



UNIVERSIDAD  
DE LA REPÚBLICA  
URUGUAY

Tesis de Doctorado en Química

**CATALIZADORES A PARTIR DE ARCILLA  
MONTMORILLONÍTICA NACIONAL PARA PROCESOS TIPO  
FOTO-FENTON HETEROGÉNEOS**

**Lic. Andrea De León**

**Directores de Tesis:**

**Dr. Juan Bussi**

**MSc. Marta Sergio**

**Laboratorio de Físicoquímica de Superficies  
Facultad de Química  
Universidad de la República**

**Montevideo, 2015**



*A mi familia...*

*“Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo y no en el resultado.  
Un esfuerzo total es una victoria completa”.*

*Mahatma Gandhi*

## **Agradecimientos**

A mis directores, MSc. Marta Sergio y Dr. Juan Bussi, por brindarme la oportunidad de realizar la Tesis, por su orientación y confianza.

A los integrantes del Tribunal: Prof. I.Q Isabel Dol, Dr. Jorge Castiglioni y Dr. Enrique Dalchiele por su interés y participación en la evaluación de la presente Tesis.

A la Dra. Mariela Pistón de la Cátedra de Química Analítica, Facultad de Química, por su colaboración en los análisis por Espectroscopia de Absorción Atómica.

Al Dr. Ricardo Faccio del CrisMat-Lab, Facultad de Química, por su colaboración en los análisis por Difracción de Rayos X y su interpretación.

Al Dr. Horancio Heinzen y al Dr. Andrés Pérez de la Cátedra de Farmacognosia y Productos Naturales, Facultad de Química, por su orientación en las actividades de degradación de atrazina.

A la Cátedra de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Facultad de Química, por permitir el uso de un destilador Kjeldahl automático.

Al Q.F Antonio Malanga del Polo Tecnológico de Pando, por su colaboración en la determinación de distribuciones de tamaño de partícula.

Al Laboratorio de Tecnogestión, Dirección Nacional de Minería y Geología (DINAMIGE) del Ministerio de Industria, Energía y Minería de Uruguay (MIEM), por los análisis por Fluorescencia de Rayos X.

Al Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), Santa Fe, Argentina, donde realicé estadías de investigación en el marco de la Tesis, especialmente al Dr. Orlando Alfano, a la Dra. Guadalupe Ortiz de la Plata y al Sr. Antonio Negro del Grupo de Ingeniería de los fotorreactores, por su colaboración y generosidad. Sin ellos gran parte de esta Tesis no habría sido posible.

Al Dr. Sergio Marchetti del Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA), La Plata, Argentina, por su colaboración en los análisis por Espectroscopia Mössbauer y en la interpretación de los resultados.

Al Dr. Karim Sapag del Instituto de Física Aplicada de la Universidad Nacional de San Luis (UNSL), Argentina, por su colaboración en la obtención de las isothermas de adsorción de nitrógeno.

A mis compañeros de la Cátedra de Fisicoquímica quienes, de diferentes formas, me han apoyado durante estos años, en especial a Carolina, Alejandro y Nicolás.

Finalmente a la Comisión Sectorial de Investigación Científica (CSIC), a la Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII) y al Programa de Desarrollo de la Ciencias Básicas (PEDECIBA), por su colaboración en la financiación de las actividades realizadas.

## Resumen

---

Uno de los problemas más importantes que afronta la humanidad es la contaminación de los recursos hídricos y la disponibilidad de agua potable para vastos sectores de la población. En muchos casos estos contaminantes tienen efectos nocivos sobre distintas formas de vida, constituyendo un riesgo ambiental y sanitario que se agudiza frente a la creciente demanda de agua de calidad. Por esta razón, el desarrollo de procesos que permitan la eliminación de contaminantes del agua resulta una contribución al desarrollo sustentable.

Los métodos convencionales para el tratamiento de aguas resultan ineficientes en el caso de contaminantes recalcitrantes y/o de elevada toxicidad. Para este conjunto de contaminantes se requieren técnicas no convencionales más efectivas.

Entre las técnicas no convencionales se encuentran los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO), efectivos en la oxidación prácticamente total de un gran número de contaminantes orgánicos resistentes a los tratamientos convencionales. Entre los PAO más interesantes se encuentra el proceso foto-Fenton que consiste en la generación de radicales hidroxilo, de alto poder oxidante, mediante la acción combinada de hierro y peróxido de hidrógeno en una solución irradiada con luz adecuada. Este proceso presenta como desventaja la necesidad de remover el hierro en solución luego del tratamiento, lo que encarece el proceso. Esto puede evitarse utilizando sólidos catalíticamente activos en este tipo de procesos, lo que facilita la separación y recuperación del catalizador y posibilita su reutilización. Es así como en los últimos años se han desarrollado los denominados procesos foto-Fenton heterogéneos.

En Uruguay existe un yacimiento de arcillas montmorilloníticas de alta pureza, ubicado en Bañado de Medina, Departamento de Cerro Largo. La presente Tesis está orientada a la obtención de catalizadores activos en procesos tipo foto-Fenton, a partir de esta arcilla montmorillonítica, con miras a valorizar un recurso natural nacional y

favorecer el desarrollo de un proceso que contribuya a resolver problemas de contaminación del agua.

Se prepararon catalizadores incorporando hierro como especie activa en la arcilla mediante la técnica de pilareado, obteniendo arcillas pilareadas con hierro (Fe-PILCs). Se recurrió a diferentes técnicas para caracterizar la arcilla y los catalizadores. Se estudió la influencia de diferentes parámetros de preparación en las propiedades de los catalizadores y en su desempeño catalítico en el proceso foto-Fenton, aplicado a la degradación del colorante naranja de metilo como compuesto modelo. Se estudió la influencia del fenómeno de adsorción del compuesto a degradar sobre el catalizador y del pH del medio en la actividad catalítica. Para ello se utilizaron compuestos modelo con diferentes propiedades: azul de metileno, naranja de metilo y fenol. Además se ensayó la aplicación del proceso foto-Fenton heterogéneo empleando una de las Fe-PILCs, a la degradación de atrazina en medio acuoso. Este herbicida es uno de los contaminantes del agua producto de la actividad agropecuaria de nuestro país.

La Tesis aborda también el estudio de la eficiencia en el uso de la radiación del proceso foto-Fenton heterogéneo con Fe-PILCs como catalizadores, mediante la determinación de la eficiencia aparente y la eficiencia cuántica del proceso. Para ello se evaluó la actividad catalítica en la degradación del contaminante 2-clorofenol, se cuantificó el flujo de radiación que ingresa al medio de reacción y la velocidad de absorción de fotones en el mismo. Esto requirió la determinación de las propiedades ópticas de las Fe-PILCs en suspensión mediante medidas espectrofotométricas y la resolución de la Ecuación de Transferencia de Radiación utilizando un método numérico.

## **Organización de la Tesis**

---

### **Capítulo 1 INTRODUCCIÓN**

Se plantea la necesidad de desarrollar tecnologías que permitan reducir la contaminación del agua. Se presentan los Procesos Avanzados de Oxidación como una alternativa eficiente y en particular los procesos tipo foto-Fenton heterogéneos. Se presentan antecedentes de catalizadores obtenidos a partir de arcillas para este tipo de procesos. Se establecen los objetivos de la Tesis, así como la estrategia y metodología utilizada.

### **Capítulo 2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES**

Se incluye información sobre arcillas, en particular sobre las montmorillonitas. Se describe el pilareado de arcillas, técnica empleada en la Tesis para la preparación de catalizadores. Se presentan las características de la arcilla montmorillonítica nacional empleada. Se detalla la preparación de los catalizadores a partir de la arcilla mediante su pilareado con hierro, variando algunos de los parámetros de preparación, dando lugar a las Fe-PILCs.

### **Capítulo 3 CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS**

Se presentan los principios básicos de las técnicas empleadas para la caracterización de los sólidos. Se describe la metodología y los equipos utilizados en cada caso. Se presentan y discuten los resultados de la caracterización de la arcilla de partida y los catalizadores.

### **Capítulo 4 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA**

Se presenta la evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores en procesos tipo foto-Fenton heterogéneo. Se incluye el estudio de la influencia de los parámetros de preparación de las Fe-PILCs, así como la influencia del fenómeno de adsorción y del pH

del medio en su desempeño catalítico. Además se presentan los resultados de la aplicación del proceso tipo foto-Fenton heterogéneo con una Fe-PILC a la degradación de atrazina.

#### **Capítulo 5 PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS CATALIZADORES**

Se presenta la determinación de las propiedades ópticas (coeficiente de absorción, coeficiente de dispersión y la función de fase para la dispersión) de Fe-PILCs en suspensión acuosa. Estas propiedades permiten determinar la distribución de la intensidad de la radiación y la velocidad de absorción de fotones en el reactor, necesaria para determinar la eficiencia cuántica del proceso en el Capítulo 6.

#### **Capítulo 6 EFICIENCIA CUÁNTICA Y EFICIENCIA APARENTE**

Se presenta la evaluación de la eficiencia en el uso de la radiación del proceso tipo foto-Fenton heterogéneo con Fe-PILCs como catalizadores, mediante la determinación de la eficiencia cuántica y de la eficiencia aparente. Se incluye la evaluación catalítica de las Fe-PILCs, la cuantificación del flujo de radiación que ingresa al reactor y la evaluación de la velocidad de absorción de fotones en el mismo.

#### **Capítulo 7 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS**

Se presentan las conclusiones generales de la Tesis así como los posibles caminos para continuar con la investigación en la temática, profundizando y complementando los avances en el conocimiento logrados con la Tesis.

## Índice general

---

Agradecimientos.....	ii
Resumen.....	iv
Organización de la Tesis.....	vi
Índice general.....	viii
Índice de Figuras.....	xiv
Índice de Tablas.....	xix
<b>Capítulo 1 INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1 La problemática del agua.....	2
1.2 Procesos Avanzados de Oxidación.....	3
1.3 Proceso Fenton.....	6
1.4 Proceso foto-Fenton.....	7
1.5 Proceso foto-Fenton Heterogéneo.....	8
1.6 Catalizadores en procesos foto-Fenton heterogéneos.....	9
1.6.1 Catalizadores a partir de arcillas.....	10
1.7 Objetivos de la Tesis.....	13
1.7.1 Objetivo general.....	13
1.7.2 Objetivos específicos.....	13
1.8 Metodología.....	14
<b>Capítulo 2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.....</b>	<b>16</b>
2.1 Introducción.....	17
2.1.1 Arcillas.....	17
2.1.2 Montmorillonitas.....	21
2.1.3 Propiedades fisicoquímicas de las montmorillonitas.....	22
2.1.4 La montmorillonita de Bañado de Medina.....	24

2.1.5 Arcillas pilareadas.....	26
2.1.6 Arcillas pilareadas con hierro.....	27
2.2 Experimental.....	29
2.2.1 Pretratamiento de la arcilla.....	30
2.2.2 Síntesis del policatión de hierro.....	31
2.2.3 Pilareado.....	32
2.2.3.1 Catalizadores C <sub>R-te-Tc</sub> .....	32
2.2.3.2 Catalizadores C-R.....	34
<b>Capítulo 3 CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS.....</b>	<b>36</b>
3.1 Técnicas de caracterización.....	37
3.1.1 Determinación de la capacidad de intercambio catiónico.....	37
3.1.2 Análisis termogravimétrico.....	37
3.1.3 Isotermas de adsorción de nitrógeno.....	39
3.1.3.1 Determinación del área específica.....	42
3.1.3.2 Determinación del volumen específico de microporos.....	43
3.1.4 Fluorescencia de rayos X.....	45
3.1.5 Difracción de rayos X.....	47
3.1.6 Microscopía electrónica de barrido.....	49
3.1.7 Espectroscopia Mössbauer.....	51
3.1.8 Espectroscopia de absorción atómica.....	54
3.2 Resultados.....	56
3.2.1 Caracterización de la arcilla.....	56
3.2.2 Caracterización de los catalizadores C <sub>R-te-Tc</sub> .....	61
3.2.2.1 Influencia de la temperatura de calcinación.....	61
3.2.2.2 Influencia del tiempo de envejecimiento.....	65
3.2.2.3 Influencia de la relación complejo/arcilla.....	67

3.2.2.4 Conclusiones.....	71
3.2.3 Caracterización de los catalizadores C-R.....	72
3.2.3.1 Conclusiones.....	88
<b>Capítulo 4 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.....</b>	<b>90</b>
4.1 Introducción.....	91
4.1.1 Influencia de los parámetros de preparación, la adsorción y el pH en el proceso catalítico.....	91
4.1.1.1 Características de los compuestos modelo.....	92
4.1.2 Aplicación de Fe-PILC a la degradación de un agroquímico: atrazina.....	98
4.2 Experimental.....	100
4.2.1 Reactor catalítico.....	100
4.2.2 Ensayos catalíticos.....	102
4.2.2.1 Estudio de la influencia de parámetros de preparación.....	103
4.2.2.2 Estudio de la influencia de la adsorción y el pH.....	104
4.2.2.3 Estudio de degradación de atrazina.....	105
4.2.3 Técnicas analíticas.....	105
4.3 Resultados.....	106
4.3.1 Influencia de parámetros de preparación .....	106
4.3.1.1 Temperatura de calcinación.....	106
4.3.1.2 Tiempo de envejecimiento.....	108
4.3.1.3 Relación complejo/arcilla.....	110
4.3.1.4 Mineralización.....	114
4.3.1.5 Lixiviación de hierro.....	115
4.3.2 Influencia de la adsorción y el pH usando diferentes compuestos modelo.....	117

4.3.2.1	Azul de metileno.....	117
4.3.2.2	Naranja de metilo.....	121
4.3.2.3	Fenol.....	123
4.3.2.4	Mineralización.....	125
4.3.2.5	Lixiviación de hierro.....	126
4.3.2.6	Discusión.....	127
4.3.3	Degradación de atrazina.....	129
<b>Capítulo 5</b>	<b>PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS CATALIZADORES.....</b>	<b>133</b>
5.1	Introducción.....	134
5.2	El modelo del campo radiante y las propiedades ópticas.....	135
5.3	Metodología para determinar las propiedades ópticas .....	136
5.3.1	El campo radiante en la celda de flujo.....	137
5.3.2	Coeficiente de extinción.....	139
5.3.3	Transmitancia y reflectancia difusa.....	139
5.3.4	Resolución de la RTE en la celda.....	139
5.3.5	Optimización de la estimación de parámetros.....	140
5.4	Experimental.....	144
5.4.1	Descripción del equipo fotométrico.....	144
5.4.2	Selección del rango de tamaño de partícula.....	145
5.4.3	Medidas para la determinación de propiedades ópticas.....	146
5.4.4	Distribución de tamaño de partícula.....	146
5.5	Resultados.....	146
5.5.1	Distribución de tamaño de partícula.....	146
5.5.2	Transmitancia colimada y coeficiente de extinción.....	147
5.5.3	Coeficiente de absorción.....	152
5.5.4	Coeficiente de dispersión.....	155

5.5.5	Factor de asimetría de la Función de Fase.....	156
5.5.6	Validación de la metodología empleada.....	157
5.6	Conclusiones.....	158
<b>Capítulo 6</b>	<b>EFICIENCIA CUÁNTICA Y EFICIENCIA APARENTE.....</b>	<b>159</b>
6.1	Introducción.....	160
6.1.1	Eficiencia cuántica o absoluta.....	161
6.1.2	Eficiencia fotónica o aparente.....	162
6.1.3	Estudio de la eficiencia del proceso foto-Fenton con arcillas pilareadas con hierro.....	163
6.1.4	Contaminante modelo: 2-clorofenol.....	163
6.2	Experimental.....	166
6.2.1	Descripción del reactor.....	166
6.2.2	Determinación del flujo de radiación que ingresa al reactor.....	169
6.2.3	Ensayos catalíticos.....	171
6.2.4	Técnicas analíticas.....	172
6.3	Resultados.....	172
6.3.1	Flujo de radiación que ingresa al reactor.....	172
6.3.2	Actividad catalítica.....	173
6.4	Determinación de eficiencias.....	183
6.4.1	Determinación de la eficiencia fotónica o aparente.....	183
6.4.2	Determinación de la LVRPA en el reactor.....	186
6.4.3	Determinación de la eficiencia cuántica o absoluta.....	188
6.5	Conclusiones.....	190
<b>Capítulo 7</b>	<b>CONCLUSIONES y PERSPECTIVAS.....</b>	<b>192</b>
7.1	Conclusiones generales.....	193
7.2	Perspectiva.....	195

<b>APÉNDICE A: Técnicas analíticas.....</b>	<b>197</b>
<b>APÉNDICE B: Patrones de DRX (JCPDS).....</b>	<b>203</b>
<b>APÉNDICE C: Publicaciones y presentaciones.....</b>	<b>209</b>
<b>NOMENCLATURA.....</b>	<b>212</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>216</b>

## Índice de Figuras

---

Figura 2.1	Representación de la unidad estructural tetraédrica y de la capa tetraédrica.....	19
Figura 2.2	Representación de la unidad estructural octaédrica y de la capa octaédrica.....	20
Figura 2.3	Representación de la estructura de una montmorillonita.....	22
Figura 2.4	Ubicación de la localidad de Bañado de Medina.....	25
Figura 2.5	Vista del yacimiento ubicado en Bañado de Medina.....	25
Figura 2.6	Esquema del procedimiento de pilareado.....	26
Figura 2.7	Diagrama de flujo de la preparación de las Fe-PILCs.....	30
Figura 2.8	La arcilla antes y después del pretratamiento.....	31
Figura 2.9	Fe-PILCs con diferente contenido de hierro: C-0.5, C-1.0, C-0.5.....	35
Figura 3.1	Curvas TGA y DrTGA representativas del análisis termogravimétrico.....	38
Figura 3.2	Clasificación de isothermas de adsorción física según IUPAC.....	40
Figura 3.3	Tipos de ciclos de histéresis.....	41
Figura 3.4	Esquema del proceso de fluorescencia de rayos X.....	45
Figura 3.5	Espectro de fluorescencia de rayos X.....	46
Figura 3.6	Difracción de rayos X por los planos de un cristal.....	47
Figura 3.7	Esquema de un difractómetro de rayos X.....	49
Figura 3.8	Interacciones hiperfinas observables en el espectro Mössbauer.....	53
Figura 3.9	Micrografía SEM de la arcilla.....	56
Figura 3.10	Diagrama de DRX de la arcilla.....	58
Figura 3.11	Resultados del análisis termogravimétrico para la arcilla.....	59
Figura 3.12	Isoterma de adsorción de nitrógeno para la arcilla.....	60
Figura 3.13	Espectro Mössbauer para la arcilla a 298 K.....	60
Figura 3.14	Resultados del análisis termogravimétrico para I <sub>5-3h</sub> .....	62
Figura 3.15	Isothermas de adsorción de nitrógeno para las Fe-PILCs calcinadas a diferente temperatura.....	64
Figura 3.16	Isothermas de adsorción de nitrógeno para las Fe-PILCs con diferente tiempo de envejecimiento.....	66
Figura 3.17	Fe incorporado en las Fe-PILCs en función de la relación	

	complejo/arcilla.....	68
Figura 3.18	Isotermas de adsorción de nitrógeno de las Fe-PILCs con diferente relación complejo/arcilla.....	69
Figura 3.19	Diagrama de DRX para las Fe-PILCs: C <sub>0.5-3h-400</sub> , C <sub>1-3h-400</sub> , C <sub>2-3h-400</sub> y C <sub>5-3h-400</sub> .....	70
Figura 3.20	Resultados del análisis termogravimétrico para I-3.5.....	72
Figura 3.21	Resultados del análisis termogravimétrico para I-1.0.....	73
Figura 3.22	Resultados del análisis termogravimétrico para I-0.5.....	73
Figura 3.23	Diagrama de DRX para las arcillas intercambiadas: I-0.5, I-1.0 y I-3.5 y las Fe-PILCs: C-0.5, C-1.0 y C-3.5.....	75
Figura 3.24	Fe incorporado en las Fe-PILCs en función de la relación complejo/arcilla.....	77
Figura 3.25	Micrografía SEM de la Fe-PILC C-0.5.....	77
Figura 3.26	Micrografía SEM de la Fe-PILC C-1.0.....	78
Figura 3.27	Micrografía SEM de la Fe-PILC C-3.5.....	78
Figura 3.28	Contenido de hierro en la superficie de las Fe-PILCs C-0.5, C-1.0 y C-3.5 determinado por EDS.....	79
Figura 3.29	Isotermas de adsorción de nitrógeno para la arcilla y las Fe-PILCs C-0.5, C-1.0 y C-3.5.....	80
Figura 3.30	Esquema de la estructura delaminada de la Fe-PILC.....	83
Figura 3.31	Espectros Mössbauer a 298 K para C-0.5, C-1.0 y C-3.5.....	84
Figura 3.32	Espectro Mössbauer a 12 K para el catalizador C-3.5.....	85
Figura 4.1	Estructura química del azul de metileno en función del pH (pKa 5,6).....	93
Figura 4.2	Estructura química del naranja de metilo a) pH básico, b) pH ácido.....	95
Figura 4.3	Estructura química de la molécula de fenol.....	97
Figura 4.4	Estructura química de la molécula de atrazina.....	98
Figura 4.5	Esquema de la vista frontal del reactor sin reflector.....	101
Figura 4.6	Esquema de un corte transversal del reactor.....	101
Figura 4.7	Espectro de emisión de la lámpara Philips TLD 18W/08 extraído del folleto con la descripción de la lámpara.....	102
Figura 4.8	Remoción de NM en los ensayos de adsorción para catalizadores	

	preparados con diferente temperatura de calcinación.....	107
Figura 4.9	Remoción de NM en los ensayos foto-Fenton con catalizadores preparados con diferente temperatura de calcinación.....	108
Figura 4.10	Remoción de NM en los ensayos de adsorción con catalizadores preparados con diferente tiempo de envejecimiento.....	109
Figura 4.11	Remoción de NM en los ensayos foto-Fenton con catalizadores preparados con diferente tiempo de envejecimiento.....	110
Figura 4.12	Remoción de NM en los ensayos de adsorción con catalizadores preparados con diferente relación complejo/arcilla.....	111
Figura 4.13	Remoción de NM en los ensayos foto-Fenton con catalizadores preparados con diferente relación complejo/arcilla.....	112
Figura 4.14	Incremento en la remoción de NM por el proceso catalítico respecto a la adsorción con catalizadores preparados con diferente relación complejo/arcilla.....	113
Figura 4.15	Remoción de AM en los ensayos de adsorción y foto-Fenton a pH 3 y pH 6 con el catalizador C-3.5.....	118
Figura 4.16	Remoción de AM en los ensayos de adsorción, Fenton y foto-Fenton a pH 3 con el catalizador C-3.5 y en los ensayos fotólisis y blanco.....	120
Figura 4.17	Remoción de NM en los ensayos de adsorción y foto-Fenton a pH 3 y pH 6 con el catalizador C-3.5.....	121
Figura 4.18	Remoción de NM en los ensayos de adsorción, Fenton y foto-Fenton a pH 3 con el catalizador C-3.5 y en los ensayos fotólisis y blanco.....	122
Figura 4.19	Fenol en solución en los ensayos de adsorción y foto-Fenton a pH 3 y pH 6 con el catalizador C-3.5.....	124
Figura 4.20	Remoción de fenol en los ensayos de adsorción, Fenton y foto-Fenton a pH 3 con el catalizador C-3.5 y en los ensayos fotólisis y blanco.....	125
Figura 4.21	TOC en solución en los ensayos foto-Fenton a pH 3 con el catalizador C-3.5 para AM, NM y fenol.....	126
Figura 4.22	Incremento en la remoción de AM, NM y fenol por el proceso catalítico respecto a la adsorción, con el catalizador C-3.5 a pH 3 y a pH 6.....	128
Figura 4.23	Remoción de atrazina en el ensayo de adsorción con C-3.5.....	130

Figura 4.24	Remoción de atrazina en condiciones foto-Fenton con C-3.5.....	130
Figura 4.25	Intermediarios de reacción detectados en el ensayo foto-Fenton con atrazina.....	131
Figura 4.26	Concentración de desetil-atrazina durante el ensayo foto-Fenton.....	133
Figura 5.1	Representación esquemática de la celda espectrofotométrica y del sistema de coordenadas.....	137
Figura 5.2	Representación esquemática de la esfera integradora para medición de transmitancia difusa y reflectancia difusa.....	140
Figura 5.3	Representación de los flujos espectrales netos de radiación entrante y saliente a la celda espectrofotométrica.....	141
Figura 5.4	Algoritmo para la estimación de parámetros ópticos para la longitud de onda ( $\lambda$ ) y carga de catalizador ( $C_{cat}$ ) dada.....	143
Figura 5.5	Esquema del sistema de celda de flujo.....	144
Figura 5.6	Imagen parcial del espectrofotómetro Optronic con esfera integradora.....	145
Figura 5.7	Distribución de tamaño de partícula para las suspensiones de Fe-PILCs.....	147
Figura 5.8	Transmitancia colimada en función de la longitud de onda para diferentes cargas del catalizador C-3.5.....	148
Figura 5.9	Transmitancia colimada en función de la longitud de onda para los catalizadores C-0.5, C-1.0 y C-3.5 y $C_{cat} = 1.0 \text{ g L}^{-1}$ .....	149
Figura 5.10	Coefficiente de extinción en función de la longitud de onda para diferentes cargas del catalizador C-3.5.....	149
Figura 5.11	Regresión lineal para el gráfico del coeficiente de extinción en función de la carga de catalizador a 360 nm para los catalizadores C-0.5, C-1.0 y C-3.5.....	150
Figura 5.12	Coefficiente de extinción específico en función de la longitud de onda para los catalizadores C-0.5, C-1.0 y C-3.5.....	151
Figura 5.13	Regresión lineal para el gráfico coeficiente de absorción en función de la carga de catalizador a 360 nm para los catalizadores C-0.5, C-1.0 y	

	C-3.5.....	153
Figura 5.14	Coeficiente de absorción específico en función de la longitud de onda para los catalizadores C-0.5, C-1.0 y C-3.5.....	154
Figura 5.15	Coeficiente de dispersión específico en función de la longitud de onda para los catalizadores C-0.5, C-1.0 y C-3.5.....	155
Figura 5.16	Valores experimentales y estimados por el modelo de transmitancia difusa y reflectancia difusa para una carga de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de C-3.5.....	157
Figura 6.1	Estructura química de la molécula de 2-clorofenol.....	166
Figura 6.2	Esquema e imagen del reactor.....	167
Figura 6.3	Espectro de emisión de energía relativa ( $f_\lambda$ ) de la lámpara TL'D 18W/08.....	167
Figura 6.4	Actinometría: concentración de $\text{Fe}^{2+}$ en función del tiempo.....	173
Figura 6.5	Degradación de 2-CP en condiciones foto-Fenton con $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de C-0.5.....	174
Figura 6.6	Degradación de 2-CP en condiciones foto-Fenton con $0,2 \text{ g L}^{-1}$ de C-0.5.....	175
Figura 6.7	Degradación de 2-CP en condiciones Fenton con $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de C-0.5.....	178
Figura 6.8	Degradación de 2-CP en condiciones Fenton con $0,2 \text{ g L}^{-1}$ de C-0.5.....	179
Figura 6.9	Degradación de 2-CP en condiciones foto-Fenton con $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de C-3.5.....	180
Figura 6.10	Degradación de 2-CP en condiciones foto-Fenton con $0,2 \text{ g L}^{-1}$ de C-3.5.....	180
Figura 6.11	Degradación de 2-CP en condiciones Fenton con $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de C-3.5.....	181
Figura 6.12	Degradación de 2-CP en condiciones Fenton con $0,2 \text{ g L}^{-1}$ de C-3.5.....	181
Figura 6.13	Distribución espacial de la LVRPA en el reactor en función de la coordenada axial del reactor (x) para diferentes cargas del catalizador C-0.5.....	187
Figura 6.14	Distribución espacial de la LVRPA en el reactor en función de la coordenada axial del reactor (x) para diferentes cargas del catalizador C-3.5.....	187

## Índice de Tablas

---

Tabla 1.1	Clasificación de los Procesos Avanzados de Oxidación.....	5
Tabla 2.1	Identificación de las arcillas intercambiadas ( $I_{R-te}$ ) según el valor de los parámetros de preparación R y te.....	33
Tabla 2.2	Identificación de las Fe-PILCs ( $C_{R-te-Tc}$ ) según el valor de los parámetros de preparación R, te y Tc.....	34
Tabla 3.1	Composición química de la arcilla determinada por EDXRF.....	57
Tabla 3.2	Datos del DRX para la arcilla y los picos identificados.....	58
Tabla 3.3	Parámetros Mössbauer a 298 K para la arcilla.....	60
Tabla 3.4	Contenido de hierro de Fe-PILCs calcinadas a diferente temperatura.....	63
Tabla 3.5	Propiedades texturales de Fe-PILCs calcinadas a diferente temperatura.....	64
Tabla 3.6	Contenido de hierro de Fe-PILCs con diferente tiempo de envejecimiento.....	65
Tabla 3.7	Propiedades texturales de Fe-PILCs con diferente tiempo de envejecimiento.....	67
Tabla 3.8	Contenido de hierro de Fe-PILCs con diferente relación complejo/arcilla.....	68
Tabla 3.9	Propiedades texturales de Fe-PILCs con diferente relación complejo/arcilla.....	70
Tabla 3.10	Análisis termogravimétrico: identificación de procesos de pérdidas de masa para las arcillas intercambiadas I-0.5, I-1.0 e I-3.5.....	74
Tabla 3.11	Composición química de las Fe-PILCs determinada por EDXRF.....	76
Tabla 3.12	Contenido de hierro en la superficie de las Fe-PILCs C-0.5, C-1.0 y C-3.5 determinado por EDS.....	79
Tabla 3.13	Parámetros texturales para la arcilla y las Fe-PILCs C-0.5, C-1.0 y C-3.5..	81
Tabla 3.14	Parámetros hiperfinos Mössbauer a 298 K de C-0.5, C-1.0 y C-3.5.....	84
Tabla 3.15	Parámetros hiperfinos Mössbauer a 12 K para C-3.5.....	87
Tabla 4.1	Información física y química del azul de metileno.....	94
Tabla 4.2	Información física y química del naranja de metilo.....	96
Tabla 4.3	Propiedades físicas y químicas del fenol.....	97

Tabla 4.4	Información física y química de la atrazina.....	99
Tabla 4.5	Descripción esquemática de los ensayos catalíticos.....	103
Tabla 4.6	Condiciones experimentales en los ensayo con los catalizadores $C_{R-te-Tc}$ y NM.....	104
Tabla 4.7	Condiciones experimentales en los ensayos con C-3.5, AM, NM y fenol.....	104
Tabla 4.8	Condiciones experimentales en los ensayos con atrazina.....	105
Tabla 4.9	TOC remanente al final de los ensayos foto-Fenton con los catalizadores $C_{R-te-Tc}$ .....	114
Tabla 4.10	Lixiviación de hierro en los ensayos en condiciones foto-Fenton con los catalizadores $C_{R-te-Tc}$ .....	116
Tabla 4.11	Lixiviación de hierro en las experiencias con el catalizador C-3.5.....	127
Tabla 5.1	Fracciones separadas según tamaño de partícula de C-3.5.....	145
Tabla 5.2	Parámetros estadísticos de la distribución de tamaño de partícula para las suspensiones de las Fe-PILCs.....	147
Tabla 5.3	Coefficiente de extinción específico en función de la longitud de onda, $\beta_{\lambda}^*$ ( $cm^2 g^{-1}$ ), para los catalizadores. A fines comparativos se incluyen valores de bibliografía para goetita y nZVI.....	152
Tabla 5.4	Factor de Asimetría de la función de fase de Henyey-Greenstein ( $g_{\lambda}$ ) en función de la longitud de onda para las Fe-PILCs, goethite and nZVI.....	156
Tabla 6.1	Información física y química del 2-clorofenol.....	165
Tabla 6.2	Espectro de emisión de la lámpara Philips TL'D 18W/08.....	168
Tabla 6.3	Rendimiento cuántico del actinómetro ferrioxalato de potasio.....	170
Tabla 6.4	Concentración de $Fe^{2+}$ en el reactor durante la actinometría.....	172
Tabla 6.5	Desempeño catalítico de los catalizadores C-0.5 y C-3.5 en los ensayos en condiciones foto-Fenton.....	182
Tabla 6.6	Eficiencia aparente de degradación de 2-CP en condiciones foto-Fenton para diferentes cargas de los catalizadores C-0.5 y C-3.5 a los 120 min de reacción.....	184
Tabla 6.7	Eficiencia aparente de mineralización en condiciones foto-Fenton para diferentes cargas de los catalizadores C-0.5 y C-3.5 a los 180 min de	

	reacción.....	185
Tabla 6.8	Eficiencia cuántica de degradación de 2-CP en condiciones foto-Fenton para diferentes cargas de los catalizadores C-0.5 y C-3.5 a los 120 min de reacción.....	189
Tabla 6.9	Eficiencia cuántica de mineralización en condiciones foto-Fenton para diferentes cargas de los catalizadores C-0.5 y C-3.5 a los 180 min de reacción.....	190

# **INTRODUCCIÓN**

En el presente capítulo se aborda la problemática del agua y se plantea la necesidad de desarrollar tecnologías que permitan reducir su grado de contaminación. Se presentan los Procesos Avanzados de Oxidación como una alternativa eficiente para el tratamiento de contaminantes en medio acuoso y en particular los procesos Fenton y foto-Fenton, dos de los más utilizados. Se presentan antecedentes de catalizadores obtenidos a partir de arcillas que han resultado activos en procesos foto-Fenton heterogéneos. Finalmente se plantean los objetivos de la Tesis así como la estrategia y metodología utilizada.

## **1.1 LA PROBLEMÁTICA DEL AGUA**

El agua participa en una amplia variedad de procesos físicos, químicos y biológicos indispensables para el desarrollo de la vida así como en múltiples actividades humanas a pequeña y gran escala.

Según su procedencia, el agua contiene cantidades variables de distintos materiales disueltos o en suspensión que afectan sus propiedades organolépticas (color, sabor, olor, turbidez) y en forma más general, comprometen la calidad requerida por los distintos usos a los que se destina (consumo humano y animal, riego, industrial, entre otros). Por otra parte, la actividad humana (descargas industriales y domésticas, uso de pesticidas y fertilizantes) contribuye a aumentar el nivel de contaminación de las aguas tanto superficiales como subterráneas. En muchos casos, por su naturaleza química, estos contaminantes, ya sean de origen natural o antropogénico, tienen efectos nocivos sobre las distintas formas de vida y ecosistemas, constituyendo un riesgo ambiental y sanitario que se agudiza frente a la creciente demanda de agua de buena calidad.

Los avances en el conocimiento que vincula la calidad del agua con los efectos derivados de su uso, han conducido a progresivas exigencias ambientales, reflejadas en el desarrollo de normativas cada vez más exigentes, que regulan el tipo y cantidad de

contaminantes que es posible verter a la red y a los cursos de agua. Ello implica en muchos casos restricciones para diversas actividades o la necesidad de invertir en tecnología, pudiendo así incluso poner en riesgo la viabilidad económica de ciertos emprendimientos.

Para reducir el grado de contaminación del agua se dispone de distintas tecnologías. Las plantas de tratamiento a gran escala utilizan habitualmente métodos físicos (filtración, ósmosis inversa y adsorción con carbón activado), químicos (cloración, ozonización y oxidación térmica) y biológicos. En general el tratamiento implica la eliminación del material en suspensión y luego la descontaminación mediante un método biológico. Para algunos contaminantes estos tratamientos convencionales resultan inadecuados para alcanzar el grado de calidad requerido por la legislación o para el eventual uso del efluente tratado (Litter 2005). Un ejemplo lo constituyen los metales pesados y compuestos orgánicos como pesticidas, hidrocarburos clorados, colorantes, desinfectantes y contaminantes farmacéuticos y biomédicos, que tienen baja o nula biodegradabilidad y/o que, debido a su toxicidad, plantean serios problemas ambientales (Malato y col. 2002) o imposibilitan los tratamientos biológicos habituales. Para estos contaminantes bio-recalcitrantes se requiere otro tipo de técnicas. Por estas razones se trabaja en el desarrollo de nuevas tecnologías no convencionales que permitan reducir el grado de contaminación de los efluentes y en la implementación de tratamientos de efluentes y aguas más eficientes que, a un menor costo, contribuyan al desarrollo sostenible y a la mejora de la calidad de vida de sectores cada vez más amplios de la población.

## **1.2 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN**

Entre las técnicas no convencionales para el tratamiento de aguas se encuentran los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO), que permiten la conversión eficiente de la

materia orgánica en compuestos inorgánicos estables como agua, dióxido de carbono y sales (mineralización).

Los PAO se definen como procesos que involucran la generación y uso de especies transitorias de alto poder oxidante, principalmente el radical hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ) (Glaze 1987), altamente efectivo en la oxidación de la materia orgánica. El  $\text{HO}^\bullet$  ( $E_{25^\circ\text{C}}^0 = 2,80 \text{ V}$ ) es el oxidante más energético después del flúor ( $E_{25^\circ\text{C}}^0 = 2,87 \text{ V}$ ), siendo capaz de atacar a la mayoría de los compuestos orgánicos con una constante de velocidad en el rango de  $10^6$ - $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Malato y col. 2002). Cabe destacar que para que los PAO sean eficientes deben generar altas concentraciones de radicales en estado estacionario (Domènech y col. 2001). El  $\text{HO}^\bullet$  puede generarse por medios fotoquímicos o por otras formas de energía. Por lo tanto, desde este punto de vista, los PAO pueden clasificarse en procesos fotoquímicos y procesos no fotoquímicos como se muestra en la Tabla 1.1.

Domènech y col. (2001) destacan como ventajas de los PAO frente a los métodos convencionales las siguientes: transforman químicamente al contaminante, a diferencia de otros métodos (por ejemplo adsorción) que simplemente lo cambia de fase y lo concentra; por emplear especies fuertemente oxidantes, usualmente permiten la mineralización completa del contaminante; transforman contaminantes que resisten otros métodos en productos tratables por métodos más económicos como el biológico; permiten tratar contaminantes presentes en muy baja concentración y usualmente no generan barros que requieran tratamientos posteriores y/o su disposición final.

En general los PAO pueden aplicarse a la remediación y detoxificación de agua en pequeña y mediana escala. Aunque su principal aplicación es el tratamiento de agua y aguas residuales, también se han aplicado al tratamiento de aguas subterráneas, remediación de suelos, acondicionamiento de lodos de aguas residuales, producción de agua ultrapura, tratamiento de compuestos orgánicos volátiles y control de olores (Comninellis y col. 2008).

**Tabla 1.1** Clasificación de los Procesos Avanzados de Oxidación (Litter 2005).

<b>Procesos fotoquímicos</b>
Fotólisis directa
Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
UV/O <sub>3</sub>
Foto-Fenton
Fotocatálisis heterogénea
Radiólisis $\gamma$
<b>Procesos no fotoquímicos</b>
Ozonización en medio alcalino (O <sub>3</sub> /OH <sup>-</sup> )
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Procesos Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Oxidación electroquímica
Tratamiento con haces de electrones
Plasma no térmico
Descarga electrohidráulica-Ultrasonido
Oxidación en agua sub- y supercrítica

La aplicación de los PAO al tratamiento de aguas residuales a veces requiere el uso de reactivos costosos como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> u O<sub>3</sub>. En estos casos, los PAO no deberían sustituir procesos más económicos como los biológicos siempre que estos últimos sean aplicables (Parra y col. 2002 citado en Malato y col. 2002). Además pueden usarse solos o combinados, ya sea entre ellos o con métodos convencionales. En general la aplicación simultánea de diferentes PAO permite incrementar la velocidad de oxidación, mientras que la aplicación secuencial mejora la selectividad. Esta última alternativa suele ser adecuada para tratar efluentes industriales con diferentes niveles de oxidabilidad (Comninellis y col. 2008). A su vez, utilizados como etapa previa al tratamiento biológico mejoran en muchos casos la biodegradabilidad y reducen la toxicidad (Oller y col. 2011).

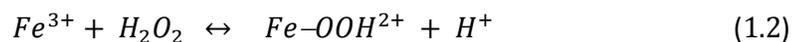
### 1.3 PROCESO FENTON

El proceso Fenton, uno de los PAO más ampliamente estudiado, se basa en la generación de  $HO^\bullet$  mediante la reacción de Fenton. Esta reacción recibe su nombre de H.J.H Fenton, quien reportó en 1894 que la oxidación de soluciones acuosas de ácido tartárico con peróxido de hidrógeno es promovida por iones ferrosos (Fenton 1894). Posteriormente, Haber y Weiss atribuyeron este poder oxidante a los  $HO^\bullet$  formados según la reacción (Safarzadeh-Amiri y col. 1996, Tang y Tassos 1997):



A un pH suficientemente bajo, la descomposición de  $H_2O_2$  es catalizada por  $Fe^{2+}$  y tiene lugar a través de un complejo proceso en cadena con formación de radicales libres (Tang y Tassos 1997, Neyens y Baeyens 2003). En la bibliografía se reporta extensa información sobre las diferentes etapas del mecanismo de reacción (Pignatello y col. 2006).

Cabe destacar que el Fe (II) se regenera a partir de la reducción de Fe(III) con  $H_2O_2$ , produciendo radicales perhidroxilos ( $HO_2^\bullet$ ) también oxidantes aunque de menor poder que el  $HO^\bullet$  (Neyens y Baeyens 2003) según:



se evidencia así el rol catalítico del hierro en la descomposición del  $H_2O_2$ .

El pH es el parámetro clave en la degradación oxidativa de compuestos orgánicos por la reacción de Fenton. La mayor eficiencia se logra a pH ligeramente por debajo de 3 (pH óptimo = 2,8) cuando el Fe(III) en solución se encuentra mayoritariamente como  $Fe^{3+}$  y  $Fe(OH)^{2+}$ . Por encima de pH 3 el Fe(III) precipita como oxihidróxidos hidratados que resultan inactivos (Pignatello 2006). Por otra parte, en el mecanismo por el cual el ion férrico reacciona con  $H_2O_2$ , la etapa limitante es la reducción de Fe(III) a Fe(II) (Ecuación

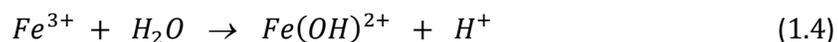
1.2). Cuando el pH es demasiado bajo (la concentración de protones es demasiado alta) disminuye la cantidad de  $\text{FeOOH}^{2+}$  reduciendo la velocidad de formación de iones ferroso y radicales  $\text{HO}_2^\bullet$  (Ecuación 1.3) y  $\text{HO}^\bullet$  (Ecuación 1.1) (Neyens y Baeyens 2003).

Si bien la reacción de Fenton (Ecuación 1.1) fue descubierta a fines del siglo XIX, no se aplicó como proceso de oxidación para degradar materia orgánica hasta finales de la década de 1960. El proceso es muy efectivo en el tratamiento de aguas residuales pues permite destruir completamente muchos contaminantes orgánicos, transformándolos en compuestos inocuos como dióxido de carbono, agua y sales inorgánicas (Neyens y Baeyens 2003). Sin embargo, en muchos casos en que no se logra la completa mineralización se puede reducir o eliminar la toxicidad posibilitando un posterior tratamiento biológico (Litter 2005). Se ha utilizado para la descomposición de hidrocarburos, colorantes orgánicos, antibióticos, pesticidas, fenoles, lixiviados de rellenos sanitarios y también para la descontaminación microbiana (Garrido-Ramírez y col. 2010).

El proceso Fenton presenta además varias ventajas: el Fe(II) es abundante y no tóxico, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  es fácil de manejar y ambientalmente inocuo, es simple de implementar ya que requiere un equipamiento convencional y se opera a temperatura y presión ambiente (Garrido-Ramírez y col. 2010).

#### 1.4 PROCESO FOTO-FENTON

Si en condiciones Fenton el medio de reacción se irradia con una fuente de luz adecuada tiene lugar la fotólisis del complejo  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  que contribuye a la generación adicional de radicales hidroxilo y a la regeneración de  $\text{Fe}^{2+}$  según:



Este proceso, denominado foto-Fenton, logra velocidades de degradación significativamente mayores que el Fenton (Pignatello 1992). El proceso es sensible a

radiación UV-Vis por debajo de 600 nm (Malato y col. 2002), lo que permite el uso de luz solar (proceso foto-Fenton solar) disminuyendo costos (Pignatello 2006). Este tipo de procesos ha sido implementado a escala piloto e industrial en la Plataforma Solar de Almería, España. Allí se investiga la utilización de la radiación solar en procesos fotoquímicos, entre ellos el proceso foto-Fenton homogéneo y su aplicación al tratamientos de aguas residuales, a la eliminación de micro-contaminantes y a la potabilización y desinfección de aguas.

Al igual que para la reacción de Fenton, el pH del medio es un parámetro clave y se debe ajustar para optimizar la eficiencia del proceso. A pH óptimo (2,8) el hierro en solución se encuentra principalmente como  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  que es la especie fotoactiva.

Las concentraciones de hierro requeridas por este proceso pueden ser varios órdenes de magnitud más bajas que las necesarias en la reacción de Fenton y puede usarse tanto Fe(III) como Fe(II), suministrados mediante una sal, comúnmente  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  o  $\text{FeCl}_3$  (Litter 2005).

Tanto en el proceso Fenton como en el foto-Fenton, se presenta como desventaja la necesidad de remover el hierro remanente en solución luego del tratamiento. Es frecuente alcalinizar las aguas al final del proceso con el agregado simultáneo de un floculante, lo que produce la precipitación de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y genera lodos que deben gestionarse. Este tratamiento final encarece significativamente el proceso.

## **1.5 PROCESO FOTO-FENTON HETEROGÉNEO**

Las desventajas asociadas con el uso de hierro en solución (proceso foto-Fenton homogéneo) pueden ser evitadas usando como catalizador compuestos de hierro en fase sólida o inmovilizados sobre sólidos. Esto facilita la separación y recuperación del hierro y posibilita la reutilización del catalizador. En los últimos años se han desarrollado los denominados procesos foto-Fenton heterogéneos, en los que la actividad catalítica es

atribuida al hierro contenido en la fase sólida. Una ventaja adicional reportada para el sistema heterogéneo es su efectividad en un rango de pH más amplio que el requerido por el proceso homogéneo.

La actividad catalítica de minerales de hierro o especies de hierro soportadas sobre diferentes sólidos, ha sido evaluada en procesos foto-Fenton heterogéneos aplicados a la degradación de una amplia variedad de compuestos. Entre ellos se incluyen principalmente colorantes (Zhang y col. 2007, Kasiri y col. 2008, Tekbaş y col. 2008, Lam y col. 2009, Zhong y col. 2011, Ji y col. 2011, Punzi y col. 2012, Soon y Hameed 2013), fenol (Noorjahan y col. 2005, Matínez y col. 2005, 2007, Segura y col. 2009), compuestos fenólicos como 2-clorofenol (Ortiz de la Plata y col. 2010a, 2010b), 2,4,6-triclorofenol (Vinita y col. 2010) y 4-nitrofenol (Zhao y col. 2010), ácido benzoico (Pariante y col. 2008), poliacrilamida (Liu y col. 2009), estrógeno (Yaping y col. 2010), rodamina B (Liu y col. 2012) y thiacloprid (Banić y col. 2011). Además se ha aplicado al tratamiento de efluentes sintéticos de vinerías (Mosteo y col. 2006) y a la oxidación de lignina en soluciones acuosas sintéticas y en un efluente de la industria papelera (Makhotkina y col. 2008).

## **1.6 CATALIZADORES EN PROCESOS FOTO-FENTON HETEROGÉNEOS**

Diversos compuestos sólidos de hierro como óxidos e hidróxidos se han utilizado como catalizadores en sistemas foto-Fenton heterogéneos. Entre ellos hematita y goetita, en una amplia variedad de formas y orígenes (amorfa o cristalina, natural o sintética) (Huang y Huang 2009, Ortiz de la Plata y col. 2010a) así como hierro cero valente (Morgada y col. 2009, Son y col. 2009, Ortiz de la Plata y col. 2012) y óxidos bimetálicos Fe-Ce hidratados (Zhang y col. 2007).

Una característica deseable de los catalizadores sólidos es una alta superficie específica que asegure la exposición de las especies catalíticamente activas, y en caso de ser usados en medio líquido, bajos valores de lixiviación de estas especies a fin de evitar

la pérdida de actividad. En esta dirección se han soportado o inmovilizado especies de hierro sobre diferentes sólidos de alta superficie específica como sílice (Martínez y col. 2007, Lam y col. 2009, Liu y col. 2009, Soon y col. 2013), alúmina, zeolitas (Makhotkina y col. 2008, Kasiri y col. 2008, Tekbaş y col. 2008, Gonzalez-Olmos y col. 2012), materiales mesoporosos como SBA-15 (Martínez y col. 2005, 2007, Pariente y col. 2008, Zhong y col. 2011), resinas (Yaping y col. 2010) y dióxido de titanio (Lam y col. 2009, Zhao y col. 2010, Banic y col. 2011). Las arcillas, tanto naturales como sintéticas, han sido utilizadas por Cheng y col. (2008), De León y col. (2008), Feng y col. (2009), Deng y col. (2010), Ayodele y col. (2012), Catrinescu y col. (2012) entre otros.

### **1.6.1 CATALIZADORES A PARTIR DE ARCILLAS**

Los minerales arcillosos se encuentran en la superficie terrestre y constituyen un recurso accesible, abundante y de bajo costo. Las arcillas, debido a su pequeño tamaño de partícula y en especial las esmectitas, por su elevada capacidad de intercambio catiónico y área específica, desempeñan un importante rol en la naturaleza. Como constituyentes de los suelos contribuyen a la retención de agua, iones y moléculas como nutrientes, herbicidas o plaguicidas. Debido a estas propiedades han sido usadas como adsorbentes (ya sea naturales o modificadas) en la clarificación de vinos y aceites, en la adsorción de colorantes en la industria textil, incluidas en la formulación de raciones para aves y ganado, en la formulación de insecticidas y fertilizantes e incluso en la industria farmacéutica y cosmética. A su vez, desempeñan un papel importante en la protección del ambiente ya que son aplicadas ampliamente en la adsorción y tratamiento de contaminantes. Un caso particular lo constituye el estudio de su utilización como soporte en la síntesis de catalizadores activos en procesos foto-Fenton.

En los estudios documentados sobre la preparación de catalizadores para

procesos foto-Fenton se reporta el uso tanto de arcillas sintéticas, en especial la Laponita RD, de elevada área específica y rápida dispersión en agua, como de arcillas naturales como bentonita y vermiculita. En la revisión de Herney-Ramirez y col. (2010) se hace mención a las excelentes propiedades de las arcillas pilareadas como catalizadores en procesos foto-Fenton aplicados al tratamiento de agua contaminada. Los autores recopilan diferentes procedimientos de preparación de catalizadores basados en el uso de hierro y otros metales como aluminio y cobre, y analizan la influencia sobre la actividad catalítica de diferentes condiciones experimentales como la longitud de onda e intensidad de la radiación, la concentración inicial de  $H_2O_2$  y del compuesto a degradar, la carga de catalizador, el pH y la temperatura. Citan además un trabajo previo a la presente Tesis en que se estudia la influencia del tamaño de agregado de la arcilla utilizada (De León y col. 2008).

Las arcillas pilareadas o PILCs por sus siglas en inglés (Pillared Interlayered Clays), cuya preparación y estructura se presentan en detalle en el Capítulo 2, se obtienen mediante la sustitución de los cationes de intercambio de la arcilla por policationes voluminosos y la posterior calcinación del sólido que transforma estos policationes en óxidos que a modo de pilares generan una estructura abierta de elevada área específica.

Los catalizadores a base de arcillas se han aplicado al tratamiento de diversos contaminantes de baja biodegradabilidad o tóxicos para los microorganismos empleados en los tratamientos biológicos. Entre ellos diferentes colorantes, principalmente azoicos, fenol y compuestos fenólicos, presentes muchas veces en efluentes industriales.

Las condiciones empleadas en los ensayos de evaluación catalítica reportadas en la bibliografía varían ampliamente. Comúnmente se han utilizado cargas de catalizador de  $1 \text{ g L}^{-1}$ , el pH inicial del medio próximo a 3, la temperatura en el rango de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  y mayoritariamente radiación UV-C (254 nm). Los resultados de

degradación y mineralización alcanzados muestran que las condiciones experimentales influyen significativamente en el desempeño del proceso.

A continuación se presentan antecedentes de aplicación de arcillas para la preparación de catalizadores activos en procesos foto-Fenton (Herney-Ramirez y col. 2010).

La laponita RD modificada por pilareado fue utilizada por Feng y col. (2003a) que emplearon una solución de sal férrica y carbonato de sodio para la síntesis del polication de hierro, envejecieron en autoclave y evaluaron la actividad catalítica en la degradación y mineralización del colorante rojo reactivo (HE-3B). Sum y col. (2004) emplearon la misma arcilla y una técnica similar, y estudiaron la influencia del envejecimiento térmico y la temperatura de calcinación sobre la composición química y la estructura cristalina del sólido obtenido. Evaluaron la actividad catalítica en la mineralización del colorante azoico negro ácido 1 (AB1). Iurascu y col. (2009) emplearon un método de preparación adaptado del utilizado por Feng y col. (2003a) con y sin tratamiento térmico durante el intercambio, variando a su vez la temperatura de calcinación. Evaluaron la actividad catalítica en la degradación de fenol variando las condiciones de ensayo, destacándose en particular la utilización tanto de radiación UV-C como UV-A, menos energética.

La bentonita, una arcilla natural y abundante, constituida mayoritariamente por montmorillonita, también ha sido empleada para la preparación de catalizadores activos en procesos foto-Fenton. Feng y col. (2005) prepararon una bentonita pilareada con hierro de manera similar a la empleada en la modificación de la laponita RD. Estudiaron la actividad del catalizador, tanto en suspensión como depositado en forma de film sobre la pared del foto-reactor, en la degradación del colorante azoico Orange II. En un trabajo posterior los autores (Feng y col. 2006) reportan el estudio de la influencia del pH inicial del medio sobre la degradación y mineralización del mismo colorante, y la lixiviación de hierro, utilizando como catalizadores la bentonita y la laponita pilareadas con hierro. Más recientemente, Xu y col. (2014) reportan el pilareado con aluminio y hierro de una

bentonita sódica y su evaluación catalítica en la degradación del colorante sintético carmín B empleando el proceso foto-Fenton con radiación solar.

Chen y col. (2009) pilarearon una montmorillonita según el trabajo de Rightor y col. (1991). El catalizador fue evaluado en la decoloración y mineralización del colorante azoico reactivo naranja brillante X-GN en condiciones foto-Fenton empleando radiación visible artificial ( $\geq 420$  nm). Los mismos autores en un trabajo posterior reportan un estudio similar utilizando como material de partida vermiculita pero empleando en este caso radiación UV-C (Chen y col. 2010).

Ayodele y col. (2012) estudiaron la degradación de amoxicilina en condiciones foto-Fenton empleando un catalizador preparado a partir de una montmorillonita comercial que activaron con ácido y pilarearon con aluminio para luego incorporar oxalato férrico. Catrinescu y col. (2012) también emplearon una montmorillonita comercial que pilarearon con aluminio y hierro y la evaluaron en la degradación de 4-clorofenol mediante el proceso Fenton y el foto-Fenton.

## **1.7 OBJETIVOS DE LA TESIS**

### **1.7.1 OBJETIVO GENERAL**

El objetivo general de la Tesis es obtener catalizadores activos en procesos tipo foto-Fenton heterogéneos mediante la modificación de una arcilla montmorillonítica nacional.

### **1.7.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Preparar catalizadores con diferentes propiedades mediante la modificación de la arcilla montmorillonítica con hierro.
- Caracterizar fisicoquímicamente los catalizadores preparados.

- Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores en condiciones foto-Fenton, en la degradación de compuestos modelo y de interés ambiental.
- Evaluar la eficiencia en el uso de la radiación en el proceso foto-Fenton usando arcillas modificadas con hierro como catalizadores.

## **1.8 METODOLOGÍA**

### **PREPARACIÓN DE CATALIZADORES**

Los catalizadores se prepararon mediante la modificación con hierro de la arcilla montmorillonítica natural. Para incluir el hierro como especie activa se recurrió a la técnica de pilareado, obteniendo de esta forma arcillas pilareadas con hierro (Fe-PILCs). A fin de obtener catalizadores con diferentes propiedades se variaron algunos de los parámetros de preparación: la relación entre la cantidad de hierro y la masa de arcilla en el intercambio iónico, el tiempo de envejecimiento y la temperatura de calcinación. Esto permitió estudiar en qué medida estos parámetros de preparación influyen en las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de las Fe-PILCs.

### **CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES**

Para determinar las propiedades texturales y estructurales de las Fe-PILCs se usaron las siguientes técnicas: determinación de la capacidad de intercambio catiónico, análisis termogravimétrico, isothermas de adsorción de nitrógeno, fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia Mössbauer y espectroscopia de absorción atómica.

### **EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA**

A efectos de estudiar la influencia que las propiedades de las Fe-PILCs preparadas en diferentes condiciones pudieran tener en su desempeño catalítico en procesos foto-Fenton, se evaluó su actividad empleando naranja de metilo como compuesto modelo.

A efectos de estudiar la influencia del fenómeno de adsorción y del pH en el proceso catalítico, se realizaron experiencias de adsorción y en condiciones foto-Fenton a diferente pH (3 y 6), utilizando una misma Fe-PILC y compuestos modelo con distintas propiedades fisicoquímicas (azul de metileno, naranja de metilo y fenol).

A efectos de estudiar la aplicabilidad del proceso catalítico al tratamiento de contaminantes reales y de interés ambiental, se presenta la degradación de atrazina (herbicida utilizado en nuestro país) en condiciones foto-Fenton con una de las Fe-PILCs. Esta actividad se realizó en la Cátedra de Farmacognosia y Productos Naturales de la Facultad de Química.

### **EFICIENCIA EN EL USO DE LA RADIACIÓN**

Se realizaron ensayos en condiciones foto-Fenton con 2-clorofenol como contaminante modelo y Fe-PILCs con diferente contenido de hierro, variando la relación masa de catalizador/volumen de reacción. Para determinar la eficiencia del proceso fue necesario cuantificar la radiación que ingresa al reactor y evaluar la velocidad de absorción de fotones en el medio de reacción. Para esto último se determinaron las propiedades ópticas de las Fe-PILCs mediante un método que implicó medidas espectrofotométricas de Fe-PILCs en suspensión y la resolución de la ecuación de transferencia de radiación utilizando un método numérico.

