis. The applicability of resulting solid materials as catalysts to solve environmental problems at big scale outstands because of their low cost, since they can usually be prepared from natural clays abundant in many places. Thus, recently several works have been devoted to optimize some variables for the preparation of Al/Fe-PILCs like hydrolysis ratio (HR) (Timofeeva et al., 2009) and atomic metal ratio (AMR) (Galeano et al., 2010), tuning them out with its catalytic response in the CWPO reaction on various model, toxic molecules. However, its

preparation method still needs to be improved in order to efficiently work under concentrated suspensions (Storaro et al., 1996). Conventional preparation of pillared clays involves slow dropping of low concentrated metal oligomeric solutions (total metal concentration ≤ 0.1 mol/L) on diluted clay suspensions (20 – 50 g_{clay}/L), of course consuming significant volumes of water. Thus, some works have recently faced on this problem with the use of microwaves or ultrasound (Olaya et al., 2009; Yapar et al., 2009) along the step of clay intercalation in concentrated suspensions with promising results, but obviously demanding extra energy consumption. On the other hand, over a decade ago Storaro et al., (1996) proposed the use of a solvent with lower dielectric constant like acetone rather than water as suspension medium, that enables proper intercalation of natural clays avoiding its gelation along the process, while permits the use of completely unrefined Ca-rich smectites, in turn one of the most commonly occurring cationic form of the clay mineral in nature.

In the present work, pillared clays from diluted or concentrated ethanol or water/clay suspensions and diluted or concentrated mixed (Al/Fe) metal oligomeric pillaring precursor were prepared. The resulting materials were examined in the CWPO treatment of raw surface water taken from Pasto River by recording Chemical Oxygen Demand (COD) and true colour depletion. Such stream is currently employed as feedstock of the city's drinking water treatment plant. The reaction was carried out under semi-batch lab scale at room temperature and atmospheric pressure.

MATERIALS AND METHODS

Preparation of the catalyst

The starting material for the preparation of the catalysts was a natural bentonite from Cauca valley region, Colombia. Before the pillaring procedure, the raw mineral was only particle-size refined by simple sedimentation ($\leq 2\mu\text{m}$ fraction), yielding a material (BV) with cationic exchange capacity (CEC) of 89 meq/100g and the following chemical composition (dry basis): 60.5% SiO₂, 24.7% Al₂O₃, 10.2% Fe₂O₃, 0.05% MnO, 3.07% MgO, 0.64% CaO, 0.20% Na₂O, 0.58% K₂O. The preparation of the mixed metal oligomeric precursor of pillarization was performed with AlCl₃.6H₂O ($\geq 99\%$) from Sigma-Aldrich, FeCl₃.6H₂O ($\geq 99.5\%$) and NaOH ($\geq 99.8\%$) from Mallinckrodt, all used as received. The procedure to prepare the mixed pillared clays was adapted from various literature reports (Storaro et al., 1996; Barrault et al., 2000). A diluted or concentrated mixed Al/Fe hydrolysed solution was slowly dropped under stirring to one 2.0 or 25.0 wt./v % ethanol or water-based suspension of the starting clay, always in amount enough to reach final loading of 20 meq_{metals}/g_{clay}. Afterwards, the resulting suspension or kind of sludge obtained was aged 12 h at room temperature, thoroughly dialysed in demineralised water to remove ion excess, dried at 60 °C and heated under air at 500 °C for 2 h to obtain the final catalyst.

Preparation of the concentrated mixed hydrolysed solution: A mixed aqueous solution of metal chlorides ($[Al+Fe] = 2.23 \text{ mol/L}$) was co-hydrolysed throughout eight hours at $70 \text{ }^\circ\text{C}$ with reflux, by slow addition of NaOH solution 1.2 mol/L , in amount to get a final hydrolysis ratio (HR) (mol ratio $\text{OH}/(\text{Al}+\text{Fe})$) of 1.6. Although several studies (Barrault et al., 2000; Timofeeva et al., 2009) evidenced that better intercalation of clays with Al/Fe mixed oligomeric solutions in diluted systems takes place in the range of HR 2.0 – 2.5, screening experiments were performed showing that employment of HR values higher than 1.6 led to significant precipitation of the corresponding metal oxo-hydroxides in concentrated systems. However, it was previously verified by Ferron assay that relative fractions of Al_{13} in the solutions were quite similar for HR = 1.6 (17.2%) and 2.0 (14.0%) in concentrated solutions. The atomic metal ratio (AMR) of Fe in the oligomeric solution was set in 2.0% as optimal value, according to previous studies (Galeano et al., 2010). Diluted hydrolysed solution was prepared by a similar procedure but employing starting $[Al+Fe] = 0.2 \text{ mol/L}$, $[\text{NaOH}] = 0.2 \text{ mol/L}$, HR = 2.0, and AMR = 2.0% Fe.

