

PILARIZACIÓN A ESCALA PILOTO DE ARCILLA COLOMBIANA CON UN  
PRECURSOR Al/Fe EN MEDIO CONCENTRADO Y SU EVALUACIÓN EN LA  
PEROXIDACIÓN CATALÍTICA DE FENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA

CLAUDIA LUCERO CABRERA FAJARDO

UNIVERSIDAD DE NARIÑO  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
SAN JUAN DE PASTO  
2017

PILARIZACIÓN A ESCALA PILOTO DE ARCILLA COLOMBIANA CON UN  
PRECURSOR Al/Fe EN MEDIO CONCENTRADO Y SU EVALUACIÓN EN LA  
PEROXIDACIÓN CATALÍTICA DE FENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA

CLAUDIA LUCERO CABRERA FAJARDO

Requisito parcial para optar al título de Química

Director  
Luis Alejandro Galeano, *PhD*  
Doctorado en Reactividad y Tecnología Químicas  
Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis

UNIVERSIDAD DE NARIÑO  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
SAN JUAN DE PASTO  
2017

Las ideas y conclusiones aportadas en el siguiente trabajo de grado son responsabilidad exclusiva del autor.

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

Nota de Aceptación

---

---

---

---

---

LUIS ALEJANDRO GALEANO

---

Director

LYNAY SANTACRUZ

---

Jurado

ALFREDO CALDERÓN

---

Jurado

San Juan de Pasto, 23 de Junio de 2017

## AGRADECIMIENTOS

Al Proyecto Agua Potable Nariño – SGR por el apoyo financiero y logístico para el desarrollo de esta investigación.

A la universidad de Nariño y al departamento de Química por su valiosa formación académica e investigativa.

Al Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis de la Universidad de Nariño, principalmente al profesor Luis Alejandro Galeano por sus aportes y colaboración brindada en el desarrollo de esta investigación.

A mis padres Rosa y Nativel, mis hermanos Dey, Gaby, Santi y Franco, mis sobrinos Juanjo, Samu y Jero por su amor infinito y apoyo incondicional, pero sobre todo por ayudarme a crecer y brindarme su confianza y cariño.

A mis amigos, especialmente a Caro, Liz, Cathe, Oscar, por su infinita colaboración y por su acompañamiento en el transcurso de esta investigación.

## DEDICATORIA

*Al apoyo incondicional de mi familia, quienes con su comprensión, cariño y paciencia, han motivado la perseverancia para el alcance de todos los objetivos que hasta ahora me he planteado. Gracias!*

## RESUMEN

En el presente trabajo se logró desarrollar un método de pilarización a escala piloto de una bentonita Colombiana con el sistema mixto Al/Fe (Al/Fe PILC) y se evaluó su eficiencia en la eliminación de fenol en medio acuoso diluido mediante Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda (PCFH); se adoptó fenol (PhO) como contaminante modelo ampliamente estudiado en la literatura, así como útil para estimar la respuesta del sistema catalítico en la degradación de materia orgánica natural (MON) disuelta para mejorar la calidad del agua de consumo en el Departamento de Nariño. Bentonitas colombianas como materiales de partida fueron modificadas vía intercalación de policationes mixtos Al/Fe tipo Keggin, para constituir pilares de los óxidos metálicos que le confirieran al material sitios catalíticamente activos en la reacción PCFH, junto con mejores propiedades texturales: mayor superficie específica y contenido de microporos. Pese a que los catalizadores Al/Fe PILC han demostrado una excelente eficiencia catalítica en la degradación PCFH de compuestos orgánicos disueltos en fase acuosa, la baja reproducibilidad en el método de preparación convencional y la necesidad de emplear disoluciones intercalantes y suspensiones muy diluidas de la arcilla, son en la actualidad una limitante muy seria para lograr su aprovechamiento en diversas aplicaciones a escala real.

En primera medida se identificó el material de partida que condujo a las mejores características fisicoquímicas y propiedades catalíticas en la Al/Fe PILC final: alta Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC), elevada capacidad de hinchamiento, espaciado basal ( $d_{001}$ ) relativamente amplio, alta superficie específica y contenido de microporos, así como la mejor respuesta catalítica en la reacción PCFH bajo condiciones de temperatura y presión ambientales. El material más adecuado seleccionado en esta fase del trabajo fue la arcilla clase 2 (C2).

En segunda medida, el propósito central de este trabajo se enfocó en mejorar el método de preparación de la solución oligomérica intercalante Al/Fe en medio concentrado, en procura de lograr una significativa intensificación del proceso (disminuir el volumen de trabajo por unidad de masa del catalizador preparado). Para ello se adoptó una metodología alternativa y novedosa para la preparación de la solución intercalante Al/Fe en medio concentrado mediante hidrólisis *in situ* con aluminio metálico ( $Al^0$ ), que a la fecha no ha sido explorada en la literatura científica internacional en el campo de las arcillas pilarizadas. Resultados previamente obtenidos en el Grupo de Investigación en Materiales

Funcionales y Catálisis (GIMFC) sugirieron que esta aproximación metodológica podría permitir un incremento sustancial en la concentración total de los metales (CTM) disueltos. La intercalación/pilarización de la arcillas colombiana por este método requirió el planteamiento de dos series de experimentos: en la primera (DEO 1) se evaluó la concentración máxima de metales que se podía hidrolizar (CTMs totales nominales entre 1,0 y 5,0 mol/L) sin la precipitación o inestabilización significativa del producto, así como el efecto de la relación de aluminio suministrado en forma de  $\text{Al}^{3+}$  y de aluminio elemental  $\text{Al}^0$  ( $\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0$  entre 100/0 y 50/50), el cual resultó un parámetro sumamente útil para controlar la relación de hidrólisis de la solución.

La metodología de superficies de respuesta permitió establecer que las condiciones más favorables de preparación de la disolución para promover las mejores características fisicoquímicas de los sólidos intercalados a partir de una arcilla de referencia (BV), fue el sólido codificado como Al11: CTM = 5,0 mol/L;  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0 = 50/50$ ,  $\delta_{\text{sln}} = 1,27$  g/mL,  $\text{pH}_{\text{final}} = 0,571$ ,  $S_{\text{BET}} \text{ Al/Fe PILC} = 97$  m<sup>2</sup>/g.

El segundo diseño experimental (DEO 2) permitió determinar las condiciones de preparación de la solución favoreciendo la mayor fracción de oligómeros mixtos de tipo Keggin. La caracterización fisicoquímica de los sólidos intercalados/pilarizados con estas disoluciones reveló que la mejor solución intercalante concentrada Al/Fe para la preparación a escala piloto presentó una relación  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0 = 14/86$ , CTM nominal final = 5,0 mol/L,  $\delta_{\text{sln}} = 1,20$  g/mL y un  $\text{pH}_{\text{final}}$  de 3,3 (Al36); la intercalación/pilarización de la arcilla C2 purificada por tamaño de partícula (C2-Ext), con calcinación final a 400 °C/2h, arrojó las mejores propiedades fisicoquímicas ( $S_{\text{BET}} = 124$  m<sup>2</sup>/g,  $d_{001}=1,77$  nm) y catalíticas (eliminación de Fenol = 89,66 % (1 h de reacción)<sup>1</sup>) en la Al/Fe-PILC.

Con las mejores condiciones de preparación determinadas anteriormente, se logró la obtención de una disolución intercalante Al/Fe hidrolizada a escala piloto (5,1 L, suficiente para preparar 3,8 kg de Al/Fe-PILC); el producto final resultó estable y libre de sólidos suspendidos con las siguientes propiedades:  $\delta_{\text{sln}}$  de 1,33 g/mL, pH final de solución de 3,3, CTM experimental de 5,73 mol/L, relación atómica molar (RAM) del 8,0 %, conductividad de 51,4 mS/cm. Lo anterior permite reportar por primera vez la preparación de la disolución intercalante mixta Al/Fe en una concentración 96 veces mayor a la hasta ahora reportada

---

<sup>1</sup> ([Al/Fe- PILC]= 0,5 g/L.;  $[\text{PhO}]_i = 0,277$  mmol/L;  $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 80$  mL;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,89$  mmol/L adicionado mediante goteo constante durante 1 h de reacción;  $\text{pH} = 3,7$ ; temperatura =  $20 \pm 2,0$  °C; presión atmosférica = 0,7 atm).

típicamente en la literatura internacional del área como método estándar a escala de laboratorio (CTM ~ 0,06 mol/L). Esto supone una significativa intensificación en el proceso de preparación de soluciones intercalantes y, por ende, de arcillas pilarizadas a mayor escala. El material C2-Ext intercalado con esta disolución presentó las siguientes propiedades fisicoquímicas y catalíticas:  $d_{001}=1,71$  nm,  $S_{\text{BET}} = 146$  m<sup>2</sup>/g,  $S_{\mu\text{p}}= 115$  m<sup>2</sup>/g, eliminación de fenol de 57 % y mineralización de fenol del 27 % del COT inicial (1 h reacción)<sup>2</sup>. Estos resultados son muy promisorios para lograr la preparación a escala de Al/Fe-PILCs y su aplicación en la degradación PCFH de MON disuelta en aguas superficiales para producir agua de consumo de mejor calidad en el Departamento de Nariño.

---

<sup>2</sup> [Al/Fe- PILC]= 0,05 g / L. [PhO]= 0,277 mmol/L (Merck),  $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 100$  mL,  $[\text{H}_2\text{O}_2]= 3,89$  mmol/L, mediante goteo constante de 30 a 120 min (1 hora de reacción), pH= 3,7; temperatura = 25 ° C; presión atmosférica = 0,7 atm.

## ABSTRACT

In this work, it was developed a method for the effective pilot-scale pillaring of a Colombian bentonite with the Al/Fe mixed system (Al/Fe PILC) and it was assessed its efficiency in the phenol degradation by Catalytic Wet Peroxide Oxidation (CWPO); this target molecule was adopted as widely studied model in literature as well as useful to figure out the catalytic response of the system in the degradation of Natural Organic Matter (NOM) dissolved in order to enhance quality of drinking water in Departamento de Nariño. Natural Colombian bentonites were used as starting clay minerals and modified by interlayering/pillaring of the mixed Al/Fe Keggin-like polycations; this procedure provides both active sites for the CWPO reaction and enhanced textural properties: higher specific surface and microporous content. In spite that Al/Fe PILCs have long demonstrated excellent catalytic performance depleting dissolved organic contaminants by CWPO, the poorly reproducible conventional method of preparation and the requirement of using highly diluted both interlayering metal solutions as well as clay suspensions are still now serious limitations to achieve scaled-up applications for pillared clays.

First of all, the best starting material leading to improved physicochemical and catalytic properties in the final Al/Fe PILC was chosen: high either Cationic Exchange Capacity (CEC), swelling power, basal spacing ( $d_{001}$ ), specific surface and microporous content, together with the best catalytic response in the CWPO reaction under ambient conditions of T and P. Such a improved starting material was the clay type 2 (C2).

In the other hand, el main purpose of this work was focused in developing improved preparation of the highly concentrated, oligomeric, interlayering, mixed metal Al/Fe solution, in order to achieve significant intensification of the process (lower volume of operation per mass unit of the catalyst). Therefore, a novel methodology was adopted to prepare de interlayering solution under concentrated conditions through *in-situ* hydrolysis by elemental aluminum ( $Al^0$ ); as long as we know, is has not been yet explored in the international scientific literature within the field of the pillared clays. Previous results obtained in Research Group on Functional Materials and Catalysis (GIMFC) suggested that such a novel approach could allow a substantial increase in total dissolved metal concentration (TMC). The interlayering/pillaring of the Colombian clay by this method required the execution of two different series of experiments: in the former one (DEO 1), it was determined the maximum TMC (1.0 – 5.0 mol/L) that could be hydrolyzed without getting either precipitation or substantial destabilization of the product, as well as

the effect of the aluminum ratio supplied in the form of  $\text{Al}^{3+}$  and elemental aluminum  $\text{Al}^0$  ( $\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0 = 100/0$  and  $50/50$ ), which showed to be a key parameter governing the hydrolysis ratio of the solution.

The response surface methodology released the following conditions of preparation promoting the best physicochemical features in the reference starting clay BV (material encoded AI11): and Statistically, the most favorable conditions for solution preparation to generate the best characteristics of the intercalated solids from a reference clay (BV) were the solid coded as AI11: TMC = 5.0 mol/L;  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0 = 50/50$ ,  $\delta_{\text{sln}} = 1.27$  g/mL,  $\text{pH}_{\text{final}} = 0.571$ ,  $S_{\text{BET}} \text{ Al/Fe PILC} = 97$  m<sup>2</sup>/g. The second experimental design (DEO 2) allowed us to determine the best conditions of preparation favoring the higher possible fraction of Keggin-like mixed oligomers. The physicochemical characterization of the interlayered/pillared solids with this solutions revealed that the best interlayering concentrated Al/Fe solution for the pilot-scale preparation of Al/Fe PILC displayed  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0$  ratio = 14/86, a final nominal TMC = 5.0 mol/L,  $\delta_{\text{sln}} = 1.20$  g/mL and  $\text{pH}_{\text{final}} = 3.3$  (AI36); the interlayering/pillaring of the sized-refined clay (C2-Ext), upon final calcination at 400 °C, gave the best physicochemical ( $S_{\text{BET}} = 124$  m<sup>2</sup>/g,  $d_{001}=1.77$  nm) and catalytic (phenol removal = 89.66 % (1 h reaction)<sup>1</sup> properties of final Al/Fe-PILC.

Using the above-determined conditions, the preparation of the hydrolyzed Al/Fe interlayering solution at pilot scale (5,1 L, enough to prepare 3.8 Kg of Al/Fe-PILC) was achieved; the final product was stable and free of suspended solids with the following properties:  $\delta_{\text{sln}} = 1.33$  g/mL,  $\text{pH}_{\text{final}} = 3.3$ ,  $\text{TMC}_{\text{experimental}} = 5.73$  mol/L, Atomic Molar Ratio (AMR) = 8.0 %, conductivity = 51.4 mS/cm. It allows us reporting by the first time the preparation of the mixed interlayering solution 96 times more concentrated than the one usually reported in the international literature of the field as standard lab-scale method (TMC ~ 0.06 mol/L); it is a significant step forward in the preparation of pillared clays at high scale. The C2-Ext material as interlayered with such solution displayed the following physicochemical and catalytic properties:  $d_{001}=1.71$  nm,  $S_{\text{BET}}= 146$  m<sup>2</sup>/g;  $S_{\mu\text{p}}= 115$  m<sup>2</sup>/g; both phenol degradation = 57 % and mineralization 27 % of the initial TOC (1 h reaction)<sup>2</sup>. These are very promising results in the purpose of scaled-up preparation of Al/Fe-PILCs and its application in the CWPO degradation of dissolved NOM present in surface waters to produce top-quality drinking water in Departamento de Nariño.

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	1
1. OBJETIVOS .....	1
1.1. OBJETIVO GENERAL.....	1
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS. ....	1
2. ESTADO DEL ARTE .....	2
2.1. Marco teórico .....	2
2.1.1 Arcillas.....	2
2.1.1.1 Propiedades fisicoquímicas de las arcillas. ....	3
2.1.1.2 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC). ....	3
2.1.1.3 Propiedades cristalinas.....	3
2.1.1.4 Propiedades texturales. ....	4
2.1.1.5 Hidratación e hinchamiento. ....	4
2.1.2 Bentonitas.....	5
2.1.3.1 Pilarización de arcillas con Fe en base a sistemas metálicos mixtos. ....	7
2.1.3.2 Pilarización de arcillas a escala piloto .....	9
2.1.3.3. Peroxidación catalítica de fenol en solución acuosa en presencia de Al/Fe PILCs .....	9
2.2 ANTECEDENTES.....	1
3. METODOLOGÍA.....	1
3.1 Materiales de partida. ....	1
3.1.1 Estimación semicuantitativa del contenido de esmectita en los minerales de partida por DRX. ....	1
3.1.2 Refinación de las arcillas naturales .....	2
3.2 Preparación de disoluciones intercalantes Al/Fe en medio diluido .....	2
3.3 Preparación de disoluciones intercalantes Al/Fe en medio concentrado.....	4
3.4 Caracterización fisicoquímica de disoluciones intercalantes. ....	6
3.4.1 Análisis elemental por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA).....	7
3.4.2 Caracterización del oligómero tipo Keggin. ....	7
3.5 Caracterización fisicoquímica de arcillas. ....	7

3.5.1 Capacidad de intercambio catiónico por análisis micro-Kjeldahl. ....	8
3.5.2 Análisis elemental mediante Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA). ....	9
3.5.3 Análisis elemental de materiales por fluorescencia de rayos X (FRX).....	9
3.5.4 Difracción de rayos X (DRX).....	10
3.5.5 Propiedades texturales a partir de isothermas de adsorción de N <sub>2</sub> . ....	10
3.5.6 Reducción a temperatura programada con H <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> -TPR).....	10
3.5.7 análisis térmico simultaneo (DSC/TGA) .....	11
3.5.8 Espectroscopía IR .....	11
3.6 Caracterización catalítica de los materiales en la degradación PCFH de fenol en solución acuosa. ....	11
4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	1
4.1 Selección del mejor material de partida .....	1
4.1.1 Análisis semicuantitativo determinación del contenido esmectita a las muestras naturales. ....	1
4.1.2 Purificación de materiales de partida.....	7
4.2 Preparación y caracterización de disolución intercalante mixta en medio diluido .....	9
4.2.1 Preparación de disolución intercalante mixta Al/Fe y pilarización en medio diluido. ....	9
4.2.2 Análisis elemental por fluorescencia de rayos X (FRX).....	10
4.2.3 Difracción de rayos X (DRX).....	12
4.2.4 Capacidad de intercambio catiónico por análisis micro-Kjeldahl (CIC).....	12
4.2.5 Propiedades texturales: .....	14
4.2.6 Reducción a temperatura programada (TPR).....	18
4.2.7 Análisis mediante IR. ....	21
4.2.8 Evaluación catalítica. ....	23
4.3 Preparación y caracterización de disoluciones intercalantes mixtas Al/Fe en medio concentrado. ....	26
4.3.1 Caracterización del oligómero tipo Keggin. ....	27
4.3.2 Diseño experimental de optimización 1 (DEO-1): efecto simultaneo de CTM y relación Al <sup>3+</sup> /Al <sup>0</sup> .....	31

4.3.3 Diseño experimental de optimización 2 (DEO-2): efecto simultáneo de $Al^{3+}/Al^0$ y tiempo de envejecimiento térmico. ....	35
4.4 preparación de catalizador Al/Fe PILC a escala piloto.....	39
4.4.1 Preparación y caracterización de solución intercalante Al/Fe en medio concentrado a escala piloto (6,0 L).....	39
4.4.2 Intercalación/pilarización de arcilla C2-ExL a escala piloto (1,0 Kg).....	42
4.4.2.1 Determinación de las propiedades fisicoquímicas del catalizador final C2-EXI-PILC.....	43
4.4.2.2 Evaluación catalítica .....	52
CONCLUSIONES .....	54
RECOMENDACIONES .....	58
PRODUCTOS DE DIVULGACIÓN CIENTÍFICA.....	59
BIBLIOGRAFÍA .....	62
ANEXOS .....	71

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Unidades estructurales de las arcillas: a) Tetraedro de silicio b) láminas de tetraedros de silicio c) láminas vista desde arriba.	1
Figura 2. Unidades estructurales de las arcillas: a) Octaedro de aluminio b) lámina de octaedros.	1
Figura 3. Representación esquemática de la lámina tetraédrica (superior) y octaédrica (inferior).	2
Figura 4. Esquema de la estructura de una esmectita.	6
Figura 5. Pasos involucrados en el proceso de pilarización.	6
Figura 6. Estructura propuesta para el policatión de tipo Keggin $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ .	8
Figura 7. Esquema de oxidación catalítica del fenol	8
Figura 8. Representación esquemática preparación disolución intercalante mixta.	9
Figura 9. Esquema general de ensayos de intercalación	10
Figura 10. Esquema análisis micro-Kjeldahl (CIC).	10
Figura 11. Montaje empleado en los ensayos catalíticos.	11
Figura 12. Difractogramas de rayos X en polvo para los materiales de partida.	12
Figura 13. DRX-PO para los materiales naturales, bajo diferentes tratamientos, saturación con calcio.	12
Figura 14. Seguimiento del proceso de refinación de las cuatro arcillas colombianas de partida mediante difracción de rayos X en polvo (DRX-P)	13
Figura 15. Montaje preparación disolución intercalante en medio diluido	15
Figura 16. Intercalación-pilarización de las diferentes arcillas de partida con disolución intercalante en medio diluido.	15
Figura 17. Isoterma de adsorción-desorción C1-P	16
Figura 18. Isoterma de adsorción-desorción C2-P	16
Figura 19. Isoterma de adsorción-desorción C3-P	16
Figura 20. Isoterma de adsorción-desorción BV-P	16
Figura 21. H <sub>2</sub> -TPR de los materiales pilarizados en medio diluido.	19
Figura 22. Espectro IR de arcilla C2 de partida y modificada en medio diluido.	22
Figura 23. Montaje empleado para los ensayos catalíticos.	23
Figura 24. Ensayos catalíticos empleando arcillas pilarizadas.	24
Figura 25. Evaluación de peróxido remanente empleando arcillas pilarizadas.	24
Figura 26. Ensayo catalítico empleando como catalizador las arcillas extraídas.	25
Figura 27. Ensayos de adsorción con arcillas extraídas.	25
Figura 28. Seguimiento de peróxido remanente de los ensayos empleando como catalizador las arcillas extraídas.	26

Figura 29. Espectro IR del sulfato del oligómero mixto $[Al_{12,01}Fe_{0,99}]_7+$	29
Figura 30. Análisis Térmico Simultaneo (ATS) del sólido $Na_{0,1}(Al_{12,01}Fe_{0,99}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12})(SO_4)_4 \cdot xH_2O$	31
Figura 31. Resultados DRX-P muestra bentonita del Valle del Cauca pilarizada en medio concentrado mediante hidrólisis in-situ con aluminio metálico (CTM= 5,0 mol/L, RAM= 5,0%, $Al_3+/Al_0=50/50$ , PILC 500 °C)	34
Figura 32. Superficie de respuesta estimada de la función de deseabilidad DEO 1	97
Figura 33. Resultados DRX-P muestra C2-Ext y Al36-400 en medio concentrado mediante hidrólisis in-situ con aluminio metálico (CTM= 5,0 mol/L, RAM= 5,0%, $Al_3+/Al_0=14/86$ , PILC 400 °C).	37
Figura 34. Superficies de respuesta estimada para múltiples respuestas normalizadas en la función deseabilidad DEO 2.	38
Figura 35. Etapa de disolución de sales durante 1 h a 70 °C y agitación constante (1000 rpm).	39
Figura 36. Etapa de hidrólisis: Adición de 66,18 g de aluminio metálico durante 3 h, disolución a 70 °C en agitación fuerte y contante en aproximadamente 12 h, tiempo de envejecimiento durante 5h y 22 minutos seguido 12 h en agitación a temperatura ambiente.	40
Figura 37. Etapa de autoensamblaje: Solución en reposo durante 38 h a temperatura ambiente.	40
Figura 38. Proceso de intercalación	41
Figura 39. Lavado de 1 Kg de material intercalado con la disolución Al36-5,1 L. a) Lavado por sedimentación b) lavado por centrifugado durante 15 min a 5000 rpm	42
Figura 40. Distribución del volumen de poro, análisis de Horvath-Kawazoe para C2-ExL-PILC	43
Figura 41. Distribución del volumen de poro, análisis de Horvath-Kawazoe para Al36-400.	44
Figura 42. Análisis Térmico Simultaneo (TGA/DSC) del sólido Al36-400-I.	46
Figura 43. Análisis Térmico Simultaneo (TGA/DSC) del sólido C2-ExL-I	46
Figura 44. Perfil de reducción ( $H_2$ -TPR) para C2-ExL, C2-ExL-PILC y Al36-400.	47
Figura 45. Espectro FTIR para las arcillas C2-ExL, C2-ExL-PILC y Al36-400.	49
Figura 46. DRX para las arcillas C2-ExL y C2-ExL-PILC	50
Figura 47. DR-UV-VIS para C2-ExL, C2-ExL-PILC y Al36-400.	51
Figura 48. Evaluación catalítica del material modificado con la mejor disolución en comparación con el partida (C2-ExL) y pilarizado (C2-ExL-PILC)	52
Figura 49. Eliminación del carbono orgánico total (COT) en presencia del material modificado con la mejor dilución en comparación con el material de partida (C2-ExL) y pilarizado (C2-ExL-PILC)	

## LISTA DE TABLAS

Tabla N° 1. Diseño experimental para la optimización (DEO-1) en la preparación de solución intercalante.....	5
--	---

Tabla N° 2. Diseño experimental para la optimización (DEO-2) en la preparación de solución intercalante.....	6
Tabla N° 3. Espaciados basales ( $d_{001}$ ) de varios tipos de aluminosilicatos en función de las condiciones de trabajo. ....	3
Tabla N° 4. Composición mineralógica semicuantitativa para la fracción arcilla en los minerales de partida. ....	5
Tabla N° 5. Codificación de materiales.....	7
Tabla N° 6. Fluorescencia de rayos X (FRX) de arcillas naturales, extraídas y modificadas con solución intercalante en medio diluido.....	11
Tabla N° 7. Capacidad de intercambio catiónico y carga compensada de las arcillas naturales de partida, extraídas una vez y modificadas en medio diluido.....	13
Tabla N° 8. Propiedades texturales de los materiales de partida y modificados en medio diluido. ....	15
Tabla N° 9. Al y Fe contenido en materiales modificados en medio diluido.....	20
Tabla N° 10. Normalización de datos para la obtención de la fórmula estructural del sulfato de ( $Al_{13} - XFe_x$ ).....	27
Tabla N° 11. Resultados para diseño experimental de solución intercalante en medio concentrado (CTM=1,0, 3,0 y 5,0 mol/L, RAM= 5% $Al^{3+}/Al^0 = 100/0$ , 70/30, 50/50 y 30/70, PILC 500 °C).....	32
Tabla N° 12. Resultados del diseño experimental (DEO-2) para la preparación de la solución intercalante en medio concentrado (CTM= 5,0 mol/L, RAM= 5% $Al^{3+}/Al^0 = 0, 30, 50$ y 70 %, PILC 400 y 500 °C).....	36
Tabla N° 13. Propiedades fisicoquímicas de solución Intercalante preparada a 5,1 L.....	41
Tabla N° 14. Comparación de Propiedades texturales de los materiales C2-ExL, Al36-400 y C2-ExL-PILC.....	45
Tabla N° 15. Análisis térmico de los materiales C2-ExL, Al36-400 y C2-ExL-PILC.....	46
Tabla N° 16. Reducción a temperatura programada ( $H_2$ -TPR).....	48

## ANEXOS

<i>Anexo A. Montaje Análisis micro-Kjeldahl (determinación de la CIC).....</i>	<i>71</i>
<i>Anexo B. Espectro IR de arcillas de partida y modificadas en medio diluido.....</i>	<i>72</i>
<i>Anexo C. Resultados DEO 1: Superficies de respuesta estimada para cada variable de respuesta y ensayos catalíticos. ....</i>	<i>73</i>

Anexo D. Resultados DEO 2: Superficies de respuesta estimada para cada variable de respuesta y ensayos catalíticos.....	75
Anexo E. Reacciones que se presentan en la preparación de solución intercalante en medio concentrado.....	79
Anexo F. Curvas de calibración determinadas por Espectroscopía de Absorción atómica (EAA).....	80
Anexo G. Determinación colorimétrica de fenol por el método de la 4-aminoantipirina.....	80

## LISTA DE ABREVIATURAS

CIC: Capacidad de Intercambio Catiónico

COT: Concentración de carbono orgánico total

CTM<sub>t</sub>: Concentración total de metales teórica

CTM<sub>exp</sub>: Concentración total de metales experimental

DRX: Difracción de Rayos X.

DRX-P: Difracción de Rayos X en polvo.

DRX-PO: Difracción de Rayos X en Placa Orientada.

FRX: Fluorescencia de rayos X

EAA: Espectroscopía de absorción atómica

GIMFC: Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis

MON: Materia Orgánica Natural

PCFH: Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda

PILCs: Arcillas pilarizadas (Pillared Interlayered Clays).

RAM<sub>Fe</sub>: Relación atómica molar de hierro.

RH: Relación de hidrólisis.

SPDs: Subproductos de desinfección

THMs: Trihalometanos

PhO= Fenol

H<sub>2</sub>-TPR= Reducción a Temperatura Programada con H<sub>2</sub>

DSC/TGA= Análisis Térmico Simultaneo

C2-ExL= Arcilla Colombiana Clase 2 Extraída en el laboratorio

C2-ExL-PILC= Arcilla Colombiana Clase 2 Extraída en el laboratorio, intercalada y pilarizada a escala 1,0 Kg.

## GLOSARIO

CELDA UNIDAD: Estructura cristalina que se origina a partir de la geometría y los números de coordinación de los elementos que la forman.

COORDINACIÓN: Capacidad que poseen los elementos para combinarse con otros elementos dentro de una estructura cristalina.

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

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

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

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

**PRECURSORES:** Son compuestos que se utilizan inicialmente y se someten a las diversas reacciones para la obtención del material deseado.

## INTRODUCCIÓN

El método de pilarización es ampliamente utilizado para mejorar la estabilidad química y las propiedades texturales de los materiales tipo arcilla, en donde logra aumentar el área superficial y proporcionar una porosidad uniforme. La exitosa pilarización de un material depende en gran medida de la capacidad de expansión y la carga laminar del sólido, la acidez intrínseca del material y a la densidad de pilares que está asociado con la relación de meq  $\text{Al}^{3+}$  por gramo de arcilla, pero también de la naturaleza, concentración de metales y abundancia de oligómeros intercalantes de alta carga presente en la disolución precursora de pilarización. La pilarización de bentonitas, consiste en el intercambio de los cationes interlaminares de compensación por otros polioxohidroxocaciones inorgánicas de mayor tamaño que son convertidos a óxidos por calcinación. Como consecuencia directa, se genera un incremento en el espaciado interlaminar y un aumento en la microporosidad debido a la creación de una nueva estructura porosa.

Las arcillas naturales tipo esmectita modificadas con soluciones policatiónicas mixtas de Al/Fe, han demostrado excelente eficiencia como sólidos activos en la eliminación catalítica de carga orgánica tóxica disuelta en medio acuoso. El GIMFC de la Universidad de Nariño ha acumulado una importante trayectoria en la obtención de éste tipo de catalizadores, y adelanta actualmente estudios orientados a establecer las condiciones más favorables de preparación de este tipo de materiales a escala, a partir de minerales de origen colombiano. Un paso indispensable para este proceso es desarrollar una metodología para la preparación del precursor de intercalación en una concentración significativamente mayor a la empleada en el método ampliamente reportado a escala de laboratorio.

De esta manera, la oxidación catalítica de contaminantes orgánicos en fase húmeda con peróxido de hidrogeno (PCFH) es una tecnología que cumple las características necesarias para realizar de manera eficiente la descontaminación de sistemas acuosos afectados por sustancias orgánicas disueltas. En la tecnología PCFH el peróxido de hidrógeno es la fuente de los poderosos radicales hidroxilos, cuya generación puede ser activada mediante el uso de un catalizador sólido como por ejemplo las Al/Fe-PILCs

De acuerdo a lo anterior, el presente trabajo se enfoca en desarrollar un método de preparación del catalizador Al/Fe-PILC a escala piloto, en lo que

concierno específicamente a la preparación del precursor de intercalación en medio

concentrado. Para tal efecto, se llevó a cabo la caracterización fisicoquímica y evaluación catalítica de los materiales preparados en la degradación PCFH de fenol como molécula orgánica modelo; de igual manera, se determinó el mejor mineral de partida entre una serie de cuatro arcillas colombianas para su posterior pilarización a escala piloto en medio concentrado, para lo cual además se realizó un serie de experimentos con el fin de determinar las condiciones óptimas para preparar la disolución intercalante en medio concentrado, metodología que debe servir para promover la intercalación a escala piloto. Los resultados de este trabajo de grado han sido fundamentales para alcanzar los objetivos previstos para el primer año del macroproyecto "Desarrollo y aplicación de la tecnología de oxidación avanzada PCFH para mejorar la calidad del agua potable en el Departamento de Nariño" financiado por el Fondo de Ciencia, Tecnología e Innovación del Sistema General de Regalías al Departamento de Nariño.

## 1. OBJETIVOS

### 1.1. OBJETIVO GENERAL.

Desarrollar un método de pilarización a escala piloto de una arcilla colombiana con el sistema mixto Al/Fe, y evaluar su eficiencia en la eliminación catalítica PCFH de fenol en medio acuoso diluido.

### 1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- a. Extraer por sedimentación diferencial y caracterizar fisicoquímicamente el contenido de esmectita en cuatro arcillas naturales colombianas por difracción de rayos X en polvo y placa orientada (DRX), Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC), Análisis químico elemental e isothermas de adsorción de nitrógeno.
- b. Modificar los aluminosilicatos purificados con un precursor intercalante diluido Al/Fe y caracterizar fisicoquímicamente los materiales resultantes mediante las mismas técnicas.
- c. Evaluar los materiales modificados como catalizadores activos en la reacción PCFH de eliminación de fenol en solución acuosa diluida.
- d. Preparar y caracterizar fisicoquímicamente soluciones intercalantes mixtas Al/Fe en medio concentrado (concentración total de metales CTM = 1,0 - 5,0 mol/L) mediante hidrólisis *in-situ* con aluminio elemental.
- e. Preparar a escala piloto el catalizador Al/Fe-PILC, empleando la mejor arcilla natural de partida en presencia de la mejor solución intercalante mixta Al/Fe preparada en medio concentrado y caracterizarlo fisicoquímica y catalíticamente mediante las mismas técnicas.

## 2. ESTADO DEL ARTE

### 2.1. Marco teórico

#### 2.1.1 Arcillas.

Los minerales arcillosos, comprenden alrededor del 40 % de los minerales que constituyen las rocas sedimentarias, las cuales a su vez conforman la mayor parte de la corteza terrestre y se forman de la meteorización del material parental del suelo, lo que origina un cuerpo mineralógico cristalino con tamaño de partícula en promedio inferior a 2  $\mu\text{m}$  denominado arcilla. La mitad de estos minerales corresponden a illitas, seguidos en orden de abundancia relativa por montmorillonita y minerales de capas mixtas de illita-montmorillonita, clorita y minerales de capas mixtas de clorita- montmorillonita, caolinita y septecloritas<sup>3</sup>. La arcilla es una roca sedimentaria compuesta de aluminosilicatos hidratados que son clasificados como filosilicatos o silicatos laminares, dentro de los cuales existen materiales con una variedad considerable de propiedades físicas y químicas, pero que se mantienen en común su estructura laminar, contienen además óxidos de hierro y magnesio, y presentan una plasticidad característica cuando están suficientemente pulverizados y humedecidos<sup>4,5</sup>.

Las arcillas y sus minerales relacionados son materiales industriales muy importantes, con una enorme cantidad de aplicaciones tecnológicas documentadas. Las arcillas se pueden utilizar en soluciones tecnológicas agrícolas, de ingeniería y construcción, en corrección ambiental, geología, así como en muchas otras aplicaciones misceláneas<sup>6</sup>. Las arcillas son esencialmente aluminosilicatos hidratados cristalinos caracterizados por presentar una estructura conformada por láminas de tetraedros (T) de sílice  $\text{SiO}_4^{-4}$  (Figura 1) y de octaedros (O) de alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figura 2).

---

<sup>3</sup> Bergaya F, Theng B.K.G, Lagaly G., (2006). Pillared Clays and Clay Minerals; Handbook of Clay Science- Chapter 7.5.

<sup>4</sup> Gil A, Korili S.A, Trujillano R, Vicente M.A., (2010). A review on characterization of pillared clays by specific techniques. Applied Clay Science.

<sup>5</sup> Crabtree R., (2005). The organometallic Chemistry of transition metals. 4ed. Wiley – Interscience Connecticut.

<sup>6</sup> Gil A, Korili S.A, Trujillano R, Vicente M.A. Op. cit.p.12

Figura 1. Unidades estructurales de las arcillas: a) Tetraedro de silicio b) láminas de tetraedros de silicio c) láminas vista desde arriba.

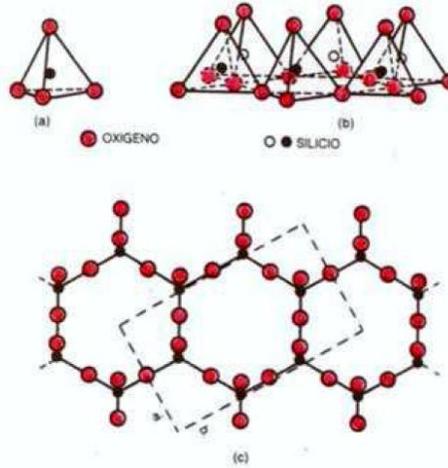
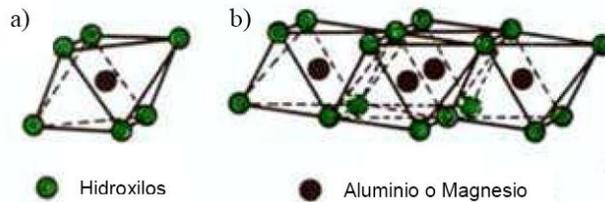


Figura 1. Unidades estructurales de las arcillas: a) Octaedro de aluminio b) lámina de octaedros.<sup>7</sup>



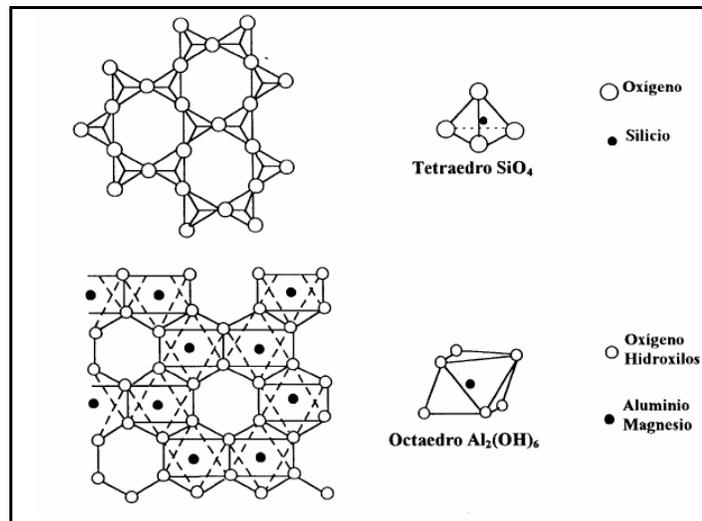
El silicio tetraédrico puede estar sustituido parcialmente por  $Al^{3+}$  o  $Fe^{3+}$ . Estas sustituciones, denominadas isomórficas, dan lugar a la descompensación de carga, llevando a que la capa presente una carga neta de signo negativo. Los oxígenos del cuarto vértice del tetraedro (oxígenos sin compartir u oxígenos apicales), se dirigen perpendicularmente al plano de la capa y se pueden compartir parcialmente con una capa octaédrica adyacente, formada por octaedros de grupos  $OH^-$  que se unen compartiendo las aristas (figura 3).

Figura 2. Representación esquemática de la lámina tetraédrica (superior) y octaédrica (inferior)<sup>8</sup>.