Estas actividades se realizaron en el Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), Santa Fe, Argentina, durante estadías de Investigación en el Grupo de Ingeniería de foto-Reactores.

# **PREPARACIÓN DE CATALIZADORES**

En este capítulo se presenta la preparación de las arcillas pilareadas con hierro (Fe-PILCs). Se incluye información general sobre arcillas y en particular sobre la estructura y propiedades fisicoquímicas de las montmorillonitas. Se describe el procedimiento general de pilareado de arcillas y los antecedentes del pilareado con hierro. Se presentan las características de la arcilla montmorillonítica empleada para la preparación de las Fe-PILCs y se detalla el procedimiento y las condiciones experimentales utilizadas en la preparación.

## 2.1 INTRODUCCIÓN

### 2.1.1 ARCILLAS

El término arcilla proviene del latín “*argilla*” y éste del griego “*argilos*”, que significa blanco y originalmente designaba a las arcillas blancas. Sin embargo, el término se aplica en forma genérica a cualquier material térreo que al mezclarse con cierta cantidad de agua adquiere plasticidad (Ford 1998).

Las arcillas se encuentran presentes en numerosas formaciones geológicas y suelos, jugando un papel extraordinario en la naturaleza. Son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos. Su uso, basado en el aprovechamiento de algunas de sus propiedades más destacadas, como la plasticidad y la adquisición de resistencia mecánica por secado o cocción, ha acompañado a la humanidad por milenios, constituyendo la alfarería una de las artes u oficios más antiguos.

En la actualidad los usos de las arcillas son innumerables y trascienden la alfarería. Su aplicación industrial y tecnológica abarca la cerámica, su uso en líquidos de barrenado y en la fabricación de pinturas, así como su inclusión en la formulación de productos farmacéuticos, cosméticos, agronómicos y alimentarios. Modificadas por tratamiento ácido se las utiliza en la decoloración de aceites y en la clarificación de vino, y fueron parte de los primeros catalizadores de craqueo (luego sustituidas por zeolitas). En las

últimas décadas, la investigación sobre la modificación de arcillas para su uso como adsorbente, como catalizadores o como soporte de especies activas en la preparación de catalizadores, ha ampliado considerablemente su campo de aplicación.

De acuerdo con la Association Internationale Pour L'Etude des Argiles (AIPEA) y la Clay Minerals Society (CMS), el término "**arcilla**" hace referencia a un material natural compuesto fundamentalmente por minerales de grano fino, que con el contenido de agua apropiado se torna plástico y endurece cuando se lo seca o cocina. Aunque la arcilla habitualmente está constituida por filosilicatos, puede contener otros materiales que imparten plasticidad y endurecen con el secado o la calcinación y pueden incluir también materiales que no imparten plasticidad y materia orgánica. Entre estos materiales se encuentran minerales como cuarzo, calcita, dolomita, feldespato, óxidos, hidróxidos, fases orgánicas y fases no cristalinas como sílice coloidal y geles orgánicos (Guggenheim y Martin 1995).

El uso de la expresión "**grano fino**" en la definición de arcilla, sin indicar un valor de tamaño de partícula específico, se debe a que diferentes disciplinas consideran distintos valores para este parámetro. Por ejemplo, en geología se considera arcilla cuando el tamaño de partícula es menor a 2  $\mu\text{m}$ , en sedimentología menor a 4  $\mu\text{m}$  y en la química de coloides menor a 1  $\mu\text{m}$  (Guggenheim y Martin 1995). Cabe aclarar que grano fino se refiere al tamaño del cristal y no al tamaño del agregado.

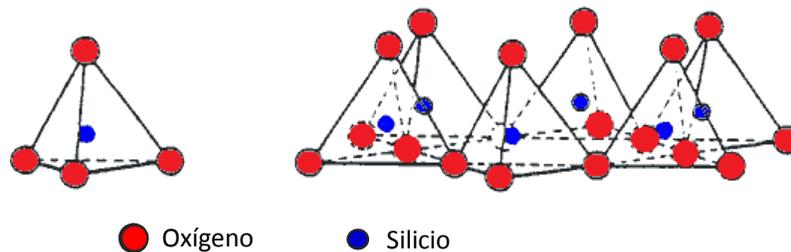
La expresión "**mineral de arcilla**" hace referencia o engloba a los filosilicatos y otros minerales presentes en la arcilla que le imparten plasticidad y dureza tras el secado o la cocción (Guggenheim y Martin 1995). Esta definición relaciona el mineral de arcilla con las propiedades de la arcilla y amplía la definición empleada en la época de Brindley y Pedro (1972), en la que mineral de arcilla era equivalente a filosilicatos.

Las arcillas pueden clasificarse desde el punto de vista geológico en residuales, coluviales y sedimentarias, y en función de sus propiedades y usos en caolines o china clay, arcillas de color blanco y arcillas de color rojo. Sin embargo, resulta más interesante

la clasificación desde un enfoque mineralógico, en el cual las arcillas se clasifican en función del mineral de arcilla mayoritario. Se distinguen así diferentes grupos: caolines, vermiculitas y esmectitas (Guggenheim y col. 2006).

La red cristalina de los filosilicatos está constituida sobre la base de dos poliedros de coordinación cuyos vértices están ocupados por oxígenos (iones  $O^-$ ): **tetraedros** (4 oxígenos) y **octaedros** (seis oxígenos).

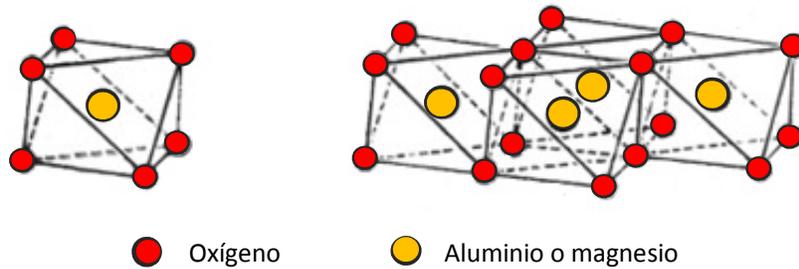
El hueco tetraédrico (centro del poliedro) está ocupado por un ion  $Si^{4+}$  enlazado fuertemente a los cuatro oxígenos (Figura 2.1).



**Figura 2.1** Representación de la unidad estructural tetraédrica y de la capa tetraédrica.

Seis tetraedros vecinos se unen compartiendo dos de sus cuatro oxígenos y delimitando así un hueco hexagonal como se observa en la Figura 2.1. A su vez, esta estructura se repite en el plano, cada tetraedro comparte así tres oxígenos, constituyendo lo que se denomina **capa tetraédrica** o **capa T**. Los oxígenos no compartidos se dirigen todos hacia el mismo lado del plano.

El octaedro está formado por cuatro oxígenos distribuidos en un plano ecuatorial y dos apicales, uno a cada lado de dicho plano, y coordina un ion  $Al^{3+}$  o  $Mg^{2+}$  alojado en su centro (Figura 2.2). Estos octaedros se disponen en el plano como se muestra en la Figura 2.2, compartiendo una arista ( $2 O^-$ ) con octaedros vecinos y constituyendo lo que se denomina **capa octaédrica** o **capa O**.



**Figura 2.2** Representación de la unidad estructural octaédrica y de la capa octaédrica.

Las capas T y O se unen a través de oxígenos compartidos formando **láminas** de dos tipos:

**1:1 o T-O:** las láminas están constituidas por una capa tetraédrica unida a una capa octaédrica.

**2:1 o T-O-T:** las láminas están constituidas por una capa octaédrica entre dos capas tetraédricas enfrentadas.

Las láminas (T-O o T-O-T) se repiten generando la estructura tridimensional laminar característica de los filosilicatos, dejando entre ellas un **espacio interlaminar** cuya naturaleza y composición es variable. En algunos casos se encuentra vacío, en otros puede contener agua y/o cationes solvatados.

Las estructuras se clasifican en dioctaédricas y trioctaédricas de acuerdo al número de huecos octaédricos ocupados. En las **dioctaédricas** dos de los tres huecos presentes en la celda unidad están ocupados por cationes trivalentes, mientras que en las **trioctaédricas** los tres huecos se encuentran ocupados por cationes divalentes.

El catión en el centro de los poliedros de coordinación puede ser sustituido por otro de tamaño similar (sustitución isomórfica) sin comprometer la estabilidad de la estructura. El  $\text{Si}^{4+}$  en la capa tetraédrica puede ser sustituido por  $\text{Al}^{3+}$  y el  $\text{Al}^{3+}$  en la capa octaédrica por  $\text{Fe}^{3+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$ . Estas sustituciones generan una deficiencia de carga o **carga reticular negativa** que es compensada por cationes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) alojados en el espacio interlaminar, asegurando la electro-neutralidad de la estructura. Estos cationes pueden ser intercambiados por otros y por ello se denominan **cationes de intercambio**.

### 2.1.2 MONTMORILLONITAS

Se distinguen distintos grupos de minerales arcillosos que difieren en la estructura de las láminas, en la presencia y tipo de sustituciones isomórficas, en la carga laminar, en el tipo de cationes de intercambio, etc. Las montmorillonitas pertenecen al grupo de las **esmeclitas** que, al igual que las cloritas y las vermiculitas, tienen estructura del tipo 2:1 o T-O-T. En las esmeclitas existen variaciones apreciables en el grado de orden estructural dependiendo principalmente del origen de las mismas. En términos relativos suelen ser las arcillas que muestran más baja cristalinidad, con estructuras defectuosas y desordenadas. Las esmeclitas pueden ser dioctaédricas o trioctaédricas. Entre las dioctaédricas se encuentran la montmorillonita, la beidellita y la nontronita, y dentro de las trioctaédricas la saponita y la hectorita.

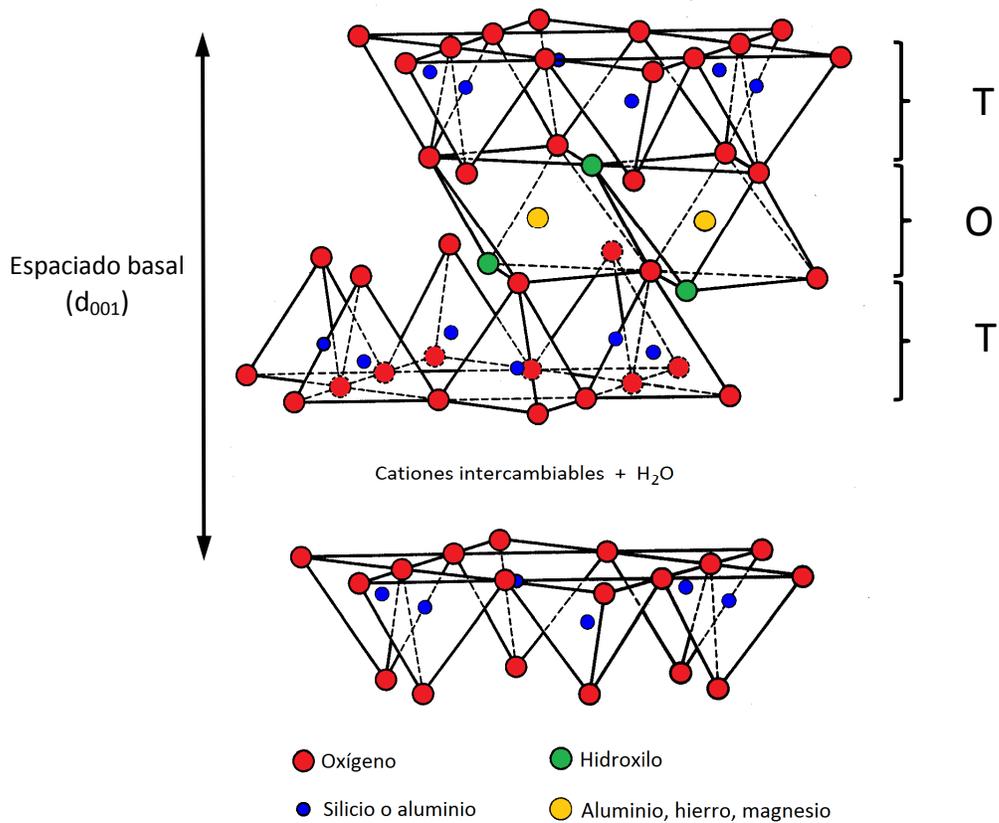
Las montmorillonitas son las esmeclitas más abundantes en la naturaleza. Existen diferencias entre ellas debido a su origen y procedencia, a su carga reticular y al catión que predomina en la intercapa.

La principal sustitución isomórfica ocurre en la capa octaédrica por sustitución de algunos  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  y la sustitución de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  prácticamente no ocurre. Por lo tanto la carga reticular negativa se aloja en la capa octaédrica. La magnitud de la carga reticular permite diferenciar montmorillonitas de alta y baja carga reticular.

Los cationes de intercambio que predominan en el espacio interlaminar son principalmente  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , lo que permite clasificar a las montmorillonitas en sódicas o cálcicas. Además aparecen otros cationes minoritarios como  $\text{Mg}^{2+}$  y en mucha menor proporción  $\text{K}^+$ . En general el catión minoritario tiende a ser segregado, observándose una distribución interestratificada donde algunas capas son ocupadas por este catión.

Las montmorillonitas suelen contener algo de hierro; éste puede ser un constituyente estructural que ocupa sitios en la red cristalina o puede estar presente en impurezas mineralógicas (óxidos de hierro o minerales ferromagnéticos).

En la Figura 2.3 se esquematiza la estructura T-O-T de las montmorillonitas. Las láminas se apilan dejando espacios interlaminares que en condiciones naturales son ocupados por agua y cationes solvatados que pueden ser fácilmente reemplazados por intercambio iónico (Figura 2.3). Además se indica el espaciado basal o  $d_{001}$  (distancia entre planos equivalentes) que incluye el espesor de la lámina T-O-T y el del espacio interlaminar (variable según tipo de catión y grado de hidratación).



**Figura 2.3** Representación de la estructura de una montmorillonita.

### 2.1.3 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS MONTMORILLONITAS

Las propiedades fisicoquímicas de las montmorillonitas derivan principalmente del pequeño tamaño de sus partículas, de la forma laminar de las mismas, así como de la carga negativa de las láminas y de la naturaleza de los cationes intercambiables en el espacio interlaminar. A continuación se describen algunas de estas propiedades:

### **CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO**

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se define como la cantidad de cationes intercambiables que es capaz de retener un material y en general se expresa en miliequivalentes por cada 100 gramos del material seco (meq/100 g).

Las montmorillonitas tienen una elevada CIC debido a la existencia de cargas reticulares y a la elevada superficie disponible para el intercambio. La CIC se determina por intercambio catiónico y para ello ha de controlarse y especificarse el pH ya que en los bordes de las partículas y debido a la discontinuidad de las láminas, se genera una carga que está condicionada por el pH del medio. En efecto, en los bordes quedan expuestos iones aluminio y silicio que dado su carácter anfótero se encontrarán como aluminato o silicato en pH alcalino (carga de borde negativa) o como  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Si}^{4+}$  en pH ácido (carga de borde positiva).

En el proceso de intercambio, los cationes de mayor carga desplazan con mayor facilidad a iones de menor carga según establece la regla Shultze-Hardy (van Olphen 1997). A su vez, la sustitución de los cationes ubicados en la parte más interna de las partículas puede resultar enlentecida debido a aspectos difusionales.

### **CAPACIDAD DE EXPANSIÓN**

Las montmorillonitas se distinguen por su capacidad de expandir reversiblemente su estructura por absorción de agua u otras moléculas polares en el espacio interlaminar. Si bien otros minerales arcillosos son expandibles, esta capacidad es notable en las esmectitas y en particular en la montmorillonita.

El espaciado basal en estado natural varía en el entorno de 1,5 nm, dependiendo de la magnitud y ubicación de la carga reticular, del catión dominante en el espacio interlaminar y del contenido de agua. Al poner la arcilla en contacto con agua líquida, el espaciado aumenta considerablemente, pudiendo alcanzar, particularmente en las montmorillonitas sódicas, magnitudes de hasta 16 nm (Ford 1998).

## ÁREA ESPECÍFICA

El área específica se determina a partir de la cantidad de moléculas de tamaño conocido adsorbidas sobre la superficie y en general se expresa en  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ .

Dado el pequeño tamaño de partícula, las montmorillonitas presentan un valor de área específica elevado. Según el método experimental de determinación, el área específica incluye solamente el área externa (laminaar y de borde) o también el área interna (interlaminaar), o sea el área total. El primer valor se obtiene cuando se usa adsorción de nitrógeno en fase gaseosa y el segundo cuando se usan especies polares en fase líquida como agua o etilenglicol (Carretero 2008). Si bien el área cristalográfica teórica para la montmorillonita es de  $750 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , la determinada por adsorción de nitrógeno es del orden de 40 a  $80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  según la arcilla (van Olphen 1997).

### 2.1.4 LA MONTMORILLONITA DE BAÑADO DE MEDINA

En Bañado de Medina, Departamento de Cerro Largo, existen lentes de bentonita intercalados en la parte superior de la Formación Yaguarí. La bentonita es una arcilla compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas. El término "*bentonita*" fue sugerido por primera vez para un material arcilloso, procedente de un yacimiento en Fort Benton, Wyoming (USA).

En la Figura 2.4 se puede apreciar la ubicación de la localidad de Bañado de Medina, próximo al empalme de la ruta 7 con la ruta 26, a 18 km de la ciudad de Melo. La lente de bentonita aflora en la cantera ubicada sobre la margen derecha del arroyo Bañado de Medina, a unos 300 m al este del puente de la ruta 7 (Figura 2.5) y ha sido estudiada y descripta por varios autores.



**Figura 2.4** Ubicación de la localidad de Bañado de Medina.



**Figura 2.5** Vista del yacimiento ubicado en Bañado de Medina.

El nivel bentonítico es macizo y de aspecto céreo (Zalba y Morosi 1990). Las arcillas presentes son fundamentalmente esmectíticas (Ford y Sergio 1989). Los estudios de Elizalde (1973) y de Zalba y Morosi (1990) sobre la mineralogía de estas arcillas muestran una mayor frecuencia de esmectitas que llegan a formar niveles puros o prácticamente puros.

El mineral de arcilla predominante es una **montmorillonita cálcico-magnésica**, rica en Mg y con predominancia del catión  $\text{Ca}^{2+}$  en el espacio interlaminar, y cuyo contenido de iones sodio y potasio es bajo. Este mineral presenta buena cristalinidad y una carga media-alta en la lámina octaédrica (Ford y Sergio 1989).

### 2.1.5 ARCILLAS PILAREADAS

La técnica de pilareado se basa en la sustitución de los iones intercambiables de la arcilla por policationes metálicos voluminosos presentes en solución y su posterior calcinación controlada (Brindley y Sempels 1977) que transforma el polication en óxidos estables que actúan como pilares entre las láminas, manteniendo la estructura abierta y exponiendo la superficie interlaminar. Estos materiales se denominan arcillas pilareadas o PILCs por su sigla en inglés (Pillared Interlayered Clays). En la Figura 2.6 se esquematiza el procedimiento de pilareado.

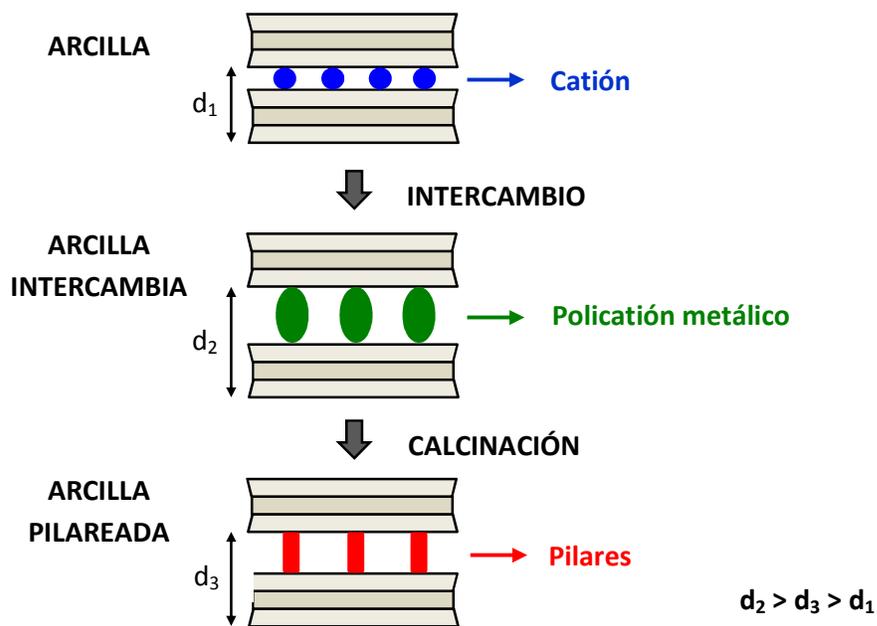


Figura 2.6 Esquema del procedimiento de pilareado.

Si bien la altura del espaciado interlaminar disminuye durante la calcinación debido a la deshidratación y deshidroxilación del polication, la formación de los pilares genera una estructura abierta con poros de tamaño en el orden de los microporos y térmicamente estable.

Los policationes más estudiados son los que contienen Al, Ti, Zr, Fe, Cr, Ga o una combinación de dos de estos metales. Si bien los polioxocaciones y polihidroxocaciones metálicas son las especies intercalantes más ampliamente utilizadas, se han usado también compuestos de coordinación u organometálicos, en especial cuando no es posible o es dificultosa la hidrólisis básica del catión elegido para constituir el pilar (Gil y Gandía 2000).

Para un mismo polication, las propiedades de una PILC dependen de la naturaleza de la arcilla de partida y de los tratamientos previos a los que haya sido sometida, además de una variedad de parámetros involucrados en su preparación.

El bajo costo de la materia prima, la regularidad de la estructura porosa, la elevada área específica y la posibilidad de exponerlas a elevadas temperaturas (ya sea durante su uso o en etapas de regeneración) hacen que las PILCs sean atractivas como adsorbentes, catalizadores o como soporte de especies catalíticamente activas (Pinnavaia 1983). Su actividad catalítica ha sido asociada tanto al pilar, como al mineral e incluso a un efecto sinérgico entre ambos.

Numerosos estudios sobre la preparación, caracterización y aplicación de PILCs han sido recopilados en revisiones bibliográficas (Burch 1988, Kloprogge 1998, Gil y Gandía 2000, Centi y Perathoner 2008, Herney-Ramirez y col. 2010, Gil y col. 2010, Embaid y col. 2011).

### **2.1.6 ARCILLAS PILAREADAS CON HIERRO**

En la bibliografía se describen diferentes rutas para la obtención de arcillas pilareadas con hierro (Fe-PILCs) que difieren principalmente en el polication empleado,

pero también, en las condiciones utilizadas para la síntesis del polication y durante el proceso de pilareado (intercambio y calcinación).

Al igual que con otros metales como el Al, el método de síntesis de policationes de Fe más extendido es la hidrólisis básica de sus sales. La disolución de sales de Fe(III) en agua genera productos simples de hidrólisis como  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  y  $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ ; la hidrólisis adicional conduce a la formación de policationes discretos que pueden agregarse (Kloprogge 1998). Tzou (1983) reporta la preparación de Fe-PILCs a partir de soluciones de  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  y  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  empleando tanto diferentes relaciones  $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$ , como temperaturas y tiempos de envejecimiento. Yamanaka y col. (1984) reportan que la estructura del material obtenido siguiendo la ruta de preparación descrita por Tzou, no resulta estable cuando se lo somete a temperaturas superiores a 300 °C. Por otra parte, Rightor y col. (1991) observaron que el lavado exhaustivo de la arcilla intercambiada incrementa la cristalinidad del producto y sugieren que la hidrólisis del polication continúa durante el lavado. Otros autores (Doff y col. 1988, Lee y Tatarchuk 1988, Lee y col. 1989, Mody y col. 1993) reportan espaciados basales para la arcilla intercambiada que no superan los 1,47 nm y el colapso de la estructura al calcinar.

Para la preparación de Fe-PILCs se han usado también complejos de hierro conteniendo ligandos orgánicos. Doff y col. (1988) y Warburton (1988) usaron el complejo orgánico Fe(II)-1,10-fenantrolina. Los autores reportan un incremento del área y una mayor separación entre láminas a baja temperatura pero un completo colapso de la estructura a temperaturas entre 250 °C y 350 °C.

Otra alternativa fue introducida por Yamanaka y col. (1984) al pilarear una montmorillonita con un complejo trinuclear acetato-hierro (III) de fórmula  $[\text{Fe}_3(\text{OCOCH}_3)_7(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)$ , preparado por cristalización al mezclar soluciones de nitrato férrico en alcohol etílico absoluto con anhídrido acético. Este mismo procedimiento fue utilizado por Martín-Luengo y col. (1989) quienes identifican la

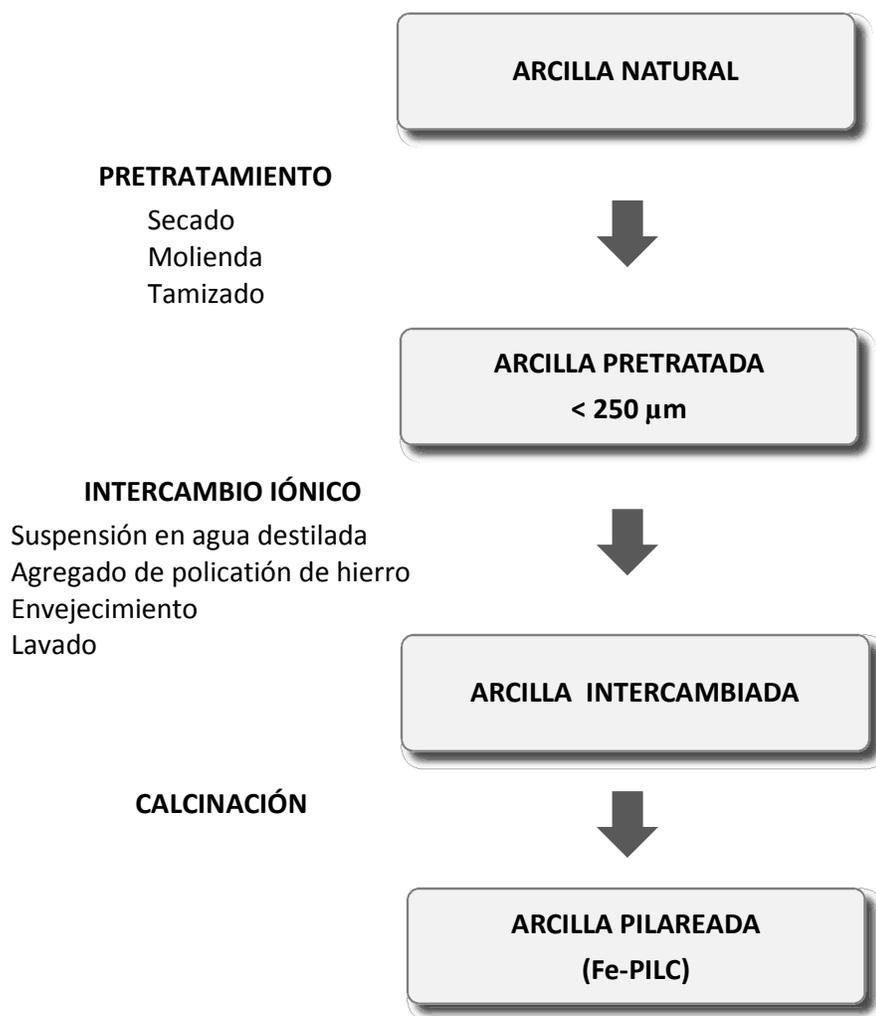
naturaleza de las especies intercaladas formadas durante y después de la etapa de intercambio catiónico. Maes y Vansant (1995) obtuvieron el complejo mediante la reacción de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  con ácido acético. Mishra y col. (1996) utilizaron este complejo para pilarear una montmorillonita natural y otra activada con ácido.

Respecto a las aplicaciones, las Fe-PILCs han sido utilizadas como catalizadores en la desmetalización e hidrogenación de aceites pesados y en reacciones tipo Fisher-Tropsch (Kloprogge 1998). También se han aplicado en la adsorción de herbicidas (Marco-Brown y col. 1012), como catalizador en la sulfonilación de arena (Singh y col. 2004), en la oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) (Li y col. 2013), así como en la degradación de contaminantes en agua mediante procesos Fenton y foto-Fenton, como se describe en la sección 1.6.1.

## 2.2 EXPERIMENTAL

En el marco de esta Tesis se prepararon Fe-PILCs mediante la modificación de la arcilla montmorillonítica de Bañado de Medina por pilareado con hierro. A fin de disponer de catalizadores con diferentes propiedades, se variaron algunos de los parámetros de preparación.

La Figura 2.7 muestra un diagrama de flujo del proceso de preparación, cuyas etapas se describen a continuación. El pretratamiento de la arcilla implicó secado, molienda y tamizado y permitió seleccionar una fracción de agregados. El pilareado involucra dos etapas: el intercambio iónico y la calcinación. El intercambio iónico implicó suspender la arcilla en agua destilada, agregar la solución del polication de hierro (solución pilareante), envejecer (dejar la arcilla en contacto con la solución pilareante). La arcilla intercambiada se recuperó por filtración y, una vez lavada y seca, se sometió a calcinación controlada en atmósfera de aire.



**Figura 2.7** Diagrama de flujo de la preparación de las Fe-PILCs.

### 2.2.1 PRETRATAMIENTO DE LA ARCILLA

El material extraído del yacimiento fue secado en estufa a 105 °C durante 24 h y molido en un molino Ketshmhühle (WRb 90 lb/4p). Se seleccionó por tamizado la fracción con tamaño de agregado menor a 250  $\mu\text{m}$ . En la Figura 2.8 se muestra la apariencia de la arcilla extraída del yacimiento y de la arcilla pretratada.

En el campo de investigación en modificación y aplicación de arcillas, suele utilizarse la “*fracción arcilla*”, entendida generalmente como la fracción con tamaño de

partícula menor a 2  $\mu\text{m}$ . La separación de esta fracción se lleva a cabo por sedimentación en columna líquida de la arcilla peptizada e implica un elevado consumo de agua y tiempo. Por lo tanto, desde el punto de vista ambiental y económico, el uso de la “*fracción arcilla*” va en detrimento de su potencial aplicación. Dado que la arcilla de Bañado de Medina está compuesta mayoritariamente por una montmorillonita con muy escasas impurezas y con la finalidad de viabilizar su aplicación, se optó por usar la arcilla natural tal cual es extraída del yacimiento, acondicionada únicamente con el pretratamiento descrito.



**Figura 2.8** La arcilla antes y después del pretratamiento.

### 2.2.2 SÍNTESIS DEL POLICATIÓN DE HIERRO

Como solución pilareante se usaron soluciones acuosas del compuesto orgánico de hierro (III)  $[\text{Fe}_3(\text{OCOCH}_3)_7\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$ , sintetizado sobre la base de la siguiente técnica: se disuelven 40,4 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  en 25 mL de alcohol etílico absoluto y se agregan lentamente 70 mL de anhídrido acético (Yamanaka y col. 1984). La reacción es exotérmica por lo que se trabajó en baño de agua-hielo. El precipitado formado se separó por filtración y el sólido obtenido se utilizó sin posterior purificación para preparar soluciones acuosas del policación de hierro(III),  $[\text{Fe}_3(\text{OCOCH}_3)_7\text{OH}]^+$ .

### 2.2.3 PILAREADO

Para estudiar la influencia de los parámetros de preparación de las Fe-PILCs en sus propiedades y en su actividad catalítica, se seleccionaron los siguientes:

**Relación complejo/arcilla (R):** relación entre la cantidad de ion complejo de hierro (III) en la solución pilareante y la masa de arcilla utilizada en el intercambio iónico.

**Tiempo de envejecimiento (te):** tiempo que se deja la arcilla en contacto con la solución pilareante en el intercambio iónico.

**Temperatura de calcinación (Tc):** temperatura máxima alcanzada en la calcinación de la arcilla intercambiada.

Se prepararon catalizadores variando los tres parámetros: relación complejo/arcilla, tiempo de envejecimiento y temperatura de calcinación, denominados  $C_{R-te-Tc}$ , como se describe en 2.2.3.1.

En función de los resultados de la caracterización y del desempeño catalítico de catalizadores  $C_{R-te-Tc}$  que se presentan en los Capítulos 3 y 4, respectivamente, se prepararon en mayor cantidad catalizadores variando únicamente la relación complejo/arcilla y fijando el tiempo de envejecimiento y la temperatura de calcinación, denominados C-R, como se describe en 2.2.3.2. Estos catalizadores fueron caracterizados en forma más exhaustiva y utilizados para el estudio de la influencia de la adsorción y el pH del medio, para la degradación de atrazina y para la determinación de las propiedades ópticas y de la eficiencia cuántica y aparente del proceso catalítico.

#### 2.2.3.1 CATALIZADORES $C_{R-te-Tc}$

Se prepararon Fe-PILCs empleando diferentes relaciones complejo/arcilla (5, 2, 1, 0,5 mmol/g), tiempos de envejecimiento (3 h, 1 día y 7 días) y temperaturas de calcinación (400, 500 y 650 °C).

Para cada preparación se utilizaron 7 g de arcilla pretratada secada en estufa a 100 °C. La arcilla se suspendió en agua destilada al 10 % en peso a fin de hincharla y facilitar el intercambio. Se preparó 750 mL de solución del complejo de hierro de concentración adecuada para alcanzar en el intercambio iónico la relación complejo/arcilla deseada en cada caso. La solución se adicionó lentamente (por goteo) a la suspensión de arcilla mantenida a temperatura ambiente y agitada magnéticamente. Finalizado el agregado, la arcilla se dejó envejecer 3 h a 40 °C con agitación. En los casos en que el tiempo de envejecimiento fue mayor a 3 h (1 día y 7 días) éste se continuó a temperatura ambiente hasta completar el tiempo total. La arcilla intercambiada se recuperó por filtración a vacío y se lavó sucesivas veces con agua desionizada hasta constancia de la conductividad del agua de lavado. El sólido obtenido se secó en estufa a 50 °C y se denominó  $I_{R-te}$  donde I refiere a intercambiada, R y te corresponden al valor de cada uno de los parámetros usado en su preparación, como se indica en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1** Identificación de las arcillas intercambiadas ( $I_{R-te}$ ) según el valor de los parámetros de preparación R y te

Arcilla intercambiada	R (mmol <sub>comp</sub> /g <sub>arcilla</sub> )	te
$I_{5-3h}$	5	3 h
$I_{5-1d}$	5	1 día
$I_{5-7d}$	5	7 día
$I_{2-3h}$	2	3 h
$I_{1-3h}$	1	3 h
$I_{0,5-3h}$	0,5	3 h

Las correspondientes arcillas intercambiadas se calcinaron en atmósfera de aire, empleando una velocidad de calentamiento de 1 °C min<sup>-1</sup> desde temperatura ambiente hasta T<sub>c</sub>, temperatura que se mantuvo por 2 horas. Las Fe-PILCs obtenidas

se denominaron  $C_{R-te-Tc}$ , donde C refiere a catalizador, R, te y Tc corresponden al valor de cada parámetro en la preparación del catalizador, como se indica en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2** Identificación de las Fe-PILCs ( $C_{R-te-Tc}$ ) según el valor de los parámetros de preparación R, te y Tc.

Catalizador	R (mmol <sub>comp</sub> /g <sub>arcilla</sub> )	te	Tc (°C)
C <sub>5-3h-400</sub>	5	3 h	400
C <sub>5-3h-500</sub>	5	3 h	500
C <sub>5-3h-650</sub>	5	3 h	650
C <sub>5-1d-400</sub>	5	1 día	400
C <sub>5-7d-400</sub>	5	7 día	400
C <sub>2-3h-400</sub>	2	3 h	400
C <sub>1-3h-400</sub>	1	3 h	400
C <sub>0.5-3h-400</sub>	0,5	3 h	400

### 2.2.3.2 Catalizadores C-R

La arcilla pretratada y secada en estufa a 100 °C (50 g) se suspendió en agua destilada al 10 % en peso a fin de hincharla y facilitar el intercambio. Se adicionó lentamente (por goteo) a la suspensión de arcilla, mantenida a temperatura ambiente y bajo agitación magnética, una solución del complejo de hierro de concentración adecuada para alcanzar una relación de 0,5 mmol de complejo por gramo de arcilla seca, utilizando igual relación volumen de solución pilareante/masa de arcilla que en la preparación de los catalizadores  $C_{R-te-Tc}$ . La suspensión resultante se envejeció 3 h a 40 °C con agitación y 21 h a temperatura ambiente hasta completar 1 día. La arcilla intercambiada se recuperó por filtración a vacío y se lavó sucesivas veces con agua desionizada hasta constancia de la conductividad del agua de lavado, se secó en estufa a 50 °C y se denominó I-0.5. La arcilla intercambiada se calcinó en atmósfera de aire a

1 °C min<sup>-1</sup> desde temperatura ambiente hasta 400 °C, temperatura que se mantuvo por 2 horas. La Fe-PILC obtenida se denominó C-0.5.

La preparación se repitió dos veces usando 50 g de arcilla cada vez, igual relación volumen de solución pilareante/masa de arcilla y variando la concentración de complejo en la solución pilareante de manera de tener 1,0 y 3,5 mmol de complejo por gramo de arcilla en el intercambio iónico. Las arcillas intercambiadas obtenidas se denominaron I-1.0 e I-3.5 y las Fe-PILCs C-1.0 y C-3.5, respectivamente. La Figura 2.9 muestra la apariencia de las tres Fe-PILCs.



**Figura 2.9** Fe-PILCs con diferente contenido de hierro: C-0.5, C-1.0, C-3.5.

# **CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS**

En este capítulo se presentan los principios básicos de las técnicas empleadas para la caracterización de los sólidos y se describe la metodología y los equipos utilizados en cada caso. Se incluyen los resultados de los análisis para la arcilla de partida, para los catalizadores  $C_{R-te-Tc}$  y para los C-R estudiados en mayor profundidad, así como una discusión de los mismos.

### **3.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

#### **3.1.1 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO**

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) de un material fue definida en el punto 2.1.3. La CIC de la arcilla montmorillonítica se determinó con la finalidad de caracterizar el material de partida utilizado para la preparación de los catalizadores.

#### **METODOLOGÍA**

La CIC se determinó por triplicado empleando el método de acetato de amonio, pH 7. La arcilla se secó en estufa durante 24 h a 110 °C y se intercambió con una solución acuosa de acetato de amonio, 1 mol L<sup>-1</sup> y pH 7. El sólido recuperado se lavó con etanol y el amonio retenido se cuantificó por Kjeldahl (Sergio 1990) usando un equipo automático de destilación Kjeltex 1002 de la Cátedra de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Facultad de Química. El amonio se desplazó mediante el agregado de hidróxido de sodio, se destiló por arrastre con vapor, se recogió sobre una solución de ácido bórico y se cuantificó con ácido clorhídrico, usando indicador mixto verde de bromocresol-rojo de metilo.

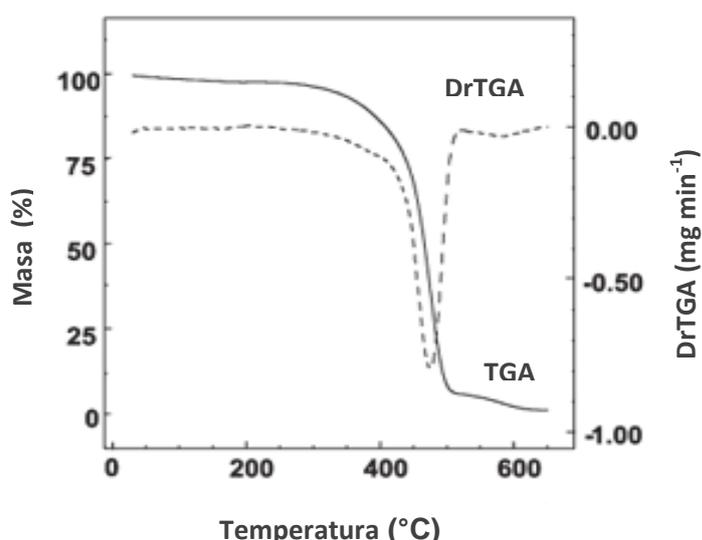
#### **3.1.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO**

El análisis térmico comprende un grupo de técnicas analíticas que consisten en medir una propiedad física del material en estudio, mantenido en atmósfera

controlada, en función de la temperatura que se varía en forma prefijada (Hatakeyama y Liu 2000). Este tipo de análisis es útil para determinar propiedades de los sólidos como estabilidad térmica, contenido de agua, temperaturas y calores de transición asociados a cambios de fase y calores específicos, así como estudiar procesos como la descomposición térmica de sustancias, reacciones en estado sólido, entre otros (Araujo 2001).

En el análisis termogravimétrico (TGA) la muestra es sometida a calentamiento empleando un programa de control de la temperatura y se registra en forma continua la masa en función de la temperatura o del tiempo. Los resultados se presentan en forma gráfica en la denominada curva termogravimétrica o termograma (masa vs temperatura o masa vs tiempo) como se muestra en la Figura 3.1.

La primera derivada de esta curva, denominada análisis de termogravimetría derivada (DrTGA) (Figura 3.1) describe la velocidad con que cambia la masa de la muestra en función de la temperatura o del tiempo y permite identificar el rango de temperatura en que ocurre cada evento, como la pérdida de agua o la ocurrencia de una reacción.



**Figura 3.1** Curvas TGA y DrTGA representativas del análisis termogravimétrico.

Los equipos para análisis termogravimétrico constan de una balanza analítica

de alta sensibilidad, un horno, un sistema de purga de gas, un procesador que permite controlar el equipo así como adquirir y procesar los datos.

## METODOLOGÍA

Se utilizó un equipo de análisis termogravimétrico Shimadzu TGA-50 disponible en el LAFIDESU. Las determinaciones se realizaron empleando cápsula de platino, flujo de aire de  $50 \text{ mL min}^{-1}$  y velocidad de calentamiento de  $1 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  desde temperatura ambiente hasta  $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esta técnica se utilizó para caracterizar la arcilla y las arcillas intercambiadas con el complejo de hierro, a fin de identificar los rangos de temperatura en que se producen las pérdidas de agua asociadas a la deshidratación y pérdida de hidroxilos estructurales de la arcilla, y la descomposición del complejo.

### 3.1.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE NITRÓGENO

La adsorción se produce en la superficie interfacial entre un sólido no volátil (*adsorbente*) en contacto con una fase fluida (*adsorbible*) que una vez adsorbida se denomina *adsorbato*. Según la naturaleza de las fuerzas de interacción entre adsorbente y adsorbato se distingue *fisisorción* o adsorción física (fuerzas de interacción débiles) o *quimisorción* o adsorción química (formación de enlace químico).

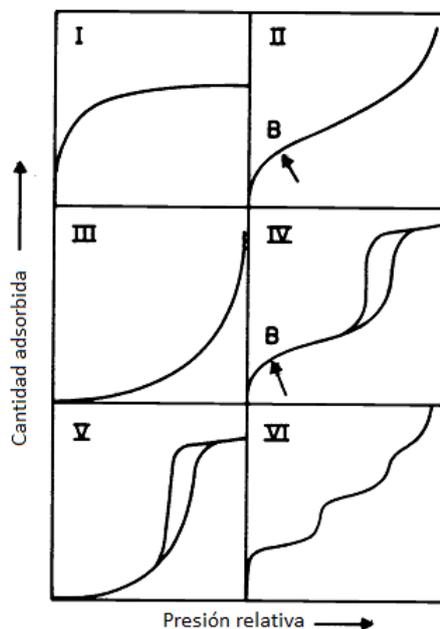
La fisisorción de gases es ampliamente utilizada para la caracterización de sólidos (catalizadores, adsorbentes y otros materiales porosos) en la determinación del área de la superficie y la distribución y tamaño de poros (Rouquerol y col. 1994).

Cuando un sólido finamente dividido se pone en contacto con una fase fluida (gas o vapor) a una presión definida, la adsorción se manifiesta como una disminución de la presión. La cantidad adsorbida por unidad de masa de sólido en el equilibrio, es función de la naturaleza del sólido y del vapor, de la temperatura de trabajo y de la presión en el equilibrio ( $p$ ). La isoterma de adsorción, que incluye también el proceso de desorción, es la representación de la cantidad adsorbida en el equilibrio a una

temperatura dada en función de la presión, cuando se trabaja con vapores se utiliza la presión relativa definida como  $p/p^0$  ( $p^0$  es la presión de saturación del vapor puro a la temperatura de trabajo). Cuando las curvas de adsorción y desorción no coinciden en todo el rango de presiones relativas, aparece un ciclo de histéresis que se asocia a la presencia de mesoporos.

### CLASIFICACIÓN DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Según IUPAC la mayoría de las isothermas de adsorción de gases o vapores puede clasificarse en seis tipos como se muestra en la Figura 3.2 (Sing y col. 1985). Los primeros cinco constituyen la clasificación BDDT, propuesta originalmente por Brunauer y col. (1940). Pueden encontrarse casos difíciles de clasificar o isothermas más complejas y por ello es habitual subdividir algunos tipos en subtipos (Rouquerol y col. 2014).



**Figura 3.2** Clasificación de isothermas de adsorción física según IUPAC (Sing y col. 1985).

**Tipo I:** la dan sólidos microporosos y el límite de adsorción está gobernado por la accesibilidad al volumen.

**Tipo II:** sólidos no porosos o macroporosos que presentan adsorción en multicapa a altas presiones relativas.

**Tipo III:** indicativo de interacciones adsorbente-adsorbato débiles que involucra un adsorbente no poroso o macroporoso.

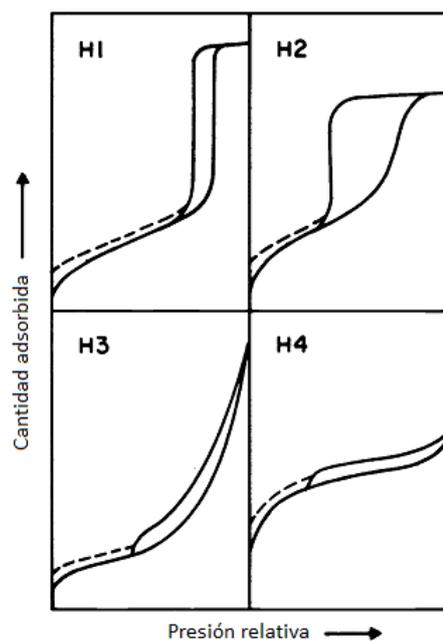
**Tipo IV:** característico de adsorbentes mesoporosos. A bajas presiones se comporta como la Tipo II, siendo su característica distintiva el ciclo de histéresis.

**Tipo V:** indicativo de interacciones adsorbente-adsorbato débiles que involucra un adsorbente microporoso o mesoporoso.

**Tipo VI (o escalonada):** se asocia con la adsorción en multicapas sobre una superficie no porosa uniforme.

### CICLOS DE HISTÉRESIS

El fenómeno de histéresis se manifiesta en el rango de adsorción en multicapa y generalmente se asocia con la condensación capilar en estructuras mesoporosas. Las diferentes formas de los ciclos de histéresis (Figura 3.3) se asocian a características de las estructuras porosas (Sing y col. 1985).



**Figura 3.3** Tipos de ciclos de histéresis (Sing y col. 1985)

**H1:** materiales porosos aglomerados o con arreglos compactos de esferas relativamente uniformes.

**H2:** la forma y la distribución de tamaño de poro no están bien definidas.

**H3:** agregados de partícula planas que dan lugar a poros con forma de hendidura.

**H4:** poros estrechos en forma de hendidura.

### 3.1.3.1 DETERMINACIÓN DEL ÁREA ESPECÍFICA

El modelo de adsorción en multicapas de Brunauer-Emmett-Teller (BET) es el más utilizado para determinar el área específica de materiales porosos y no porosos finamente divididos (Rouquerol y col. 2014). El modelo considera que la adsorción se produce en multicapas (las moléculas adsorbidas en una capa pueden actuar como sitios de adsorción para la capa siguiente). Brunauer y col. (1938) extendieron el modelo de Langmuir, de adsorción en monocapa (capa de una única molécula de espesor que cubre totalmente la superficie), a la adsorción en multicapas y derivaron una ecuación de la isoterma (ecuación BET). Los principales supuestos del modelo BET son: (i) la superficie del sólido es energéticamente uniforme (los sitios de adsorción son idénticos), (ii) el calor de adsorción en todas las capas encima de la primera es igual al calor latente de condensación, (iii) a la presión de saturación del vapor ( $p^0$ ) el adsorbato condensa como un líquido y el número de capas es infinito (espesor de la multicapa infinito) y (iv) en cada capa se desprecian las interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas (todos los sitios son equivalentes).

La expresión linealizada de la ecuación BET es:

$$\frac{p}{n(p^0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C - 1) p}{n_m C p^0} \quad (3.1)$$

donde  $n$  es la cantidad adsorbida por gramo de sólido a la presión relativa de equilibrio  $p/p^0$ ,  $n_m$  es la capacidad de la monocapa y  $C$  es una constante relacionada en forma

exponencial con el calor neto de adsorción (diferencia entre el calor de adsorción sobre la superficie del sólido y el calor de licuefacción que se considera igual al calor de adsorción sobre las capas de adsorbato).

La ecuación 3.1 plantea una relación lineal entre  $p/n(p^0 - p)$  y  $p/p^0$  (gráfico BET). En la práctica el rango de linealidad abarca solamente una parte limitada de la isoterma. A partir de los valores de la ordenada en el origen:  $1/n_m C$  y la pendiente:  $(C-1)/n_m C$ , se calcula la capacidad de la monocapa ( $n_m$ ) y la constante  $C$ .

A partir de la capacidad de la monocapa el área específica ( $S_{BET}$ ) se calcula como:

$$S_{BET} = n_m \cdot a_m \cdot L \cdot f \quad (3.2)$$

donde  $n_m$  es la capacidad de la monocapa,  $a_m$  es el área que cubre una molécula de adsorbato sobre la superficie (0,162 nm<sup>2</sup> para el N<sub>2</sub> a -196 °C),  $L$  es el número de Avogadro,  $f$  es un factor de conversión de unidades para que  $S_{BET}$  quede en m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

### 3.1.3.2 DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN ESPECÍFICO DE MICROPOROS

El método de Dubinin-Radushkevich fue desarrollado originalmente para estudiar la microporosidad de carbones activados, pero actualmente es aplicado a todo tipo de materiales microporosos.

Dubinin introdujo el concepto de llenado de microporos partiendo de la Teoría Potencial de Polanyi, en la que los datos de la isoterma de fisorción constituyen una curva característica a una temperatura invariante. Dubinin y Radushkevich propusieron una ecuación para esta curva en términos del llenado fraccional del volumen de microporos ( $V/V_{\mu p}$ ) (Rouquerol y col. 2014):

$$\frac{V}{V_{\mu p}} = \exp \left[ -\frac{(RT \ln(p^0/p))^2}{(\beta E_0)^2} \right] \quad (3.3)$$

donde:

$V$  es el volumen adsorbido por gramo de sólido a cada presión relativa

$V_{\mu p}$  es el volumen específico de microporos

$R$  es la constante de los gases

$T$  es la temperatura

$\beta$  es el coeficiente de afinidad (está relacionado a la interacción adsorbato-adsorbente)

$E_0$  es la energía de adsorción característica

El reordenamiento de la Ecuación 3.3 da la ecuación de Dubinin-Raduschkevich (DR) en su forma usual:

$$\ln(V) = \ln(V_{\mu p}) - \left(\frac{RT}{\beta E_0}\right)^2 \ln^2\left(p^0/p\right) \quad (3.4)$$

Al igual que la ecuación BET, en la práctica la linealidad solo abarca un rango limitado de presiones. La zona lineal del gráfico  $\ln(V)$  vs  $\ln^2(p^0/p)$  permite determinar el volumen específico de microporos ( $V_{\mu p}$ ) a partir de la ordenada en el origen.

## METODOLOGÍA

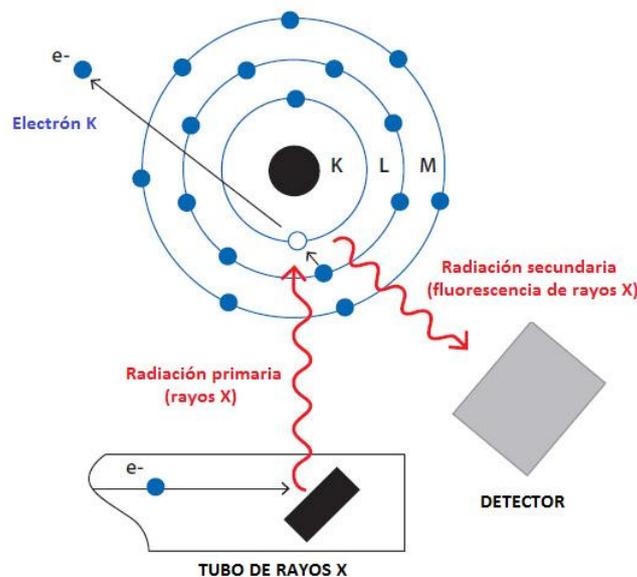
Se obtuvieron las isothermas de adsorción de nitrógeno de la arcilla y de los catalizadores a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (-196 °C) que permitieron determinar sus propiedades texturales. Las muestras fueron previamente desgaseadas a vacío a 250 °C hasta una presión residual menor a  $10^{-4}$  mbar. Se empleó un equipo volumétrico de adsorción de gases Micromeritics ASAP 2010 perteneciente al Instituto de Física Aplicada de la Universidad Nacional de San Luis (UNSL), Argentina.

A partir de los datos de adsorción se determinó el área específica ( $S_{BET}$ ) utilizando las ecuaciones 3.1 y 3.2, se calculó el volumen específico total de poros ( $V_T$ ) a partir de la adsorción a  $p/p^0 = 0,95$  y el volumen específico de microporos ( $V_{\mu p}$ ) por el modelo de Dubinin-Radushkevich (Ecuación 3.4), ambos expresados como volumen de líquido por gramo de sólido para lo cual se usó  $0,808 \text{ g mL}^{-1}$  para la densidad del

nitrógeno adsorbido. El volumen específico de mesoporos ( $V_{mp}$ ) se determinó por diferencia entre el volumen específico total de poros y el volumen específico de microporos.

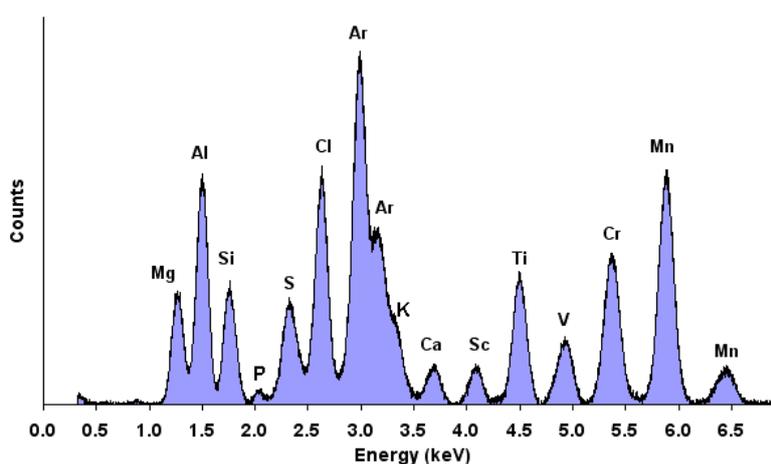
### 3.1.4 FLUORESCENCIA DE RAYOS X

La fluorescencia de rayos X (XRF) es una técnica simple, rápida y no destructiva que permite detectar y cuantificar un gran número de elementos químicos en todo tipo de materiales (Brouwer 2010). Cuando la radiación X o primaria incide sobre una muestra en estudio la excita expulsando electrones de las capas interiores de los átomos, generando vacantes. Los estados excitados son inestables y tienden a volver a su estado fundamental. Por ello, los electrones de los niveles más externos pasan a ocupar las vacantes y el exceso de energía resultante de esta transición se disipa en forma de fotones ( $h\nu$ ) que constituyen la denominada radiación secundaria o fluorescencia de rayos X, característica de cada elemento químico. La Figura 3.4 ilustra este proceso.



**Figura 3.4** Esquema del proceso de fluorescencia de rayos X.

En un análisis por XRF se obtiene un espectro que muestra la intensidad de la radiación secundaria en función de la energía (Figura 3.5). Las energías permiten identificar los elementos, en tanto sus concentraciones se determinan a partir de la intensidad asociadas a cada energía.



**Figura 3.5** Espectro de fluorescencia de rayos X.

Los espectrómetros se clasifican en dos grupos según el sistema de detección que utilizan: sistemas de dispersión de energía (EDXRF) y sistemas de dispersión de la longitud de onda (WDXRF). Los espectrómetros EDXRF tienen un detector capaz de separar y medir directamente la energía de las radiaciones características provenientes de la muestra. En cambio los espectrómetros WDXRF utilizan un cristal analizador que difracta la radiación procedente de la muestra en distintas direcciones.

## METODOLOGÍA

La composición química, y en particular el contenido de hierro de la arcilla y de los catalizadores C-0.5, C-1.0 y C-3.5, se determinó por EDXRF. La muestra se secó en estufa a  $(55 \pm 5)$  °C hasta peso constante, se mezcló y cuarteó, y se tomó una porción de ensayo con la cual se hizo un pellet que fue analizado por EDXRF. A partir del espectro obtenido se identificaron y cuantificaron los elementos presentes en la muestra. Los análisis fueron realizados en el Laboratorio de Tecnogestión del

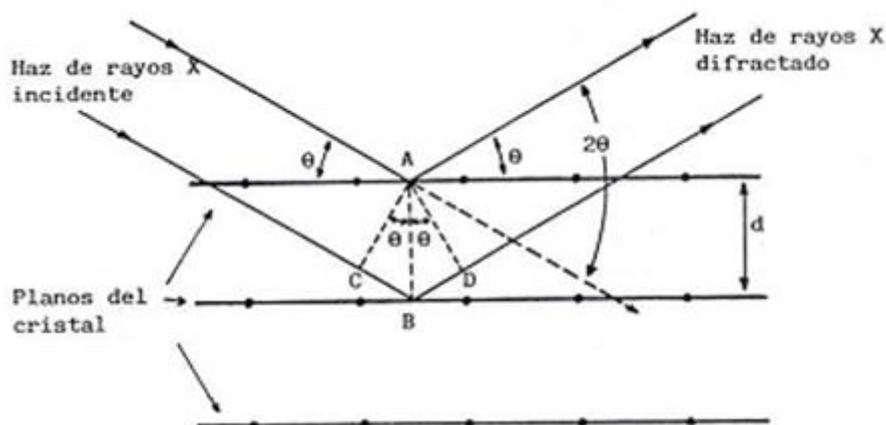
Ministerio de Industria, Energía y Minería de Uruguay.