Analytical methods

COD and true colour were the parameters adopted to follow the NOM content, in order to meet the local quality control regulations. Both parameters were measured by validated Standard Methods of the AWWA-APHA-WEF. COD was determined by the closed reflux colorimetric method 5220D adapted to operate at low concentrations by measuring at 444 nm. True colour was recorded at 455 nm by spectrophotometric single wavelength method 2120C, using a 500 Platinum-Cobalt Units (PCU) standard colour solution from Hach Company. All the measurements were made in a Perkin Elmer lambda 11 spectrophotometer. Fe concentration was determined by AAS in a Perkin-Elmer 2380 atomic absorption spectrometer on the final streams

Catalytic experiments

A unique sample of the surface water was taken, stored at $4 \text{ }^\circ\text{C}$ and used to perform all the catalytic runs (COD = 40.14 mg/L ; $\text{colour}_{455} = 42 \text{ PCU}$). Continuous monitoring of such parameters on the raw surface water along a year showed a high seasonal variability. The catalytic oxidations were carried out using 450 mL of the starting sample in a glass semi-batch reactor operating at room temperature and atmospheric pressure ($18 \text{ }^\circ\text{C}$, 0.7 atm), with continuous magnetic stirring of the reaction mixture (200 rpm). The pH of reaction was continuously controlled at 3.7 by H_2SO_4 or NaOH solution added drops, according with the optimum value of Al/Fe-PILCs in the CWPO reaction (Tatibouët et al., 2005). The solid catalyst was added into the reaction vessel and the mixture kept under stirring by 15 min. Two catalyst concentrations were evaluated, 0.5 g/L or 5.0 g/L . Air bubbling at a constant flow rate was maintained throughout all the experiment and then 24.0 mL of fresh-prepared 0.047 mol/L hydrogen peroxide solution, equivalent to the stoichiometric amount for complete oxidation, according to the theoretical ratio of $1,000 \text{ mg/L}$ of H_2O_2 needed by every removable 470.6 mg/L of COD (Deng et al., 2006), started to be fed into the reacting system at a flow rate of 6.0 mL/h . The addition of the catalyst to the system was taken

as zero time of reaction, although peroxide addition only started 15 min later. Periodic sampling was made throughout 4 h of reaction in all the experiments. Every sample of 4.0 mL was micro-filtered (Millipore 0.45 μm) immediately after taken at different reaction times. A fraction of 1.5 mL was used to determine true colour₄₅₅ concentration, while the remaining 2.5 mL were employed to COD analysis. At the final time of reaction, Fe concentration in output stream was determined by AAS to check metal stability in the solid catalysts.

RESULTS AND DISCUSSION

Catalyst characterization

The expansion of the clay was monitored by X-ray diffraction of oriented specimens. The low-angle patterns of the starting material (BV) and the clay after being modified under different conditions: conventional diluted metal precursor ($[\text{Al}+\text{Fe}]_{\text{final}} = 0.068$ mol/L) and diluted (2.0 wt./v %) water/clay suspension (sample BVAIFe2); concentrated metal precursor ($[\text{Al}+\text{Fe}]_{\text{final}} = 0.628$ mol/L) and diluted (2.0 wt./v %) water/clay suspension (sample BVAIFe2C); concentrated metal precursor ($[\text{Al}+\text{Fe}]_{\text{final}} = 0.628$ mol/L) and concentrated (25.0 wt./v %) EtOH/clay suspension (sample BVAIFe2C-EtOH25), are compared in Figure 1. It can be seen that expansion of the starting material from around 1.47 nm (peak centered at 6.0°) was obtained in all the cases up to basal spacing values (d_{001}) from 1.73 nm to 1.94 nm. However, it is also noteworthy that higher concentration of metals in the mixed pillaring precursor led to broader peak distribution, that is, broader basal spacing distribution too, but top d_{001} values remained in the range of those obtained by conventional pillaring in diluted systems. At the same time, it is remarkable that no significant differences are observed between the basal spacing values or their corresponding distributions for samples BVAIFe2C and BVAIFe2C-EtOH25. It shows that use of ethanol as suspension medium enables the intercalation of the clay in fairly higher concentration, while the profile of expansion results almost unchanged. It seems that concentration of the metal precursor affects in higher extent the expansion of the clay mineral, probably because under such conditions smaller polycations have chance to be formed upon hydrolysis. It has been documented that as the metal concentration is increased, the fraction of formed Al_{13} – like polycations drops dramatically (Furrer et al., 1992). Further physicochemical characterization assays (not shown for brevity) like cationic exchange capacity (CEC), elemental composition and specific surface were carried out on the catalysts. They verified the benefits on the structure of the modified clay of using ethanol to prepare the catalyst in concentrated suspension.