<sup>7</sup> Grim R.E., (1968). Clay Mineralogy. McGraw-Hill., p. 16

<sup>8</sup> Delgado A.M., (2009). Síntesis y caracterización de sólidos modificados con manganeso a partir de bentonita del Valle del Cauca y su evaluación en la oxidación catalítica de naranja de metilo en medio acuoso diluido. Trabajo de Grado en Química, Universidad de Nariño.

Figura 3. Representación esquemática de la lámina tetraédrica (superior) y octaédrica (inferior)<sup>9</sup>.



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 interlamina de la arcilla<sup>10</sup>. 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 cationes que ocupan los sitios de la capa octaédrica son, generalmente  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  y, más raramente,  $\text{Li}^{1+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  o  $\text{Zn}^{2+}$ . El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos apicales de los tetraedros y por grupos  $(\text{OH})^-$  libres de la capa octaédrica, de forma que, en este plano, queda un  $(\text{OH})^-$  en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. El resto de los  $(\text{OH})^-$  son reemplazados por los oxígenos de los tetraedros que se comparten ahora con la capa O, formando una lámina tipo 1:1 o T:O. Una condensación adicional puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. Así, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas tetraédricas

<sup>9</sup> Delgado A.M., (2009). Síntesis y caracterización de sólidos modificados con manganeso a partir de bentonita del Valle del Cauca y su evaluación en la oxidación catalítica de naranja de metilo en medio acuoso diluido. Trabajo de Grado en Química, Universidad de Nariño.

<sup>10</sup> Velde B., (1992). introduction to clay minerals. Chemistry, origins, uses and environmental significance. Chapman & hall.

más una octaédrica, denominándose tipo 2:1 ó T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas se la denomina lámina.

#### 2.1.1.1 Propiedades fisicoquímicas de las arcillas.

Las propiedades fisicoquímicas más importantes se derivan de sus características estructurales como: Tamaño de partícula extremadamente pequeño (inferior a 2  $\mu\text{m}$ ), su morfología laminar y sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar<sup>11</sup>. Las propiedades que proveen información más directa sobre la modificación de estos minerales por técnicas de química topotáctica, como es la intercalación son:

#### 2.1.1.2 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se define como la suma de todos los cationes intercambiables que un mineral puede adsorber a un determinado pH por unidad de masa la unidad recomendada es cmol/Kg que es equivalente a meq/100g de arcilla<sup>12</sup>, y es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. La capacidad de absorción está directamente relacionada con las características texturales del sólido (superficie específica y porosidad), y en función de la fortaleza de la intercalación y de su reversibilidad puede llegar a considerarse una absorción.

#### 2.1.1.3 Propiedades cristalinas.

Dentro de las propiedades más relevantes que exhiben los aluminosilicatos como soportes catalíticos están su estructura laminar y su elevada cristalinidad. La Difracción de Rayos X en Polvo (DRX-P), permite identificar mineralógica y estructuralmente el material de partida, con un seguimiento rápido y confiable sobre los efectos que causa la modificación sobre las propiedades cristalinas de los aluminosilicatos y la expansión del espaciado basal<sup>13,14</sup>. En el caso de las arcillas naturales el DRX-P presenta una reflexión de 1,2 a 1,5 nm correspondiente

---

<sup>11</sup> Grim, E., (1968). Origin and Mineralogy of Clays: Clays and the environment. Springer- Verlag. Berlin – Heidelberg, Clay mineralogy. (2a ed.). New York: McGraw-Hill Book Company Inc.

<sup>12</sup> Bergaya F, Theng B.K.G, Lagaly G.

<sup>13</sup>Carvalho A, Martins A, Silva J, Pires J, Vasques H, Carvalho B., (2003). Characterization of the acidity of Al-and Zr-pillared clays;. Clays and Clay Minerals.

<sup>14</sup> Klopogge J, Evans R, Hickey L, Frost R., (2002). Characterization and Al-pillaring of smectites from Miles, Queensland (Australia). Applied Clay Science.

al espaciado basal  $d_{001}$  y una reflexión de 1,7 a 2,1 nm que es la señal típica de esmectitas intercaladas/pilarizadas con oligómeros tipo Keggin<sup>15</sup>.

#### 2.1.1.4 Propiedades texturales.

La superficie específica de los minerales arcillosos es una de sus propiedades más importantes con objeto de controlar los fenómenos de superficie, las arcillas poseen una elevada superficie específica, definida como el área de la superficie externa más el área de la superficie interna de las partículas constituyentes por unidad de masa expresada en  $\text{m}^2/\text{g}$ . en las esmectitas puede variar entre 80 y 300  $\text{m}^2/\text{g}$ , permitiendo que la reacción de superficie efectiva por unidad de volumen sea alta y la difusión de reactivos y productos a través de su estructura sean favorecidos, facilitando la llegada de los mismos a los centros activos, característica importante para aplicaciones industriales en los que la interacción sólido-fluido depende principalmente de esta propiedad<sup>16</sup>.

#### 2.1.1.5 Hidratación e hinchamiento.

El hinchamiento por hidratación del espacio interlaminar es una propiedad característica de las esmectitas, de importancia crucial en diversos usos industriales. Aunque hidratación y deshidratación ocurren con independencia del tipo de catión de cambio presente, el grado de hidratación sí está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la magnitud de la carga laminar<sup>17</sup>.

La adsorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al hinchamiento. Este proceso depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son las de repulsión electrostática entre láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente unas láminas de otras. Cuando el catión interlaminar es el sodio, las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar

---

<sup>15</sup> Galeano L. A., (2003). Modificación y Caracterización de Arcillas Colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación catalítica en la oxidación de fenol. Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia.

<sup>16</sup> Bravo P.N., (2004). Utilización de adsorbentes para la eliminación de contaminantes en aguas y efluentes líquidos. Tesinas de Belgrano, Universidad de Belgrano.

<sup>17</sup> Gil A, Korili S.A, Trujillano R, Vicente M.A., (2010). A review on characterization of pillared clays by specific techniques. Applied Clay Science

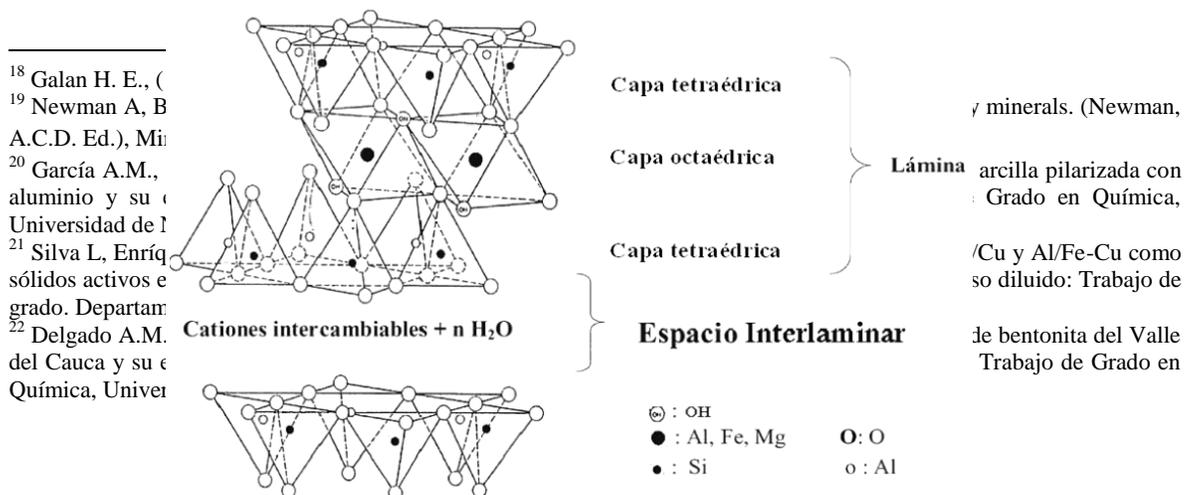
a producirse la completa disociación de cristales individuales de esmectita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo máximo de propiedades coloidales. Si por el contrario, tienen Ca o Mg como cationes de cambio su capacidad de hinchamiento es mucho más reducida<sup>18</sup>.

### 2.1.2 Bentonitas.

Las bentonitas, se caracterizan por ser un sólido plástico y altamente coloidal, con capacidad de aumentar considerablemente su volumen original cuando está en presencia de agua, formando geles tixotrópicos aún en concentraciones pequeñas. Las bentonitas se componen principalmente de montmorillonita, una esmectita dioctaédrica, pero rara vez se encuentran compuestas por menos de 10 % de minerales no arcillosos, y por el contrario, normalmente se encuentran íntimamente mezcladas con fases difícilmente identificables como la cristobalita, o interestratificadas hasta en un 50 % con otros minerales arcillosos no expandibles como caolinita e illita<sup>19</sup>.

Corresponde a la clase de minerales tipo 2:1 de carga laminar intermedia, denominados esmectitas. En este grupo de minerales se presenta en considerable extensión el fenómeno de la sustitución isomórfica generando una alta Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) (entre 70 – 120 meq/100 g arcilla) y un espaciado basal ( $d_{001}$ ) relativamente amplio en comparación con el espesor propio de la lámina estructural (Ver Figura 4), presenta además una alta capacidad de adsorción y superficie específica, muy apropiadas para su aplicación como adsorbentes y soportes catalíticos, elevada capacidad de hinchamiento e interacción con compuestos orgánicos<sup>20,21</sup>.

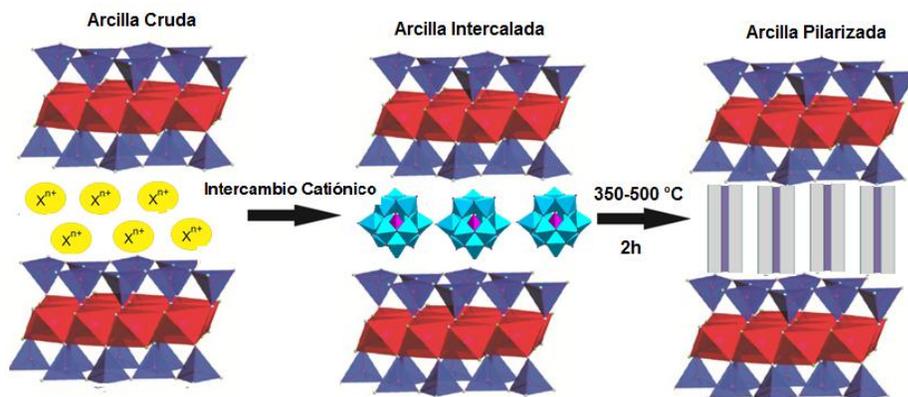
Figura 4. Esquema de la estructura de una esmectita<sup>22</sup>.



### 2.1.3 Pilarización de arcillas

La intercalación se realiza con el fin de mejorar las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de las arcillas, mediante el incremento del espacio basal ( $d_{001}$ ) del mineral; eso se logra intercalando policationes metálicas de gran tamaño en la interlámina. Durante la calcinación, el policatione metálico genera un óxido que se fija fuertemente a la estructura del aluminosilicato, denominado “pilar” y al material resultante arcilla pilarizada. La pilarización en general confiere aumento en la resistencia, mayor estabilidad térmica, mayor porosidad, aumento en el área superficial, mayor acceso a los sitios activos interlaminares, ya que se encuentran unidos covalentemente a las láminas de la arcilla<sup>23,24</sup>. El esquema del proceso de pilarización se muestra (Figura 5).

Figura 5. Pasos involucrados en el proceso de pilarización. Fuente: Esta investigación.



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

Una mayor distancia entre las 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

<sup>23</sup> Galan H. E. Op.cit.17

<sup>24</sup> Galeano L.A., (2011). Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn. Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca.

texturales como elevada micro-porosidad y superficie específica, propiedades con enorme incidencia sobre el potencial catalítico de las arcillas pilarizadas<sup>25,26,27</sup>.

### 2.1.3.1 Pilarización de arcillas con Fe en base a sistemas metálicos mixtos.

La modificación de arcillas con pilares de cationes mixtos como Al/Fe, ha sido estudiada por varios autores debido a la estabilidad química del Fe y la alta eficiencia en procesos de oxidación catalítica de materia orgánica<sup>28,29</sup>. En estos reportes se ha evidenciado el intenso estudio y aplicación de este tipo de materiales como sólidos activos en la reacción de oxidación de compuestos biorefractarios y altamente tóxicos, obteniendo eliminaciones hasta del 100 % de estos y del orden del 70 % del carbono orgánico total en condiciones muy suaves de presión y temperatura (ambientales). Estudios realizados en base a arcillas pilarizadas con sistemas mixtos de Fe y Ti mostraron eliminaciones de fenol superiores al 80 %<sup>30</sup>. Por su parte Carriazo<sup>31</sup>, obteniendo porcentajes de conversión de fenol cercanos al 100 % después de un tiempo de reacción cercano a 2 horas bajo condiciones de presión y temperatura atmosféricas, empleando arcillas modificadas con sistemas mixtos Al/Fe y Al/Cu, con una lixiviación extremadamente baja de las especies metálicas activas, lo que evidencia que dichas especies fueron fijadas fuertemente a las láminas del mineral arcilloso.

En la gran mayoría de trabajos realizados en el campo de la pilarización de arcillas con aluminio y con sistemas mixtos, se encuentra que se utiliza como agente pilarizante un oligómero de aluminio cuya estructura se indica en la figura 6, correspondiente al polihidroxocatiión de Keggin Al<sub>13</sub>.

Figura 6. Estructura propuesta para el polication de tipo Keggin  
[AlO<sub>4</sub>Al<sub>12</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>]<sup>7+</sup><sup>32</sup>.

<sup>25</sup> Tomlinson A. (1998) En: Journal of Porous Materials., p. 259–274

<sup>26</sup> Ravindra R.C, Bhat Y.S, Nagendrappa G, Jai Prakash B.S., (2009). Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy. En: Catal Today., p. 157–160.

<sup>27</sup> Carvalho A, Martins A, Silva J, Pires J, Vasques H, Carvalho B., (2003) En: Clay Clay Miner., p. 340-349.

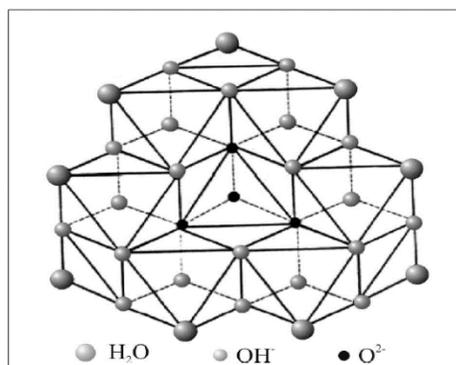
<sup>28</sup> Azabou S, Najjar W, Gargoubi A, Ghorbel A, Sayadi S., (2007). Applied Catalysis B: Environmental., p.166–174

<sup>29</sup> Chirchi L, Ghorbel A., (2002). Use of varios Fe-modified montmorillonite samples for 4-nitrophenol degradation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En: Applied Clay Science., P. 271– 276

<sup>30</sup> Guo Mei J, Ming Yu S, Cheng J., (2004). Catalysis Communications., p. 437–440

<sup>31</sup> CARRIAZO, J., GUELOU, E., BARRAULT, J., TATIBOUET, J.M., MOLINA, R., MORENO. S., (2005). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al–Ce–Fe. Water Res. 39. 3891–3899

<sup>32</sup> JOHANSSON G., (1960). The crystal structure of some basic aluminum salts. *Acta Chemica Scandinavica*, 14(1), 771–773.



El polihidroxcatión de Keggin es el agente pilarizante más ampliamente estudiado y utilizado, el cual puede ser representado por la fórmula  $[Al(Al_{12}O_4(OH)_{24}(OH_2)_{12})^{+7}]$ , y está conformado por un átomo de aluminio central en coordinación tetraédrica ( $AlO_4$ ) y 12 octaedros de oxihidróxido de aluminio periféricos, donde el aluminio posiblemente se puede sustituir en pequeñas proporciones por otros metales, formándose así el agente pilarizante mixto<sup>33</sup>.

Tras la intercalación el ión Keggin se distribuye homogéneamente a través del espaciado interlaminar de la arcilla, formando pilares de los óxidos del metal o los metales respectivos luego de un proceso de calcinación entre 300 y 500 °C<sup>34</sup>.

La metodología convencional de pilarización de arcillas a escala de laboratorio contempla el uso de suspensiones diluidas del aluminosilicato en medio acuoso. Estas condiciones 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<sup>35</sup>. 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

<sup>33</sup> GALEANO L.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. En: Appl Catal B-Environ., p. 271–281

<sup>34</sup> Luna F., (1999). Schuchardt U., modificación de zeolitas para uso en catálisis., química nova., V., P 104-109

<sup>35</sup> Barrault J, Bouchoule C, Echachoui K, Frini-srasra N, Trabelsi M, Bergaya F. Op.cit. 20

oligocaciones de alta carga y nuclearidad intermedia, se desea aprovechar propiedades del aluminio metálico en la hidrólisis, como se indica en las reacciones el Al metálico requiere un medio ácido para realizar su hidrólisis, este medio es proporcionado por los productos  $H_3O^+$  generados en la disoluciones de las sales de Al y Fe, también proporcionado por la autoionización del agua utilizada en la preparación de este tipo de disoluciones, aprovechando también el aumento de la basicidad del sistema, produciendo los OH necesarios para condensarse en el polihidroxocación Keggin a través de los oligómeros metálicos.

### 2.1.3.2 Pilarización de arcillas a escala piloto

Las aplicaciones de arcillas pilarizadas en los campos de la catálisis heterogénea, adsorción y buenos resultados en la caracterización fisicoquímica, junto con el bajo precio de materia prima, han impulsado perspectivas interesantes para su producción a una escala industrial. Por otro lado en la mayoría de los trabajos reportados en la literatura se ha realizado la pilarización de arcillas a escala de laboratorio<sup>36,37</sup>, generalmente unos pocos gramos por lote y la intercalación se lleva a cabo generalmente en sistemas diluidos, en el que una suspensión de arcilla diluida se lleva en contacto con precursor intercalante. Este requiere un manejo de volúmenes grandes de suspensión durante los pasos de preparación y lavado, lo que no es muy favorable a la producción de escala piloto<sup>38</sup>, dentro de la cual se intenta superar algunos problemas como son el aumento de la concentración total de metales de la disolución intercalante, reemplazar la expansión previa del material y la etapa de lavado del material con el fin de disminuir el volumen de trabajo y los costos generados.

El estudio comparativo de la caracterización y las propiedades catalíticas de arcillas pilarizadas en el laboratorio y escala piloto (1,0 Kg), reportan una disminución en sus propiedades texturales, pero una similitud en sus propiedades catalíticas, lo que hace muy interesante el proceso de pilarización a escala piloto<sup>39</sup>.

### 2.1.3.3. Peroxidación catalítica de fenol en solución acuosa en presencia de Al/Fe PILCs

---

<sup>36</sup> Barrault J, Abdellaoui M., Bouchoule C., Majesté A., Tatibouët J.M., Louloui A., Papayannakos N., Gangas N.H. (2000) Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays., *Applied Catalysis B: Environmental* 27

<sup>37</sup> Galeano L.A., (2011). Op.Cit. 31

<sup>38</sup> Moreno S, Gutierrez E, Alvarez A, Papayannakos N.G, Poncelet G., (1997). Al-pillared clays: from lab syntheses to pilot scale production Characterisation and catalytic properties, *Applied Catalysis A: General* 165.

<sup>39</sup> José L, Valverde A, Fernando D, Rosario S-K, Paula S, Isaac A, Agustín G, y Amaya R., (2003). Characterization and Catalytic Properties of Titanium-Pillared Clays Prepared at Laboratory and Pilot Scales: A Comparative Study; materials and interfaces, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Químicas, Universidad de Castilla La Mancha, res

La oxidación catalítica de contaminantes orgánicos en fase húmeda con peróxido de hidrogeno (PCFH) es un tipo de proceso de oxidación avanzada que presenta como principal característica la formación de radicales HO• poderosamente oxidantes catalizada por sólidos. Esto resulta ventajoso en el tratamiento de sistemas contaminados de gran complejidad; debido a su baja selectividad de ataque, alta reactividad y por tanto muy corto tiempo de vida, la remanencia de tales especies en el medio de reacción es prácticamente nula, y por tanto pequeños excesos que deriven de su uso resultan inofensivos para el ser humano en este tipo de aplicaciones.

La tecnología PCFH por su simplicidad de operación y bajo costo presenta una enorme aplicabilidad en el tratamiento de aguas para el consumo y aguas residuales. 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 hidrogeno para generar los radicales activos.

El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es un agente oxidante de moderado ataque sobre la mayoría de sustratos orgánicos. Sin embargo, la activación catalítica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con luz UV, ultrasonidos o calor, permite la formación de los radicales altamente reactivos como el HO•, que conducen a la oxidación profunda de cualquier compuesto orgánico primordialmente hasta CO<sub>2</sub> e iones inorgánicos. Por lo tanto es un excelente sistema catalítico para caracterizar el potencial catalítico de materiales activos en la reacción PCFH<sup>40</sup>.

El fenol es una molécula ampliamente estudiada por su alta toxicidad y baja biodegradación, los compuestos intermediarios, que para el fenol los mayoritariamente observados son: catecol, hidroquinona, benzoquinona, ácidos maléico, oxálico y acético. Al parecer los intermediarios de tipo quinona, una vez formados, se transforman rápidamente a compuestos de bajo peso molecular, siendo los ácidos carboxílicos los más refractarios a la oxidación total hasta CO<sub>2</sub>. Como ejemplo ilustrativo en la Figura 7 se representa un esquema de oxidación de fenol por medio de la reacción Fenton<sup>41</sup>.

---

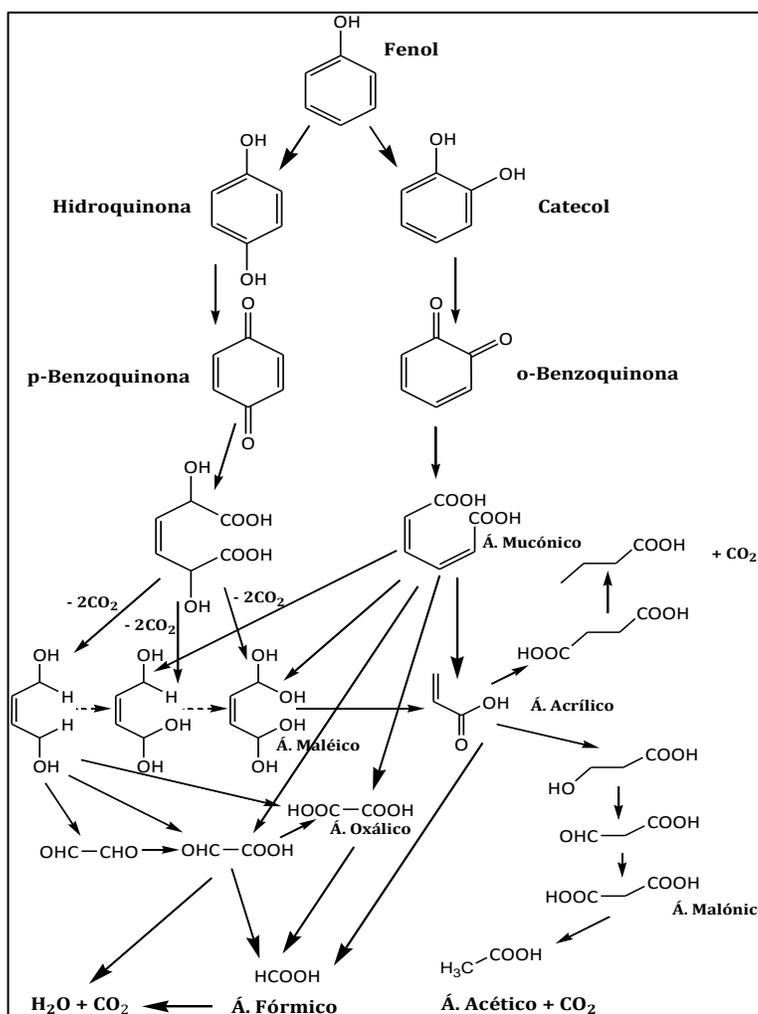
<sup>40</sup> Parvulescu V.I, Dumitriu D, Poncelet G., (1999). Hydrocarbons oxidation with hydrogen peroxide over germanic faujasites catalysts.

<sup>41</sup> Devlin H.R, Harris I.J., (1984). Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen. Ind. Eng. Chem. Fundam.

Figura 7. Esquema de oxidación catalítica del fenol <sup>42</sup>.

---

<sup>42</sup> Galeano L.A, Miguel A.V, Antonio G., (2014). Catalytic Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Streams by Mixed Al/M-Pillared Clays (M = Fe, Cu, Mn) Catalysis Reviews: Science and Engineering



Los compuestos fenólicos pueden entrar en el medio acuático a través de la descarga accidental o intencional en las aguas residuales industriales, agrícolas y domésticas. Para el tratamiento de este tipo de efluentes se requiere un agente oxidante muy fuerte y de baja selectividad, debido a que al hablar de eliminación de materia orgánica nos encontraremos con una gran variedad de compuestos orgánicos, los cuales como se mencionó anteriormente, son muy refractarios (difíciles de oxidar) por su elevada estabilidad. En este sentido la aplicación del proceso PCFH resulta muy atractiva, ya que el radical hidroxilo se caracteriza por una elevada reactividad y baja selectividad de ataque sobre un amplio espectro de moléculas orgánicas<sup>43</sup>.

<sup>43</sup> Araña J, González O, Miranda M, Doña J.M, Herrera J, Pérez J., (2002). Applied Catalysis B: Environmental.

De acuerdo a algunos autores<sup>44,45</sup>, la máxima velocidad de eliminación de materia orgánica por medio de la reacción de Fenton se obtiene en un rango de pH entre 2,5 y 3,5, el cual coincide con el rango en el cual la auto descomposición del peróxido de hidrógeno es mínima<sup>46</sup>. De hecho, para tales valores de pH, el hierro se encuentra principalmente en su forma compleja  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , mientras que para condiciones más ácidas el contenido de  $\text{Fe}^{3+}$  es más importante lo que incrementa el consumo de radicales  $\text{HO}\cdot$  y  $\text{HO}_2\cdot$  y, para condiciones más básicas, la descomposición iónica del peróxido es preponderante y se produce principalmente oxígeno molecular y agua sin formación de radicales. Una de las grandes ventajas de la tecnología PCFH, es la ampliación del rango operativo de pHs en el que se puede operar eficientemente; se han reportado aplicaciones de descontaminación de agua cercanos al pH neutro.

---

<sup>44</sup> Christoskova St, Stoyanova M., (2001). Water Research.

<sup>45</sup> Barrault J, Bouchoule C, Echachoui K, Frini-Srasra N, Trabelsi M, Bergaya F., (1998). Applied Catalysis B: Environmental.,p.269-274

<sup>46</sup> Cuzzola A, Maristelli B, Salvadori P., (2002). Applied Catalysis B: Environmental.

## 2.2 ANTECEDENTES

Existe un gran número de trabajos publicados relacionados con la preparación, caracterización y evaluación catalítica de Al/Fe-PILCs; se observa una gran disparidad entre los parámetros de preparación empleados. Entre éstos, destaca la relación atómica molar de Fe (RAM) en el sistema mixto que conforman con el Al, ya que presenta un gran impacto sobre la distribución de especies que se inmovilizan en el catalizador final, pero también sobre su actividad y estabilidad en la PCFH de contaminantes orgánicos en medio acuoso. En base a lo anterior se ha intentado aplicar una técnica desarrollada a lo largo de numerosas investigaciones, modificando bentonitas colombianas con el sistema metálico Al/Fe a partir de precursores en medio diluido. Sin embargo, en este punto de desarrollo de la tecnología, es interesante explorar métodos alternativos que permitan incrementar sustancialmente la concentración en la que se pueda preparar los precursores de intercalación sin afectar significativamente su respuesta catalítica. En este contexto se presentan los estudios más relevantes representados en la literatura a lo largo de las dos últimas décadas.

Molina *et al*<sup>47</sup> reportaron la intercalación de suspensiones concentradas de bentonita (40 % p/p) contenidas en membranas de diálisis sumergidas en una disolución de aluminio, seguida de tratamiento térmico. Luego, Riego *et al*<sup>48</sup> pilarizaron una bentonita cruda y otra purificada utilizando este mismo método, en suspensión al 10% p/p. Sin embargo, en ambos casos la solución intercalante se preparó mediante hidrólisis convencional con hidróxido de aluminio, en una concentración baja de 0,1 mol/L del metal.

Fetter *et al*<sup>49</sup> evaluaron un método de intercalación con irradiación microondas, utilizando altas concentraciones de una solución intercalante comercial (Chlorhydrol® 2,5 mol Al/L) y de suspensión de la arcilla (hasta 50 % p/p); los materiales presentaron buena distribución de los pilares, pero no se pudo confirmar

---

<sup>47</sup> Molina, R., Vieira-Coelho, A., Poncelet, G., (1992): Hydroxy-Al pillaring of concentrated clay suspensions. *Clays Clay Miner.* 40, p. 480–482.

<sup>48</sup> A. del Riego. C. Pesquera. C. Blanco. I. Benito. F. González., (1994): Preparation of PILC-Al through dialysis bags: a comparative study, *Applied Clay Science.*, Volume 9, Pages 189-197.

<sup>49</sup> G. Fetter, G. Heredia, L.A. Velfizquez, A.M. Maubert, P. Bosch., (1997) Synthesis of aluminum-pillared montmorillonites using highly concentrated clay suspensions., *Applied Catalysis A: General* 162, p. 41-45

una mayor eficiencia de incorporación de los oligómeros metálicos al interior de la estructura de la arcilla respecto al método convencional.

Moreno *et al*<sup>50</sup> estudiaron la pilarización a escala 1 Kg mediante la adición de una disolución intercalante comercial (Chlorhydrol® diluido hasta 1,0 mol Al/L) directamente sobre la arcilla en polvo, encontrando que las propiedades texturales del producto fueron notablemente inferiores a las obtenidas para las muestras preparadas a escala de laboratorio (0,1 mol Al/L) proponiendo que el procedimiento de preparación a escala industrial se puede mejorar.

Molina C.B,<sup>51</sup> compararon seguidamente la actividad de Al/Fe- y Zr/Fe-PILCs preparadas a partir de una bentonita comercial, en la PCFH de fenol a 25 °C. La Al/Fe-PILC exhibe una mayor eficiencia en la oxidación de fenol pero la Zr/Fe-PILC es más eficiente en la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Estos autores interpretan que el primer catalizador promueve principalmente la generación de radicales hidroxilo, mientras que el segundo la descomposición del peróxido hacia la formación de O<sub>2</sub>.

Salerno y Mendioroz<sup>52</sup> mezclaron clorhidrato de aluminio comercial al 47 % con montmorillonita totalmente cruda suspendida en acetona, encontrando de igual forma que la preparación del material a escala piloto afecta especialmente las propiedades texturales y, en menor grado, la acidez del producto.

N.M. Timofeeva<sup>53</sup> estudio la síntesis de arcillas con pilares de Al-Fe, a partir de la Al, Fe-precursor polimérico y evaluó su efecto de los parámetros de síntesis sobre las propiedades texturales y catalíticas mediante diferentes técnicas de caracterización, estudiando el tiempo de envejecimiento (mayor a 7 días) de la disolución preparada a escala piloto en medio diluido, observando que favorece el aumento de la superficie total, el volumen total de poros y el volumen de microporos.

---

<sup>50</sup> J. Carriazo, E. Guélou, J. Barrault, J. M. Tatibouët, R. Molina and S. Moreno, "Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity." *Catal. Today*, vol.107-108, pp. 126-132, 2005

<sup>51</sup> Molina C.B, Casas J.A, Zazo J.A, Rodríguez J.J., (2006). A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation. *Chem. Eng. J.*, p. 29–35.

<sup>52</sup> Patricia Salerno, Sagrario Mendioroz.,(2002): Preparation of Al-pillared montmorillonite from concentrated dispersions., *Applied Clay Science* 22 .p. 115 – 123

<sup>53</sup> M.N. Timofeeva., S.Ts. Khankhasaeva., Yu.A. Chesalov.,S.V. Tsybulya., V.N. Panchenko ,E.Ts. Dashinamzhilova., (2008). Synthesis of Fe,Al-pillared clays starting from the Al,Fe-polymeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties., *Applied Catalysis B: Environmental*

Galeano L.A., realizó la modificación y caracterización de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación catalítica en la oxidación de fenol, al igual el Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis (GIMFC) de la Universidad de Nariño que ha adelantado estudios la pilarización en diferentes medios de suspensión y diferentes concentraciones del sistema metálico Al/Fe, llegando a obtener una CTM aproximada de 0,62 mol/L<sup>54</sup>.

---

<sup>54</sup> Galeano, L.A., Bravo, P.F., Luna, C.D., Vicente, M.A., (2012). Removal of natural organic matter for drinking water production by Al/Fe-PIILC-catalyzed wet peroxide oxidation: Effect of the catalyst preparation from concentrated precursors. *Appl. Catal. B: Environ.*, p. 527-535.



### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1 Materiales de partida.

Se emplearon 4 arcillas colombianas como materiales de partida codificados como C1, C2, C3, BV, las primeras tres suministradas por la empresa PAC minerales, además de la bentonita del Valle del Cauca de carga intermedia (0,6-1,2 equivalente por celda unidad), utilizada en investigaciones previas del grupo GIMFC y caracterizada fisicoquímica y mineralógicamente en trabajos anteriores<sup>55,56</sup>. Esos materiales se caracterizaron detalladamente para seleccionar el mejor material de partida con el mejor potencial en la preparación del catalizador Al/Fe-PILC a escala piloto.

##### 3.1.1 Estimación semicuantitativa del contenido de esmectita en los minerales de partida por DRX.

Con el fin de conocer qué material de partida presentaba el mayor potencial para ser empleado en las demás fases de esta investigación, se determinó de forma semi-cuantitativa el contenido de esmectita en cada uno de los materiales de partida. Para esto, se llevaron a cabo ensayos de DRX-P de los materiales de partida. Dichos análisis fueron tomados en un equipo BRUKER D8 ADVANCE, trabajando a 40 kV y 30 mA, empleando radiación Cu K $\alpha$  filtrada ( $\lambda=0,154056$  nm).

Para la determinación semicuantitativa del contenido de esmectita se adoptó la metodología propuesta por Thorez<sup>57</sup>, midiendo los difractogramas de los materiales en agregados orientados, y realizando de manera consecutiva sobre el mismo espécimen los tratamientos de expansión con etilenglicol y de colapso térmico de las láminas por calcinación a 400 °C/2 horas.

---

<sup>55</sup> Hernandez W.Op.cit.

<sup>56</sup> Yoon J, Lee Y, Kim S., Water Science Technology.Op.cit.

<sup>57</sup> Thorez, J., (1976). Practical identification of clay minerals: A handbook for teachers and students in clay mineralogy. Institute of mineralogy. Liege State University, Belgium

La preparación de las placas orientadas se realizó de la siguiente manera<sup>58</sup>: en primer lugar se llevó a cabo un intercambio catiónico extensivo de cada uno de los materiales sólidos con una solución de  $\text{CaCl}_2$  0,5 mol/L, las suspensiones Ca-homoionizadas fueron homogenizadas por ultrasonido durante 15 minutos, depositadas con pipeta pasteur en pequeñas láminas de vidrio de iguales dimensiones, las cuales se dejaron secar al ambiente; los materiales se denotaron de la siguiente forma: BV/Ca, C1/Ca, C2/Ca y C3/Ca. Se determinaron los difractogramas de los estos materiales entre  $2-30^\circ 2\theta$ . Posteriormente se procedió a saturar las placas con etilenglicol, según la metodología propuesta por Moore<sup>59</sup>, generando los materiales codificados como: BV/Ca-EG, C1/Ca-EG, C2/Ca-EG y C3/Ca-EG para lo cual se solvataron las placas exponiéndolas al vapor del solvente en un desecador por 16 horas aproximadamente a temperatura ambiente. Finalizado el tratamiento, dejando pasar menos de 1 hora luego de extraídas las placas, se tomaron de nuevo los difractogramas en las mismas condiciones de análisis. Finalmente, se calcinaron al aire los mismos especímenes durante 2 horas a  $400^\circ\text{C}$  generando los materiales denotados como: BV/Ca-EG-C, C1/Ca-EG-C, C2/Ca-EG-C y C3/Ca-EG-C respectivamente, que fueron de nuevo medidos en el equipo de difracción de rayos X.

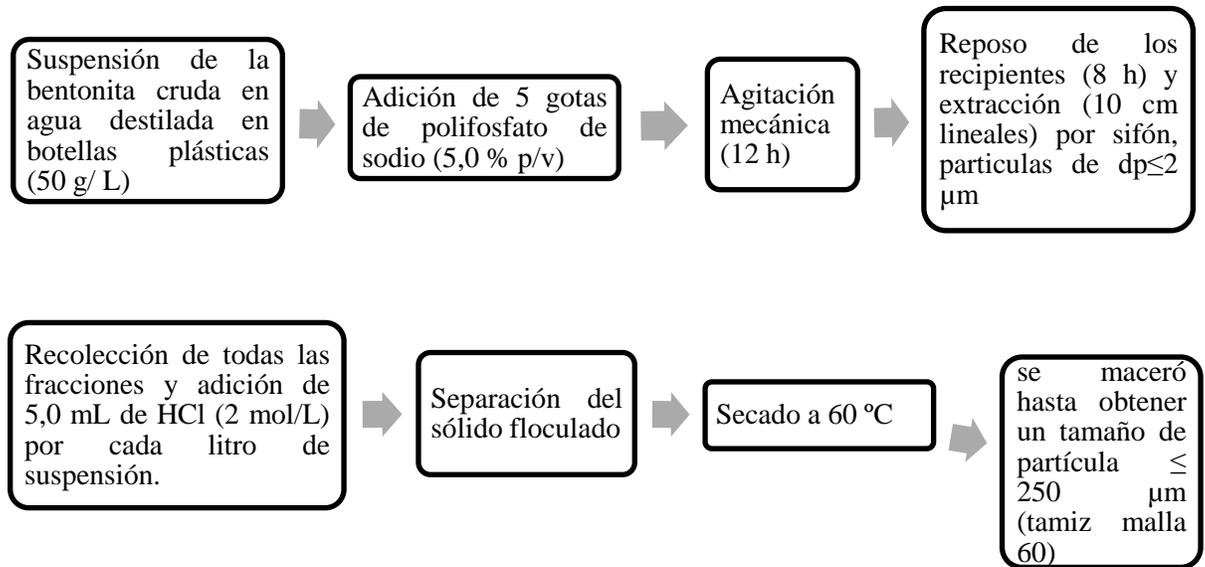
---

<sup>58</sup> Galeano, L.A. (2000), Caracterización y modificación de mica colombiana y su evaluación catalítica en reacciones de catálisis ácida. Tesis de grado, Universidad Nacional de Colombia,

<sup>59</sup> Moore, D.M., Reynolds, R.C. Jr. (1997), X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2<sup>o</sup> ed. Oxford University Press, New York,

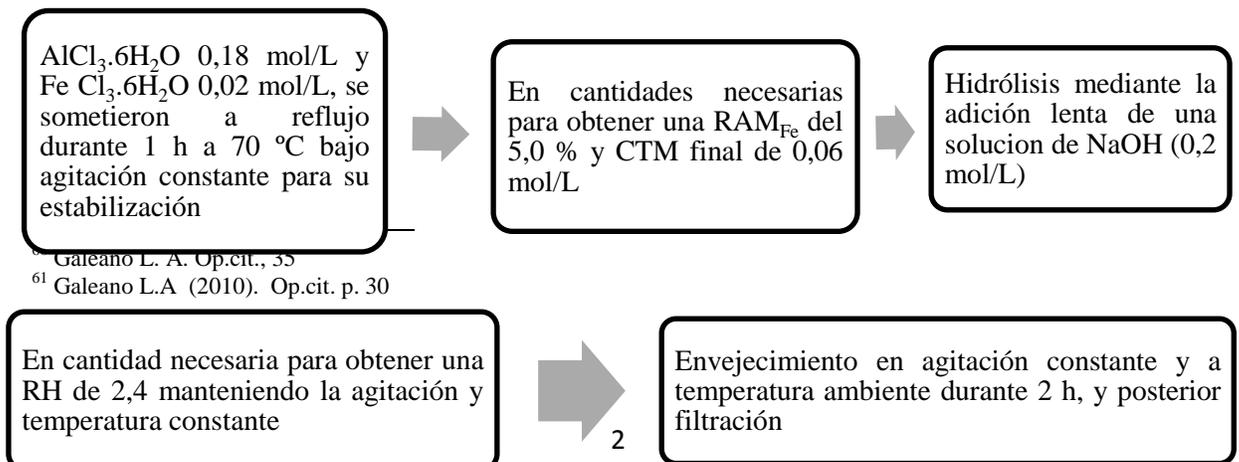
### 3.1.2 Refinación de las arcillas naturales

Este procedimiento se llevó a cabo partiendo del mineral en su forma natural y aplicando un proceso de sedimentación diferencial. Se empleó el método reportado por Galeano L.A.<sup>60</sup>.