### 3.1.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente utilizada para la identificación de sustancias y fases cristalinas, ya que cada sustancia produce un patrón de difracción único.

La interacción de la radiación X con los electrones de la materia provoca la dispersión de la radiación, desviándola de su dirección original de propagación. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias constructivas y destructivas entre los rayos dispersados, que dan lugar al fenómeno de difracción (Skoog y Leary 1994).

La difracción por cristales puede ser descrita a partir de la dispersión de rayos X por los planos cristalográficos separados una distancia  $d$ . Cuando un rayo X incide en la superficie de un cristal a cualquier ángulo  $\theta$ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la red y el fenómeno se repite en sucesivas capas de átomos (Figura 3.6).



**Figura 3.6** Difracción de rayos X por los planos de un cristal.

La dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en A y B (Figura 3.6). Si la diferencia de camino entre los

rayos (CB + BD) es un múltiplo entero de la longitud de onda ( $\lambda$ ), los rayos interfieren constructivamente y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Por tanto la condición para la difracción de un haz que incide con ángulo  $\theta$  está dada por la ecuación de Bragg (Skoog y Leary 1994):

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad (3.5)$$

donde  $n$  es un número entero y  $d$  es el espaciamiento entre las capas de átomos.

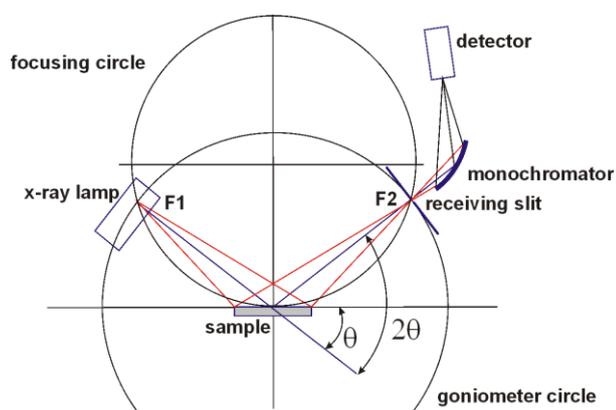
Para el análisis por difracción de rayos X (DRX) de polvo la muestra cristalina se muele hasta lograr un polvo fino homogéneo. Esto permite obtener un gran número de pequeños fragmentos cristalinos orientados al azar de modo que cuando un haz de rayos X atraviesa el material, un número significativo de partículas estará orientado de tal manera que cumpla la condición de Bragg para la difracción.

El equipo utilizado (difractómetro) consta de una fuente de rayos X (tubo de rayos X generalmente con ánodo de Cu o Mo), un portamuestras plano ubicado en el centro óptico de un goniómetro, un detector y una computadora que controla el equipo y procesa los datos.

El goniómetro mide los ángulos de difracción con gran precisión y las partes electrónicas combinadas con él permiten la detección de intensidades en función del ángulo. El barrido de la muestra con el haz se realiza de forma sincronizada, mientras la muestra se mueve un ángulo  $\theta$ , el detector avanza un ángulo  $2\theta$ . De esta forma se mantiene la geometría  $\theta$ - $2\theta$  y cuando se alcanza la condición de difracción de Bragg, el haz difractado es recogido por el detector (Figura 3.7). El número de cuentas por unidad de tiempo es proporcional a la intensidad de los rayos X que inciden en el detector.

El difractograma es la representación gráfica de la intensidad en función del ángulo de barrido  $2\theta$ , obteniéndose una serie de picos. La posición de los picos, en un diagrama de difracción, está determinada por la simetría y las dimensiones de la red

crystalina. El ancho del pico depende tanto de la muestra como del instrumental y su intensidad está determinada por el arreglo de átomos en el cristal y por factores instrumentales. La identificación de especies a partir del difractograma se basa en la posición (en términos de  $2\theta$ ) de los picos y sus intensidades relativas.



**Figura 3.7** Esquema de un difractómetro de rayos X.

## METODOLOGÍA

Los análisis se realizaron en un difractómetro de rayos X de polvo, marca RIGAKU, modelo Ultima IV del CrisMat-Lab, Facultad de Química. Las muestras fueron molidas finamente en mortero de ágata, se utilizó geometría Bragg-Brentano y radiación  $\text{CuK}\alpha$  (1,5418 Å). El ángulo de barrido de  $2\theta$  abarcó el rango comprendido entre 2,00 y 70,00, en pasos de  $0,02^\circ$ , empleando un tiempo de medida por paso de 2 segundos. Las fases presentes en las muestras se identificaron por comparación con difractogramas de patrones de las fases.

### 3.1.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La microscopía electrónica de barrido (SEM- Scanning Electron Microscopy) permite analizar la morfología y la composición de zonas microscópicas de la superficie de materiales sólidos. Se basa en el barrido de la superficie de la muestra con un haz

de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV. La interacción de los electrones incidentes con la muestra provoca la emisión de radiaciones secundarias, de las cuales, para SEM, resultan de interés las siguientes:

Electrones retrodispersados: electrones del haz incidente que han colisionado elásticamente con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de emisión depende del número atómico de los átomos y permite revelar diferencias en la composición química de la superficie.

Electrones secundarios: se producen como resultado de interacciones entre los electrones de elevada energía del haz y los de la banda de conducción del sólido, expulsándose estos últimos con energías menores a 50 eV. Se producen en una delgada capa superficial del material (hasta 100 Å) y brindan información sobre la morfología de la superficie.

Rayos X: esta radiación es producida por el retorno al estado fundamental de átomos de la muestra excitados por el haz de electrones.

La energía de estas partículas es recogida por detectores que la transforman en imágenes y datos:

Detector de electrones secundarios (SEI - Secondary Electron Image): permite obtener una imagen tridimensional ampliada (hasta 200000 veces) de la topografía de la superficie. Por su alta resolución y gran profundidad de campo es la señal más adecuada para observar la muestra.

Detector de electrones retrodispersados (BEI – Backscattered Electron Image): brinda una imagen con menor resolución y mayor contraste que la obtenida con electrones secundarios. Es sensible a variaciones en el número atómico de los elementos presentes y revela diferencias en la composición química de la superficie.

Detector de rayos X (EDS - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy): recibe los rayos X procedentes de la superficie. Su energía es característica del elemento por lo que el

espectro brinda información cualitativa y cuantitativa de la composición de la superficie. Esta técnica se conoce como Microanálisis por EDS.

Los microscopios electrónicos cuentan con los siguientes elementos básicos: un cañón electrónico (genera electrones acelerados mediante un alto voltaje), lentes magnéticas que enfocan el haz, un sistema de vacío, detectores y un sistema de registro.

Las muestras no conductoras se recubren con una película conductora metálica (oro) o de carbono ("sputtering" o pulverización catódica) que evita que se cargue la superficie al ser irradiada.

## **METODOLOGÍA**

Las micrografías SEM se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-5900LV de la Facultad de Ciencias de la Universidad de la República. Las imágenes se tomaron operando a 20 kV. Las muestras fueron depositadas sobre cintas de carbón previamente adheridas a portamuestras de bronce y fueron metalizadas con una delgada capa de oro.

### **3.1.7 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER**

El efecto Mössbauer o absorción resonante de rayos gamma fue descubierto por Rudolph Mössbauer. Para ciertos niveles de energía, un fotón puede ser emitido desde un núcleo en una red sólida que retrocede como una única masa rígida. En estas condiciones la energía perdida en el retroceso es despreciable y el fotón emitido puede excitar a un núcleo absorbente idéntico en una red próxima.

La espectroscopía Mössbauer es una técnica de resonancia nuclear basada en este fenómeno. Consiste en utilizar el mismo tipo de núcleo en dos sólidos, en uno en estado excitado (emisor) y en el otro en estado fundamental (absorbente). Así es posible absorber en el segundo la radiación gamma del primero. La absorción depende

del estado electrónico, químico y magnético de los átomos. La técnica se aplica por lo tanto al estudio de la estructura atómica y nuclear de la materia, y de sus propiedades químicas y magnéticas.

La fuente radiactiva se monta sobre un motor lineal que le imprime un movimiento longitudinal oscilatorio de valor medio nulo. Los fotones emitidos sufren una modulación de su energía debido al efecto Doppler (desde un mínimo a la máxima velocidad negativa hasta un máximo a la máxima velocidad positiva, pasando por velocidad nula). La muestra a analizar y el detector de rayos gamma se alinean con el eje del motor. Los fotones que tienen la energía exacta para resonar en un núcleo del absorbente no alcanzan al detector y el resto atraviesa el material sin ser absorbido.

El espectro de absorción se obtiene al representar la transmisión del material (tasa de conteo del detector representada por puntos) en función de la velocidad de la fuente. El espectro se procesa ajustando el resultado experimental a un espectro teórico compuesto por una superposición de lorentzianas.

El efecto Mössbauer ha sido observado en muchos isótopos. El más utilizado es el  $^{57}\text{Co}$  que decae a núcleos excitados de  $^{57}\text{Fe}$  y éstos durante su transición al estado fundamental emiten radiación gamma que puede ser absorbida sin retroceso por núcleos de  $^{57}\text{Fe}$  estables.

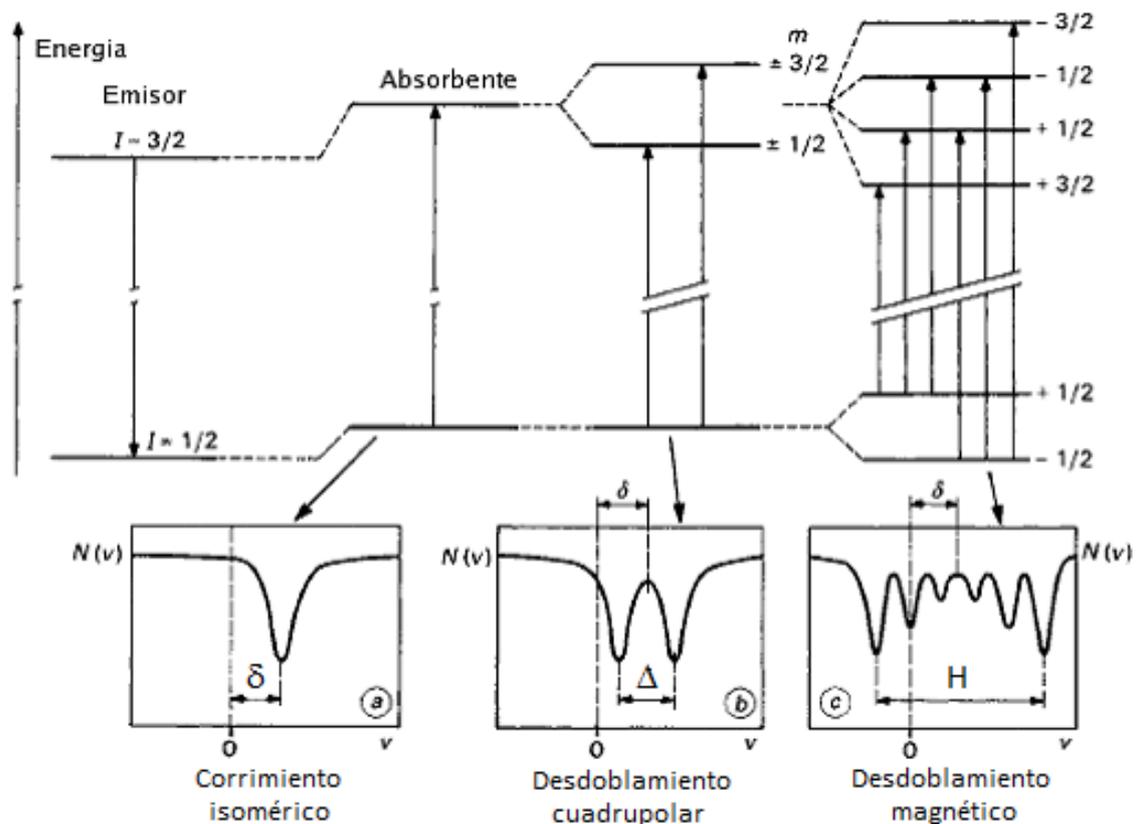
Las energías de los niveles nucleares dependen de múltiples interacciones entre las que se encuentran aquellas entre el núcleo y los electrones que lo rodean, denominadas interacciones hiperfinas. Estas pueden ser medidas por espectroscopia Mössbauer y provocan en el espectro corrimientos o desdoblamientos de los niveles de energía del núcleo, como se muestra en la Figura 3.8.

Interacción monopolar eléctrica: interacción electrostática entre la carga nuclear y la distribución de carga electrónica (principalmente electrones s). Este efecto produce en

el espectro un corrimiento del mínimo de transmisión respecto del cero de velocidad denominado *corrimiento isomérico* ( $\delta$ ) (Figura 3.8 a).

Interacción cuadrupolar eléctrica: interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico del núcleo y el gradiente de campo eléctrico (depende de la configuración electrónica del átomo, de su simetría cristalina y de su entorno químico). Los parámetros observables son el *desdoblamiento cuadrupolar* ( $\Delta$ ) (Figura 3.8 b) y el *corrimiento cuadrupolar* ( $2\epsilon$ ).

Interacción dipolar magnética: interacción entre el momento dipolar magnético del núcleo y el campo magnético en la posición del núcleo, llamada interacción Zeeman nuclear. En este caso los niveles de energía del núcleo también se desdoblan, resultando un espectro con seis mínimos de transmisión y el parámetro observable es el *campo magnético hiperfino* ( $H$ ) (Figura 3.8 c).



**Figura 3.8** Interacciones hiperfinas observables en el espectro Mössbauer.

Los parámetros: corrimiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar y campo magnético hiperfino constituyen la principal información proporcionada por un espectro Mössbauer.

## **METODOLOGÍA**

Los espectros Mössbauer fueron obtenidos en el Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA), Argentina, usando geometría de transmisión en un espectrómetro de aceleración constante de 512 canales. Se utilizó una fuente de  $^{57}\text{Co}$  en una matriz de Rh de 50 mCi nominales. La calibración de velocidad se llevó a cabo con una lámina de  $\alpha\text{-Fe}$  de 12  $\mu\text{m}$  de espesor. Todos los corrimientos isoméricos ( $\delta$ ) fueron referidos a este standard. Los espectros se obtuvieron a 298 K (25 °C) y para una de las muestras también a 12K (-261 °C), usando un criógeno ARS de ciclo cerrado de He Modelo ARS 8200. Los espectros fueron evaluados con el software Recoil Spectral Analysis (Lagarec y Rancourt 1998).

### **3.1.8 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA**

En medio gaseoso y a temperatura elevada los átomos son capaces de absorber radiación de longitudes de onda características de las transiciones electrónicas del estado fundamental a estados excitados. Un espectro de absorción atómica consta de líneas de resonancia (estrechas y bien definidas) correspondientes a estas transiciones y permite la determinación cualitativa y cuantitativa de uno o varios de los elementos presentes.

En espectroscopia de absorción atómica el método de atomización comúnmente utilizado es por llama. Los atomizadores de llama consisten en un nebulizador neumático que transforma la disolución de la muestra en una niebla o aerosol que se introduce en un quemador. En él se genera una mezcla de átomos e iones del analito, moléculas de la muestra, moléculas de óxido del analito y otras

especies formadas por reacciones entre el combustible, el oxidante y la muestra. Los combustibles más utilizados son acetileno, gas natural o hidrógeno y como oxidante se usa aire, oxígeno u óxido nitroso (Skoog y Leary 1994).

Este método es muy específico porque las líneas de absorción atómica son muy estrechas y las energías de transición electrónica son únicas para cada elemento, por lo que se requiere una fuente de radiación diferente para cada uno. La más común es la lámpara de cátodo hueco que consiste en un ánodo de tungsteno y un cátodo del metal cuyo espectro se desea obtener encerrado en un tubo en atmósfera de neón o argón. Al aplicar un potencial del orden de los 300 V se produce la ionización del gas y los cationes gaseosos adquieren energía cinética suficiente para arrancar átomos metálicos del cátodo, produciendo una nube atómica. Parte de estos átomos se encuentran excitados y al volver al estado fundamental emiten su radiación característica. La radiación emitida pasa a través del atomizador, parte de ella es absorbida y el grado de absorción es proporcional a la densidad de átomos en el paso de la radiación y por tanto a su concentración en la muestra (Skoog y Leary 1994).

El equipo para absorción atómica elimina las interferencias producidas por la emisión de la llama y proporciona un ancho de banda lo suficientemente estrecho para poder aislar la línea elegida para la medida. La mayoría de los instrumentos utilizan monocromador ultravioleta/visible y detector fotomultiplicador.

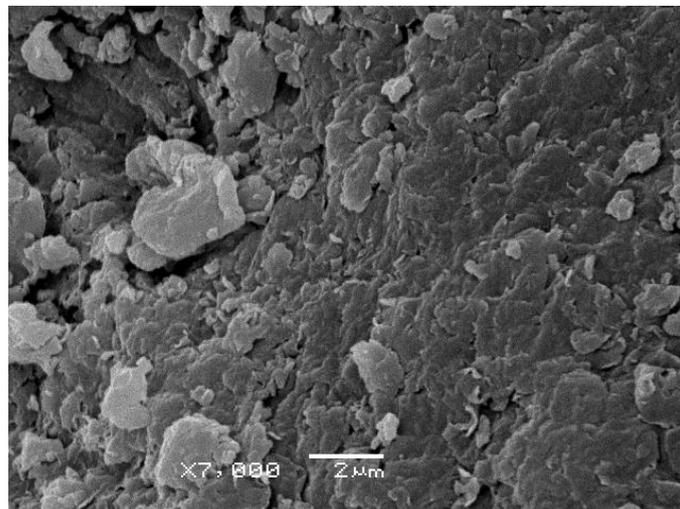
## **METODOLOGÍA**

El hierro inmovilizado en los catalizadores se extrajo mediante tratamiento ácido (ácido clorhídrico concentrado) y se cuantificó en la solución por espectrometría de absorción atómica. Se empleó un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo AAnalyst 200 perteneciente a la Cátedra de Química Analítica, Facultad de Química, con lámpara de Fe (longitud de onda 248,33 nm) y llama de acetileno (flujo de 2,50 L min<sup>-1</sup>) y aire como oxidante (flujo de 10,00 L min<sup>-1</sup>).

## 3.2 RESULTADOS

### 3.2.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA

En la Figura 3.9 se muestra una imagen de la arcilla montmorillonítica obtenida por microscopía electrónica de barrido, en la que se puede observar su morfología. La arcilla presenta un aspecto de escamas que evidencia su estructura laminar (Manohar y col. 2006). Se aprecia además su estructura ordenada, característica de las partículas planas de la montmorillonita que se acumulan entre sí formando agregados con diferentes tamaños y espesores, observándose únicamente poros interpartícula.



**Figura 3.9** Micrografía SEM de la arcilla.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la montmorillonita resultó de 107 meq/100 g de arcilla seca. Este valor representa una carga media alta dentro del rango esperado para este tipo de material y concuerda con la determinación realizada por Sergio y col. (2003), que reportan una CIC de 112 meq/100 g de arcilla seca. Los autores analizaron la solución resultante de la determinación de la CIC y encontraron que los cationes intercambiables responsables de ella son (resultados expresados en meq/100 g):  $\text{Ca}^{+2}$  81,  $\text{Mg}^{+2}$  29,  $\text{Na}^{+}$  1,2 y  $\text{K}^{+}$  0,2, que al sumarlos dan la CIC total, lo que permite descartar la presencia de hierro y/o  $\text{H}^{+}$  como cationes de intercambio.

La composición química de la arcilla determinada por EDXRF se muestra en la Tabla 3.1. Los resultados indican que la arcilla montmorillonítica empleada como material de partida para la preparación de los catalizadores se caracteriza por ser rica en calcio y tener un bajo contenido de sodio y potasio. Es de señalar que el contenido de hierro de la arcilla es apenas 1,1% y se encuentra en la red cristalina ya que no fue reportado como catión de intercambio.

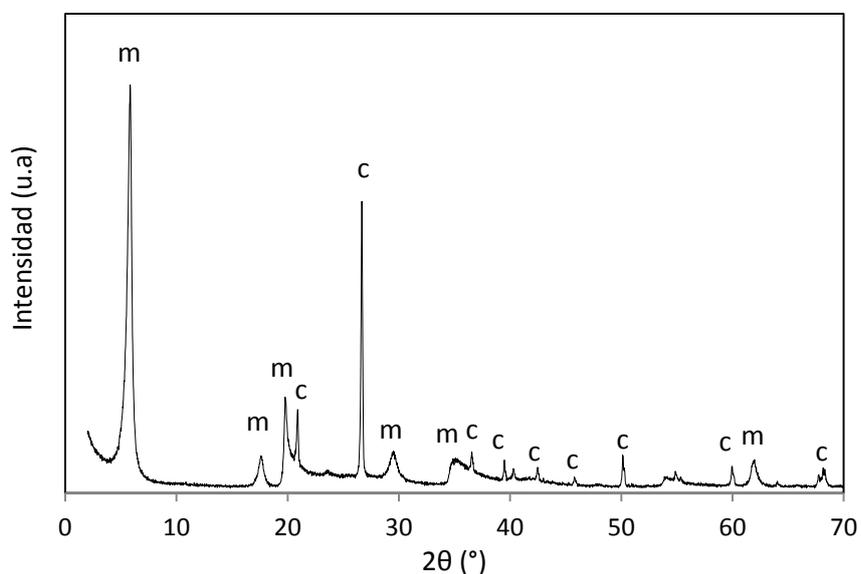
**Tabla 3.1** Composición química de la arcilla determinada por EDXRF.

Elemento	Contenido
Na	< LD <sub>Na</sub> <sup>a</sup>
Mg	< 2%
Al	7,9 ± 0,8 %
Si	31 ± 3 %
K	0,14 ± 0,05 %
Ca	1,38 ± 0,05 %
Ti	542 ± 35 ppm
Mn	1610 ± 100 ppm
<b>Fe</b>	<b>1,1 ± 0,5 %</b>
Cu	6,1 ± 0,5 ppm
Zn	117 ± 5 ppm
Rb	7 ± 1 ppm
Sr	257 ± 8 ppm
Pb	30 ± 3 ppm

<sup>a</sup> LD<sub>Na</sub>: límite de detección del Na (100 ppm)

El diagrama de difracción de rayos X para la arcilla natural se muestra en la Figura 3.10. Se aprecia un pico bien definido a bajos ángulos (5,84 grados de 2θ) que corresponde a un espaciado basal ( $d_{001}$ ) de 1,51 nm, característico de una montmorillonita cálcica. Esta observación se corresponde con la composición de cationes de intercambio de la arcilla. Los picos a 26,66 y 20,88 son asignados a cuarzo que se encuentra presente como impureza en la arcilla. En la Tabla 3.2 se indica la

posición de los picos identificados, su intensidad relativa, el espaciamento y su asignación de acuerdo con patrones de difracción de rayos X que se incluyen en el Apéndice B, siendo las fases identificadas montmorillonita cálcica (m) y cuarzo (c).



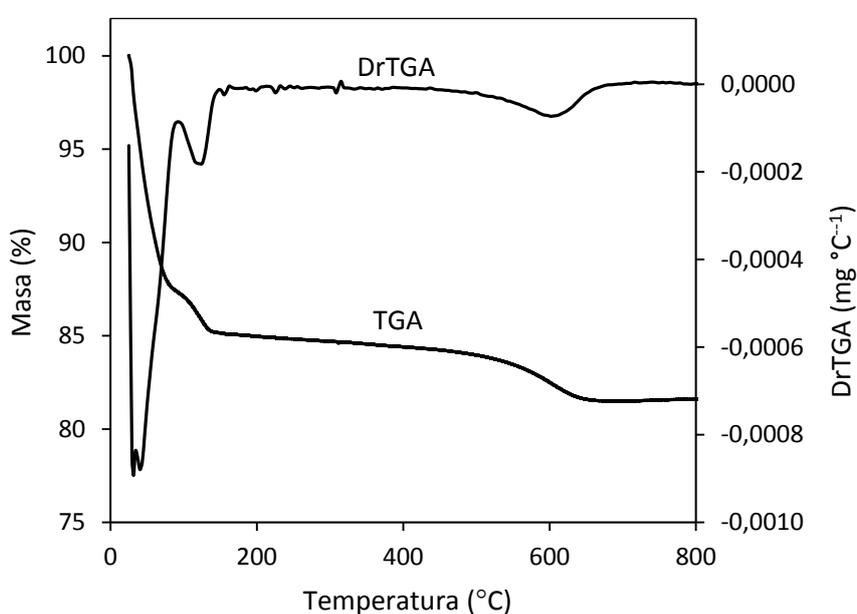
**Figura 3.10** Diagrama de DRX de la arcilla. m: montmorillonita, c: cuarzo.

**Tabla 3.2** Datos del DRX para la arcilla y los picos identificados.

2θ (°)	d (nm)	Intensidad relativa	Fase	2θ (°)	d (nm)	Intensidad relativa	Fase
5,84	1,513	100	m	42,48	0,213	6	c
17,63	0,502	9	m	45,81	0,198	4	c
19,79	0,448	24	m	50,17	0,182	9	c
20,88	0,425	20	c	54,00	0,170	4	m
26,66	0,334	71	c	54,90	0,167	5	c
29,45	0,303	10	m	59,98	0,154	7	c
34,68	0,258	7	m	61,90	0,149	8	m
36,57	0,246	10	c	67,74	0,138	5	c
39,49	0,227	8	c	68,22	0,137	5	c
40,32	0,224	6	c				

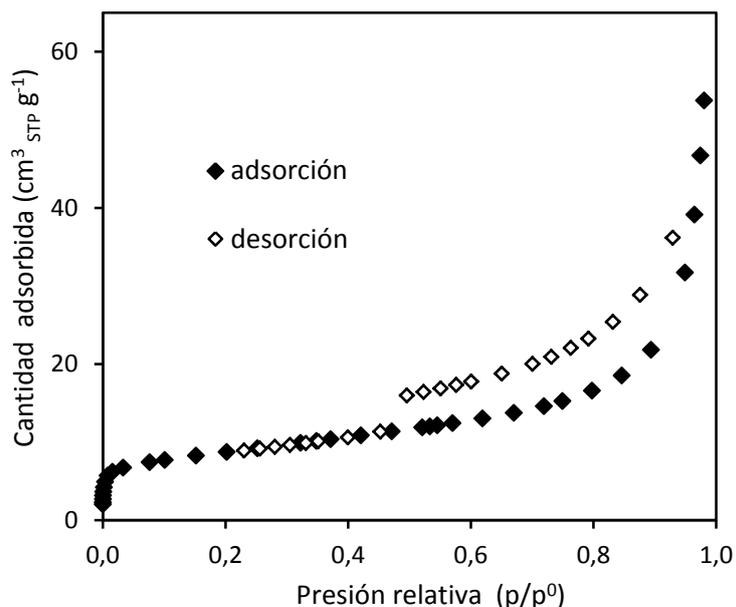
El termograma para la arcilla (TGA) y el correspondiente análisis térmogravimétrico derivado (DrTGA) se presentan en la Figura 3.11. Se observa una

importante pérdida de masa (14,7%) entre temperatura ambiente y 150 °C, evidenciada por la presencia de dos picos en la curva DrTGA centrados en 40 °C y 124 °C, atribuida a la pérdida de agua fisisorbida en la superficie de la arcilla o asociada a los iones de intercambio en el espacio interlamilar. A mayor temperatura, entre 540 °C y 670 °C, otro pico en la derivada evidencia una segunda pérdida de masa atribuida a la deshidroxilación del mineral montmorillonítico.



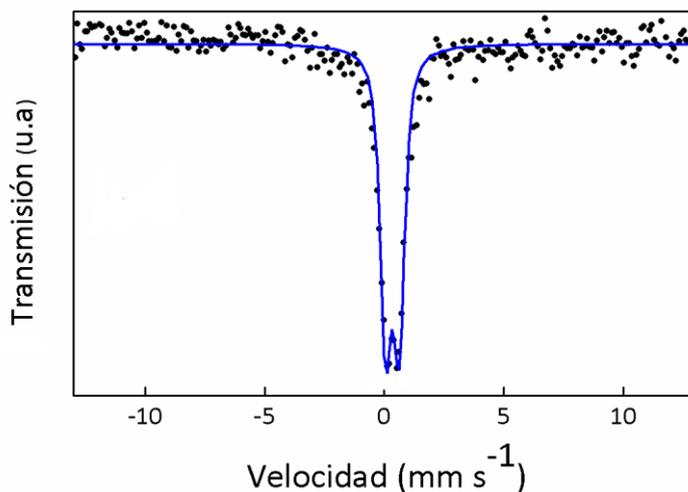
**Figura 3.11** Resultados del análisis termogravimétrico para la arcilla.

En la Figura 3.12 se presenta la isoterma de adsorción de nitrógeno para la arcilla. La isoterma es de Tipo II en la clasificación IUPAC y presenta un ciclo de histéresis tipo H4 característico de la presencia de poros estrechos en forma de hendidura (Sing y col. 1985) entre las partículas planas de la montmorillonita, como se puede observar en la micrografía (Figura 3.9). El área específica ( $S_{BET}$ ) de la arcilla determinada por el método BET es  $31 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , el volumen específico de microporos ( $V_{\mu p}$ ) determinado por el método Dubinin-Radushkevich es  $0,013 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  y el volumen específico total de poros ( $V_T$ )  $0,049 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , con lo cual solo el 27% del volumen de poros corresponde a microporos.



**Figura 3.12** Isotherma de adsorción de nitrógeno para la arcilla, símbolos llenos: adsorción, símbolos huecos: desorción.

En la Figura 3.13 se presenta el espectro Mössbauer obtenido a temperatura ambiente (298 K) para la arcilla y en la Tabla 3.3 se incluyen los correspondientes parámetros hiperfinos: corrimiento isomérico ( $\delta$ ) y desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta$ ).



**Figura 3.13** Espectro Mössbauer para la arcilla a 298 K.

**Tabla 3.3** Parámetros Mössbauer a 298 K para la arcilla.

$\delta$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\Delta$ (mm s <sup>-1</sup> )
0,34 ± 0,02	0,57 ± 0,02

El espectro fue ajustado con un único doblete. Los parámetros Mössbauer indican la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  de alto spin en un entorno octaédrico distorsionado, lo que está de acuerdo con la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  sustituyendo a  $\text{Al}^{3+}$  en la capa octaédrica de la arcilla (Martín-Luengo y col. 1989). Se descarta la presencia de iones  $\text{Fe}^{2+}$  lo cual es de esperar para materiales que han estado en contacto con la atmósfera por tiempos prolongados. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por EDXRF (Tabla 3.1) que detectan la presencia de hierro en la arcilla. A su vez, dado que éste no se encontró entre los cationes intercambiables, es razonable afirmar que se encuentra en las láminas de la arcilla.

### 3.2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES $C_{R\text{-}te\text{-}Tc}$

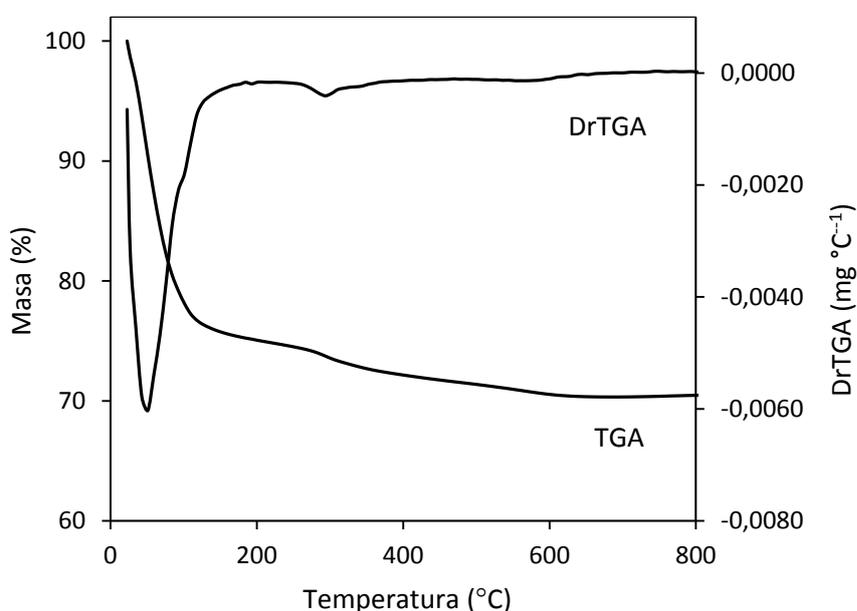
Se presenta la caracterización de la serie de Fe-PILCs obtenidas variando los parámetros de preparación: relación complejo/arcilla (R), tiempo de envejecimiento (te) y temperatura de calcinación (Tc), cuya preparación fue descrita en 2.2.3 y que se identifican como  $C_{R\text{-}te\text{-}Tc}$ . A fin de evaluar la influencia de cada uno de los parámetros, se presentan las propiedades de las Fe-PILCs agrupadas de forma tal que se varía un solo parámetro a la vez.

#### 3.2.2.1 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN

En este apartado se estudian los catalizadores:  $C_{5\text{-}3h\text{-}400}$ ,  $C_{5\text{-}3h\text{-}500}$  y  $C_{5\text{-}3h\text{-}650}$ , preparados empleando igual relación complejo/arcilla ( $5 \text{ mmol g}^{-1}$ ), igual tiempo de envejecimiento (3 h) y diferente temperatura de calcinación (400, 500 y 650 °C).

En la Figura 3.14 se presenta el termograma para la arcilla intercambiada  $I_{5\text{-}3h}$  que, al ser calcinada a diferentes temperaturas, dio lugar a las Fe-PILCs  $C_{5\text{-}3h\text{-}400}$ ,  $C_{5\text{-}3h\text{-}500}$  y  $C_{5\text{-}3h\text{-}650}$ . Se observa una importante pérdida de masa (24%) entre temperatura ambiente y 160 °C aproximadamente, evidenciada por un pico en la derivada (DrTGA),

que se adjudica a la desorción de agua fisorbida en la superficie de la arcilla y a la pérdida de agua del espacio interlaminar asociada a cationes de intercambio. Entre 220 °C y 350 °C aproximadamente, ocurre otra pérdida de masa (2,4%) que determina un pico en la derivada. Ésta se atribuye a la descomposición y oxidación de los grupos acetilo del complejo de hierro (Yamanaka y col. 1984, Parida y col. 1999) incorporado durante el intercambio iónico, que daría lugar a la formación de pilares de óxido de hierro entre las láminas de la arcilla. En el entorno de los 560 °C se observa una pequeña variación en la derivada adjudicada a la deshidroxilación de la montmorillonita.



**Figura 3.14** Resultados del análisis termogravimétrico para I<sub>5-3h</sub>

Parida y col. (1999) reportan que la descomposición del complejo puro se produce en un acotado intervalo de temperatura entre 235 °C y 250 °C, en tanto para el complejo en el espacio interlaminar de la arcilla la descomposición ocurre no solo a mayor temperatura sino también en un intervalo más amplio (250 °C a 340 °C). Los autores proponen que probablemente la unión parcial del complejo a las láminas de arcilla obstaculiza su descomposición.

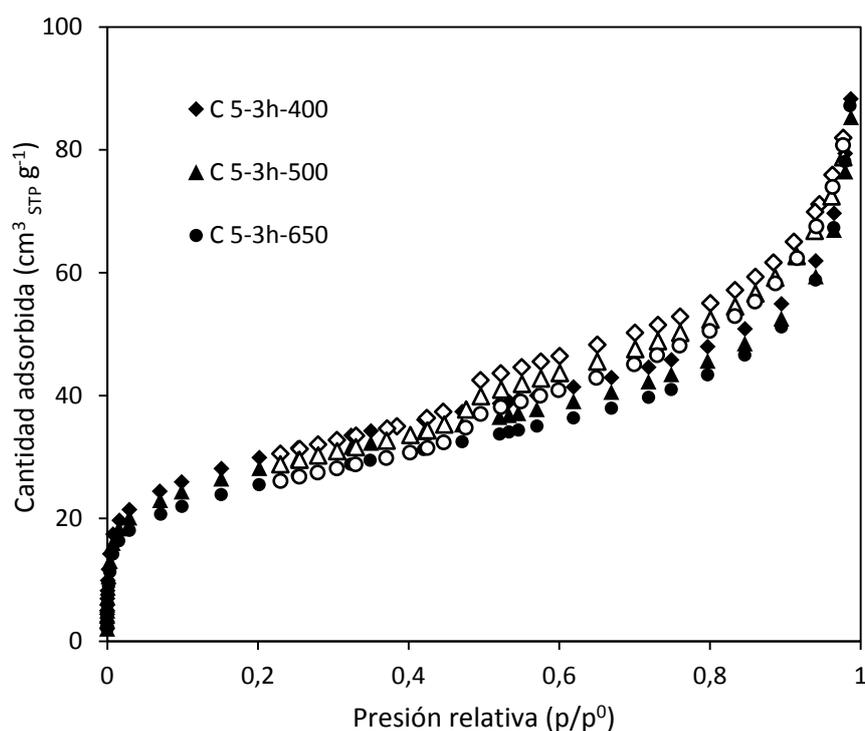
Según surge del TGA, a los 350 °C aproximadamente se ha completado la pérdida de masa asociada a la descomposición del complejo de hierro (pico bien definido en la derivada por debajo de 350 °C), indicando que el complejo se ha descompuesto totalmente. Por lo tanto, para estudiar la influencia de la temperatura de calcinación de las arcillas intercambiadas se seleccionó 400 °C, una temperatura superior y próxima a 350 °C que asegura la completa descomposición del complejo, y dos temperaturas superiores, 500 °C y 650 °C.

En la Tabla 3.4 se presenta el contenido de hierro de las Fe-PILCs, determinado mediante tratamiento ácido y análisis por espectrometría de absorción atómica. El contenido de hierro es en todos los casos superior al de la arcilla de partida (1,1%, Tabla 3.1), confirmando que el complejo de hierro fue incorporado durante el pilareado. Los tres catalizadores tienen contenidos de hierro similares, lo cual es razonable ya que se obtuvieron a partir de la misma arcilla intercambiada (igual cantidad de complejo de hierro incorporado por intercambio iónico), que se subdividió para su calcinación y además la pérdida de masa por encima de los 400 °C no es apreciable.

**Tabla 3.4** Contenido de hierro de Fe-PILCs calcinadas a diferente temperatura.

Fe-PILC	% Fe
C <sub>5-3h-400</sub>	21,1
C <sub>5-3h-500</sub>	20,5
C <sub>5-3h-650</sub>	21,6

En la Figura 3.15 se presentan las isotermas de adsorción de nitrógeno para las tres Fe-PILCs. En todos los casos se aprecia una importante adsorción a bajas presiones relativas característica de sólidos microporosos y un pequeño ciclo de histéresis ocasionado por la presencia de mesoporos (Sing y col. 1985).



**Figura 3.15.** Isotermas de adsorción de nitrógeno para las Fe-PILCs calcinadas a diferente temperatura, símbolos llenos: adsorción, símbolos huecos: desorción.

En la Tabla 3.5 se presentan las propiedades texturales determinadas a partir de los datos de adsorción, incluyendo área específica ( $S_{BET}$ ), volúmenes específicos de poros: total ( $V_T$ ), de microporos ( $V_{\mu p}$ ) y de mesoporos ( $V_{mp}$ ). Al aumentar la temperatura de calcinación de 400 °C a 650 °C se aprecia una leve disminución del área específica y el volumen específico de microporos que representa un 15% y un 10% respectivamente. Esto permite afirmar que los sólidos presentan una buena estabilidad térmica al menos hasta 650 °C. Por tanto, en el rango de temperaturas estudiado, esta variable no influye significativamente en las propiedades texturales.

**Tabla 3.5** Propiedades texturales de Fe-PILCs calcinadas a diferente temperatura.

Fe-PILC	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_T$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{\mu p}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{mp}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )
C <sub>5-3h-400</sub>	106	0,100	0,041	0,059
C <sub>5-3h-500</sub>	100	0,095	0,039	0,056
C <sub>5-3h-650</sub>	90	0,096	0,037	0,059

### 3.2.2.2 INFLUENCIA DEL TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO

Se presenta el estudio de las Fe-PILCs preparadas empleando igual relación complejo/arcilla ( $5 \text{ mmol g}^{-1}$ ), igual temperatura de calcinación ( $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y diferente tiempo de envejecimiento (3 h, 1 día y 7 días), identificadas como  $C_{5-3h-400}$ ,  $C_{5-1d-400}$  y  $C_{5-7d-400}$ .

Los resultados del análisis termogravimétrico para las arcillas intercambiadas  $I_{5-1d}$  e  $I_{5-7d}$  presentan perfiles de TGA y DrTGA similares al obtenido para  $I_{5-3h}$ .

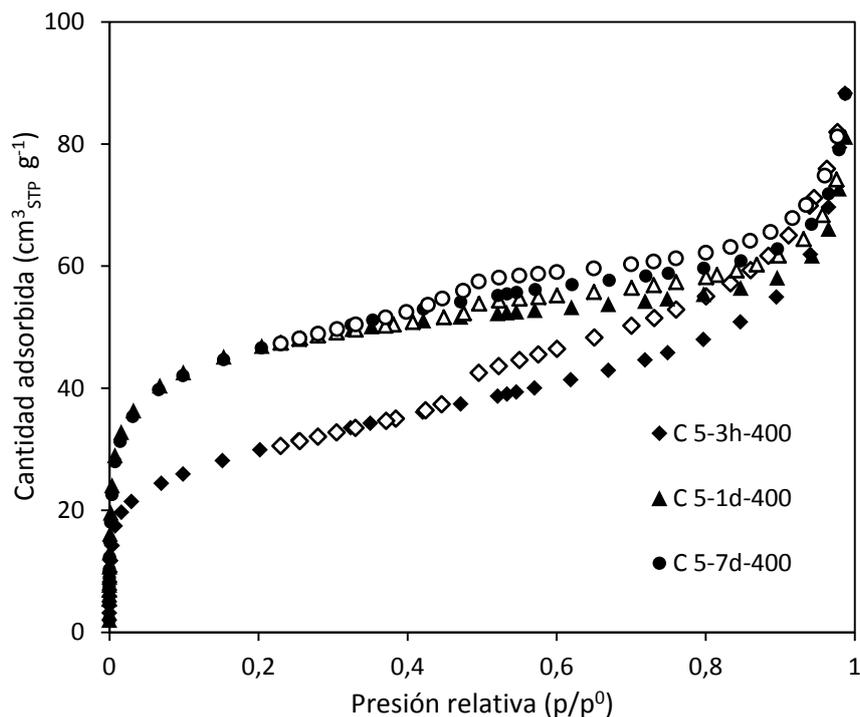
En la Tabla 3.6 se presentan los resultados de la determinación de contenido de hierro de las Fe-PILCs. El incremento del tiempo de envejecimiento de 3 horas a 7 días aumenta el contenido de hierro de 21,1% a 24,5%. Sin embargo, un incremento del tiempo de 3h a 1d produjo una disminución del mismo, por lo que no es posible concluir acerca de una posible tendencia.

**Tabla 3.6** Contenido de hierro de Fe-PILCs con diferente tiempo de envejecimiento.

Fe-PILC	% Fe
$C_{5-3h-400}$	21,1
$C_{5-1d-400}$	18,1
$C_{5-7d-400}$	24,5

En la Figura 3.16 se presentan las isotermas de adsorción de nitrógeno para las Fe-PILCs. Las isotermas muestran un perfil similar al ya visto en la Figura 3.15, con una importante adsorción en la región de bajas presiones relativas debido a la presencia de microporos y un pequeño ciclo de histéresis indicativo de la presencia de mesoporos.

La cantidad de nitrógeno adsorbido a bajas presiones relativas se incrementa al aumentar el tiempo de envejecimiento de 3 h a 1 día y no se observa un incremento adicional al aumentar este tiempo de 1 a 7 días.



**Figura 3.16** Isothermas de adsorción de nitrógeno para las Fe-PILCs con diferente tiempo de envejecimiento, símbolos llenos: adsorción, símbolos huecos: desorción.

En la Tabla 3.7 se presentan las propiedades texturales para estas Fe-PILCs. Los valores para  $C_{5-1d-400}$  y  $C_{5-7d-400}$  son prácticamente iguales y se diferencian apreciablemente de los valores para  $C_{5-3h-400}$ . El área específica de  $C_{5-1d-400}$  y  $C_{5-7d-400}$ , 170 y 168  $m^2 g^{-1}$  respectivamente, son aproximadamente un 60% superiores a la de  $C_{5-3h-400}$  (106  $m^2 g^{-1}$ ). El volumen específico de microporos también aumenta (aproximadamente 65%) al incrementar el tiempo de envejecimiento a 1 día o 7 días. El incremento del área específica y del volumen específico de microporos en  $C_{5-1d-400}$  es acompañado por la disminución del volumen específico de mesoporos. Un tiempo de 7 días no altera los valores de área específica y volumen específico de microporos logrados con 1 día de envejecimiento, pero incrementa ligeramente el volumen específico total de poros y por ende el de mesoporos. Es posible que en el corto tiempo de contacto (3 h) una cantidad importante de la polimerización haya quedado adsorbida en la superficie externa de la arcilla, en detrimento del desarrollo de la red

microporosa, generando mesoporos entre los agregados (el volumen específico de mesoporos es significativamente mayor para el catalizador C<sub>3h-5-400</sub>).

**Tabla 3.7** Propiedades texturales de Fe-PILCs con diferente tiempo de envejecimiento.

Fe-PILC	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g <sup>-1</sup> )	$V_T$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{\mu p}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{mp}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
C <sub>5-3h-400</sub>	106	0,100	0,041	0,059
C <sub>5-1d-400</sub>	170	0,096	0,068	0,028
C <sub>5-7d-400</sub>	168	0,106	0,067	0,039

A partir de las propiedades de estos catalizadores puede inferirse que al incrementar el tiempo de envejecimiento de 3 h a 1 día, tiene lugar la apertura de un mayor número de láminas de arcilla durante el intercambio y/o una distribución más homogénea de los pilares que facilita la accesibilidad del nitrógeno al espacio de adsorción y consecuentemente se observa el incremento del área específica y del volumen específico de microporos. Además, la disminución del  $V_{mp}$  podría explicarse por la reubicación del hierro durante el envejecimiento, transfiriéndose del espacio interpartícula al espacio interlaminaar.

### 3.2.2.3 INFLUENCIA DE LA RELACIÓN COMPLEJO/ARCILLA

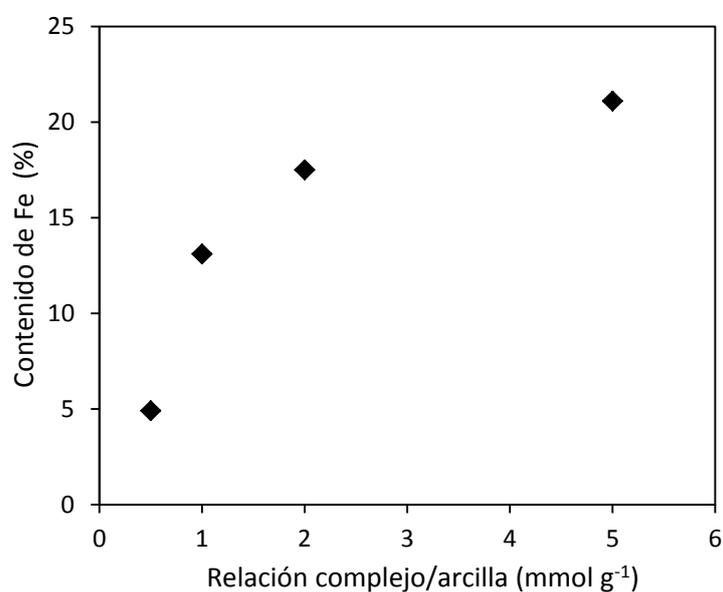
Aquí se presentan las propiedades de las Fe-PILCs preparadas empleando igual tiempo de envejecimiento (3 h) y temperatura de calcinación (400 °C), pero diferente relación complejo/arcilla (5, 2, 1 y 0,5 mmol g<sup>-1</sup>), identificadas como C<sub>5-3h-400</sub>, C<sub>2-3h-400</sub>, C<sub>1-3h-400</sub> y C<sub>0.5-3h-400</sub>.

En la Tabla 3.8 se presenta el contenido de hierro de las Fe-PILCs. En todos los casos éste es superior al de la arcilla de partida (1,1%, Tabla 3.1) y aumenta con la relación complejo/arcilla (R) utilizada, llegando a 21,1% para C<sub>5-3h-400</sub>. Estos resultados indican que el variar R y por tanto la cantidad de complejo en la solución pilareante, se obtienen Fe-PILCs con distinto contenido de hierro y que éste aumenta con R.

**Tabla 3.8** Contenido de hierro de Fe-PILCs con diferente relación complejo/arcilla.

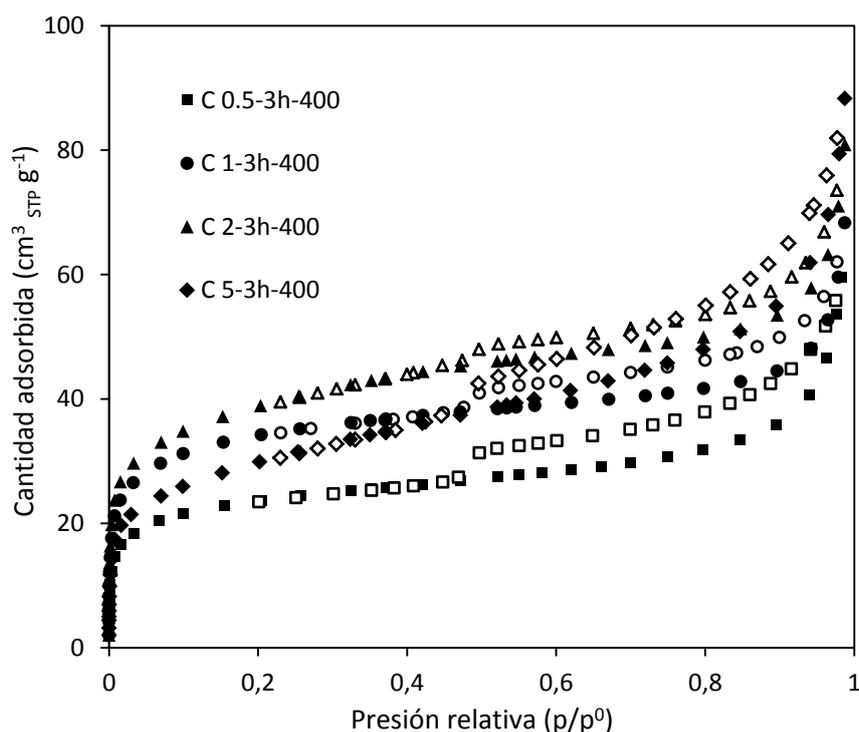
Fe-PILC	% Fe
C <sub>5-3h-400</sub>	21,1
C <sub>2-3h-400</sub>	17,5
C <sub>1-3h-400</sub>	13,1
C <sub>0.5-3h-400</sub>	4,9

En la Figura 3.17 se presenta el gráfico de la cantidad de hierro incorporado en las Fe-PILCs (diferencia entre el contenido total en la Fe-PILC y en la arcilla de partida) en función de R. Se observa que la cantidad de hierro incorporado a bajos valores de R crece significativamente con este parámetro y sugiere que llegaría a un valor máximo. Mishra y col. (1996) también reportan un máximo para la cantidad de hierro que se incorpora al pilarear una montmorillonita sódica incrementando la concentración del complejo acetato trinuclear de Fe(III) en la solución de intercambio.

**Figura 3.17** Fe incorporado en las Fe-PILCs en función de la relación complejo/arcilla.

En la Figura 3.18 se presentan las isoterms de adsorción de nitrógeno para estos catalizadores con características similares a las vistas anteriormente. La cantidad de nitrógeno adsorbido a bajas presiones relativas se incrementa al aumentar el valor

de R entre 0,5 y 2, pero disminuye al pasar a 5. Se observa también que las isothermas para  $C_{0.5-3h-400}$ ,  $C_{1-3h-400}$  y  $C_{2-3h-400}$  son aproximadamente paralelas a presiones relativas intermedias, mientras que la correspondiente a  $C_{5-3h-400}$  presenta en igual rango de presiones una pendiente mayor, reflejando una mayor área externa (Rouquerol y col. 2014).



**Figura 3.18** Isothermas de adsorción de nitrógeno de las Fe-PILCs con diferente relación complejo/arcilla, símbolos llenos: adsorción, símbolos huecos: desorción.

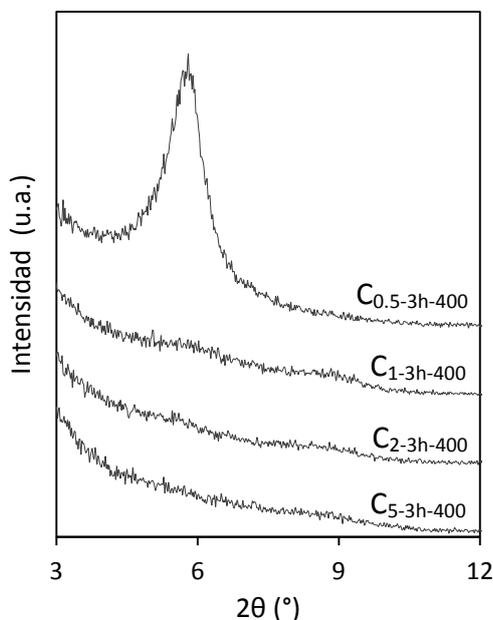
En la Tabla 3.9 se presentan las propiedades texturales para las Fe-PILCs. El incremento de R de 0,5 a 2 provoca un aumento del área específica (de 87 a 140  $m^2g^{-1}$ ) y del volumen específico de microporos (de 0,66 a 0,92  $cm^3 g^{-1}$ ). Estos valores disminuyen al incrementar a 5 el parámetro R, lo que podría explicarse en función de que el mayor número de pilares incorporado (tal como lo indica el porcentaje de Fe en la muestra, Tabla 3.8) no contribuiría a la apertura de nuevas láminas sino que aumentaría la densidad de pilares disminuyendo así el espacio de adsorción para el nitrógeno, reduciendo el área específica y el volumen de microporos.

**Tabla 3.9** Propiedades texturales de Fe-PILCs con diferente relación complejo/arcilla.

Fe-PILC	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_T$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{\mu p}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{mp}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )
C <sub>0.5-3h-400</sub>	87	0,066	0,029	0,037
C <sub>1-3h-400</sub>	124	0,076	0,049	0,027
C <sub>2-3h-400</sub>	140	0,092	0,056	0,036
C <sub>5-3h-400</sub>	106	0,100	0,041	0,059

El mayor volumen de mesoporos para C<sub>5-3h-400</sub> respecto a las Fe-PILCs preparadas con menor relación complejo/arcilla y la mayor pendiente de su isoterma de adsorción a presiones relativas intermedias (Figura 3.18) que refleja una mayor área externa, estaría dado por la adsorción del polication sobre la superficie externa de las partículas y la consecuente formación de especies oxídicas de hierro durante la calcinación, como se verá en la sección 3.2.3.

En la Figura 3.19 se muestran los patrones de difracción de rayos X para las Fe-PILCs. Sólo se incluye el rango de  $2\theta^\circ$  en que se aprecia la reflexión basal  $d_{001}$ .

**Figura 3.19** Diagrama de DRX para las Fe-PILCs: C<sub>0.5-3h-400</sub>, C<sub>1-3h-400</sub>, C<sub>2-3h-400</sub> y C<sub>5-3h-400</sub>.

Para la Fe-PILC preparada usando una relación complejo/arcilla de  $0,5 \text{ mmol g}^{-1}$  ( $C_{0,5-3h-400}$ ) se identifica un pico centrado en  $5,64$  que corresponde a un espaciado basal  $d_{001}$  de  $1,57 \text{ nm}$ . El espaciado en  $C_{0,5-3h-400}$  es mayor al de la arcilla de partida ( $1,51 \text{ nm}$ ) y permite afirmar que el pilareado ha dado lugar a una estructura microporosa y térmicamente estable. Cabe señalar que el espaciado basal para la arcilla calcinada a  $400 \text{ °C}$  sería de  $0,98 \text{ nm}$  (Van Olphen 1997), temperatura a la que se ha perdido totalmente el agua asociada a los cationes interlaminares y las láminas se aproximan a distancia de enlace. De este modo el pilareado ha dado lugar a una estructura microporosa térmicamente estable, con una altura de galería de  $0,59 \text{ nm}$  (diferencia entre  $1,57$  y  $0,98$ ) dada por la dimensión del pilar. Los difractogramas para las Fe-PILCs  $C_{1-3h-400}$  y  $C_{2-3h-400}$  muestran una banda muy ancha y de muy baja intensidad, mientras que para  $C_{5-3h-400}$  no se aprecia reflexión. Por tanto, el aumento de la relación complejo/arcilla conduce a la pérdida de cristalinidad de las arcillas pilareadas con hierro.

#### 3.2.2.4 CONCLUSIONES

La temperatura de calcinación no influye significativamente en las propiedades texturales de las Fe-PILCs en el rango de temperaturas estudiado. Una temperatura de calcinación de  $400 \text{ °C}$  permite alcanzar la descomposición total del polication y desarrollar una red microporosa.

El tiempo de envejecimiento influye sobre las propiedades texturales de las Fe-PILCs. Su incremento de  $3 \text{ h}$  a  $1 \text{ día}$  incrementa significativamente el área específica y el volumen de microporos, pero no se observan cambios al aumentarlo a  $7 \text{ días}$ .