Catalytic runs

COD removal. The catalytic performance of the materials in terms of COD removal is compared in Figure 2 to catalyst blank (catalyst BVAIFe2 with no peroxide added) and peroxide blank (only peroxide with no catalyst added). In order to better depict the role of iron incorporated on the clay catalyst by the pillaring process, the catalytic profile of sample BVAI, being the clay pillared by conventional method only with Al

polycations, has been also included. It shows that in spite of the low Fe atomic metal ratio (AMR) employed in the preparation of the pillaring precursors (2.0%), this amount has a significant impact on the catalytic performance of the resulting materials. Moreover, it also rules out that simple adsorption might explain the COD removal displayed by Fe-clay catalysts, considering that specific surface and polar affinity of solid BVAI is comparable respect to Al/Fe mixed pillared clays prepared by traditional methodology (Galeano et al., 2010). The comparison with peroxide blank also shows the very important role played by the catalysts in the activation of the oxidizing agent, leading to highly reactive hydroxyl radicals; while COD removal reaches not over 30% in 4 h of reaction in presence of stoichiometric amount of peroxide and catalyst's absence, once the iron-modified clays are also added the value raises up to almost complete NOM depletion (96.3% COD removal) at the same time of reaction, in the case of catalyst BVAIFe2C-EtOH25 at loading 5.0 g/L. It can also be noted that replacement of water by ethanol as suspension medium did not affect the catalytic performance of the clay-catalysts (compare behaviour of samples BVAIFe2C and BVAIFe2C-EtOH2 modified under the same diluted clay concentration). Furthermore, it can be seen that when ethanol was employed an increase in the concentration of the clay suspension used in the intercalating step from 2.0 wt./v % (BVAIFe2C-EtOH2) to 25 wt./v % (BVAIFe2C-EtOH25) led to negligible change in COD

removal at 4 h, though to even faster degradation under 60 min.

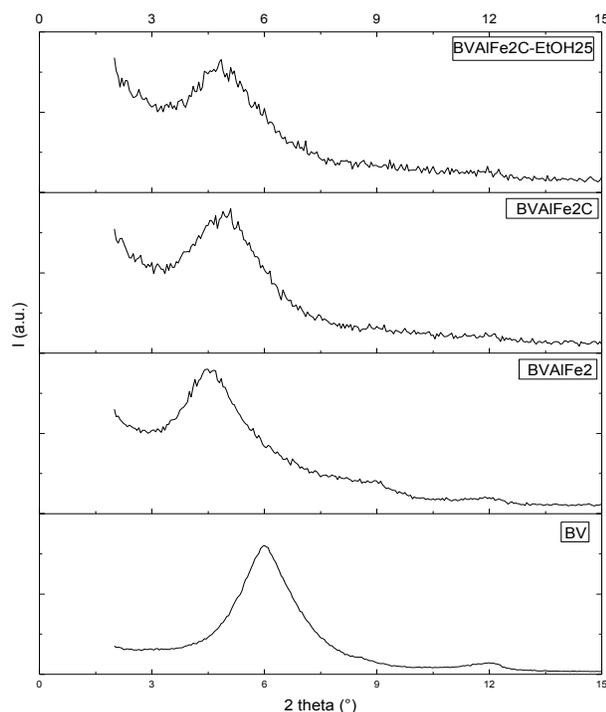


Figure 1. Low angle region X-ray diffraction patterns of oriented specimens for selected materials: Starting clay (BV); diluted precursor - diluted water/clay suspension (BVAIFe2); concentrated precursor - diluted water/clay suspension (BVAIFe2C); concentrated precursor - concentrated EtOH/clay suspension (BVAIFe2C-EtOH25).