### 3.2 Preparación de disoluciones intercalantes Al/Fe en medio diluido

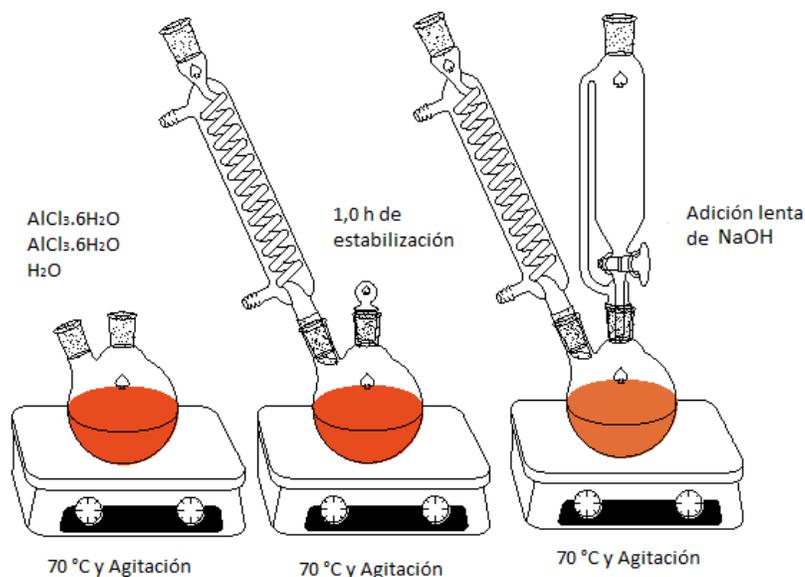
Para la preparación de una disolución de referencia se empleó un procedimiento estándar previamente publicado por el GIMFC<sup>61</sup> partiendo de la bentonita purificada. Para la preparación de la disolución intercalante mixta, tomando como referencia una carga de 20 meq M<sup>3+</sup> (Al<sup>3+</sup>+ Fe<sup>3+</sup>)/g arcilla para modificar 15 g de cada arcilla previamente purificada.



<sup>60</sup> Galeano L. A. Op.cit., 35

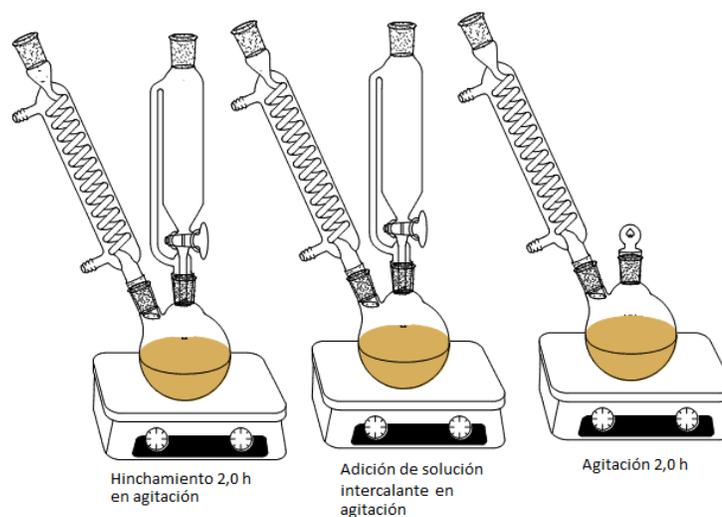
<sup>61</sup> Galeano L.A (2010). Op.cit. p. 30

Figura 8. Representación esquemática preparación disolución intercalante mixta.  
Fuente: Esta investigación.



Para el proceso de intercalación se realizó el hinchamiento durante 12 h bajo agitación constante en una suspensión del 2,0 % p/v en agua. Posteriormente se realizó la adición de la solución intercalante gota a gota a temperatura ambiente. Al finalizar se dejó la suspensión en agitación 2 h para envejecimiento. La suspensión obtenida se lavó en membrana de diálisis hasta que las aguas de lavado mostraron aproximadamente la misma conductividad del agua destilada ( $20\ \mu\text{s}/\text{cm}$ ), el procedimiento se indica en la figura 9.

Figura 9. Esquema general de ensayos de intercalación. Fuente: Esta investigación.



La muestra obtenida se secó a 60 °C y se tamizó en malla 60. El proceso de pilarización se realizó calcinando la muestra a 500 °C durante 2 h con previa rampa de temperatura de 10 °C/min desde temperatura ambiente. Con el fin de obtener los pilares constituidos por los óxidos de los metales intercalados en la arcilla.

### 3.3 Preparación de disoluciones intercalantes Al/Fe en medio concentrado.

Se ejecutaron dos diseños experimentales de optimización (DEO) con el fin de establecer las mejores condiciones de preparación con la mayor CTM, preservando la capacidad intercalante. Para el primer diseño (DEO-1) se prepararon un total 14 disoluciones intercalantes a un volumen final de 50 mL cada una, para optimizar el proceso, se construyó un diseño central compuesto, ortogonal y rotatable, con 8 puntos al centro, se variaron dos factores experimentales, para ello se utilizaron diferentes concentraciones nominales finales de [Al + Fe] equivalentes a 1,0, 3,0 y 5,0 mol/L y diferentes relaciones iniciales  $Al^{3+}/Al^0$  de 100/0 50/50, 70/30, manteniendo constante una RAM del 5,0 % (tabla N°1). La solución se preparó a partir de las sales de  $Al^{3+}$  y  $Fe^{3+}$  disueltas en la mínima cantidad posible de agua, aforando hasta el volumen final requerido (50 mL). Esta solución se dejó a reflujo a 70 °C y agitación fuerte y constante durante 1 h, luego se inició la adición total de aluminio metálico, bajo constante evolución de  $H_{2(g)}$  hasta su disolución completa. Finalmente se dejó la solución 2 h de envejecimiento a temperatura ambiente y en constante agitación.

Tabla N° 1. Diseño experimental para la optimización (DEO-1) en la preparación de solución intercalante

Nivel	Alto	bajo
CTM	5 mol/L	1 mol/L
Relación $Al^{3+}/Al^0$	100 %	50/50 %

Factores	Co-variables	Niveles	Variables de respuesta	Meta
CTM Relación ( $Al^{3+}/Al^0$ )	- Tiempo de envejecimiento	Alto (+1) y bajo (-1) para todos los factores	1. pH 2. Densidad 3. $d_{001}$ 4. aamp	Maximizar todas las variables de respuesta, y minimizar aamp

Las soluciones preparadas para DEO-1 se utilizaron para la intercalación/pilarización de 5,0 g del material BV-Ext con el fin de evaluar 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 referencia. Se inició el procedimiento con el hinchamiento de la arcilla durante dos horas en una suspensión al 25% p/v en etanol absoluto seguida de la adición de la solución intercalante gota a gota durante 1 h a 70 °C con agitación fuerte y un proceso de envejecimiento de la suspensión durante 2 h bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente; finalmente a las muestras se les realizó un lavado por membrana de diálisis hasta conductividad  $\leq 20 \mu s$  en las aguas de lavado, se secaron a 60 °C, maceraron, tamizaron por malla 60 y calcinaron a 500 °C/2h

El segundo diseño experimental (DEO-2) se ejecutó mediante la preparación de 16 disoluciones, se empleó como concentración nominal de metales [Al+Fe] una constante aproximada de 5,0 mol/L y una relación atómica molar del 5,0 % de Fe, evaluando como primer factor la relación ( $Al^{3+}/Al^0$ ) entre 50/50 y 20/80, un tiempo de envejecimiento como segundo factor evaluado entre 8,0 y 2,0 h (tabla N° 2). Se realizó la disolución de sales durante 1 h a 70 °C en agitación constante, seguido de la hidrólisis con la adición de aluminio metálico y la disolución completa a 70 °C durante 3 h en agitación fuerte y contante, finalmente un tiempo de autoensamblaje de 38 h a temperatura ambiente y sin agitación.

Tabla N° 2. Diseño experimental para la optimización (DEO-2) en la preparación de solución intercalante

Nivel	Alto	Bajo
Relación $Al^{3+}/Al^0$	50/50	20/80
Tiempo de envejecimiento	8 h	2 h

Factores	Niveles	Variables de respuesta	Meta
-Relación ( $Al^{3+}/Al^0$ ) -Tiempo de envejecimiento	Alto (+1) y bajo (-1) para todos los factores	1. COT 2. Eliminación de fenol 3. Área Total (BET) 4. Área de Microporo (t-plot)	Maximizar todas las variables de respuesta, y minimizar COT

En el DEO-2 se utilizó el material C2-Ext como arcilla de referencia, en este procedimiento se utilizaron 6,67 mL de disolución intercalante filtrada, los cuales se sometieron a reflujo alcanzando una temperatura de 70 °C en agitación, se adiciono 5,0 g del material lentamente a la disolución durante 4 h en las mismas condiciones de temperatura y agitación, posteriormente la suspensión se dejó 12 h en agitación a temperatura ambiente para finalmente realizar lavados del material mediante membrana de diálisis hasta conductividad del agua, el material fue seco a 60 °C, macerado, tamizado por malla 60 y calcinado. Cabe resaltar que este diseño se realizó en dos bloques con el fin de determinar la mejor temperatura de pilarización (400 o 500 °C), por lo cual se asignó la codificación de las muestras como Al seguido del número de muestra y su temperatura de calcinación (Al 28- Al 43)- 400 o 500 °C.

### 3.4 Caracterización fisicoquímica de disoluciones intercalantes.

Se midió pH, densidad, estabilidad indirectamente mediante análisis químico elemental por EAA de  $Al^{3+}$  y  $Fe^{3+}$  y análisis de disoluciones con el reactivo Ferrón para estimar el grado de oligomerización de los metales en tres fracciones bien diferenciadas  $(Al/Fe)_a$ ,  $(Al/Fe)_b$  y  $(Al/Fe)_c$ , como se describe a continuación:

### 3.4.1 Análisis elemental por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA).

La espectroscopía de absorción atómica se empleó para realizar un seguimiento al contenido de Al y Fe disuelto en las disoluciones intercalantes. Todas las determinaciones se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Pekín Elmer 2380 de la Universidad de Nariño.

### 3.4.2 Caracterización del oligómero tipo Keggin.

Se preparó una disolución en medio diluido con una  $CTM_f$  de 0,2 mol/L, RAM del 5,0 % y RH de 2,0, se procedió a la formación de cristales en forma de sulfatos de  $Al_{13}$  y  $Al_{(13-x)}Fe_x$  con la adición de  $Na_2SO_4$  0,1 mol/L en exceso según reportes<sup>62,63</sup>. Se lavaron los cristales por centrifugación y se dejaron secar a temperatura ambiente en desecador. A los tres sólidos obtenidos se les realizó un seguimiento mediante DRX-P.

Para la preparación de las disoluciones de  $Al_{13}$  y  $Al_{(13-x)}Fe_x$  se tomaron las cantidades de sulfato de  $Al_{13}$  y  $Al_{(13-x)}Fe_x$  y se hicieron reaccionar con  $Ba(NO_3)_2$  en disolución de acuerdo con lo reportado<sup>64</sup>, se dejó en reposo durante un tiempo prudente hasta que se diera la precipitación del  $BaSO_4$ , que se extrajo de la disolución por centrifugación a 500 rpm/min. El filtrado obtenido se afora para obtener la disolución madre a partir de la cual se prepararon las diluciones correspondientes necesarias para construir cada recta de calibración, a diferente RAM nominales.

### 3.5 Caracterización fisicoquímica de arcillas.

Para las muestras naturales, purificadas, intercaladas y pilarizadas con el sistema mixto Al/Fe en medio diluido se realizaron los siguientes análisis:

---

<sup>62</sup> Sanabria N., (2008). 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. p. 530–533.

<sup>63</sup> Qian Z, Feng H, Yang W, Jin X, Wang Y, Bi S., (2010). Density functional studies of the structural characteristics,  $^{27}Al$  NMR chemical shifts and water-exchange reactions of  $(Al_3O_8, (OH)_5(H_2O)_2)_{18}Al_{30}$ , in aqueous solution. En: Geochim Cosmochim Acta., p. 1230–1237.

<sup>64</sup>Feng C, Shi B, Wang D, Li G, Tang H., (2006). Characteristics of simplified ferrón colorimetric solution and its application in hydroxy-aluminum speciation, En: Colloid Surface A., p. 203–211.

### 3.5.1 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 interlamina que logró ser intercambiada con policationes metálicas producto del proceso de intercalación/Pilarización, para evaluar este parámetro se emplea la siguiente metodología y como se indica en la figura 10 para el análisis micro-Kjeldahl.

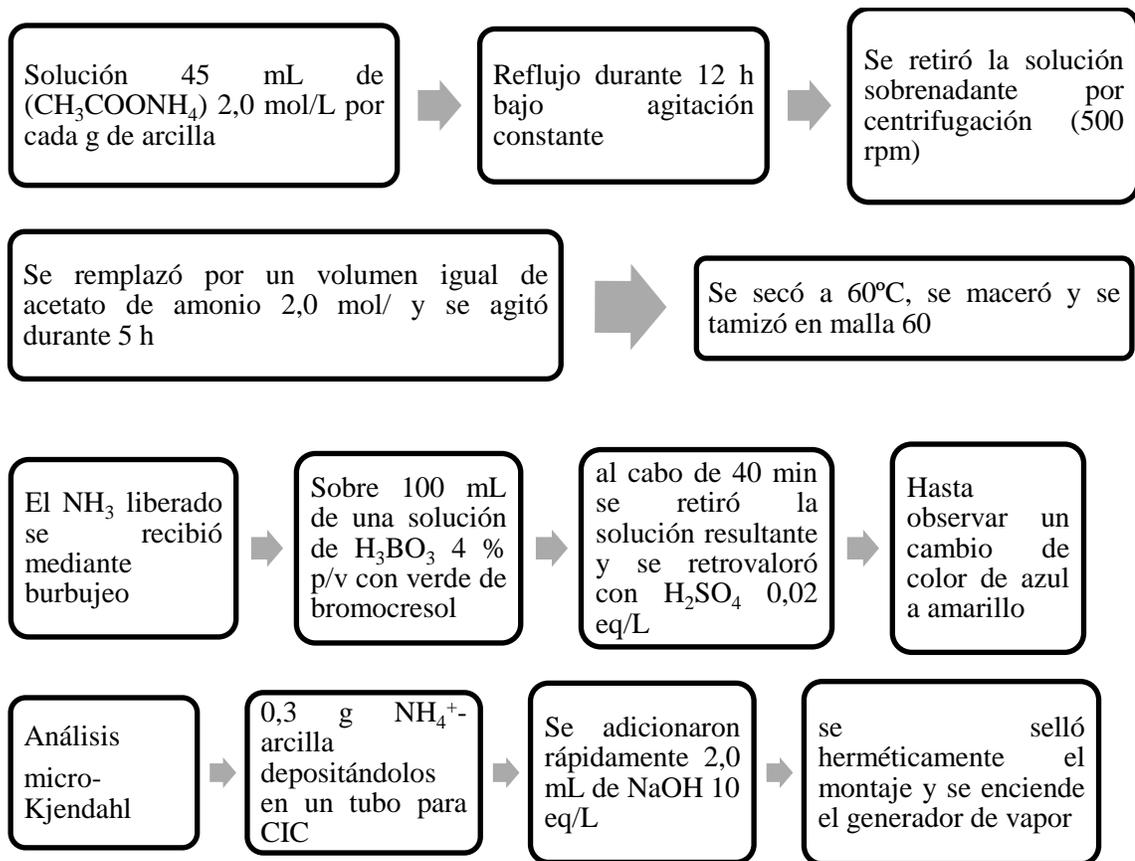
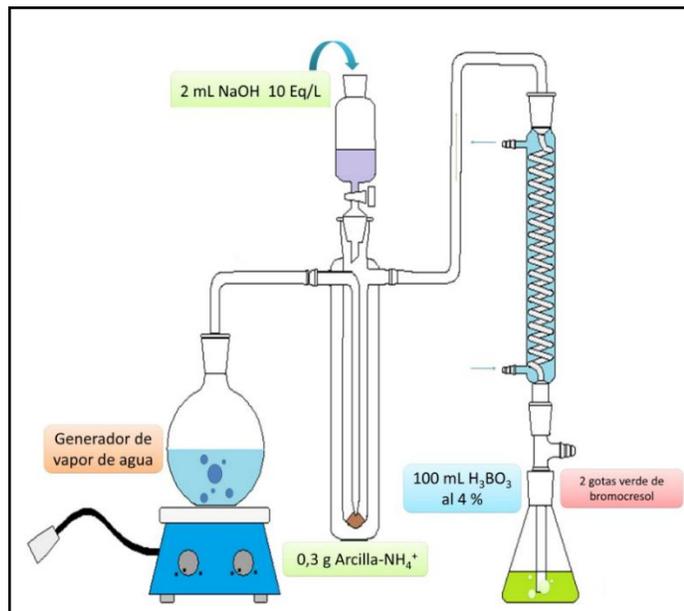


Figura 10. Esquema análisis micro-Kjeldahl (CIC)<sup>65</sup>.



### 3.5.2 Análisis elemental mediante Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA).

El análisis elemental se realizó utilizando espectroscopía de absorción atómica (EAA) en un equipo Perkin Elmer 2380, las muestras tratadas previamente por la digestión de 5,0 mg del material seco en una mezcla de HF (40% v/v) / HNO<sub>3</sub> (65% v/v) (4,0 ml/1,0 ml). Se dejó reaccionar la muestra durante 12 h, posteriormente se calentó la muestra a baño maría durante 30 minutos y se dejó enfriar, se adicionaron 50 mL de una disolución saturada de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, se agitó, se dejó reposar y finalmente se aforo a un volumen final de 100 mL con H<sub>2</sub>O desmineralizada.

### 3.5.3 Análisis elemental de materiales por fluorescencia de rayos X (FRX).

El análisis elemental de los materiales de partida, se realizó en un espectrómetro de fluorescencia de rayos X BRUKER S4 PIONEER. Las muestras fueron homogenizadas y fundidas en perlas fundidas (discos de 35mm de diámetro) con relación muestra/fundente de 1/10. Como fundente se utilizó una mezcla de tetraborato de litio y metaborato de litio; a la mezcla se le adiciona yoduro de litio como antiadherente.

<sup>65</sup> Qian Z, Feng H, Yang W, Jin X, Wang Y, Bi S. Op.cit.32

#### 3.5.4 Difracción de rayos X (DRX).

Los patrones de difracción de rayos X de polvo DRX-P (muestras pilarizadas) y las muestras en placa orientada DRX-PO (muestras intercaladas) se determinaron en un difractómetro ADVANCE D8 BRUKER a 40 kV y 30 mA, utilizando radiación CuK filtrada ( $\lambda = 0,15416$  nm). Arcillas modificadas se analizaron en el intervalo 2,0 a 15,0 ° 2 $\theta$

#### 3.5.5 Propiedades texturales a partir de isothermas de adsorción de N<sub>2</sub>.

Se determinaron a partir de la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> a -198 °C en un amplio rango de presiones relativas, obtenidas en un analizador Micromeritics 3-Flex sobre muestras de 150 a 200 mg previamente desgasificadas a 300 °C durante 12 h. Las superficies específicas se calcularon empleando el método BET multipunto, las superficies externas y los volúmenes de microporos se calcularon mediante el método de la curva *t-plot*, teniendo en cuenta la ecuación de espesor estadístico propuesto por Harkins & Jura tomando un total de 18 puntos repartidos equidistantemente desde el punto de histéresis del material.

Las propiedades microporosas de los materiales más promisorios se determinaron a partir de la adsorción de N<sub>2</sub> a -198 °C bajo una dosificación de gas a fisisorbido de 0,04530 mmol/g desde bajas presiones hasta una presión relativa de 0,1 mmHg, obtenidas en un analizador Micromeritics 3-Flex sobre muestras de 150 – 200 mg previamente desgasificadas a 300 °C durante 12 h. El tamaño de microporos se calculó aplicando el modelo de Horvath-Kawazoe.

#### 3.5.6 Reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>-TPR)

La reducción a temperatura programada con H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>-TPR) se empleó para caracterizar los sólidos más promisorios. Se sometió el sólido a un flujo de gas reductor mientras se incrementó de manera programada la temperatura del reactor. La concentración del hidrógeno, se determinó continuamente a la salida del reactor. Los ensayos se llevaron a cabo en un equipo Chemisorb 2720 Micromeritics del Laboratorio de Ciencia de Superficies (LCS) de la universidad de Nariño. Se pesaron entre 40 y 50 mg de la muestra, se sometieron a tratamiento térmico bajo atmosfera inerte previo al análisis; luego se calentaron desde temperatura ambiente hasta 1000 °C a una rampa de 10 °C/min, bajo un flujo total de 50 mL/min de gas de arrastre (10 % H<sub>2</sub> en Argón). El hidrógeno consumido se

midió interpretando la señal de un detector de conductividad térmica (TCD por sus siglas en inglés) y se empleó  $\text{Ag}_2\text{O}$  como estándar externo de calibración.

### 3.5.7 análisis térmico simultaneo (DSC/TGA)

Los ensayos se realizaron en un equipo SDT-Q600, bajo atmósfera de aire Zero 2,0 (21,9 %  $\text{O}_2$  en nitrógeno), se pesaron aproximadamente 20 a 25 mg de la muestra y se sometieron a calentamiento hasta 1000 °C en una rampa de temperatura de 5,0 °C/min, desde 25 a 60 °C y luego 10 °C/min de 60 a 1000 °C, con el seguimiento simultaneo al cambio de peso y a la diferencia de temperatura respecto a la referencia.

### 3.5.8 Espectroscopía IR

Los análisis se realizaron en un equipo IR TRACER-100 marca Shimadzu, se pesaron aproximadamente 1,5 mg de la muestra (seca a 60 °C), se mezcló en mortero con 100 mg de KBr (totalmente seco a 110 °C por 1 h), y se midió en modo DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) en un rango medio de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  (MID)

## 3.6 Caracterización catalítica de los materiales en la degradación PCFH de fenol en solución acuosa.

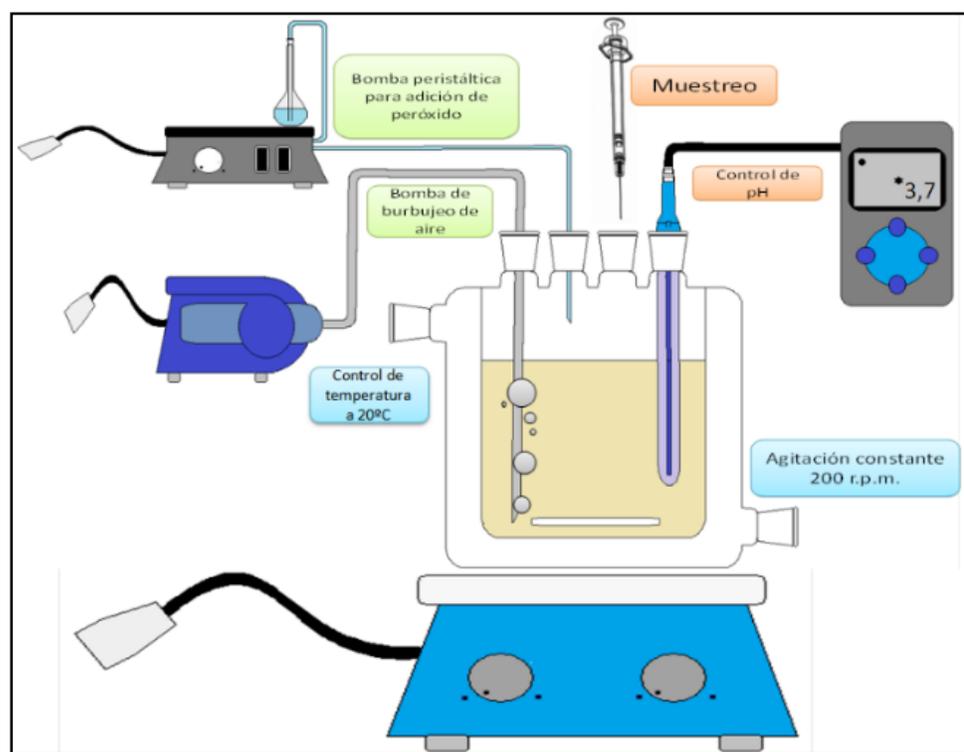
Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor semi batch (figura 11) bajo las siguientes condiciones:  $[\text{Al/Fe- PILC}] = 0,5 \text{ g / L}$ .  $[\text{PhO}] = 0,277 \text{ mmol/L}$  (Merck),  $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 80 \text{ mL}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,89 \text{ mmol/L}$  (Panreac 50%), adicionado mediante goteo constante de 15 a 75 min (1 hora de reacción),  $\text{pH} = 3,7$ ; temperatura =  $20 \pm 2,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; presión = 0,7 atm, se tomaron muestras de 20 mL cada 15 min durante 70 min,dejando 15 min previos de estabilización. A cada muestra se le realizó un seguimiento colorimétrico de fenol mediante con el método de 4-aminoantipirina, además realizando el seguimiento a la concentración de COT en un equipo Shimadzu TOC-L CPH Analyzer basado en el principio de oxidación por combustión catalítica y detección por infrarrojo no dispersivo NDIR. La muestra se sometió a combustión a 680 ° C en presencia de un catalizador de platino que descompone y convierte todo el carbono en dióxido de carbono que se enfría, deshumidifica y se cuantifica por un detector NDIR.

Las concentraciones y dosis de peróxido a emplear en los ensayos catalíticos se calcularon a partir de la reacción balanceada de oxidación completa (mineralización), que se muestran a continuación:

*Reacción de mineralización de fenol*



Figura 11. Montaje empleado en los ensayos catalíticos<sup>66</sup>.



El reactor es abierto a la atmósfera, provisto con cuatro entradas para la adecuación del medio de reacción, así:

1. La adición de peróxido de hidrógeno mediante un flujo de 1,7 mL/min
2. Un sensor para seguir y ajustar constantemente el pH en el medio reaccionante a 3,7
3. Una bomba o compresor para suministrar un burbujeo constante de aire para evitar la acumulación del CO<sub>2</sub> que afecte el proceso de la reacción.
4. Una jeringa para extraer muestras de la solución reaccionante para el seguimiento de la concentración del contaminante, en este caso en

<sup>66</sup> Galeano L.A (2010). Op.cit. p. 30, 35,44,46.

términos de concentración de fenol (% eliminación) por método espectrofotométrico (derivatización para seguimiento por colorimetría) y/o HPLC concentración de carbono orgánico total (COT) y concentración de Fe lixiviado en el medio de reacción por EAA.

## 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 4.1 Selección del mejor material de partida

#### 4.1.1 Análisis semicuantitativo determinación del contenido esmectita a las muestras naturales.

Se realizó un análisis cualitativo mediante DRX en polvo de las muestras naturales. Los difractogramas de las muestras de partida (C1,C2,C3,BV) se muestran en la figura 12, y se identifican las principales reflexiones características para esmectita (S), illita (I), beidelita (Bd), caolinita (K) y cuarzo (Q)<sup>67,68</sup>. Este análisis permitió observar, que la muestra C1 presentó la reflexión más débil (menor relación de intensidad respecto a las demás) en la región del espaciado basal propio de los aluminosilicatos expandibles ( $6,2^\circ 2\theta$ ), mientras que los materiales restantes presentan intensidades apreciables. Este análisis no permite evidenciar la abundancia relativa de esmectita en cada material; al tratarse de difractogramas en polvo, la intensidad de la señal  $d_{001}$  depende fuertemente de la orientación aleatoria que presenten las partículas analizadas<sup>69</sup>.

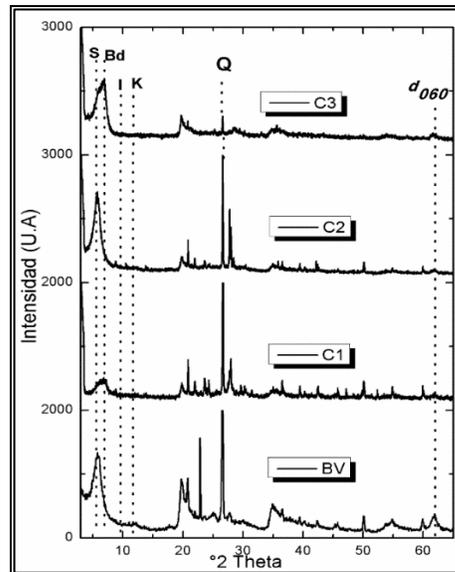
---

<sup>67</sup> Emily, G., Yet, H.L., Ray, L.F., Godwin, A.A., Yunfei, X. Op.cit. p. 27

<sup>68</sup> Galeano, L.A. Op.cit. 18-26

<sup>69</sup> Molinard, A., (1994). Physicochemical and gas adsorption properties of ion exchanged alumina pillared clays, Doctoral Thesis, University of Antwerp (UIA).

Figura 12. Difractogramas de rayos X en polvo para los materiales de partida.  
Fuente: Esta investigación.



A partir de las relaciones de intensidad de la señal  $d_{001}$  respecto a las demás reflexiones correspondientes a las fases cristalinas identificadas en los materiales de partida que se indican en la figura 12, se puede inferir a priori que el material con menor contenido de cuarzo es la arcilla clase 3 (C3), mientras que los materiales BV y C2 parecen ser los aluminosilicatos con mayor contenido de esmectita. Una de las variables más decisivas para anticipar las propiedades fisicoquímicas de las arcillas pilarizadas es la naturaleza del aluminosilicato empleado como material de partida, la extensión con la que se pueda alcanzar el intercambio catiónico, la distribución y homogeneidad de los oligómeros intercalados en la estructura, la disposición de éstos en la región interlamina y el tipo de interacción que se presente entre las fases de óxidos estabilizadas y las láminas de arcilla. Se trata de propiedades a su vez fuertemente dependientes de las características intrínsecas de los materiales de partida tales como: la naturaleza de los cationes de intercambio, la carga negativa de las capas del material, la densidad de carga distribuida en las láminas y aún, el tipo de reemplazo isomórfico que prevalezca en la estructura para generar el desbalance electrostático<sup>70,71,72,73</sup>.

<sup>70</sup> Grim, E., Clay mineralogy. (1968). 2° ed. MacGraw-Hill Book Company, Inc., New York.

<sup>71</sup> Galeano, L.A., (2000). Caracterización y modificación de mica colombiana y su evaluación catalítica en reacciones de catálisis ácida. Tesis de grado, Universidad Nacional de Colombia,

<sup>72</sup> Moreno, S., Kou, S.R. and Poncelet, G., *J. Catal.*, 162 (1996) 196.

<sup>73</sup> Velde B.Op.cit.p.15

Por lo anterior y a partir de los resultados de análisis elemental obtenidos por FRX que se indican más adelante en la tabla 4 los contenidos de Ca, Na y K sugieren que los minerales que proporcionan la mayor expansibilidad son, en su orden: BV, C2 y C3, ya que los valores relativamente altos de  $K_2O$  para la C1, se constituyen en una evidencia indirecta de que éste material presenta un contenido importante de fases arcillosas colapsadas, dado que el potasio suele alojarse fuertemente retenido en los huecos ditrigonales de las capas tetraédricas del aluminosilicato, dificultando cualquier proceso de intercambio iónico posterior. Por ende las formas  $Ca^{2+}$  y  $Na^+$  de los aluminosilicatos son a priori más fáciles de intercalar vía intercambio catiónico.

- Análisis de muestras de partida por DRX-placa orientada

En el caso específico de las arcillas, el espaciado  $d_{001}$  denota la separación entre las unidades repetitivas TO, TOT, etc., según el tipo de arcilla. El mayor inconveniente de esta técnica es que dado el tamaño reducido de las partículas arcillosas, un dominio coherente en un solo cristal no da máximos de difracción importantes y los picos o señales se hacen invisibles o poco visibles. Por otra parte, la señal  $d_{001}$ , correspondiente al espaciado basal de las esmectitas se presenta a ángulos bajos, y por esto suele verse afectada por la baja relación señal/ruido que presenta la señal de difracción en esta región del patrón. Por esta razón, aunque se encuentran numerosos datos de patrones de DRX de PILC tomados sobre muestras en polvo, cuando se requieren difractogramas con picos suficientemente reforzadas se emplea un modo de preparación de la muestra monoaxial denominado “placa orientada”. Éste modo hace uso de la propiedad de apilamiento espontáneo que tienen las arcillas laminares dependiendo de las condiciones de secado y que permite obtener láminas paralelamente orientadas cuando se dejan secar a partir de suspensiones diluidas a temperatura ambiente<sup>74,75,76</sup>. Por éste motivo, la identificación de esmectitas por DRX en agregados orientados se basa en la expansión característica del  $d_{001}$  hasta 1,7 nm (con etilenglicol) o 1,8 nm (con glicerol)<sup>77</sup>. El análisis de agregados orientados además de reforzar las señales 00l, permite profundizar en la clasificación de los aluminosilicatos laminares. En la tabla 3 se recogen los espaciados basales que

---

<sup>74</sup> Emily, G., Yet, H.L., Ray, L.F., Godwin, A.A., Yunfei, X. Op.cit.p. 27,37

<sup>75</sup> Moore, D.M., Reynolds, R.C. Jr., (1997). X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2° ed. Oxford University Press, New York.

<sup>76</sup> Thorez, J., (1976). Practical identification of clay minerals: A handbook for teachers and students in clay mineralogy. Institute of mineralogy. Liege State University, Belgium.

<sup>77</sup> Mac Ewan, D.M.C., (1946). *J. Soc. Chem. Ind.*, p.298.

presentan varios tipos de aluminosilicatos en función de las condiciones en que sea tomado el patrón.

Tabla N° 3. Espaciados basales ( $d_{001}$ ) de varios tipos de aluminosilicatos en función de las condiciones de trabajo<sup>78</sup>.

Mineral	$d_{001}$ (nm)		
	N*	EG**	500 °C***
Vermiculita	1,4	1,4	1,0
Esmectita	1,2-1,5	1,7	1,0
Clorita	1,4	1,4	1,4

\*Tomados sobre especímenes naturales.

\*\*Sobre especímenes saturados con etilenglicol.

\*\*\* Sobre especímenes calcinados a ésta temperatura.

Al tomar los DRX en polvo o en placa orientada a temperatura ambiente, las esmectitas presentan su reflexión más significativa en una región que sobrelapa la de las vermiculitas (Filosilicatos tipo 2:1 de alta carga interlamina), y también la de las cloritas (Filosilicatos tipo 2:2 no expandibles), lo cual imposibilita precisar con certeza la naturaleza de la muestra. De esta forma, al someter los especímenes orientados a los dos tratamientos adicionales, es posible hacer una diferenciación comparando el espaciado basal obtenido en cada caso<sup>79</sup>.

Dependiendo de la naturaleza de los cationes interlaminares, estos se coordinan con cierto número específico de moléculas de agua, que constituyen el agua de hidratación, y por ello se trataron los minerales para asegurar que sus contenidos arcillosos se encontraran saturados con sólo una especie de cationes (homoionización), en este caso específico con el catión divalente  $Ca^{2+}$ . Esto asegura que la expansión, como función del catión interlamina sea uniforme para los cristales de una misma especie, posibilitando la adsorción más o menos uniforme del agua en el espacio interlamina. Este catión de saturación debería minimizar, además, las fluctuaciones del agua en el espacio interlamina producidas por variación de la humedad relativa, ya que generalmente se analizan muestras secadas al aire.

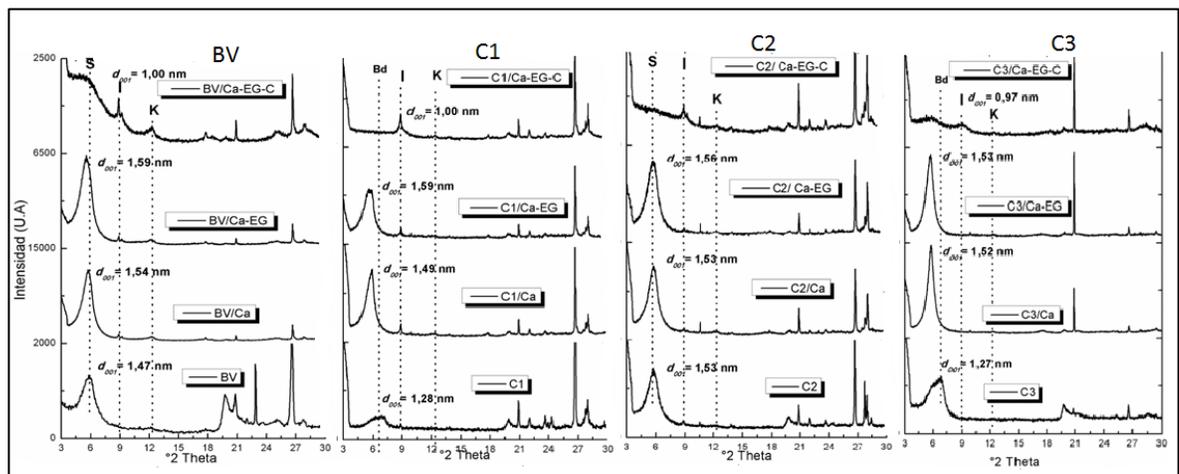
Dentro de los minerales 2:1, las especies vermiculita y montmorillonita tienen la propiedad de formar un complejo relativamente estable con dos capas de agua interlamina cuando están saturadas con  $Ca^{2+}$  y secadas al aire.