El parámetro relación complejo/arcilla ( $R$ ) influye de manera importante en las características de las Fe-PILCs. La variación de  $R$  en el rango estudiado permite obtener Fe-PILCs con diferente contenido de hierro y éste aumenta con  $R$ . El área específica y

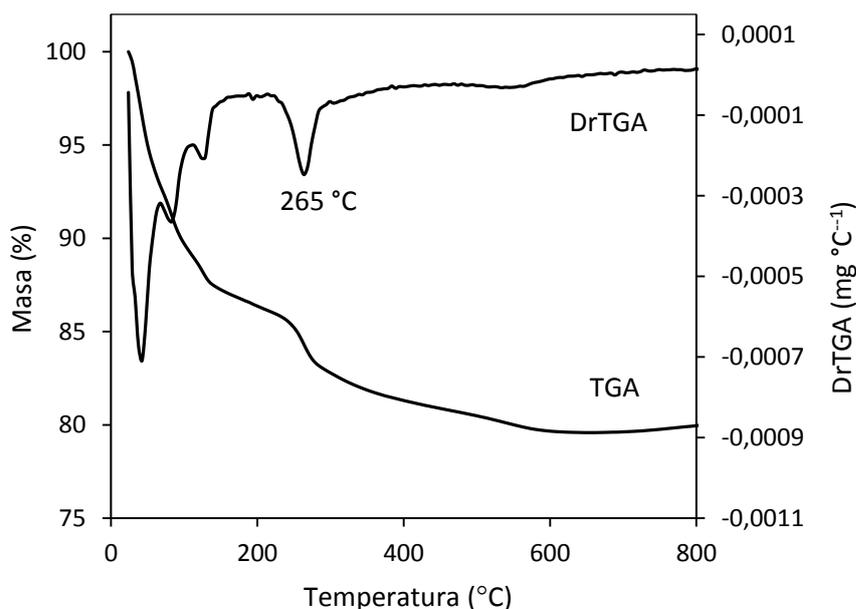
volumen específico de microporos de las Fe-PILCs aumentan con R hasta un valor de R de 2 y disminuyen frente a un aumento de este parámetro a 5.

En base a estos resultados y a los obtenidos en la evaluación catalítica de estos catalizadores (4.3.1), se seleccionó un tiempo de envejecimiento de 1 día y una temperatura de calcinación de 400 °C para la preparación de Fe-PILCs en mayor cantidad y con diferente contenido de hierro (catalizadores C-R).

### 3.2.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES C-R

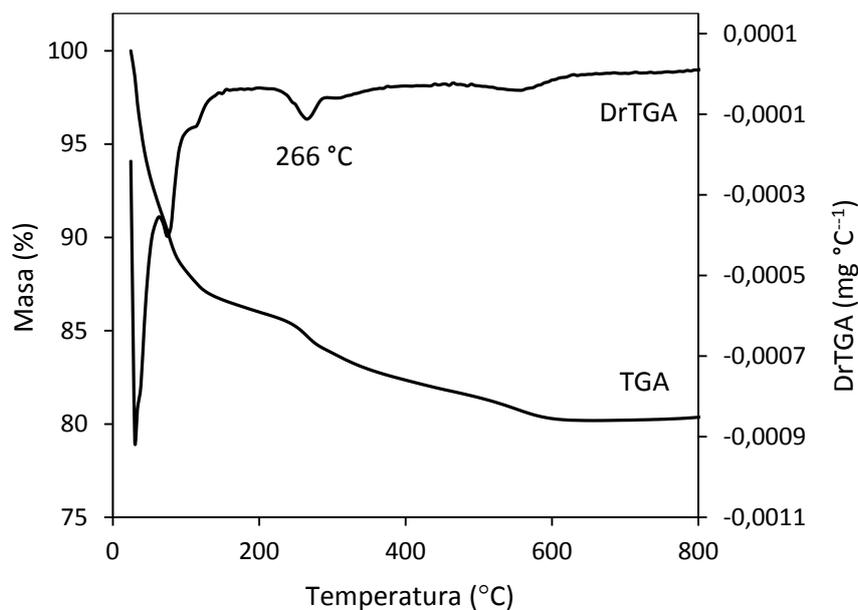
Se presenta la caracterización de la serie de Fe-PILCs obtenidas variando el parámetro de preparación relación complejo/arcilla (R), con un tiempo de envejecimiento de 1 día y una temperatura de calcinación de 400 °C, cuya preparación fue descrita en 2.2.3 y se identifican como C-0.5, C-1.0 y C-3.5.

En las Figuras 3.20, 3.21 y 3.22 se presentan los termogramas para la montmorillonita intercambiada con distintas relaciones complejo/arcilla: I-0.5, I-1.0 y I-3.5.

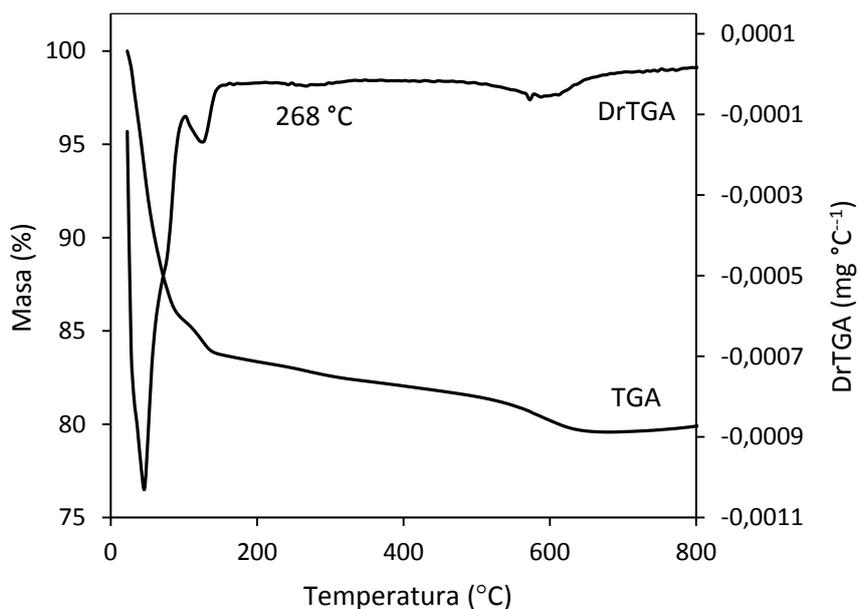


**Figura 3.20** Resultados del análisis termogravimétrico para I-3.5.

Los perfiles son similares a los ya descritos para la serie de catalizadores  $C_{R-te-Tc}$  (Figura 3.14) aunque hay pequeñas variaciones en el rango de temperatura y la disminución de masa asociados a la pérdida de agua y a la descomposición del complejo.



**Figura 3.21** Resultados del análisis termogravimétrico para I-1.0.



**Figura 3.22** Resultados del análisis termogravimétrico para I-0.5.

En la Tabla 3.10 se resume esta información para las tres arcillas intercambiadas. La pérdida de masa atribuida a la descomposición del complejo aumenta con la relación complejo/arcilla utilizada en el intercambio iónico indicando un incremento en la cantidad de complejo de hierro incorporado. En todos los casos esta pérdida se da en el rango 214 °C a 349 °C.

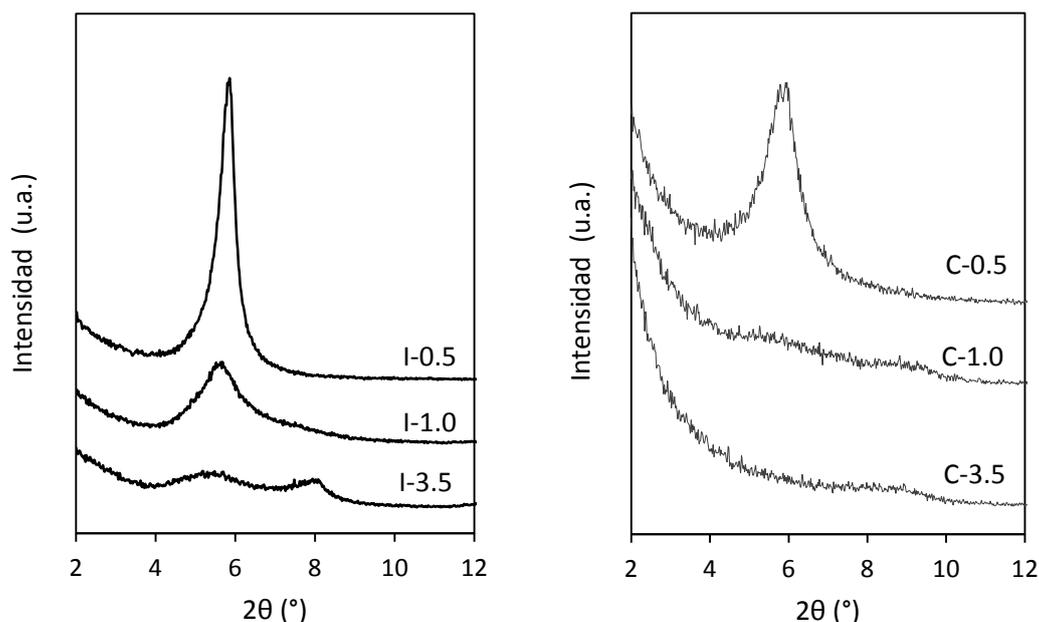
**Tabla 3.10** Análisis termogravimétrico: identificación de procesos de pérdida de masa para las arcillas intercambiadas I-0.5, I-1.0 e I-3.5.

Proceso		Arcilla intercambiada		
		I-0.5	I-1.0	I-3.5
Pérdida de agua	Rango de temperatura (°C)	$T_{amb} - 150$	$T_{amb} - 154$	$T_{amb} - 155$
	Pérdida de masa (%)	16,3	13,4	12,9
Descomposición del complejo	Rango de temperatura (°C)	214 - 328	215 - 349	214 - 339
	Pérdida de masa (%)	0,85	2,88	4,11

A partir de los TGA y de la Tabla 3.10 se confirma que a los 400 °C, temperatura empleada para la calcinación de estas arcillas intercambiadas, se ha completado la descomposición del complejo para formar pilares de óxidos de hierro.

En la Figura 3.23 se muestran los patrones de difracción de rayos X para las arcillas intercambiadas y las Fe-PILCs. Sólo se incluye el rango de  $2\theta^\circ$  entre 2 y 12 en que aparece la reflexión basal  $d_{001}$  modificada por el pilareado.

Para la arcilla intercambiada usando una relación complejo/arcilla de 0,5 mmol  $g^{-1}$  (I-0.5) se identifica un pico bien definido a 5,82 que corresponde a un espaciado basal  $d_{001}$  de 1,52 nm. Para esta muestra una vez calcinada a 400 °C (C-0.5) se observa un pico menos intenso y ancho centrado también en 5,82. Por lo tanto, el espaciado  $d_{001}$  de la arcilla (1,51 nm, Tabla 3.2) prácticamente no cambia como consecuencia del intercambio iónico y posterior calcinación (pilareado). La altura de la galería para C-0.5 sería de 0,53 nm y estable a 400 °C.



**Figura 3.23** Diagrama de DRX para las arcillas intercambiadas: I-0.5, I-1.0 y I-3.5 y las Fe-PILCs: C-0.5, C-1.0 y C-3.5.

Para I-1.0 se observa un pico menos definido que el correspondiente a I-0.5, centrado en 5,54 grados de  $2\theta$  que corresponde a un espaciado basal de 1,60 nm. Por tanto el incremento de la relación complejo/arcilla aumenta ligeramente el espaciado  $d_{001}$  de la arcilla intercambiada pero provoca una distorsión de la estructura evidenciada en el ancho del pico de difracción. Para I-3.5 el pico es aún más ancho y de muy baja intensidad indicando la escasa cristalinidad del sólido aún antes del tratamiento térmico.

Los difractogramas para los catalizadores muestran la misma tendencia ya observada para la serie  $C_{R-3h-400}$  (Figura 3.19) con la progresiva pérdida de cristalinidad al aumentar el valor de R empleado en su preparación.

En la Tabla 3.11 se presenta las composiciones químicas de las Fe-PILCs determinadas por EDXRF. El contenido de hierro es 6,1% para el catalizador C-0.5, 13,4% para C-1.0 y 17,6% para C-3.5. Por lo tanto es en todos los casos superior al de la arcilla de partida (1,1 %, Tabla 3.1) y aumenta con R. Esta tendencia refuerza la idea de que la pérdida de masa creciente con R observada en el TGA (Tabla 3.10) es

indicativa de un incremento en la cantidad de complejo incorporado durante el pilareado. Concomitantemente al incremento del contenido de hierro, el contenido de  $\text{Ca}^{2+}$  disminuye, demostrando la naturaleza intercambiable de estos iones. El contenido de potasio en las Fe-PILCs y la arcilla es prácticamente el mismo (considerando la dilución producida por el proceso de pilareado) reafirmando así su naturaleza no intercambiable como reportaron Ford y Sergio (1989) para la arcilla de partida.

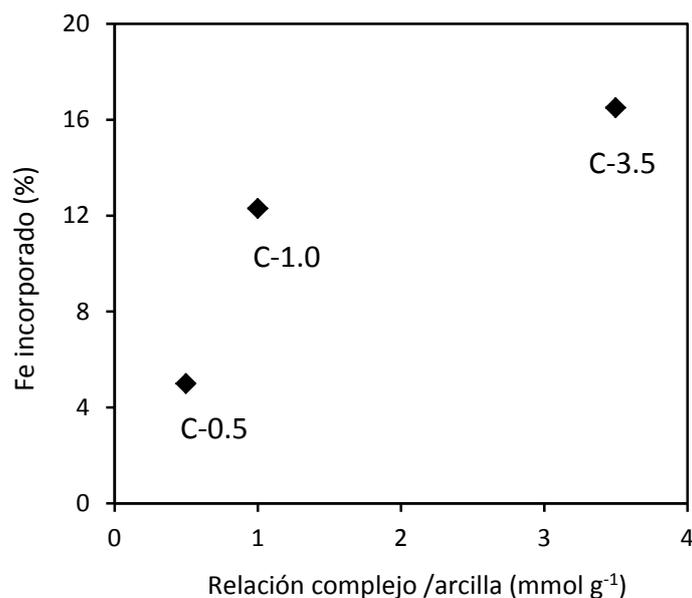
**Tabla 3.11** Composición química de las Fe-PILCs determinada por EDXRF.

Elemento	Catalizador		
	C-0.5	C-1.0	C-3.5
Na	< LD <sup>a</sup>	< LD <sup>a</sup>	< LD <sup>a</sup>
Mg	< 2%	< 2%	< 2%
Al	4,5 ± 0,5 %	4,5 ± 0,5 %	6,6 ± 0,8 %
Si	25 ± 2 %	24 ± 2 %	28 ± 3 %
K	0,11 ± 0,05 %	0,11 ± 0,05 %	0,11 ± 0,05 %
Ca	0,96 ± 0,10 %	0,19 ± 0,02 %	< LD <sup>b</sup>
Ti	844 ± 80 ppm	838 ± 80 ppm	666 ± 55 ppm
Mn	1832 ± 150 ppm	1708 ± ppm	1259 ± 85 ppm
<b>Fe</b>	<b>6,1 ± 0,5 %</b>	<b>13,4 ± 1,0 %</b>	<b>17,6 ± 2,5 %</b>
Cu	8,6 ± 0,5 ppm	8,4 ± 0,5 ppm	8,7 ± 0,5 ppm
Zn	122 ± 10 ppm	110 ± 10 ppm	83 ± 5 ppm
Rb	7,1 ± 1,0 ppm	3.4 ± 0.5 ppm	<LD
Sr	172 ± 15 ppm	42 ± 5 ppm	5,8 ± 0,5 ppm
Pb	33 ± 3 ppm	24 ± 3 ppm	14 ± 2 ppm

<sup>a</sup> LD<sub>Na</sub>: límite de detección del Na (100 ppm)

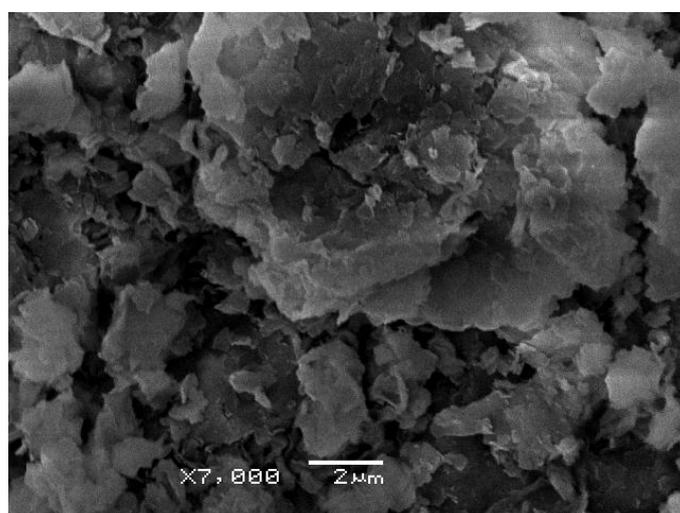
<sup>b</sup> LD<sub>Ca</sub>: límite de detección del Ca (50 ppm)

En la Figura 3.24 se grafica la cantidad de hierro incorporado a la Fe-PILC (diferencia entre el contenido de hierro en la Fe-PILC y en la arcilla de partida) en función de la relación complejo/arcilla. Se observa la misma tendencia ya reportada para los catalizadores de la serie C<sub>R-te-Tc</sub> (Figura 3.17).

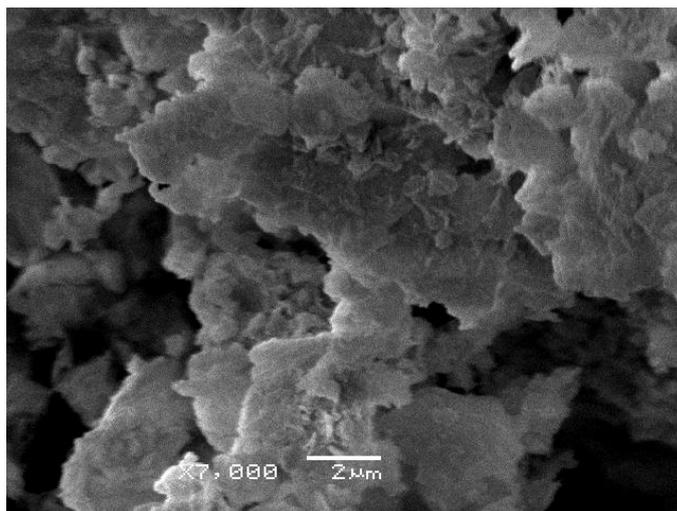


**Figura 3.24** Fe incorporado en las Fe-PILCs en función de la relación complejo/arcilla.

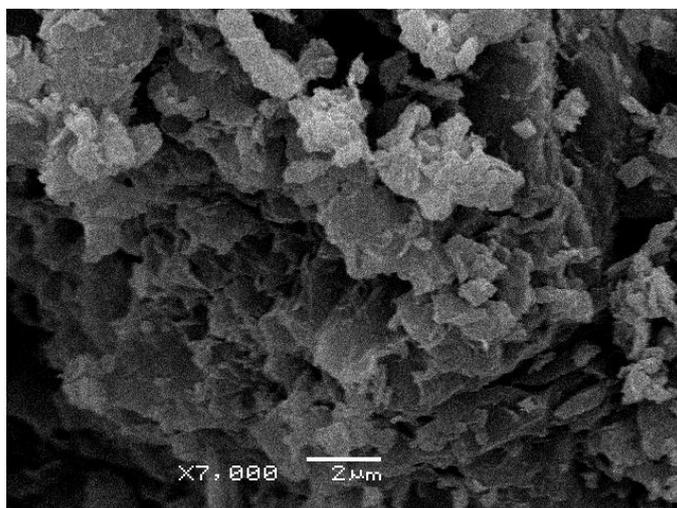
En las Figuras 3.25, 3.26 y 3.27 se presentan las micrografías SEM de las Fe-PILCs C-0.5, C-1.0 y C-3.5, respectivamente. Se observa que la estructura laminar característica de la arcilla (Figura 3.9) se conserva en los catalizadores, aunque el pilareado provoca el hinchamiento del sólido e incrementa el desorden estructural. Como resultado del proceso de pilareado los catalizadores tienen una apariencia esponjosa y porosa que Zeng y col. (2013) describen como de “copos de maíz” y la adjudican al aumento de microporos asociado al pilareado.



**Figura 3.25** Micrografía SEM de la Fe-PILC C-0.5.



**Figura 3.26** Micrografía SEM de la Fe-PILC C-1.0.

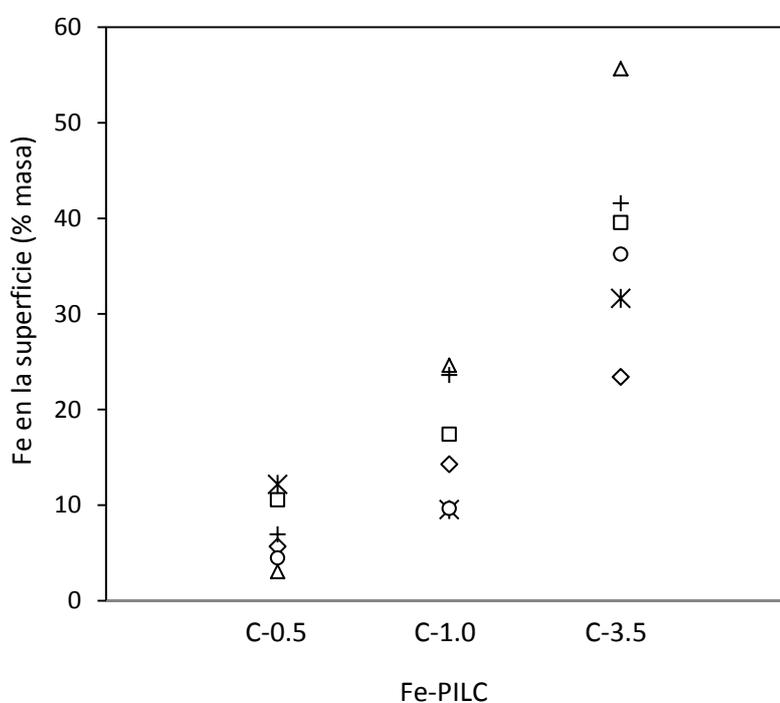


**Figura 3.27** Micrografía SEM de la Fe-PILC C-3.5.

En la Tabla 3.12 y en la Figura 3.28 se presenta el contenido de hierro determinado por EDS en diferentes puntos de la superficie de los catalizadores. Para los tres este contenido varía significativamente según la zona seleccionada. Es interesante comparar estos valores con los determinados por EDXRF (Tabla 3.11). Para el catalizador C-0.5 estos valores son tanto superiores como inferiores al contenido de hierro global obtenido por EDXRF, para C-1.0 la mayoría de los valores son superiores y para C-3.5 todos superan el valor global.

**Tabla 3.12** Contenido de hierro en la superficie de las Fe-PILCs C-0.5, C-1.0 y C-3.5 determinado por EDS.

Determinación	Fe (% masa)		
	C-0.5	C-1.0	C-3.5
1	5,67 ± 0,13	14,27 ± 0,20	23,41 ± 0,26
2	10,55 ± 0,21	17,40 ± 0,23	39,56 ± 0,37
3	3,05 ± 0,09	24,63 ± 0,36	55,65 ± 0,72
4	6,94 ± 0,14	23,60 ± 0,39	41,58 ± 0,52
5	12,16 ± 0,29	9,52 ± 0,14	31,62 ± 0,36
6	4,46 ± 0,12	9,64 ± 0,14	36,25 ± 0,28



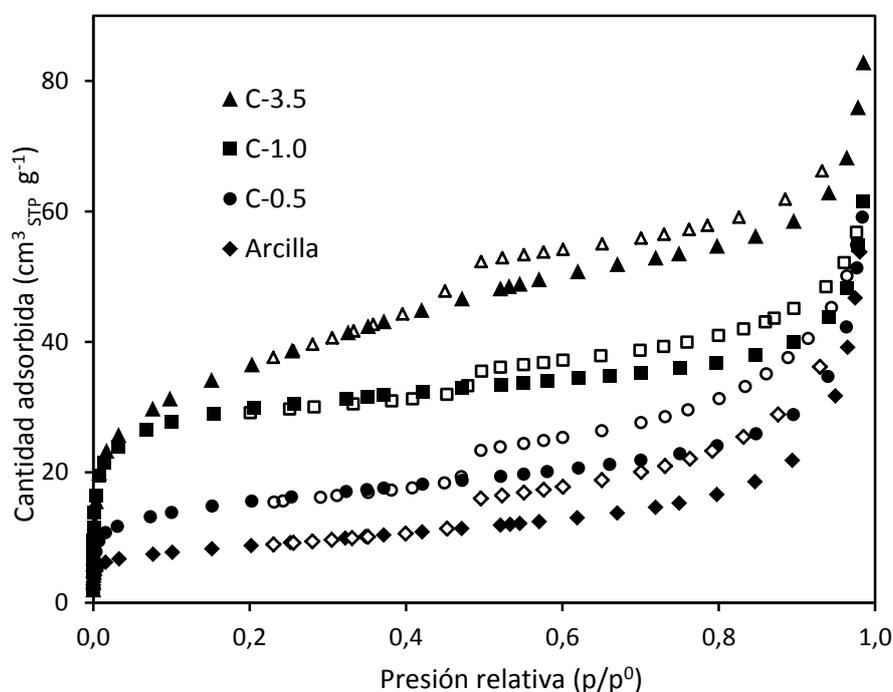
**Figura 3.28** Contenido de hierro en la superficie de las Fe-PILCs C-0.5, C-1.0 y C-3.5 determinado por EDS.

Estos resultados indican que sobre la superficie de las Fe-PILCs se encontrarían especies de hierro (probablemente óxido de hierro) formadas durante el pilareado, por lo que no todo el hierro se habría incorporado al espacio interlaminar formando pilares. Mishra y col. (1996) reportan que al pilarear una montmorillonita con el complejo trinuclear no todo el hierro ingresa en el espacio interlaminar, sino que parte

del mismo es adsorbido sobre la superficie de la arcilla. Marco-Brown y col. (2012) también reportan que el proceso de pilareado de una montmorillonita sódica con policationes (obtenidos por hidrólisis básica de sales de hierro) incrementa drásticamente el contenido de hierro en la superficie externa de la arcilla.

En la Figura 3.29 se presentan las isotermas de adsorción de nitrógeno para las Fe-PILCs. La isoterma para la arcilla, que fue presentada en la Figura 3.12, se incluye a efectos comparativos.

Las isotermas para las Fe-PILCs muestran una importante adsorción en la región de bajas presiones relativas (característica de isotermas Tipo I) indicando la presencia de microporos y un pequeño ciclo de histéresis indicativo de la presencia de mesoporos (isoterma Tipo IV). El ciclo de histéresis es del Tipo H3 de la clasificación de IUPAC (Sing y col. 1985), característico de agregados de partícula planas, como es el caso de los sólidos aquí estudiados.



**Figura 3.29** Isotermas de adsorción de nitrógeno para la arcilla y las Fe-PILCs C-0.5, C-1.0 y C-3.5, símbolos llenos: adsorción, símbolos huecos: desorción.

La cantidad de nitrógeno adsorbido a bajas presiones relativas (cerca de 0,2) se incrementa con la relación complejo/arcilla usada durante el proceso de pilareado y puede relacionarse con la generación de una red microporosa mediante la inclusión de un mayor número de pilares en el espacio interlaminar de la arcilla. En el rango de presiones relativas intermedias las ramas de adsorción de las isotermas para C-0.5 y C-1.0 son prácticamente paralelas a la de la arcilla. Esto sugiere que el área externa es similar para las tres muestras (Rouquerol y col. 2014) y que la principal diferencia estructural entre ellas radica en el desarrollo de la estructura microporosa. Es importante hacer notar la mayor pendiente de la isoterma para C-3.5 en este rango de presiones relativas, lo que sugiere un aumento del área externa, correspondiente a mesoporos.

En la Tabla 3.13 se presentan los parámetros texturales. El área específica y el volumen específico de microporos para C-0.5 ( $56 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y  $0,023 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) casi duplican los correspondientes valores para la arcilla de partida ( $31 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y  $0,013 \text{ mL g}^{-1}$ ), para C-1.0 ( $111 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y  $0,046 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) son tres veces y media y para C-3.5 ( $130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y  $0,52 \text{ mLg}^{-1}$ ) los valores de esos parámetros representan alrededor de cuatro veces los de la arcilla. El volumen total de poros también es mayor en las arcillas pilareadas, observándose incrementos respecto al de la arcilla de un 16% para la C-0.5, de un 41% para la C-1.0 y de un 100% para la C-3.5.

**Tabla 3.13** Parámetros texturales para la arcilla y las Fe-PILCs C-0.5, C-1.0 y C-3.5.

Sólido	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	$V_T$ ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	$V_{\mu p}$ ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	$V_{mp}$ ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )
Arcilla	31	0,049	0,013	0,036
C-0.5	56	0,057	0,023	0,034
C-1.0	111	0,069	0,046	0,023
C-3.5	130	0,099	0,052	0,047

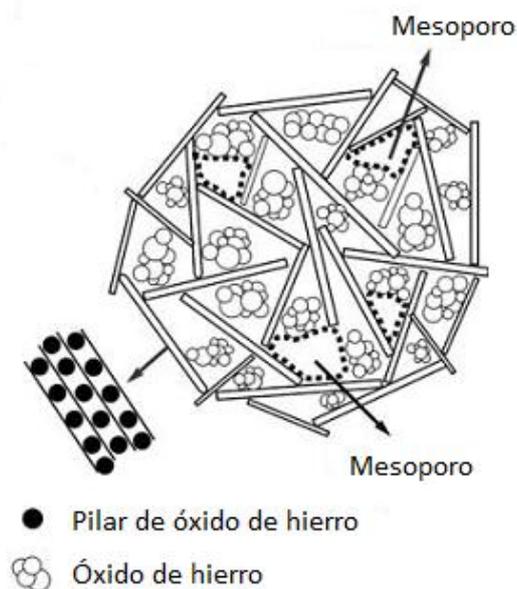
El volumen específico de mesoporos para C-0.5 y para la arcilla son iguales dentro de la incertidumbre experimental, en cambio para C-1.0 el volumen de mesoporos es un 36% inferior y para C-3.5 un 30% mayor al correspondiente a la arcilla. El mayor volumen de mesoporos para C-3.5 está de acuerdo con la mayor pendiente de la isoterma en el rango de presiones relativas intermedias.

A partir de las propiedades texturales se infiere que al pilarear la arcilla con la menor de las relaciones complejo/arcilla (C-0.5), el hierro es incorporado en el espacio interlaminar generando una red microporosa, lo que se traduce en el aumento significativo del volumen de microporos y del área específica respecto a la arcilla de partida, mientras que el volumen de mesoporos (poros entre partículas) no se ve afectado significativamente.

La mayor cantidad de hierro incorporado en C-1.0 produce un aumento del área específica (100% respecto a la de C-0.5) y del volumen de microporos, y una ligera disminución del volumen de mesoporos. El incremento del área específica y del volumen de microporos se explicaría en función de la incorporación de una mayor cantidad de hierro en el espacio interlaminar con apertura de nuevas láminas. La disminución del volumen de mesoporos estaría asociada a la adsorción del complejo en el espacio interpartícula responsable de la mesoporosidad.

En C-3.5, al aumentar aún más la cantidad de hierro incorporado, crece significativamente el volumen de mesoporos (se duplica) y en mucho menor proporción el volumen de microporos (13%) respecto a los valores para C-1.0. Este comportamiento fue observado y analizado para la serie  $C_{R-3h-400}$  al aumentar el valor de R de 2 a 5 y sugiere que solo una escasa proporción del hierro extra respecto a C-1.0 se ha incorporado en el espacio interlaminar. En este sentido, Yuan y col. (2006) propusieron que parte del hierro incorporado se aglomera fuera del espacio interlaminar, en la superficie externa de los agregados, siendo responsable de la pérdida del ordenamiento de la estructura, dando lugar a la delaminación de la arcilla

y la generación de mesoporos. Los autores proponen denominar a estas estructuras como DIPC (Delaminated iron pillared clays). En la Figura 3.30 se muestra un esquema de la estructura delaminada de una Fe-PILC.



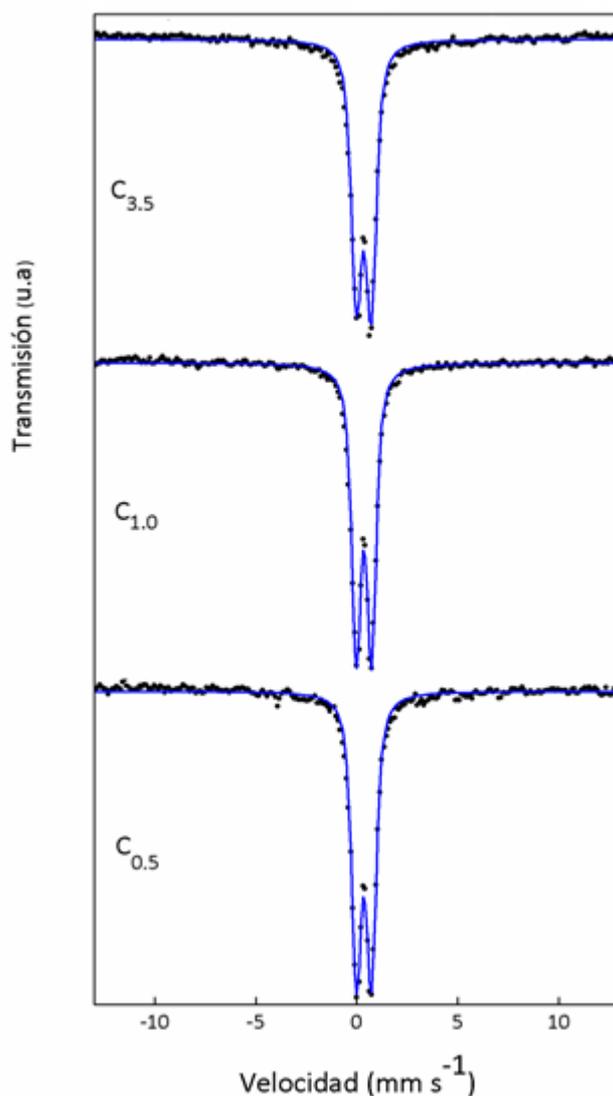
**Figura 3.30** Esquema de la estructura delaminada de la Fe-PILC (Imagen adaptada de Yuan y col. 2006).

Mishra y col. (1996) proponen que a altas concentraciones del complejo de  $\text{Fe}^{3+}$ , éste forma especies poliméricas que por su tamaño no pueden entrar en el espacio interlamilar y son adsorbidas en la superficie, lo que refuerza la propuesta de Yuan y col. (2006).

En la Figura 3.31 se presentan los espectros Mössbauer obtenidos a temperatura ambiente (298 K) para las Fe-PILCs C-0.5, C-1.0 y C-3.5, y en la Tabla 3.14 se incluyen los correspondientes parámetros hiperfinos.

Los espectros Mössbauer a 298 K para todas las Fe-PILCs muestran únicamente un doblete. El corrimiento isomérico entre 0,34 y 0,35  $\text{mm s}^{-1}$  es característico de iones  $\text{Fe}^{3+}$  de alto spin, pudiéndose entonces descartar la presencia de iones  $\text{Fe}^{2+}$  en las muestras. El desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta$ ) para las Fe-PILCs en el rango de 0,73 a 0,76  $\text{mm s}^{-1}$  es superior al determinado para la arcilla (0,57  $\text{mm s}^{-1}$ , Tabla 3.3), lo que

sugiere que los iones  $\text{Fe}^{3+}$  en la arcilla se encuentran en sitios de mayor simetría (Murad 1998).



**Figura 3.31** Espectros Mössbauer a 298 K para C-0.5, C-1.0 y C-3.5.

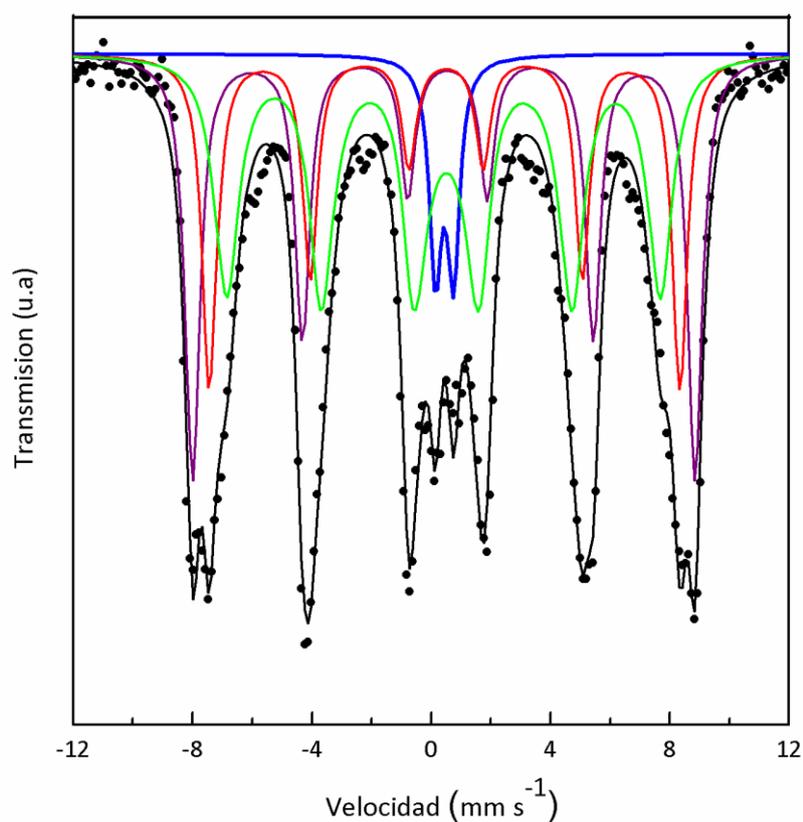
**Tabla 3.14** Parámetros hiperfinos Mössbauer a 298 K de C-0.5, C-1.0 y C-3.5.

Sólido	Parámetros hiperfinos Mössbauer	
	$\Delta$ ( $\text{mm s}^{-1}$ )	$\delta$ ( $\text{mm s}^{-1}$ )
C-0.5	$0,74 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,01$
C-1.0	$0,76 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,01$
C-3.5	$0,73 \pm 0,01$	$0,34 \pm 0,01$

$\Delta$ : desdoblamiento cuadrupolar

$\delta$ : corrimiento isomérico (valores referidos a  $\alpha$ -Fe a 298 K)

El doblete en el espectro de las Fe-PILCs puede asignarse a la presencia de especies paramagnéticas de  $\text{Fe}^{3+}$  y/o a nanopartículas de óxido de hierro en régimen de relajación superparamagnética. Para poder discriminar qué tipo de especies de hierro se encuentran presentes se obtuvo el espectro Mössbauer a 12 K para C-3.5 (Figura 3.32), ya que a baja temperatura el fenómeno de relajación superparamagnética se ve impedido, produciéndose un bloqueo magnético. El espectro fue ajustado con dos sextupletes sin relajación magnética (interacción roja e interacción violeta) correspondiente a una especie con bloqueo magnético completo, un sextuplete relajante (interacción verde) correspondiente a una especie que no ha completado su bloqueo magnético y un doblete (interacción azul). En la Tabla 3.15 se presentan los parámetros hiperfinos.



**Figura 3.32** Espectro Mössbauer a 12 K para el catalizador C-3.5.

Los sextupletes no relajantes (interacciones roja y violeta) podrían corresponder a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) o maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Es posible descartar la presencia de magnetita ya que en los espectros Mössbauer a 298 K no se encontró evidencia de iones  $\text{Fe}^{2+}$  en las Fe-PILCs. Dado que la muestra responde intensamente a un campo magnético externo (en una prueba macroscópica la muestra resulta atraída por un imán) se trataría de maghemita (ferrimagnética) y no hematita (antiferromagnética). Por tanto los parámetros hiperfinos de los dos sextupletes no relajantes pueden ser asignados a iones  $\text{Fe}^{3+}$  localizados en sitios tetraédricos (interacción roja) y en sitios octaédricos (interacción violeta) de la estructura cúbica de espinela invertida de la maghemita (Murad 1998). Los campos magnéticos hiperfinos (H) de ambos sitios se encuentran disminuidos con respecto a los valores del compuesto másico (Murad 1998), lo que puede ser asignado al fenómeno de las excitaciones magnéticas colectivas que se observa en partículas muy pequeñas por debajo de su temperatura de bloqueo magnético (Mørup y Topsøe 1976).

La fracción relajante (interacción verde) corresponde a nanopartículas de la misma especie ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) que no han completado su bloqueo magnético a 12 K. En este caso la señal es menos definida por lo que no es razonable distinguir entre dos señales relajantes de iones  $\text{Fe}^{3+}$  en sitios tetraédricos y octaédricos de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Por lo tanto, se ajustó a un único sextuplete relajante (envolvente) que representa a los iones  $\text{Fe}^{3+}$  ubicados en ambos sitios. Esta señal debe corresponder a una fracción de nanopartículas de menor tamaño que aquellas que han bloqueado totalmente a 12 K (fracción no relajante). Por lo tanto la distribución de tamaño de partículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  en C-3.5 debe ser ancha pues de lo contrario todas las nanopartículas bloquearían totalmente en un rango de temperatura muy estrecho.

El doblete central (interacción azul en la Figura 3.32) corresponde a iones  $\text{Fe}^{3+}$  paramagnéticos. Es importante destacar que se observa una disminución del desdoblamiento cuadrupolar a 12 K ( $0,61 \pm 0,04 \text{ mm s}^{-1}$ ) con respecto al determinado a 298 K ( $0,73 \pm 0,01 \text{ mm s}^{-1}$ ) para la misma Fe-PILC. Sin embargo, este valor es igual, dentro de la incertidumbre del parámetro, al determinado para la arcilla ( $0,57 \pm 0,02 \text{ mm s}^{-1}$ ). Esto permite concluir que el doblete observado a 298 K (Figura 3.31) se compone de dos aportes: un doblete debido a iones  $\text{Fe}^{3+}$  presentes originalmente en la arcilla y otro, de mayor desdoblamiento cuadrupolar, debido a las nanopartículas superparamagnéticas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  formadas durante el pilareado. En el espectro a 298 K (Figura 3.31) se observa la envolvente de ambos dobletes. Debido al pequeño tamaño de las nanopartículas, a temperatura ambiente el vector magnetización relaja a muy alta velocidad y el sextuplete colapsa en un doblete (superparamagnetismo).

**Tabla 3.15** Parámetros hiperfinos Mössbauer a 12 K para C-3.5.

Especie	Parámetro hiperfino Mössbauer	
Sitio tetraédrico de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	H (T)	$48,9 \pm 0,1$
	$\delta$ ( $\text{mm s}^{-1}$ )	$0,48 \pm 0,01$
	$2\varepsilon$ ( $\text{mm s}^{-1}$ )	$-0,05 \pm 0,02$
	%	$23 \pm 2$
Sitio octaédrico de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	H (T)	$52,23 \pm 0,08$
	$\delta$ ( $\text{mm s}^{-1}$ )	$0,49 \pm 0,01$
	$2\varepsilon$ ( $\text{mm s}^{-1}$ )	$-0,12 \pm 0,02$
	%	$30 \pm 1$
Fracción relajante de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	H (T)	$45,2 \pm 0,2$
	$\delta$ ( $\text{mm s}^{-1}$ )	$0,46 \pm 0,02$
	$2\varepsilon$ ( $\text{mm s}^{-1}$ )	$-0,11 \pm 0,03$
	%	$41 \pm 3$
$\text{Fe}^{3+}$ paramagnético	$\Delta$ ( $\text{mm s}^{-1}$ )	$0,61 \pm 0,04$
	$\delta$ ( $\text{mm s}^{-1}$ )	$0,45 \pm 0,02$
	%	$6 \pm 1$

H: campo magnético hiperfino,  $\delta$ : corrimiento isomérico (todos los valores referidos al  $\alpha\text{-Fe}$  a 298 K),  $2\varepsilon$ : corrimiento cuadrupolar,  $\Delta$ : desdoblamiento cuadrupolar.

El doblete en el espectro para C-3.5 a 12 K corresponde al 6% del contenido total de hierro del catalizador. Considerando que C-3.5 tiene un 17,6% de hierro (Tabla 3.12), a partir del análisis Mössbauer el contenido de hierro de la arcilla de partida puede estimarse en 1,1%. Este valor coincide con el determinado mediante EDFRX (Tabla 3.1). Por lo tanto se podría concluir que el intercambio de la arcilla con la solución de  $[\text{Fe}_3(\text{OCOCH}_3)_7\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$  y su posterior calcinación sólo genera nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y no incrementa la cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$  paramagnético.

En la bibliografía sobre preparación de Fe-PILCs se ha reportado la formación de diferentes fases de óxidos y/o hidroxioóxidos de hierro pero en muchos otros la caracterización no aborda esta cuestión o no es concluyente. La formación de maghemita, fase identificada en C-3.5, ha sido reportada por Feng y col. (2003) al modificar una laponita RD y también por Bartonkova y col. (2005) al pilarear una montmorillonita con una mezcla de sales de Fe(III) y Fe(II). Tireli y col. (2014) encontraron que al preparar Fe-PILCs siguiendo una ruta similar a la empleada en esta Tesis, la fase formada depende fuertemente del tratamiento térmico. Los autores reportan que al emplear flujo de aire durante la calcinación se forma únicamente  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , mientras que al realizarlo en su ausencia se forma también  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Esto estaría de acuerdo con el hecho de que en C-3.5 se haya formado maghemita ya que la calcinación se realizó en un horno tubular semicerrado sin flujo de aire. Algunos autores reportan la formación de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Doff y col. 1988, Yamanaka y col. 1988, Pérez y col. 1996) en tanto otros identifican lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) (Martín-Luengo y col. 1989, Parida y col. 1999).

### 3.2.3.1 CONCLUSIONES

A la temperatura seleccionada para la calcinación de las arcillas intercambiadas (400 °C), se habría completado la descomposición del complejo de hierro incorporado, dando lugar a la formación de pilares de óxido de hierro entre las láminas de la arcilla.

La variación de la relación complejo/arcilla condujo a Fe-PILCs con diferente contenido de hierro y se constató que éste aumenta con dicha relación. La estructura laminar de la arcilla se conserva en las Fe-PILCs aunque el pilareado incrementa el desorden estructural y el aumento de la relación complejo/arcilla conduce a una progresiva pérdida de cristalinidad.

Se identificó óxido de hierro en la superficie de las Fe-PILCs, lo que indica que no todo el hierro se incorporó en el espacio interlaminar. El contenido de hierro varía de un punto a otro de la superficie y el valor promedio aumenta con la relación complejo/arcilla.

El hierro incorporado se encontraría como nanopartículas de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) con una distribución ancha de tamaño de partícula.

El área específica y el volumen de microporos en los catalizadores son mucho mayores a los de la arcilla. Al pilarear la arcilla con la menor de las relaciones complejo/arcilla ( $0,5 \text{ mmol g}^{-1}$ ), el hierro es incorporado principalmente en el espacio interlaminar, generando una red microporosa. El aumento de la relación complejo/arcilla a  $1,0 \text{ mmol g}^{-1}$  conduce a la apertura de nuevas láminas y a la adsorción del complejo en el espacio interpartícula, incrementándose el área específica y el volumen de microporos y disminuyendo el volumen de mesoporos. Al aumentar aún más la cantidad de hierro intercambiado, solo una parte se incorpora en el espacio interlaminar y el resto se encontraría afuera, provocando la delaminación de la arcilla y la generación de mesoporos.

**EVALUACIÓN DE LA  
ACTIVIDAD CATALÍTICA**

En este capítulo se presenta la evaluación de la actividad catalítica de las Fe-PILCs en procesos tipo foto-Fenton heterogéneo. Se incluye el estudio de la influencia de los parámetros de preparación: temperatura de calcinación, tiempo de envejecimiento y relación complejo/arcilla en la degradación de naranja de metilo. Además se estudia la influencia del fenómeno de adsorción y del pH del medio en la actividad catalítica frente a compuestos modelo con diferentes propiedades fisicoquímicas (azul de metileno, naranja de metilo y fenol). Finalmente se presenta la aplicación del proceso tipo foto-Fenton heterogéneo al tratamiento del herbicida atrazina, empleando una de las Fe-PILCs.

## **4.1 INTRODUCCIÓN**

### **4.1.1 INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE PREPARACIÓN, LA ADSORCIÓN Y EL pH EN EL PROCESO CATALÍTICO**

En el capítulo anterior se discutió la influencia de algunos de los parámetros de preparación sobre las propiedades texturales y estructurales de las Fe-PILCs. En el presente capítulo se aborda el estudio de la influencia de estos parámetros sobre la actividad catalítica de las Fe-PILCs en procesos tipo foto-Fenton. Para ello se realizaron ensayos en condiciones foto-Fenton a pH 3 (pH óptimo para este tipo de procesos) empleando las Fe-PILCs de la serie  $C_{R-te-Tc}$  y naranja de metilo (NM) como compuesto modelo. Dado que el NM puede adsorberse en los catalizadores contribuyendo a su remoción durante el ensayo catalítico, se realizaron además ensayos de adsorción para evaluar este aporte.

Por otra parte trabajos recientes sugieren que en determinadas condiciones experimentales, una fuerte adsorción del contaminante sobre la Fe-PILC puede llegar a ser el factor determinante para que el catalizador actúe eficazmente en el proceso de degradación (Chen y col. 2009, De León y col. 2008). Sin embargo, las conclusiones de esos trabajos no pueden generalizarse ya que dependen tanto la Fe-PILC utilizada,

como de las propiedades fisicoquímicas del compuesto empleado y de las condiciones experimentales.

Para profundizar en el conocimiento acerca del desempeño de las Fe-PILCs en procesos foto-Fenton resulta interesante abordar el estudio de la degradación de compuestos que presentan diferencias apreciables de polaridad entre si y/o en el rango de pH estudiado, planteando diferentes posibilidades de adsorción. A su vez, el pH del medio puede afectar tanto la adsorción como la actividad catalítica debido a cambios que pudiera provocar en la superficie del catalizador, así como en la molécula a degradar.

En base a lo anterior, se presenta el estudio de la influencia de la adsorción y del pH del medio en la actividad catalítica de una de las Fe-PILCs preparadas, el catalizador C-3.5, en la degradación de tres compuestos cuyas moléculas tienen diferentes características: azul de metileno (AM), naranja de metilo (NM) y fenol. Se realizaron ensayos para evaluar la adsorción y la degradación en condiciones foto-Fenton, a pH 3 y a pH 6. La elección de estos valores de pH se fundamenta en el hecho de que el pH óptimo para el proceso foto-Fenton es próximo a 3 y 6 es un pH próximo a la neutralidad, situación interesante de estudiar pues, de resultar eficiente, no sería necesario acidificar el medio.

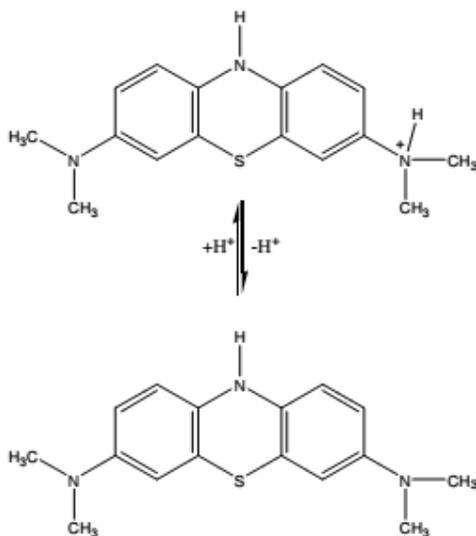
#### **4.1.1.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS COMPUESTOS MODELO**

A continuación se describen las características y propiedades más importantes de los compuestos modelo estudiados: azul de metileno, naranja de metilo y fenol.

##### **AZUL DE METILENO**

El azul de metileno (AM) o cloruro de metiltionina es un compuesto heterocíclico aromático de fórmula molecular  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  cuya estructura, en función del pH, se muestra en la Figura 4.1. Se trata de un colorante básico o catiónico

sintético. Este tipo de colorantes actúan como bases ya que contienen grupos funcionales catiónicos amino o alquilamino auxocrómicos; en el caso del AM se trata de grupos alquilamino.



**Figura 4.1.** Estructura química del azul de metileno en función del pH ( $pK_a$  5,6).

Se presenta en forma de cristales o polvo cristalino de color verde oscuro. Es soluble en agua y sus soluciones acuosas son de color azul profundo. En la Tabla 4.1 se presentan algunas de sus propiedades.

La absorción de luz por este colorante es máxima alrededor de los 670 nm y puede verse afectada por la protonación y la formación de dímeros y agregados de orden superior, dependiendo de la concentración y otras interacciones (Neumann y col. 2000).

El azul de metileno se utiliza como colorante en las tinciones para observación en el microscopio y en medicina como tintura, antiséptico y cicatrizante interno y en el tratamiento de las enfermedades de Alzheimer y metahemoglobinemia. Uno de sus usos más extendido es en acuicultura de peces tropicales para tratar las infecciones fúngicas. También se utiliza para fabricar agentes antipalúdicos, para el teñido directo y para mejorar tintas.

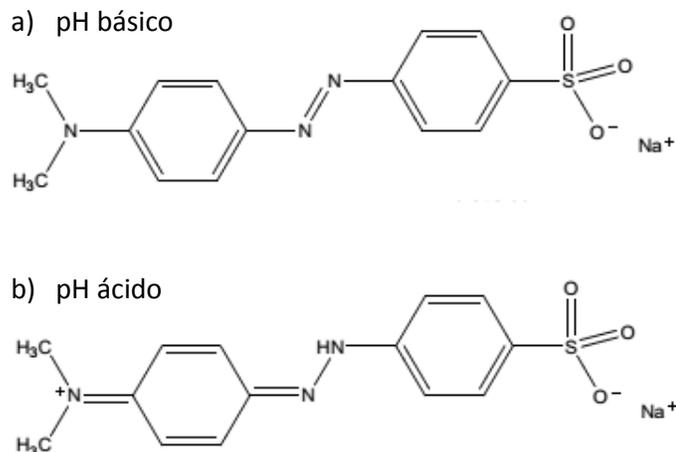
**Tabla 4.1** Información física y química del azul de metileno.

Propiedad	
Fórmula química	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masa molar	$319,85 \text{ g mol}^{-1}$
Color	Verde-azul oscuro
Estado físico	Sólido
Punto de fusión	Se descompone
Punto de ebullición	Se descompone
Olor	Casi inodoro
Solubilidad:	
Agua a 20 °C	$50 \text{ g L}^{-1}$ 3,55 %
Etanol	1,48 %
pK <sub>a</sub>	5,6

### NARANJA DE METILO

La sal sódica de ácido sulfónico de 4-dimetilaminoazobenceno o naranja de metilo (NM), también llamado heliantina, es un colorante azoico con débil carácter ácido-base. La fórmula molecular de esta sal sódica es  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$  y su estructura en función del pH se muestra en la Figura 4.2.

Un grupo azo es un grupo funcional del tipo  $R-N=N-R'$ , donde los átomos de nitrógeno están unidos por un doble enlace y R y R' contienen átomos de carbono. Los compuestos que presentan este grupo funcional se denominan azoderivados, compuestos azoicos o azocompuestos. Cuando el grupo azo está conjugado con dos anillos aromáticos, como es el caso del naranja de metilo, el compuesto absorbe radiación electromagnética en la región visible del espectro y presenta coloración intensa. Por ello son empleados comúnmente como colorantes.



**Figura 4.2.** Estructura química del naranja de metilo a) pH básico, b) pH ácido.

El naranja de metilo y su ácido conjugado tienen diferentes cromóforos y en consecuencia absorben a diferente longitud de onda en la zona visible del espectro. En disoluciones de pH superior a 4,4 es amarillo y cuando se adiciona un ácido a esta solución, el naranja de metilo se protona y el ion protonado de color rojo predomina cuando el pH es igual o inferior a 3,1.

Los diferentes colores que presenta el compuesto permiten emplearlo para detectar cambios en la acidez de una disolución alrededor del valor de  $pK_a$  y por tanto se emplea como indicador ácido-base.

En la Tabla 4.2 se presentan algunas de las propiedades físicas y químicas del naranja de metilo.

En la actualidad se encuentran otras aplicaciones desde preparaciones farmacéuticas, colorante de teñido y determinante de la alcalinidad del fango en procedimientos petroleros. También se aplica en citología en conjunto con la solución de Fuschin.

**Tabla 4.2** Información física y química del naranja de metilo.

Propiedad	
Fórmula química	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Masa molar	$327,34 \text{ g mol}^{-1}$
Color	Naranja
Estado físico	Sólido
Punto de fusión	Mayor a $300 \text{ }^\circ\text{C}$
Punto de ebullición	No reportado
Olor	Sin olor
Solubilidad en agua a $20 \text{ }^\circ\text{C}$	$5 \text{ g L}^{-1}$
pKa	3,7
Rango de pH	3,1 - 4,4 de amarillo a rojo

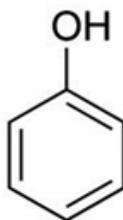
## FENOL

El fenol o 1,3,5-ciclohexatrienol es un sólido cristalino de color blanco-incoloro a temperatura ambiente. Su fórmula química es  $C_6H_5OH$  y su estructura química se puede apreciar en la Figura 4.3.

En la Tabla 4.3 se incluyen sus propiedades físicas y químicas más relevantes. Es un compuesto higroscópico, ligeramente soluble en agua pero muy soluble en solventes como éter, alcohol y cloroformo. Se inflama fácilmente, es corrosivo y sus gases son explosivos en contacto con fuego. Al exponerse a la luz puede oxidarse adquiriendo una coloración rosada. Tiene olor dulzón agudo y alquitranado desagradable que puede detectarse a niveles más bajos que los asociados con sus efectos nocivos.

El fenol se comporta como ácido débil y a altos valores de pH se disocia produciendo iones hidrógeno y el anión fenolato  $C_6H_5O^-$ , también llamado fenóxido (Smith y March 2007):





**Figura 4.3.** Estructura química de la molécula de fenol.

**Tabla 4.3** Propiedades físicas y químicas del fenol.

Propiedad	
Masa molar	94,11 g mol <sup>-1</sup>
Color	Blanco-incoloro
Estado físico	Sólido
Punto de fusión	40,9 °C
Punto de ebullición	181,8 °C a 760 mmHg
Punto de inflamación	82 °C
Presión de vapor	0,2 hPa a 20 °C
Densidad	1,071 g cm <sup>-3</sup> a 25 °C
Solubilidad en agua a 20 °C	8,3 g mL <sup>-1</sup>
pKa en agua a 25 °C	9,99

El fenol es extremadamente tóxico; su ingestión en altas concentraciones puede causar envenenamiento, vómitos, decoloración de la piel e irritación respiratoria. Además representa un riesgo para el medio acuático y terrestre. Al ser uno de los principales desechos de industrias carboníferas y petroquímicas, entra en contacto con cloro en fuentes de agua tratadas para consumo humano, formando clorofenoles que constituyen compuestos muy solubles y tóxicos.