On the other hand, as a ten-fold higher loading of the catalyst prepared under concentrated conditions in EtOH is employed (run BVAIFe2C-EtOH25-5.0 g/L), a clear improvement of the catalytic performance is observed in terms of both, top achieved COD removal and lower time of contaminant depletion. It must be due to the presence of higher amount of metal sites available to catalyse the peroxide activation, whilst higher contribution of contaminant adsorption during first 15 min of reaction became also significant in this case. Finally, it must be stressed the presence of a kind of induction period occurring right after the equilibration step (0-15 min of reaction without peroxide addition). It could be due to competition of peroxide and NOM molecules for the Fe active centres taking place in the first stages of the peroxide addition. Since it is well known that NOM has an important ability to complex metal ions (Jiménez et al., 2010), it is very plausible that aromatic NOM molecules established a coordinative interaction with the metal sites embedded into the catalyst pores in such early stages of CWPO reaction. Then, once peroxide achieved a minimum critical interaction with active metal, began the NOM depletion by hydroxyl radicals. The optimization of the catalyst:peroxide ratio might allow further improvement of the catalytic performance displayed by this Al/Fe-pillared clay to achieve complete COD removal from surface waters at still lesser times of reaction.

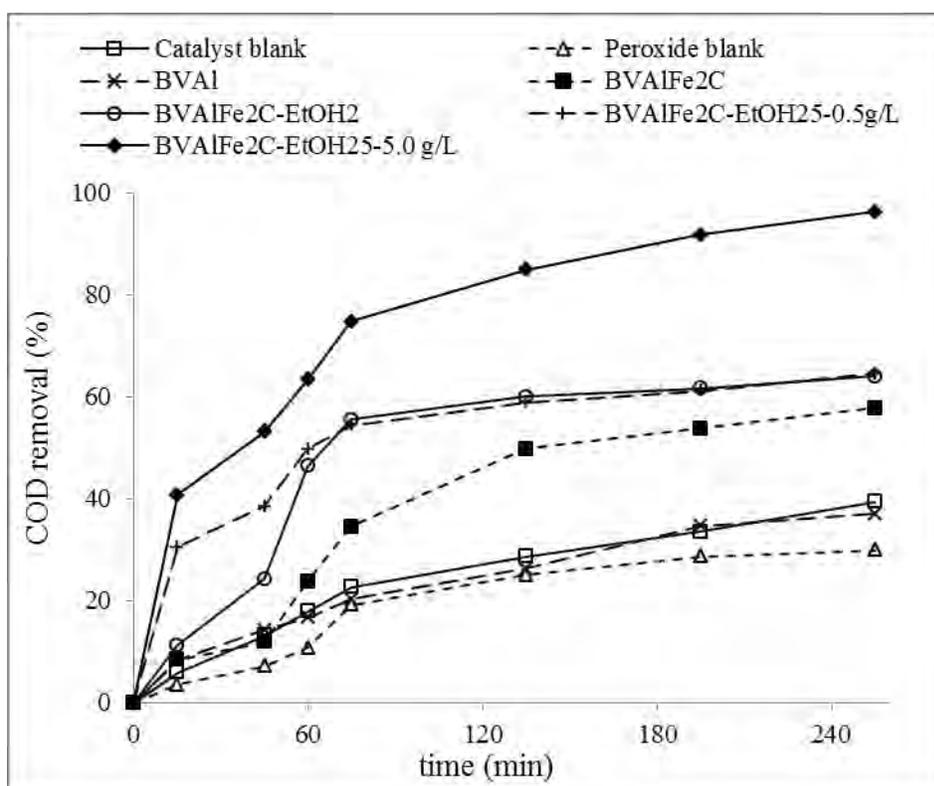


Figure 2. Catalytic performance of clay catalysts in COD removal from raw surface water. Set up: $[\text{COD}]_0 = 40.14 \text{ mg/L}$; Catalyst loading = 0.5 g/L for all samples unless otherwise noted (BVAIFe2C-EtOH25-5.0 g/L); $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{added}} = 0.047 \text{ mol/L}$; H_2O_2 addition flow rate = 6.0 mL/h; final stoichiometric ratio $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{COD}]_0 = 1.0$; Temperature = $18 \pm 2.0 \text{ }^\circ\text{C}$; Pressure = 0.7 atm.