<sup>78</sup> Moore, D.M., Reynolds, R.C. Jr.Op.cit.39

<sup>79</sup> Molinard, A (1994). Op.cit.p.37

En la figura 13, se muestran los DRX superpuestos obtenidos para las muestras BV, C1, C2, C3 en las tres condiciones de tratamiento. Se puede observar que la intensidad relativa de la señal  $d_{001}$  de los materiales y su definición se incrementó en todos los casos después del proceso de intercambio extensivo con el catión divalente  $\text{Ca}^{2+}$  y posterior al proceso de saturación con etilenglicol en comparación con lo observado para la misma muestra por DRX-Polvo.

Figura 13. DRX-PO para los materiales naturales, bajo diferentes tratamientos, saturación con calcio. Fuente: Esta investigación.



Por otra parte, se llevó a cabo la estimación semi-cuantitativa de la composición mineralógica de los materiales de partida; teniendo en cuenta que el análisis cuantitativo por DRX es una tarea muy compleja, no existe una metodología estandarizada que haga posible la evaluación cuantitativa de minerales arcillosos por DRX (composición mineralógica). No obstante para mezclas relativamente sencillas es posible ejecutar relaciones “semicuantitativas”, empleando los datos DRX de agregados orientados<sup>80</sup>. En la presente investigación era de gran importancia hacer la determinación semicuantitativa de la composición mineralógica en los minerales de partida para poder establecer el de mejor potencial dado que todos los aluminosilicatos presentaron expandibilidad después del proceso de intercalación-pilarización con el oligocación  $(\text{Al}/\text{Fe})_{13}^{7+}$ . Por lo tanto se llevó a cabo la determinación semicuantitativa de las proporciones en que se encuentran las tres especies identificadas en la figura 12 dentro de la fracción arcillosa en los materiales, empleando una relación empírica propuesta en la literatura para evaluar mezclas de esmectita, illita y caolinita<sup>81</sup>.

<sup>80</sup> Molinard, A (1994). Op.cit.p.37,39

<sup>81</sup> Johns, W.D., Grim, R.E., Bradley, W.F., (1954) *J. Sed. Petrol.* P. 242

El porcentaje de cada fase en cada mineral se obtuvo a partir del área bajo las señales  $d_{001}$  para la esmectita, illita y caolinita, dividiendo cada valor de las áreas por un factor empírico establecido como 1 para la illita, 4 para la esmectita y 2 para la caolinita<sup>82</sup>. La estimación semicuantitativa se hizo sobre las muestras glicoladas, ya que el etilenglicol es una molécula de gran tamaño que genera un aumento solo en el espaciado basal de las fases expandibles tipo 2:1 lo cual permite la rápida identificación de estos minerales y su semi-cuantificación más precisa<sup>83</sup>.

Con todo lo anteriormente mencionado en la tabla 4 se muestra la composición mineralógica cuyo porcentaje en cada mineral se obtuvo empleando los factores empíricos previamente mencionados sobre las áreas bajo los picos de las reflexiones características de cada uno de los minerales, sumando y refiriendo los valores normalizados a la suma de los tres.

Tabla N° 14. Composición mineralógica semicuantitativa para la fracción arcilla en los minerales de partida.

Mineral	Fase arcillosa		
	Esmectita (%)	Illita (%)	Caolinita (%)
BV	56	38	6
C1	34	65	1
C2	46	53	1
C3	53	45	1

Estos valores indican que la muestra BV fue el material con mayor contenido de esmectita, la muestra C3 presentó un contenido aceptable de fase expandible y los aluminosilicatos C1 y C2, menores porcentajes de esmectita y caolinita, pero con un alto contenido principalmente de illita; estos dos últimos como minerales arcillosos no expandibles.

Las muestras C1 y C3 mostraron señales  $d_{001}$  débiles y amplias cercanas a los 1,2 nm en las muestras naturales (figura 13), sugiriendo que el catión que se

<sup>82</sup> Biscaye P.E., (1965). Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans: Geological Society of American Bulletin., p. 803-832.

<sup>83</sup> Raigemborn M.S., (2007). Estudio estratigráfico, sedimentológico y Composicional de las sedimentitas del terciario inferior (grupo río Chico) en el sector sudoriental del Chubut extraandino. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de la Plata.

encontraba predominantemente en la intercapa es el sodio<sup>84,85</sup>; dicha interpretación se corroboró por el análisis elemental desarrollado por FRX (tabla 6). Respecto a este elemento como catión de intercambio se puede mencionar que favorece la expandibilidad casi indefinida de las arcillas tipo 2:1 que lo contienen<sup>86</sup>. La fase expandible que posiblemente representa estas señales con  $d_{001}$  de aproximadamente 1,2 nm corresponde a la beidelita ya que según se reporta<sup>87</sup>, la beidelita tiene un patrón de difracción característico del plano (001) en 1,24 nm. La beidelita consiste de láminas TOT con fórmula ideal  $(Al_{4,00})(Si_{7,15}Al_{0,85})_{20}(OH)_4X_{0,85}nH_2O$ <sup>88</sup>. X es un catión interlamina monovalente, en este caso particular predominantemente el sodio. La carga neta superficial negativa en la Bd se origina de la sustitución isomórfica de  $Al^{3+}$  por  $Si^{4+}$  en las láminas tetraédricas del silicato. Lo más probable es una mezcla de beidelita con motmorillonita como constituyentes de la fracción esmectita determinada en estos materiales.

Para el caso de los materiales BV y C2 la esmectita tiende a estar bien cristalizada, mostrando los picos de máxima intensidad fuertes y agudos cercanos a los 1,5 nm (figuras 13), revelando que el catión predominante en la intercapa en estos casos fue el calcio y/o posiblemente el magnesio<sup>89,90</sup>, corroborado igualmente por el análisis elemental desarrollado por FRX (tabla 6). Las bentónicas ricas en calcio han demostrado ser muy resistentes a la gelificación en suspensiones acuosas o de acetona en concentraciones incluso mayores al (50 % p/v), un factor muy importante a considerar para el proceso de intercalación pilarización de este tipo de arcillas<sup>91</sup>.

En cuanto a la caolinita se puede mencionar que en las muestras glicoladas se mantuvo su patrón pero con una intensidad mínima, por esto el porcentaje tan bajo determinado en las arcillas naturales objeto del presente estudio, cuyos valores según se indican en la tabla 4 oscila entre 1 y el 6 %.

---

<sup>84</sup>Bertolino S., (1997). Mineralogía, geología y sedimentología de arcillas, curso de actualización Asociación Argentina de Sedimentología, p.89.

<sup>85</sup> Hillier S., (2003). Quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones. En: Quartz cementation in sandstones. International Association of Sedimentologists, publicación especial. Ed. Worden, H. y Morad, S., p.213-251.

<sup>86</sup> B.K.G. Theng., (1974). The Chemistry of Clay–Organic Reactions, Wiley, New York.

<sup>87</sup> Galeano, L.A. Op.cit

<sup>88</sup> Emily, G., Yet, H.L., Ray, L.F., Godwin, A.A., Yunfei, X. Op.cit. p. 27,37,29

<sup>89</sup> Bertolino S. Op.cit.p.89

<sup>90</sup> Hillier S. Op.cit., p.42.

<sup>91</sup> Galeano, L.A., Bravo, P.F., Luna, C.D., Vicente, M.A., (2012). 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.,p. 527-535.

Respecto a la illita, su pico de máxima intensidad no mostró alteración cuando la muestra fue glicolada y calcinada a 400 °C (figura 13). La forma más frecuente de presentarse es como fase discreta, sin embargo también se la ha observado formando parte de interestratificados con esmectita<sup>92</sup>.

#### 4.1.2 Purificación de materiales de partida.

Cabe resaltar que los materiales de partida se sometieron a un proceso de purificación con el fin de eliminar las impurezas o fases no expandibles como el cuarzo, feldespato, entre otros, presentes en las arcillas objeto de este estudio. Después de la extracción de los materiales, se realizó la caracterización y seguimiento al proceso de extracción diferencial de las cuatro arcillas de partida mediante difracción de rayos X en polvo (figura 14). Los aluminosilicatos por efecto de análisis se denotaron de la siguiente manera (tabla 5), de conformidad con la denominación dada por la Empresa PAC minerales SAS, entidad que proporciona los materiales.

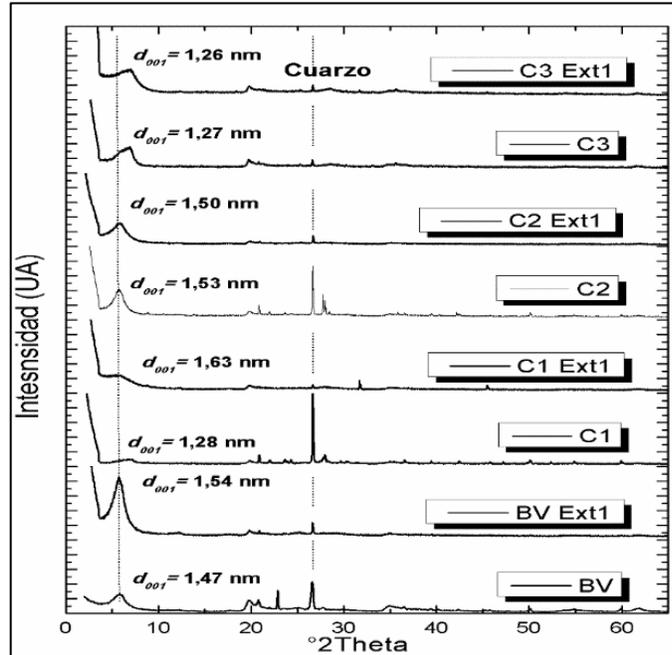
Tabla N° 5. Codificación de materiales

Material	Material natural	Material extraído
Bentonita del Valle del Cauca	BV	BV-Ext
Arcilla Clase 1	C1	C1-Ext
Arcilla Clase 2	C2	C2-Ext
Arcilla Clase 3	C3	C3-Ext

---

<sup>92</sup> Raigemborn M.S.Op.cit.p.41

Figura 14. Seguimiento del proceso de refinación de las cuatro arcillas colombianas de partida mediante difracción de rayos X en polvo (DRX-P). Fuente: Esta investigación.



Estos resultados indican, que de los 4 minerales iniciales, preliminarmente sugieren la presencia de fases expandibles de tipo esmectita, que son las requeridas para la preparación de arcillas pilarizadas.

Se observa una reflexión a 26,6 °2θ para todas las arcillas, señal característica del SiO<sub>2</sub> en su fase cuarzo, comúnmente encontrado como contaminante y acompañando aluminosilicatos de origen natural, cuya señal claramente disminuyó su intensidad relativa a medida que se realizó el proceso de purificación a través de sedimentación diferencial en los materiales de partida, generando un notable incremento en la intensidad relativa de la señal correspondiente al espaciado basal especialmente en los casos de BV-Ext y C2-Ext. Por lo tanto, se observa que la BV-Ext muestra uno de los espaciados basales más elevados con la mejor definición de la señal  $d_{001}$  respecto al resto de materiales, teniendo en cuenta además que una gran cantidad de cuarzo presente en el mismo fue extraído exitosamente encontrando un grado de pureza aceptable de la fase expandible, después de la primera extracción.

## 4.2 Preparación y caracterización de disolución intercalante mixta en medio diluido

### 4.2.1 Preparación de disolución intercalante mixta Al/Fe y pilarización en medio diluido.

Se preparó la solución intercalante en medio diluido (figura 15) y se determinó mediante análisis químico elemental por espectroscopía de absorción atómica (EAA) la concentración experimental [Al + Fe] de 0,057 mol/L, además de su densidad (1,015 g/mL) y el pH final de la solución (4,6). Esta preparación se realizó en lotes de 4,25 L para un total de 8,0 L, posteriormente se realizó su mezclado homogéneo e intercalación con los materiales extraídos. Los aluminosilicatos para efectos de análisis se denotaron de la siguiente manera: para la arcilla pilarizada del Valle del Cauca (BV-P), arcilla pilarizada clase 1 (C1-P), arcilla pilarizada clase 2 (C2-P) y arcilla pilarizada clase 3 (C3-P).

Figura 15. Montaje preparación disolución intercalante en medio diluido Fuente: Esta investigación.



El seguimiento a las modificaciones estructurales de los materiales de partida se realizó mediante la comparación entre las características fisicoquímicas del material inicial y final en cada caso. El conjunto de pruebas para caracterizar fisicoquímicamente los materiales se conforma por análisis por difracción de rayos X en polvo y placa orientada, análisis químico elemental a través de fluorescencia de rayos X (FRX), capacidad de intercambio catiónico (CIC), análisis térmico simultáneo (TGA), propiedades texturales como son: superficie específica BET

( $S_{\text{BET}}$ ), Volumen de microporo ( $V_{\mu\text{p}}$ ), volumen total de poros ( $V_{\text{pt}}$ ), superficie externa ( $S_{\text{Ext}}$ ) y la superficie de microporos ( $S_{\mu\text{poro}}$ ); también se llevó a cabo la caracterización mediante reducción a temperatura programada con hidrógeno ( $\text{H}_2$ -TPR), espectros IR y finalmente se caracterizaron los materiales derivados de los cuatro materiales de partida por medio de ensayos catalíticos de degradación de fenol a condiciones estándar de reacción.

#### 4.2.2 Análisis elemental por fluorescencia de rayos X (FRX)

Este análisis se realizó con el fin de determinar de forma cualitativa y cuantitativa con una mayor exactitud la composición elemental de los sólidos preparados. A partir de los resultados obtenidos por FRX, se logró establecer que la cantidad de silicio en los sólidos pilarizados respecto a cada material extraído no presentó una variación significativa debido a que este elemento se encuentra dentro de la estructura laminar y por lo tanto el proceso de modificación no afecta su proporción dentro de las arcillas. Sin embargo, se evidenció una disminución de este elemento en las arcillas luego de la extracción respecto a cada uno de los aluminosilicatos sin purificación lo que indica un satisfactorio proceso de extracción que conlleva a un resultado interesante en la eliminación de las fases no expandibles coherente a lo observado por DRX. El material que presentó un mayor porcentaje de disminución de  $\text{SiO}_2$  fue la arcilla C1 con un 11,35 %.

Tabla N° 6. Fluorescencia de rayos X (FRX) de arcillas naturales, extraídas y modificadas con solución intercalante en medio diluido.

Metal/Muestra	BV	BV-Ext	BV-P	C1	C1-Ext	C1-P	C2	C2-Ext	C2-P	C3	C3-Ext	C3-P
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,89	18,64	28,68	15,45	15,6	25,05	16,52	17,84	26,51	13,97	14,21	24,33
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,63	9,29	10,85	7,04	11,18	13,34	6,86	9,01	11,56	16,06	14,66	16,95
% SiO <sub>2</sub>	49,07	48,73	49,65	56,39	45,04	50,8	53,15	49,31	52,06	40,89	42,48	45,17
% MnO	0,08	0,07	0,05	0,1	0,08	0,04	0,11	0,05	0	0,16	0,14	0,12
% CaO	0,76	1,13	0,07	2,69	1,53	0,13	1,84	0,86	0,08	2,1	1,9	0,3
% Na <sub>2</sub> O	0,6	2,44	0,16	2,94	2,62	0,32	1,3	0,44	0,23	2,94	3,22	0,15
% K <sub>2</sub> O	0,65	0,76	0,55	1,82	0,91	0,88	0,83	0,89	0,72	0,14	0,16	0,12
% MgO	2,57	2,2	1,85	2	2,32	1,86	2,22	2,24	1,79	2,48	2,65	2,26

Por otra parte, la presencia de hierro en las arcillas crudas se explica porque en la estructura laminar éste metal puede sustituir isomórficamente tanto Si como Al. Además, también se puede encontrar como fase impureza sobre la superficie de las láminas del material en forma de óxidos extraestructurales; éste elemento se presentó en mayor porcentaje (16,06 %) en el aluminosilicato C3 mientras que C2 exhibió el menor porcentaje (6,86 %). Considerando que el alto contenido de hierro sugiere una presencia significativa de impurezas que luego resultan inestables en el estudio de la evaluación catalítica de interés, se puede considerar C2 como un buen material de partida, ya que adicional a lo anterior éste metal presentó cambios significativos en los materiales después del proceso de pilarización, que comprueba la estabilización de sus óxidos en la interlámina de las arcillas (10,85 – 16,95) para las cuatro arcillas modificadas. El porcentaje de incorporación fue del 2,55 % para la arcilla C2 expresado como % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los resultados evidenciaron igualmente un incremento en el contenido de aluminio. El incremento simultáneo de Al y Fe sugiere que se genera como consecuencia de la intercalación/pilarización llevado a cabo, e indica que los cationes de intercambio originales en su gran mayoría fueron reemplazados por el polioxocación (Al/Fe)<sub>13</sub><sup>7+</sup> empleado como agente intercalante. El contenido de aluminio en los materiales modificados osciló entre 24,33 y 28,68 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con el mayor contenido final para la muestra BV-P seguida del material C2-P.

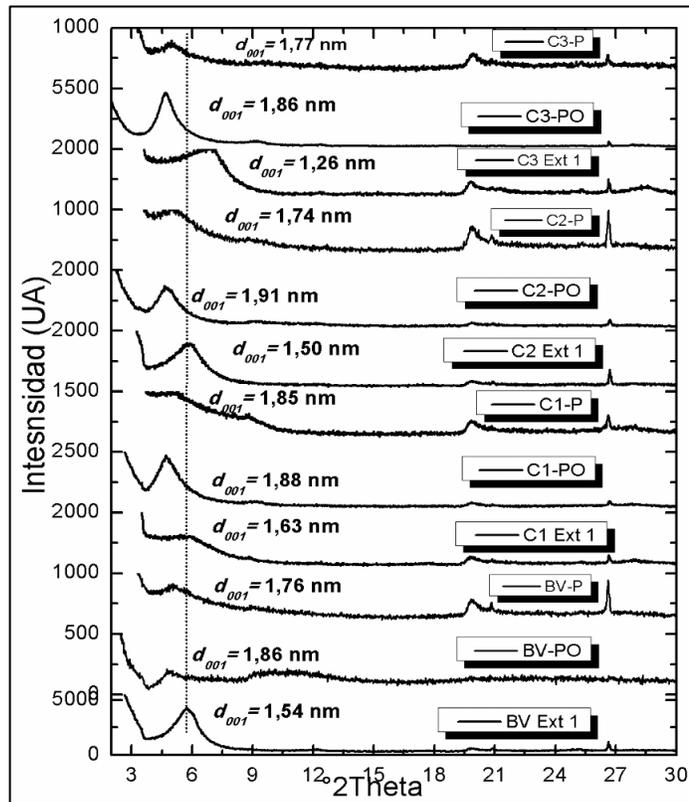
Respecto a Ca y K estuvieron presentes en las arcillas naturales como cationes intercambiables en la interlámina en bajas proporciones. Mediante el proceso de intercalación solo el Ca<sup>2+</sup> puede ser sustituido eficientemente vía intercambio catiónico. En este sentido C1 mostro el mayor contenido de K y por

ende la mayor expandibilidad vía intercalación/pilarización ente los materiales estudiados.

#### 4.2.3 Difracción de rayos X (DRX).

Se caracterizaron mediante esta técnica las arcillas purificadas (C1-Ext, C2-Ext, C3-Ext y BV-Ext), intercaladas (C1-PO, C2-PO, C3-PO y BV-PO) y pilarizadas (C1-P, C2-P, C3-P y BV-P) a partir de difracción de rayos X en placa orientada (PO) y polvo (P), tal como se muestran en la figura 16. De los resultados aquí obtenidos se puede afirmar que todos los aluminosilicatos de partida presentaron una capacidad de expansión interlaminar producto de la intercalación del oligocación  $(Al/Fe)_{13}^{7+}$ , con unas distancias interlaminares que oscilaron entre 1,76 nm y 1,85 nm para los materiales pilarizados en un medio diluido.

Figura 16. Intercalación-pilarización de las diferentes arcillas de partida con disolución intercalante en medio diluido. Fuente: Esta investigación.



#### 4.2.4 Capacidad de intercambio catiónico por análisis micro-Kjeldahl (CIC)

Una de las propiedades más importantes de los materiales arcillosos, es su elevada capacidad de intercambio catiónico. Los cationes ubicados en la

interlámina del material que además se encuentran hidratados, pueden ser intercambiados por otros cationes inorgánicos y por tanto se determinó la capacidad de intercambio catiónico (CIC) tanto de las arcillas naturales de partida, son formas extraídas y pilarizadas en medio diluido; los resultados promedio de 3 réplicas se indican en la tabla 7.

Tabla N° 7. Capacidad de intercambio catiónico y carga compensada de las arcillas naturales de partida, extraídas una vez y modificadas en medio diluido.

Muestra	CIC <sup>a</sup> (meq./100 g)	% CC <sup>b</sup>
BV	124	-----
BV-Ext	137	-----
BV-P	91	34
C1	109	-----
C1-Ext	149	-----
C1-P	82	45
C2	118	-----
C2-Ext	192	-----
C2-P	78	59
C3	185	-----
C3-Ext	175	-----
C3-P	81	54

<sup>a</sup> CIC, Capacidad de Intercambio Catiónico.

<sup>b</sup> CC, Carga Compensada.

CIC 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; se expresa en meq/100g y es, en el caso de los minerales arcillosos, una variable determinante del proceso de modificación. Dicha propiedad puede verse fuertemente afectada por factores como la naturaleza de los cationes que se encuentran neutralizando la estructura y el grado de hidratación que puedan tener en el interior de las láminas. De igual manera, la determinación del porcentaje de carga compensada % CC, es un indicativo del grado de modificación alcanzado<sup>93</sup>.

Los valores de CIC obtenidos en el presente estudio en su orden respectivo para los materiales de partida fueron C3> BV>C2>C1. El mayor valor de CIC sin duda, relaciona directamente con el contenido apreciable de fases colapsadas o de difícil hinchamiento identificadas a través del análisis mineralógico se puede

<sup>93</sup> Galeano, L.A.Op.cit.18

igualmente notar un incremento en la capacidad de intercambio catiónico producto del proceso de extracción en los materiales BV-Ext, C1-Ext y C2-Ext, relacionado con la eliminación de fases no expandibles como cuarzo. El hecho de que el material C3 haya sido el único que no incremento su CIC luego de la extracción puede sugerir que parte del Fe presente como impureza en este mineral resulto intercambiable y contribuyó a la CIC de este mineral, pero menos en el caso de su forma extraída. Los % CC se calcularon a partir de la siguiente relación:  $((CIC_{partida}-CIC_{pilarizada})/CIC_{partida}) \times 100$ ). Según los resultados de la tabla 5, los materiales pilarizados presentaron porcentajes de carga compensada entre el 34 % y el 59 % con el valor más alto para el material C2-P, sugiriendo un mayor intercambio y fijación de los metales intercalantes en el espacio interlaminar de esta arcilla. Esto de igual forma corrobora el contenido apreciable de esmectita en el material inicial (C2), junto con un valor  $d_{001}$  elevado de 1,91 nm determinado a partir de Difracción de Rayos X en placa orientada sobre este material intercalado. Además se puede mencionar también que el material con el menor % CC respecto a los materiales pilarizados fue C1-P lo cual sugiere que C1 no es tan buen candidato como material de partida en la preparación de este tipo de Al/Fe-PILCs, resultado coherente con la composición mineralógica y el análisis de rayos X anteriormente discutidos.

#### 4.2.5 Propiedades texturales:

El análisis textural es fundamental en la caracterización de materiales con actividad catalítica. La respuesta de un catalizador heterogéneo frente a una reacción depende de la superficie específica, así como de la porosidad<sup>94</sup>. La determinación de la isoterma de adsorción de nitrógeno es el método más usado para este propósito. Con el fin de caracterizar la textura de las arcillas de partida y los materiales modificados, se determinaron las propiedades texturales de estos aluminosilicatos en términos de:  $S_{BET}$ ,  $V_{\mu p}$ ,  $V_{pt}$ ,  $S_{Ext}$  y  $S_{\mu poro}$ . En la tabla 8 se observa que el material de partida con mayor área superficial fue C3 con un área de 108 m<sup>2</sup>/g seguida de BV con 85 m<sup>2</sup>/g; mientras que los materiales con menores áreas superficiales fueron C2 y C1 con 62 y 42 m<sup>2</sup>/g respectivamente, este último valor muy aproximado al valor de referencia de 31 m<sup>2</sup>/g para una bentonita de Wyoming reportado por Van Olphen<sup>95</sup>.

---

<sup>94</sup> Velde B. Op.cit.p. 15, 38

<sup>95</sup> VAN OLPHEN. H.,(1977). An Introduction to Clay Colloid Chemistry, 2nd ed., Wiley, New York.

Tabla N° 8. Propiedades texturales de los materiales de partida y modificados en medio diluido.

Muestra	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{\mu\text{p}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{\text{pt}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$S_{\text{Ext.}}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{\mu\text{poro.}}$ (m <sup>2</sup> /g)
C1	42	10	0,05	.....	.....
C2	62	14	0,08	.....	.....
C3	108	25	0,12	.....	.....
BV	85	20	0,10	.....	.....
C1-P	144	33	0,12	25	119
C2-P	194	45	0,15	29	165
C3-P	185	42	0,16	48	137
BV-P	138	32	0,11	25	113

Las isothermas de adsorción-desorción para las arcillas modificadas en medio diluido se comparan en las figuras 17, 18, 19 y 20 respectivamente. Los materiales pilarizados, C1-P, C2-P y BV-P mostraron isothermas muy similares tipo IV característica de sólidos mesoporosos donde se produce adsorción en multicapas, que se refleja en una zona central de la isoterma ascendente a medida que se absorben más capas sobre la superficie del sólido. Otra propiedad de las isothermas tipo IV es la histéresis, es decir, las curvas de adsorción y desorción no coinciden. Esto se debe a que en este tipo de materiales a bajas presiones relativas hay formación de una monocapa de moléculas (N<sub>2</sub>) como proceso predominante, mientras que a  $P/P_0 \geq 0,05$  comienza la adsorción multicapa y el espesor estadístico del adsorbato incrementa progresivamente hasta que se alcanza la presión de condensación. Estos sólidos presentaron histéresis tipo H3 por encima de  $P/P_0 \geq 0,45$ , comportamiento característico de agregados laminares de tamaño y/o forma no homogéneos, cuyas de partículas forman poros flexibles con morfología tipo rendija, típica de arcillas pilarizadas. La histéresis fundamentalmente obedece a la condensación en capilares de forma irregular, regida matemáticamente por la ecuación de Kelvin la cual establece que la condensación capilar comenzará en las zonas de menor diámetro de poros<sup>96,97</sup>.

<sup>96</sup> Santiago. C. (2012). La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental. En Scribd Books.

<sup>97</sup> Jones, A., McNicol, B., (1986). Temperature programmed reduction for solid materials characterization. Marcel Dekker, Inc., New York.

Figura 17. Isotherma de adsorción-desorción C1-P. Fuente: Esta investigación.

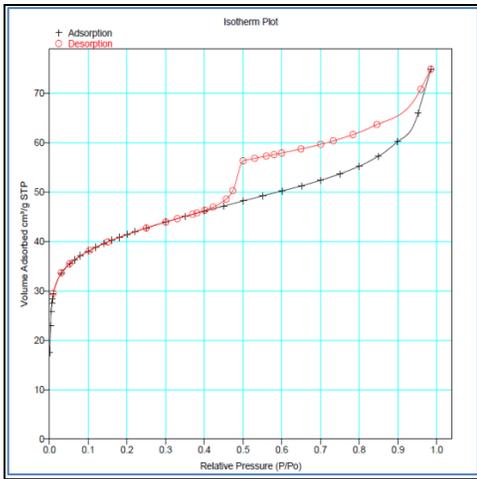


Figura 19. Isotherma de adsorción-desorción C3-P. Fuente: Esta investigación.

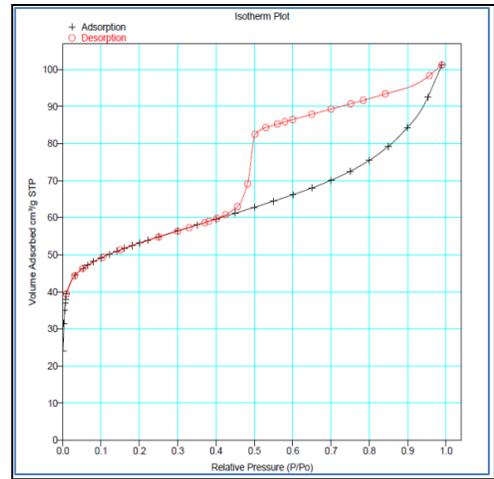


Figura 18. Isotherma de adsorción-desorción C2-P. Fuente: Esta investigación.

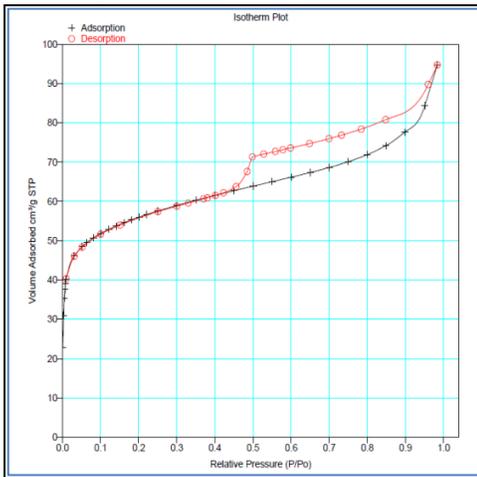
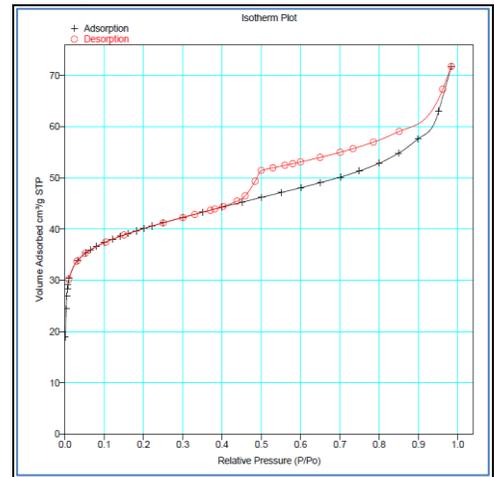


Figura 20. Isotherma de adsorción-desorción BV-P. Fuente: Esta investigación.



Por su parte, el sólido C3-P presento una isoterma de adsorción tipo IV (figura 19) con histéresis tipo H2 mucho más ancha, con una curva de desorción más vertical que la curva de adsorción. Este tipo de histéresis es característica de sólidos que consisten en agregados (consolidados) o aglomerados (no consolidados) de partículas esferoidales. Los poros no tienen un tamaño ni forma uniforme. La histéresis se suele atribuir a diferentes tamaños entre la boca y el interior del poro (este es el caso de los poros en forma de cuello de botella). En el caso de los poros cilíndricos el menisco es cilíndrico durante la condensación y hemisférico durante la evaporación<sup>98</sup>. Adicionalmente según los resultados de composición mineralógica semicuantitativa realizados anteriormente sobre el material de partida (C3), la presencia elevada de fases no expandibles como illita y caolinita eran igualmente indicio de la baja utilidad de este mineral de partida para preparar Al/Fe-PILCs, de utilidad catalítica.

Por otra parte, se puede ver en la tabla 6 que todas las arcillas de partida incrementaron significativamente si  $S_{BET}$  después del tratamiento de modificación con un aumento en el área superficial de: 102, 132, 77 y 54 m<sup>2</sup>/g para C1-P, C2-P, C3-P y BV-P respectivamente. Evidencia indirecta de la presencia de fases expandibles tipo 2:1 en buena concordancia con la composición mineralógica determinada. El material con mayor área externa posiblemente asociada a un menor tamaño de partícula promedio fue el sólido C3. La elevada  $S_{BET}$  del material de partida pudo estar relacionado con el alto contenido de Fe; está bien documentado que los óxidos de Fe extraestructurales presentan una elevada porosidad y área superficial, lo que pudo explicar este comportamiento. Entre tanto, los materiales C1, C2 y BV presentaron tamaños de partícula aproximadamente similares, con mayor  $S_{BET}$  para el material C2. Cabe destacar que este material C2, además de presentar el incremento más considerable en el área superficial después de la intercalación, también era uno de los materiales que sugerían una posible mayor expandibilidad, por su bajo contenido de potasio determinado por FRX, lo cual configuraba evidencia indirecta de la presencia minoritaria de fases arcillosas colapsadas en comparación a los demás materiales de partida (C2-P), también presentó el mayor incremento de su espacio interlamilar con un  $d_{001}$  equivalente a 1,91 nm (DRX-PO de la forma intercalada). Y por último el material de partida (C2) presentaba un porcentaje de esmectita del 46 % después de realizada la composición mineralógica semicuantitativa del aluminosilicato mencionado.

---

<sup>98</sup> Jones, A., McNicol, B. Op.cit.p.51

#### 4.2.6 Reducción a temperatura programada (TPR)

Los materiales pilarizados se caracterizaron igualmente por TPR, una técnica óptima para caracterizar catalizadores constituidos por pequeñas cantidades de metales soportados en fases inertes y, en algunos casos, para detectar fenómenos de interacción metal-soporte que no pueden ser estimados por otras técnicas. En H<sub>2</sub>-TPR se somete el sólido a un flujo de gas reductor mientras se incrementa de manera programada la temperatura del reactor. La concentración del gas reductor, comúnmente hidrógeno, se determina continuamente a la salida del reactor<sup>99</sup>.

En la figura 21 se muestra el perfil de reducción encontrado para las arcillas modificadas. Se pueden observar en los cuatro materiales dos grandes efectos de reducción, uno desde aproximadamente 280 °C a 600 °C y el otro alrededor de 587-743 °C. El primer efecto puede atribuirse a la reducción de hierro, que de acuerdo con Chen y Yan<sup>100</sup>, sigue una secuencia de tres etapas: (1) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; (2) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>→FeO; y (3) FeO→Fe, los cuales aparecen superpuestos en los sólidos C1-P, C2-P y BV-P mientras que en el sólido C3-P se distinguen dos señales bien diferenciadas. Estas señales según reportes bibliográficos ocurren a 465 °C, 545 °C y 673 °C, respectivamente en Al/Fe-PILCS<sup>101</sup>, el primero corresponde a la reducción del α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> del óxido de hierro en la superficie<sup>102</sup>.

---

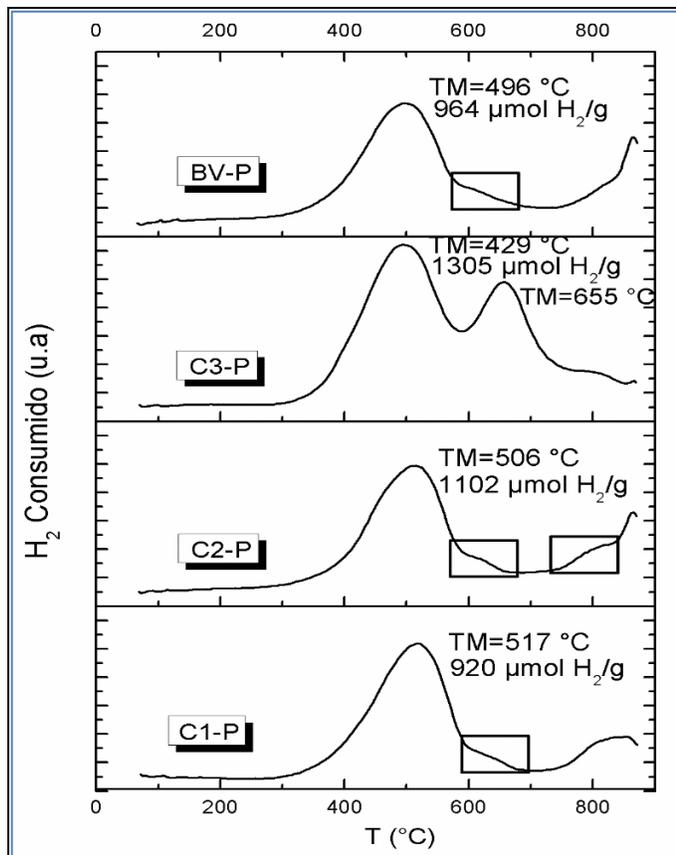
<sup>99</sup> Chen, K., Q. Yan., (1997). CO hydrogenation over zirconia supported iron catalysts promoted with rare earth oxides. *Appl. Catal. A*. p. 215–223.

<sup>100</sup> Sanabria, N.R., Molina, R., Moreno, S., (2009). Effect of Ultrasound on the Structural and Textural Properties of Al-Fe Pillared Clays in a Concentrated Medium. *Catal. Lett.* 664–671.

<sup>101</sup> Bergaya, F., Hassoun, N., Barrault, J., Gatinéau, L., (1993). Pillaring of synthetic hectorite by mixed [Al<sub>13</sub>-xFe<sub>x</sub>] pillars. *Clay Miner.* 109–122.

<sup>102</sup> Van't Blik, H.F.J., (1984). Tesis Ph.D., Eindhoven, The Netherlands.

Figura 21. H<sub>2</sub>-TPR de los materiales pilarizados en medio diluido. Fuente: Esta investigación.



Considerando la cantidad de cada elemento fijado por la pilarización (tabla 9), un mayor consumo de hidrógeno se esperaba en el siguiente orden: C1-P < C2-P < BV-P < C3-P. Sin embargo, el último sólido presentó un consumo de hidrógeno que excede el máximo teórico estequiométricamente requerido para la reducción cuantitativa del hierro ingresado. Esto tiene que ver con la cantidad indefinida de agregados FeO<sub>x</sub> extra-estructurales procedentes del material de partida<sup>103</sup>, la cual claramente reveló el análisis elemental por FRX ya que correspondió al material de partida con el porcentaje más elevado de hierro. Refiriendo las moles de H<sub>2</sub> consumidas por BV-P a las requeridas estequiométricamente para la reducción cuantitativa del hierro ingresado, resulta que solo el 1,707 % del metal fijado fue

<sup>103</sup> Galeano. L.A., Gil. A., Vicente. M.A., Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe-Cu)-intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange.

efectivamente reducido hasta su forma elemental, mientras que para C1-P el 1,638 % del metal fijado fue efectivamente reducido hasta su forma elemental y para C2-P solo el 0,893 % del metal fijado fue efectivamente reducido hasta su forma elemental. Esto podría emplearse como criterio indirecto del grado de localización específica de Fe ingresado en verdaderos pilares mixtos Al/Fe que según Galeano et al (2010)<sup>104</sup>, deben ser los sitios de más difícil reducción, pero a la vez los más activos en la peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en fase líquida, y a la vez los más resistentes a la lixiviación química en ambiente agresivamente oxidante del medio de esta reacción. Este tipo de sitios parecen encontrarse en mayor proporción en el material C2-P (recuadro  $\approx$  800 °C, figura 21).

Tabla N° 9. Al y Fe contenido en materiales modificados en medio diluido.