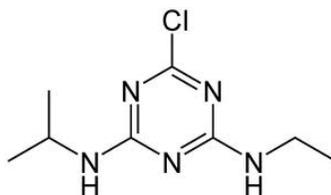
Se usa principalmente en la producción de resinas sintéticas, plásticos, nylon, goma y tintas. Es muy utilizado en la industria química, farmacéutica y clínica como un

potente fungicida, bactericida, antiséptico y desinfectante y también para producir agroquímicos, en el proceso de fabricación de ácido acetilsalicílico y ácido pícrico.

#### 4.1.2 APLICACIÓN DE Fe-PILC A LA DEGRADACIÓN DE UN AGROQUÍMICO: ATRAZINA

Los agroquímicos constituyen una de las familias más importantes de compuestos químicos sintéticos que son continuamente liberados al ambiente como consecuencia de su aplicación agrícola. La mayoría de estos compuestos (ya sea en su forma original o en derivadas de procesos bióticos o abióticos) son tóxicos aún en el largo plazo, recalcitrantes para tratamientos de agua convencionales y, por consiguiente, representan una seria amenaza para el medio ambiente y la salud humana.

El herbicida atrazina (ATZ) es un agroquímico ampliamente utilizado para el control de malezas gramíneas y de hoja ancha en cultivos de maíz, soja y caña de azúcar entre otros. Actúa deteniendo la fotosíntesis mediante la inhibición del transporte fotosintético de electrones en el fotosistema II (van Rensen 1982). En la Figura 4.4 se muestra la estructura química de la molécula de atrazina y en la Tabla 4.4 se incluyen sus propiedades físicas y químicas.



**Figura 4.4** Estructura química de la molécula de atrazina

La atrazina es una sustancia orgánica sintética clasificada por la US EPA como posible carcinogénico humano. La principal exposición humana a la atrazina ocurre mediante el consumo de agua subterránea contaminada. Este herbicida se caracteriza

por su baja biodegradabilidad y su lenta hidrólisis. Considerando que es relativamente soluble en agua, lo anterior hace que sea un potencial contaminante del agua, representando un riesgo ambiental. Esto ha llevado a varios países, entre ellos Estados Unidos y los de la Unión Europea, a prohibir su uso. Sin embargo, en otros como Uruguay este herbicida continúa utilizándose ampliamente.

**Tabla 4.4** Información física y química de la atrazina.

Propiedad	
Nombre químico	6-cloro-N2-etil-N4-isopropil-1,3,5-triazina-2,4-diamina
Fórmula química	$C_8H_{14}ClN_5$
Peso molecular	$215,69 \text{ g mol}^{-1}$
Punto de fusión	$175-177 \text{ }^\circ\text{C}$
Punto de ebullición	$205 \text{ }^\circ\text{C}$ a 760 mmHg (se descompone)
Densidad	$1,23 \text{ g cm}^{-3}$ a $22 \text{ }^\circ\text{C}$
Solubilidad:	
Agua a $26 \text{ }^\circ\text{C}$	$34,7 \text{ mg L}^{-1}$
Otros solventes	DMSO: $183 \text{ g kg}^{-1}$ ; cloroformo: $52 \text{ g kg}^{-1}$ ; acetato de etilo: $28 \text{ g kg}^{-1}$ ; metanol $18 \text{ g kg}^{-1}$
Presión de vapor a $25 \text{ }^\circ\text{C}$	$2,89 \times 10^{-7} \text{ mmHg}$

La búsqueda de métodos que permitan remover eficientemente la atrazina en medio acuoso ha despertado gran interés en los últimos años. En este sentido, algunos trabajos han abordado el estudio de la degradación de atrazina mediante el proceso Fenton homogéneo ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) (Chu y col. 2007, Chan y Chu 2005), mientras que otros han estudiado la aplicación del proceso Fenton ( $Fe^{3+}/H_2O_2$ ) (Jiang y col. 2013), a la co-oxidación de atrazina y compuestos fenólicos (Rivas y col. 2002). Otros trabajos estudian la aplicación del proceso foto-Fenton homogéneo con radiación UV como fuente de luz ( $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ ) (Kassinis y col. 2009, Khan y col. 2013). También se ha estudiado la degradación de atrazina mediante el proceso foto-Fenton solar

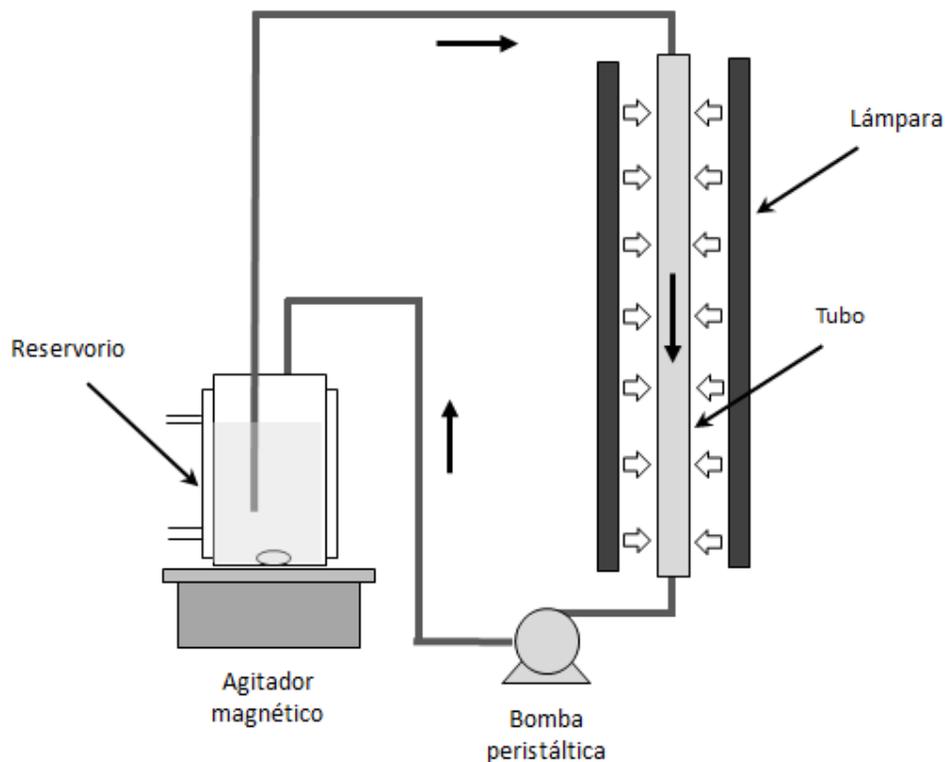
empleando colectores parabólicos compuestos (CPC) a escala piloto (Jiménez y col. 2011, Klamerth y col. 2010). Sin embargo, no se encuentran estudios de degradación de atrazina utilizando el proceso tipo foto-Fenton heterogéneo. Por tal motivo, resulta interesante evaluar la aplicación de este proceso empleando Fe-PILCs como catalizador. En el marco de la Tesis se estudió la aplicación del proceso tipo foto-Fenton heterogéneo empleando el catalizador C-3.5 al tratamiento del herbicida atrazina.

## **4.2 EXPERIMENTAL**

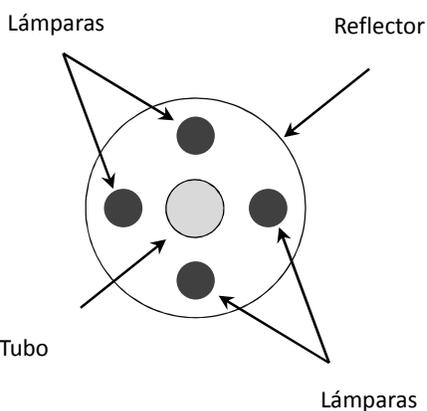
### **4.2.1 REACTOR CATALÍTICO**

En la Figura 4.5 se muestra un esquema del reactor utilizado en los ensayos. El reactor está compuesto por un tubo construido en vidrio borosilicato, cuyas dimensiones son: 1,8 cm de diámetro externo y 60 cm de longitud. El tubo es irradiado por cuatro lámparas Philips TLD 18W/08 ubicadas simétricamente alrededor del mismo. El conjunto formado por el tubo y las lámparas se encuentra rodeado por un reflector conformado por una lámina de aluminio. En la Figura 4.6 se puede apreciar la ubicación de las lámparas y el reflector. Las lámparas emiten radiación UVA en el rango de longitudes de onda comprendido entre 340 nm y 420 nm y el máximo del espectro de emisión se encuentra en 360 nm (Figura 4.7).

El reactor también incluye un reservorio constituido por un recipiente de vidrio Pyrex encamisado que se mantiene a temperatura constante mediante la recirculación de agua proveniente de un baño termostatzado y un agitador magnético que permite mantener el catalizador en suspensión. El reservorio y el tubo irradiado se comunican entre sí mediante tuberías de diámetro interno de 2,0 mm que constituyen un circuito cerrado por el que el medio de reacción es forzado a circular mediante una bomba peristáltica.



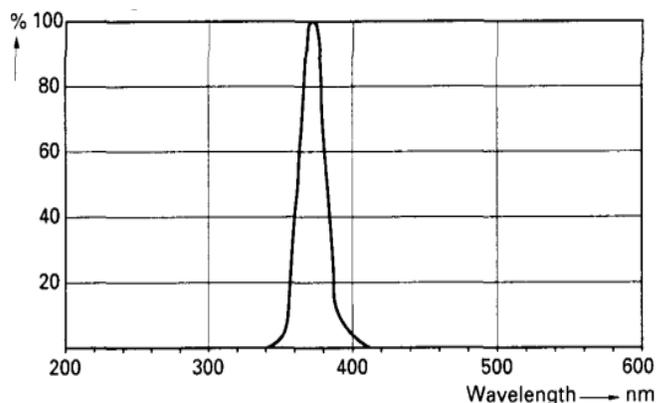
**Figura 4.5.** Esquema de la vista frontal del reactor sin reflector.



**Figura 4.6.** Esquema de un corte transversal del reactor.

En un ensayo típico se coloca 500 mL de la solución en el reservorio, se enciende la agitación y la bomba iniciando la recirculación de la solución por el reactor. Una vez que la solución se encuentra termostatzada se agrega el catalizador y/o se encienden las lámparas según corresponda. Este instante se considera como el tiempo

inicial de la experiencia. Durante los ensayos las muestras del medio de reacción se toman del reservorio, donde también se monitorea la temperatura.



**4.7.** Espectro de emisión de la lámpara Philips TLD 18W/08 extraído del folleto con la descripción de la lámpara (Philips TLD 18W/08 information brochure, RS Component International).

#### 4.2.2 ENSAYOS CATALÍTICOS

El estudio de la actividad catalítica implicó diferentes tipos de ensayos que se describen a continuación y se resumen en la Tabla 4.5.

**Foto-Fenton** (Compuesto/Catalizador/ $H_2O_2$ /UV): el medio de reacción consiste en una solución acuosa del compuesto modelo a degradar y  $H_2O_2$ , con el catalizador en suspensión. El medio se irradia con luz UV. El ensayo permite evaluar la degradación del compuesto modelo en condiciones foto-Fenton.

**Fenton** (Compuesto/Catalizador/ $H_2O_2$ ): el medio de reacción consiste en una solución acuosa del compuesto modelo y  $H_2O_2$ , con el catalizador en suspensión, en ausencia de radiación. El ensayo permite evaluar la degradación del compuesto modelo en condiciones Fenton.

**Adsorción** (Compuesto/Catalizador): el medio consiste en una solución acuosa del

compuesto modelo y el catalizador en suspensión, en ausencia de radiación. El ensayo permite evaluar la adsorción del compuesto modelo sobre el catalizador.

**Fotólisis** (Compuesto/UV): el medio de reacción consiste en una solución acuosa del compuesto modelo y se irradia con luz UV. El ensayo permite evaluar la degradación del compuesto por acción únicamente de la luz (fotólisis).

**Blanco** (Compuesto/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV): el medio de reacción consiste en una solución acuosa del compuesto modelo y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, en ausencia de catalizador. El medio se irradia con luz UV. El ensayo permite evaluar la degradación del compuesto modelo en ausencia de catalizador por acción del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la radiación UV.

**Tabla 4.5** Descripción esquemática de los ensayos catalíticos.

Ensayo	Compuesto modelo	Catalizador	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Luz UV
Foto-Fenton	●	●	●	●
Fenton	●	●	●	
Adsorción	●	●		
Fotólisis	●			●
Blanco	●		●	●

#### 4.2.2.1 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE PARÁMETROS DE PREPARACIÓN

Se realizaron ensayos foto-Fenton con los catalizadores C<sub>R-te-Tc</sub> y NM como compuesto modelo. En forma complementaria se evaluó la adsorción de NM sobre los catalizadores (ensayos de adsorción). En la Tabla 4.6 se indican las condiciones experimentales utilizadas donde  $C_{cat}$  es la carga de catalizador (masa de catalizador/volumen de solución). El pH del medio se ajustó mediante el agregado de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

**Tabla 4.6** Condiciones experimentales en los ensayos con los catalizadores C<sub>R-te-Tc</sub> y NM.

Ensayo	[NM] <sub>o</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )	C <sub>cat</sub> (g L <sup>-1</sup> )	UV	pH	T (°C)
Foto-Fenton	0,2	10	1,0	Sí	3,0	30
Adsorción	0,2	----	1,0	----	3,0	30

#### 4.2.2.2 ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA ADSORCIÓN Y EL pH

Se utilizó el catalizador C-3.5 y los compuestos modelo AM, NM y fenol. Para cada compuesto se realizaron ensayos foto-Fenton y de adsorción, tanto a pH 3 como a pH 6. Además se realizaron los ensayos complementarios: Fenton, fotólisis y blanco para evaluar el aporte a la degradación de los mencionados compuestos, del proceso Fenton (ausencia de radiación), de la radiación y del catalizador, respectivamente. En la Tabla 4.7 se indican las condiciones experimentales empleadas.

**Tabla 4.7** Condiciones experimentales en los ensayos con C-3.5, AM, NM y fenol.

Ensayo	[Comp] <sub>o</sub> <sup>a</sup> (mmol L <sup>-1</sup> )	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>o</sub> (mmol L <sup>-1</sup> )	C <sub>cat</sub> (g L <sup>-1</sup> )	UV	pH	T (°C)
Foto-Fenton pH 3	0,2	10	0,5/1,0 <sup>b</sup>	Sí	3,0	30
Foto-Fenton pH 6	0,2	10	0,5/1,0 <sup>b</sup>	Sí	6,0	30
Adsorción pH 3	0,2	----	0,5/1,0 <sup>b</sup>	----	3,0	30
Adsorción pH 6	0,2	----	0,5/1,0 <sup>b</sup>	----	6,0	30
Fenton pH 3	0,2	10	0,5/1,0 <sup>b</sup>	----	3,0	30
Fotólisis	0,2	----	----	Sí	----	30
Blanco	0,2	10	----	Sí	----	30

<sup>a</sup> Concentración inicial de los compuestos AM, NM o Fenol.

<sup>b</sup> 0,5 g L<sup>-1</sup> para AM y 1,0 g L<sup>-1</sup> para NM y Fenol.

El pH inicial se ajustó a 3 o 6 mediante el agregado de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o hidróxido de sodio (NaOH), respectivamente. Dada la gran capacidad del catalizador para adsorber AM (en ensayos exploratorios, con una C<sub>cat</sub> = 1,0 g L<sup>-1</sup> se produjo la remoción total del colorante por adsorción), para este compuesto se utilizó una C<sub>cat</sub> menor (0,5 g L<sup>-1</sup>) que

para NM y fenol ( $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ) a efectos de evitar la adsorción de todo el AM del medio y permitir el estudio de su degradación catalítica.

#### 4.2.2.3 ESTUDIO DE DEGRADACIÓN DE ATRAZINA

Se realizaron ensayos en condiciones foto-Fenton y de adsorción con el catalizador C-3.5 y atrazina (ATZ). En la Tabla 4.8 se presentan las condiciones experimentales empleadas. El pH inicial se ajustó mediante el agregado de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

**Tabla 4.8** Condiciones experimentales en los ensayos con atrazina.

Ensayo	$[\text{ATZ}]_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$C_{cat}$ ( $\text{g L}^{-1}$ )	UV	pH	T ( $^\circ\text{C}$ )
Foto-Fenton	15 <sup>a</sup>	300 <sup>b</sup>	1,0	Sí	3,0	30
Adsorción	15 <sup>a</sup>	----	1,0	----	3,0	30

<sup>a</sup>  $0,07 \text{ mmol L}^{-1}$

<sup>b</sup>  $8,8 \text{ mmol L}^{-1}$

#### 4.2.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS

Durante los ensayos se tomaron muestras del medio de reacción para cuantificar los compuestos modelo, carbono orgánico total y hierro en solución. En todos los casos las muestras extraídas se filtraron inmediatamente para separar el catalizador con membranas de acetato de celulosa de  $0,2 \mu\text{m}$  de diámetro de poro. A continuación se mencionan las técnicas analíticas utilizadas. Los detalles de las mismas se encuentran en el Apéndice A.

La concentración de AM, NM y fenol se determinó mediante medidas de absorbancia en un espectrofotómetro UV-Visible SHIMADZU UV-1201V (ver A.1, A.2 y A.3, Apéndice A). El fenol en muestras que contienen  $\text{H}_2\text{O}_2$  se determinó por Cromatografía Líquida de Alta Presión (HPLC) en un equipo Shimadzu (ver A.4, Apéndice A). El carbono orgánico total (TOC) se cuantificó en un equipo Sievers 800 (ver Técnica 1 en A.7, Apéndice A). El hierro en solución se cuantificó por

espectrometría de absorción atómica (ver A.11, Apéndice A). La atrazina e intermediarios de reacción: desetil-atrazina, desisopropil-atrazina y desetil-desisopropil-atrazina se cuantificaron mediante Cromatografía Líquida de Ultra Alta Presión (UHPLC) en un equipo Thermoscientific Dionix UltiMate 3000 con detector de arreglo de diodos (DAD) (ver A.5, Apéndice A).

## 4.3 RESULTADOS

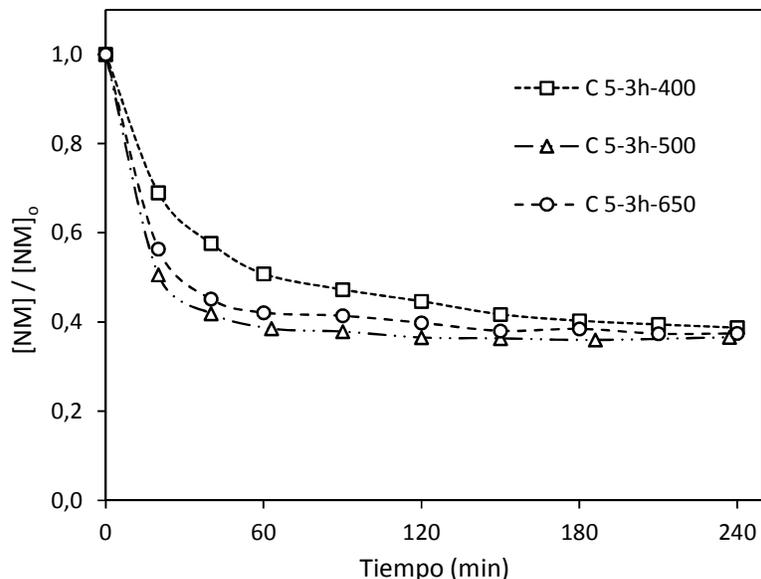
### 4.3.1 INFLUENCIA DE PARAMETROS DE PREPARACIÓN

A continuación se presentan los resultados de los ensayos de adsorción y en condiciones foto-Fenton a pH 3, descritos en 4.2.2.1, para los catalizadores obtenidos variando los parámetros de preparación ( $C_{R-te-Tc}$ ) y NM como compuesto modelo.

#### 4.3.1.1 TEMPERATURA DE CALCINACIÓN

En la Figura 4.8 se presentan los resultados de los ensayos de adsorción para los catalizadores obtenidos con diferente temperatura de calcinación ( $T_c$ ):  $C_{5-3h-400}$ ,  $C_{5-3h-500}$  y  $C_{5-3h-650}$ . En los tres casos, a los 240 min de ensayo prácticamente se ha alcanzado el equilibrio de adsorción y el nivel de remoción del colorante, para los tres catalizadores, está en el entorno de 60%. Por tanto, la capacidad de adsorción de NM en el equilibrio no se ve afectada por la temperatura de calcinación. Si bien el perfil de las curvas es similar, el catalizador calcinado a 400 °C ( $C_{5-3h-400}$ ) muestra una menor velocidad inicial de remoción de NM.

En el Capítulo 3 (3.2.2.1) se vio que la temperatura de calcinación en el rango de temperatura estudiado, prácticamente no influye en las propiedades texturales de los catalizadores (área específica y volúmenes de poros). Dado que estas propiedades podrían afectar la adsorción, resulta razonable que no se vean diferencias significativas en la adsorción de NM sobre estos catalizadores.

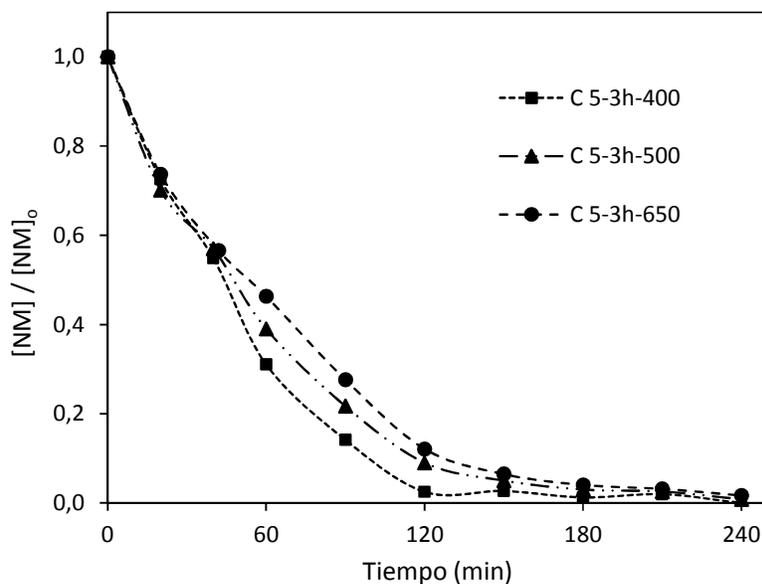


**Figura 4.8** Remoción de NM en los ensayos de adsorción para catalizadores preparados con diferente temperatura de calcinación.

En la Figura 4.9 se presentan los resultados de los ensayos en condiciones foto-Fenton para los mismos catalizadores. Con  $C_{5-3h-400}$  a los 120 min se alcanza la remoción prácticamente total de NM, mientras que con los otros dos se logra a los 180 min. Se observa que a todo tiempo la remoción de NM es igual o superior a la obtenida por adsorción (Figura 4.8). Por tanto puede concluirse que el proceso foto-Fenton en las condiciones experimentales estudiadas es efectivo en la degradación de NM. Esto evidencia la existencia de uno o más mecanismos de reacción con participación de  $H_2O_2$ , catalizador y luz UV, y la consecuente generación de radicales que conducen a la degradación del colorante (Chen y col. 2009).

Dado que las propiedades texturales de los tres catalizadores (Tabla 3.5) así como su contenido de hierro (Tabla 3.4) son similares (difieren en menos del 10%), es razonable que tampoco se encuentren diferencias significativas en su desempeño catalítico en condiciones foto-Fenton debido a estos parámetros. Por tanto, la temperatura de calcinación empleada en la preparación de las Fe-PILCs no parece ser

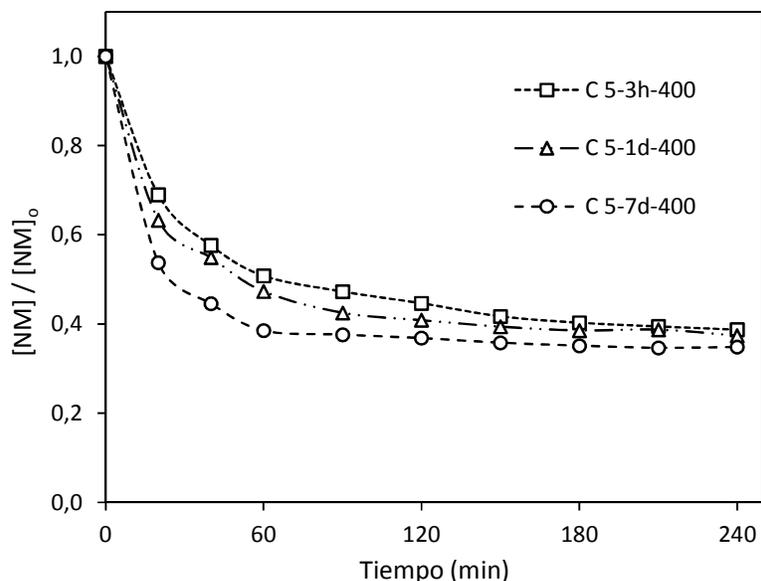
un parámetro determinante de su desempeño catalítico en el rango de temperatura estudiado (de 400 a 650 °C).



**Figura 4.9** Remoción de NM en los ensayos foto-Fenton con catalizadores preparados con diferente temperatura de calcinación.

#### 4.3.1.2 TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO

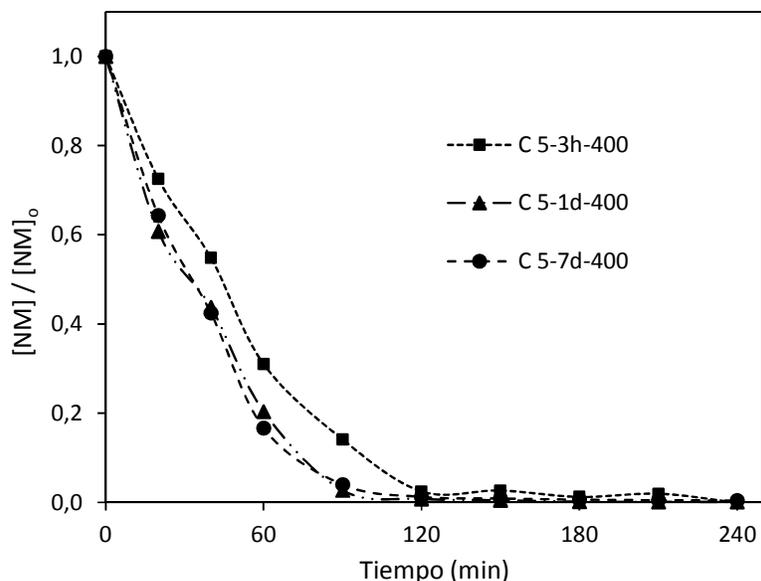
En la Figura 4.10 se presentan los resultados de los ensayos de adsorción para los catalizadores preparados con diferente tiempo de envejecimiento ( $t_e$ ):  $C_{5-3h-400}$ ,  $C_{5-1d-400}$  y  $C_{5-7d-400}$ . Los perfiles de las curvas son similares, observándose al final de los ensayos una remoción de NM comprendida entre 61% y 65% y cercana al equilibrio. Se observan pequeñas diferencias en las velocidades iniciales y en los niveles de remoción a tiempos intermedios de ensayo, pero esto no parece influir en la capacidad de adsorción de NM en el equilibrio.



**Figura 4.10** Remoción de NM en los ensayos de adsorción con catalizadores preparados con diferente tiempo de envejecimiento.

En la Figura 4.11 se presentan los resultados de los ensayos en condiciones foto-Fenton para estos catalizadores. A todo tiempo la remoción catalítica de NM es igual o superior a la obtenida por adsorción, al igual que lo observado con los catalizadores preparados con diferente temperatura de calcinación. Esto permite afirmar que estos catalizadores son también efectivos en la degradación de NM en condiciones foto-Fenton.

Desde el inicio de los ensayos y hasta los 120 min (Figura 4.11) se observan pequeñas diferencias entre el perfil de la curva para  $C_{5-3h-400}$  y los correspondientes para  $C_{5-1d-400}$  y  $C_{5-7d-400}$ , que coinciden. El tiempo necesario para lograr la degradación total de NM es 90 min para estos últimos, mientras que para  $C_{5-3h-400}$  se requieren 30 min más. Por tanto, el incremento del tiempo de envejecimiento a 1 día o 7 días mejora ligeramente el desempeño catalítico de las Fe-PILCs en la degradación de NM, lo cual podría relacionarse con el incremento del área específica y del volumen específico de microporos (Tabla 3.7).



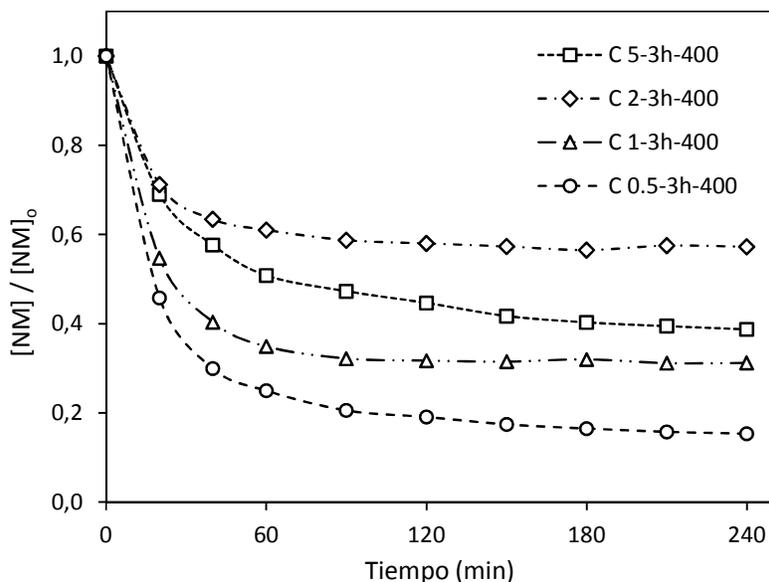
**Figura 4.11** Remoción de NM en los ensayos foto-Fenton con catalizadores preparados con diferente tiempo de envejecimiento.

Puede concluirse que, si bien existen pequeñas diferencias texturales para los catalizadores  $C_{5-1d-400}$  y  $C_{5-7d-400}$ , no hay una influencia apreciable del tiempo de envejecimiento en el desempeño catalítico de las Fe-PILCs preparadas con 1 y 7 días de envejecimiento.

#### 4.3.1.3 RELACIÓN COMPLEJO/ARCILLA

En la Figura 4.12 se presentan los resultados de los ensayos de adsorción con los catalizadores preparados con diferente relación complejo/arcilla (R): 0,5, 1, 2 y 5  $\text{mmol g}^{-1}$  ( $C_{0,5-3h-400}$ ,  $C_{1-3h-400}$ ,  $C_{2-3h-400}$  y  $C_{5-3h-400}$ , respectivamente). La velocidad inicial de remoción de NM, el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción y la remoción lograda al final del ensayo varían con el catalizador. El  $C_{0,5-3h-400}$  es el que presenta una mayor capacidad de adsorción de NM, removiendo a los 240 min de ensayo el 85% del colorante presente originalmente. Este catalizador es el preparado con la menor relación R, tiene el menor contenido de hierro (4,9%), los menores valores de área específica ( $87 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y volumen de microporos ( $0,029 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), como se

observa en la Tabla 3.9.

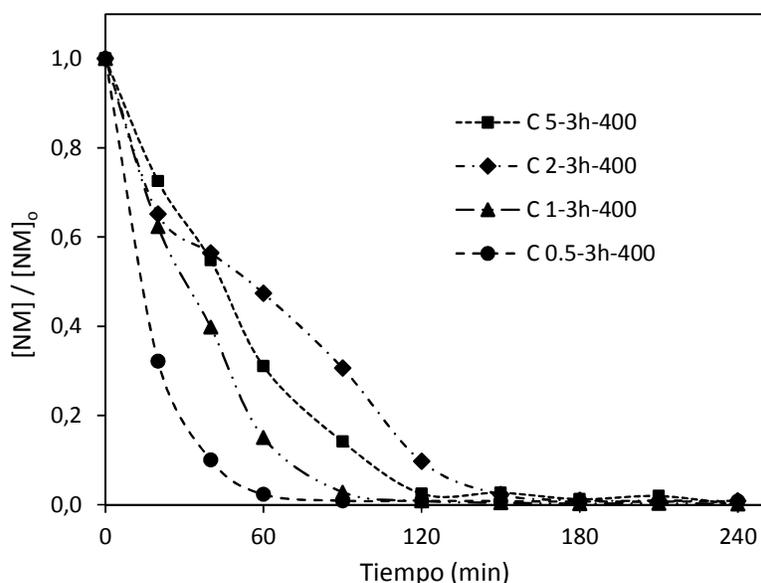


**Figura 4.12** Remoción de NM en los ensayos de adsorción con catalizadores preparados con diferente relación complejo/arcilla.

Al aumentar R a 1 y a 2  $\text{mmol g}^{-1}$  ( $C_{1-3h-400}$  y  $C_{2-3h-400}$ ), la capacidad de adsorción de NM sigue una tendencia decreciente, siendo la remoción de colorante al final del ensayo de adsorción 69% y 43%, respectivamente. Dado que para estos catalizadores se observó que el incremento de R es acompañado por un aumento del  $S_{BET}$  y del  $V_{\mu p}$  (Tabla 3.9), estas propiedades texturales no serían determinantes de la capacidad de adsorción para el NM. Lo mismo podría plantearse respecto al contenido de hierro (Tabla 3.8) dado que éste aumenta con R. Un posterior incremento de R a 5  $\text{mmol g}^{-1}$  ( $C_{5-3h-400}$ ), revierte la tendencia decreciente en la adsorción de NM dando una remoción final de 61%. Si bien los valores de  $S_{BET}$  y  $V_{\mu p}$  para  $C_{5-3h-400}$  son menores que para  $C_{2-3h-400}$ , su volumen total ( $V_T$ ) y de mesoporos ( $V_{mp}$ ) son considerablemente mayores (Tabla 3.9). Posiblemente en este catalizador ha tenido lugar la delaminación de la arcilla, propuesta por Yuan y col. (2006) y observada para el catalizador C-3.5. La delaminación da lugar a una estructura similar a la representada en la Figura 3.29, en la que el mayor

volumen total y de mesoporos disponible para la adsorción sería el responsable de la reversión de la tendencia.

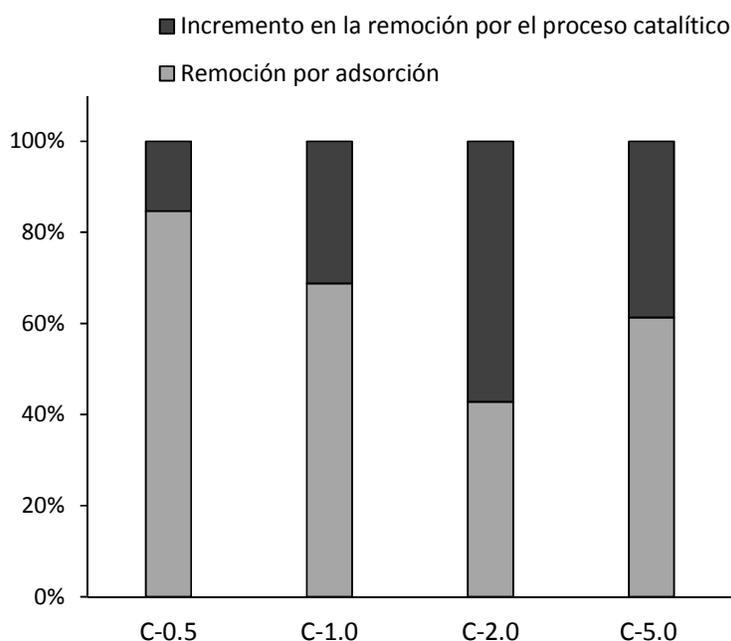
En la Figura 4.13 se presentan los resultados de los ensayos catalíticos en condiciones foto-Fenton. Se observa que todos los catalizadores permitieron remover completamente el NM en el transcurso del ensayo, aunque hay diferencias en el tiempo necesario y en los perfiles de las curvas. El catalizador  $C_{0.5-3h-400}$  permite la remoción total del NM en menor tiempo, 60 min de ensayo. Para  $C_{1-3h-400}$ ,  $C_{5-3h-400}$  y  $C_{2-3h-400}$  se requieren, en cambio, 90 min, 120 min y 150 min, respectivamente. El tiempo necesario para alcanzar la degradación total disminuye conforme aumenta la capacidad de adsorción del catalizador.



**Figura 4.13** Remoción de NM en los ensayos foto-Fenton con catalizadores preparados con diferente relación complejo/arcilla.

Dado que se observan diferencias importantes en la capacidad de adsorción de NM para estos materiales porosos (Figura 4.12), es necesario considerar este aspecto a la hora de comparar su desempeño como catalizadores en la degradación de este colorante. A tales efectos parece razonable evaluar la remoción extra de NM lograda en condiciones foto-Fenton, respecto a la alcanzada simplemente por adsorción (ensayo

de adsorción). El catalizador  $C_{0.5-3h-400}$  logra remover el 85% del NM en el ensayo de adsorción y su totalidad en el ensayo foto-Fenton (100% de remoción). Por tanto, el proceso catalítico en el ensayo en condiciones foto-Fenton incrementaría un 15% el nivel de remoción de NM. En la Figura 4.14 se representa para cada catalizador el nivel de remoción de NM logrado en el ensayo de adsorción y el incremento del nivel de remoción logrado en el ensayo foto-Fenton a los 240 min.



**Figura 4.14** Incremento en la remoción de NM por el proceso catalítico respecto a la adsorción a los 240 min con catalizadores preparados con diferente relación complejo/arcilla.

Si bien todos los catalizadores resultaron activos en la degradación de NM, el catalizador  $C_{2-3h-400}$  que muestra la menor capacidad de adsorción (43%), logra incrementar en mayor medida el nivel de remoción en condiciones foto-Fenton (57%). Los mayores valores de  $S_{BET}$  y  $V_{\mu p}$  para este catalizador pueden correlacionarse con la presencia de mayor cantidad de sitios activos y/o su accesibilidad en el espacio interlaminar, lo que favorecería la formación de radicales hidroxilo facilitando su interacción con el NM adsorbido.

#### 4.3.1.4 MINERALIZACIÓN

La degradación de NM conduce a la decoloración de la solución pero no necesariamente a su oxidación total a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (mineralización). A efectos de evaluar el grado de mineralización del colorante, se determinó el carbono orgánico total (TOC) en el medio de reacción, al inicio y al final de los ensayos foto-Fenton realizados con cada uno de los catalizadores  $\text{C}_{\text{R-te-Tc}}$ . En la Tabla 4.9 se presentan los valores de TOC remanente al final de los ensayos (240 min). En ningún caso el TOC disminuye más de un 65% del valor inicial. Por lo tanto, si bien en las condiciones estudiadas se logra la degradación total de NM, su mineralización no es completa. Esto evidencia la formación de intermediarios de reacción que no son degradados totalmente en el transcurso del ensayo.

**Tabla 4.9** TOC remanente al final de los ensayos foto-Fenton con los catalizadores  $\text{C}_{\text{R-te-Tc}}$ .

Catalizador	TOC <sub>final</sub> (%)
$\text{C}_{5-3\text{h}-400}$	54
$\text{C}_{5-3\text{h}-500}$	49
$\text{C}_{5-3\text{h}-650}$	56
$\text{C}_{5-1\text{d}-400}$	51
$\text{C}_{5-7\text{d}-400}$	48
$\text{C}_{2-3\text{h}-400}$	46
$\text{C}_{1-3\text{h}-400}$	43
$\text{C}_{0,5-3\text{h}-400}$	35

El primer paso en la degradación del naranja de metilo sería la ruptura del enlace azo por adición de radicales hidroxilo. La ruptura de este enlace es responsable de la pérdida de la característica cromófora y genera compuestos aromáticos hidroxilados intermedios. Algunos de los productos de degradación del NM son: hidroquinona, 1,4-benzoquinona, catecol, 4-nitrocatecol y p-nitrofenol (Guivarch y col. 2003).

Feng y col. (2005) estudiaron la mineralización del colorante azoico naranja II mediante el proceso foto-Fenton heterogéneo. Utilizaron una bentonita pilareada con hierro (31,8% de Fe), depositada en forma de film sobre la pared de un foto-reactor. Los autores reportan que en condiciones experimentales similares a las utilizadas en esta Tesis, pero empleando radiación UV-A de menor potencia (8W), la mineralización es insignificante. Sin embargo, al utilizar radiación UV-C (mucho más energética que la UV-A) con una potencia de 8W, alcanzan niveles de remoción de TOC del 50-60%. Los resultados aquí reportados muestran que con luz UVA de mayor potencia (72 W) es posible alcanzar niveles significativos de mineralización de NM.

#### 4.3.1.5 LIXIVIACIÓN DE HIERRO

La lixiviación de hierro desde el catalizador puede ocurrir por un proceso de disolución inducido por un medio ácido. El Fe en la superficie adsorbe protones, lo que polariza el enlace Fe-O debilitándolo y promoviendo su desprendimiento de la superficie y su migración como iones  $\text{Fe}^{3+}$  a la fase líquida (Catrinescu y col. 2012).

Por otra parte, la irradiación con luz UV-Visible de un óxido de hierro en suspensión puede contribuir a la disolución de hierro debido al carácter semiconductor del óxido. Los fotoelectrones y los huecos foto-generados pueden ser atrapados en la superficie, conduciendo a la reducción del  $\text{Fe}^{3+}$  superficial y la oxidación del agua coordinada o de grupos hidroxilo a radicales hidroxilo, pasando el  $\text{Fe}^{2+}$  a solución. Este proceso podría tener lugar en las partículas de óxido de hierro presentes en la arcilla pilareada con hierro (Catrinescu y col. 2012).

A efectos de evaluar la estabilidad de los catalizadores respecto a la lixiviación de Fe, al final de los ensayos catalíticos en condiciones foto-Fenton, se determinó su concentración en el medio de reacción. En la Tabla 4.10 se presentan estos valores y el correspondiente porcentaje de hierro lixiviado respecto al total presente en el

catalizador fresco (previo a su utilización). Estos resultados indican que el hierro lixiviado por los catalizadores durante los ensayos no supera en ningún caso el 1%, lo que sugiere una alta estabilidad respecto a la pérdida de la especie activa.

**Tabla 4.10** Lixiviación de hierro en los ensayos en condiciones foto-Fenton con los catalizadores  $C_{R-te-Tc}$ .

Catalizador	[Fe] ( $\text{mg L}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	% Fe lixiviado <sup>b</sup>
$C_{5-3h-400}$	0,9	0,4
$C_{5-3h-500}$	1,1	0,6
$C_{5-3h-650}$	1,1	0,5
$C_{5-1d-400}$	1,2	0,7
$C_{5-7d-400}$	1,2	0,5
$C_{2-3h-400}$	0,6	0,3
$C_{1-3h-400}$	1,3	1,0
$C_{0.5-3h-400}$	0,5	1,0

<sup>a</sup> Fe en el medio de reacción al final del ensayo.

<sup>b</sup> Porcentaje del hierro contenido en el catalizador fresco lixiviado al final del ensayo.

A efectos de concluir sobre la estabilidad de los catalizadores  $C_{R-te-Tc}$  respecto a la pérdida de la especie activa, es interesante comparar estos resultados con los obtenidos con catalizadores y condiciones experimentales similares. Chen y col. (2009) estudiaron la estabilidad de una montmorillonita pilareada con hierro en ensayos en condiciones foto-Fenton con luz visible, aplicados a la degradación del colorante naranja reactivo brillante. Los autores reportan que la concentración de Fe en solución no supera los  $0,84 \text{ mg L}^{-1}$ , valor correspondiente a la lixiviación del 1,26% del hierro total en el catalizador. Estos son valores comparables a los presentados en la Tabla 4.10. En el estudio realizado por Feng y col. (2005) con una bentonita pilareada con hierro, soportada sobre la pared de un foto-reactor para degradar naranja II en condiciones foto-Fenton a pH 3, se reporta una concentración de Fe en solución durante el ensayo en el entorno de  $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ . Un trabajo posterior de los mismos autores (Feng y col. 2006) reporta que en el mismo proceso, al emplear la bentonita

pilareada en suspensión ( $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ), la concentración de Fe en solución aumenta hasta un máximo de  $2 \text{ mg L}^{-1}$  y luego decrece. Los autores proponen que la lixiviación de Fe está asociada a intermediarios de reacción como el ácido oxálico que capturan iones de hierro formando complejos, facilitando así su pasaje a solución. Cuando los intermediarios son mineralizados a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  los iones retornarían a la superficie del catalizador.

Los ácidos carboxílicos suelen ser productos intermedios o finales de la oxidación mediante radicales hidroxilo de contaminantes orgánicos en agua. Estos ácidos pueden promover la lixiviación de hierro desde óxidos utilizados en el proceso catalítico. En este sentido, Rodríguez y col. (2009) estudiaron el efecto de diferentes ácidos carboxílicos (málico, cítrico, tartárico y oxálico) en la lixiviación de hierro desde hematita y magnetita. Los autores encontraron que el ácido oxálico es el más activo para disolver hierro y atribuyeron este comportamiento a su fuerza ácida moderada y a que su anión (oxalato) forma con Fe(III) complejos estables, haciéndolo un agente ideal para promover la disolución de óxidos de hierro mediante la formación de complejos.

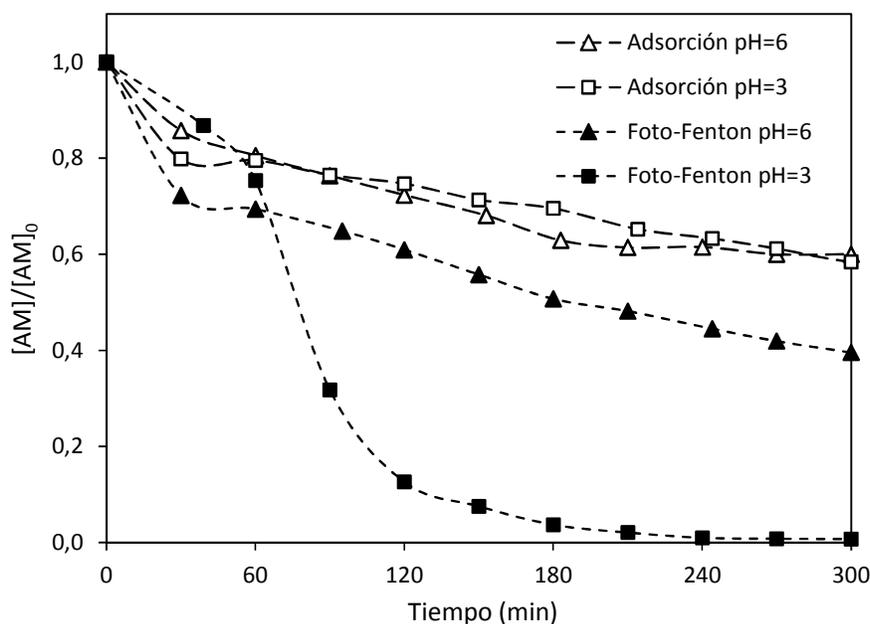
### **4.3.2 INFLUENCIA DE LA ADSORCIÓN Y EL pH USANDO DIFERENTES COMPUESTOS MODELO**

Se presentan en este punto los resultados de los ensayos con el catalizador C-3.5 y los compuestos modelo AM, NM y fenol, descritos en 4.2.2.2, para estudiar la influencia de la adsorción y el pH.

#### **4.3.2.1 AZUL DE METILENO**

En la Figura 4.15 se presentan los resultados de los ensayos de adsorción y foto-Fenton, a pH 3 y a pH 6, para el azul de metileno (AM) con  $C_{cat} = 0,5 \text{ g L}^{-1}$ . Las

curvas muestran niveles de remoción similares. En ambas se aprecia una alta velocidad inicial de adsorción, acompañada de una remoción de AM, a los 30 min de ensayo, del 20% a pH 3 y del 14% a pH 6. A tiempos mayores, la velocidad de adsorción es apreciablemente menor. A los 300 min la remoción de AM por adsorción es del 42% a pH 3 y del 40% a pH 6. A partir de la tendencia de la curva a pH 3, es posible inferir que aún no se ha alcanzado el equilibrio de adsorción al término del ensayo. Este fenómeno es atribuido a la dificultad con que las moléculas de AM acceden a la estructura microporosa de la Fe-PILC (Gil y col. 2011).



**Figura 4.15** Remoción de AM en los ensayos de adsorción y foto-Fenton a pH 3 y pH 6 con el catalizador C-3.5.

Se concluye entonces que el cambio del pH del medio de 3 a 6, prácticamente no afecta la adsorción de AM sobre la superficie del catalizador. El  $pK_a$  del AM es 5,6, por tanto a pH 3 prevalece la forma protonada del colorante y a pH 6 ambas formas, protonada y no protonada (Figura 4.1), se encontrarían presentes en proporciones similares. Esto explicaría que el cambio de pH no altere significativamente la afinidad del AM por el catalizador. En forma complementaria, también podría inferirse que el

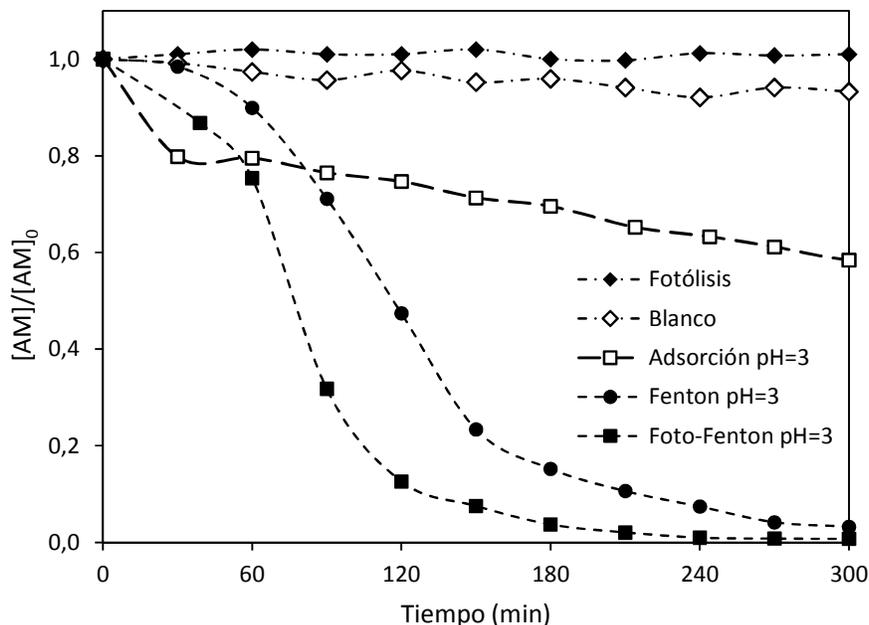
cambio de pH no altera la superficie del catalizador respecto a su afinidad por el colorante.

En el ensayo foto-Fenton a pH 3 se logra la remoción total del AM. A pH 6 si bien la remoción es solo del 60%, en todo momento es superior a la alcanzada únicamente por adsorción (40% a los 300 min). La tendencia de la curva foto-Fenton a pH 6 indica que a tiempos mayores es factible disminuir aún más el AM remanente. A partir de estos resultados puede concluirse que el proceso foto-Fenton es capaz de degradar AM, tanto a pH 3 como a pH 6, siendo mucho más efectivo a pH 3.

La degradación de AM en condiciones foto-Fenton es el resultado de diferentes procesos que pueden ocurrir simultáneamente en el medio y no solo del foto-Fenton. Para evaluar estos aportes se realizaron los ensayos complementarios: fotólisis, blanco y Fenton a pH 3, de acuerdo a las condiciones experimentales descritas en la Tabla 4.7. Dado que el ensayo foto-Fenton dio mejores resultados a pH 3, el ensayo Fenton se realizó a ese pH. Los resultados se muestran en la Figura 4.16 que incluye, a efectos de facilitar el análisis, los resultados de los ensayos de adsorción y foto-Fenton a pH 3.

En el ensayo para evaluar la fotólisis (AM/UV) no se observa degradación del colorante, por lo que puede descartarse este aporte en el tiempo de ensayo con la radiación UV utilizada.

En el ensayo rotulado como blanco (AM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) se logra la remoción de solo un 6% del AM inicial. Esto indica que la combinación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y radiación UV no contribuye significativamente a la generación de radicales HO<sup>•</sup> capaces de atacar el colorante. Esto es razonable en la medida que la generación de radicales HO<sup>•</sup> por el proceso UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> requiere en general radiación de longitud de onda menor a la empleada en estos ensayos. Por lo tanto, el incremento en la cantidad removida en los ensayo foto-Fenton respecto a los de adsorción, a ambos pH, puede atribuirse en gran medida a la acción de radicales HO<sup>•</sup> generados en presencia del catalizador.



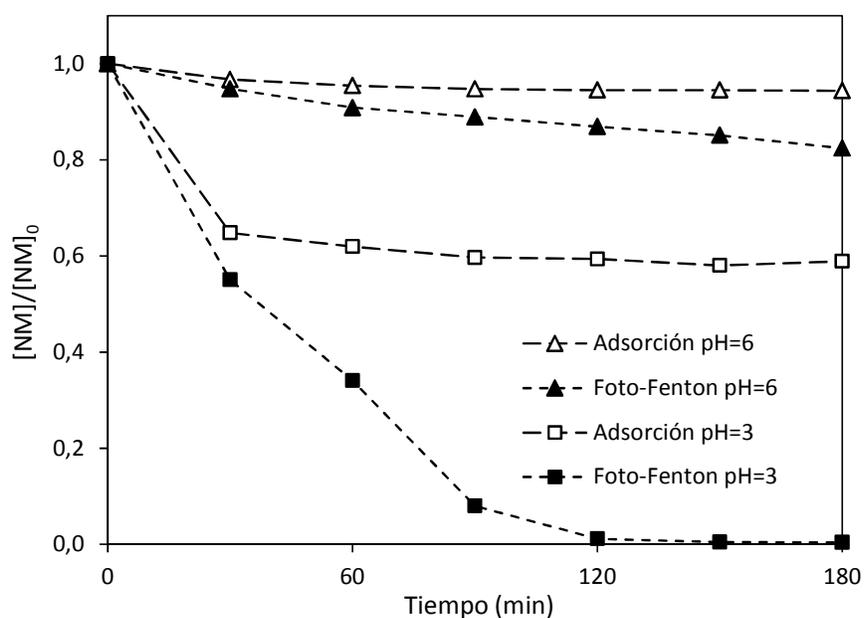
**Figura 4.16** Remoción de AM en los ensayos de adsorción, Fenton y foto-Fenton a pH 3 con el catalizador C-3.5 y en los ensayos fotólisis y blanco.

En el ensayo en condiciones tipo Fenton (AM/Catalizador/ $H_2O_2$ ) a pH 3 se remueve, a los 300 min de ensayo, el 97% del AM, confirmando la capacidad del catalizador para generar radicales  $HO^\bullet$  aún en ausencia de radiación UV. Al comparar los resultados de los ensayos Fenton y foto-Fenton a pH 3, se concluye que el último logra, a cada tiempo, un mayor nivel de remoción de AM, siendo prácticamente total a los 240 min. Estos resultados sugieren que los procesos tipo Fenton y foto-Fenton son los que contribuyen a la formación de radicales  $HO^\bullet$ , resultando el foto-Fenton a pH 3 el más efectivo.

Es interesante notar el perfil sigmoideo de las curvas Fenton y foto-Fenton a pH 3 que se verá también en las curvas de degradación para otros compuestos. Esta forma de las curvas de degradación se adjudica a diferentes causas y es analizada en detalle en el Capítulo 6.

### 4.3.2.2 NARANJA DE METILO

En la Figura 4.17 se presentan los resultados de los ensayos de adsorción y foto-Fenton con el colorante NM. La remoción por adsorción a pH 3 es apreciable, observándose una disminución inicial importante al igual que para el AM, pero a diferencia de éste, el equilibrio de adsorción se alcanza rápidamente. Al final del ensayo (180 min) el NM removido representa el 41% frente al 30% a igual tiempo para el AM. Considerando que la masa de catalizador empleada en los ensayos con AM ( $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ) fue la mitad que en los ensayos con NM ( $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ), puede concluirse que la capacidad del catalizador para adsorber el NM es menor que para el AM.



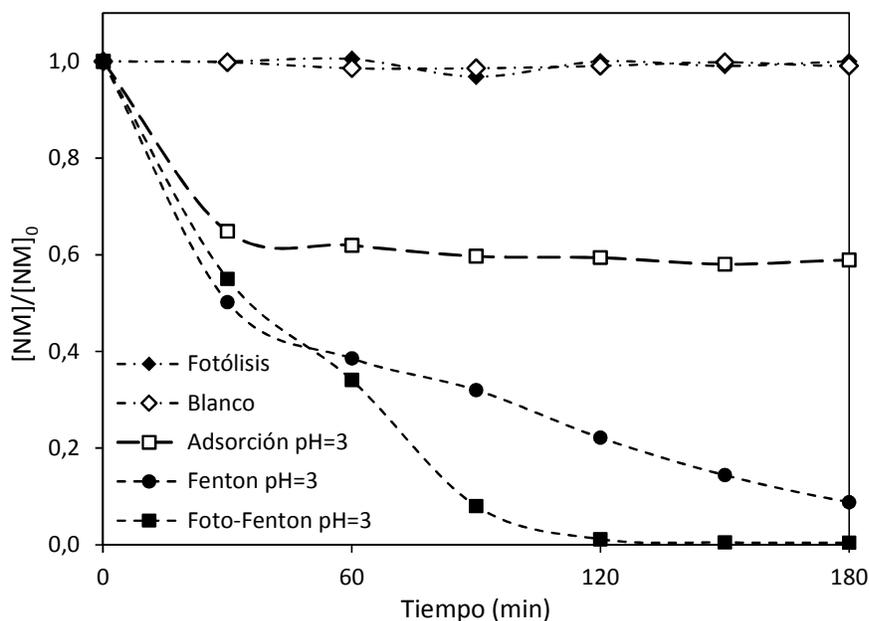
**Figura 4.17** Remoción de NM en los ensayos de adsorción y foto-Fenton a pH 3 y pH 6 con el catalizador C-3.5.