Colour removal. The colour removal recorded along the same catalytic experiments is shown in Figure 3. Like for COD removal, the colour depletion in presence of the iron clay catalysts occurred fairly more efficiently than when either, only catalyst (catalyst blank), only peroxide (peroxide blank) or only porous Al-pillared clay (BVAI) was present. Among them, peroxide alone showed to be particularly poor for colour elimination. All the Fe-modified materials attained hundred per cent of colour depletion below 75 min of treatment (60 min of CWPO reaction). Moreover, catalyst BVAIFe2C-EtOH25 at 5.0 g/L was able to perform the same within 60 min of treatment (45 min of reaction). It demonstrates that CWPO reaction is very efficient in the NOM removal, especially when its content represents significant colour problems in resulting drinking water. It probably can be explained because of the higher reactivity towards aromatic compounds displayed by the hydroxyl radical, being such a hydrophobic fraction (humic and fulvic species) at the same time one of the main responsible for providing organic colour to the raw surface water subject of this study (low turbidity, high alkalinity). Moreover, the profile of colour removal observed for all the Fe-modified materials was almost undistinguishable confirming as before that neither, clay concentration, suspension medium or metal concentration employed in the intercalating step affected significantly the colour depletion from the raw surface water.

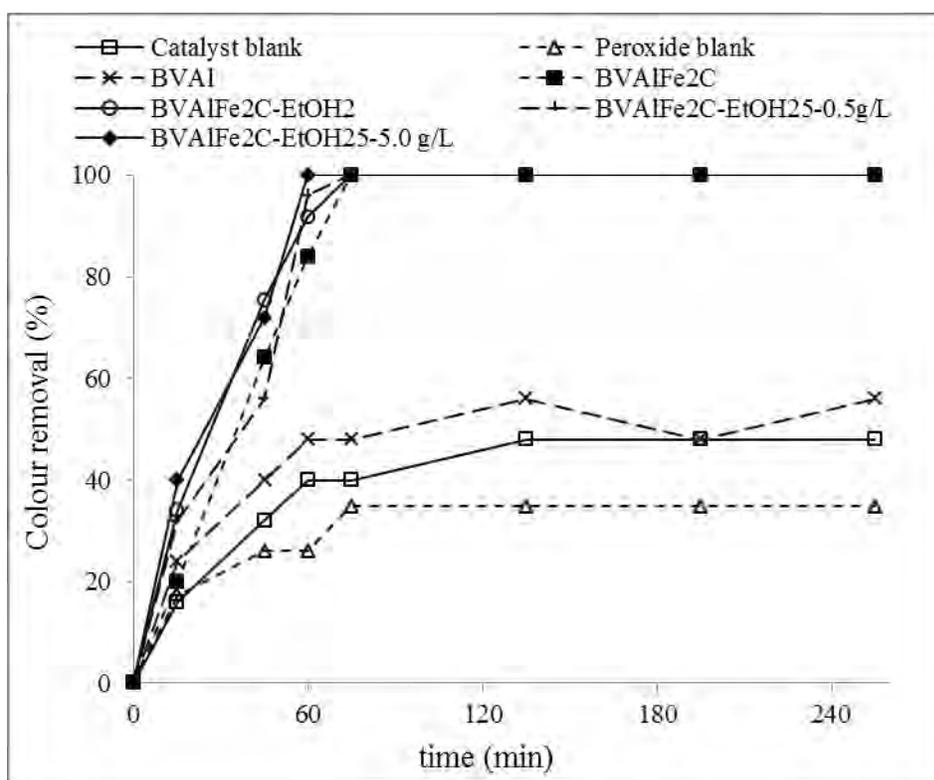


Figure 3. Catalytic performance of clay catalysts in colour₄₅₅ removal from raw surface water. Set up: [Colour₄₅₅]₀ = 42 PCU; catalyst loading = 0.5 g/L for all samples unless otherwise noted (BVAIFe2C-EtOH25-5.0 g/L); [H₂O₂]_{added} = 0.047 mol/L; H₂O₂ addition flow rate = 6.0 mL/h; final stoichiometric ratio [H₂O₂]/[COD]₀ = 1.0; Temperature = 18 ± 2.0 °C; Pressure = 0.7 atm.

Catalyst reuse and stability. AAS analyses of output streams showed concentrations of dissolved iron below 0.5 mg/L at any case, indicating that very low fractions of observed COD or colour removal could be attributed to homogeneous metal activation of peroxide. Besides, catalyst BVAIFe2C-EtOH25 was reused in six consecutive semi-batch experiments, without significant loss of activity (COD removal at final time declined from 65.7% to 62.3%; True Colour₄₅₅ removal at 60 min declined from 89% to 80%). High chemical stability to metal leaching has been previously verified for such kind of Fe-modified clay materials, provided that AMR values of the active metal remain below 5.0 % (Galeano et al., 2010). Then, probably the slight loss in catalytic performance may arise to progressive adsorption of by-products of reaction with high molecular mass.