Muestra	RAM <sub>Fe</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% P/P)	Fe <sub>ingres</sub> (%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
BV	5	7,63	
BV-P	5	10,85	3,22
C1	5	7,04	
C1-P	5	13,34	6,30
C2	5	6,86	
C2-P	5	11,56	4,70
C3	5	16,06	
C3-P	5	16,95	0,89

En adición cabe resaltar que se estudió la reducción del hierro en catalizadores Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>105</sup>, encontrando que el Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> forma FeO en lugar de reducción directa a Fe elemental, el cual ha sido atribuido a la fuerte interacción Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; la reducción de FeO a Fe<sup>0</sup> ha ocurrido a temperaturas superiores a 570 °C. Por lo tanto, se puede proponer que el hombro observado en el TPR de la presente investigación cerca de 600 °C para BV-P y C1-P, podría corresponder al efecto de reducción de los agregados de óxido de hierro bajo fuerte interacción con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, posiblemente el hierro que "decora" los pilares de alúmina, establecido en algunas investigaciones preliminares como la especie preferencialmente

<sup>104</sup> Galeano L.A (2010). Op.cit. p. 30,44, 57

<sup>105</sup> Buka, K., Shabtai, J., (1992). FTIR study of deuterated montmorillonites; structural features relevant to pillared clay stability. Clays Clay Miner. 90-102.

activas en Al/Fe-PILCS<sup>106,107,108</sup>. Por otra parte el otro hombro cercano a 850 °C para C2-P y BV-P, es atribuido a la mezcla de especies Al/Fe. Se puede suponer racionalmente que el hierro en esta clase de especies debería ser reducido por H<sub>2</sub> a altas temperaturas en comparación con los mostrados por los óxidos libres, los agregados interlaminares de óxido de hierro o los óxidos de hierro que decoran los pilares pero ligeramente más bajo que el metal que ocupa sitios estructurales de la arcilla.

No obstante el material C3-P presentó un pico a 655 °C, el cual posiblemente podría atribuirse a la mayor proporción de FeO<sub>x</sub> decorando los pilares de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y que en base al alto contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente en este material antes de ser modificado, podría deberse a agregados extraestructurales que desde el punto de vista catalítico posiblemente no favorecería la reacción tipo Fenton-heterogéneo.

#### 4.2.7 Análisis mediante IR.

Se determinaron también los espectros FTIR de las arcillas naturales (BV, C1, C2 y C3) y modificadas (BV-P, C1-P, C2-P y C3-P) según se muestran en la figura 22. La forma general de todos los espectros fue muy similar, por lo tanto, en base a C2 se puede observar la banda de vibración de tensión del grupo hidroxilo entre 3699-3419 cm<sup>-1</sup> (modo simétrico y antisimétrico) y la banda de vibración debido a la flexión de las moléculas de agua a 1627 cm<sup>-1</sup>. También se observa la banda de tensión Si-O en aproximadamente 1030 cm<sup>-1</sup> y la banda a 480 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la flexión del grupo O-Si-O. Este resultado indica que las arcillas posiblemente presentaron dos tipos de estructuras laminares consistentes del tetraedro de silicio-oxígeno, de la cual el pico de vibración Si-O a 1039 cm<sup>-1</sup> está relacionado a la estructura plana y el pico O-Si-O a 480 cm<sup>-1</sup> está relacionado a la estructura interlaminar respectivamente.

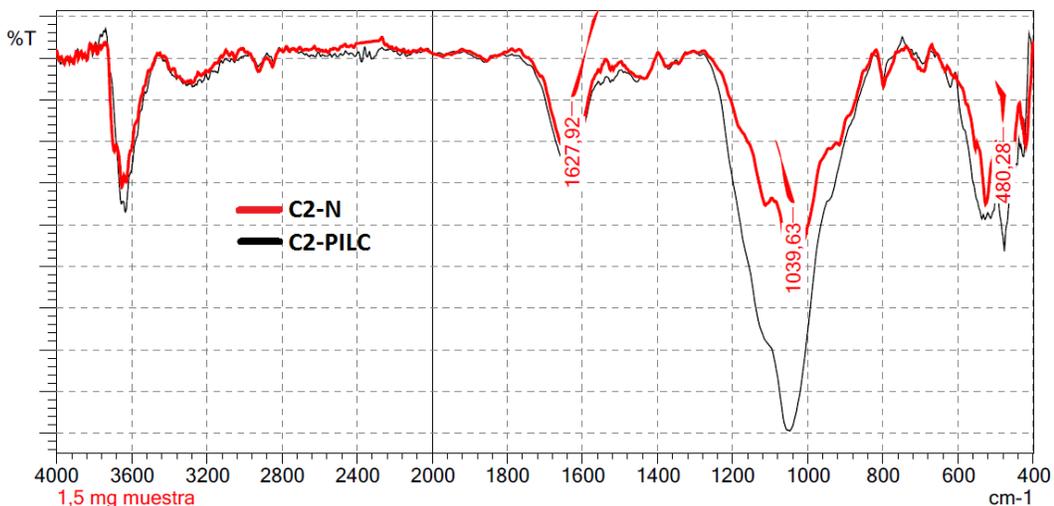
---

<sup>106</sup> Lee, W.Y., Raythatha, R.H., Tatarchuk, B.J., (1989). Pillared-clay catalysts containing mixed-metal complexes: I. Preparation and characterization. *J. Catal.* 159–179.

<sup>107</sup> Belver, C., Vicente, M.A., Arias, A., García, M., (2004). Fe-saponite pillared and impregnated catalysts: II. Nature of the iron species active for the reduction of NO<sub>x</sub> with propene. *Appl. Catal. B-Environ.* 227–234.

<sup>108</sup> Wan, H.-J., Wu, B.-S., Zhang, C.-H., Xiang, H.-W., Li, Y.-W., Xu, B.-F., Yi, F., (2007). Study on Fe–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interaction over precipitated iron catalyst for Fischer–Tropsch synthesis. *Catal. Commun.* 1538–1545.

**Figura 22. Espectro IR de arcilla C2 de partida y modificada en medio diluido.**  
**Fuente: Esta investigación.**



Respecto a los materiales pilarizados en medio diluido comparados con los materiales de partida tal como se indica en los espectros FTIR de la figura 22, se puede identificar que en general los espectros no presentan cambios significativos, lo cual da un indicio de que la estructura cristalina laminar de las arcillas de partida no resultó afectada por el proceso de pilarización. Sin embargo, varias diferencias debido al proceso de modificación se evidenciaron en los espectros FTIR, entre estas cabe destacar: la vibración de tensión del O-H, la cual presentó una banda más débil y ligeramente desplazada a frecuencias más bajas comparada con los espectros de los aluminosilicatos de partida debido a la deshidroxilación y posible formación de enlaces Si-O-Al y/o Si-O-Enlace metálico. Debido al proceso de calcinación de las arcillas modificadas se puede observar que la banda de vibración debido a la flexión de las moléculas de agua a 1627 cm<sup>-1</sup> fue menos intensa. Se puede notar también un desplazamiento hacia el azul de la banda a 1039 cm<sup>-1</sup> y de la banda a 480 cm<sup>-1</sup> después de la intercalación, debido posiblemente a la interacción covalente entre las capas y los pilares mixtos de Al/Fe llevando a la formación de vibraciones Si-O-M después de la incorporación de los iones metálicos dentro de la estructura laminar de la arcilla <sup>109,110</sup>.

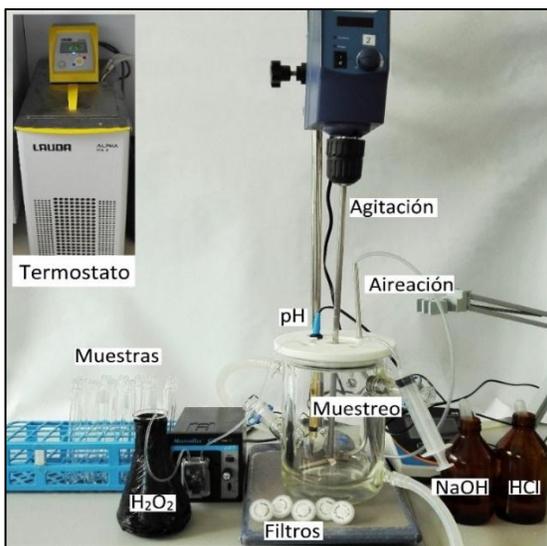
<sup>109</sup> Gao, Y., Li, W.-J., Sun, H.-M., Zheng, Z.-H., Cui, X.-J., Wang, H.-Y., Meng, F.-Y., (2014) A facile in situ pillaring method- the synthesis of Al-pillared montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 88-228-232.

<sup>110</sup> Daud, N.K., Ahmad, M.A., Hameed, B.H., (2010) Decolorization of Acid Red 1 dye solution by Fenton-like process using Fe-Montmorillonite K10 catalyst. *Chem. Eng. J.* 111-116.

#### 4.2.8 Evaluación catalítica.

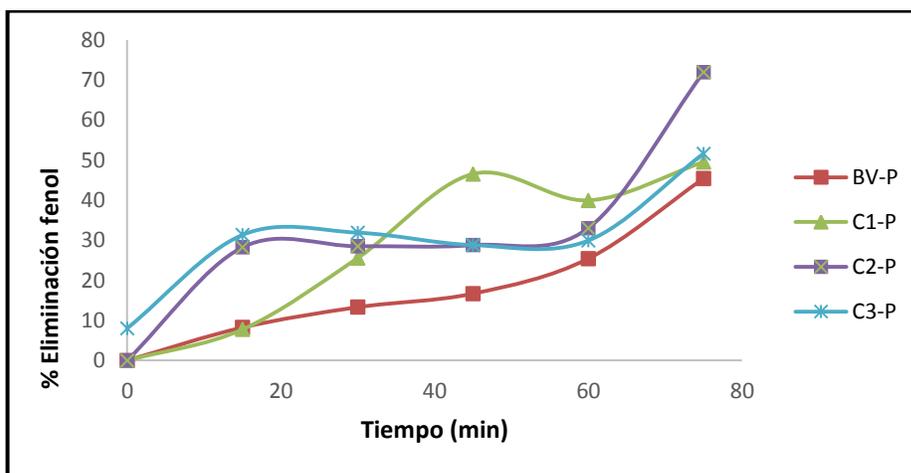
Cada material de partida se caracterizó catalíticamente en un reactor semi batch, con el fin de establecer la capacidad de los catalizadores para adsorber los contaminantes, activar el agente oxidante hacia la formación de radicales hidroxilo capaces de degradar oxidativamente el fenol (molécula toxica modelo) en medio acuoso diluido, además que el material mantenga la estabilidad química de su fase activa durante la reacción (figura 23).

Figura 23. Montaje empleado para los ensayos catalíticos. Fuente: Esta investigación.



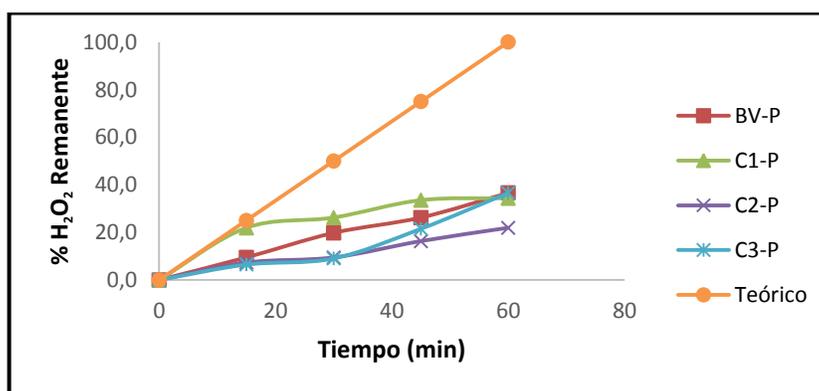
Se realizaron los ensayos de los materiales extraídos y pilarizados con el fin de verificar el proceso de modificación que se está realizando, empleando cuatro arcillas pilarizadas (figura 24), se evidenció que el catalizador que presentó mayor eficiencia en la eliminación de contaminantes fue C2-P con un 70 % de eliminación para fenol. Estos porcentajes obtenidos son superiores a los reportados en los ensayos de adsorción de los materiales y ensayos catalíticos empleando las arcillas extraídas donde se estima la cantidad del Fe presente en el mineral de partida antes de la modificación (figuras 25 y 26), lo que indica que la eliminación de los contaminantes se está llevando a cabo por el mecanismo de reacción deseado, es decir, que las arcillas pilarizadas preparadas y evaluadas presentan actividad catalítica, reflejado en los porcentajes de eliminación obtenidos. De estos resultados se concluye entonces que de los 4 materiales evaluados, el más promisorio por su actividad catalítica es el catalizador C2-P.

Figura 24. Ensayos catalíticos empleando arcillas pilarizadas:  $[Al/Fe- PILC]= 0,5$  g/L.  $[PhO]= 0,277$  mmol/L (Merck),  $V_{H_2O_2} = 80$  mL,  $[H_2O_2]= 3,89$  mmol/L (Panreac 50%), mediante goteo constante de 15 a 75 min (1 hora de reacción),  $pH= 3,7$ ; temperatura =  $20 \pm 2.0$  ° C; presión = 0,7 atm, el muestreo se realizó extrayendo 20 mL cada 15 min durante 70 min. Fuente: Esta investigación.



De igual forma en la figura 25 se muestra el seguimiento a peróxido remanente para los ensa peróxido del medio, al verse reflejado en el porcentaje de eliminación.

Figura 25. Evaluación de peróxido remanente empleando arcillas pilarizadas:  $[Al/Fe- PILC]= 0,5$  g/L.  $[PhO]= 0,277$  mmol/L (Merck),  $V_{H_2O_2} = 80$  mL,  $[H_2O_2]= 3,89$  mmol/L (Panreac 50%), mediante goteo constante de 15 a 75 min (1 hora de reacción),  $pH= 3,7$ ; temperatura =  $20 \pm 2.0$  ° C; presión = 0,7 atm, el muestreo se realizó extrayendo 20 mL cada 15 min durante 70 min. Fuente: Esta investigación.



La evaluación catalítica de las arcillas extraídas en presencia de  $H_2O_2$ , los resultados para los materiales extraídos se muestran en la figura 26, para el sistema fenol el ensayo con la arcilla C2-Ext presenta la mayor eliminación con un 50 %. Esto muestra que hay una generación de radicales hidroxilo con el Fe

contenido de forma natural en las arcillas, reflejado en el aumento en el porcentaje de eliminación del contaminante, comparado con los ensayos de adsorción empleando los mismos catalizadores (figura 27).

Figura 26. Ensayo catalítico empleando como catalizador las arcillas extraídas:  $[Al/Fe- PILC]= 0,5 \text{ g/L}$ .  $[PhO]= 0,277 \text{ mmol/L}$  (Merck),  $V_{H_2O_2} = 80 \text{ mL}$ ,  $[H_2O_2]= 3,89 \text{ mmol/L}$  (Panreac 50%), mediante goteo constante de 15 a 75 min (1 hora de reacción),  $pH= 3,7$ ; temperatura =  $20 \pm 2.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; presión =  $0,7 \text{ atm}$ , el muestreo se realizó extrayendo 20 mL cada 15 min durante 70 min. Fuente: Esta investigación.

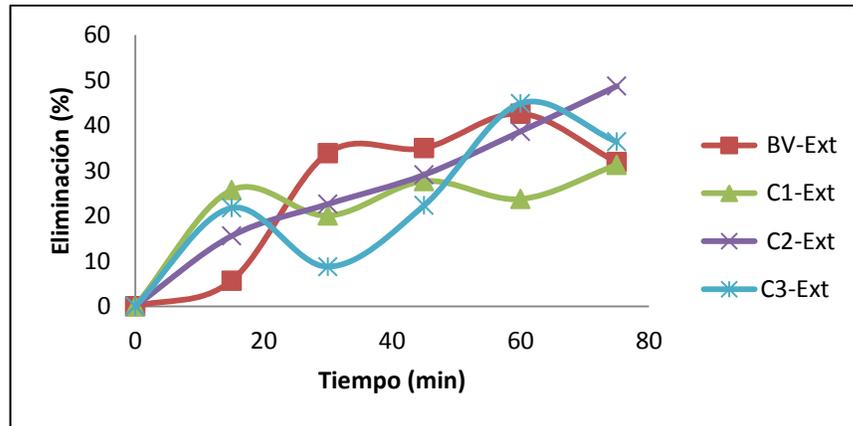
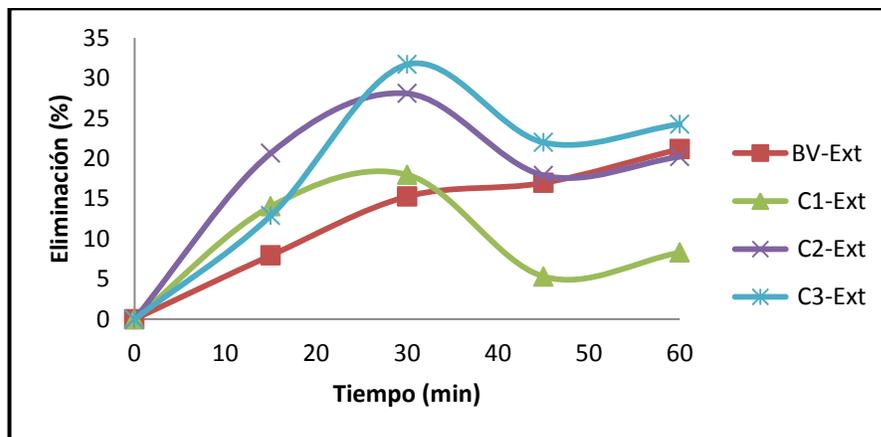


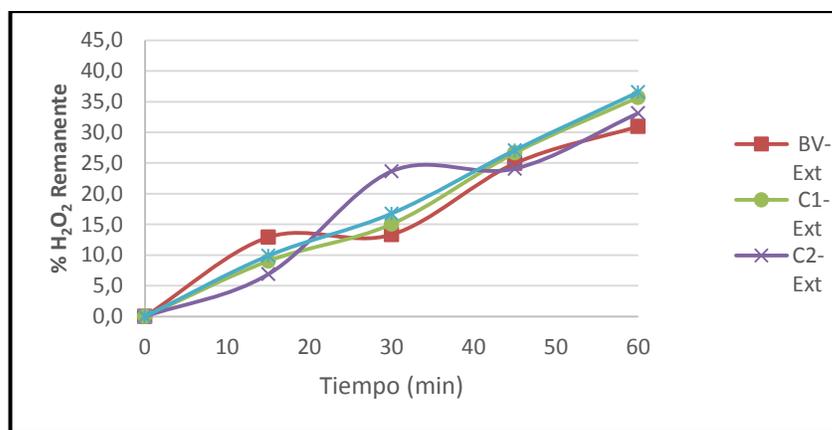
Figura 27. Ensayos de adsorción con arcillas extraídas:  $[Al/Fe- PILC]= 0,5 \text{ g/L}$ .  $[PhO]= 0,277 \text{ mmol/L}$  (Merck),  $pH= 3,7$ ; temperatura =  $20 \pm 2.0 \text{ }^\circ\text{C}$ ; presión =  $0,7 \text{ atm}$ , el muestreo se realizó extrayendo 20 mL cada 15 min durante 70 min. Fuente: Esta investigación.



Al comparar los anteriores resultados se pudo observar que los materiales sin realizar la previa modificación presentan una actividad catalítica que no supera el 50%, el cual no es un resultado satisfactorio al momento de realizar la degradación de un contaminante toxico como el fenol. De igual forma se realizó el

seguimiento al porcentaje de peróxido remanente y se muestra en la figura 28. Los resultados muestran que para todos los catalizadores el porcentaje de peróxido remanente no superó el 30 % y no hubo una diferencia significativa entre los materiales.

Figura 28. Seguimiento de peróxido remanente de los ensayos empleando como catalizador las arcillas extraídas: [Al/Fe- PILC]= 0,5 g/L. [PhO]= 0,277 mmol/L (Merck),  $V_{H_2O_2} = 80$  mL, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 3,89 mmol/L (Panreac 50%), mediante goteo constante de 15 a 75 min (1 hora de reacción), pH= 3,7; temperatura =  $20 \pm 2.0$  ° C; presión = 0,7 atm, el muestreo se realizó extrayendo 20 mL cada 15 min durante 70 min. Fuente: Esta investigación.



#### 4.3 Preparación y caracterización de disoluciones intercalantes mixtas Al/Fe en medio concentrado.

La preparación de la solución intercalante en medio concentrado contribuyó a uno de los objetivos principales de esta investigación, para esto nos enfocamos en el método de hidrólisis in situ con aluminio metálico. La determinación de las mejores condiciones en medio concentrado requirió el desarrollo de dos diseños de experimentos (DEO); Cada diseño experimental se estableció con metas estadísticas diferentes; el primer diseño (DEO-1) se realizó con el fin de determinar el efecto simultáneo de la concentración total de metales (CTM) y la relación de  $Al^{3+}/Al^0$  empleada en la mezcla resultante sobre las propiedades del producto. El DEO-2 se ejecutó en base a los resultados del DEO-1 con el fin de optimizar la preparación modificando la relación de aluminio y manteniendo constante la concentración (5 mol/L), procurando la generación de la mayor fracción posible de los metales formando oligocaciones del tipo Keggin (útiles en la

intercalación de arcillas) y minimizar la formación de precipitados de los metales, inservibles para la aplicación deseada.

#### 4.3.1 Caracterización del oligómero tipo Keggin.

Considerando la estructura oligomérica que se quería favorecer para los agregados metálicos mixtos policatiónicos de tipo Keggin en la disolución intercalante concentrada, se hizo una preparación, aislamiento y caracterización detallada de la siguiente manera: A partir de una solución intercalante preparada con una  $CTM_f$  de 0,2 mol/L, una RAM del 5,0 % y RH de 2,0 se llevó a cabo la precipitación del oligocatiión  $(Al_{13-x}Fe_x)^{7+}$  en su forma de sulfato. El análisis elemental por FRX de este precipitado (Tabla 10) permitió inferir una relación molar  $Al/Na=167$ , equivalente a un valor aproximado de 0,08 moles de sodio por cada 13 moles de Al, lo que sugiere que el sulfato de  $(Al/Fe)_{13}$  se obtuvo en una estructura monoclinica, que puede exhibir formas paralelepípedas o fibrosas. Cabe resaltar que para el anterior análisis se realizó una corrección de los datos originales teniendo en cuenta la presencia de cloruros en la muestra esto debido a que la muestra proviene de la disolución intercalante, y el proceso de lavado del sólido no fue suficiente.

Tabla N° 10. Normalización de datos para la obtención de la fórmula estructural del sulfato de  $(Al_{13-x}Fe_x)$

Óxido	% (FRX)	% Corrección con cloruros	Corregido SO <sub>4</sub> (%)	Masa (g) metales	Moles metales
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% p/p)	43,94	43,9400	64,476	34,124	1,265
SO <sub>3</sub> (% p/p)	14,99	14,9900	26,395	.....	.....
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% p/p)	5,7	5,7000	8,364	5,850	0,105
Na <sub>2</sub> O (% p/p)	0,16	0,1600	0,235	0,174	0,008
SiO <sub>2</sub> (% p/p)	0,34	0,3400	0,499	.....	.....
CaO (mg/Kg)	41	0,0041	0,006	.....	.....
MoO <sub>3</sub> (mg/Kg)	74	0,0074	0,011	.....	.....
ZnO (mg/Kg)	17	0,0017	0,002	.....	.....
K <sub>2</sub> O (mg/Kg)	33	0,0033	0,005	.....	.....
CuO (mg/Kg)	23	0,0023	0,003	.....	.....
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg/Kg)	23	0,0023	0,003	.....	.....

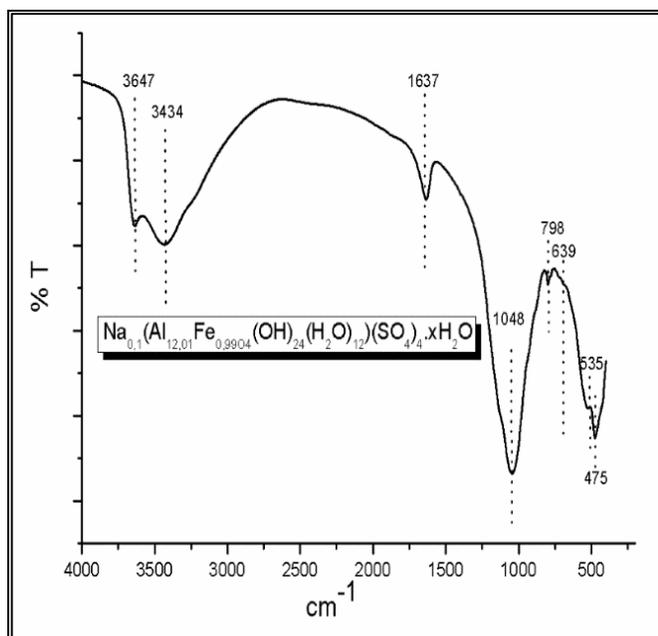
La siguiente es la fórmula experimental del sulfato precipitado, asumiendo una estructura de tipo Keggin, de acuerdo a lo reportado en la literatura<sup>111</sup> Na<sub>0,1</sub>(Al<sub>12,01</sub>Fe<sub>0,99</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>)(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.

De acuerdo a la formula la relación atómica molar de Fe respecto a (Al+Fe) fue de 7,61. Esto sugiere, que para una RAM teórica del 5,0% (empleada en este estudio) es todavía posible lograr la incorporación del Fe en una proporción incluso por encima de la nominal. De otro lado se llevó a cabo la caracterización por IR (figura 29) del sulfato. A modo de comparación cabe resaltar en primer lugar que el polícatión Keggin de aluminio, con estructura AlO<sub>4</sub>Al<sub>12</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub><sup>7+</sup> consiste de un tetraedro central AlO<sub>4</sub> rodeado por 12 arreglos octaédricos en cuatro subunidades triméricas. Hay dos series de 12 puentes hidroxilo (OH) y 12 aguas terminales enlazadas<sup>112</sup>. La molécula de Al<sub>13</sub> puede ser vista como un conjunto de cuatro planos triméricos Al<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub> que están unidos a una unidad central Al(O)<sub>4</sub> a través de cuatro puentes de oxígeno.

Figura 29. Espectro IR del sulfato del oligómero mixto (Al<sub>12,01</sub>Fe<sub>0,99</sub>)<sup>7+</sup>. Fuente: Esta investigación.

<sup>111</sup> Shuping Bi, Chenyi Wang, Qing Cao, Caihua Zhang., (2004). Studies on the mechanism of hydrolysis and polymerization of aluminum salts in aqueous solution: correlations between the “Core-links” model and “Cage-like” Keggin-Al13 model.

<sup>112</sup> Rustad, J.R., Loring, J.S., Casey, W.H.,(2004) Oxygen-exchange pathways in aluminum polyoxocations, Geochimi. Cosmochim. Acta 68 (14) p. 3011–3017



Para el caso del oligómero mixto Al/Fe obtenido en el presente estudio, el arreglo y los enlaces deben ser similares al  $\epsilon$ -Keggin de aluminio, solo que en este caso se presentarían algunas sustituciones isomórficas del hierro por aluminio al interior de los policationes de tipo Keggin. Con todo lo anteriormente mencionado, y de acuerdo al espectro de la figura 31 las bandas que aparecen a  $3647\text{ cm}^{-1}$ ,  $3434\text{ cm}^{-1}$  y  $1637\text{ cm}^{-1}$  están asociadas con las vibraciones de los O-H<sup>113</sup>. De acuerdo a Klopogge y Frost 1999, específicamente la banda a  $3434\text{ cm}^{-1}$  está asignada a la tensión vibracional de los hidroxilos y la banda a  $1637\text{ cm}^{-1}$  a la vibración de flexión de las moléculas de agua en la superficie de los policationes de Al/Fe, Kang *et al.* (2001) sin embargo, plantean que la señal cerca de  $1600\text{ cm}^{-1}$  es debida a cristales libres de moléculas de agua<sup>114</sup>. Las bandas a  $1048\text{ cm}^{-1}$  y  $798\text{ cm}^{-1}$  son asignadas a las vibraciones Al-OH<sub>2</sub> y la banda cercana a  $639\text{ cm}^{-1}$  es asignada a la de tensión simétrica de Al-O unido a AlO<sub>4</sub><sup>-</sup> central en el oligómero (Al/Fe)<sub>13</sub><sup>115</sup>, mientras que la tensión del enlace Fe-O se presenta a una frecuencia similar, equivalente a  $630\text{ cm}^{-1}$ , motivo por el cual dicha banda en nuestro caso puede aparecer sobrelapada para ambos metales. Aunque existe la posibilidad de que el grupo sulfato esté contribuyendo con sus modos vibracionales en algunas de las bandas observadas en el FTIR del oligocación, es importante mencionar que

<sup>113</sup> Klopogge, J.T., Frost, R.L., (1999). Raman and infrared spectroscopic investigation of the neutralization of aluminium in the presence of monomeric orthosilicic acid, *Spectrochim. Acta A* 55 p.1359–1363.

<sup>114</sup> Kang, L.S., Han, S.W., Jung, C.W., (2001) Synthesis and characterization of polymeric inorganic coagulants for water treatment, *Korean J. Chem. Eng.* 18 (6) p. 965–970.

<sup>115</sup> Klopogge, J.T., Ruan, H., Frost, R.L., (2001) Near-infrared spectroscopic study of basic aluminium sulphate and nitrate, *J. Mater. Sci.* 36 p.603–607

la ubicación de las bandas que se asocian al  $\text{SO}_4^{2-}$ , y la presencia o no de las mismas en el espectro, permite obtener información sobre la naturaleza del complejo del cual forma parte el ion sulfato. Mientras el  $\text{SO}_4^{2-}$  libre corresponde al grupo puntual  $T_d$  de alta simetría, y sólo dos de los cuatro modos fundamentales son activos en el infrarrojo ( $\nu_3$  y  $\nu_4$ ), cuando entra a formar parte de algún complejo la simetría disminuye, las vibraciones se degeneran y se separan y los modos activos en Raman aparecen en el espectro de infrarrojo<sup>116</sup>. De acuerdo a Páez et al. (2001)<sup>117</sup>, el modo vibracional  $\nu_3$  para el sulfato del oligómero mixto de Al/Fe-sulfato, se presentarían en una sola banda a  $1048 \text{ cm}^{-1}$ , sobrelapada a la antes mencionada Al-OH<sub>2</sub>.

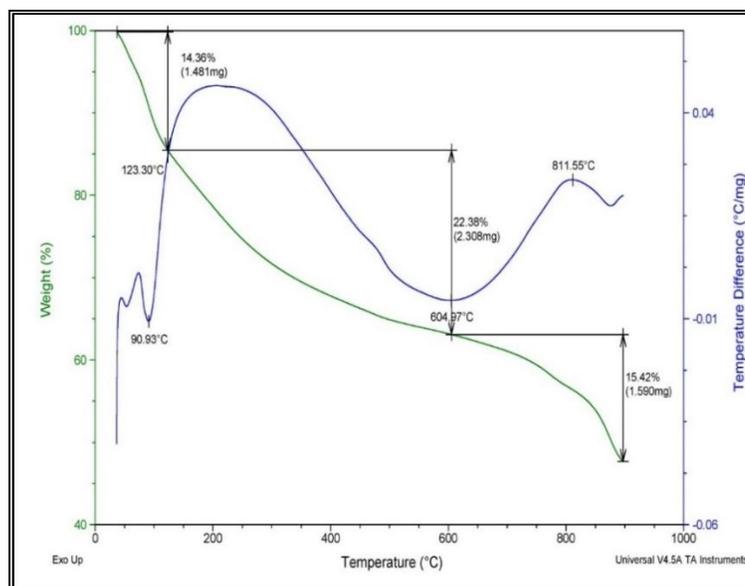
El sulfato sólido del Keggin mixto fue sometido a análisis térmico simultáneo (ATS) (figura 30). Se puede observar una primera pérdida de peso con mínimo en la señal de análisis térmico diferencial entre  $36,76$  y  $123,30 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_{M1} = 90,93 \text{ }^\circ\text{C}$ ) correspondiente a la eliminación de agua adsorbida físicamente sobre el sólido, incluyendo aguas de hidratación, con un  $14,36 \%$  de pérdida de peso equivalente a  $11,60$  moles de agua por unidad fórmula. Entre  $123,30$  y  $604,97 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\Delta m_2$ ) se observa una segunda pérdida de peso que puede corresponder a la eliminación de  $18,08$  moles de agua estructurales del sólido por unidad fórmula, distribuidas en  $12$  moles de agua de la estructura y  $6,08$  moles adicionales formadas por la condensación de los grupos hidroxilo estructurales del sólido (deshidroxilación estructural), equivalente a un porcentaje de pérdida de peso del  $22,38\%$ .

Figura 30. Análisis Térmico Simultáneo (ATS) del sólido  $\text{Na}_{0,1}(\text{Al}_{12,01}\text{Fe}_{0,99}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Fuente: Esta investigación.

---

<sup>116</sup> Nakamoto, K., (1997). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds – Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry, 5th edition, John Wiley & Sons, New York.

<sup>117</sup> Páez, J.E., Villaquirán, C., Cobo, J., (2001). Estudio de la Formación de los Complejos Intermedios Durante la Síntesis de Alúmina. Mat. Res. 4.



Finalmente se observó una pérdida de peso que se puede atribuir a la evolución de  $\text{SO}_2$  el cual reacciona con  $\text{O}_2$  para producir  $\text{SO}_3$ <sup>118</sup>, cuya eliminación generó una pérdida de peso entre 604,97 y 897,11 °C del 15,42 % ( $T_{M2} = 811,55$  °C), que en relación a la proporción de  $\text{SO}_4$  estructural presente en el sólido equivale a su vez a 3,4 moles de este anión por unidad fórmula, cuyo valor es cercano a las 4 moles por unidad, fórmula derivada del análisis elemental FRX. Esto sugiere que, bajo las condiciones de preparación de esta disolución en medio diluido, en alto porcentaje de los metales formó polycationes de tipo Keggin, posiblemente junto con oligómeros con menor grado de condensación y por ende, menor número de cargas positivas por unidad ( $\text{Na}_{0,1}(\text{Al}_{12,01}\text{Fe}_{0,99}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ).

#### 4.3.2 Diseño experimental de optimización 1 (DEO-1): efecto simultáneo de CTM y relación $\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0$ .

<sup>118</sup> Sivaiah, M., Petit, S., Brendlé, J., Patrier, P., (2010). Rapid synthesis of aluminium polycations by microwave assisted hydrolysis of aluminium via decomposition of urea and preparation of Al-pillared montmorillonite. *Appl Clay Sci.* 48 p.138–145

Tabla N° 11. Resultados para diseño experimental de solución intercalante en medio concentrado (CTM=1,0, 3,0 y 5,0 mol/L, RAM= 5% Al<sup>3+</sup>/Al<sup>0</sup>= 100/0, 70/30, 50/50 y 30/70, PILC 500 °C)

Muestra	Relación Al <sup>3+</sup> /Al <sup>0</sup>	CTM <sub>T</sub> (M)	Tiempo de envejecimiento (h)	Densidad (g/mL)	pH (final)	CTM <sub>Exp</sub> (mol/L)	d <sub>001</sub> (nm)	aamp	Eliminación fenol (%)
Al13	50/50	1	50	1,12	2,8	1,3	1,86	0,97	42
Al14	100	3	2	1,26	---	3,2	1,55	1,21	65
Al15	70/30	5	5	1,28	0,43	4,6	1,88	0,93	75
Al16	90/10	1	24	1,84	1,34	1	1,58	1,39	60
Al17	90/10	5	8	1,46	0,4	5,0	1,57	1,72	76
Al18	35/65	3	5	1,24	2,89	2,9	1,84	1,13	74
Al19	75/25	0,17	26	1,01	4,06	0,2	1,69	0,44	55
Al20	75/25	5,84	---	1,47	0,34	5,8	1,54	1,13	89
Al21	75/25	3	7	1,32	1,05	3,2	1,58	0,63	70
Al22	75/25	3	8	1,33	1,13	3,5	1,57	0,85	69
Al23	75/25	3	8	1,27	1,52	3,6	1,56	1,74	73
Al24	75/25	3	7	1,19	1,45	3,0	1,53	2,47	72
Al25	75/25	3	8	1,27	1,62	3,2	1,61	2,43	68
Al26	75/25	3	8	1,29	1,43	3,3	1,58	2,28	70
Al27	75/25	3	8	1,27	1,66	3,5	1,56	2,38	73
Al28	75/25	3	7	1,29	1,48	3,0	1,58	2,48	68

(---)= significa que no se pudo determinar

Al<sup>3+</sup>/Al<sup>0</sup>= relación de AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O/Al metálico

CTM<sub>T</sub>=concentración total de metales final teórica

CTM<sub>Exp</sub> = concentración total de metales final experimental

d<sub>001</sub>= espaciado basal determinado por DRX-PO del material intercalado

aamp= anchura media del pico determinado por DRX-PO del material intercalado

Eliminación fenol (%)= [Al/Fe- PILC]= 0,5 g/L. [PhO]= 0,277 mmol/L (Merck), pH= 3,7; temperatura = 20 ± 2.0 °C; presión = 0,7 atm, el muestreo se realizó extrayendo 20 mL cada 15 min durante 70 min

Según los resultados de composición química elemental por espectroscopía de absorción atómica (EAA), densidad, pH, y tiempo de reacción del aluminio metálico, se encontró que a mayor relación Al<sup>3+</sup>/Al<sup>0</sup> incrementó el pH final de la solución independientemente de la CTM nominal. Además, se evidenció que las soluciones preparadas con la mayor fracción de aluminio elemental, fueron también las que llevaron al mayor pH final, situación que favorece la formación de aligocaciones altamente cargados de los metales, donde una hidrólisis básica es la responsable de su formación. Una evidencia directa de esto, es que justamente tales muestras (Al13 y Al18) fueron también las que llevaron al mayor espaciado basal en la arcilla de referencia (1,91 nm) y el mayor valor de aamp (0,87 °2Θ),

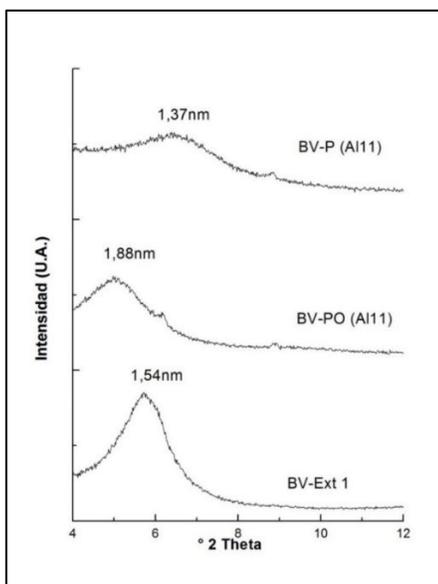
ambos criterios fundamentales a la hora de determinar una interacción óptica de aluminosilicatos tipo 2:1.