El ensayo de adsorción a pH 6 muestra, en cambio, una adsorción escasa, alcanzándose el equilibrio a los 90 min con una remoción del 5%. En este caso la adsorción del colorante sobre la Fe-PILC se ve afectada significativamente por el pH, a diferencia de lo observado para el AM. En una solución de NM ( $pK_a = 3,7$ ) a pH 6 la

especie predominante presenta carga negativa pero a pH 3 es un zwitterion (Figura 4.2). Esto explicaría la importante adsorción del NM sobre la superficie interlamilar cargada negativamente de la Fe-PILC a pH 3 y la muy baja adsorción a pH 6.

El ensayo foto-Fenton a pH 3 muestra una rápida remoción del NM que alcanza el 99% a los 120 min. A pH 6 la remoción de NM no supera el 18% al final del ensayo (180 min), pero es superior a la lograda por adsorción a igual pH. Esta marcada influencia del pH sobre la remoción puede explicarse, al menos parcialmente, en función de las diferencias ya analizadas para la adsorción a cada pH.

En la Figura 4.18 se presentan los resultados de los ensayos complementarios (fotólisis, blanco y Fenton) realizados con NM. También se incluyen los resultados de los ensayos de adsorción y foto-Fenton a pH 3. En el ensayo en presencia de NM y radiación UV (fotólisis) la remoción es despreciable. Al igual que para el AM, en las condiciones estudiadas puede descartarse la degradación de NM por fotólisis.



**Figura 4.18** Remoción de NM en los ensayos de adsorción, Fenton y foto-Fenton a pH 3 con el catalizador C-3.5 y en los ensayos fotólisis y blanco.

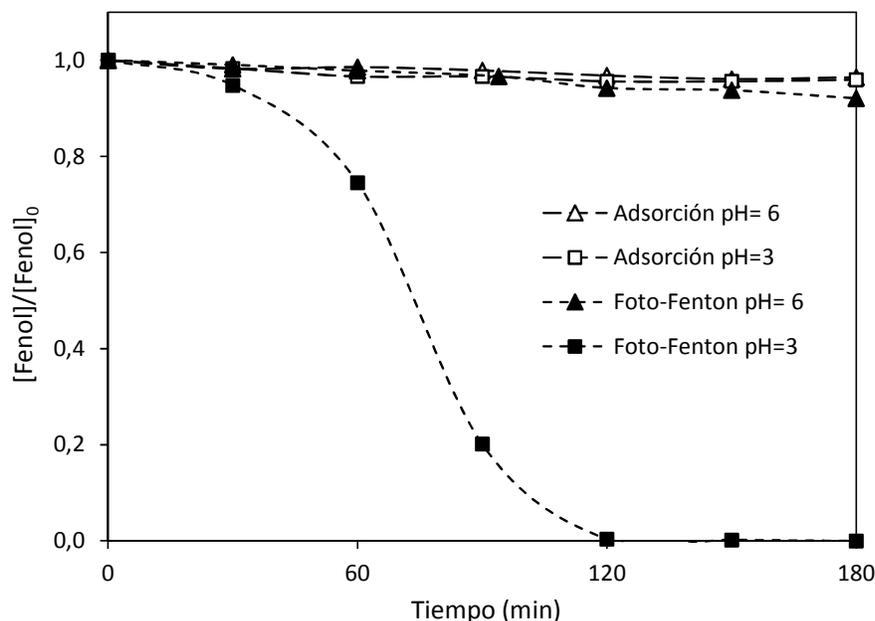
En el ensayo blanco (NM/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) tampoco se observa remoción de NM. Esto indica que la combinación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y radiación UV no contribuye en estas condiciones a la degradación del colorante. Por lo tanto, la degradación de NM en condiciones foto-Fenton, tanto a pH 3 como a pH 6, puede atribuirse a la generación de radicales HO• en presencia del catalizador.

Al final del ensayo Fenton a pH 3 (180 min) se logra la remoción del 91% del NM inicial. En cambio, la remoción en condiciones foto-Fenton es total ya a los 120 min de reacción. Por lo tanto, aquí también se observa un mejor desempeño del proceso irradiado (foto-Fenton) frente al no irradiado (Fenton).

#### 4.3.2.3 FENOL

En la Figura 4.19 se presentan los resultados de los ensayos de adsorción y foto-Fenton para el fenol con el catalizador C-3.5. En los ensayos de adsorción, al cabo de 180 minutos, la remoción de fenol no supera el 4% en el ensayo a pH 3 y el 3% en el ensayo a pH 6. La escasa adsorción de fenol sobre el catalizador puede atribuirse a la baja polaridad de su molécula en el rango de pH estudiado, que no favorece la interacción con la superficie polar de la Fe-PILC.

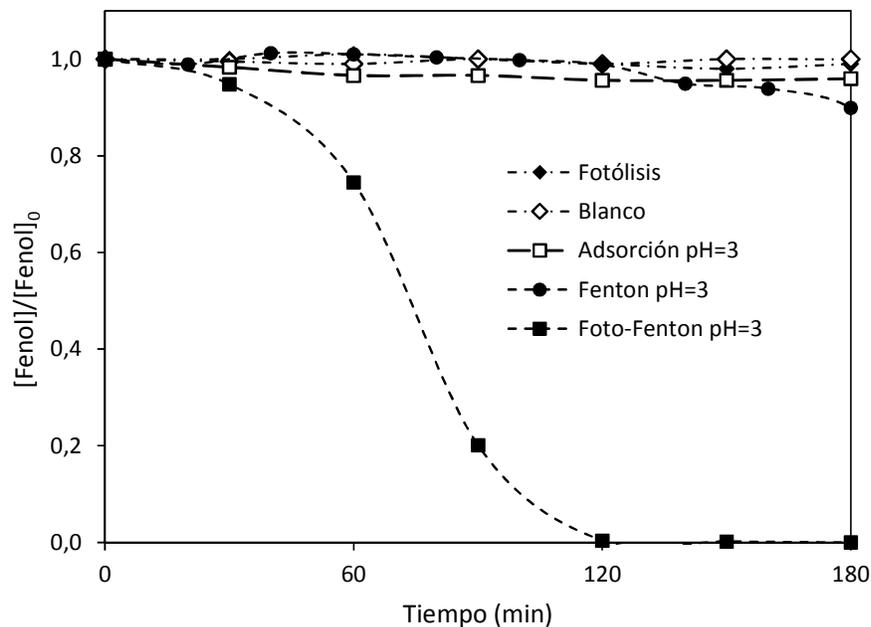
Los resultados del ensayo foto-Fenton a pH 3 muestran una rápida remoción del fenol, alcanzando la remoción total en 120 min. En el ensayo en iguales condiciones pero a pH 6, la remoción de fenol es del 8%, solo ligeramente superior a la ya baja remoción alcanzada por adsorción. Esto permite afirmar que la degradación de fenol por la acción combinada del catalizador, la radiación UV y el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (condiciones foto-Fenton) a pH 6 es poco apreciable. Queda así en evidencia la influencia decisiva del pH en la degradación del fenol en condiciones foto-Fenton.



**Figura 4.19** Fenol en solución en los ensayos de adsorción y foto-Fenton a pH 3 y pH 6 con el catalizador C-3.5.

Es interesante observar el perfil sigmoideo de la curva foto-Fenton a pH 3, ya visto en la degradación de AM a pH 3 en condiciones Fenton y foto-Fenton. Las posibles causas de esta forma serán analizadas en detalle en el Capítulo 6.

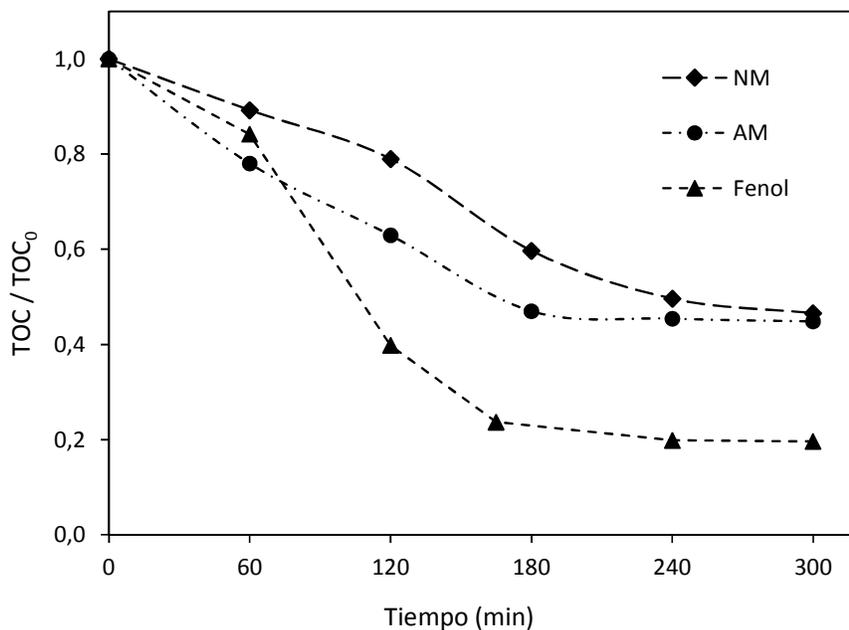
En la Figura 4.20 se presentan los resultados de los ensayos complementarios para el fenol. La fotólisis no mostró degradación del fenol, por lo que se descarta su aporte a la degradación del compuesto en condiciones foto-Fenton. En el ensayo blanco tampoco se logra degradación apreciable de fenol. En el ensayo Fenton a pH 3, la concentración de fenol permanece constante hasta los 120 min y luego disminuye lentamente, llegando a una escasa remoción del 10% a los 180 min. Esta escasa remoción es coincidente con lo reportado por Luo y col. (2009) para la degradación de fenol, con una bentonita pilareada con hierro en condiciones Fenton, similares a las utilizadas en esta Tesis.



**Figura 4.20** Remoción de fenol en los ensayos de adsorción, Fenton y foto-Fenton a pH 3 con el catalizador C-3.5 y en los ensayos fotólisis y blanco.

#### 4.3.2.4 MINERALIZACIÓN

Para los tres compuestos aquí estudiados, en los ensayos foto-Fenton a pH 3 se alcanza la remoción total. A efectos de evaluar el nivel de mineralización se determinó el TOC en el medio de reacción durante los ensayos. Los resultados se presentan en la Figura 4.21. Los perfiles de remoción muestran que el TOC en solución disminuye pero hacia el final tiende a permanecer constante. Mientras que a los 300 min de ensayo el TOC en solución es aproximadamente 45% para AM y 47% para NM, para el fenol es solo 20%. Esto evidencia la formación de productos intermedios que no logran ser degradados en el tiempo de ensayo. Estando la remoción para los tres compuestos en el orden del 100% (Figuras 4.15, 4.17 y 4.19), la cantidad de intermediarios de difícil degradación es sensiblemente menor para el fenol. Este hecho puede corresponderse con la menor complejidad de su molécula.



**Figura 4.21** TOC en solución en los ensayos foto-Fenton a pH 3 con el catalizador C-3.5 para AM, NM y fenol.

#### 4.3.2.5 LIXIVIACIÓN DE HIERRO

Para los tres compuestos y a efectos de determinar la estabilidad del catalizador respecto a la pérdida de la especie activa, al finalizar los ensayos de adsorción, Fenton y foto-Fenton, se determinó la concentración de Fe en solución. Los resultados se resumen en la Tabla 4.9.

En los ensayos a pH 6 no se detectó hierro en solución o su concentración fue menor a  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  (límite de detección). A pH 3 fue posible cuantificar hierro en cantidades que no superaron  $1,26 \text{ mg L}^{-1}$ . Esta concentración se corresponde con menos del 0,7% del hierro presente en el catalizador, lo que permite prever una buena estabilidad en lo que respecta a la conservación de la especie activa en sucesivas reutilizaciones del mismo.

**Tabla 4.11** Lixiviación de hierro en las experiencias con el catalizador C-3.5.

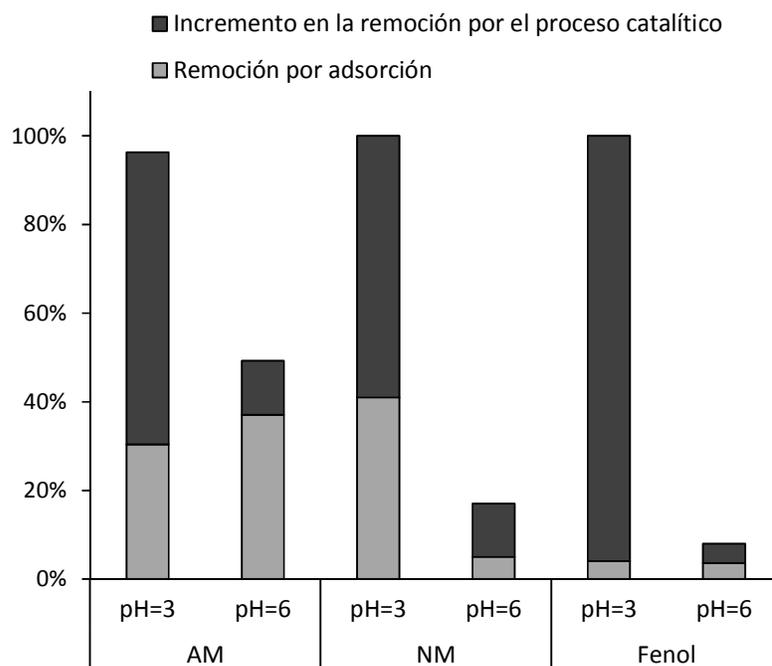
Compuesto	Ensayo		[Fe] (mg L <sup>-1</sup> )
AM	Adsorción	pH 3	0,11
		pH 6	----
	Foto-Fenton	pH 3	< LD
		pH 6	----
	Fenton	pH 3	< LD
	NM	Adsorción	pH 3
pH 6			< LD
Foto-Fenton		pH 3	0,46
		pH 6	----
Fenton		pH 3	0,31
Fenol		Adsorción	pH 3
	pH 6		< LD
	Foto-Fenton	pH 3	1,26
		pH 6	----
	Fenton	pH 3	0,59

#### 4.3.2.6 DISCUSIÓN

En la Figura 4.22 se representa, para los tres compuestos y a ambos pHs, el nivel de remoción alcanzado en el ensayo de adsorción y el incremento en el nivel de remoción logrado en el ensayo foto-Fenton, a los 180 min.

El aumento de pH de 3 a 6 disminuye significativamente (88%) la remoción por adsorción de NM, incrementa en un 22% la remoción por adsorción de AM y prácticamente no altera la ya muy escasa adsorción de fenol a pH 3. La magnitud de estos cambios es fuertemente dependiente del pK<sub>a</sub> del compuesto modelo. El NM, con un pK<sub>a</sub> cercano a 3 (3,7), experimenta los mayores cambios al pasar de pH 3 a pH 6 (Figura 4.2), ya que forma un switterion y disminuye así su afinidad por la superficie

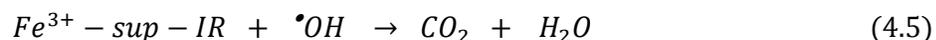
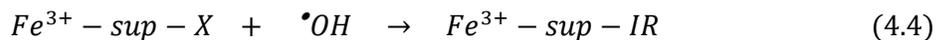
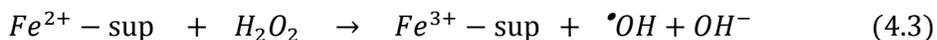
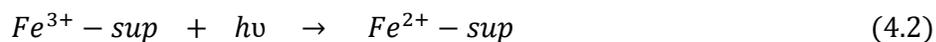
negativamente cargada de la arcilla. Para el AM, con un pKa muy cercano a 6 (5,6), estos cambios serían menos significativos y se manifiestan en un ligero aumento de la adsorción. En tanto el pKa superior a 6 para el fenol no justifica cambios en su molécula frente al cambio de pH estudiado.



**Figura 4.22** Incremento en la remoción de AM, NM y fenol por el proceso catalítico respecto a la adsorción, con el catalizador C-3.5 a pH 3 y a pH 6.

El aumento de pH de 3 a 6 conlleva, para los tres compuestos, una disminución significativa del incremento en el nivel de remoción logrado en el ensayo foto-Fenton. En efecto, en condiciones foto-Fenton, para los tres compuestos la remoción fue total a pH 3 en el tiempo de ensayo. A pH 6, para ninguno de ellos se alcanzó la remoción total y además se verificaron diferencias significativas en la cantidad removida siendo de un 60% para AM, 18% para NM y 10% para fenol. La mayor remoción catalítica a pH 3 se atribuye a una mayor disponibilidad de radicales hidroxilo formados a partir del  $H_2O_2$  en medio ácido.

En la literatura se reportan distintas propuestas para el mecanismo que conduce a la formación de radicales hidroxilo a partir de  $H_2O_2$  y especies de  $Fe^{3+}$  formando parte de los pilares. En general estos mecanismos proponen etapas similares a las del mecanismo homogéneo. Feng y col. (2003b) proponen que el mecanismo se inicia con la fotorreducción del hierro en la superficie del catalizador por la acción de la radiación UV. El  $Fe^{2+}$  formado en la superficie del sólido acelera la descomposición del  $H_2O_2$  en solución, generando radicales  $HO^\bullet$  altamente oxidantes, oxidándose a su vez para dar  $Fe^{3+}$ . Los  $HO^\bullet$  generados atacan la molécula orgánica (X) adsorbida sobre la superficie de la arcilla, dando lugar a intermediarios de reacción (IR) que en sucesivas etapas se mineralizan a  $CO_2$  y  $H_2O$ .

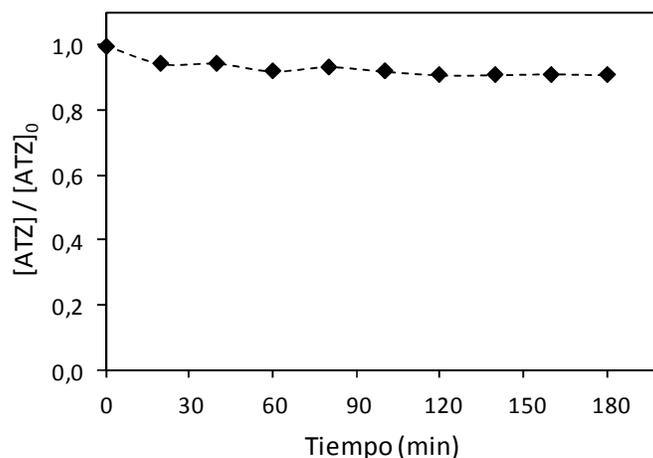


Otro mecanismo interesante fue propuesto por Chen y col. (2009) al estudiar la decoloración y mineralización de un colorante, por la acción de luz visible en presencia de una montmorillonita pilareada con hierro. Este mecanismo es más elaborado ya que considera también la fotólisis del  $H_2O_2$ , la excitación del colorante y la reacción Fenton, entre otras.

### 4.3.3 DEGRADACIÓN DE ATRAZINA

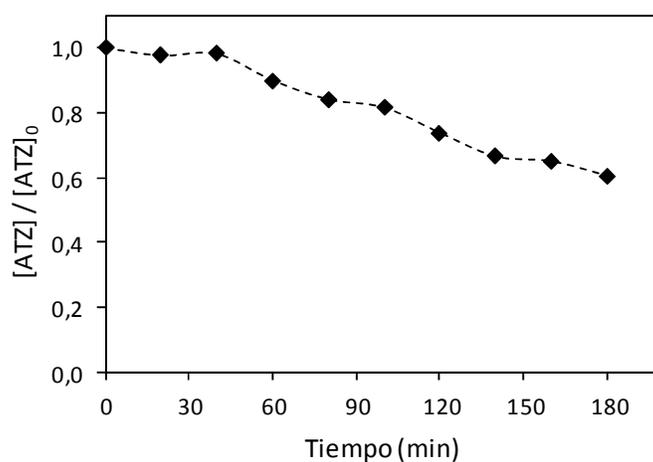
La remoción de atrazina fue ensayada con el catalizador C-3.5 en las condiciones indicadas en la Tabla 4.8. En la Figura 4.23 se presentan los resultados del ensayo de adsorción. Se aprecia una pequeña disminución de la concentración de atrazina en el medio en los primeros 120 min de ensayo, momento en el que se alcanza el equilibrio de adsorción. El porcentaje de atrazina removida por adsorción al final de

la experiencia es un 9% de la cantidad inicial.



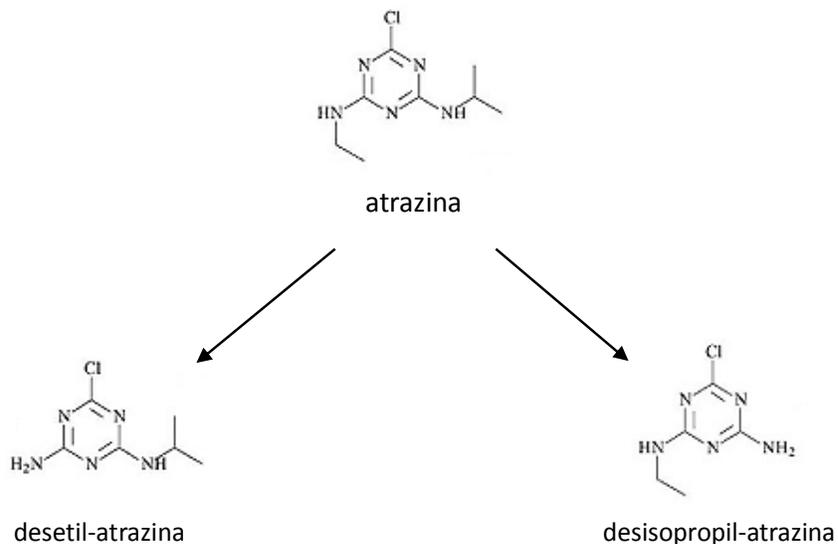
**Figura 4.23** Remoción de atrazina en el ensayo de adsorción con C-3.5.

Los resultados del ensayo en condiciones foto-Fenton a pH 3 se presentan en la Figura 4.24. La velocidad inicial de degradación es baja y se incrementa notoriamente a los 40 minutos de reacción. A los 180 min la remoción de atrazina alcanza el 40%, valor superior al obtenido únicamente por adsorción, confirmando que también tiene lugar su degradación. La tendencia decreciente de la curva sugiere la posibilidad de alcanzar mayores niveles de remoción a mayores tiempos de reacción.



**Figura 4.24** Remoción de atrazina en condiciones foto-Fenton con C-3.5.

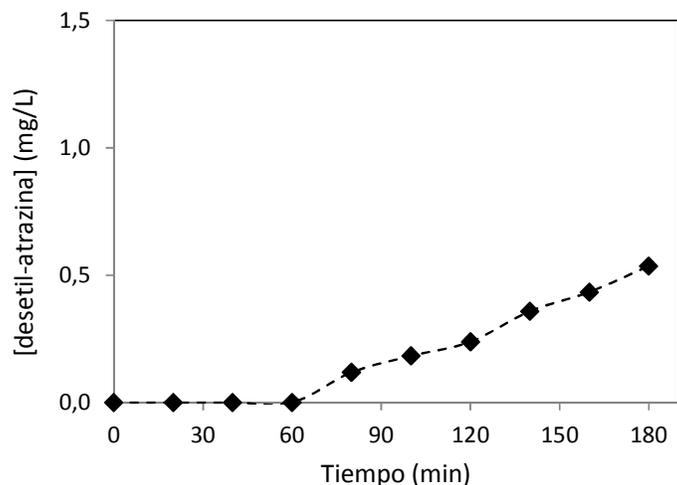
En las muestras correspondientes al ensayo foto-Fenton además de atrazina se detectó desetil-atrazina y desisopropil-atrazina, cuyas estructuras se presentan en la Figura 4.25. El intermediario desetil-desisopropil-atrazina no fue detectado.



**Figura 4.25** Intermediarios de reacción detectados en el ensayo foto-Fenton con atrazina.

El analito desetil-atrazina se detectó recién a los 80 min de reacción algo después del momento en que se incrementa la velocidad de degradación de atrazina (Figura 4.26). Si bien su concentración aumenta en el tiempo, no supera los  $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ . La desisopropil-atrazina se detectó recién a partir de los 140 min y en mucho menor concentración que la desetil-atrazina.

Chan y Chu (2005) propusieron una ruta de degradación de atrazina mediante radicales  $\text{HO}^\bullet$  generados por el proceso Fenton, en la cual participan los intermediarios encontrados en este trabajo, dando lugar a intermediarios de cloro para mayores tiempos de reacción. Es razonable entonces suponer que la degradación de la atrazina en las condiciones aquí empleadas transcurre por un mecanismo similar. Los estudios no permitieron concluir si los intermediarios continúan acumulándose en el medio de reacción o si a mayores tiempos se degradan y en qué proporción.



**Figura 4.26** Concentración de desetil-atrazina durante el ensayo foto-Fenton.

Resumiendo: la adsorción del herbicida atrazina sobre la superficie del catalizador (C-3.5) a pH 3 es relativamente baja, constatándose una remoción del 9% una vez alcanzado el equilibrio. El proceso foto-Fenton empleando dicho catalizador, resultó efectivo en la degradación de atrazina, permitiendo remover, en las condiciones estudiadas, el 40% en 180 min. Se constató la formación de desetil-atrazina y desisopropil-atrazina como posibles intermediarios de reacción. Los resultados son prometedores, de modo que estudios más completos sobre la influencia que diferentes parámetros puedan tener en el proceso y/o mayores tiempos de reacción, permitirían mejorar los niveles de remoción alcanzados.

**PROPIEDADES ÓPTICAS  
DE LOS CATALIZADORES**

En este capítulo se presenta la determinación de las propiedades ópticas: coeficiente de absorción, coeficiente de dispersión y la función de fase para la dispersión para Fe-PILCs con diferente contenido de hierro en suspensión acuosa. Se estudian diferentes cargas de catalizador en el rango de longitudes de onda comprendido entre 300 y 500 nm. Estas propiedades son utilizadas en el próximo capítulo para determinar la velocidad de absorción de fotones y la eficiencia cuántica del proceso tipo foto-Fenton heterogéneo cuando estos catalizadores se aplican a la degradación de 2-clorofenol.

## 5.1 INTRODUCCIÓN

Un aspecto importante a evaluar en procesos químicos foto-activados es la eficiencia en el uso de la luz. Ésta se puede formular en términos de la eficiencia cuántica que relaciona la velocidad de la reacción con la velocidad de absorción de fotones. Cuando se emplean catalizadores sólidos en suspensión, como en el proceso foto-Fenton heterogéneo, la dispersión de la radiación ocasionada por el catalizador constituye un factor adicional que debe ser tenido en cuenta.

El cálculo de la velocidad de absorción de fotones requiere conocer la distribución de la intensidad de la radiación tanto espectral como direccional en el sistema reactante (campo radiante), lo que implica resolver la ecuación de transferencia de radiación (RTE, por sus siglas en inglés). Esta ecuación puede aplicarse a sistemas heterogéneos que presentan absorción y dispersión de la radiación e involucra ciertos parámetros característicos de las especies absorbentes, denominados propiedades ópticas, que es necesario determinar. Conocer estas propiedades es útil además para el diseño y escalado de foto-reactores eficientes y para el modelado cinético riguroso del sistema catalítico.

Recientemente se han evaluado las propiedades ópticas de algunos materiales sólidos en suspensión acuosa (TiO<sub>2</sub> tanto másico como soportado sobre sílice, nanopartículas de hierro cero valente (nZVI) y goetita) usados en procesos fotocatalíticos y foto-Fenton (Cabrera y col. 1996, Satuf y col. 2005, Marugan y col. 2006, Ortiz de la Plata y col. 2008, 2012). Hasta el momento no se ha reportado la caracterización óptica de Fe-PILCs y por tanto trabajar en esta dirección permitiría avanzar en la evaluación de su desempeño como catalizadores en procesos foto-Fenton.

## 5.2 EL MODELO DEL CAMPO RADIANTE Y LAS PROPIEDADES ÓPTICAS

Para suspensiones suficientemente diluidas (sistema pseudo-homogéneo) y temperatura ambiente (emisión de radiación despreciable), la ecuación de transferencia de radiación (RTE) a lo largo de una única dirección de propagación de la radiación en el espacio puede expresarse según Özisik (1973) y Cassano y col. (1995) como:

$$\frac{dI_{\lambda,\underline{\Omega}}(s,t)}{ds} + \overset{\text{ABSORCIÓN}}{\kappa_{\lambda}(s,t)I_{\lambda,\underline{\Omega}}(s,t)} + \overset{\text{PÉRDIDA POR DISPERSIÓN}}{\sigma_{\lambda}(s,t)I_{\lambda,\underline{\Omega}}(s,t)} = \underbrace{\frac{\sigma_{\lambda}(s,t)}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} p_{\lambda}(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega}) I_{\lambda,\underline{\Omega}'}(s,t) d\Omega'}_{\text{GANANCIA POR DISPERSIÓN}} \quad (5.1)$$

donde:

$I_{\lambda,\underline{\Omega}}(s,t)$  es la intensidad espectral específica en la coordenada direccional  $s$ , con una longitud de onda  $\lambda$  y una dirección de propagación  $\underline{\Omega}$

$\frac{dI_{\lambda,\underline{\Omega}}(s,t)}{ds}$  es la velocidad de variación de  $I_{\lambda,\underline{\Omega}}(s,t)$  a lo largo de la coordenada direccional  $s$

$\kappa_\lambda$  y  $\sigma_\lambda$  son respectivamente los coeficientes de absorción y de dispersión para la radiación de longitud de onda  $\lambda$

$p_\lambda$  es la función de fase para las características espaciales del fenómeno de dispersión a la longitud de onda  $\lambda$

El término de la derecha en la Ecuación 5.1 representa la ganancia de energía radiante a lo largo de la dirección  $\underline{\Omega}$  debida a la dispersión entrante desde todas las direcciones ( $\underline{\Omega}'$ ). La función de fase  $p_\lambda(\underline{\Omega}' \rightarrow \underline{\Omega})$  representa la probabilidad de que la radiación incidente desde la dirección  $\underline{\Omega}'$  sea dispersada y se incorpore a la dirección  $\underline{\Omega}$ . Este término hace que la RTE sea una ecuación integro-diferencial de difícil resolución numérica.

El coeficiente de absorción ( $\kappa_\lambda$ ), el coeficiente de dispersión ( $\sigma_\lambda$ ) y la función de fase ( $p_\lambda$ ) son las propiedades ópticas que caracterizan cada material sólido, cuyo valor es necesario para resolver la RTE.

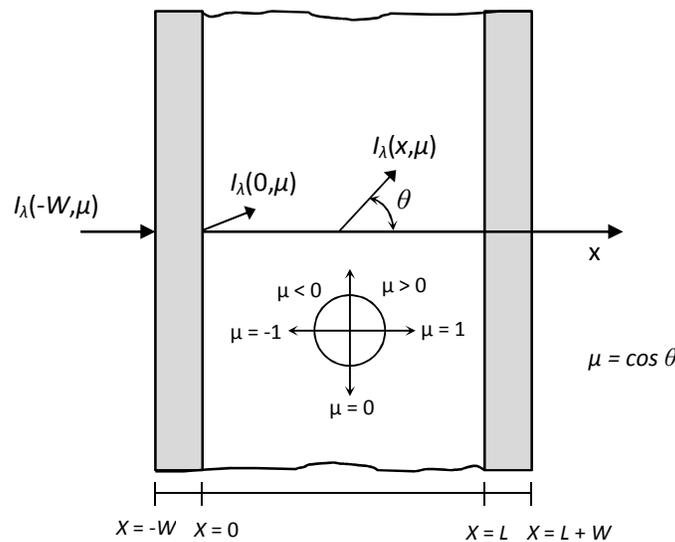
### 5.3 METODOLOGÍA PARA DETERMINAR LAS PROPIEDADES ÓPTICAS

Se siguió un método basado en los utilizados para determinar las propiedades ópticas de suspensiones acuosas de dióxido de titanio y goetita (Satuf y col. 2005, Ortiz de la Plata y col. 2008). La metodología implicó:

- realizar medidas espectrofotométricas de suspensiones de catalizador en una celda de flujo que permitieron determinar la transmitancia colimada ( $T$ ) y usando una esfera integradora la transmitancia difusa ( $TD$ ) y la reflectancia difusa ( $RD$ ).
- evaluar el campo radiante en la celda mediante la resolución de la RTE (Ecuación 5.1) usando valores supuestos para algunas de las propiedades ópticas.
- aplicar un programa de optimización hasta que los valores de  $TD$  y  $RD$  predichos por el modelo del campo radiante en la celda ajusten a los datos experimentales, validándose así los valores supuestos para las propiedades ópticas.

### 5.3.1 EL CAMPO RADIANTE EN LA CELDA DE FLUJO

En la celda espectrofotométrica de flujo (Figura 5.1) es válido asumir que: (i) la celda está formada por dos placas paralelas separadas por el largo de la celda o camino óptico ( $L$ ), (ii) la celda recibe un haz perfectamente colimado de radiación incidente ( $I_\lambda$ ) y por tanto en ella el campo radiante presenta simetría azimutal, (iii) las propiedades ópticas de la suspensión son independientes del tiempo y la posición. Estas suposiciones permiten considerar la celda como un sistema unidimensional que involucra una única dirección de propagación de la radiación.



**Figura 5.1.** Representación esquemática de la celda espectrofotométrica y del sistema de coordenadas.  $L$  es el largo de la celda y  $W$  es el espesor de la pared de la celda.

La RTE (Ecuación 5.1) para la celda se simplifica entonces a:

$$\mu \frac{dI_\lambda(x, \mu)}{dx} + \beta_\lambda I_\lambda(x, \mu) = \frac{\sigma_\lambda}{2} \int_{\mu=-1}^1 I_\lambda(x, \mu') p(\mu, \mu') d\mu' \quad (5.2)$$

donde:

$\beta_\lambda$  es el coeficiente de extinción que se define como la suma del coeficiente de absorción y del coeficiente de dispersión ( $\beta_\lambda = \kappa_\lambda + \sigma_\lambda$ )

$\mu = \cos\theta$ , siendo  $\theta$  la dirección del rayo para el cual está escrita la RTE (ángulo de propagación de la radiación medido desde la coordenada  $x$ )

$\mu' = \cos\theta'$ , siendo  $\theta'$  la dirección de un rayo arbitrario antes de su dispersión en la dirección  $\theta$ .

### LA FUNCIÓN DE FASE

Tomando como referencia el trabajo de Satuf y col. (2005) se adoptó la función de fase de Henyey y Greenstein (HG):

$$p_{HG,\lambda}(\mu_0) = \frac{(1 - g_\lambda^2)}{(1 + g_\lambda^2 - 2g_\lambda\mu_0)^{3/2}} \quad (5.3)$$

donde  $g_\lambda$  es el factor adimensional de asimetría definido como:

$$g_\lambda = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 p_{HG,\lambda}(\mu_0) \mu_0 d\mu_0 \quad (5.4)$$

y  $\mu_0$  es el coseno del ángulo entre los rayos incidente y dispersado.

El factor de asimetría  $g_\lambda$  puede tomar valores entre -1 y 1. El valor límite de -1 indica una función de fase reflectiva con dirección de dispersión enteramente hacia atrás. Por el contrario, cuando  $g_\lambda$  alcanza el valor límite de 1, la función de fase indica una dispersión dirigida hacia adelante. El caso particular en que  $g_\lambda$  toma el valor de cero muestra que la dispersión es isotrópica.

### CONDICIONES DE CONTORNO

El efecto reflectante de las paredes de la celda espectrofotométrica es tenido en cuenta en las condiciones de contorno de la Ecuación 5.2 (Ortiz de la Plata y col. 2008):

$$I_\lambda(0, \mu) = I_0 \delta(\mu - \mu_0) + \Gamma I_\lambda(0, -\mu) \quad (\mu > 0) \quad (5.5)$$

$$I_\lambda(L, -\mu) = \Gamma I_\lambda(L, \mu) \quad (\mu < 0) \quad (5.6)$$

donde:

$\Gamma$  denota el coeficiente de reflexión global de la pared

$\delta$  es la función delta de Dirac

$L$  es el largo de la celda espectrofotométrica

### 5.3.2 COEFICIENTE DE EXTINCIÓN

El coeficiente de extinción de las suspensiones de sólidos ( $\beta_\lambda$ ) es una extensión del concepto de absorbancia para sistemas homogéneos y se determina a partir de las medidas experimentales de transmitancia colimada ( $T_\lambda$ ) para la suspensión según la ecuación:

$$\beta_\lambda = \frac{-\ln(T_\lambda)}{L} \quad (5.7)$$

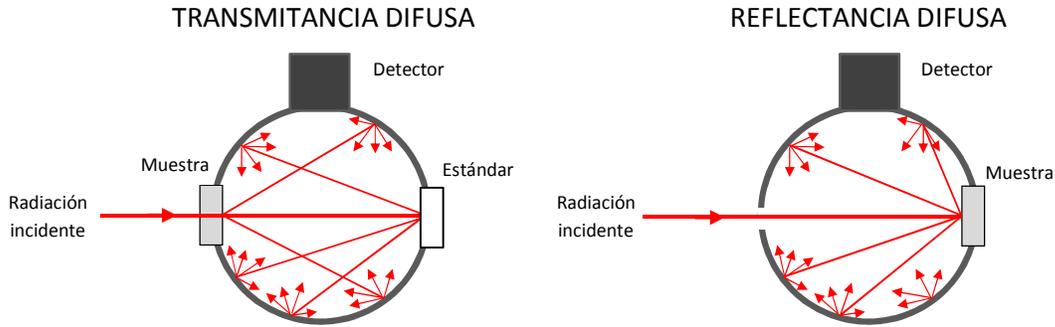
El coeficiente de extinción específico en función de la longitud de onda,  $\beta_\lambda^*$ , es el valor de  $\beta_\lambda$  para una carga de sólido unidad y se determina como la pendiente de la regresión lineal forzada a pasar por el origen en el gráfico  $\beta_\lambda$  versus la carga de catalizador ( $C_{cat}$ ), a la longitud de onda dada.

### 5.3.3 TRANSMITANCIA Y REFLECTANCIA DIFUSA

Las medidas de transmitancia difusa y reflectancia difusa de suspensiones requieren el uso de una esfera integradora que permite recolectar, respectivamente, toda la radiación transmitida o reflejada por la celda de flujo y dirigirla al detector (Figura 5.2).

### 5.3.4 RESOLUCIÓN DE LA RTE EN LA CELDA

Para la resolución de la RTE se aplicó el Método de la Ordenada Discreta (DOM, por sus siglas en inglés). Si bien este método numérico fue desarrollado en el contexto



**Figura 5.2.** Representación esquemática de la esfera integradora para medición de transmitancia difusa y reflectancia difusa.

de la teoría del transporte de neutrones (Duderstadt and Martin 1979), ha sido ampliamente utilizado para la resolución de problemas de transporte de radiación con buenos resultados (Alfano y col. 1995, Romero y col. 1997, Brandi y col. 1996, Satuf y col. 2005, Marugan y col. 2006, Ortiz de la Plata y col. 2008).

El DOM transforma la RTE integro-diferencial en un sistema de ecuaciones algebraicas de diferencias finitas que puede resolverse mediante programas computacionales. En este caso, para resolver la RTE se desarrolló un programa en lenguaje MatLab y se discretizaron la longitud de onda  $\lambda$  (se resolvió para cada longitud de onda), la coordenada espacial en la dirección  $x$  y el ángulo en la dirección  $\theta$  (representado como  $\mu = \cos\theta$ ).

### 5.3.5 OPTIMIZACIÓN DE LA ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS

A partir de los valores de  $\beta_\lambda^*$  y de valores iniciales supuestos para  $\kappa_\lambda$  y  $g_\lambda$ , se determina, aplicando el DOM, el campo radiante en la celda de flujo para cada longitud de onda y carga de catalizador dadas.

Los valores del campo radiante en la celda se utilizan para calcular los flujos espectrales netos de radiación en la celda que se representan en la Figura 5.3 según:

$$q_{\lambda}^{+}(-W) = 2\pi \int_0^1 I_{\lambda}(-W, \mu) \mu d\mu \quad (5.8)$$

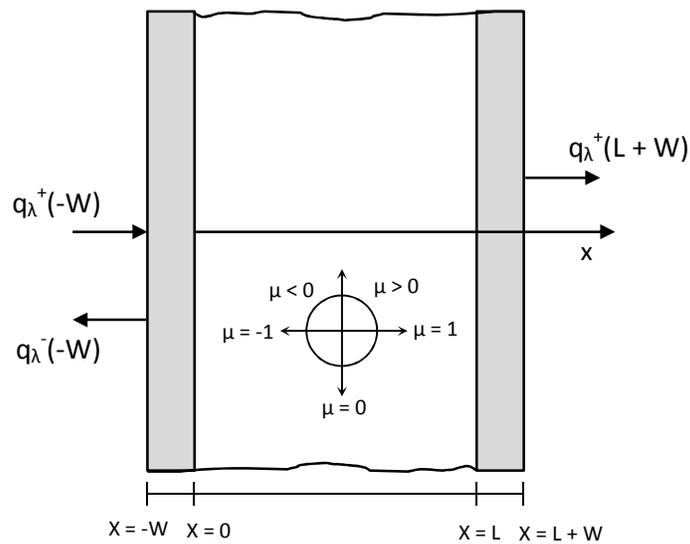
$$q_{\lambda}^{+}(L + W) = 2\pi \int_0^1 I_{\lambda}(L + W, \mu) \mu d\mu \quad (5.9)$$

$$q_{\lambda}^{-}(-W) = 2\pi \int_{-1}^0 I_{\lambda}(-W, \mu) \mu d\mu \quad (5.10)$$

Estos flujos permiten determinar los valores de transmitancia difusa y de reflectancia difusa estimados por el modelo según:

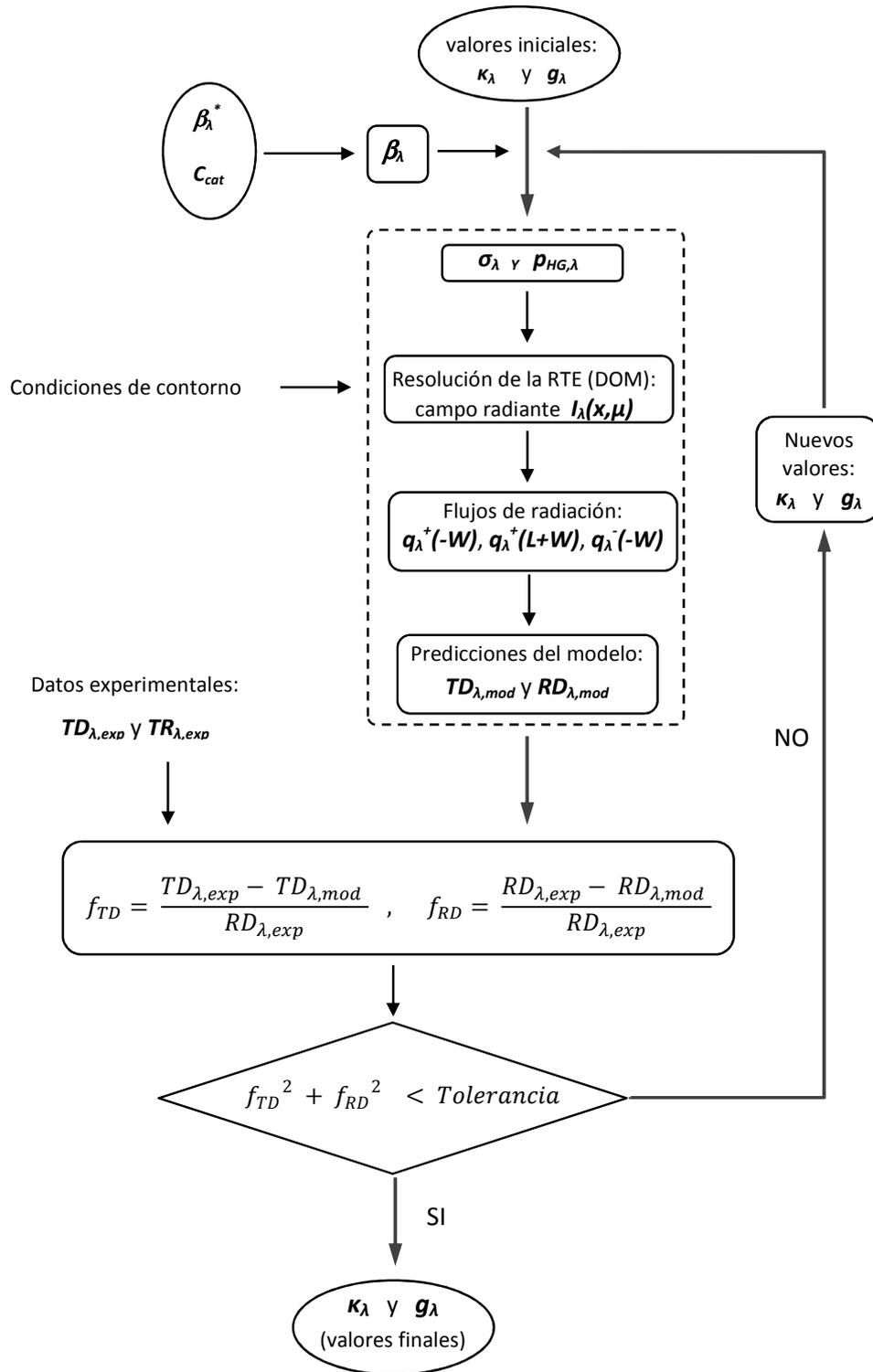
$$TD_{\lambda,mod} = \frac{q_{\lambda}^{+}(L + W)}{q_{\lambda}^{+}(-W)} \quad (5.11)$$

$$RD_{\lambda,mod} = \frac{q_{\lambda}^{-}(-W)}{q_{\lambda}^{+}(-W)} \quad (5.12)$$



**Figura 5.3.** Representación de los flujos espectrales netos de radiación entrante y saliente a la celda espectrofotométrica.

El procedimiento de cálculo que se ha descrito se esquematiza en el algoritmo que se muestra en la Figura 5.4. Para valores supuestos de  $\kappa_\lambda$  y  $g_\lambda$  y valores experimentales de  $\beta_\lambda^*$  el modelo devuelve valores estimados para la transmitancia difusa ( $TD_{\lambda,mod}$ ) y la reflectancia difusa ( $RD_{\lambda,mod}$ ) los cuales se comparan con los experimentales, usando un estimador multiparámetro no-lineal basado en el algoritmo de Levenberg-Marquardt. En base a una tolerancia prefijada para el estimador se rechazan o aceptan los valores supuestos para  $\kappa_\lambda$  y  $g_\lambda$ . En el primer caso el procedimiento de cálculo se reinicia con nuevos valores. En el segundo quedan determinados los valores de  $\kappa_\lambda$  y  $g_\lambda$ .



**Figura 5.4.** Algoritmo para la estimación de parámetros ópticos para la longitud de onda ( $\lambda$ ) y carga de catalizador ( $C_{cat}$ ) dada.

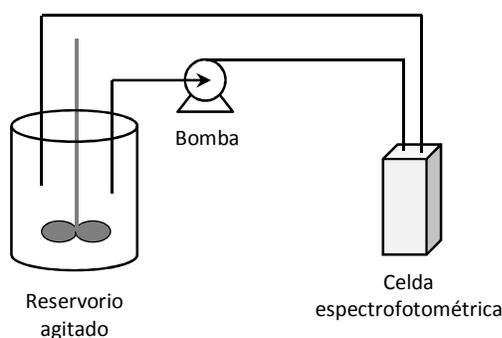
## 5.4 EXPERIMENTAL

Se estudiaron las propiedades ópticas de Fe-PILCs que difieren en el contenido de hierro: C-0.5, C-1.0 y C-3.5, cuya preparación y caracterización fueron descritas respectivamente en 2.2.3.2 y 3.2.3.

Las propiedades ópticas de sólidos en suspensión dependen del tamaño de las partículas. Por tanto se seleccionó, mediante ensayos exploratorios, el rango a utilizar y se determinó su distribución de tamaño.

### 5.4.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO FOTOMÉTRICO

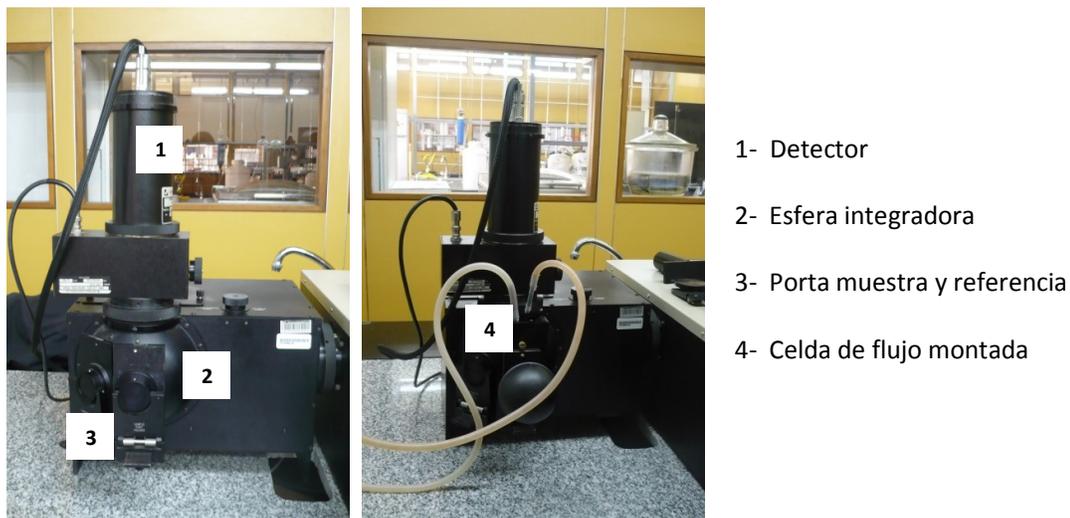
Para las medidas espectrofotométricas de suspensiones de catalizador se utilizó el sistema de celda de flujo que se representa en la Figura 5.5. La suspensión se recirculó por la celda espectrofotométrica de cuarzo desde un reservorio (provisto de un agitador) empleando una bomba peristáltica. La velocidad de flujo y la agitación se ajustaron cuidadosamente para evitar el depósito del sólido en el sistema y mantener así una carga de catalizador constante y medidas de transmitancia reproducibles en el tiempo.



**Figura 5.5** Esquema del sistema de celda de flujo.

Para las medidas espectrofotométricas se utilizó un espectrofotómetro UV/Visible Optronic OL series 750. Las medidas de transmitancia colimada ( $T_{\lambda}$ ) se hicieron con la celda de flujo. Para las medidas de transmitancia difusa ( $TD_{\lambda}$ ) y

reflectancia difusa ( $RD_\lambda$ ) se incorporó el accesorio de esfera integradora OL 740-70 cuyo compartimento para muestras sólidas fue adaptado para utilizar la celda en flujo. En la Figura 5.6 se muestran imágenes de la esfera, el detector y el montaje de la celda en flujo.



**Figura 5.6** Imagen parcial del espectrofotómetro Optronic con esfera integradora.

#### 5.4.2 SELECCIÓN DEL RANGO DE TAMAÑO DE PARTÍCULA

Se realizaron experiencias exploratorias con el catalizador C-3.5. El sólido se molió en mortero de ágata y se separaron por tamizado las fracciones que se indican en la Tabla 5.1.

**Tabla 5.1.** Fracciones separadas según tamaño de partícula para C-3.5

Tamiz (mesh)	Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )
< 200	< 74
200 - 100	74 - 149
100 - 80	149 - 177
80 - 60	177 - 250

Se prepararon suspensiones acuosas ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) de cada fracción del catalizador y se midió para cada una la transmitancia colimada cada 10 nm en el rango de 300 nm a 500 nm.

En base a la buena suspensibilidad del sólido (no se observó depósito en la celda ni en el circuito de recirculación) así como a la constancia en el tiempo de los valores de transmitancia, se eligió trabajar con la fracción de tamaño menor a  $74 \mu\text{m}$ .

### 5.4.3 MEDIDAS PARA LA DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES ÓPTICAS

Para cada uno de los catalizadores se prepararon suspensiones acuosas (tamaño de partícula menor a  $74 \mu\text{m}$ ) con diferente carga ( $C_{cat}$ ): 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 y 2,0  $\text{g L}^{-1}$ . El pH se ajustó a 3 (valor utilizado en ensayos catalíticos) mediante el agregado de ácido perclórico. Para cada suspensión se midió  $T_\lambda$ ,  $TD_\lambda$  y  $RD_\lambda$  cada 10 nm, en el rango de longitudes de onda comprendido entre 300 nm y 500 nm.

### 5.4.4 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA

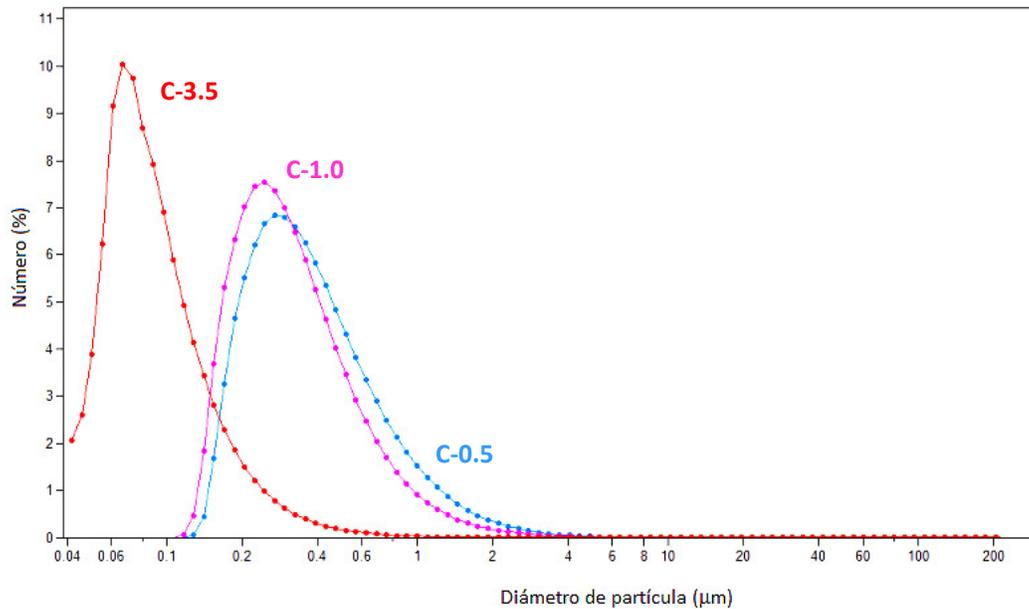
La distribución de tamaño de partícula para la fracción con tamaño menor a  $74 \mu\text{m}$  se determinó en un equipo Coulter LS230, en el rango de  $0,04 \mu\text{m}$  a  $2000 \mu\text{m}$ , usando agua destilada como medio de dispersión y ajustando el pH a 3.

## 5.5 RESULTADOS

### 5.5.1 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA

Las distribuciones para C-0.5 y C-1.0 muestran picos más anchos y a mayores valores, indicando una distribución más amplia de tamaños. El pico más estrecho para C-3.5 indica que la mayoría de las partículas tienen un tamaño similar. Estas observaciones se evidencian en los valores de los correspondientes parámetros

estadísticos que se presentan en la Tabla 5.2. El valor medio para las partículas de C-0.5 es 0,479 nm, para C-1.0 es 0,392 nm, en tanto para C-3.5 es 0,105 nm.



**Figura 5.7** Distribución de tamaño de partícula para las suspensiones de Fe-PILCs.

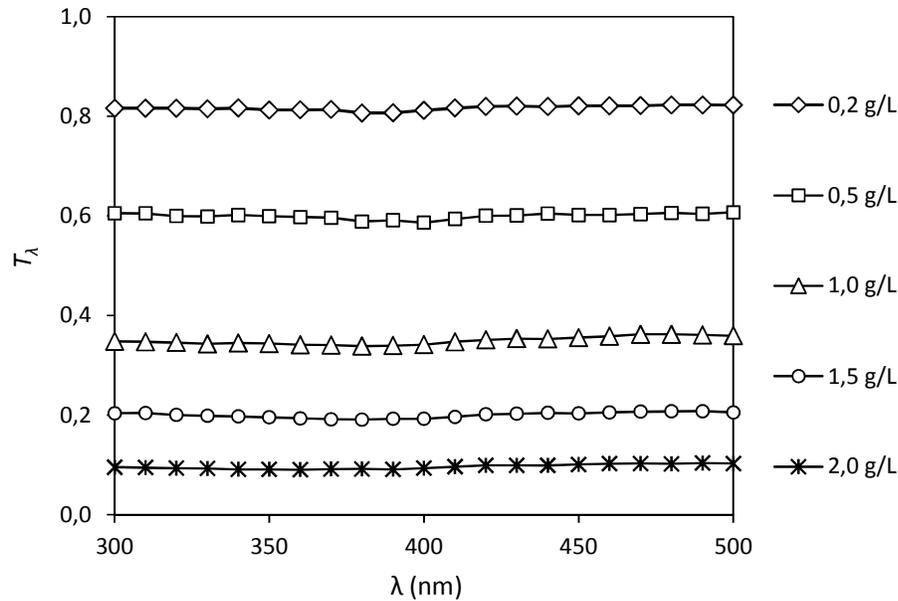
**Tabla 5.2.** Parámetros estadísticos de la distribución de tamaño de partícula para las suspensiones de las Fe-PILCs

Parámetro estadístico	Catalizador		
	C-0.5	C-1.0	C-3.5
Media (µm)	0,479	0,392	0,105
Mediana (µm)	0,349	0,295	0,082
Moda (µm)	0,271	0,247	0,067
Intervalo de conf. 95% (µm)	0 - 1,430	0 - 1,143	0 - 0,308
Desviación estándar (µm)	0,485	0,383	0,103

**5.5.2 TRANSMITANCIA COLIMADA Y COEFICIENTE DE EXTINCIÓN**

En la Figura 5.8 se presentan los resultados de las medidas de transmitancia colimada ( $T_{\lambda}$ ) en función de la longitud de onda para diferentes cargas del catalizador C-3.5, en el rango de 300 nm a 500 nm. Se observa que para una carga dada, la

transmitancia colimada es prácticamente constante, en tanto a cada longitud de onda disminuye significativamente al aumentar la carga de catalizador.