CONCLUSIONS

A series of Al/Fe-pillared clays prepared from concentrated precursors have been tested as active solids in the catalytic wet peroxide oxidation of NOM present in raw surface water. The preparation of the catalyst from a concentrated ethanol-based suspension and a concentrated mixed Al/Fe oligomeric precursor was advantageous in terms of lower volume of suspension to be handled, but also by improved catalytic performance displayed by final material. The catalyst exhibited excellent NOM removal from raw surface water, being depleted over 95 % of the COD in 4 h and 100 % of the true colour₄₅₅ in less than 45 min of reaction. Besides, the catalysts showed high stability against chemical leaching of the active metal from hosting aluminosilicate, along several catalytic tests.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the financial support from: EMPOPASTO S.A ESP, VIPRI-Universidad de Nariño, COLCIENCIAS (code 112748925606), the Spanish Ministry of Science and Innovation MICINN and European Regional Development Fund ERDF (references MAT2007-66439-C02 and MAT2010-21177-C02).

REFERENCES

- Barrault, J., Abdellaoui, M., Bouchoule, C., Majesté, A., Tatibouët, J.-M., Louloudi, A., Papayannakos, N., Gangas, N.H., 2000. Catalytic Wet Peroxide Oxidation Over Mixed (Al-Fe) Pillared Clays. *Appl. Catal. B-Environ.* 27, L225–L230.
- Bond, T., Goslan, E.H., Jefferson, B., Roddick, F., Fan, L., Parsons, S.A., 2009. Chemical and biological oxidation of NOM surrogates and effect on HAA formation. *Water Res.* 43, 2615–2622.
- Chan, Y.J., Chong, M.F., Law, C.L., Hassell, D.G., 2009. A review on anaerobic – aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chem. Eng. J.* 155, 1–18.
- Chen, Y.-P., Liu, S.-Y., Yu, H.-Q., Yin, H., Li, Q.-R., 2008. Radiation – induced degradation of methyl orange in aqueous solutions. *Chemosphere* 72, 532–536.

- Deng, Y., Englehardt, J.D., 2006. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Res.* 40, 3683–3694.
- Furrer, G., Trusch, B., Müller, C., 1992. The formation of polynuclear Al₁₃ under simulated natural conditions. *Geoch. et Cosmoch. Acta* 56, 3831–3838.
- Galeano, L.A., Gil, A., Vicente, M.A., 2010. 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. *Appl. Catal. B-Environ.* 100, 271–281.
- Goslan, E.H., Gurses, F., Banks, J., Parsons, S.A., 2006. An investigation into reservoir NOM reduction by UV photolysis and advanced oxidation processes. *Chemosphere* 65, 1113–1119.
- Jiménez, M.S., Gómez, M., Rodríguez, L., Velarte, R., Castillo, J., 2010. Characterization of metal-humic acid complexes by polyacrylamide gel electrophoresis-laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 676, 9–14.
- Korth, A., Fiebiger, C., Bornmann, K., Schmidt, W., 2004. NOM increase in drinking water reservoirs – relevance for drinking water production. *Water Sci. Technol: Water Supply* 4 (4), 55–60.
- Lanao, M., Ormad, M.P., Ibarz, C., Miguel, N., Ovelleiro, J.L., 2008. Bactericidal effectiveness of O₃, O₃/H₂O₂ and O₃/TiO₂ on *Clostridium perfringens*. *Ozone Sci. Eng.* 30, 431–438.
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W., 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catal. Today* 147, 1–59.
- Matilainen, A., Sillanpää, M., 2010. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere* 80, 351–365.
- Mosteo, R., Miguel, N., Martín-Muniesa, S., Ormad, M.P., Ovelleiro, J.L., 2009. Evaluation of trihalomethane formation potential in function of oxidation processes used during the drinking water production process. *J. Hazard. Mater.* 172, 661–666.
- Olaya, A., Blanco, G., Bernal, S., Moreno, S., Molina, R., 2009. 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. *Appl. Catal. B-Environ.* 93, 56–65.
- Parker, D.R., 1992. Identification and quantification of the “Al₁₃” tridecameric polycation using Ferron. *Env. Sci. Technol.* 26, 908–914.