Todos los materiales resultantes de la intercalación de la arcilla de referencia BV-Ext incrementaron su espaciado basal de manera considerable en comparación con el material de partida (1,54 nm). No obstante el uso de las herramientas estadísticas permitió tener en cuenta, además, los otros dos parámetros de respuesta de manera simultánea, mediante una optimización empleando una metodología de superficies de repuestas; por tal razón, el análisis estadístico multirespuesta definió que la mejor solución intercalante fue la clasificada como Al11 (Relación  $Al^{3+}/Al^0=50/50$  y  $CTM= 5$  mol/L). Es muy importante notar que el incremento en la concentración inicial de metales ( $CTM_i$ ) no solo no perjudico sino que más bien favoreció la respuesta catalítica PCFH del aluminosilicato intercalado de referencia (Al13 vs Al14 vs Al15). Esto representa una enorme ventaja de este método de preparación en miras de desarrollar una metodología robusta de preparación a nivel industrial de arcillas pilarizadas. Los reportes hasta la actualidad han logrado la intercalación de arcillas con concentraciones máximas cercanas a 0,06 mol/L de los metales. Entretanto con la metodología desarrollada en este estudio se está incrementando en más de 80 Veces la CTM con la que se pueden generar exitosamente lo policationes de tipo Keggin ( $CTM= 5$  mol/L), en comparación con lo ampliamente reportado en la literatura internacional. Se preparó Al11 según resultados estadísticos, determinando resultados fisicoquímicos de la solución e intercalación del material evaluada en términos de estabilidad, CTM y mejor expansión de BV-Ext, obteniendo respuestas de densidad igual a 1,28 g/mL,  $pH = 0,43$ ,  $CTM_{Exp}=4,62$  mol/L, eliminación de fenol= 84 % y el incremento  $d_{001}$  no fue considerable después de la pilarización (500 °C;  $d_{001}= 1,37$  nm) posiblemente debido a una baja estabilidad del precursor intercalado, por la formación de especies oligoméricas de bajo grado de oligomerización y por lo tanto mayor inestabilidad del sólido laminar expandido ante el tratamiento térmico (figura 31)<sup>119</sup>.

Figura 31. Resultados DRX-P muestra bentonita del Valle del Cauca pilarizada en medio concentrado mediante hidrólisis *in-situ* con aluminio metálico ( $CTM= 5,0$  mol/L,  $RAM= 5,0\%$ ,  $Al^{3+}/Al^0=50/50$ , PILC 500 °C) Fuente: Esta investigación.

---

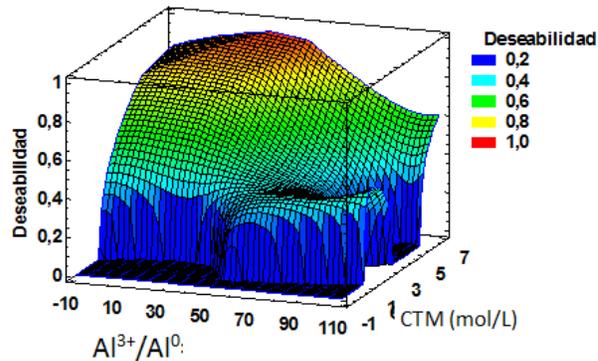
<sup>119</sup> Shuping Bi, Chenyi Wang, Qing Cao, Caihua Zhang., (2004). Op. Cit. 98



En conclusión de esta sección, DEO-1 evidencio que Al11 fue la muestra con las mejores propiedades fisicoquímicas y respuesta catalítica (una vez empleada para pilarizar BV-Ext). Igualmente permitió evidenciar que el factor  $Al^{3+}/Al^0$  es fundamental para modular el pH final de la disolución concentrada y, con ello, su poder intercalante. Además de lo anterior, permitió considerar que el método de hidrólisis *in-situ* con  $Al^0$  puede proveer una nueva ruta preparativa que de acceso a soluciones intercalantes hasta 100 veces más concentradas que las reportadas.

Según el diseño experimental y confirmando lo anteriormente expuesto se determinó las configuraciones de los factores experimentales que cubren las características deseadas para una o más respuesta simultáneamente, a través de la construcción de la Función de Deseabilidad, basados en los valores de las variables respuesta, la cual se maximizó. Para usar el procedimiento anterior primero se construyeron modelos para cada respuesta por separado y posteriormente desarrollar la optimización conjunta, cada variable respuesta y se optimizaron por separado. Una vez que cada respuesta fue optimizada, se construyó la Función de Deseabilidad, la cual expresa la deseabilidad con un valor respuesta unidimensional igual a 0,9, se logró obtener la superficie de respuesta estimada de la función de deseabilidad como se indica en la figura 32.

Figura 32. Superficie de respuesta estimada de la función de deseabilidad DEO 1. Fuente: Esta investigación.



#### 4.3.3 Diseño experimental de optimización 2 (DEO-2): efecto simultáneo de $\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0$ y tiempo de envejecimiento térmico.

En base a los resultados de DEO-1 y en procura de mejorar aún más las propiedades intercalantes de la solución intercalante mixta Al/Fe, se formuló un nuevo diseño experimental (DEO-2) manteniendo una CTM constante de 5,0 mol/L, la intercalación/pilarización en este caso del material clase 2 extraída una vez (C2-Ext en el laboratorio GIMFC) como el aluminosilicato de referencia y el método de intercalación MA3 (arcilla sobre solución intercalante), para su posterior pilarización a 400 y 500 °C. A los materiales obtenidos se determinó el área total BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), área de microporo ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) como propiedades fisicoquímicas y la eliminación de fenol (%) y carbono orgánico total (ppm) como respuestas catalíticas. En base a las respuestas del diseño DEO-2 (tabla 12) se analizaron todas las respuestas empleando una metodología de optimización con ponderaciones iguales y puntos axiales en dos bloques que corresponden a las temperaturas de calcinación (400 °C/500°C). Se realizó el análisis por separado para cada bloque obteniendo valores máximos de deseabilidad de 0,708 y 0,632 para 400 °C y 500 °C respectivamente. De lo anterior se dedujo que la mejor temperatura de calcinación fue de 400 °C, para la solución codificada como Al36-400 con una relación  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0=14/86$  y un tiempo de envejecimiento de 5,0 h 22 min. Con este diseño experimental se pudo comprobar que a medida que disminuye la relación  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0$  el pH final de la solución aumenta, lo que posiblemente obedece a que una mayor proporción de  $\text{Al}^0$  confiere un mayor consumo de la cantidad de  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{ac})}$ , promoviendo una mayor hidrólisis básica de los metales disueltos. Así, la mayor proporción de grupos hidróxido en la solución favorece la formación de especies oligoméricas de mayor tamaño molecular

promedio y mayor carga, como se puede inferir indirectamente de las respuestas fisicoquímicas  $S_{BET}$  y  $S_{\mu p}$ <sup>120</sup>.

Tabla N° 12. Resultados del diseño experimental (DEO-2) para la preparación de la solución intercalante en medio concentrado (CTM= 5,0 mol/L, RAM= 5%  $Al^{3+}/Al^0$ = 0, 30, 50 y 70 %, PILC 400 y 500 °C)

Muestra	Relación $Al^{3+}/Al^0$	Tiempo envejecimiento (h)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{\mu p}$ (m <sup>2</sup> /g)	Eliminación de Fenol (%)	COT (mg/L)
Al28-400	35/65	0,75	122	83	12	21
Al29-400	35/65	9,75	101	66	10	19
Al30-400	35/65	5	118	85	68	16
Al31-400	50/50	2	99	66	37	18
Al32-400	35/65	5	132	96	89	15
Al33-400	35/65	5	114	80	63	19
Al34-400	56/44	5	121	84	36	19
Al35-400	20/80	8	121	91	27	18
Al36-400	14/86	5	124	90	89	16
Al37-400	20/80	2	100	65	24	18
Al38-400	35/65	5	109	81	82	16
Al39-400	35/65	5	104	71	44	18
Al40-400	35/65	5	121	87	74	15
Al41-400	35/65	5	134	94	63	17
Al42-400	50/50	8	121	82	54	17
Al43-400	35/65	5	119	79	68	17
Al28-500	35/65	0,75	126	93	31	18
Al29-500	35/65	9,75	122	90	18	18
Al30-500	35/65	5	119	84	68	15
Al31-500	50/50	2	115	83	27	19
Al32-500	35/65	5	128	93	70	18
Al33-500	35/65	5	119	87	11	19
Al34-500	56/44	5	86	53	17	18
Al35-500	20/80	8	129	96	22	21
Al36-500	14/86	5	114	64	20	18
Al37-500	20/80	2	97	64	23	20
Al38-500	35/65	5	93	62	70	19
Al39-500	35/65	5	130	92	42	19

<sup>120</sup> M.A. Vicente, A. Gilb and F. Bergaya., (2013). Pillared Clays and Clay Minerals., Handbook of Clay Science Chapter: 10.5

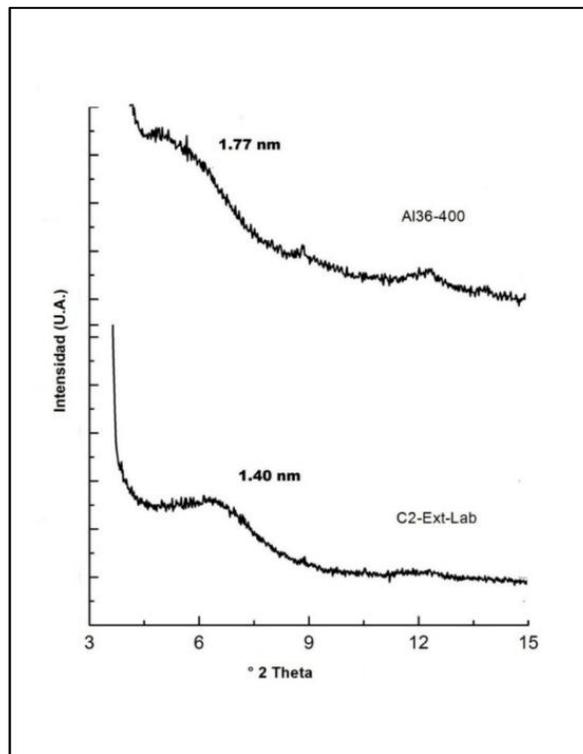
---

AI40-500	35/65	5	129	98	71	20
AI41-500	35/65	5	139	90	51	18
AI42-500	50/50	8	122	88	20	18
AI43-500	35/65	5	131	85	17	19

---

El área superficial específica BET ( $S_{BET}$ ) para el sólido Al36-400 fue significativamente mayor al de la arcilla de partida C2-Ext (124 m<sup>2</sup>/g vs 58 m<sup>2</sup>/g). Algo muy importante, es que la mayor proporción de tal incremento correspondió a la generación de microporosidad en el aluminosilicato, una característica fundamental en la exitosa pilarización de esmectitas, pues las dimensiones de los poros formados deben ser cercanas al diámetro estadístico de los oligómeros intercalados que para el  $Al_{13}^{7+}$  es de 0,88 nm, valor en el rango de los microporos. También se realizó el análisis DRX a los materiales Al36-400 y C2-Ext (figura 33); se puede observar que esta solución concentrada logró un aumento considera en el espaciado basal en comparación al material de partida. Esto demuestra que la optimización DEO-2 permitió la exitosa intercalación/pilarización del mineral de referencia en una CTM 80 veces más concentrada que la ampliamente reportada en la literatura internacional (5 mol/L vs 0,06 mol/L).

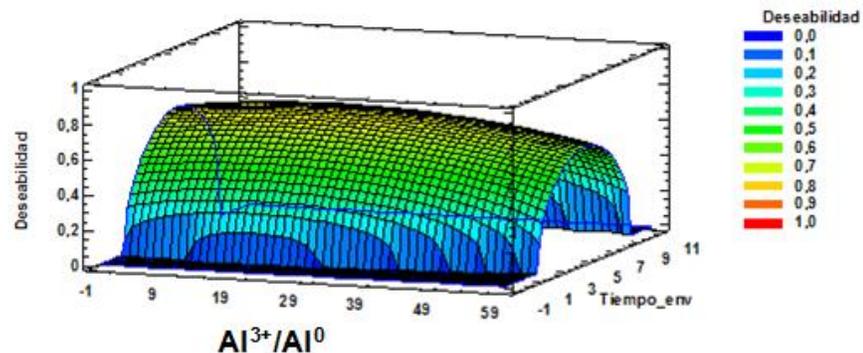
Figura 33. Resultados DRX-P muestra C2-Ext y Al36-400 en medio concentrado mediante hidrólisis *in-situ* con aluminio metálico (CTM= 5,0 mol/L, RAM= 5,0%,  $Al^{3+}/Al^0=14/86$ , PILC 400 °C). Fuente: Esta investigación.



Este resultado es un avance sustancial en la intensificación del proceso de preparación de solución intercalante, que sin duda facilitara enormemente la preparación de arcillas pilarizadas a escala industrial de utilidad en numerosas aplicaciones tecnológicas. El sólido pilarizado a partir de la solución Al36-400 también genero la mejor respuesta catalítica en la eliminación de fenol, aunque en desempeño más moderado en términos de mineralización del contaminante hasta CO<sub>2</sub> (eliminación de COT). Es importante tener en cuenta que la [Fe] lixiviado en medio de reacción durante el ensayo catalítico con este sólido fue de 0,088 mg/L, un valor incluso inferior al del material de partida C2-Ext (0,115 mg/L). Ninguna de las dos concentraciones es significativa para explicar la degradación catalítica del fenol vía un mecanismo Fenton en fase homogénea.

El diagrama de superficie de respuesta de la figura 34 permite elucidar más claramente el comportamiento de los factores frente al valor de deseabilidad, obteniendo un valor óptimo de Al<sup>3+</sup>/Al<sup>0</sup>= 14/86 y tiempo de envejecimiento de 5,22 h para una deseabilidad de 0,7, donde cada uno de las variables de respuesta presentan un valor optimo; S<sub>BET</sub> =120 m<sup>2</sup>/g, S<sub>up</sub>= 88 m<sup>2</sup>/g, eliminación de fenol= 68 % y COT= 17 mg/L.

Figura 34. Superficies de respuesta estimada para múltiples respuestas normalizadas en la función deseabilidad DEO 2. Fuente: Esta investigación.



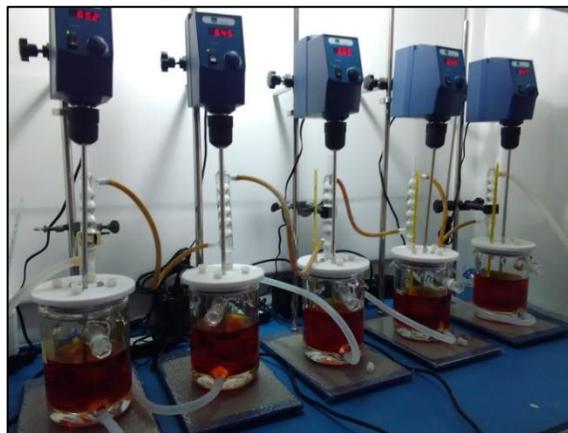
#### 4.4 preparación de catalizador Al/Fe PILC a escala piloto

##### 4.4.1 Preparación y caracterización de solución intercalante Al/Fe en medio concentrado a escala piloto (6,0 L)

Se realizó la preparación de solución intercalante a escala 6,0 L en medio concentrado implementando las mejores condiciones de preparación arrojadas por la optimización de DEO-2 (Al36). Con esta solución se intercalo el material C2-Ext

mediante el método MA3 (arcilla sobre solución intercalante) y se calcino a 400 °C a una escala de 1,0 Kg. La solución concentrada se preparó por lotes en el montaje de la figura 36, provisto de reactores de 1,0 L, con agitación mecánica a 1000 rpm, chaqueta termostataada a 70 °C y reflujo. Se emplearon las siguientes condiciones:  $RAM_i = 5,0\%$  Fe,  $CTM_t = 5$  mol/L y Relación  $(Al^{3+}/Al^0) = 14/86$ . Teniendo en cuenta que la reacción es muy exotérmica, genera hidrogeno y por lo tanto aumenta su volumen generando efervescencia a medida que se adiciona aluminio metálico a la reacción, se preparó en fracciones de 600 mL en 5 reactores y en dos preparaciones para un volumen total esperado de 6,0 L, dentro de una cabina de extracción.

Figura 35: Etapa de disolución de sales durante 1 h a 70 °C y agitación constante (1000 rpm). Fuente: Esta investigación.



De acuerdo a lo anterior, cada batch se preparó con la adición de 99,30 g  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  97% Merck y 41,79 g de  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  97% Sigma en la mínima cantidad de agua posible y aforando hasta 600 mL; posteriormente se realizó la etapa de disolución de sales durante 1 h a 70 °C bajo agitación constante (figura 35), seguido de la etapa de hidrólisis (figura 36) con la adición de 66,18 g de aluminio metálico puro Panreac durante 3 h y la disolución completa de éste a 70 °C bajo agitación fuerte y contante durante aproximadamente 12 h. Esta solución se dejó a estas mismas condiciones después de su disolución en un tiempo de envejecimiento adicionalmente 5 h y 22 minutos y finalmente 12 h en agitación a temperatura ambiente. Todas las soluciones se reunieron para finalmente terminar con la etapa de autoensamblaje (figura 37) en aproximadamente 38 h a temperatura ambiente sin agitación, esta solución puede ser utilizada en la intercalación y posterior pilarización del material. En la tabla N°13 se resumen las principales características fisicoquímicas de la solución intercalante final, considerando que 1,0 L de esta solución final alcanza para intercalar/pilarizar aproximadamente 770 g de una arcilla tipo esmectita, con una carga nominal de

20 meq.M/g arcilla (M= Al+Fe) y teniendo en cuenta que la solución final presento un volumen de 5,1 L evidenciando problemas en el reflujo utilizado en el montaje, existiendo perdida de volumen.

Figura 36: Etapa de hidrólisis: Adición de 66,18 g de aluminio metálico durante 3 h, disolución a 70 °C en agitación fuerte y contante en aproximadamente 12 h, tiempo de envejecimiento durante 5h y 22 minutos seguido 12 h en agitación a temperatura ambiente. Fuente: Esta investigación.



Figura 37: Etapa de autoensamblaje: Solución en reposo durante 38 h a temperatura ambiente. Fuente: Esta investigación.



Tabla N° 13. Propiedades fisicoquímicas de solución Intercalante preparada a 5,1 L

Solución intercalante	pH final	Densidad (g/mL)	Conductividad (mS/cm)	CTM Experimental (mol/L)	
				[Al] <sub>disuelto</sub>	[Fe] <sub>disuelto</sub>
Al 36	3,3	1,33	51,4	5,25	0,48

#### 4.4.2 Intercalación/pilarización de arcilla C2-ExL a escala piloto (1,0 Kg).

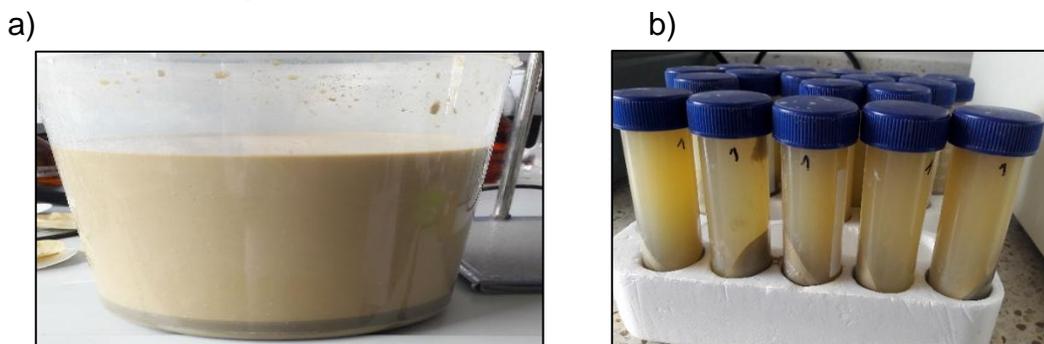
La solución se empleó para intercalar 1,0 Kg de la arcilla de partida C2-Ext mediante el método MA3, de la siguiente manera: se realizó la preparación en lotes de 250 g de aluminosilicato en los mismos reactores provisionados con reflujo y agitación. En cada uno se adicionaron 333,5 mL de solución intercalante, se sometieron a calentamiento a 70°C mediante chaqueta termostata y bajo agitación constante. Una vez se alcanzó esta temperatura se procedió a agregar el mineral en polvo en pequeñas porciones bajo fuerte agitación (500 rpm) durante un tiempo total de 4 horas (MA3). Finalizada la adición se dejó el sistema bajo las mismas condiciones durante 8 horas. Luego de este tiempo, se suspendió el calentamiento y se dejó el material en envejecimiento (agitación y temperatura ambiente) durante 12 horas. Finalmente se retiró el material de cada reactor y se reunieron todas las suspensiones (figura 38).

Figura 38. Proceso de intercalación. Fuente: Esta investigación.



Se realizaron los lavados con agua tipo II por filtración, con el fin de eliminar el exceso de cloruros. Sin embargo, este proceso fue lento debido a la gran cantidad de catalizador preparado así como el pequeño tamaño de partícula (<250µm) impidiendo que una fracción del sólido fuera retenida por los filtros. Por lo tanto se realizaron lavados adicionales por sedimentación y centrifugación a 500 rpm (figura 39), el material fue seco a 60 °C, macerado, tamizado por malla 60 y calcinado a 400 °C por 2,0 h al catalizador final se le asignó la codificación de C2-ExL-PILC

Figura 39. Lavado de 1 Kg de material intercalado con la disolución Al36- 5,1 L. a) Lavado por sedimentación b) lavado por centrifugado durante 15 min a 5000 rpm. Fuente: Esta investigación.



#### 4.4.2.1 Determinación de las propiedades fisicoquímicas del catalizador final C2-ExL-PILC.

Se realizó la caracterización del catalizador C2-ExL-PILC preparado a 1,0 Kg con la solución Al36-5,1 L por fisisorción de  $N_2$  ( $S_{BET}$  y microporosidad), análisis térmico simultáneo (TGA/DSC), reducción a temperatura programada con  $H_2$  ( $H_2$ -TPR), espectroscopía infrarroja (IR-DRIFTS), análisis de reluctancia difusa en ultravioleta visible (UV-DRIFTS).

C2-ExL-PILC presentó una superficie específica  $S_{BET}$  de  $146 \text{ m}^2/\text{g}$  valor dentro del rango característico de arcillas pilarizadas e incluso superior con el material preparado a escala laboratorio (Al36-400). Esto es un importante resultado, ya que en el escalamiento del proceso no afectó las propiedades texturales del producto final; por el contrario, el producto a escala 1,0 Kg resultó mayor  $S_{BET}$ , aunque también pudo este resultado contribuir que a preparación a mayor escala se hizo con agitación mecánica, mientras que la preparación a escala de laboratorio con agitación magnética. Por otro lado, se estudió la distribución del tamaño de microporos del material mediante la adsorción de  $N_2$  a  $-198 \text{ }^\circ\text{C}$  bajo una dosificación de  $N_2$  (gas) de  $0,04530 \text{ mmol/g}$  desde bajas presiones hasta una  $P/P_0$  de 0,1, la distribución del tamaño de microporos se calculó aplicando el modelo de adsorción y distribución de tamaño de poro de Horvath-Kawazoe. Este modelo supone que los poros de un ancho determinado se llenan a una presión relativa en particular ( $10^{-4} \sim 10^{-1}$ ).

En las figuras 40 y 41 se puede observar una clara distribución bimodal en los microporos de ambos materiales. Este comportamiento se puede atribuir a que

el primer pico ( $\varnothing \sim 5,5 \text{ \AA}$ ) corresponde a la fracción del material que no resulta intercalada durante el proceso. En el caso del pico 2, centrado en aproximadamente  $7,2 \text{ \AA}$  de ancho de poro, éste valor se aproxima muy evidentemente al valor esperado para la apertura de poros tipo rendija, característicos en arcillas pilarizadas con policationes de tipo Keggin. Es bien conocido que estos materiales presentan espaciados basales entre  $8$  y  $19 \text{ \AA}$  intercalados, pero este valor se contrae típicamente hasta más de  $17 \text{ \AA}$  luego del tratamiento térmico de pilarización. Esto implica que luego de sustraer los  $\sim 10^{\text{a}}$  de espesor de las láminas, los poros esperados para estos materiales anchos que oscilan de los  $8,0$  a  $9,0 \text{ \AA}$  en los materiales intercalados y entre  $7,0$  y  $7,5 \text{ \AA}$  para los pilarizados, esto, es perfecta coherencia entre los resultados texturales y de DRX. Lo anterior además se soporta, en que un porcentaje mayoritario del volumen de microporos en estos materiales ( $>90 \%$  escala laboratorio;  $> 80 \%$  escala  $1,0 \text{ Kg}$ ) está representado en el pico 2, es decir, producto de la intercalación/pilarización. Por último, se corrobora que se logró la generación de policationes de tipo Keggin en la solución intercalante altamente concentrada que se logró preparar en este estudio.

Figura 40. Distribución del volumen de poro, análisis de Horvath-Kawazoe para C2-ExL-PILC. Fuente: Esta investigación.

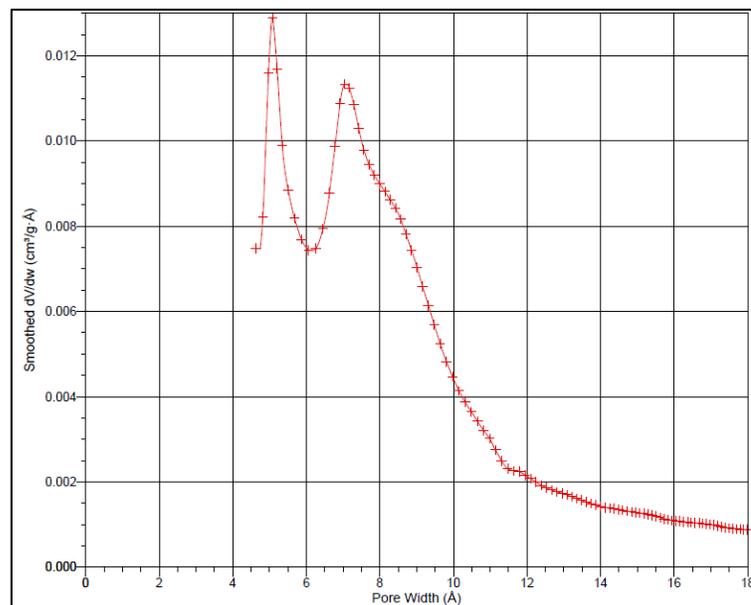


Figura 41. Distribución del volumen de poro, análisis de Horvath-Kawazoe para Al36-400. Fuente: Esta investigación.

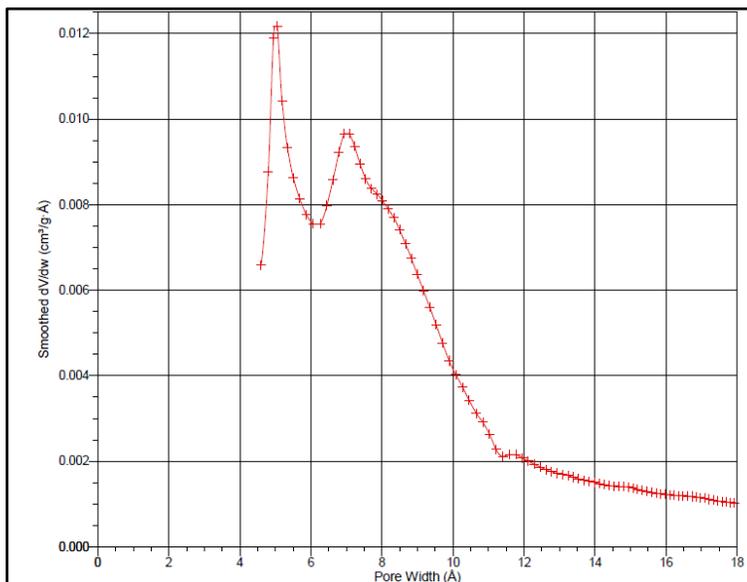


Tabla N° 14. Comparación de Propiedades texturales de los materiales C2-ExL, Al36-400 y C2-ExL-PILC

Muestra	Propiedades texturales						
	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{Ext}$ ( $m^2/g$ )	$S_{\mu p}$ ( $m^2/g$ )	Ancho de microporo (Å) (Pico 1)	Ancho de microporo (Å) (Pico 2)	% $V_{\mu p}$ (Pico 1)	% $V_{\mu p}$ (Pico 2)
C2-ExL							
Al36-400	58	32	26	-----	-----	-----	-----
	124	34	90	5.02	7.08	8.77	91.23
C2-ExL-PILC	146	31	115	5.07	7.38	15.92	84.07

De otro lado el análisis térmico simultaneo (TGA/DSC) sobre muestras 20-22 mg de C2ExL-PILC y Al36-400, (tabla 15, figuras 42 y 43) mostró que la

pilarización *in-situ* de cada material intercalado condujo a la presencia de dos eventos endotérmicos, (1). un aumento de temperatura de deshidratación de agua fisisorbida ( $T_{M1}$ ) respecto al material de partida y (2) una disminución en la temperatura de deshidroxilación estructural del material ( $T_{M2}$ ), que puede estar asociada a la mayor exposición que experimenta la superficie interna de las láminas producto de la pilarización y (3) un evento exotérmico a temperaturas cercanas a 900 °C que es atribuido a la completa delaminación del material, perdiendo su patrón de apilamiento cristalino característico lo que atribuye una transición de fase del material.

Tabla N° 15. Análisis térmico de los materiales C2-ExL, Al36-400 y C2-ExL-PILC

Muestra	Análisis térmico simultaneo					
	$T_{M1}$ (°C) <sup>a</sup>	$\Delta m_1$ (%) <sup>b</sup>	$T_{M2}$ (°C) <sup>a</sup>	$\Delta m_2$ (%) <sup>b</sup>	$T_{M3}$ (°C) <sup>a</sup>	$\Delta m_3$ (%) <sup>b</sup>
C2ExL	83	6,0	471	4,9	910	-----
Al36-400	86	4,2	445	5,4	889	-----
C2ExL-I	93	5,8	464	5,4	886	-----

En la figura 44 se muestra el perfil de reducción ( $H_2$ -TPR) de los materiales C2-ExL-PILC y Al36-400 comparados con el material de partida C2-ExL. Se puede observar dos grandes efectos de reducción en el material de partida, desde aproximadamente 445 °C a 600 °C y otro de 625 a 900 °C, que pueden atribuirse a la reducción del hierro estructural del aluminosilicato, y que también aparecen superpuestos en los dos sólidos modificados.

Figura 42. Análisis Térmico Simultáneo (TGA/DSC) del sólido Al36-400-I. Fuente: Esta investigación.

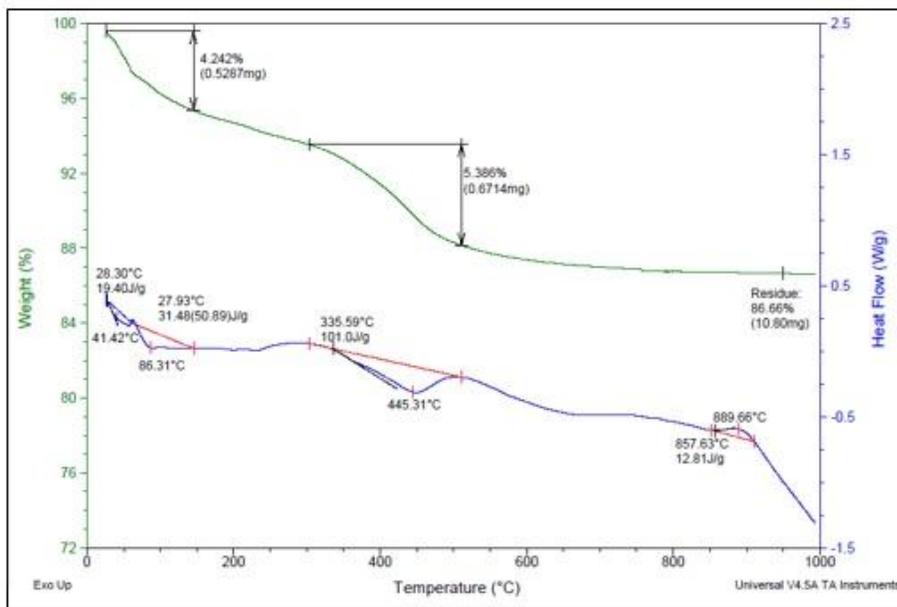
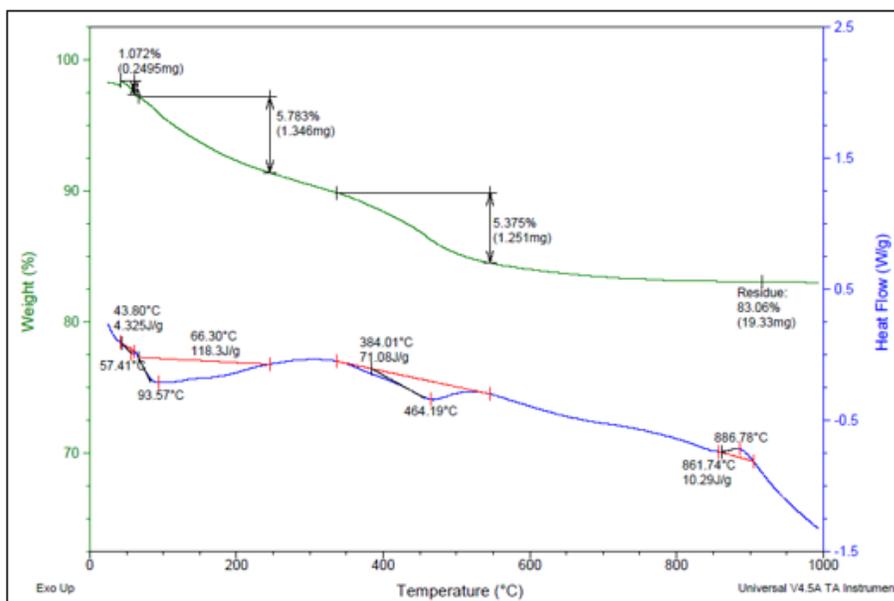


Figura 43. Análisis Térmico Simultáneo (TGA/DSC) del sólido C2-ExL-I. Fuente: Esta investigación.



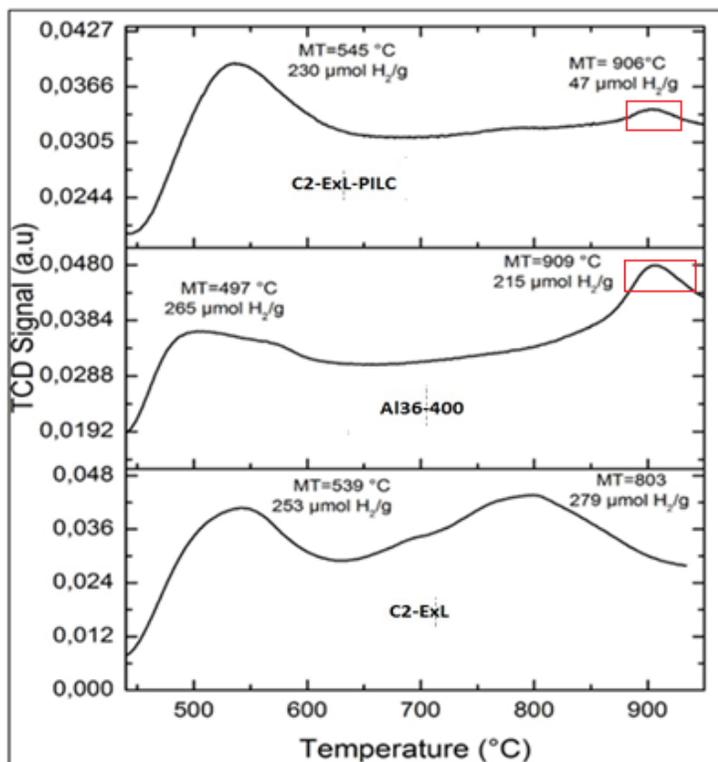
Por otra parte, la diferencia más notable que se puede ver en los perfiles de los materiales pilarizados es la presencia de la señal cercana a 900 °C. Esta señal fue atribuida por Galeano et al. (2010) a la presencia de “verdaderos” pilares mixtos Al/Fe en el material, en los cuales el Fe debe presentar menor deducibilidad a la de sus fases óxido u óxido mixto extraestructural. Nuestro resultado parece conducir a esta hipótesis; nótese que el consumo de H<sub>2</sub> en esta señal fue mayor en la muestra Al36-400, en buena concordancia con el % de Fe incorporado en cada material (tabla 16).

Tabla N° 16. Reducción a temperatura programada (H<sub>2</sub>-TPR).

Muestra	H <sub>2</sub> -TPR			
	RAM <sub>Fe</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% p/p)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% p/p)	Fe <sub>incor</sub> (% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
C2-ExL	5,00%	14,43	10,97	-----
Al36-400	5,00%	34,38	12,68	1,71
C2ExL-PILC	5,00%	36,79	11,97	1

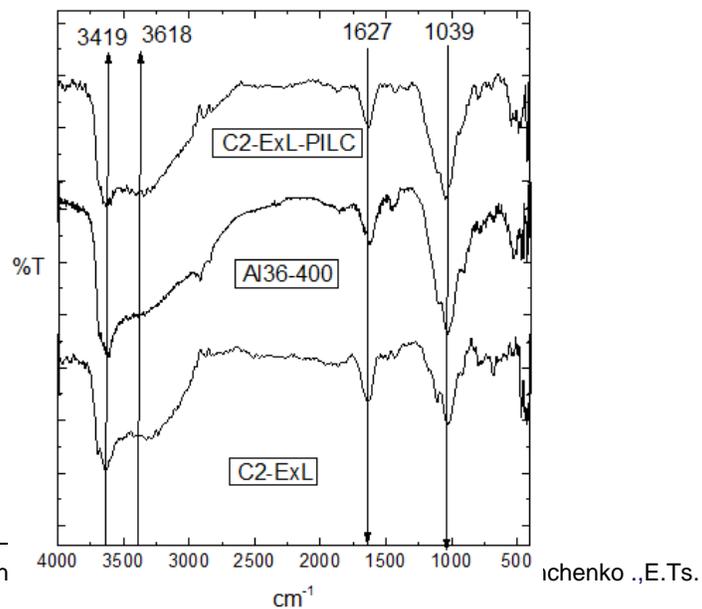
Figura 44. Perfil de reducción (H<sub>2</sub>-TPR) para C2-ExL, C2-ExL-PILC y Al36-400.

Fuente: Esta investigación.



Comparando los espectros IR de los materiales modificados (figura 45), no se observan cambios significativos entre estos, lo que indica que la estructura cristalina de las láminas de la arcilla no resultó afectada por el proceso de pilarización. En primer lugar se observó la banda de vibración de tensión del grupo hidroxilo entre  $3699\text{-}3419\text{ cm}^{-1}$  (modo simétrico y antisimétrico), refiriendo además la absorción a  $3699\text{ cm}^{-1}$  para esmectitas con alto contenido de aluminio octaédrico que puede corresponder tanto al aluminio octaédrico de las capas o del aluminosilicato, como aluminio de los pilares predominantemente en este ambiente de coordinación en los policationes de tipo Keggin. Se visualiza también una banda a  $3419\text{ cm}^{-1}$  debido a las vibraciones H-O-H del agua adsorbida, mientras que la banda sobre  $3618\text{ cm}^{-1}$  es debida a los grupos aluminol (Al-OH) de las capas octaédricas, así como la banda de vibración debido a la flexión de las moléculas de agua a  $1642\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad más baja para los materiales modificados ya que estos fueron calcinados. También se observa la banda de tensión Si-O en aproximadamente  $1039\text{ cm}^{-1}$ . Este resultado indica que las arcillas posiblemente presentaron la estructura laminar del tetraedro de silicio-oxígeno, con el pico de vibración Si-O a  $1039\text{ cm}^{-1}$  está relacionado con la estructura plana. El espectro IR de los materiales muestra bandas características de un material con un alto grado de pureza con señales propias de una montmorillonita<sup>121</sup>.