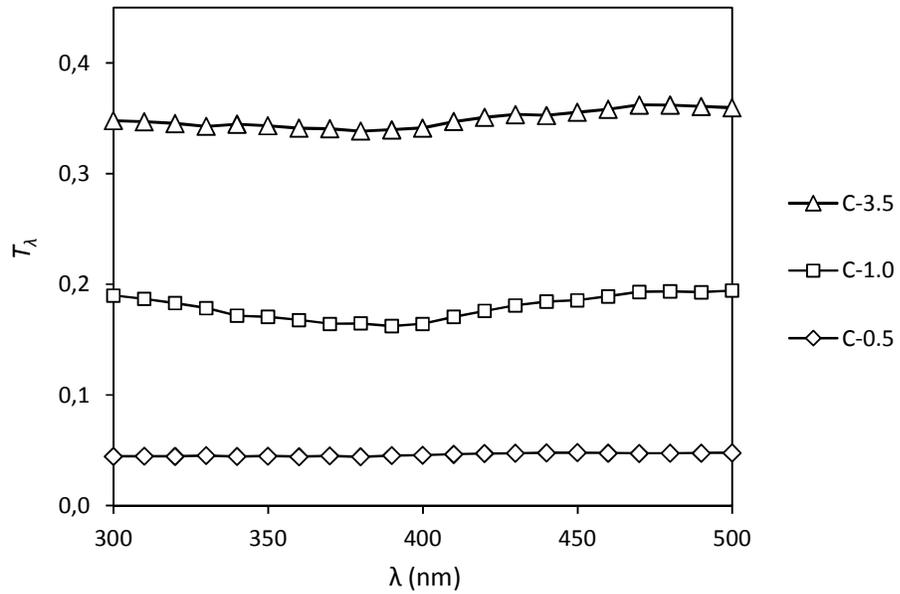


**Figura 5.8** Transmitancia colimada en función de la longitud de onda para diferentes cargas del catalizador C-3.5.

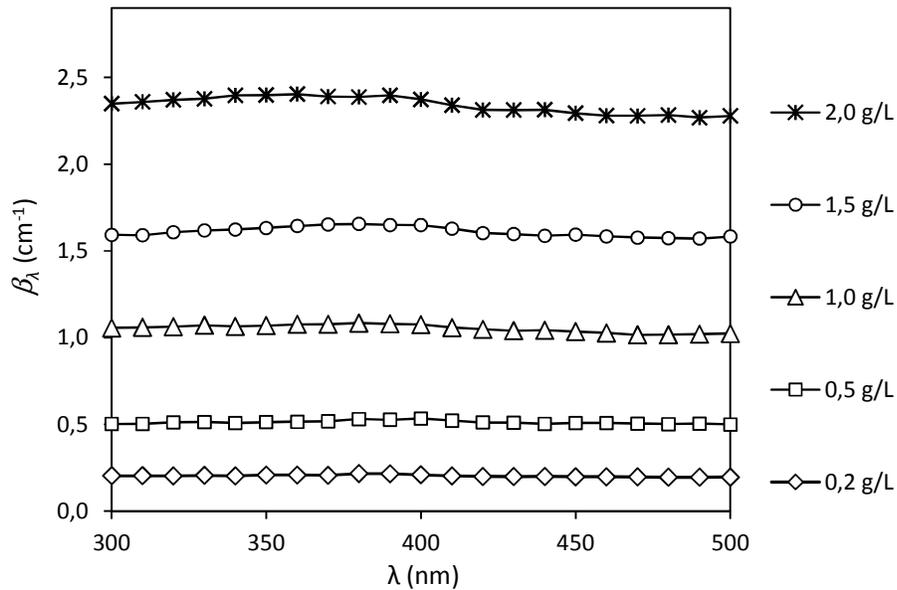
En la Figura 5.9 se presentan los valores de  $T_\lambda$  en función de  $\lambda$  para suspensiones con igual carga ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ) de los catalizadores: C-0.5; C-1.0 y C-3.5. Se observa que la transmitancia aumenta con el contenido de hierro del catalizador, siendo a toda longitud de onda mayor para C-3.5 (17,6% de Fe) y menor para C-0.5 (6,1% de Fe).

A partir de los datos experimentales de transmitancia colimada ( $T_\lambda$ ) y usando la Ecuación 5.7 se determinó, para cada carga de catalizador y longitud de onda, el coeficiente de extinción ( $\beta_\lambda$ ). En la Figura 5.10 se presenta, a modo de ejemplo, los resultados para el catalizador C-3.5. Se observa que el coeficiente de extinción aumenta con la carga de catalizador, lo cual es esperable ya que existe un mayor número de partículas en suspensión capaces de extinguir (absorber y dispersar) la radiación. A medida que se incrementa la carga se observa una ligera influencia de la

longitud de onda en el valor de  $\beta_\lambda$ , siendo más evidente para las cargas mayores (1,5 y 2,0 g L<sup>-1</sup>).

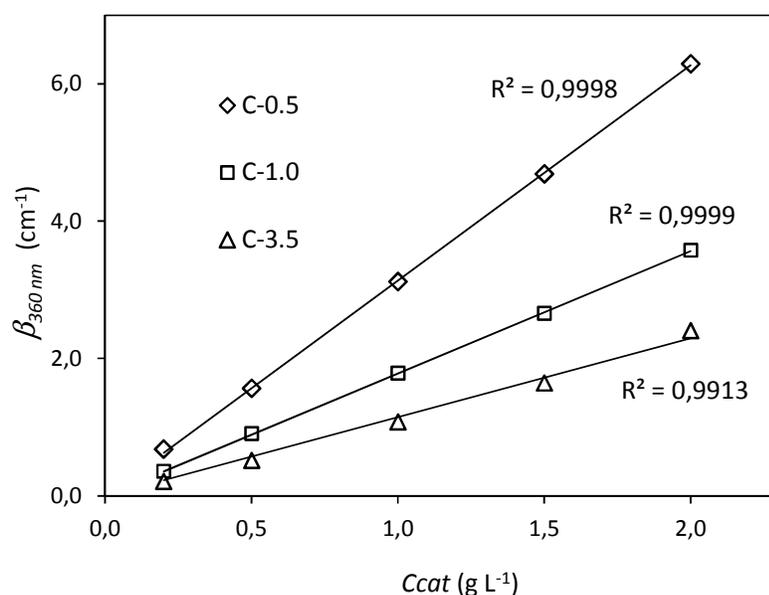


**Figura 5.9** Transmitancia colimada en función de la longitud de onda para los catalizadores C-0.5, C-1.0 y C-3.5 y  $C_{cat} = 1.0 \text{ g L}^{-1}$ .



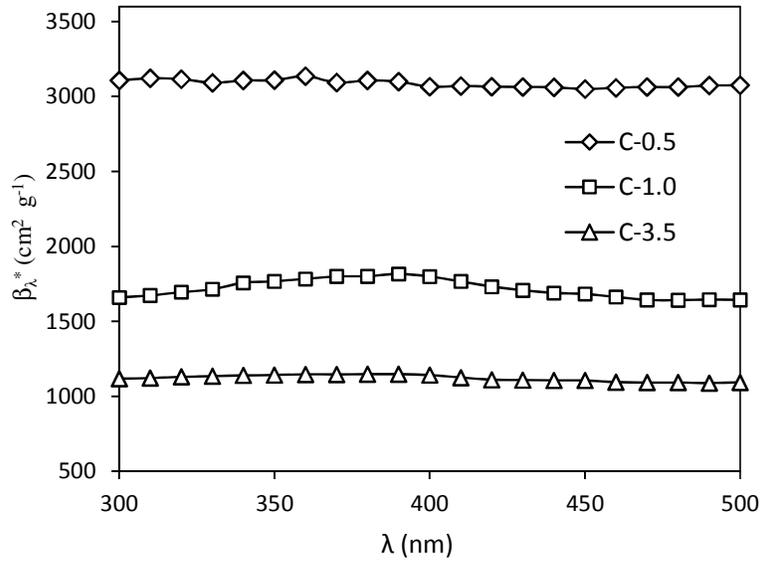
**Figura 5.10** Coeficiente de extinción en función de la longitud de onda para diferentes cargas del catalizador C-3.5.

Para cada catalizador y para cada longitud de onda se graficó el coeficiente de extinción ( $\beta_\lambda$ ) en función de la carga de catalizador ( $C_{cat}$ ). En todos los casos se verificó un buen ajuste a una regresión lineal por el origen. En la Figura 5.11 se muestra, a modo de ejemplo, los resultados a 360 nm para los tres catalizadores. Se incluyen los valores de  $R^2$  que evidencian el buen ajuste de los datos. De las correspondientes pendientes se obtuvieron los coeficientes de extinción específicos ( $\beta_\lambda^*$ ) para el rango de carga estudiado (de 0,2 a 2,0 g L<sup>-1</sup>).



**Figura 5.11** Regresión lineal para el gráfico del coeficiente de extinción en función de la carga de catalizador a 360 nm para los catalizadores C-0.5, C-1.0 y C-3.5.

La Figura 5.12 muestra los valores de  $\beta_\lambda^*$  para C-0.5, C-1.0 y C-3.5 en función de la longitud de onda, en el rango 300 nm a 500 nm, no observándose variaciones significativas de  $\beta_\lambda^*$  para ninguno de ellos. El coeficiente de extinción específico disminuye con el incremento del contenido de hierro del catalizador en todo el rango de  $\lambda$ , estando los valores comprendidos entre 3066 y 3136 cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para el catalizador C-0.5 (6,1% de Fe), entre 1641 y 1816 para C-1.0 (13,4% de Fe) y entre 1088 y 1148 cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para el C-3.5 (17,6% de Fe).



**Figura 5.12** Coeficiente de extinción específico en función de la longitud de onda para los catalizadores C-0.5, C-1.0 y C-3.5.

En la Tabla 5.3 se presentan los valores de  $\beta_{\lambda}^*$  para las Fe-PILCs y se incluyen, a modo de ejemplo, los reportados para goetita y nanopartículas de hierro cero valente (nZVI). Los valores para las Fe-PILCs son intermedios entre los correspondientes a la goetita (133-161 cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) y a las nZVI (22496-24216 cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Valores tan diversos se pueden relacionar con diferencias en las interacciones luz-sólido por fenómenos de absorción y/o dispersión. La absorción estaría relacionada con las transiciones de las especies expuestas superficialmente y la dispersión dependería principalmente del tamaño y de la forma de las partículas, así como de otros aspectos morfológicos (Pouet y col. 2007).

**Tabla 5.3.** Coeficiente de extinción específico en función de la longitud de onda,  $\beta_{\lambda}^*$  ( $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ ), para los catalizadores. A fines comparativos se incluyen valores de bibliografía para goetita y nZVI.

$\lambda$ (nm)	C-0.5	C-1.0	C-3.5	Goetita <sup>a</sup>	nZVI <sup>b</sup>
300	3108	1659	1118	–	–
310	3100	1673	1121	133	–
320	3121	1695	1129	133	–
330	3113	1714	1134	133	–
340	3116	1757	1139	131	24095
350	3113	1767	1142	143	24156
360	3092	1783	1147	148	24216
370	3132	1800	1145	153	24052
380	3107	1801	1147	155	23889
390	3136	1816	1148	161	23971
400	3110	1799	1141	161	24053
410	3121	1766	1125	160	23275
420	3136	1732	1111	158	22496
430	3097	1707	1108	157	–
440	3093	1689	1107	151	–
450	3111	1682	1105	146	–
460	3107	1663	1095	144	–
470	3083	1643	1091	141	–
480	3099	1641	1092	143	–
490	3093	1645	1088	142	–
500	3066	1644	1093	146	–

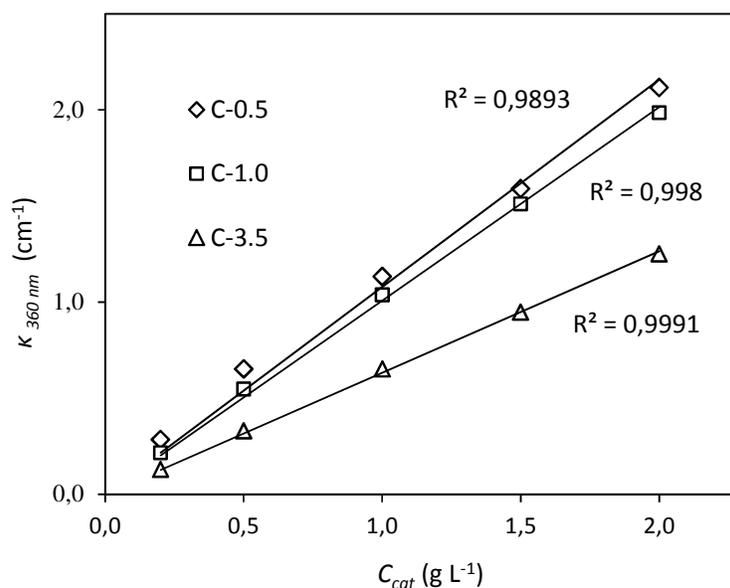
<sup>a</sup> Datos tomados de Ortiz de la Plata y col. (2008).

<sup>b</sup> Datos tomados de Ortiz de la Plata y col. (2012).

### 5.5.3 COEFICIENTE DE ABSORCIÓN

Para cada catalizador, cada carga y cada longitud de onda, la aplicación del algoritmo (Figura 5.3) devuelve, al verificarse concordancia entre los valores experimentales de  $TD_{\lambda}$  y  $RD_{\lambda}$  y los predichos por el modelo, valores del coeficiente de absorción ( $\kappa_{\lambda}$ ) y del factor adimensional de asimetría ( $g_{\lambda}$ ).

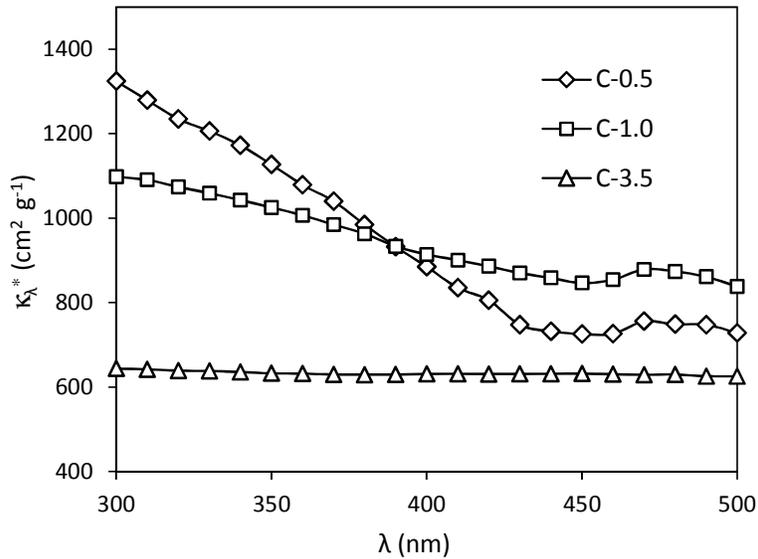
El coeficiente de absorción específico ( $\kappa_{\lambda}^*$ ) se determinó siguiendo un procedimiento similar al descrito para el cálculo de  $\beta_{\lambda}^*$ . Para cada catalizador y cada longitud de onda se comprobó el ajuste lineal del gráfico  $\kappa_{\lambda}$  versus  $C_{cat}$  y se determinó  $\kappa_{\lambda}^*$  a partir de la pendiente de la regresión lineal forzada a pasar por el origen. En la Figura 5.12 se muestra la regresión lineal correspondiente a 360 nm para los tres catalizadores. Se incluye el valor de  $R^2$  para cada regresión que evidencia el buen ajuste de los datos.



**Figura 5.13** Regresión lineal para el gráfico coeficiente de absorción en función de la carga de catalizador a 360 nm para los catalizadores C-0.5, C-1.0 y C-3.5.

Los valores de los coeficientes de absorción específicos para las Fe-PILCs en función de la longitud de onda se representan en la Figura 5.14. Para los tres catalizadores se aprecia absorción de luz en todo el rango de longitud de onda con diferencias significativas entre ellos. Para C-0.5 y C-1.0 se aprecia una marcada disminución de los valores de  $\kappa_{\lambda}^*$  desde 300 nm a 450 nm, variando respectivamente de 1324 a 732 cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y de 1098 a 850 cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, permaneciendo prácticamente constantes a mayores longitudes de onda. Es interesante observar que estas curvas se

cruzan en el entorno de los 390 nm por lo que en el rango de luz visible la Fe-PILC con contenido de hierro intermedio (C-1.0) presenta la mayor absorción. Por otra parte en el rango UV la absorción presenta una dependencia inversa con el contenido de hierro. El menor valor del coeficiente de absorción corresponde a la Fe-PILC con mayor contenido de hierro, C-3.5, siendo próximo a  $630 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$  y prácticamente constante en todo el rango de  $\lambda$ .



**Figura 5.14** Coeficiente de absorción específico en función de la longitud de onda para los catalizadores C-0.5, C-1.0 y C-3.5.

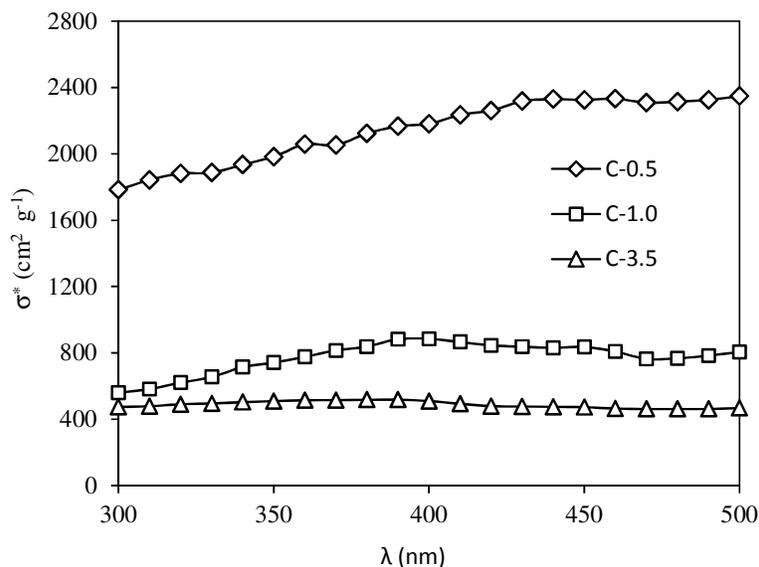
De acuerdo a estos resultados el catalizador con mayor contenido de hierro (C-3.5) sería el menos eficiente para captar la radiación en todo el rango de longitudes de onda estudiado, en tanto el C-1.0 sería el más eficiente en el rango de luz visible y el C-0.5 lo sería en el rango UV ( $< 390 \text{ nm}$ ).

En forma similar a los valores de  $\beta_{\lambda}^*$ , los valores de  $\kappa_{\lambda}^*$  para las Fe-PILCs resultan también intermedios entre los reportados para goetita comprendidos entre  $93$  y  $115 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$  (Ortiz de la Plata y col. 2008) y los reportados para nZVI entre  $21500$  y  $15500 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$  (Ortiz de la Plata y col. 2012). Los valores de  $\kappa_{\lambda}^*$  para el catalizador con

mayor contenido de hierro (C-3.5) son los que más se aproximan a los del mineral de óxido de hierro puro. Esta observación estaría justificada por los resultados de caracterización por espectroscopia Mössbauer, isothermas de adsorción de nitrógeno y EDS que sugieren que en esta Fe-PILC el mayor contenido de hierro (17,6%) determinaría la presencia de partículas de óxido de hierro entre los agregados de arcilla, fuera del espacio interlamilar.

#### 5.5.4 COEFICIENTE DE DISPERSIÓN

El valor del coeficiente de dispersión específico ( $\sigma_{\lambda}^*$ ) se determinó como la diferencia entre el coeficiente de absorción específico y el coeficiente de extinción específico ( $\sigma_{\lambda}^* = \beta_{\lambda}^* - \kappa_{\lambda}^*$ ). Los resultados para los tres catalizadores se muestran en la Figura 5.15.



**Figura 5.15** Coeficiente de dispersión específico en función de la longitud de onda para los catalizadores C-0.5, C-1.0 y C-3.5.

Los mayores valores de  $\sigma_{\lambda}^*$ , entre 1780 y 2350  $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ , corresponden al catalizador C-0.5 (menor contenido de hierro), mientras que los menores valores de este parámetro (entre 450 y 500  $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ ) los presenta el catalizador con mayor

contenido de hierro, C-3.5. Estos valores, al igual que los de los otros coeficientes específicos, son intermedios entre los de goetita y los de nZVI. Para la goetita  $\sigma_{\lambda}^*$  toma valores entre 30 y 61 cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Ortiz de la Plata y col. 2008) y para ZVI entre 2528 y 7348 cm<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (Ortiz de la Plata y col. 2012).

### 5.5.5 FACTOR DE ASIMETRÍA DE LA FUNCIÓN DE FASE

En la Tabla 5.4 se presentan los valores obtenidos para el factor de asimetría,  $g_{\lambda}$ , para las Fe-PILCs y a efectos comparativos se incluyen valores para goetita y nZVI.

**Tabla 5.4** Factor de asimetría de la función de fase de Henyey-Greenstein ( $g_{\lambda}$ ) en función de la longitud de onda para las Fe-PILCs, goetita y nZVI.

$\lambda$ (nm)	C-0.5	C-1.0	C-3.5	Goetita <sup>a</sup>	nZVI <sup>b</sup>
300	0,672	0,619	0,647		–
310	0,673	0,642	0,648	0,897	–
320	0,675	0,644	0,649	0,894	–
330	0,675	0,646	0,649	0,891	–
340	0,677	0,649	0,649	0,875	0,961
350	0,679	0,650	0,650	0,881	0,950
360	0,682	0,652	0,650	0,891	0,940
370	0,683	0,654	0,650	0,883	0,945
380	0,685	0,656	0,650	0,887	0,951
390	0,688	0,658	0,651	0,888	0,945
400	0,689	0,659	0,650	0,888	0,938
410	0,692	0,658	0,649	0,894	0,916
420	0,693	0,657	0,648	0,875	0,894
430	0,696	0,658	0,648	0,876	–
440	0,696	0,658	0,648	0,873	–
450	0,696	0,658	0,648	0,863	–
460	0,696	0,656	0,647	0,866	–
470	0,694	0,640	0,647	0,860	–
480	0,694	0,645	0,647	0,871	–
490	0,694	0,654	0,647	0,868	–
500	0,695	0,656	0,648	0,878	–

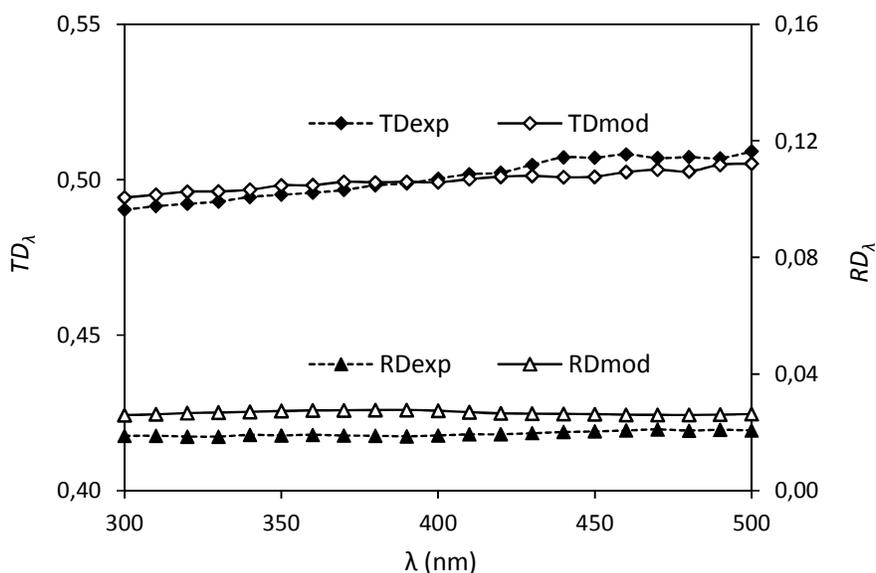
<sup>a</sup> Datos tomados de Ortiz de la Plata y col. (2008)

<sup>b</sup> Datos tomados de Ortiz de la Plata y col. (2012)

Para todos los catalizadores se observan valores positivos de  $g_\lambda$  en todo el rango de longitud de onda, lo que indica una dirección preferencial de propagación hacia adelante de la radiación dispersada. Para cada catalizador el factor de asimetría varía en menos de un 5% con la longitud de onda y se observan pequeñas diferencias entre los valores de  $g_\lambda$  para las distintas Fe-PILCs. Los valores de este parámetro para cualquiera de las Fe-PILCs son inferiores a los de goethita y nZVI.

### 5.5.6 VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA EMPLEADA

En la Figura 5.16 se representan los valores experimentales y los determinados a partir del modelo para la transmitancia difusa y la reflectancia difusa en función de la longitud de onda. Se aprecia que el modelo reproduce satisfactoriamente los valores experimentales. Esto permite validar la aplicación del método de la ordenada discreta (DOM) y el estimador multi-paramétrico no lineal para modelar el campo radiante en la celda espectrofotométrica y estimar los valores de las propiedades ópticas.



**Figure 5.16** Valores experimentales y estimados por el modelo para transmitancia difusa y reflectancia difusa con una carga de  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  de C-3.5.

## 5.6 CONCLUSIONES

Mediante la aplicación de un método que involucra realizar medidas espectrofotométricas y resolver la ecuación de transferencia de radiación (RTE), se determinaron las propiedades ópticas:  $\kappa_{\lambda}^*$ ,  $\sigma_{\lambda}^*$  y  $g_{\lambda}$  de Fe-PILCs con diferentes contenidos de hierro, en el rango de longitudes de onda entre 300 nm y 500 nm.

Es de destacar que estos materiales muestran absorción fotónica en todo el rango de longitud de onda estudiado. Los valores obtenidos para los coeficientes de absorción ( $\kappa_{\lambda}^*$ ) y dispersión ( $\sigma_{\lambda}^*$ ) específicos son intermedios entre los de la goetita y los de las nanopartículas de ZVI. Los valores positivos del factor de asimetría ( $g_{\lambda}$ ) indican una dirección preferencial hacia delante para la radiación dispersada en las suspensiones de estos catalizadores.

De acuerdo con los resultados, las propiedades ópticas de las Fe-PILC están relacionadas con su contenido de hierro. La absorción de luz se ve favorecida con bajas cargas de hierro y a bajas longitudes de onda.

**EFICIENCIA CUÁNTICA  
Y EFICIENCIA APARENTE**

En este capítulo se presenta la evaluación de la eficiencia cuántica y de la eficiencia aparente del proceso tipo foto-Fenton heterogéneo, con arcillas pilareadas con hierro como catalizadores, aplicado a la degradación de 2-clorofenol como contaminante modelo. Se estudia la influencia del contenido de hierro del catalizador y de la carga de catalizador. Se incluye la evaluación catalítica de las Fe-PILCs, la cuantificación del flujo de radiación que ingresa al reactor, la evaluación de la velocidad de absorción de fotones y el cálculo de las eficiencias, tanto del proceso de degradación como del de mineralización.

## 6.1 INTRODUCCIÓN

Los procesos catalíticos foto-activados involucran la absorción por el catalizador de fotones de energía adecuada y la consiguiente formación de especies activadas que pueden formar parte de diversos mecanismos de reacción. La eficiencia de estos procesos resulta tanto de la actividad intrínseca del catalizador como de la eficiencia en el uso de fotones. Ésta depende del catalizador utilizado, de la naturaleza de la reacción y de condiciones experimentales tales como: tipo y diseño del reactor, rango de longitud de onda e intensidad de la radiación, carga de catalizador, concentración inicial de reactivos y pH entre otros (Satuf y col. 2007). Los parámetros utilizados para evaluar la eficiencia de procesos en el uso de la radiación son la eficiencia cuántica o absoluta y la eficiencia fotónica o aparente. Éstos permiten conocer en qué medida la radiación conduce a la transformación química de especies presentes y comparar la eficiencia de diferentes sistemas foto-activados.

En este capítulo se estudia la eficiencia cuántica y aparente del proceso foto-Fenton heterogéneo con arcillas pilareadas con hierro como catalizador, en la degradación de 2-clorofenol elegido como contaminante modelo.

### 6.1.1 EFICIENCIA CUÁNTICA O ABSOLUTA

La eficiencia cuántica o absoluta ( $\eta$ ) puede definirse como la relación entre el número de moléculas de reactivo degradadas a un tiempo dado de reacción y el número de fotones absorbidos por las especies a ser activadas durante el mismo período (Braun y col. 1991 citado en Satuf y col. 2007):

$$\eta = \frac{(\text{número de moléculas de reactivo degradadas})_t}{(\text{número de fotones absorbidos por las especies a ser activadas})_t} \quad (6.1)$$

En los procesos de degradación de compuestos orgánicos es importante lograr, además de la desaparición del contaminante, su conversión a agua, ácidos minerales y dióxido de carbono (mineralización). Este aspecto se evalúa mediante la eficiencia cuántica del proceso de mineralización ( $\eta_{TOC}$ ) que se define como la relación entre la cantidad de carbono orgánico degradado a un cierto tiempo y la cantidad de fotones absorbidos durante ese tiempo (Satuf y col. 2007):

$$\eta_{TOC} = \frac{(\text{cantidad de TOC removido})_t}{(\text{número de fotones absorbidos por las especies a ser activadas})_t} \quad (6.2)$$

En término de velocidades,  $\eta$  puede expresarse como la relación entre la velocidad volumétrica de reacción del proceso y la velocidad volumétrica de absorción de fotones por las especies a ser activadas (Marugan y col. 2007):

$$\eta = \frac{\text{vel. de reacción del reactivo}}{\text{vel. de absorción de fotones por las especies a ser activadas}} \quad (6.3)$$

En sistemas heterogéneos en que se dan simultáneamente los fenómenos de absorción y dispersión de la radiación, la determinación de la velocidad volumétrica de absorción de fotones resulta compleja y dificulta el cálculo de  $\eta$ . Para estos casos se han utilizado varios procedimientos (Palmisano y col. 1993, Sun y Bolton 1996, Cabrera

y col. 1998, Curcó y col. 2002, Brandi y col. 2003) que plantean diferente grado de complejidad tanto experimental como teórica.

Uno de estos enfoques implica la solución rigurosa de la ecuación de transferencia de radiación (RTE) (Ecuación 5.1) que a partir de las propiedades ópticas del catalizador permite obtener la distribución espectral y direccional de la intensidad de la radiación en el medio reactante. Sobre esta base se puede calcular la radiación espectral incidente ( $G_\lambda$ ) desde todas las direcciones ( $\underline{\Omega}$ ) en un punto determinado:

$$G_\lambda(\underline{x}, t) = \int_{\Omega=4\pi} I_{\lambda, \underline{\Omega}}(\underline{x}, t) d\Omega \quad (6.4)$$

A partir de ésta, la velocidad volumétrica local de absorción de fotones a cada longitud de onda ( $e_\lambda^a$ ) se calcula como:

$$e_\lambda^a(\underline{x}) = \kappa_\lambda(\underline{x}, t) G_\lambda(\underline{x}, t) \quad (6.5)$$

donde  $\kappa_\lambda$  es el coeficiente de absorción a la longitud de onda  $\lambda$  como se vio en el Capítulo anterior (5.2). La velocidad volumétrica local de absorción de fotones (LVRPA) para radiación policromática se obtiene integrando en el rango de longitudes de onda de interés según (Marugan y col. 2006):

$$LVRPA = e^a(\underline{x}, t) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \int_{\Omega=4\pi} \kappa_\lambda(\underline{x}, t) I_{\lambda, \underline{\Omega}}(\underline{x}, t) d\Omega d\lambda \quad (6.6)$$

### 6.1.2 EFICIENCIA FOTÓNICA O APARENTE

La eficiencia del proceso también puede evaluarse considerando el número total de fotones suministrados y no solo los absorbidos. En ese caso no es necesario resolver la RTE para discriminar los fenómenos de dispersión y absorción de la radiación. Se determina entonces la eficiencia fotónica o aparente ( $\eta_{ap}$ ) definida como

la relación entre el número de moléculas de reactivo degradadas a un tiempo dado y el número total de fotones suministrados en el mismo período.

$$\eta_{ap} = \frac{(\text{número de moléculas de reactivo degradadas})_t}{(\text{número de fotones suministrados al medio de reacción})_t} \quad (6.7)$$

En forma similar la eficiencia aparente del proceso de mineralización ( $\eta_{TOC,ap}$ ) se define como la relación entre la cantidad de TOC removido a un tiempo dado y el número de fotones suministrados durante ese tiempo.

$$\eta_{TOC,ap} = \frac{(\text{cantidad de TOC removido})_t}{(\text{número de fotones suministrados al medio de reacción})_t} \quad (6.8)$$

### 6.1.3 ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DEL PROCESO FOTO-FENTON CON ARCILLAS PILAREADAS CON HIERRO

Como ya se mencionó la eficiencia del proceso foto-Fenton heterogéneo, depende de una amplia variedad de parámetros. En la presente Tesis se estudia la influencia del contenido de hierro del catalizador y de la carga de catalizador en el medio ( $C_{cat}$ ). Para ello se seleccionaron los catalizadores C-0.5 y C-3.5 (con contenidos de hierro de 6,1% y 17,6%, respectivamente), cuyas propiedades ópticas específicas se conocen en el rango de longitudes de onda de 300 a 500 nm y con  $C_{cat}$  entre  $0,2 \text{ g L}^{-1}$  y  $2,0 \text{ g L}^{-1}$  (Capítulo 5). Para la determinación de las eficiencias cuántica y aparente se seleccionaron dos cargas de catalizador:  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ , valor comúnmente utilizado en este tipo de procesos (Iurascu y col. 2009, Sum y col. 2005) y  $0,2 \text{ g L}^{-1}$ , un valor menor que permite una mayor penetración de la luz en el medio de reacción.

### 6.1.4 CONTAMINANTE MODELO: 2-CLOROFENOL

Los clorofenoles constituyen un punto de atención en la investigación de la contaminación ambiental por ser altamente tóxicos y persistentes. Se trata de un

grupo de compuestos organoclorados en que de uno a cinco átomos de hidrógeno del fenol ( $C_5H_5OH$ ) son sustituidos por cloro. Excepto el o-clorofenol (2-clorofenol, abreviado como 2-CP) que es líquido a temperatura ambiente, son sólidos incoloros de olor desagradable y baja solubilidad en agua. Sin embargo, pequeñas cantidades (partes por billón a partes por millón) confieren sabor al agua (World Health Organization, 2011).

En general son usados como bactericidas, fungicidas, conservantes y antisépticos (en especial el 4-clorofenol). En particular, los clorofenoles con al menos dos átomos de cloro se han utilizado como pesticidas (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1999). Generalmente, los clorofenoles con elevado grado de sustitución se utilizan en la industria de conservación de la madera (tratamiento de la superficie de troncos cortados, tratamiento de hongos en maderas para construcción, etc.).

Los clorofenoles se obtienen mediante la cloración directa de fenoles o de fenoles clorados, o mediante la hidrólisis alcalina de los clorobencenos apropiados. Pequeñas cantidades de algunos clorofenoles pueden originarse durante la desinfección de agua con cloro. Según la World Health Organization (2011) los clorofenoles presentes en el agua son resultado de la cloración de fenoles y de la reacción del hipoclorito con los ácidos fenólicos. También aparecen en aguas residuales resultantes del blanqueo de la pulpa de madera con cloro en la producción de papel (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1999).

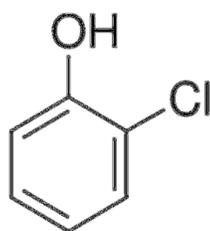
La mayoría de los clorofenoles liberados al ambiente tienen como destino el agua y en menor proporción el aire. Los clorofenoles se fijan al suelo y a sedimentos en el fondo de los cursos acuáticos. Niveles bajos de clorofenoles en agua, suelo o sedimentos pueden ser descompuestos por microorganismos y eliminarse en días o semanas (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1999). Cerca de la superficie del agua, tanto la fotólisis directa como la reacción con radicales hidroxilo y

oxígeno singlete producidos por la radiación ultravioleta pueden contribuir a su degradación.

El 2-clorofenol, cuyas propiedades se presentan en la Tabla 6.1 y su estructura se presenta en la Figura 6.1, es producido comercialmente y usado como intermediario en la síntesis de otros compuestos químicos. Es materia prima básica en la elaboración de clorofenoles superiores, de resinas fenólicas y es usado en la extracción de compuestos de azufre y nitrógeno del carbón (United States Environmental Protection Agency, 1980).

**Tabla 6.1** Información física y química del 2-clorofenol (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1999).

Propiedad	
Fórmula química	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ClO
Peso molecular	128,56 g mol <sup>-1</sup>
Color	Ámbar claro
Estado físico	Líquido
Punto de fusión	9,3 °C
Punto de ebullición	174,9 °C a 760 mmHg
Densidad	1,2634
Olor	Desagradable, medicinal
Solubilidad:	
Agua a 25 °C	20000 ppm
Solventes orgánicos	Acetona, alcohol y benceno
Otros solventes	Hidróxido de sodio
pKa	8,49
Coeficiente de partición	
Log K <sub>ow</sub>	2,17
Log K <sub>oc</sub>	1,25 – 3,7
Presión de vapor a 25 °C	0,99 mmHg



**Figura 6.1** Estructura química de la molécula de 2-clorofenol.

Según la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (US EPA) el 2-clorofenol es un importante agente de contaminación del agua (United States Environmental Protection Agency, US EPA, 1980) y debido a su elevada toxicidad se encuentra en la lista de contaminantes prioritarios de la US EPA. Los umbrales gustativo y olfativo en agua son  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  y  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente (World Health Organization, 2011).

## 6.2 EXPERIMENTAL

### 6.2.1 DESCRIPCIÓN DEL REACTOR

Se utilizó un reactor cilíndrico tipo tanque agitado discontinuo cuyo esquema se muestra en la Figura 6.2. El reactor es irradiado desde el fondo mediante un sistema lámpara-reflector compuesto por una lámpara tubular Philips TL'D 18W/08 (rango de emisión 340 nm – 410 nm), colocada en el eje focal de un reflector cilíndrico parabólico. El fondo del reactor es doble, conformado por una placa de acrílico transparente a la radiación UV-A y una placa de vidrio borosilicato esmerilado. Este último permite el ingreso al reactor de radiación difusa y actúa como filtro, con una longitud de onda de corte de 300 nm. El diámetro interno del reactor es 17 cm, el volumen de reacción es  $2000 \text{ cm}^3$  y la profundidad de operación o altura de líquido resulta así aproximadamente 9 cm. Dispositivos de intercambio de calor conectados a un baño termostatzado permiten el control de la temperatura.

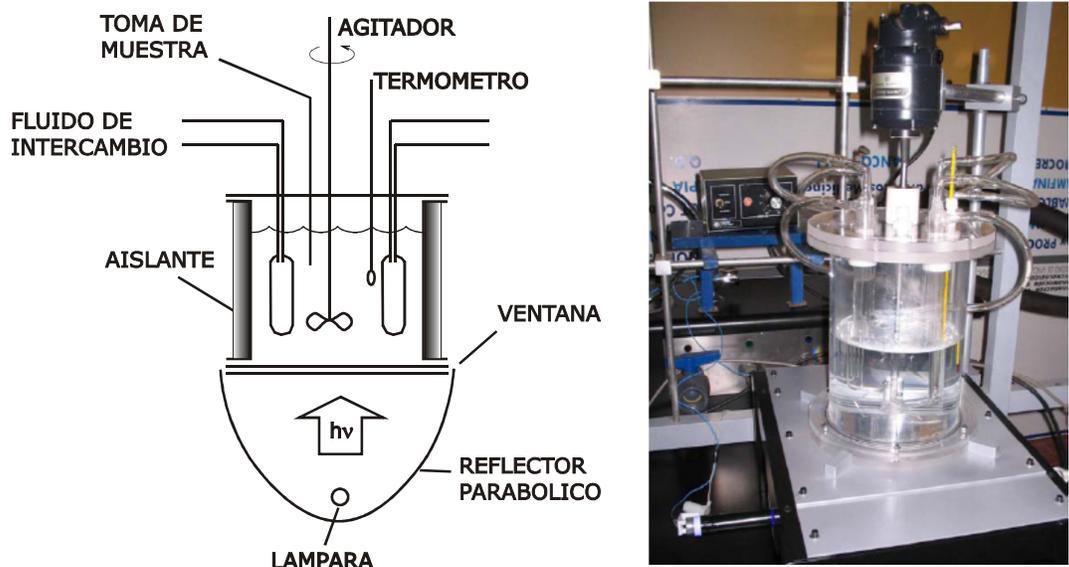


Figura 6.2 Esquema e imagen del reactor (Ortiz de la Plata 2009).

En la Figura 6.3 se presenta el espectro de emisión de la lámpara junto a la transmitancia porcentual de los materiales utilizados en la ventana del reactor. Puede observarse que en el rango de longitud de onda en que emite la lámpara, ambos materiales presentan una transmitancia superior al 80%.

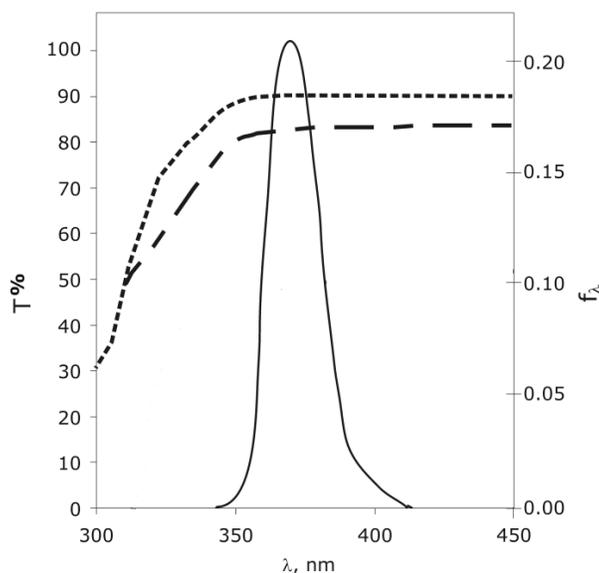


Figura 6.3. Espectro de emisión de energía relativa ( $f_{\lambda}$ ) de la lámpara TL'D 18W/08 (—); transmitancia porcentual (T%) del vidrio borosilicato (- - -) y del acrílico transparente a la radiación UVA (- · - ·). Tomado de Ortiz de la Plata (2009).

La energía relativa de emisión de la lámpara en función de la longitud de onda ( $f_\lambda$ ) se puede calcular como:

$$f_\lambda = \frac{E_\lambda}{E_{Total}} \quad (6.9)$$

donde  $E_\lambda$  es la energía emitida a la longitud de onda  $\lambda$  y  $E_{Total}$  la energía total emitida por la lámpara, de modo que se cumple:

$$\sum_{\lambda} f_\lambda = 1 \quad (6.10)$$

En la Tabla 6.2 se presenta el espectro de emisión de la lámpara expresado como energía relativa emitida en función de la longitud de onda ( $f_\lambda$ ). Los valores de  $f_\lambda$  se determinaron en intervalos de 5 nm a partir del espectro de emisión de la lámpara.

**Tabla 6.2** Espectro de emisión de la lámpara Philips TL'D 18W/08.

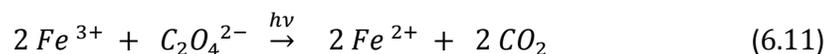
$\lambda$ (nm)	$f_\lambda$
350	0,0089
355	0,0442
360	0,1114
365	0,1862
370	0,2105
375	0,1927
380	0,1288
385	0,0633
390	0,0244
395	0,0150
400	0,0097
405	0,0050

## 6.2.2 DETERMINACIÓN DEL FLUJO DE RADIACIÓN QUE INGRESA AL REACTOR

La radiación que ingresa al reactor a través de la ventana ubicada en su fondo puede determinarse experimentalmente mediante actinometría.

Según IUPAC (Kuhn y col. 2004) un actinómetro es un sistema químico o dispositivo físico que permite determinar el número de fotones en un haz que es absorbido en un espacio definido. Un actinómetro químico es un sistema químico (líquido, gas, sólido o un medio ambiente micro-heterogéneo) que experimenta una reacción inducida por la luz a una determinada longitud de onda ( $\lambda$ ) para la cual se conoce el rendimiento cuántico ( $\phi_\lambda$ ). El  $\phi_\lambda$  de una reacción fotoquímica se define como el número de eventos que tiene lugar (por ejemplo moléculas modificadas, formadas o desaparecidas) dividido por el número de fotones absorbidos a esa longitud de onda, en el mismo período. Por lo tanto, la determinación de la velocidad de la reacción permite calcular el flujo de fotones absorbidos.

Se utilizó un actinómetro químico constituido por una solución acuosa de ferrioxalato de potasio que al ser irradiada da lugar a la siguiente reacción:



La cantidad de iones ferroso producidos es directamente proporcional a la cantidad de fotones absorbidos y depende de la longitud de onda de la radiación, la constante de proporcionalidad es el rendimiento cuántico del actinómetro  $\phi_\lambda^{act}$ . La Tabla 6.3 muestra el valor de  $\phi_\lambda^{act}$  para el ferrioxalato de potasio en función de la longitud de onda de la radiación.

**Tabla 6.3** Rendimiento cuántico del actinómetro ferrioxalato de potasio (Murov y col. 1993).

$\lambda$ (nm)	$\phi_{\lambda}^{act}$ (mol Einstein <sup>-1</sup> )
275	1,24
305	1,24
310	1,24
324	1,23
359	1,14
370	1,14
385	1,14
410	1,09
423	1,04
436	1,01
490	0,94
523	0,59
545	0,15
580	0,01

Si la experiencia actinométrica se diseña de tal forma que la radiación que ingresa al reactor es absorbida completamente por el actinómetro (se extingue en el reactor), el flujo de radiación que ingresa al reactor ( $q_R$ ) se determina conociendo la cantidad de iones ferrosos producidos, el rendimiento cuántico del actinómetro y el espectro de emisión de la lámpara según (Ortiz de la Plata 2009):

$$q_R = \frac{2L_R}{\phi^{act}} \left\{ \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\Delta[Fe^{2+}]}{\Delta t} \right\} \quad (6.12)$$

donde  $L_R$  es el largo del reactor (en este caso altura del líquido o profundidad de operación) y  $\phi^{act}$  es el rendimiento cuántico del actinómetro promediado en el rango de longitud de onda de emisión de la lámpara. El valor de  $\phi^{act}$  se determina según:

$$\phi^{act} = \sum_{\lambda} [\phi_{\lambda}^{act} f_{\lambda}] \quad (6.13)$$

**Procedimiento:** en el reactor se colocaron 2000 cm<sup>3</sup> (profundidad de operación aproximada 9 cm) de solución actinométrica de ferrioxalato de potasio (K<sub>3</sub>Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) 0,02 mol L<sup>-1</sup>, preparada a partir de soluciones de Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. El tiempo de irradiación fue 1 h y se tomaron muestras cada 10 min para cuantificar el ion ferroso (Fe<sup>2+</sup>) por colorimetría con 1,10-fenantrolina. Los detalles se incluyen en la sección A.9 del Apéndice A.

### 6.2.3 ENSAYOS CATALÍTICOS

Se ensayaron los catalizadores C-0.5 y C-3.5 (fracciones menores a 74 μm) en condiciones foto-Fenton y Fenton, usando cargas de catalizador ( $C_{cat}$ ) de 0,2 g L<sup>-1</sup> y 1,0 g L<sup>-1</sup>.

**Condiciones experimentales:** en todos los ensayos las concentraciones iniciales fueron de 50 mg L<sup>-1</sup> para el 2-CP y 265 mg L<sup>-1</sup> para el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. El pH inicial se ajustó a 3 con ácido perclórico. La temperatura se mantuvo constante en 25 °C. En los ensayos en condiciones foto-Fenton el medio se irradió.

**Procedimiento:** 2000 cm<sup>3</sup> de la solución de 2-CP y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de pH 3 se termostataron con agitación constante en el reactor. Se incorporó, entonces, el catalizador considerando éste el tiempo inicial de la experiencia. En los ensayos foto-Fenton la irradiación se inició al incorporar el catalizador. La lámpara fue previamente estabilizada durante 15 min bloqueando con una pantalla el paso de la radiación al reactor. Durante las experiencias se tomaron muestras del medio de reacción para cuantificar 2-CP, TOC, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Fe en solución. Las muestras se filtraron inmediatamente con filtros de acetato de celulosa de 0,2 μm para separar el catalizador.

**Ensayos de adsorción:** se evaluó la adsorción de 2-CP sobre ambos catalizadores. En un recipiente agitado y termostatizado a 25 °C se colocó 200 cm<sup>3</sup> de una solución de

2-CP ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 3) y se incorporó el catalizador ( $C_{cat} = 1,0 \text{ g L}^{-1}$ ). Se tomaron muestras para cuantificar 2-CP a intervalos regulares durante 6 h. Las muestras se filtraron con filtros de acetato de celulosa de  $0,2 \mu\text{m}$ .

#### 6.2.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS

En este punto solo se mencionan las técnicas utilizadas. Los detalles se incluyen en el Apéndice A.

El 2-CP se cuantificó por HPLC a 280 nm con cromatógrafo Waters, detector UV dual y columna de fase reversa (ver A.6, Apéndice A). El carbono orgánico total se determinó con un equipo Shimadzu TOC-500 A (ver Técnica 2 en A.7, Apéndice A). El  $\text{H}_2\text{O}_2$  se cuantificó con una técnica colorimétrica (ver A.8, Apéndice A) y el Fe por colorimetría usando 1,10-fenantrolina (ver A.10, Apéndice A).

### 6.3 RESULTADOS

#### 6.3.1 FLUJO DE RADIACIÓN QUE INGRESA AL REACTOR

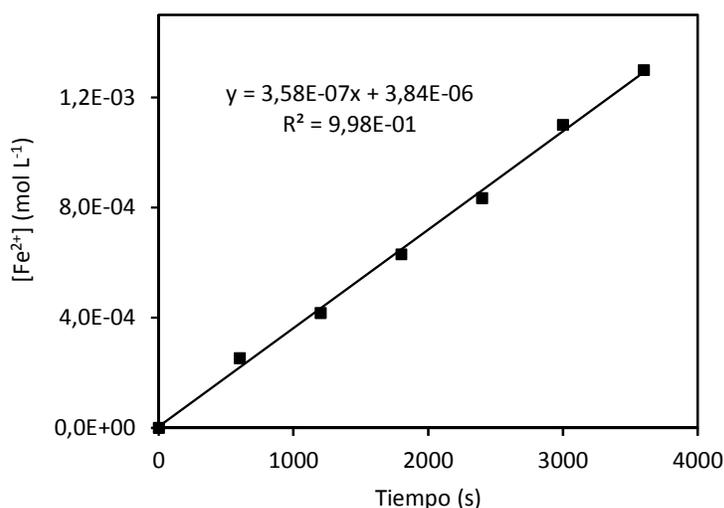
En la Tabla 6.4 se presenta la concentración de ion ferroso durante la actinometría a diferentes tiempos de irradiación.

**Tabla 6.4** Concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  en el reactor durante la actinometría.

Tiempo (min)	$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{reactor}} (\text{mmol L}^{-1})$
0	0
10	0,253
20	0,417
30	0,630
40	0,834
50	1,10
60	1,30

El gráfico  $[\text{Fe}^{2+}]$  en función del tiempo, Figura 6.4, evidencia un buen ajuste lineal de los datos que permite determinar, a partir de la pendiente, la velocidad de reacción como  $\Delta[\text{Fe}^{2+}]/\Delta t = 3,58 \times 10^{-7} \text{ mol L s}^{-1}$ .

A partir de la Ecuación 6.13, de los valores de  $f_{\lambda}$  para la lámpara (Tabla 6.2) y de los valores de  $\phi_{\lambda}^{act}$  (Tabla 6.3) y considerando el rango de emisión de la lámpara (340-410 nm) resulta  $\phi^{act} = 1,14 \text{ mol Einstein}^{-1}$ .



**Figura 6.4** Actinometría: concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  en función del tiempo.

Finalmente, haciendo uso de la Ecuación 6.12 y considerando  $L_R = 9 \text{ cm}$  el flujo de radiación que ingresa al reactor resulta:

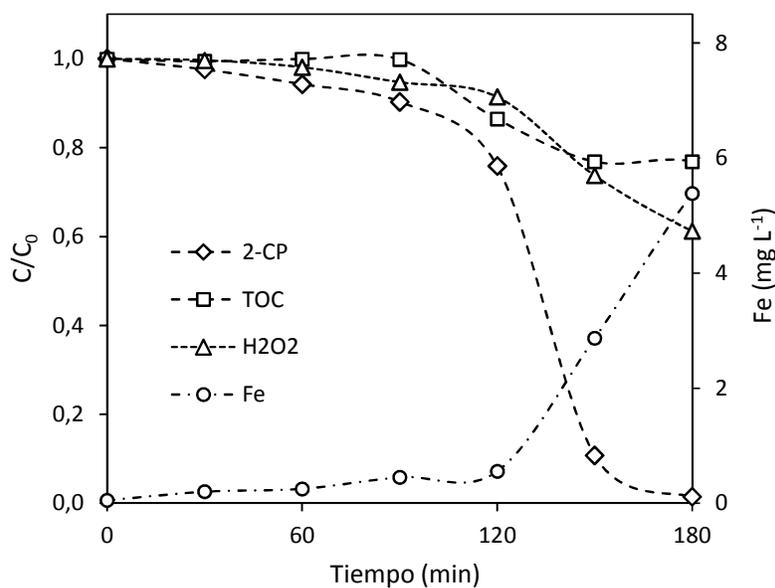
$$q_R = 5,65 \times 10^{-9} \text{ Einstein cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

### 6.3.2 ACTIVIDAD CATALÍTICA

En los ensayos de adsorción a pH 3 no se observó cambio en la concentración de 2-CP para ninguno de los catalizadores. Por lo tanto, la disminución de la misma durante los ensayos catalíticos solo es atribuible a su degradación.

En la Figura 6.5 se presentan los resultados del ensayo catalítico en condiciones foto-Fenton para una carga de  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  del catalizador C-0.5. A tiempos cortos de

reacción las concentraciones de 2-CP y  $\text{H}_2\text{O}_2$  disminuyen lentamente, indicando una baja velocidad de degradación. En el entorno de los 90 minutos el consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y la degradación de 2-CP se aceleran. La velocidad de degradación de 2-CP disminuye sobre los 150 min, dando lugar a una curva de perfil sigmoideo, llegando a una conversión del 98% a los 180 min de reacción. La concentración relativa de TOC es superior a la de 2-CP en todo momento y al final del ensayo se remueve sólo el 23% del TOC inicial. Esto evidencia que la degradación de 2-CP transcurre con formación de intermediarios orgánicos que no han sido degradados al final del ensayo.



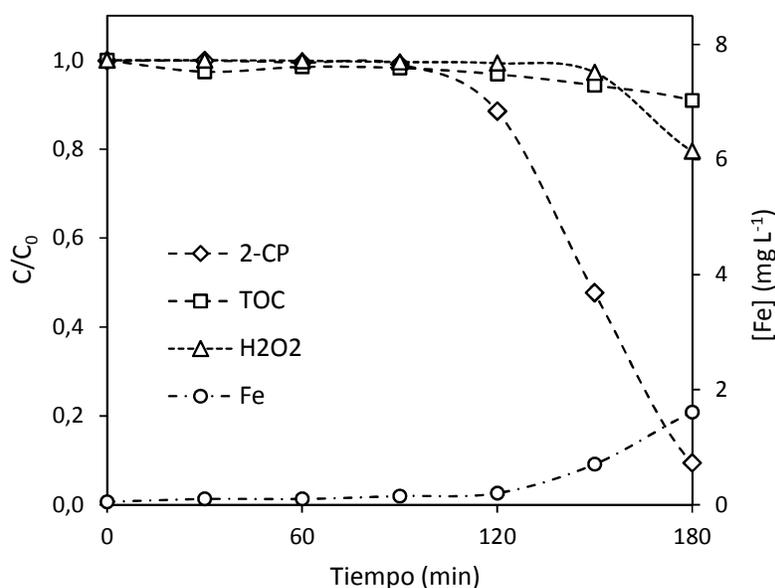
**Figura 6.5** Degradación de 2-CP en condiciones foto-Fenton con  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  de C-0.5.

La concentración de hierro aumenta muy lentamente en la fase inicial del ensayo, mostrando un incremento significativo a partir de los 120 min de reacción. Al final del ensayo se detectaron  $5,4 \text{ mg L}^{-1}$  de hierro, lo que representa el 8,8% del contenido en el catalizador fresco.

Es interesante observar el incremento en la velocidad de degradación de 2-CP y de consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  cuando crece el contenido de hierro de la solución. Esto sugiere

que podría tener lugar el mecanismo foto-Fenton homogéneo y ser éste el responsable del perfil sigmoideo observado.

La Figura 6.6 muestra los resultados del ensayo catalítico en condiciones foto-Fenton utilizando  $0,2 \text{ g L}^{-1}$  de C-0.5. La tendencia de la curva es similar a la observada para una carga de catalizador de  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  (Figura 6.5). En los primeros 90 min de la experiencia, la disminución de las concentraciones de 2-CP y  $\text{H}_2\text{O}_2$  es menor al 2%, mientras que la concentración de hierro en solución no supera los  $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ . En una segunda etapa tiene lugar una disminución más rápida de la concentración de los reactivos, con una remoción de 2-CP y TOC a los 180 min de 91% y 10%, respectivamente.



**Figura 6.6** Degradación de 2-CP en condiciones foto-Fenton con  $0,2 \text{ g L}^{-1}$  de C-0.5.

En estas condiciones también el aumento de la velocidad de degradación de 2-CP y de la concentración de hierro en solución se dan simultáneamente. A los 180 min la cantidad de hierro en solución llega a  $1,6 \text{ mg L}^{-1}$ , valor que corresponde a la lixiviación del 13,1% del hierro presente en el catalizador fresco.

Comparando los resultados para diferentes cargas de este catalizador ( $0,2 \text{ g L}^{-1}$

y  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ), podría sugerirse que la cantidad de hierro lixiviado no aumenta proporcionalmente con la carga de catalizador.

Los resultados presentados para el catalizador C-0.5 plantean dos aspectos importantes: un período de inducción en la curva de degradación de los reactivos o perfil sigmoideo y el incremento de la concentración de hierro en la solución.