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

Sharp, E.L., Parsons, S.A., Jefferson, B., 2006. Seasonal variations in natural organic matter and its impact on coagulation in water treatment. *Sci. Total Environ.* 363, 183–194.

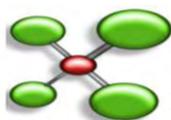
Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1995). 19th edn., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.

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

Tatibouët, J.-M., Guélou, E., Fournier, J., 2005. Catalytic oxidation of phenol by hydrogen peroxide over a pillared clay containing iron. Active species and pH effect. *Top. Catal.* 33, 225–232.

Timofeeva, M.N., Khankhasaeva, S.Ts., Chesalov, Y.A., Tsybulya, S.V., Panchenko, V.N., Dashinamzhilova, E.Ts., 2009. Synthesis of Fe,Al-pillared clays starting from the Al,Fe-polymeric precursor: effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties. *Appl. Catal. B-Environ.* 88, 127–134.

Yapar, S., Torres-Sánchez, R., Emreol, M., Weidler, P., Emmerich, K., 2009. Microwave irradiation used for all steps of pre-pillaring Al-montmorillonite. *Clay Minerals* 44, 267–278.



X CONGRESO
Nacional De Estudiantes De
QUIMICA

PREPARACIÓN DE UNA DISOLUCIÓN HIDROLIZADA MIXTA DE $Al_{13-x}Fe_x$ EN MEDIO CONCENTRADO Y SU APLICACIÓN EN LA MODIFICACIÓN DE ARCILLAS NATURALES VÍA INTERCALACIÓN/PILARIZACIÓN.

P.F. Bravo, C.D. Luna, L.A. Galeano, A. Gil, M.A. Vicente.

*Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis, Universidad de Nariño. Pasto
Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra. Pamplona - España.
Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca. Salamanca - España.*

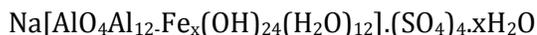
Introducción. La preparación de disoluciones concentradas mixtas de Al/Fe (DCMAF) con alto contenido de especies oligoméricas ha despertado gran interés en el último tiempo por su aplicabilidad como agentes intercalantes en la modificación de arcillas naturales por pilarización a escala industrial. Se ha demostrado que la fijación eficiente del hierro en la matriz arcillosa mediante pilares mixtos promueve la activación específica del H_2O_2 hacia radicales hidroxilo en la eliminación de contaminantes altamente biorefractarios mediante la reacción CWPO [1].

En la presente investigación se estudió la preparación y caracterización de una DCMAF, y su aplicación en la modificación de la bentonita del Valle del Cauca como sólido activo en la remoción catalítica de materia orgánica presente en agua del río Pasto.

Metodología. La disolución se preparó partiendo de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (Relación Atómica Nominal RAN: 2,0%) y aluminio metálico en un sistema de reflujo a 70 °C por 8 horas. La precipitación de la fracción oligomérica de dicha disolución en forma de sulfato se realizó con Na_2SO_4 en relación molar 1:1 respecto al Al_{13} . La caracterización fisicoquímica del sulfato de $Al_{13-x}Fe_x$ se realizó por Difracción de Rayos X (DRX), análisis térmico simultáneo (TGA-DSC), análisis químico elemental (ICPS) y cuantificación de Al_{13} por el método espectrofotométrico Ferrón. El proceso de

intercalación de la arcilla natural (Ca-BV) se siguió por DRX-placa orientada.

Resultados y Discusión. Se logró la obtención de la DCMAF con elevada concentración de aluminio (hasta de 4,0 mol/L), incluyendo hierro como segundo metal; la caracterización fisicoquímica del sulfato de $Al_{13-x}Fe_x$ por DRX muestra dos señales en 9,1 y 18,1 °2θ, muy cercanas a las obtenidas en sulfatos de $Al_{13}Fe$ [2], asignadas a especies oligoméricas tipo Keggin de sistema cristalino cúbico. El análisis químico del sulfato de $Al_{13-x}Fe_x$ reveló que el hierro se incluyó en el oligocatiión en una RAN de 1,3%, con una relación molar Al/Na=13. El análisis térmico mostró un porcentaje de pérdida de peso del 18,8% en el rango 460-1000 °C, correspondiente a la liberación de 4 moles de SO_3 , derivando en la fórmula molecular:



La especiación de Al oligomérico por el método espectrofotométrico Ferrón dio como resultado un 18,1% de Al_{13} . La modificación de la arcilla Ca-BV con dicha disolución llevó a la expansión del aluminosilicato desde un espaciado basal de 1,42 nm hasta 2,03 nm, propio de este tipo de materiales nano-estructurados [1].