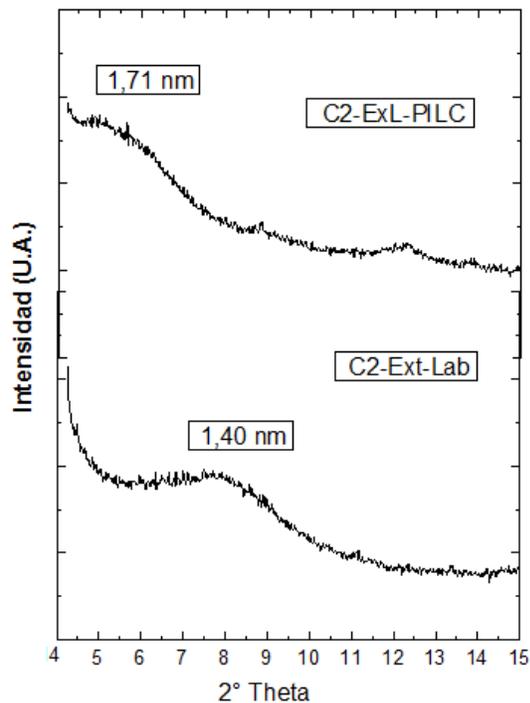
Figura 45. Espectro FTIR para las arcillas C2-ExL, C2-ExL-PILC y Al36-400.  
Fuente: Esta investigación



<sup>121</sup> M.N. Timofeeva., S.Ts. Khankh Dashinamzhilova. Op.cit.p.25

En la Figura 46 se comparan los análisis DRX-P de las arcillas modificada a 1,0 Kg y extraída. 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 C2-Ext-Lab desde 1,40 nm hasta 1,7 nm. Además el análisis por DRX reveló que la estructura cristalina se conservó después de las modificaciones a las que fue sometido el material. En comparación con el material preparado a escala 5,0 g (Al36-400) se evidencia que el proceso de modificación fue eficiente, debido a que el  $d_{001}$  reportado fue muy similar ( $d_{001} = 1,77$ ) confirmando que en la preparación a 5,0 g ocurrió una expansión y mejor incorporación de oligómeros, como se puede evidenciar más adelante en el análisis UV.

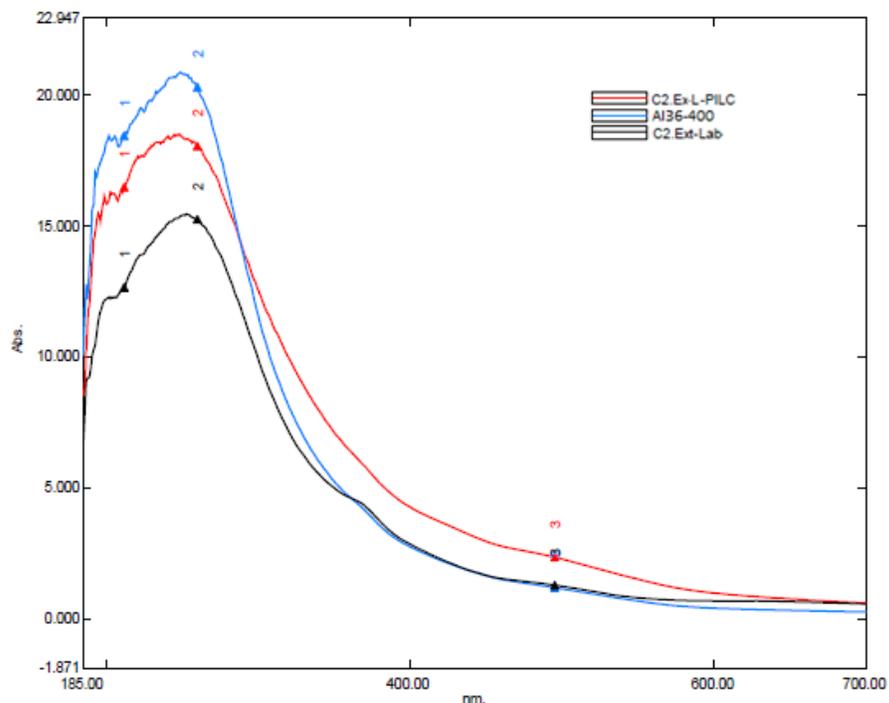
Figura 46. DRX para las arcillas C2-ExL y C2-ExL-PILC. Fuente: Esta investigación.



La espectroscopía UV de reflectancia difusa (DR-UV-VIS) permite hacer un seguimiento al estado de coordinación de las especies de hierro en los materiales que lo contienen. La figura 47 muestra dos señales a 212 y 260 nm (señales 1 y 2) atribuidos a especies de hierro en coordinación tetraédrica y octaédrica respectivamente, estas señales fueron observadas en todos los espectros. La banda centrada en 495 nm (señal 3) indica que también se formaron grupos de óxido de hierro. Se puede destacar, que la intensidad de las bandas a > 260 nm fue mayor en los espectros de Al36-400 y C2-EXL-PILC de que en el espectro de C2-EXL. Por lo tanto, se puede postular que las muestras intercaladas y pilarizadas presentaron la mayor proporción de oligómero de hierro y/o grupos de óxido de hierro agregados<sup>122</sup>, un resultado muy importante que confirma la intercalación de especies oligoméricas.

<sup>122</sup> M.N. Timofeeva., S.Ts. Khankhasaeva., Yu.A. Chesalov.,S.V. Tsybulya., V.N. Panchenko .,E.Ts. Dashinamzhilova. Op.cit.p. 25,84

Figura 47. DR-UV-VIS para C2-ExL, C2-ExL-PILC y Al36-400. Fuente: Esta investigación.



#### 4.4.2.2 Evaluación catalítica

Se realizaron ensayos de los materiales C2-ExL y C2-ExL-PILC a condiciones estándar de fenol y se compararon los resultados con la muestra Al36-400, como se puede observar existe un aumento en el porcentaje de eliminación de fenol con el material pilarizado en comparación al extraído, se pudo establecer que al realizar el proceso de intercalación a 1 Kg fue también favorable en el proceso catalítico llegando hasta un 57 % de eliminación como se indica en la figura 48, estos resultados no son comparables con el material Al36-400, quien reporta un porcentaje de eliminación de 89,6%, este material fue preparado a escala de laboratorio con el fin de determinar la mejor solución intercalante, a partir de lo cual se realizó la intercalación/pilarización del material a 1 Kg con condiciones experimentales muy diferentes a las iniciales (agitación, volumen), mas sin embargo este porcentaje es muy apropiado para posteriores preparaciones que se realicen a escala piloto. Además de lo anterior el material preparado a escala piloto presenta el mayor porcentaje de mineralización representado en cantidad de carbono orgánico total como lo indica la figura 49, y confirmando lo anteriormente dicho.

Figura 48. Evaluación catalítica del material modificado con la mejor disolución en comparación con el de partida (C2-ExL) y pilarizado (C2-ExL-PILC):  $[Al/Fe-PILC]=0,05$  g/L.  $[PhO]=0,277$  mmol/L,  $V_{H_2O_2}=100$  mL,  $[H_2O_2]=3,89$  mmol/L, mediante goteo constante de 30 a 120 min (1 hora de reacción), pH= 3,7; temperatura = 25 ° C; presión = 0,7 atm, el muestreo se realizó extrayendo 25 mL cada 15 min durante 60 min. Fuente: Esta investigación.

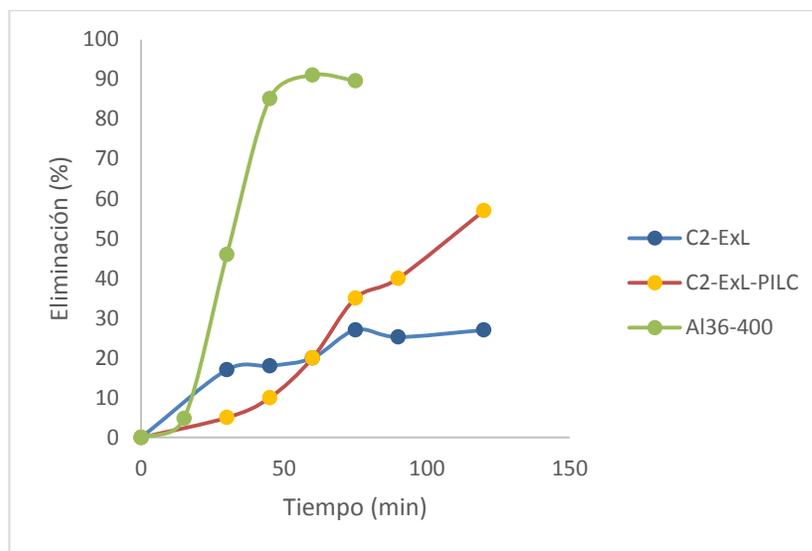
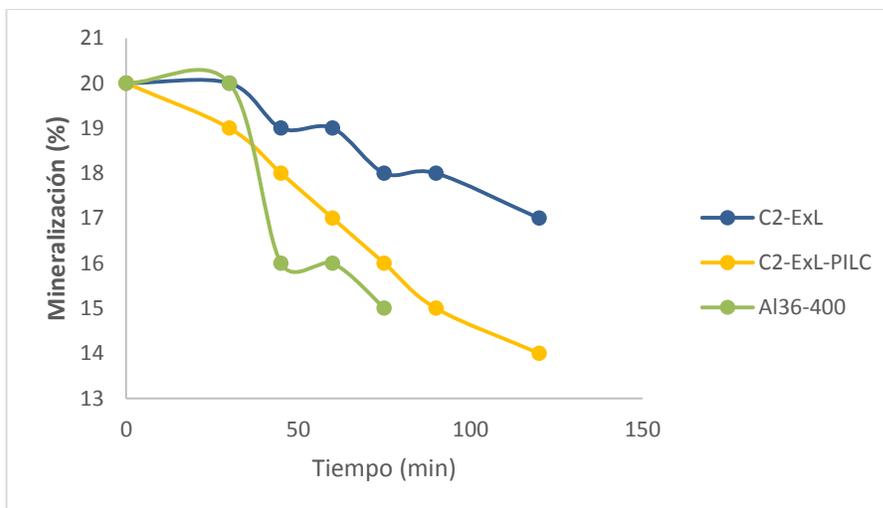


Figura 49. Eliminación del carbono orgánico total (COT) en presencia del material modificado con la mejor dilución en comparación con el material de partida (C2-ExL) y pilarizado (C2-ExL-PILC). Fuente: Esta investigación.



## CONCLUSIONES

Se caracterizaron fisicoquímicamente cuatro arcillas naturales colombianas de tipo bentonita. En base al contenido de esmectita estimado mediante DRX, así como ensayos de intercalación con una solución oligomérica Al/Fe de referencia y seguimiento a la respuesta catalítica en la degradación PCFH de fenol, se concluyó que el material clase 2 (C2) es el de mayor potencial como mineral de partida en la preparación del catalizador Al/Fe-PILC, activo en la degradación de contaminantes orgánicos en medio acuoso.

Se determinó que la respuesta del catalizador en la degradación de fenol mejora sustancialmente si se retira la mayor proporción posible de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y fases no expandibles del material de partida, por lo que se adoptó el material C2 extraído por tamaño de partícula (C2-ExL) como el material más apropiado para adelantar las demás fases de la investigación

Se determinó las propiedades fisicoquímicas como fluorescencia de rayos X (FRX), análisis IR y análisis Térmico Simultáneo (ATS) del sulfato de Keggin obteniendo la fórmula del oligómero  $\text{Na}_{0,1}(\text{Al}_{12,01}\text{Fe}_{0,99}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y sugiriendo mediante estas propiedades que bajo las condiciones de preparación de esta disolución en medio diluido, en alto porcentaje de los metales formó policationes de tipo Keggin, posiblemente junto con oligómeros con menor grado de condensación.

Mediante la aplicación de herramientas estadísticas de diseño experimental (diseño central compuesto  $2^2$  con 8 puntos centrales), se estudió el efecto simultáneo de la concentración total de metales CTM y la relación  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0$  sobre el potencial intercalante de una bentonita de referencia. Se determinó que el método de preparación vía hidrólisis *in-situ* permitió la obtención de soluciones estables hasta CTM= 5,0 mol/L concentración 80 veces más alta que la reportada en la literatura; igualmente, se reportó que la relación  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0$  ejerce un efecto predominante sobre el pH final y por ende en el grado de oligomerización de los metales, fundamental para la intercalación exitosa de esmectitas.

La ejecución de un segundo diseño experimental (diseño central compuesto  $2^2$  con 8 puntos centrales), permitió optimizar las condiciones de preparación de la solución

oligomérica Al/Fe en medio concentrado, a la máxima CTM anteriormente mencionada, en función de los factores ( $Al^{3+}/Al^0$ ) y tiempo de envejecimiento térmico (70 °C) de la disolución. Bajo las condiciones óptimas de preparación se logró la obtención de una solución intercalante concentrada ( $CTM_{exp}= 5 \text{ mol/L}$ ; 83 veces más concentrada a la estándar), que expandió el material C2-ExL hasta un  $d_{001}= 1,77 \text{ nm}$ ,  $S_{BET}= 124 \text{ m}^2/\text{g}$ ;  $S_{\mu p}=90 \text{ m}^2/\text{g}$ , todos valores característicos de arcillas exitosamente pilarizadas.

Las anteriores condiciones de preparación fueron exitosamente replicadas a una escala de 5,1 L, con la intercalación del catalizador tipo Al/Fe-PILC (C2-EXL-PILC) a escala 1,0 Kg. Este catalizador presentó excelentes propiedades fisicoquímicas para su posterior aplicación a escala piloto en la degradación PCFH de materia orgánica natural, para mejorar la calidad del agua de consumo, a saber:  $d_{001}= 1,17 \text{ nm}$ ,  $S_{BET}= 146 \text{ m}^2/\text{g}$ ;  $S_{\mu p}=115 \text{ m}^2/\text{g}$ . Además se caracterizó por H2-TPR, DSC/TGA, distribución de microporos (Horvath-Kawazoe), IR-DRIFTS y DR-UV-VIS



## RECOMENDACIONES

- Complementar el análisis del oligómero mixto tipo Keggin mediante RMN  $^{27}\text{Al}$  para elucidar la fórmula propuesta en esta investigación.
- Realizar un estudio detallado del efecto del tiempo de envejecimiento y su acción en la formación de especies oligoméricas, este estudio se puede realizar mediante diseños estadísticos donde se tenga en cuenta algunas de las respuestas obtenidas como óptimas en esta investigación.
- El modelo estadístico evaluado se ajustó satisfactoriamente a la optimización de preparación de solución intercalante en medio concentrado mediante hidrólisis *in-situ* con aluminio metálico, se puede realizar un tercer diseño experimental con el fin de encontrar una CTM mayor, donde la solución intercalante sea estable y cumpla con las propiedades fisicoquímicas características.

## PRODUCTOS DE DIVULGACIÓN CIENTÍFICA

Se presentaron los siguientes productos de divulgación científica en congresos internacionales de reconocido prestigio en el área química y de los nuevos materiales, los cuales contribuyen al fortalecimiento y proyección de las líneas adscritas al Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis GIMFC del Departamento de Química–Universidad de Nariño

1. XXV INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS  
Sociedad Mexicana de Materiales, celebrado en el mes de septiembre en Cancún-México



Gobernación de  
**Nariño**



**upna**  
Universidad  
Pública de Nariño  
Nariño  
Universidad Pública



### 1.0 Kg Bench-Scale preparation and characterization of the Al/Fe-PILC clay and performance in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol

Helir Joseph Muñoz

Lucero Cabrera

Luis Alejandro Galeano

Research Group on Functional Materials and Catalysis  
Department of Chemistry

Narino University

San Juan de Pasto

August 2016



2. XXVI Simposio Internacional de Estadística que organiza la Universidad Nacional de Colombia en la ciudad de Sincelejo (Colombia), que se realizó del 8 al 12 de agosto de 2016.

XXVI Simposio Internacional de Estadística, Sincelejo (Colombia) 2016

**Optimización de las condiciones de preparación de la solución concentrada para la obtención a escala piloto del catalizador Al/Fe-PILC activo en la Tecnología PCFH.**

Arsenio Hidalgo T<sup>1</sup>, Lulu A. Galeano<sup>2</sup>, Lucero Cabrera<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Matemáticas y Estadística, Universidad de Nariño, Pasto, Colombia,  
<sup>2</sup>Departamento de Guías, Universidad de Nariño, Pasto, Colombia







### INTRODUCCIÓN

Con el objetivo de desarrollar un sistema óptimo de pilarización de una arcilla colombiana con el sistema mixto Al/Fe a escala piloto y evaluar su eficiencia en la eliminación catalítica PCFH (Peroxidación Catalítica en Fase Húmeda) de contaminantes orgánicos para mejorar la producción de agua para consumo humano en el Departamento de Nariño, se desarrolló un diseño experimental con la Metodología de Superficies con múltiples Respuesta que permitió establecer las mejores condiciones de preparación de una solución Intercalante mixta de aluminio y hierro (Al/Fe) en medio concentrado. La solución Intercalante más apropiada para esta aplicación debe tener una concentración total de metales (CTM) tan alta como sea posible, y al mismo tiempo debe lograr la mayor expansión posible del espaciado basal ( $d_{001}$ ) del mineral a escala nanométrica. Estas características se ha observado que son también proporcionales a la densidad, al mayor pH final posible y el menor ancho a la altura media de pico (aamp - DRX) de la disolución Intercalante. Adicionalmente, llevan a una mayor capacidad de adsorción y una superficie químicamente óptima para su aplicación en la activación catalítica del peróxido de hidrógeno en la reacción de PCFH.



### METODOLOGÍA

Para optimizar el proceso, se construyó un diseño central compuesto, ortogonal y rotable, con 8 puntos al centro y con un total de 16 corridas, se variaron dos factores experimentales, con sus respectivos rangos de experimentación y unidad de medida: CTM (Concentración Molar Total de Al y Fe), Relación AP<sup>3</sup>/AP (en cuanto a la forma química del aluminio de entrada al sistema de reacción), definidos como:

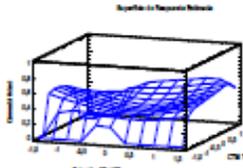
Factor	Bajo	Alto	Unidades
CTM	1	5	moles/l
Relación AP <sup>3</sup> /AP	50/50	100/0	%

Las variables respuesta con su respectivo objetivo fueron: densidad (max), pH final (max), CTM final (max),  $d_{001}$  (max), aamp (min). Se determinó las configuraciones de los factores experimentales que cubren las características deseadas para una o más respuesta simultáneamente, a través de la construcción de la Función de Deseabilidad, basados en los valores de las variables respuesta, la cual se maximizó. Para usar el procedimiento anterior primero se construyeron modelos para cada respuesta por separado y posteriormente desarrollar la optimización conjunta.

Siguiendo los análisis de Myers y Montgomery (2010), se estimó un modelo de segundo orden para cada variable respuesta y se optimizaron por separado. Una vez que cada respuesta fue optimizada, se construyó la Función de Deseabilidad, la cual expresa la deseabilidad con un valor respuesta unidimensional igual a y sobre una escala de 0 a 1.

### CONCLUSIONES

El Diseño Experimental realizado hace parte de la primera fase de la construcción de la solución Intercalante para mejorar la calidad de agua potable en los acueductos del departamento de Nariño. Los resultados de dicho diseño permiten avanzar a la segunda fase del Proyecto Desarrollo y Aplicación de Oxidación Avanzada PCFH para mejorar la calidad de agua Potable en el departamento de Nariño.



**Figura.** Superficie de Respuesta estimada de la Función de Deseabilidad.

**Referencias:**

1. Atkinson, A.C., Donev, A.N. & Tobias, R.D. (2007), Optimum experimental designs, with SAS. Oxford University Press, Oxford.
2. Bates, D. M. & Watts, D. C. (1988), Nonlinear Regression Analysis and Its Applications. Wiley, New York.
3. Derringer, G. C. (1994), "A balancing act-optimizing a products properties". Quality Progress 27(5), 51-58.
4. Derringer, G. & Sulch, R. (1980), "Simultaneous optimization of several response variables". Journal of quality technology 12, 214-219.
5. Gibb, R. D. (1998), Optimal treatment combination estimation for univariate and multivariate response surface applications, PhD thesis, Virginia Commonwealth University.

### RESULTADOS

Se determinó que los tratamientos de mejor desempeño se encontraban en: CTM igual 4,763 moles/L y Relación AP<sup>3</sup>/AP de 50/50, con los que se obtuvieron las siguientes respuestas: densidad= 1,27 g/mL, pH final = 0,571, CTM = 4,43 moles/L,  $d_{001}$  = 1,879 nm y aamp= 0,9323. Valor óptimo

3. International Conference on Catalysis and Chemical Engineering CCE-2017 celebrado del 22 al 24 de febrero en Baltimore-USA.



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

Carlos Andrés Vallejo\*, Claudia Lucero Cabrera\*, Antonio Gil<sup>†</sup>, Raquel Trujillo<sup>‡</sup>, Miguel Ángel Vicente\*, Luis Alejandro Galeano\*<sup>§</sup>

\* Corresponding author: alajundrogaleano@unorte.edu.co  
<sup>†</sup> Research Group on Functional Materials and Catalysts (GIMFC), Department of Chemistry, University of Norte, Puerto Colombia.  
<sup>‡</sup> Department of Applied Chemistry, Public University of Navarra, Pamplona, Spain.  
<sup>§</sup> Department of Inorganic Chemistry, Chemical Science Faculty, Salamanca University, Salamanca, Spain.

### Introduction

The Catalytic Wet Peroxide Oxidation (CWPO) is one of the Advanced oxidation processes (AOPs) useful to deplete low concentrated, hazardous compounds in water effluents. CWPO is based on the continuous generation of hydroxyl radicals (HO•) carried out by immobilized cations of transition metals like Fe in presence of peroxide. Structural modification of bentonites by pillaring with Al/Fe mixed oxides at nanometric scale leads to highly porous materials with the corresponding higher exposure of the catalytic active sites; although it has provided excellent catalytic response in the CWPO degradation of organic pollutants in wastewaters, it might also display interesting potential polishing surface water for production of drinking water<sup>1</sup>. However, in order to make it possible at a real-scale, the scaling-up of the catalyst's preparation from both (i) high-concentrated dissolved metals and (ii) clay precursors, is mandatory. Thus, this research was devoted at first to compare the preparation of highly concentrated Al/Fe solutions by two methodologies against the very widely reported diluted one. The best performing concentrated solution was then used to study in a second step, three procedures for the mineral swelling yielding the pillared clays at 50 g scale. Whereas, the effect of previous refining (C2-R) of the natural clay mineral (C2-N) was determined. Every prepared material was characterized by standard physicochemical methodologies and assessed for their catalytic properties in the CWPO reaction of phenol (PhO) degradation.

### Experimental Materials & Methods

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



Figure 1. (a) Addition of elemental aluminum on the starting dissolved metal. (b) Microwave-assisted pillaring of the matrix. (c) Acid hydrolysis by addition of sodium hydroxide under stirred conditions (reference solution).

#### step 2 Methods of clay-interlayering



Figure 2. (a) Addition of interlayering solution on mineral clay suspension (20 h stir). (b) The same as (a) but using water instead of ethanol and (c) clay powder. (d) Al/Fe or C2-R added straightly on interlayering solution (30 min previous clay suspension).

#### Results

Interlayering solution	[Al] <sub>total</sub> (mol/dm <sup>3</sup> )	[Fe] <sub>total</sub> (mol/dm <sup>3</sup> )	Al:Fe (mol/dm <sup>3</sup> )	pH <sub>total</sub> (final)	ρ <sub>sol</sub> (g/mL)	ρ <sub>sol</sub> (mg/cm <sup>3</sup> )
Al/Fe <sup>III</sup> (a)	2.50	0.17	6.93	2.33	1.330	36.8
Al/Fe <sup>III</sup> (b)	2.50	0.17	2.22	2.33	1.410	47.8
Al/Fe <sup>III</sup> (c)	0.054	0.002	0.04	3.88	0.999	22.4

Table 2. Physicochemical characteristics of pillared clays from either C2-R or C2-N obtained by three methods of clay interlayering solution (a), (b) or (c) and their corresponding Al:Fe ratio.

Material	CO <sub>2</sub> -N (g)	Fe <sub>total</sub> (mol/L)	Al <sub>total</sub> (mol/L)	Al:Fe (mol/mol)	ρ <sub>sol</sub> (g/mL)	ρ <sub>sol</sub> (mg/cm <sup>3</sup> )	ρ <sub>sol</sub> (mg/cm <sup>3</sup> )	ρ <sub>sol</sub> (mg/cm <sup>3</sup> )
C2-N	—	16.52	6.86	—	26	110	26	1.33
C2-N-PILC (a)	54	145.90	8.20	1.86	91	38	25	1.23
C2-N-PILC (b)	54	56.30	8.00	0.36	85	32	1.20	1.45
C2-R	—	17.84	6.61	—	67	22	48	1.44
C2-R-PILC (a)	45	24.15	18.08	1.27	106	79	24	1.45
C2-R-PILC (b)	45	25.28	9.88	1.23	115	16	20	1.42
C2-R-PILC (c)	55	24.74	19.22	1.27	115	53	21	1.39

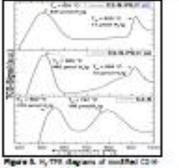


Figure 3. XRD patterns of modified C2-R PILC materials with (a) Al:Fe=60.

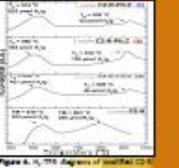


Figure 4. XRD patterns of modified C2-R PILC materials with (b) Al:Fe=60.

#### Catalytic properties in the CWPO degradation of phenol

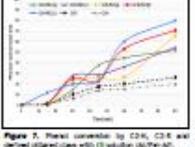


Figure 5. Kinetic curves for C2-R and C2-R-PILC materials with (a) Al:Fe=60.

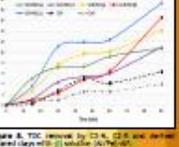


Figure 6. Kinetic curves for C2-R and C2-R-PILC materials with (b) Al:Fe=60.

#### Conclusions

- The most suitable conditions for preparation of highly-concentrated Al/Fe mixed interlayering solution were established: (i) addition of elemental aluminum on the starting chlorides (Al/Fe)<sub>60</sub> ([Al]<sub>total</sub> = 5.0 mol/dm<sup>3</sup>; [Fe]<sub>total</sub> = 0.33 mol/dm<sup>3</sup>; AMR<sub>60</sub> = 3.0 %).
- The most promising method for intensive clay-interlayering (20 min) (Al/Fe)<sub>60</sub> (clay) was found from clay modification at 50 g scale: (a) Straight addition of the powdered clay on the interlayering solution (no previous clay-suspension).

#### Acknowledgement

Financial support from CTM Fund of the SGT-Colombia to Drinking Water Norte project (BPN 20140010000) is gratefully acknowledged.

#### References

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

Artículos en redacción:

Lucero Cabrera, Arsenio Hidalgo, Carolina Blanco, Luis Alejandro Galeano  
 Preparación de solución intercalante mixta (Al/Fe)<sub>13</sub> en medio concentrado mediante hidrólisis *in-situ* con Al<sup>0</sup>.

## BIBLIOGRAFÍA

- ARAÑA J, GONZÁLEZ O, MIRANDA M, DOÑA J.M, HERRERA J, PÉREZ J., (2002). *Applied Catalysis B: Environmental*.
- AZABOU S, NAJJAR W, GARGOUBI A, GHORBEL A, SAYADI S., (2007). *Applied Catalysis B: Environmental.*, p.166–174
- B.K.G. THENG., (1974). *The Chemistry of Clay–Organic Reactions*, Wiley, New York.
- BARRAULT J, BOUCHOULE C, ECHACHOUI K, FRINI-SRASRA N, TRABELSI M, BERGAYA F., (1997). Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO), of phenol over mixed (Al Cu)-pillared clays. En: *appl catal b-environ.*, Vol. 15; p. 269-274.
- BARRAULT J, BOUCHOULE C, ECHACHOUI K, FRINI-SRASRA N, TRABELSI M, BERGAYA F., (1998). *Applied Catalysis B: Environmental.*,p.269-274
- 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., *Applied Catalysis B: Environmental* 27
- BELVER, C., VICENTE, M.A., ARIAS, A., GARCÍA, M., (2004). Fe-saponite pillared and impregnated catalysts: II. Nature of the iron species active for the reduction of NO<sub>x</sub> with propene. *Appl. Catal. B-Environ.* 227–234.
- BERGAYA F, THENG B.K.G, LAGALY G., (2006). Pillared Clays and Clay Minerals; *Handbook of Clay Science- Chapter 7.5*.
- BERGAYA, F., HASSOUN, N., BARRAULT, J., GATINEAU, L., (1993). Pillaring of synthetic hectorite by mixed [Al<sub>13-x</sub>Fe<sub>x</sub>] pillars. *Clay Miner.* 109–122.
- BERTOLINO S., (1997). *Mineralogía, geología y sedimentología de arcillas*, curso de actualización Asociación Argentina de Sedimentología, p.89.
- BISCAYE P.E., (1965). Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans: *Geological Society of American Bulletin.*, p. 803-832.

BRAVO P.F, LUNA C.D., (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, Universidad de Nariño San Juan de Pasto.

BRAVO P.N., (2004). Utilización de adsorbentes para la eliminación de contaminantes en aguas y efluentes líquidos. Tesinas de Belgrano, Universidad de Belgrano.

BRESSAN M, ALESSANDRO N.D, L., (1998). Liberatore, Proceedings of the First International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Italy, Environ. Abstr. 98-13078.

BUKA, K., SHABTAI., J., (1992). FTIR study of deuterated montmorillonites; structural features relevant to pillared clay stability. *Clays Clay Miner.* 90-102.

BYSTROM, A. M. (1975). Studies of the Li-test to distinguish beidellite and montmorillonite: in Proceedings of the International Clay Conference, 1975, Applied Publishing Ltd., Wilmette, Illinois, p.419-428.

CARRIAZO, J., GUELOU, E., BARRAULT, J., TATIBOUET, J.M., MOLINA, R., MORENO. S., (2005). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al–Ce–Fe. *Water Res.* 39,. 3891–3899

CARVALHO A, MARTINS A, SILVA J, PIRES J, VASQUES H, CARVALHO B., (2003) En: *Clay Clay Miner.*, p. 340-349.

CARVALHO A, MARTINS A, SILVA J, PIRES J, VASQUES H, CARVALHO B., (2003). Characterization of the acidity of Al-and Zr-pillared clays;. *Clays and Clay Minerals.*

CHEN, K., Q. YAN., (1997). CO hydrogenation over zirconia supported iron catalysts promoted with rare earth oxides. *Appl. Catal. A.* p. 215–223.

CHIRCHI L, GHORBEL A., (2002). Use of varios Fe-modified montmorillonite samples for 4-nitrophenol degradation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En: *Applied Clay Science.*, P. 271–276

CHRISTOSKOVA ST, STOYANOVA M., (2001). *Water Research.*

CRABTREE R., (2005). *The organometallic Chemistry of transition metals.* 4ed. Wiley – Interscience Connecticut.

CUZZOLA A, MARISTELLI B, SALVADORI P., (2002). Applied Catalysis B: Environmental.

DAUD, N.K., AHMAD, M.A., HAMEED, B.H., (2010) Decolorization of Acid Red 1 dye solution by Fenton-like process using Fe-Montmorillonite K10 catalyst. Chem. Eng. J.111-116.

DELGADO A.M., (2009). Síntesis y caracterización de sólidos modificados con manganeso a partir de bentonita del Valle del Cauca y su evaluación en la oxidación catalítica de naranja de metilo en medio acuoso diluido. Trabajo de Grado en Química, Universidad de Nariño.

DEVLIN H.R, HARRIS I.J., (1984). Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen. Ind. Eng. Chem. Fundam.

EMILY, G., YET, H.L., RAY, L.F., GODWIN, A.A., YUNFEI, X., (2015). Application of organo-beidellites for the adsorption of atrazine. Appl. Clay Sci., p. 252-258

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

FENG C., (2007). Differentiation of hydroxyl-aluminum species at lower OH/Al ratios by combination of  $^{27}\text{Al}$  NMR and Ferrón assay improved with kinetic resolution. En: Colloid Surface A., p. 76–82.

GALAN H. E., (1990). Textos Universitarios (C.S.I.C.).

GALEANO L. A., (2003). Modificación y Caracterización de Arcillas Colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación catalítica en la oxidación de fenol. Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia.

GALEANO L.A, MIGUEL A.V, ANTONIO G., (2014). Catalytic Degradation of Organic Pollutants in Aqueous Streams by Mixed Al/M-Pillared Clays (M = Fe, Cu, Mn) Catalysis Reviews: Science and Engineering.

GALEANO L.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. En: Appl Catal B- Environ., p. 271–281.

GALEANO L.A., (2011). Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn. Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca.

GALEANO, L.A., (2000). Caracterización y modificación de mica colombiana y su evaluación catalítica en reacciones de catálisis ácida. Tesis de grado, Universidad Nacional de Colombia.

GALEANO, L.A., BRAVO, P.F., LUNA, C.D., VICENTE, M.A., (2012). 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.*, p. 527-535.

GALEANO. L.A., GIL. A., VICENTE. M.A., Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe, Al/Cu- and Al/(Fe–Cu)-intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange.

GAO, Y., LI, W.-J., SUN, H.-M., ZHENG, Z.-H., CUI, X.-J., WANG, H.-Y., MENG, F.-Y., (2014). A facile in situ pillaring method- the synthesis of Al-pillared montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 88-228-232.

GARCÍA A.M., (2011). Inmovilización de los complejos dtSalen-Mn(III) Y dtSalhd-Mn(III) en una arcilla pilarizada con aluminio y su evaluación catalítica en la reacción de epoxidación de ciclohexeno. Trabajo de Grado en Química, Universidad de Nariño.

GIL A, KORILI S.A, TRUJILLANO R, VICENTE M.A., (2010). A review on characterization of pillared clays by specific techniques. *Applied Clay Science*.

GRIM R.E., (1968). *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill., p. 16

GRIM, E., (1968). *Origin and Mineralogy of Clays: Clays and the environment*. Springer- Verlag. Berlin – Heidelberg, *Clay mineralogy*. (2a ed.). New York: McGraw-Hill Book Company Inc.

GRIM, E., *CLAY MINERALOGY.*, (1968). 2° ed. MacGraw-Hill Book Company, Inc., New York.

GUO MEI J, MING YU S, CHENG J., (2004). *Catalysis Communications.*, p. 437–440

HERNANDEZ W., (2003). Modificación de una bentonita colombiana con Al-Fe a partir de suspensiones concentradas de arcilla. Trabajo de grado. Departamento de química. Universidad Nacional de Colombia. Santa Fé de Bogota. Colombia.

HILLIER S., (2003). Quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones. En: Quartz cementation in sandstones. International Association of Sedimentologists, publicación especial. Ed. Worden, H. y Morad, S., p.213-251.

JOHNS, W.D., GRIM, R.E., BRADLEY, W.F., (1954) J. Sed. Petrol. P. 242.

JONES J., US Patent, 3,476,509., (1967). Production of water soluble basic aluminum halide compound.

JONES, A., MCNICOL, B., (1986). Temperature programmed reduction for solid materials characterization. Marcel Dekker, Inc., New York.

JOSÉ L, VALVERDE A, FERNANDO D, ROSARIO S-K, PAULA S, ISAAC A, AGUSTÍN G, Y AMAYA R., (2003). Characterization and Catalytic Properties of Titanium-Pillared Clays Prepared at Laboratory and Pilot Scales: A Comparative Study; materials and interfaces, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Químicas, Universidad de Castillas La Mancha, res.

Kang, L.S., Han, S.W., Jung, C.W., (2001) Synthesis and characterization of polymeric inorganic coagulants for water treatment, Korean J. Chem. Eng. 18 (6) p. 965–970.

KERN D., (1999). Procesos de transferencia de calor. México: Compañía Editorial Continental S.A.

KLOPROGGE J, EVANS R, HICKEY L, FROST R., (2002). Characterization and Al-pillaring of smectites from Miles, Queensland (Australia). Applied Clay Science.

KLOPROGGE, J.T., FROST, R.L., (1999). Raman and infrared spectroscopic investigation of the neutralization of aluminium in the presence of monomeric orthosilicic acid, Spectrochim. Acta A 55 p.1359–1363.

KLOPROGGE, J.T., RUAN, H., FROST, R.L., (2001). Near-infrared spectroscopic study of basic aluminium sulphate and nitrate, J. Mater. Sci. 36 p.603–607

LEE, W.Y., RAYTHATHA, R.H., TATARCHUK, B.J., (1989). Pillared-clay catalysts containing mixed-metal complexes: I. Preparation and characterization. J. Catal. 159–179.

LUNA F., (1999). Schuchardt U., modificación de zeolitas para uso en catálisis., química nova., V., P 104-109

M.A. VICENTEA, A. GILB AND F. BERGAYA., (2013). Pillared Clays and Clay Minerals., Handbook of Clay Science Chapter: 10.5

M.N. TIMOFEEVA., S.TS. KHANKHASAEVA., YU.A. CHESALOV.,S.V. TSYBULYA., V.N. PANCHENKO .,E.TS. DASHINAMZHILOVA., (2008). Synthesis of Fe,Al-pillared clays starting from the Al,Fe-polymeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties., Applied Catalysis B: Environmental

MAC EWAN, D.M.C., (1946) J. Soc. Chem. Ind., 65 p.298.

MELÉNDEZ, C., CAMACHO, A., (2009). Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Chihuahua, 3.

MOLINA C.B, CASAS J.A, ZAZO J.A, RODRÍGUEZ J.J., (2006). A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation. Chem. Eng. J., p. 29–35.

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

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

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

MORENO, S., KOU, S.R. AND PONCELET, G., J. (1996). Catal., 162 p.196.

NAKAMOTO, K.,(1997). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds – Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry, 5th edition, John Wiley & Sons, New York.

NEWMAN A, BROWN G., (1987). The chemical constitution of clays. En Chemistry of clays and clay minerals. (Newman, A.C.D. Ed.), Mineralogical Society Monograph No 6.

PÁEZ, J.E., VILLAQUIRÁN, C., COBO, J., (2001). Estudio de la Formación de los Complejos Intermedios Durante la Síntesis de Alúmina. Mat. Res. 4.

PARVULESCU V.I, DUMITRIU D, PONCELET G., (1999). Hydrocarbons oxidation with hydrogen peroxide over germanic faujasites catalysts.

PAVÓN, E., (2011). Mecanismos de interacción de cationes inorgánicos en el espacio interlamilar de micas expansibles de alta carga. En Tesis de Doctorado, Universidad de Sevilla.

POON C.S, HUANG Q, FUNG P.C., (1999). Degradation kinetics of cuprophenyl yellow RL by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ultrasonication (US) process in aqueous solution. Chemosphere 38.

QIAN Z, FENG H, YANG W, JIN X, WANG Y, BI S., (2010). Density functional studies of the structural characteristics, <sup>27</sup>Al NMR chemical shifts and water-exchange reactions of (Al<sub>3</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>56</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2618</sub>+ Al<sub>30</sub>, in aqueous solution. En: Geochim Cosmochim Acta., p. 1230–1237.

RAIGEMBORN M.S., (2007). Estudio estratigráfico, sedimentológico y Composicional de las sedimentitas del terciario inferior (grupo río Chico) en el sector sudoriental del Chubut extraandino. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de la Plata.

RAVINDRA R.C, BHAT Y.S, NAGENDRAPPA G, JAI PRAKASH B.S., (2009). Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy. En: Catal Today., p. 157–160.

RUSTAD, J.R., LORING, J.S., CASEY, W.H.,(2004) Oxygen-exchange pathways in aluminum polyoxocations, Geochim. Cosmochim. Acta 68 (14) p. 3011–3017

SANABRIA N., (2008). 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. p. 530–533.

SANABRIA, N.R., MOLINA, R., MORENO, S., (2009). Effect of Ultrasound on the Structural and Textural Properties of Al–Fe Pillared Clays in a Concentrated Medium. Catal. Lett. 664–671.

SANTIAGO. C. (2012). La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental. En Scribd Books.

SHUPING BI, CHENYI WANG, QING CAO, CAIHUA ZHANG., (2004). Studies on the mechanism of hydrolysis and polymerization of aluminum salts in aqueous solution: correlations between the “Core-links” model and “Cage-like” Keggin-Al13 model.

SILVA L, ENRÍQUEZ J., (2008). Modificación y caracterización de arcillas colombianas con Al/Fe, Al/Cu y Al/Fe-Cu como sólidos activos en la oxidación catalítica húmeda de material orgánico bio-refractario en medio acuoso diluido: Trabajo de grado. Departamento de Química. Universidad de Nariño. San Juan de Pasto. Colombia., p. 1-69.

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

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

TOMLINSON A. (1998) En: *Journal of Porous Materials.*, p. 259–274.

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

VAN'T BLIK, H.F.J., (1984). Tesis Ph.D., Eindhoven, The Netherlands.

VAUGHAN D., PILLARED CLAYS., (1988). A historical perspective. En: *Catal Today.*, p. 187-198.

VELDE B., (1992). *introduction to clay minerals. Chemistry, origins, uses and environmental significance.* Chapman & hall.

WAN, H.-J., WU, B.-S., ZHANG, C.-H., XIANG, H.-W., LI, Y.-W., XU, B.-F., YI, F., (2007). Study on Fe–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interaction over precipitated iron catalyst for Fischer–Tropsch synthesis. *Catal. Commun.* 1538–1545.

WANG. D., SUN. W., XU. Y., TANG. H., GREGORY. J. (2004). Speciation stability of inorganic polymer flocculant–PACl. En: *Colloids and Surface.* 243.,p. 1-10.

YOON J, LEE Y, KIM S., WATER SCIENCE TECHNOLOGY., (2011). Acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn. Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca.

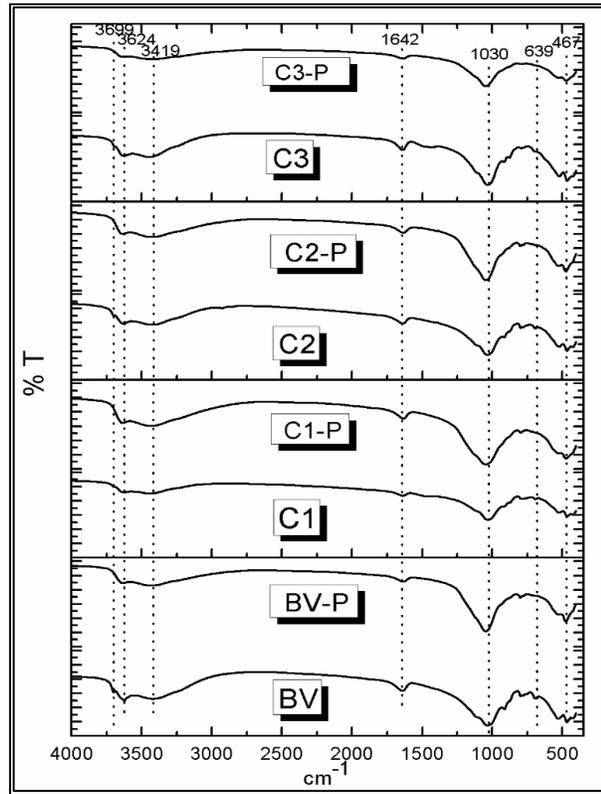
ZHOU. W., GAO. B., YUE. Q., LIU. L., WANG. Y. (2006). Al-Ferron kinetics and quantitative calculation of Al(III) species in polyaluminum chloride coagulants En: Colloids and Sufaces. 278.,p. 235-240

## ANEXOS

### *Anexo A. Montaje Análisis micro-Kjeldahl (determinación de la CIC)*



Anexo B. Espectro IR de arcillas de partida y modificadas en medio diluido.



Anexo C. Resultados DEO 1: Superficies de respuesta estimada para cada variable de respuesta y ensayos catalíticos.

Figura C1: Superficies de respuesta estimada para la densidad

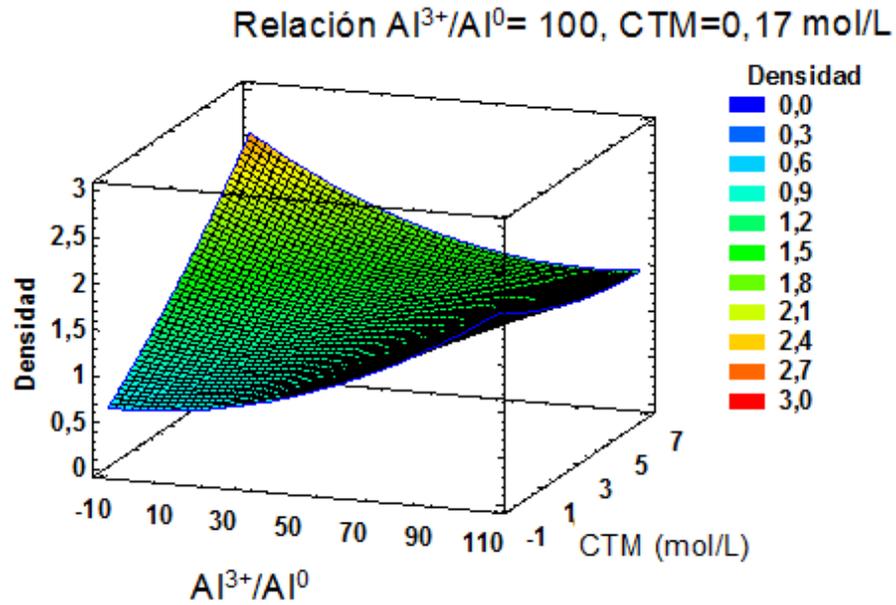


Figura C2: Superficies de respuesta estimada para el pH

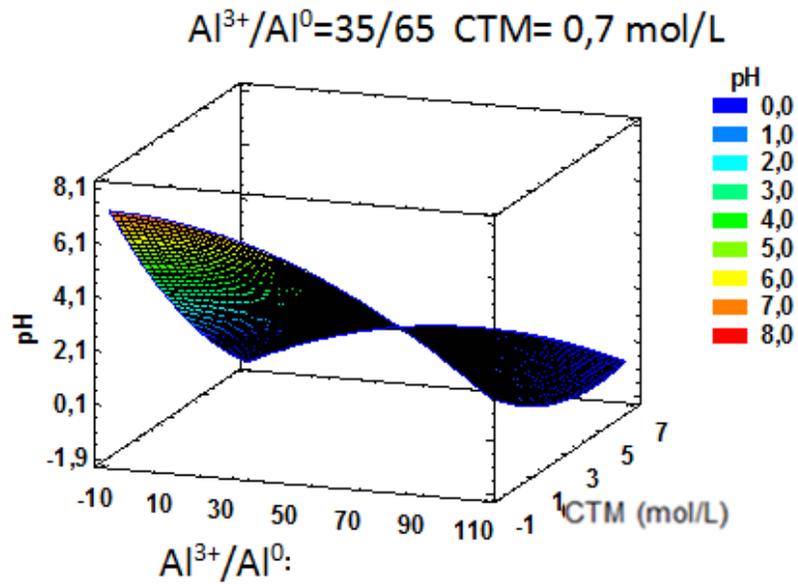


Figura C3: Superficies de respuesta estimada para la CTM experimental

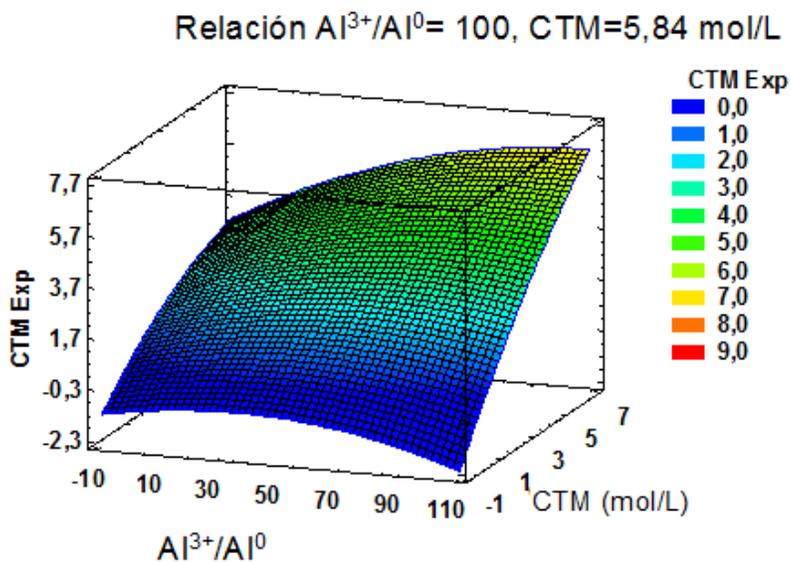


Figura C4: Superficies de respuesta estimada para el  $d_{001}$

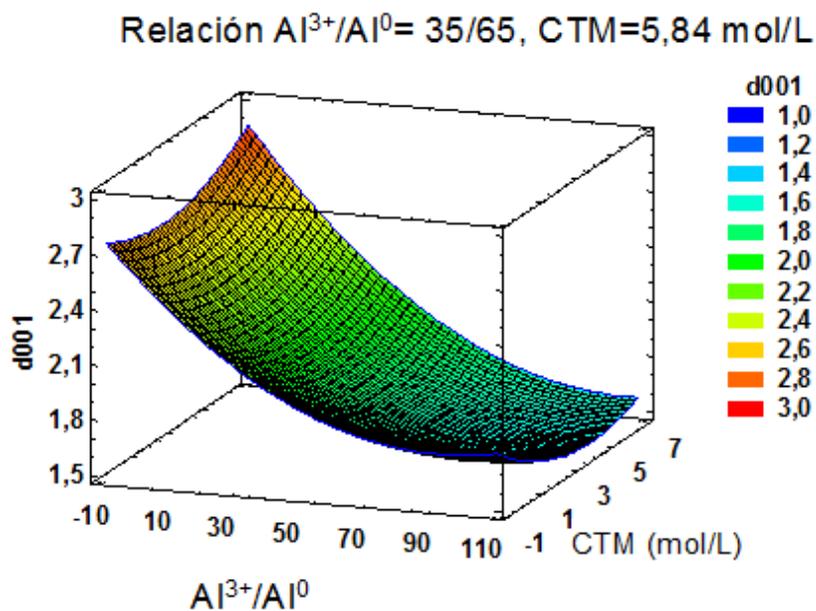
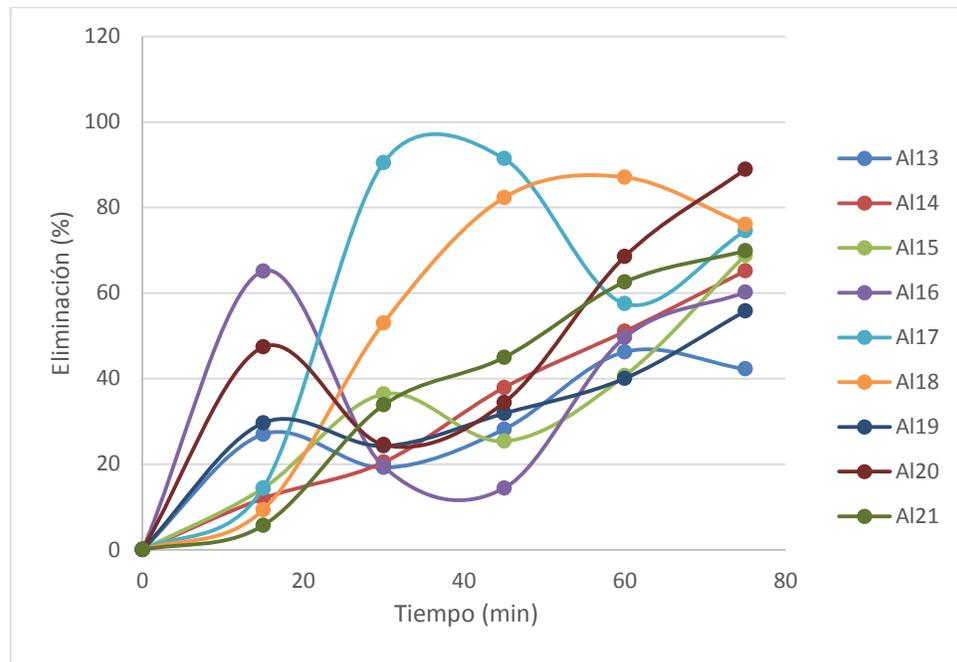


Figura C5: Ensayos catalíticos de los principales resultados, incluyendo algunos puntos centrales del diseño



Anexo D. Resultados DEO 2: Superficies de respuesta estimada para cada variable de respuesta y ensayos catalíticos.

Figura D1: Superficies de respuesta estimada para la superficie específica  $S_{BET}$

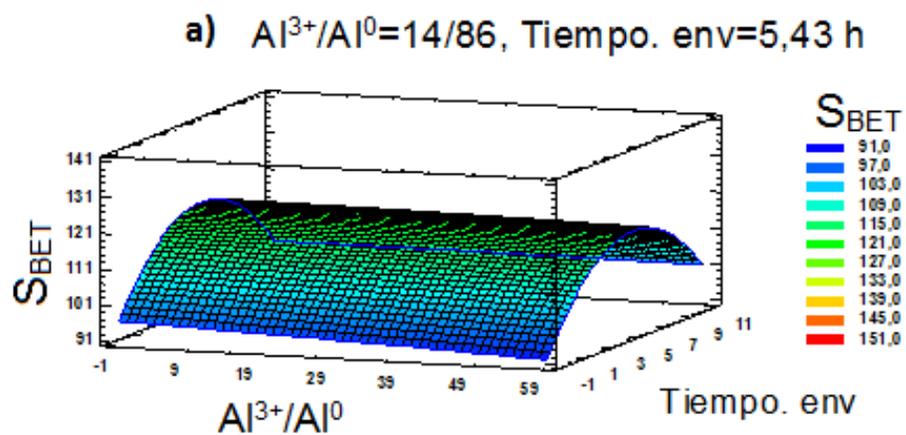


Figura D2: Superficies de respuesta estimada para la superficie del microporo  $S_{\mu p}$

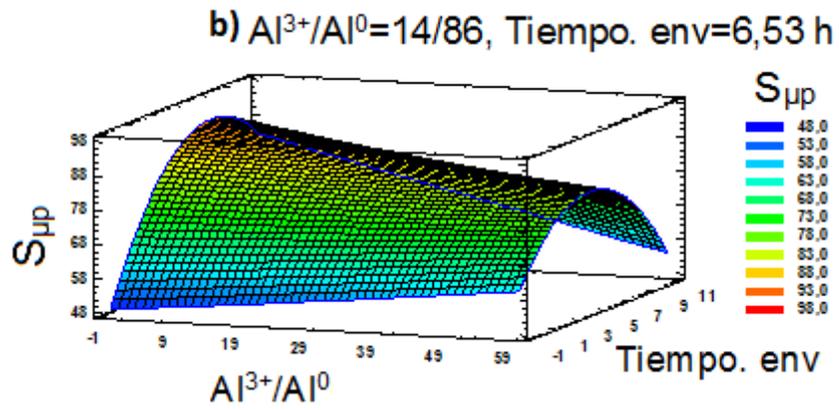


Figura D3: Superficies de respuesta estimada para la eliminación de Fenol (PhO)

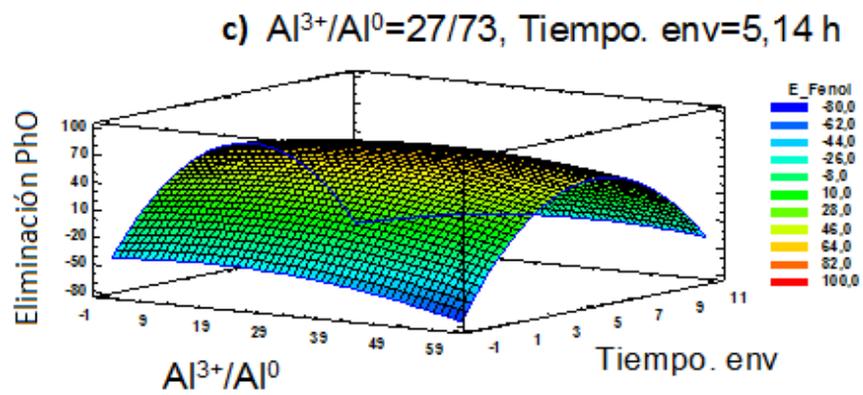


Figura D4: Superficies de respuesta estimada para el carbono orgánico total (COT)

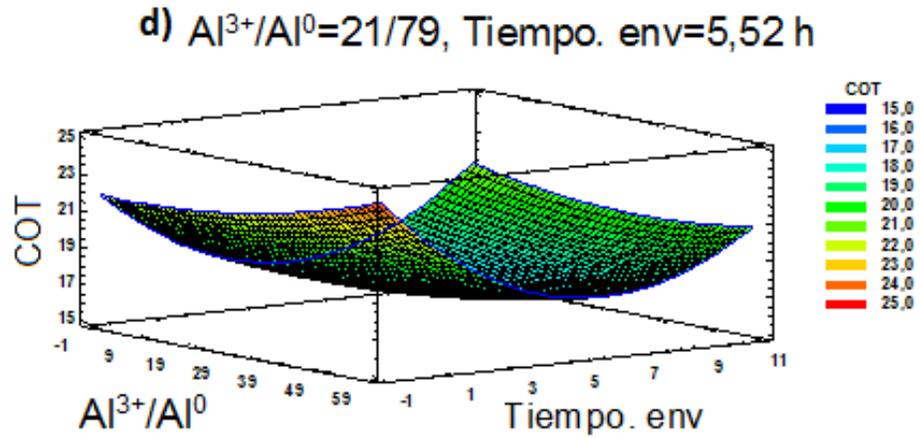


Figura D5: Ensayos catalíticos para el factor correspondiente a relación  $Al^{3+}/Al^0$

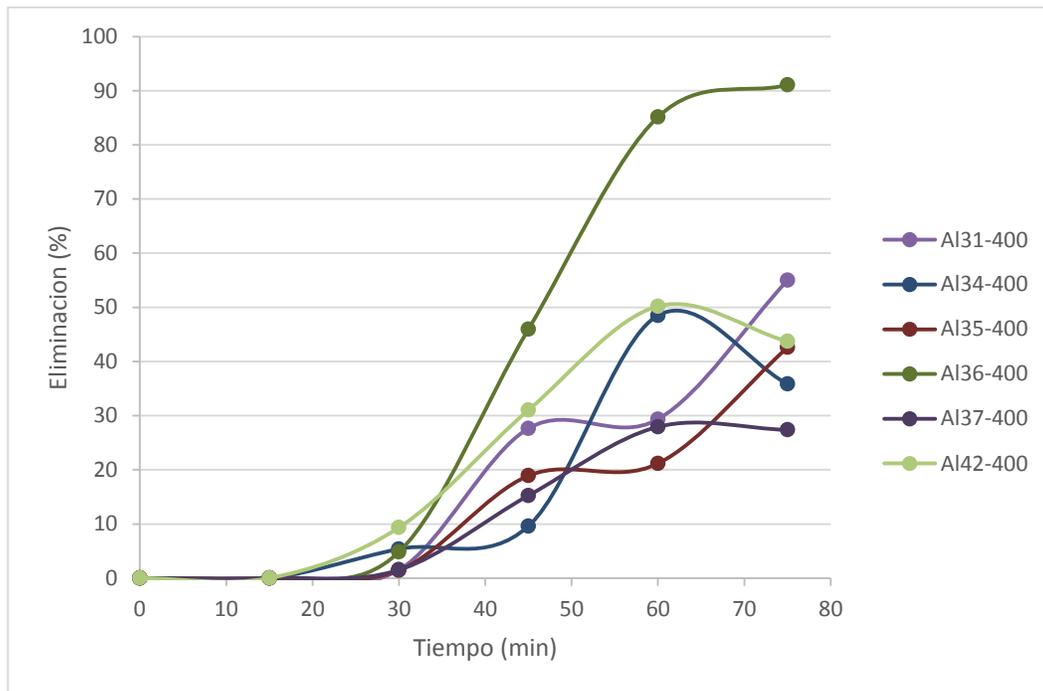
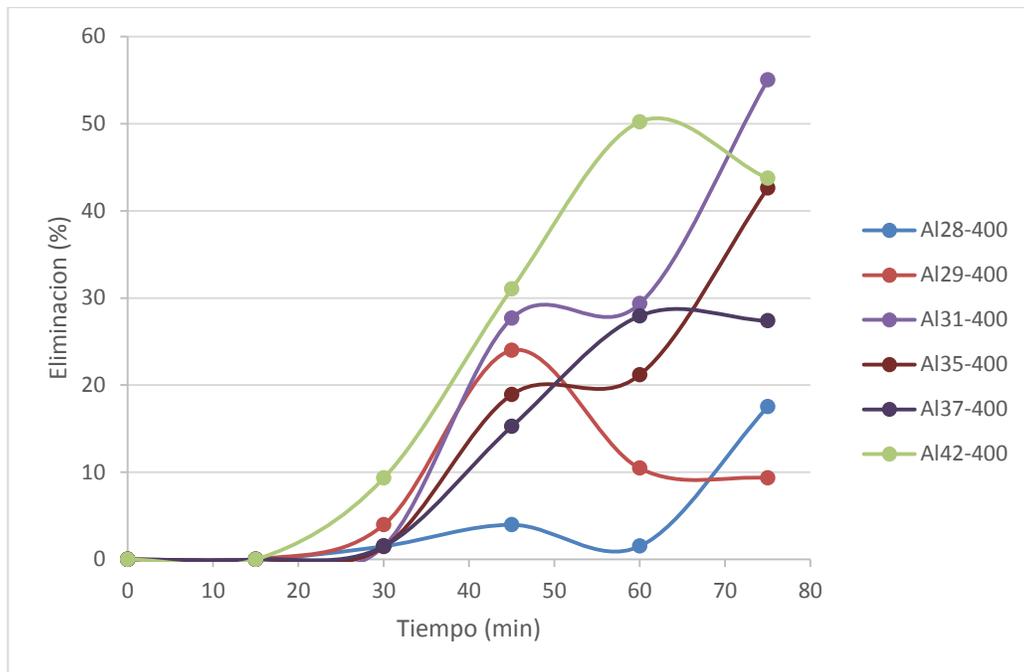
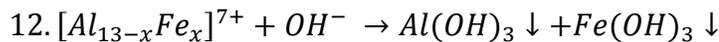
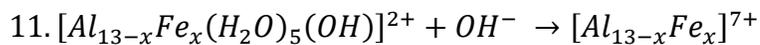
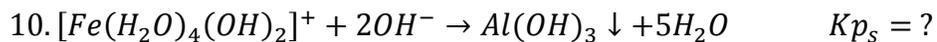
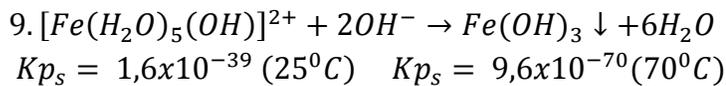
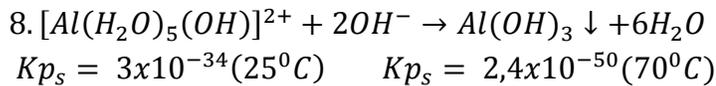
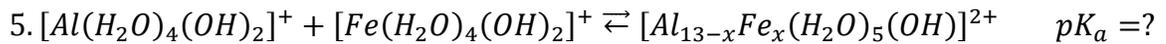
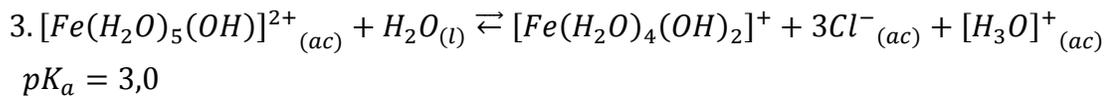
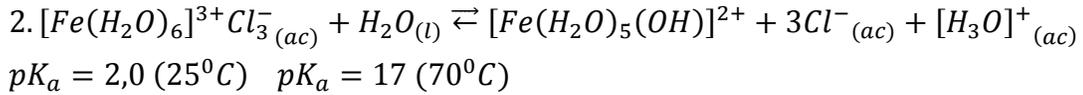
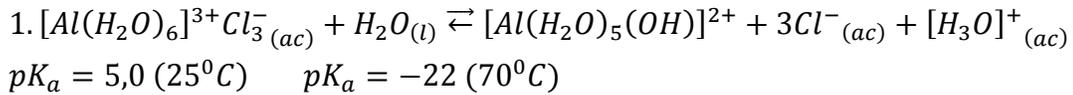


Figura D5: Ensayos catalíticos para el factor correspondiente a tiempo de envejecimiento.

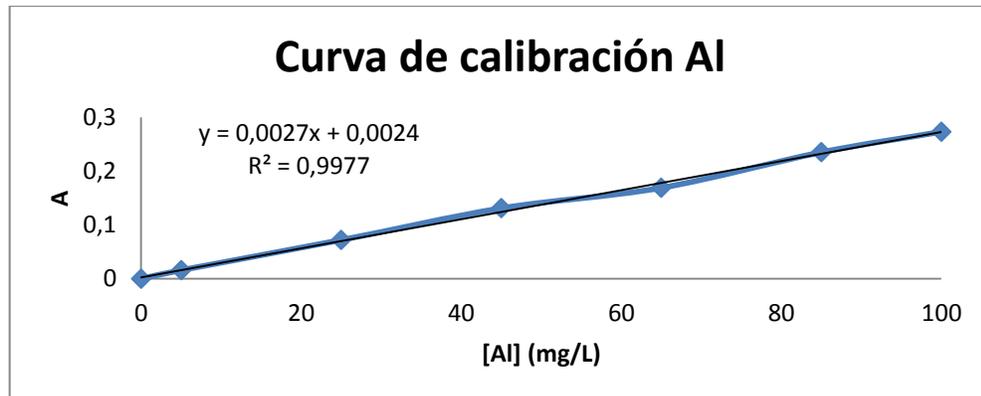


Anexo E. Reacciones que se presentan en la preparación de solución intercalante en medio concentrado



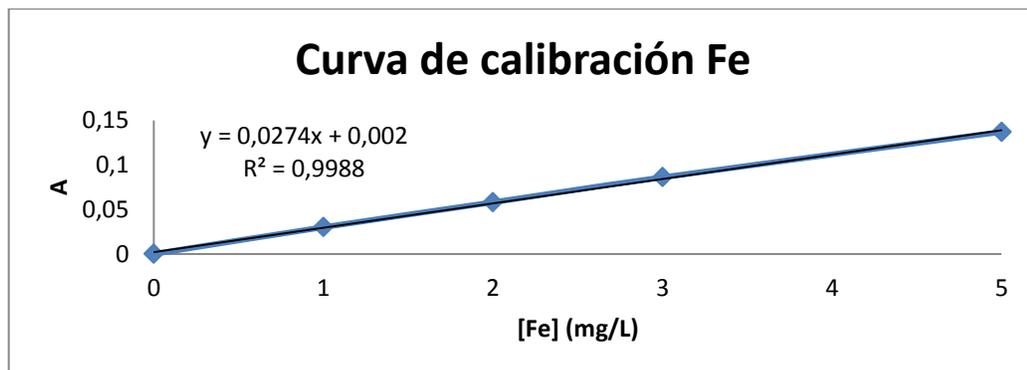
Anexo F. Curvas de calibración determinadas por Espectroscopía de Absorción atómica (EAA).

1. Aluminio: Rango lineal 0 – 100 ppm.



Fuente: Esta investigación.

2. Hierro: Rango lineal 0 – 5 ppm



Fuente: Esta investigación.

*Anexo G. Determinación colorimétrica de fenol por el método de la 4-aminoantipirina*

Los Fenoles, pueden aparecer en las aguas residuales domésticas e industriales, en las aguas naturales y en los suministros de agua potable. Los procedimientos analíticos utilizan el método colorimétrico de la 4-aminoantipirina que determina el fenol, el cual puede estar sustituido en orto y meta y, bajo condiciones apropiadas de pH.

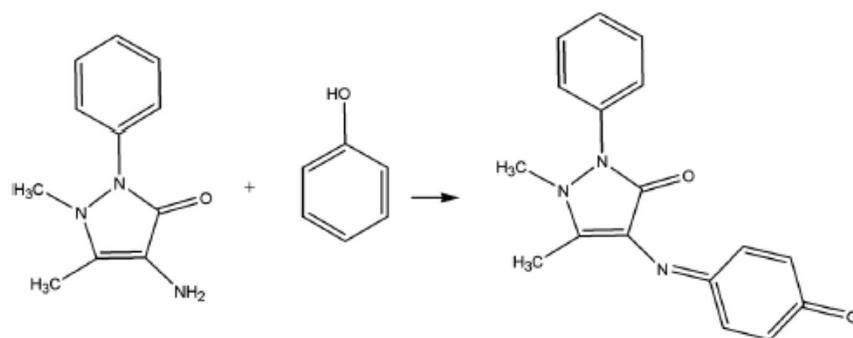


Figura E.1. Reacción entre 4-aminoantipirina y fenol.

### OBJETIVO

Preparar una nueva curva de calibración para la determinación de fenol por el método de 4- aminoantipirina.

### IMPORTANTE

Según los reportes bibliográficos la reacción se presenta a los 5 min después de mezclar los reactivos, es importante por esto usar reactivos con un alto grado de pureza y evitar inconvenientes en los resultados obtenidos, teniendo en cuenta que en ensayos preliminares previos con éste método se obtuvo un cambio de coloración a las 12 horas por usar ferrocianuro de potasio impuro.

### RECOMENDACIONES

1. El agua utilizada siempre debe ser tipo 1 (mili Q o equivalente)
2. Los reactivos de 4- aminoantipirina y solución de ferricianuro de potasio se deben preparar diariamente.
3. Se debe confirmar que el pH sea de 9,5.
4. La preparación del buffer es conveniente realizarla a 1,0 L, cuando se prepara a volúmenes bajos el pH no corresponde y por tanto el método no funciona.

## PROCEDIMIENTO

Reactivos:

Agua desmineralizada de calidad ISO tipo 1 (mili Q o equivalente)

Fenol: Preparar una dilución inicial de fenol (Sigma 99-100,5 %) con una concentración de 5 mg/L

Disolución tampón de pH 9,5: disolver en 800 mL de agua 34 g de cloruro de amonio (Panreac puro) y 200 mg de tartrato de sodio y potasio (mallinckrodt puro), posteriormente añadir 15 mL de hidróxido de amonio (Sigma 28-30%) ajustando el pH a 9,5 y finalmente aforar a un volumen de 1,0 L

Disolución de 4- aminoantipirina: Disolver 20 g de 4-aminoantipirina (Panreac 98 %) en 1,0 L de agua

Solución de ferricianuro de potasio: Pesa 2,0 g de ferricianuro de potasio (Panreac puro) en 100 mL de agua destilada

## PREPARACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN

En la tabla número 1 se indican las cantidades y el orden de reactivos que se deben adicionar en tubos de ensayo (8,0) incluido el blanco (B), comenzando por la adición de la solución patrón de fenol (5,0 mg/L), seguido por la adición de agua, la solución tampón, dilución de 4-aminoantipirina y finalmente la solución de ferricianuro de potasio.

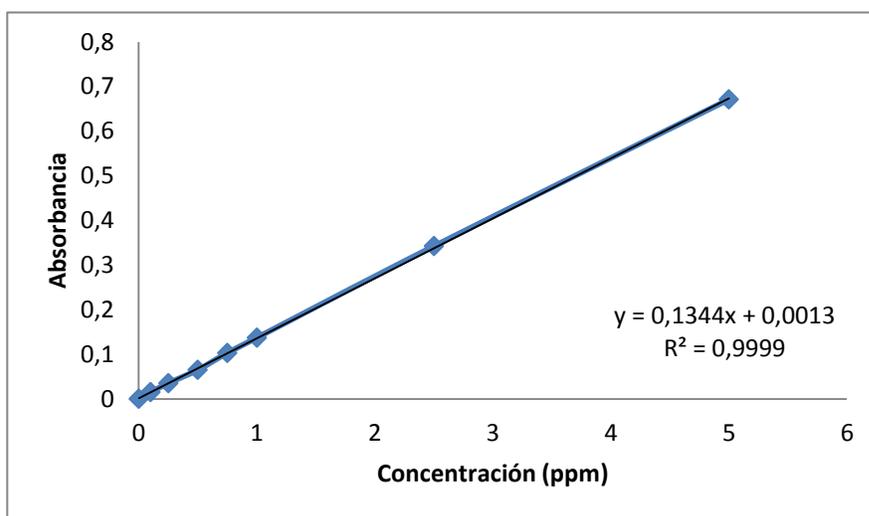
Tabla 1. Preparación de patrones para curva de calibración

Numero de tubo de ensayo	B	1	2	3	4	5	6	7
Solución patrón de fenol 5 mg/L (mL)	0,0	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0	5,0	10
Agua mili Q (mL)	10	9,8	9,5	9,0	8,5	8,0	5,0	0,0
Solución tampón (mL)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Disolución de 4- aminoantipirina (mL)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Solución de ferricianuro potasio (mL)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Correspondencia en mg/L de fenol (mL)	0,0	0,1	0,25	0,5	0,75	1,0	2,5	5,0

Agitar el contenido de los tubos, esperar 5 min para que se desarrolle el color y efectuar las lecturas en el espectrofotómetro a la longitud de onda de 510 nm

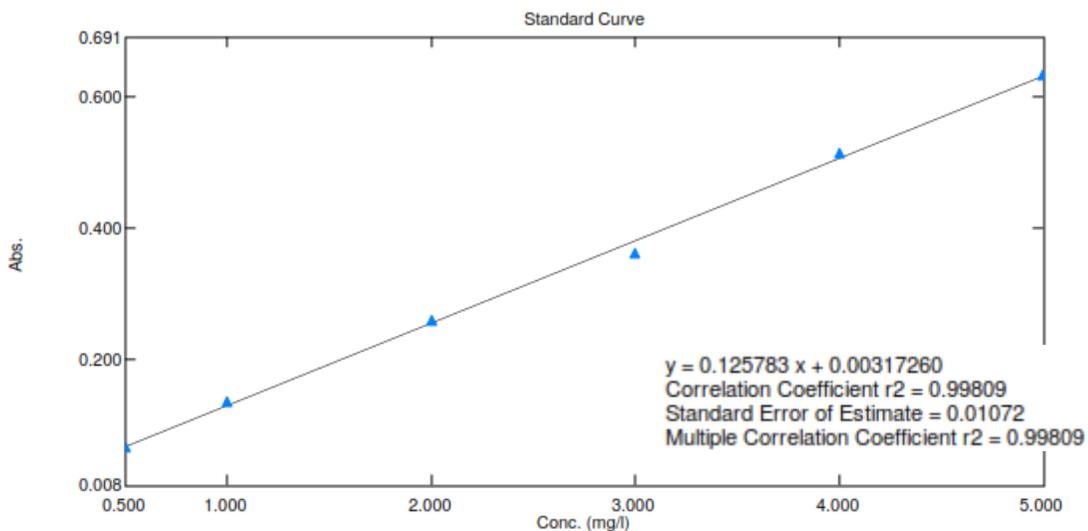
A partir de este procedimiento se obtuvieron las curvas de calibración que se indican a en las Figuras E2 y E3.

Figura E2. Curva de calibración para determinación de fenol colorimétrico. Realizada en Espectrofotómetro UV 1280 marca SHIMADZU, Fecha: 13 de Abril de 2016.



Fuente: Esta investigación.

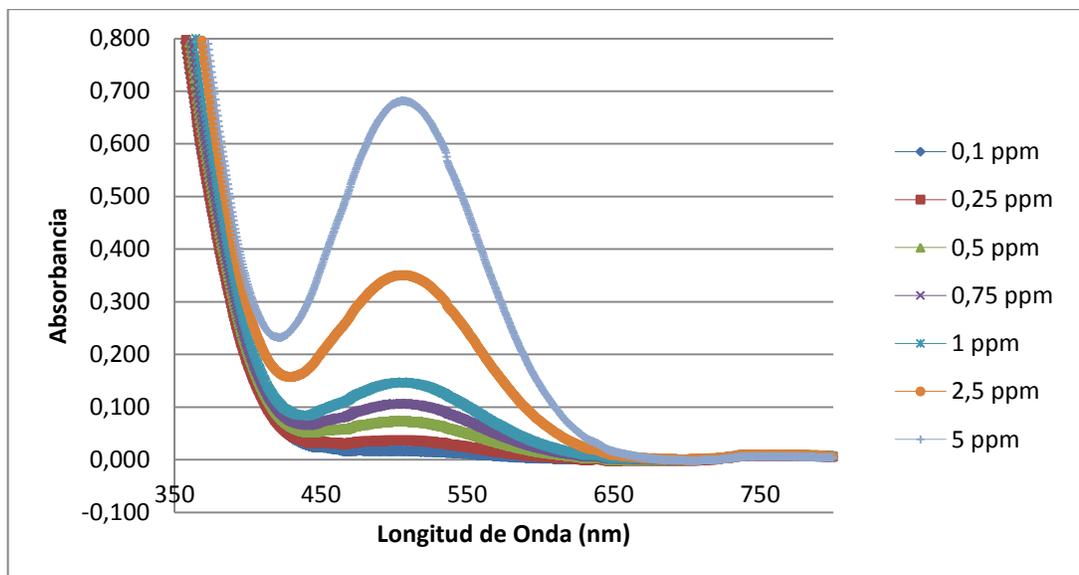
Figura E3. Curva de calibración para determinación de fenol colorimétrico. Realizada en Espectrofotómetro UV 2600 marca SHIMADZU, Fecha: 31 de Agosto de 2016.



Fuente: Esta investigación.

En la Figura E4, se indica el barrido espectral realizado a cada una de los patrones de calibración.

Figura E4. Espectros generados en curva de calibración para determinación de fenol colorimétrico. Barrido: 200 – 700 nm, longitud de onda max (510 nm). Realizada en Espectrofotómetro UV 1280 marca SHIMADZU, Fecha: 13 de Abril de 2016.



Fuente: Esta investigación.

## PROCEDIMIENTO PARA SEGUIMIENTO COLORIMÉTRICO

Para llevar a cabo el seguimiento colorimétrico de una determinada muestra problema se realiza el procedimiento que se detalla a continuación.

Tomar 1,0 mL de la muestra aforar a 10 mL con agua destilada y efectuar el mismo procedimiento descrito para la curva de calibración y finalmente interpolar los valores de absorbancia en la curva de calibración para obtener los valores de concentración.