Bibliografía.

- [1] Galeano L.A. Applied Catalysis B: Environmental. 100 (2010) 271-281.
- [2] Sanabria N. Applied Catalysis A: General. 356 (2009) 243-249.

PREPARACIÓN DE Al/Fe-PILC EN MEDIO CONCENTRADO Y SU APLICACIÓN EN LA ELIMINACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA

Bravo P.F., Luna C.D, Galeano L.A.

Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis GIMFC, Universidad de Nariño.

Objetivo

Preparar una Al/Fe-PILC en medio concentrado y evaluar a escala semi-batch su actividad en la eliminación catalítica de materia orgánica presente en agua cruda del río Pasto empleada en la producción de agua potable, usando H_2O_2 como agente oxidante.

Materiales y métodos

Se empleó como arcilla de partida una bentonita colombiana (BV) en su forma cálcica. Para la preparación de la solución intercalante, se hidrolizó una solución 2,23 mol/L de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ y $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (2,0% atómico en Fe), con una solución de NaOH 1,2 mol/L y se sometió a reflujo por 7,75 h [1]. La solución se analizó mediante Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA) y la distribución de especies fue hallada por el método Ferrón. La preparación de los catalizadores se realizó mediante la adición lenta de la solución intercalante a suspensiones de arcilla en agua, etanol o acetona y en concentraciones de arcilla de 2, 25 y 50 % p/v; se lavó la arcilla intercalada y se secó a 60 °C. Los sólidos resultantes se analizaron por EAA, Difracción de Rayos X en placa orientada (DRX-PO) y Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) [1]. Por último, se evaluó la eficiencia de los materiales en la eliminación catalítica PCFH de materia orgánica natural presente en agua cruda del río Pasto ($DQO_{inicial} = 40,14 \text{ mgO}_2/L$ y Color Verdadero $CV_{inicial} = 42 \text{ UPC}$); la reacción se llevó a cabo en un reactor semi-batch provisto de 4 entradas para el control de pH en 3,7, burbujeo de aire, adición de H_2O_2 y muestreo. El sistema se mantuvo bajo agitación a 200 rpm, temperatura y presión ambientales (18 °C; 0,71 atm). Se realizó el seguimiento de la eliminación de DQO y CV mediante técnicas validadas en rango bajo de concentraciones [1].

Resultados y conclusiones

La caracterización fisicoquímica de la arcilla de partida indicó que es un material expandible de

tipo esmectita dioctaédrica, con un espaciado basal d_{001} de 1,43 nm observable por DRX, CIC de 75 meq NH_4^+/g de arcilla y contenidos de Al y Fe de 9,55% y 6,57%, respectivamente. Los análisis por DRX-PO de los materiales modificados evidenciaron la expansión de las láminas del aluminosilicato alcanzando espaciados basales entre 1,80 y 2,03 nm, gracias a la inserción de policationes mixtos de Al/Fe. Se observó una disminución de la CIC hasta entre 20 y 27 meq NH_4^+/g , además de un aumento en el porcentaje de los metales de interés hasta 12,0% - 14,2% de Al y 6,9% - 7,2% de Fe, lo cual demostró la efectiva inserción de los metales en la arcilla BV [1].

Los ensayos catalíticos demostraron que todos los materiales fueron activos en la reacción PCFH, obteniéndose hasta el 96% de eliminación de la DQO al cabo de 4 horas de reacción y del 100% del CV en 60 minutos de reacción. Los catalizadores exhibieron al mismo tiempo una alta estabilidad frente a la lixiviación del metal activo (Fe), evidenciada mediante cinco ensayos consecutivos de reúso. El material modificado al 25% p/v en etanol como medio de suspensión presentó las mejores propiedades fisicoquímicas y desempeño catalítico, inclusive frente a la de los sólidos preparados por el método tradicional en medio diluido (suspensión al 2,0% en agua) [2].

Bibliografía

- [1] GALEANO A, y col. "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". *Appl. Catal. B: Environ*, 2012, 111-112, 527-535.
- [2] GALEANO A, y col. "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". *Appl. Catal. B: Environ*, 2010, 100, 271-281.