La presencia de un período de inducción en curvas de degradación en función del tiempo, ha sido reportada para compuestos fenólicos en reacciones tipo Fenton catalizadas por arcillas pilareadas (Guélou y col. 2003, Luo y col. 2009, Silva y col. 2012). Luo y col. (2009) trabajando en condiciones Fenton con arcillas pilareadas (pilares mixtos Al-Fe), encontraron que el tiempo de inducción en la degradación de fenol disminuye al aumentar la temperatura y al disminuir el pH, pero no depende de las concentraciones iniciales de fenol o  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Estos autores señalan que el mecanismo de la degradación es difícil de dilucidar por lo que el fenómeno ha sido atribuido a distintas causas como adsorción de reactivos en la superficie, activación del hierro en la superficie del catalizador y/o disolución del hierro en cantidad suficiente para promover el proceso homogéneo.

Otros autores, trabajando en condiciones foto-Fenton, adjudican la presencia de este período de inducción a un proceso autocatalítico (Ortiz de la Plata y col. 2010a, 2010b), fundamentado en la detección de quinonas e hidroquinonas como intermediarios de reacción. Esta propuesta se basa en resultados de estudios básicos sobre reacciones en condiciones foto-Fenton homogéneo, reportados por Chen y Pignatello (1997), sobre el rol de las quinonas e hidroquinonas como intermediarios en la oxidación de aromáticos. Los autores reportan que en ausencia de luz el período de inducción disminuye al aumentar la cantidad de Fe total en solución, al aumentar la proporción de  $\text{Fe}^{2+}$  (a igual cantidad de Fe total) o al agregar quinona o hidroquinona que contribuyen al incremento del  $\text{Fe}^{2+}$  en solución. En condiciones foto-Fenton heterogéneo Ortiz de la Plata y col. (2010a, 2010b) identifican clorobenzoquinona,

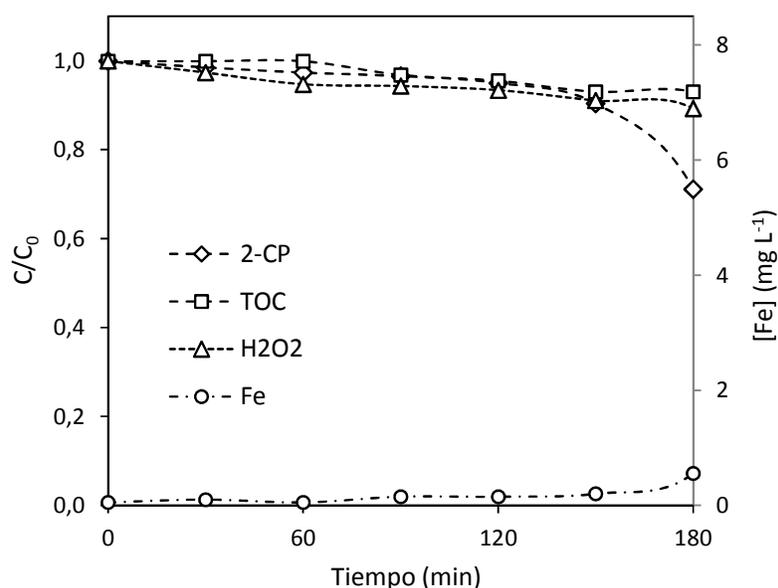
clorohidroquinona y ácido oxálico durante la degradación de 2-CP, en tanto Tryba y col. (2006) reportan quinona, hidroquinona y catecol como intermediarios en la degradación de fenol.

El aumento del contenido de hierro en solución, debido al proceso de lixiviación del hierro del catalizador, podría estar favorecido por la presencia de ciertos intermediarios de reacción y por parámetros típicos del proceso. Najjar y col. (2007) estudian la disolución de hierro durante la degradación de tirosol en condiciones foto-Fenton ( $\lambda = 254$  nm) usando una montmorillonita con pilares mixtos Al-Fe y concluyen que la disolución de la especie activa no se da en ausencia del reactivo, aumenta con la temperatura y aumenta ligeramente con la concentración de  $H_2O_2$ . Los autores concluyen que la lixiviación del hierro no sigue un mecanismo sencillo de disolución debido al pH ácido de la solución y proponen que estaría relacionada a la proporción tirosol/peróxido que varía durante el ensayo. Esta observación estaría en línea con el papel que se asigna a ciertos intermediarios de reacción como complejeantes del hierro en solución. Luo y col. (2009) reportan lixiviación de hierro trabajando con una arcilla con pilares mixtos Al-Fe en la degradación de fenol en condiciones Fenton (ausencia de radiación). Utilizando condiciones de trabajo similares a las usadas en esta Tesis, verifican que el incremento de la velocidad de degradación de fenol se corresponde en el tiempo con el aumento de  $Fe^{2+}$  en solución y lo atribuyen a la gradual oxidación por el  $H_2O_2$  de complejos Fe-fenol en la superficie del catalizador.

Se ha reportado la presencia de un máximo en el gráfico de concentración de hierro en el tiempo. Trabajando con arcillas pilareadas Sum y col. (2005), Feng y col. (2009) y Chen y Zhu (2011) usando colorantes, así como Luo y col. (2009) trabajando con fenol, han reportado que la concentración de hierro en solución alcanza un máximo y luego disminuye en etapas avanzadas del proceso de mineralización. Este hecho se ha atribuido a la destrucción de los intermediarios orgánicos que mantienen

el hierro en solución y a la posterior fijación de los iones hierro en el catalizador sólido.

Las Figuras 6.7 y 6.8 muestran los resultados obtenidos con el catalizador C-0.5 y cargas de  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  y  $0,2 \text{ g L}^{-1}$ , respectivamente, bajo las mismas condiciones de reacción pero en ausencia de radiación (condiciones Fenton). Para una carga de  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  (Figura 6.7) la conversión de 2-CP al final del ensayo es 29%, acompañada por un bajo consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y una remoción de TOC de sólo el 7% del valor inicial, lo que indica una baja mineralización del medio de reacción. Estos valores son inferiores a los obtenidos en iguales condiciones de reacción pero en presencia de radiación (98% y 23% respectivamente). La lixiviación de hierro es escasa siendo su concentración al final del ensayo menor a  $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ , lo que representa menos del 1% del hierro contenido en el catalizador fresco.

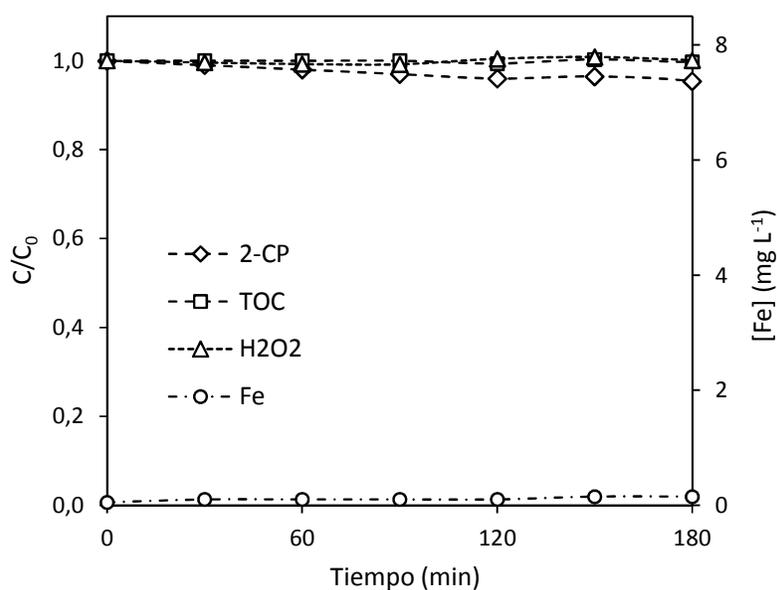


**Figura 6.7** Degradación de 2-CP en condiciones Fenton con  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  de C-0.5.

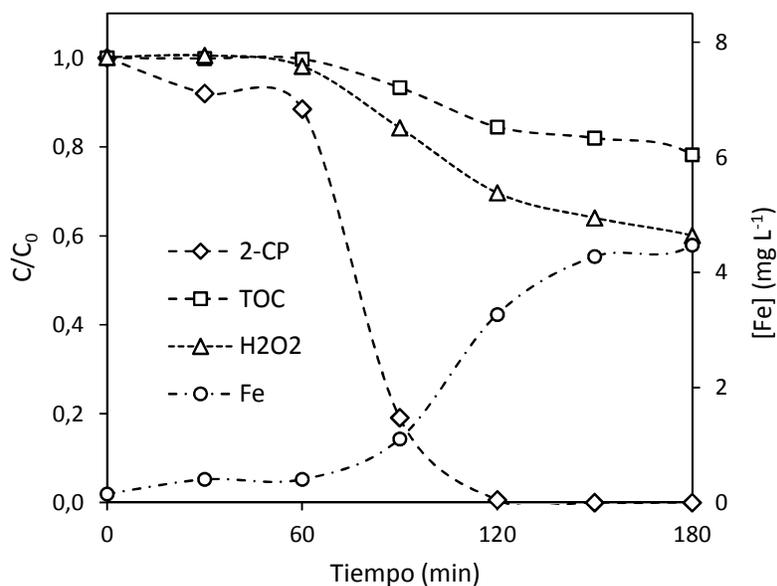
Para una carga de  $0,2 \text{ g L}^{-1}$  (Figura 6.8) al final del ensayo se ha convertido apenas el 5% de 2-CP y la mineralización observada es despreciable. En estas condiciones la concentración final de hierro en solución es apenas  $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ .

Los resultados de los ensayos foto-Fenton y Fenton para el catalizador C-0.5 dejan en evidencia el rol decisivo de la radiación UV-A en el mecanismo de reacción que conduce a la degradación del 2-CP e intermediarios de reacción.

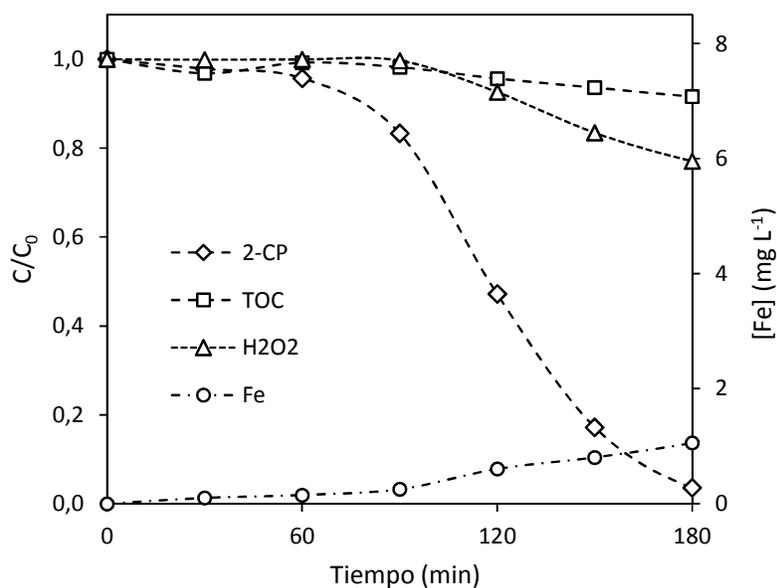
Los resultados de los ensayos en condiciones foto-Fenton para C-3.5 se presentan en las Figuras 6.9 y 6.10. Para la carga de  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  (Figura 6.9), a los 120 min de reacción se alcanza la degradación total de 2-CP, pero al final del ensayo su mineralización no supera el 19%. Al trabajar con una carga menor ( $0,2 \text{ g L}^{-1}$ ), Figura 6.10, disminuye la velocidad de degradación de 2-CP, aumentando el tiempo necesario para su degradación total (96% en 180 min) y disminuye también el nivel de mineralización alcanzado. A su vez, la cantidad de hierro en solución al final de este ensayo es  $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ , 10 veces menor que el observado para  $C_{cat} = 1,0 \text{ g L}^{-1}$  ( $4,2 \text{ mg L}^{-1}$ ).



**Figura 6.8** Degradación de 2-CP en condiciones Fenton con  $0,2 \text{ g L}^{-1}$  de C-0.5.



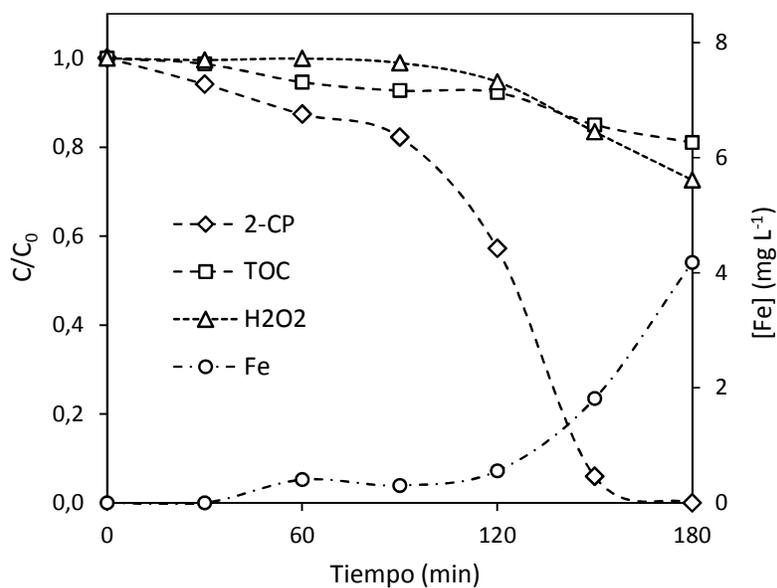
**Figura 6.9** Degradación de 2-CP en condiciones foto-Fenton con 1,0 g L<sup>-1</sup> de C-3.5.



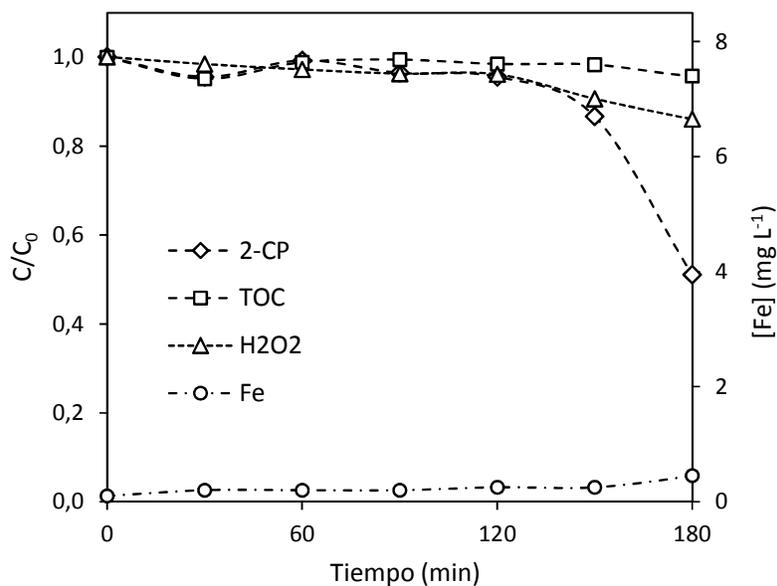
**Figura 6.10** Degradación de 2-CP en condiciones foto-Fenton con 0,2 g L<sup>-1</sup> de C-3.5.

En las Figuras 6.11 y 6.12 se presentan los resultados de los ensayos en condiciones Fenton para las dos cargas del catalizador C-3.5. También para este catalizador se evidencia el rol de la radiación en el proceso catalítico. En efecto, con

una carga de  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  (Figura 6.11) la degradación total de 2-CP se alcanza a los 180 min, mientras que en presencia de radiación (Figura 6.9) se logra a los 120 min. A la vez, el grado de mineralización al final del ensayo no cambia significativamente.



**Figura 6.11** Degradación de 2-CP en condiciones Fenton con  $1,0 \text{ g L}^{-1}$  de C-3.5.



**Figura 6.12** Degradación de 2-CP en condiciones Fenton con  $0,2 \text{ g L}^{-1}$  de C-3.5.

El rol de la radiación se hace aún más evidente para este catalizador al emplear una carga menor ( $0,2 \text{ g L}^{-1}$ ) ya que la degradación del 2-CP no supera el 50% al final del ensayo y el TOC permanece prácticamente constante (Figura 6.12). La cantidad de hierro lixiviado al final del ensayo Fenton y del foto-Fenton es similar para ambas cargas de C-3.5.

La Tabla 6.5 resume los resultados de los ensayos catalíticos en condiciones foto-Fenton para los catalizadores y cargas estudiadas.

**Tabla 6.5** Desempeño catalítico de los catalizadores C-0.5 y C-3.5 en los ensayos en condiciones foto-Fenton.

Catalizador	$Fe_{cat}$ (%)	$C_{cat}$ ( $\text{g L}^{-1}$ )	Valores a los 180 min de ensayo				
			$[Fe]_{sol}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	$Fe_{lix}$ (%)	$X_{2-CP}$	$X_{TOC}$	$X_{H_2O_2}$
C-0.5	6,1	0,2	1,6	13,1	91	10	20
		1,0	5,4	8,9	98	23	39
C-3.5	17,6	0,2	1,1	6,0	96	8	23
		1,0	4,5	5,1	100	22	40

$Fe_{cat}$  = Fe en el catalizador fresco,  $[Fe]_{sol}$  = concentración de Fe en solución,  $Fe_{lix}$  = Fe lixiviado desde el catalizador, X = conversión.

A los 180 min de reacción la conversión de 2-CP ( $X_{2-CP}$ ) supera, en todos los casos, el 90% y en tres de ellos el 95%, aumentando tanto con la carga como con el contenido de hierro del catalizador. El grado de mineralización o conversión del TOC ( $X_{TOC}$ ) aumenta con la carga de catalizador, siendo para cargas de  $0,2 \text{ g L}^{-1}$  y  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ , cercano a 10% y 22%, respectivamente. Por lo tanto, el incremento de  $X_{TOC}$  parece estar más relacionado con la carga de catalizador y no con su contenido de hierro. Comentarios similares son válidos para la conversión de  $H_2O_2$  ( $X_{H_2O_2}$ ).

Para ambas cargas de catalizador, el hierro en solución al final del ensayo es menor para C-3.5, el catalizador con mayor contenido de hierro y que mostró mayores velocidades de degradación de 2-CP. Los bajos valores de hierro lixiviado señalan una

escasa pérdida de la especie activa. Por lo que sería esperable obtener buenos resultados al reutilizar estos catalizadores.

## 6.4 DETERMINACIÓN DE EFICIENCIAS

Se determinaron la eficiencia fotónica o aparente y la eficiencia cuántica o absoluta, para lo cual fue necesario determinar la LVRPA en las condiciones de trabajo.

### 6.4.1 DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA FOTÓNICA O APARENTE

A partir de la ecuación general para la determinación de la eficiencia aparente o fotónica (Ecuación 6.7),  $\eta_{ap}$  para la degradación de 2-CP en el sistema catalítico en estudio a un tiempo dado de reacción puede expresarse en función de los datos experimentales como:

$$\eta_{ap} = \frac{(C_{2-CP,0} - C_{2-CP,t}) V_R}{q_R A (t - t_0)} \quad (6.14)$$

donde  $C_{2-CP,0}$  y  $C_{2-CP,t}$  son las concentraciones ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) de 2-CP inicial y al tiempo  $t$ , respectivamente;  $V_R$  ( $\text{cm}^3$ ) es el volumen de reacción;  $q_R$  ( $\text{Einstein cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) es el flujo de radiación incidente en la base del reactor;  $A$  ( $\text{cm}^2$ ) es la superficie irradiada del reactor,  $t_0$  y  $t$  (s) son respectivamente el tiempo inicial y el tiempo de reacción al cual se determina la eficiencia.

De manera similar, utilizando datos experimentales, la Ecuación 6.8 que da la eficiencia aparente o fotónica del proceso de mineralización de 2-CP ( $\eta_{TOC,ap}$ ) en el sistema en estudio, queda expresada según:

$$\eta_{TOC,ap} = \frac{(TOC_0 - TOC_t) V_R}{q_R A (t - t_0)} \quad (6.15)$$

donde  $TOC_0$  y  $TOC_t$  es el carbono orgánico total ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) inicial y a un tiempo  $t$  y el resto de las variables tienen igual significado que en la Ecuación 6.14.

Las eficiencias aparentes de degradación ( $\eta_{ap}$ ) en los ensayos en condiciones foto-Fenton se determinaron a los 120 min de ensayo, ya que es a este tiempo que se observan las mayores diferencias entre los niveles de degradación para los distintos catalizadores y cargas, siendo del 100% para  $C_{cat} = 1,0 \text{ g L}^{-1}$  de C-3.5.

A partir de los resultados de las experiencias catalíticas en condiciones foto-Fenton y siendo:

$$V_R = 2000 \text{ cm}^3$$

$$q_R = 5,65 \times 10^{-9} \text{ Einstein cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$A = 227 \text{ cm}^2$$

se determinaron los valores de  $\eta_{ap}$  que se presentan en la Tabla 6.6.

**Tabla 6.6** Eficiencia aparente de degradación de 2-CP en condiciones foto-Fenton para diferentes cargas de los catalizadores C-0.5 y C-3.5 a los 120 min de reacción.

Catalizador	$C_{cat} \text{ (g L}^{-1}\text{)}$	$(C_{2-CP,0} - C_{2-CP,t}) / (t - t_0) \times 10^{10}$ (mol cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta_{ap}$ (mol Einstein <sup>-1</sup> )
C-0.5	0,2	0,058	0,009
	1,0	0,129	0,020
C-3.5	0,2	0,281	0,044
	1,0	0,540	0,084

Para ambos catalizadores, al incrementar la carga de  $0,2 \text{ g L}^{-1}$  a  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ , es decir al quintuplicar la carga, la  $\eta_{ap}$  del proceso prácticamente se duplica. En un sistema heterogéneo el incremento de la cantidad de catalizador provoca mayor dispersión de la radiación y disminuye la penetración de la luz en el medio. Por lo tanto, si bien el incremento de la carga aumenta la eficiencia, es razonable que ésta no aumente en forma proporcional a la carga de catalizador.

Para igual carga de catalizador, las  $\eta_{ap}$  son significativamente mayores para C-3.5 (17,6% de Fe) que para C-0.5 (6,1% de Fe). Un aumento del contenido de hierro en un factor cercano a tres, cuadruplica la  $\eta_{ap}$  para  $C_{cat} = 1,0 \text{ g L}^{-1}$  y quintuplica  $\eta_{ap}$  para

$C_{cat} = 0,2 \text{ g L}^{-1}$ , no observándose una proporcionalidad directa entre la eficiencia y el contenido de hierro del catalizador. Este incremento de la eficiencia, en un factor mayor al correspondiente al incremento del contenido de hierro del catalizador, podría explicarse por las diferencias texturales de los sólidos a nivel de la fracción del hierro total que está expuesto a los reactivos y/o a un mayor aprovechamiento de la radiación.

Dado que los niveles de remoción de TOC alcanzados son significativamente menores a los de degradación, las  $\eta_{TOC,ap}$  se determinaron al final de cada experiencia, es decir a los 180 min de reacción. Los resultados determinados a partir de la Ecuación 6.15, usando los valores de  $V_R$ ,  $q_R$  y  $A$ , y los valores experimentales de TOC, se presentan en la Tabla 6.7.

**Tabla 6.7** Eficiencia aparente de mineralización en condiciones foto-Fenton para diferentes cargas de los catalizadores C-0.5 y C-3.5 a los 180 min de reacción.

Catalizador	$C_{cat} \text{ (g L}^{-1}\text{)}$	$(TOC_0 - TOC_t)/(t-t_0) \times 10^{10}$ (mol cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta_{TOC,ap}$ (mol Einstein <sup>-1</sup> )
C-0.5	0,2	0,196	0,031
	1,0	0,496	0,077
C-3.5	0,2	0,182	0,028
	1,0	0,465	0,073

Para ambos catalizadores al quintuplicar la carga la eficiencia de mineralización se incrementa en un factor cercano a 2,5. Por otra parte, para cargas iguales de catalizador no se observan cambios significativos de  $\eta_{TOC,ap}$ , por lo que no parece haber una influencia del contenido de hierro del catalizador en la eficiencia aparente del proceso de mineralización. Esta observación es consecuencia de la escasa variación de la conversión de TOC con el contenido de hierro del catalizador (Tabla 6.5) y la igualdad del flujo de radiación utilizada en los ensayos.

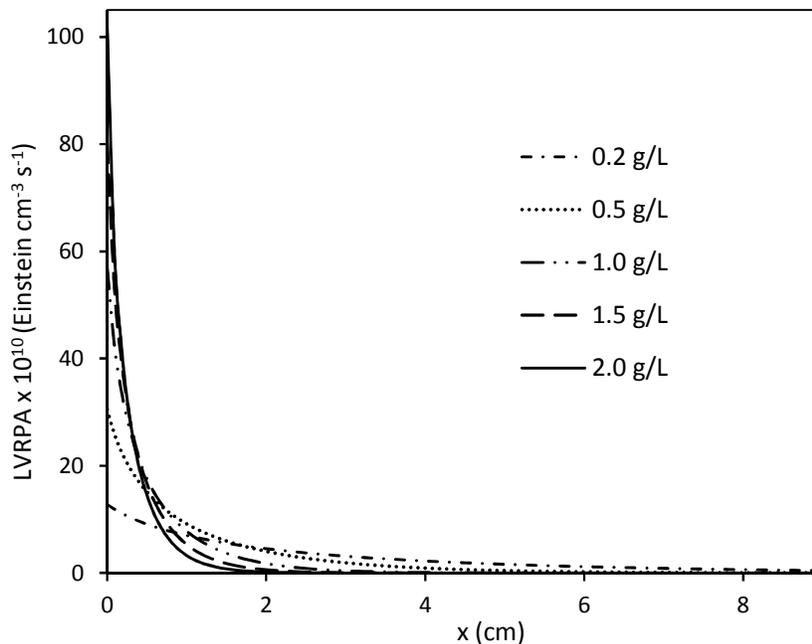
## 6.4.2 DETERMINACIÓN DE LA LVRPA EN EL REACTOR

Para determinar las eficiencias cuánticas de degradación y de mineralización es necesario determinar la LVRPA en el reactor. Para ello es necesario determinar la distribución espectral y direccional de la intensidad de la radiación en el medio reactante mediante la resolución de la RTE.

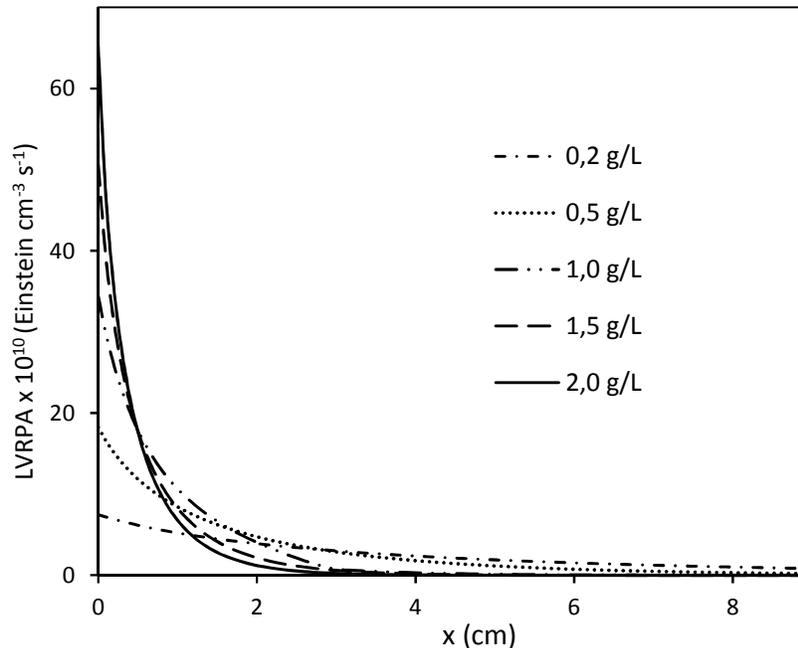
La RTE en el reactor se resolvió aplicando un método numérico, el Método de la Ordenada Discreta, desarrollando un programa en lenguaje MatLab. Las propiedades ópticas específicas  $\kappa_\lambda^*$ ,  $\sigma_\lambda^*$  y  $g_\lambda$  en función de la longitud de onda para C-0.5 y C-3.5 fueron determinadas en el marco de la Tesis (Capítulo 5) y por tanto sus valores son conocidos. Las condiciones de contorno consideradas para la resolución de la ecuación son: ingreso de radiación difusa por la ventana irradiada del reactor (fondo del reactor) cuyo flujo de radiación ( $q_R$ ) es conocido y fue determinado por actinometría (Sección 6.3.1).

Una vez conocida la distribución espacial de la intensidad de la radiación en el reactor, la distribución espacial de la LVRPA se determinó aplicando las Ecuaciones 6.4, 6.5 y 6.6. Las Figuras 6.13 y 6.14 muestran los perfiles de la LVRPA,  $e^o(x)$ , en el reactor para diferentes cargas de C-0.5 y C-3.5, respectivamente.

Se observa que para todas las cargas de ambos catalizadores, la LVRPA disminuye rápidamente al aumentar la distancia al fondo irradiado del reactor. Para un mismo catalizador, un incremento de la carga permite una mayor velocidad de absorción de fotones en las cercanías del fondo irradiado del reactor (mayor ordenada en el origen), a la vez que produce una caída más rápida de la LVRPA a medida que se incrementa la profundidad de propagación de la radiación (mayor pendiente).



**Figura 6.13** Distribución espacial de la LVRPA en el reactor en función de la coordenada axial del reactor ( $x$ ) para diferentes cargas del catalizador C-0.5.



**Figura 6.14** Distribución espacial de la LVRPA en el reactor en función de la coordenada axial del reactor ( $x$ ) para diferentes cargas del catalizador C-3.5.

Estos resultados permiten determinar la LVRPA promediada en el reactor para el cálculo de las eficiencias y son de gran utilidad para el diseño de reactores, pues dan la distancia a lo largo de la dirección de propagación de la radiación donde la velocidad de absorción de fotones se vuelve insignificante. Como ejemplo, para una carga de 2,0 g L<sup>-1</sup> de C-3.5, la distancia para alcanzar el 99% de la absorción fotónica total es de aproximadamente 2,5 cm. Por tanto, en estas condiciones de operación, a más de 2,5 cm del fondo el medio de reacción prácticamente no se encontraría irradiado.

### 6.4.3 DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA CUÁNTICA O ABSOLUTA

A partir de la ecuación general para la determinación de la eficiencia cuántica o absoluta (Ecuación 6.3),  $\eta$  para la degradación de 2-CP en el sistema catalítico en estudio, a un tiempo dado de reacción, puede expresarse en función de los datos experimentales y de la LVRPA como:

$$\eta = \frac{(C_{2-CP,0} - C_{2-CP,t})}{\langle e^a(x) \rangle_{V_R} (t - t_0)} \quad (6.16)$$

donde las variables  $C_{2-CP,0}$ ,  $C_{2-CP,t}$ ,  $t_0$  y  $t$  tienen igual significado que en la Ecuación 6.14 y  $\langle e^a(x) \rangle_{V_R}$  es la velocidad volumétrica local de absorción de fotones promediada en el reactor de volumen  $V_R$ , determinada según:

$$\langle e^a(x) \rangle_{V_R} = \frac{1}{V_R} \int_{V_R} e^a(x) dV \quad (6.17)$$

Conocida la distribución espacial de la LVRPA en el reactor para cada catalizador y carga, es posible calcular la LVRPA promediada en el reactor a partir de la Ecuación 6.17 y la eficiencia cuántica de degradación de 2-CP a partir de la Ecuación 6.16. Por iguales razones que en la determinación de la eficiencia aparente, la determinación de  $\eta$  se realizó a los 120 min de reacción. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.8.

**Tabla 6.8** Eficiencia cuántica de degradación de 2-CP en condiciones foto-Fenton para diferentes cargas de los catalizadores C-0.5 y C-3.5 a los 120 min de reacción.

Catalizador	$C_{cat}$ (g L <sup>-1</sup> )	$\langle e^a(x) \rangle_{V_R} \times 10^{10}$ (Einstein cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	$(C_{2-CP,0} - C_{2-CP,t}) / (t - t_0)$ $\times 10^{10}$ (mol cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mol Einstein <sup>-1</sup> )
C-0.5	0,2	3,13	0,058	0,018
	1,0	3,35	0,129	0,038
C-3.5	0,2	2,76	0,281	0,102
	1,0	3,34	0,540	0,162

Para ambos catalizadores, al quintuplicar la carga, la  $\eta$  del proceso aumenta con factores de 2,1 para C-0.5 y 1,6 para C-3.5.

Para igual carga de catalizador se observa que las  $\eta$  son significativamente mayores para C-3.5 (17,6% de Fe) que para C-0.5 (6,1% de Fe). Para  $C_{cat} = 1,0$  g L<sup>-1</sup> los valores de  $\eta$  para C-3.5 son aproximadamente cuatro veces los de C-0.5 y para  $C_{cat} = 0,2$  g L<sup>-1</sup>, 6 veces, mientras que el contenido de hierro de C-3.5 no alcanza a ser el triple que el de C-0.5. Este comportamiento es similar al observado para las eficiencias aparentes (Tabla 6.6), por lo que podría explicarse por causas similares.

Como es de esperar, para cada uno de los casos estudiados (catalizador y  $C_{cat}$ ), los valores de eficiencia cuántica de degradación de 2-CP son mayores a los valores obtenidos para la correspondiente eficiencia aparente (Tabla 6.6). De hecho, para cada catalizador y carga, los valores de  $\eta$  prácticamente duplican a los de  $n_{ap}$ .

A partir de la ecuación general para la eficiencia cuántica o absoluta del proceso de mineralización (Ecuación 6.2), este parámetro para el sistema catalítico en estudio se puede calcular según:

$$\eta_{TOC} = \frac{(TOC_0 - TOC_t)}{\langle e^a(x) \rangle_{V_R} (t - t_0)} \quad (6.18)$$

donde  $TOC_0$ ,  $TOC_t$ ,  $t$  y  $t_0$  tienen igual significado que en la Ecuación 6.15 y  $\langle e^a(x) \rangle_{V_R}$  es la LVRPA promediada en el reactor (Ecuación 6.17).

En la Tabla 6.9 se presentan los valores de  $\eta_{TOC}$  determinados a los 180 min de reacción (final del ensayo), tiempo en que se determinaron las eficiencias aparentes de mineralización.

Para ambos catalizadores, al quintuplicar la carga la eficiencia de mineralización aumenta en un factor cercano a 2. Para igual carga de cada uno de los catalizadores, los valores de  $\eta_{TOC}$  son muy similares, comportamiento parecido al observado para los valores de  $\eta_{TOC,ap}$ .

Es interesante observar que al igual que lo verificado para las eficiencias de degradación, la eficiencia cuántica de mineralización prácticamente duplica la eficiencia aparente de mineralización (Tabla 6.7) para ambos catalizadores y cargas de catalizador.

**Tabla 6.9** Eficiencia cuántica de mineralización en condiciones foto-Fenton para diferentes cargas de los catalizadores C-0.5 y C-3.5 a los 180 min de reacción.

Catalizador	$C_{cat}$ (g L <sup>-1</sup> )	$\langle e^a(x) \rangle_{V_R} \times 10^{10}$ (Einstein cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	$(TOC_0 - TOC_t)/(t-t_0)$ $\times 10^{10}$ (mol cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta_{TOC}$ (mol Einstein <sup>-1</sup> )
C-0.5	0,2	3,13	0,196	0,063
	1,0	3,35	0,496	0,148
C-3.5	0,2	2,76	0,182	0,066
	1,0	3,34	0,465	0,139

## 6.5 CONCLUSIONES

La eficiencia aparente y la eficiencia cuántica de degradación presentan dependencia tanto de la carga de catalizador como del contenido de hierro del mismo.

Para el proceso de mineralización, tanto la eficiencia aparente ( $\eta_{TOC,ap}$ ) como la absoluta ( $\eta_{TOC}$ ) solo parecen depender de la carga del catalizador.

Si bien el incremento del contenido de hierro del catalizador aumenta la eficiencia cuántica de degradación, no tiene un efecto positivo sobre la eficiencia

cuántica del proceso de mineralización. Podría decirse que el C-0.5 presenta un mejor desempeño en la mineralización del medio, pues logra valores similares de  $\eta_{TOC}$  conteniendo mucho menos hierro que C-3.5.

# **CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS**

En el presente capítulo se presentan las conclusiones generales de la Tesis así como los posibles caminos para continuar con la investigación en la temática, profundizando y complementando los avances en el conocimiento.

## 7.1 CONCLUSIONES GENERALES

La arcilla montmorillonítica nacional se modificó mediante la incorporación de hierro por la técnica de pilareado. Esta técnica es sencilla de instrumentar y resultó adecuada para la obtención de sólidos (Fe-PILCs) que demostraron ser catalíticamente activos en condiciones foto-Fenton, en la degradación de compuestos modelo y contaminantes de interés ambiental.

Las Fe-PILCs obtenidas son sólidos microporos, térmicamente estables, con áreas específicas de hasta  $170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y contenidos de hierro entre 4,9% y 24,5%. El hierro incorporado se encontraría formando parte de nanopartículas de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Para un alto contenido de hierro, una distribución ancha de tamaño de estas partículas sugiere que las de menor tamaño corresponderían a los pilares introducidos en el espacio interlaminar, mientras que las mayores se ubicarían en el espacio interpartícula.

Las propiedades de las Fe-PILCs dependen en distinta medida de los parámetros de preparación. Una temperatura de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  es suficiente para desarrollar la red microporosa estable y en el rango de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  no se observó influencia de este parámetro en las propiedades texturales ni en la actividad catalítica, evaluada en la degradación de naranja de metilo en condiciones foto-Fenton. Un tiempo de envejecimiento de al menos 1 día permite alcanzar los más altos valores observados de área específica y volumen de microporos.

La relación complejo/arcilla (R) influye de manera importante en las características de las Fe-PILCs y en su actividad catalítica. El contenido de hierro

aumenta apreciablemente con R tendiendo a un máximo y provocando una progresiva pérdida de cristalinidad. A su vez, parte del mismo se encontraría en el espacio interpartícula, provocando la delaminación de la arcilla e incrementando el volumen de mesoporos.

La remoción tanto por adsorción como en condiciones foto-Fenton dependen del compuesto y del pH del medio. Para los tres compuestos estudiados, el aumento de pH de 3 a 6 conlleva una disminución significativa del nivel de remoción en condiciones foto-Fenton. A pH 3 los niveles de adsorción varían con el tipo de compuesto, aunque ello no es determinante de su degradación en condiciones foto-Fenton.

La degradación de atrazina es posible en condiciones foto-Fenton con Fe-PILCs como catalizadores. En la medida que no se encuentran antecedentes sobre la aplicación de este proceso a su degradación, resulta de interés profundizar el estudio.

Las propiedades ópticas de las Fe-PILCs entre 300 nm y 500 nm están relacionadas con su contenido de hierro. Las Fe-PILCs presentan absorción fotónica en todo el rango de longitud de onda estudiado y ésta se ve favorecida por bajos contenidos de hierro y a bajas longitudes de onda.

La eficiencia aparente y la eficiencia cuántica del proceso foto-Fenton heterogéneo con Fe-PILCs, aplicado a la degradación de 2-clorofenol, aumentan con la carga de catalizador y con su contenido de hierro en los rangos estudiados (de 0,2 g L<sup>-1</sup> a 1,0 g L<sup>-1</sup> y de 6,1% a 17,6%). La mayor eficiencia cuántica de degradación (0,162 mol<sub>2-CP</sub> Einstein<sup>-1</sup>) se obtuvo con 1,0 g L<sup>-1</sup> de C-3.5 (17,6% de Fe).

La eficiencia de mineralización, tanto aparente como cuántica, aumenta con la carga de catalizador, no influyendo significativamente su contenido de hierro. La mayor eficiencia cuántica de mineralización (0,148 mol<sub>Carbono</sub> Einstein<sup>-1</sup>) se obtuvo con 1,0 g L<sup>-1</sup> del catalizador C-0.5 (6,1% de Fe).

## 7.2 PERSPECTIVAS

Las Fe-PILCs obtenidas a partir de la arcilla montmorillonítica en el marco de la Tesis, han demostrado ser catalizadores adecuados para procesos tipo foto-Fenton heterogéneos, ya que presentan una buena actividad catalítica y son estables respecto a la lixiviación de la especie activa. Por lo tanto, resulta interesante profundizar en el conocimiento generado durante la Tesis, así como estudiar aspectos no abordados en la misma.

Sería interesante realizar el estudio de la **reutilización** de las Fe-PILCs en sucesivos ensayos en condiciones foto-Fenton, evaluando su estabilidad frente a la pérdida de la especie activa, así como la conservación de la actividad catalítica.

En la Tesis las Fe-PILCs se evaluaron con radiación UV-A como fuente de luz. Por lo tanto, resulta de interés evaluar la actividad catalítica de estas Fe-PILCs con **luz solar** como fuente de energía. Esto permitiría contribuir al desarrollo de un proceso de remediación ambiental sustentable. Por otro lado, resulta muy atractivo estudiar la posibilidad de incrementar la capacidad de estos catalizadores para hacer uso de la **radiación visible**.

Finalizado el Plan de Trabajo de Tesis, se ha continuado con la investigación en la temática mediante Proyectos de Investigación y Becas de Iniciación en la Investigación que abordan algunos de los aspectos anteriormente mencionados:

***“Estudio de la eficiencia de procesos foto-Fenton heterogéneos para el tratamiento de efluentes acuosos”***. Proyecto I+D financiado por la Comisión Sectorial de Investigación Científica (CSIC), ejecutado entre abril de 2013 y marzo de 2015. Responsable: Andrea De León.

***“Síntesis de catalizadores inmovilizados a partir de arcilla nacional para uso de luz visible en procesos tipo foto-Fenton”***. Proyecto I+D financiado por la Comisión Sectorial de Investigación Científica (CSIC), en ejecución desde abril de 2015.

Responsable: Andrea De León. El proyecto concursó en la convocatoria 2014 y fue aprobado y se encuentra actualmente en ejecución.

***“Implementación de foto-reactores solares para procesos foto-Fenton heterogéneos aplicados a la descontaminación de agua”***. Beca de Iniciación en la Investigación, otorgada por la Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII) a Mayra Rodríguez, implementada desde agosto de 2014.

Orientadora: Andrea De León, Co-orientador: Juan Bussi.

## APÉNDICE A: TÉCNICAS ANALÍTICAS

A continuación se describen en detalle las técnicas analíticas utilizadas para analizar las muestras filtradas tomadas del medio de reacción durante los ensayos catalíticos. Algunos ensayos se realizaron en la Facultad de Química (UdelaR) y otros en el INTEC (Santa Fe, Argentina). Dado que estas Instituciones cuentan con diferente equipamiento, para las determinaciones que se realizaron en ambas (carbono orgánico total y hierro en solución) figuran dos técnicas.

### A.1 Determinación de azul de metileno (AM)

La concentración de AM se determinó por medidas de absorbancia a 665 nm, longitud de onda correspondiente al máximo de su espectro de absorción. Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro UV-Visible SHIMADZU UV-1201V.

### A.2 Determinación de naranja de metilo (NM)

El NM se cuantificó mediante medidas de absorbancia. Las medidas se realizaron a la longitud de onda correspondiente al máximo del espectro de absorción. Dado que el espectro y el máximo de absorción del NM varían con el valor del pH, se midió a 489 nm cuando el medio se ajustó a pH 3 y a 464 nm cuando se ajustó a pH 6, longitudes de onda en que se observan los máximos en el espectro de absorción a los mencionados valores de pH. Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro UV-Visible SHIMADZU UV-1201V.

### A.3 Determinación de fenol por espectrofotometría

El fenol se cuantificó mediante medidas de absorbancia a 270 nm, longitud de onda correspondiente al máximo de absorción de este compuesto. Las medidas

espectrofotométricas se realizaron en un espectrofotómetro UV-Visible SHIMADZU UV-1201V.

#### **A.4 Determinación de fenol por HPLC**

A las muestras tomadas para cuantificar fenol por HPLC se les adicionó, inmediatamente después de filtrarlas, igual volumen de metanol para evitar la potencial reacción del fenol con los radicales HO<sup>•</sup> (Arnold y col. 1995).

El fenol se cuantificó mediante Cromatografía Líquida de Alta Presión (HPLC) en un equipo Shimadzu equipado con detector UV y columna Nucleosil 100-5 C18 (Macherey-Nagel). La fase móvil consistió en una mezcla agua/metanol/ácido acético (69:30:1 en volumen) con un flujo de 1 mL min<sup>-1</sup>. La detección se realizó a 270 nm, longitud de onda correspondiente al máximo de absorción del fenol.

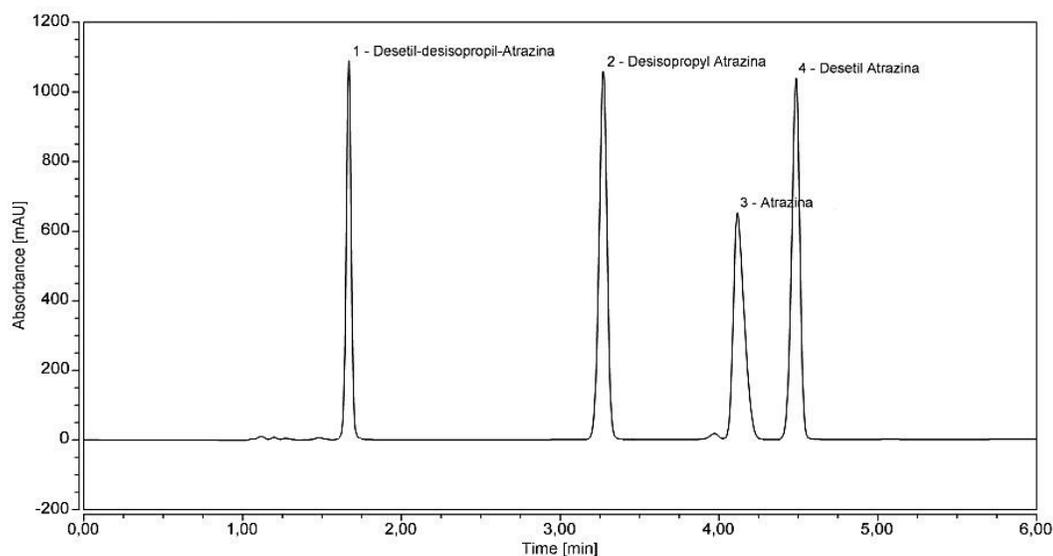
#### **A.5 Determinación de atrazina e intermediarios de reacción**

A las muestras tomadas para cuantificar atrazina e intermediarios de reacción, se les adicionó, inmediatamente después de filtrarlas, igual volumen de metanol para evitar la potencial reacción de atrazina con los radicales HO<sup>•</sup> (Arnold y col. 1995).

La atrazina y los posibles intermediarios de reacción: desetil-atrazina, desisopropil-atrazina y desetil-desisopropil-atrazina se cuantificaron mediante Cromatografía Líquida de Ultra Alta Presión (UHPLC), en un equipo Thermoscientific Dionix UltiMate 3000 con detector de arreglo de diodos (DAD), empleando una columna Kromasil 100 fase C8. La fase móvil consistió en una mezcla acetonitrilo/agua (20:80 en volumen) y se empleó un flujo de 1 mL min<sup>-1</sup>. La detección se realizó a 220 nm, longitud de onda correspondiente al máximo de absorción de la atrazina.

Los tiempos de retención se determinaron analizando por separado soluciones de atrazina, desetil-atrazina, desisopropil-atrazina y desetil-desisopropil-atrazina en acetonitrilo-agua 20:80, de concentración 10 mg L<sup>-1</sup>.

Para obtener las curvas de calibración para los analitos se realizó el análisis de seis mix de estándares de atrazina, desetil-atrazina, desisopropil-atrazina y desetil-desisopropil-atrazina de concentraciones 0,5, 1, 5, 10, 15 y 20 mg/L. En la Figura A.1 se presenta uno de los cromatogramas obtenidos al realizar el análisis de los mix de estándares, donde se han identificado los analitos en función de los tiempos de retención. Se observa cómo se logra una buena separación de los analitos en las condiciones empleadas para el análisis.



**Figura A.1.** Cromatograma para el mix de soluciones de estándares de 20 mg L<sup>-1</sup>.

## A.6 Determinación de 2-clorofenol (2-CP)

El 2-CP se cuantificó por cromatografía líquida de alta presión (HPLC) utilizando un cromatógrafo Waters equipado con un detector UV dual. Se empleó una columna de fase reversa Supelcosil LC-18 (Supelco) y como eluyente una mezcla ternaria de una solución acuosa de ácido acético (1% v/v)/metanol/acetonitrilo (60:30:10 en volumen). El flujo de eluyente fue 1 mL min<sup>-1</sup> y el 2-CP se detectó a 280 nm.

## A.7 Determinación de carbono orgánico total (TOC)

**Técnica 1:** el carbono orgánico total (TOC) se cuantificó en un equipo Sievers 800 que mide en forma independiente el carbono total (CT) y el carbono inorgánico (CI) presente en las muestras y determina el TOC como su diferencia ( $\text{TOC} = \text{CT} - \text{CI}$ ). El CI se determina tratando la muestra con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  que transforma el carbono inorgánico bajo la forma de carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) y bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ) en  $\text{CO}_2$ . El CT se determina oxidando fotoquímicamente a  $\text{CO}_2$  los compuestos orgánicos presentes usando un agente oxidante químico (persulfato de amonio) y radiación UV. En ambos casos el  $\text{CO}_2$  se mide con una técnica de detección conductimétrica basado en una membrana sensible y selectiva.

**Técnica 2:** el TOC se determinó en un equipo Shimadzu TOC-500 A que mide en forma independiente el carbono total (CT) y el carbono inorgánico (CI) presente en las muestras y reporta el TOC como la diferencia ( $\text{TOC} = \text{CT} - \text{CI}$ ). El CT se determina transformando todo el carbono en  $\text{CO}_2$  por combustión completa y el CI transformando el carbono bajo la forma de carbonatos y bicarbonatos en  $\text{CO}_2$  tratando la muestra con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . En ambos casos el  $\text{CO}_2$  formado se cuantifica con un detector infrarrojo no dispersivo (NDIR). El equipo utiliza aire de alta pureza como gas de arrastre.

## A.8 Determinación de peróxido de hidrógeno

El  $\text{H}_2\text{O}_2$  se cuantificó empleando una técnica iodométrica modificada (Allen y col. 1952) que utiliza las siguientes soluciones acuosas:

Solución A: 2 g de hidróxido de sodio (NaOH), 66 g de ioduro de potasio (KI) y 0,2 g de molibdato de amonio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) por litro de solución.

Solución B: 20 g de ftalato ácido de potasio ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ) por litro de solución.

En matraz aforado de 50 mL se colocan 25 mL de una mezcla de volúmenes iguales de las soluciones A y B, se adiciona un volumen adecuado de muestra (para obtener valores de absorbancia dentro del rango lineal, se recomienda una concentración máxima de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ) y se enrasa con agua destilada. El  $\text{H}_2\text{O}_2$  en presencia de molibdato (catalizador) reacciona con el yoduro para formar yodo y el complejo coloreado triioduro que se cuantifica espectrofotométricamente.

Las medidas espectrofotométricas se realizaron en un equipo UV-Vis CARY 100 BIO a 350 nm (longitud de onda de máxima absorción del ion triioduro,  $\epsilon_{350} = 2,57 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ ).

### **A.9 Determinación de $\text{Fe}^{2+}$**

El  $\text{Fe}^{2+}$  se determinó colorimétricamente con 1,10-fenantrolina que forma un complejo estable de color rojizo ( $\text{Fe}^{2+}$ -1,10-fenantrolina) con un máximo de absorción a 510 nm, siendo su absortividad molar  $\epsilon_{510} = 1,11 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$  (APHA, 1995).

Se colocan 5,00 mL de muestra en un matraz aforado de 50 mL y se agrega 10 mL de solución de 1,10-fenantrolina 0,2% en peso y 2,5 mL de buffer acetato (10 mL de ácido sulfúrico concentrado y 82 g de acetato de sodio trihidratado por litro de solución acuosa). Se enrasa con agua destilada y homogeniza. La absorbancia de la solución se midió a 510 nm en un espectrofotómetro Cary 100 Bio.

### **A.10 Determinación colorimétrica de Fe**

El hierro se cuantificó por colorimetría usando 1,10-fenantrolina que da un complejo coloreado con iones  $\text{Fe}^{2+}$ . Por lo tanto es necesario pretratar las muestras con un agente reductor (ácido ascórbico) que lleve todo el hierro en solución a  $\text{Fe}^{2+}$ . Para ello, sobre 10 mL de muestra previamente filtrada se agrega una punta de espátula de ácido ascórbico, se agita y espera 5 min. Se toman 5,00 mL de esta

muestra y se procede según la técnica colorimétrica con 1,10-fenantrolina descrita en el punto anterior (A.9).

### **A.11 Determinación de Fe por absorción atómica**

La concentración de Fe en solución se determinó por medidas de absorción atómica en un espectrómetro Perkin Elmer AAnalyst 200. Se utilizó llama de aire/acetileno, empleando flujo de aire de 10,00 L min<sup>-1</sup> y flujo de acetileno de 2,50 L min<sup>-1</sup>, lámpara de cátodo hueco del elemento hierro (Fe) y longitud de onda 248,33 nm. En cada oportunidad, en forma previa a las medidas de la muestras se obtuvo la correspondiente curva de calibración (lineal por cero) utilizando soluciones estándar de Fe.

## APÉNDICE B: PATRONES DE DRX (JCPDS)

A continuación se presentan las tarjetas JCPDS correspondientes a los patrones de difracción de rayos X utilizadas para identificar en la muestra de arcilla la presencia de las fases: montmorillonita cálcica y cuarzo.

**Card Information**

**Names:** Calcium Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate  
Montmorillonite-15A

**Formula:**  $\text{Ca}_{0.2} (\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

**PDF Number:** 13-135

**Quality:** unknown

**Subfiles:** inorganic mineral COR CP EDU FOR

**Cell and Symmetry Information**

**System:** hexagonal      **Space Group:** P (no. 0)

**a:** 5.169                      **c:** 15.02

**Density (Dm):** 2.300      **Z:** 1

**Instrument Information**

**Wavelength:** 0

**Comments and Additional Information**

**Optical:** A=1.545(6), B=1.57(7), Q=1.57(7), Sign=-, 2V=0(15)degrees

**Colour:** White, yellow, green

**Source:** Specimen from Skyrvedalen, Hemsedal, Norway.

**Analysis:** Analysis (wt.%): Si O2 59.58, Al2 O3 22.96, Fe2 O3 0.47, MgO 3.67, CaO 3.38, Na2 O 0.06, loss 110-950 degrees 9.61.

**d-Spacings:** 1 15.0 expands to 18.0 with glycerol treatment.

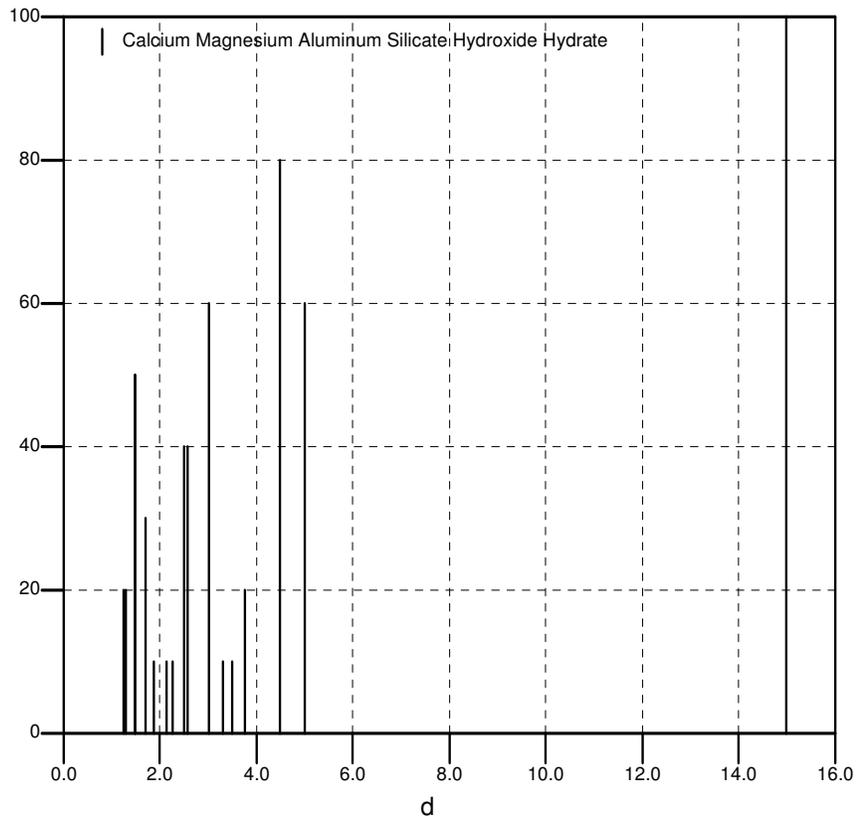
**Literature References**

**General:** Rosenquist. *Nor. Geol. Tidsskr.* **39** 350 (1959)

**Unit Cell:** Bayliss, P. *Powder Diffraction* **4** 19 (1989)

**Peak Data**

Intensidad-135 (Calcium Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate)



PeakList

h	k	l	d	I
0	0	1	15.000	100
0	0	3	5.0100	60
1	0	0	4.5000	80
0	0	4	3.7700	20
-	-	-	3.5000	10
1	0	3	3.3000	10
0	0	5	3.0200	60
1	1	0	2.5800	40
0	0	6	2.5000	40
2	0	0	2.2600	10
0	0	7	2.1500	10
0	0	8	1.8800	10
2	1	0	1.7000	30
0	0	10	1.5000	50
3	0	0	1.4930	50
2	2	1	1.2850	20
3	1	0	1.2430	20

**Card Information**

**Names:** Silicon Oxide  
 Quartz low, syn  
 Silicon oxide -  $\alpha$ -  
**Formula:** Si O<sub>2</sub>  
**PDF Number:** 78-1253  
**Quality:** calculated  
**Subfiles:** inorganic mineral alloy FIZ PHR

**Cell and Symmetry Information**

**System:** hexagonal      **Space Group:** P3221 (no. 154)  
**a:** 4.912                      **c:** 5.402  
**Density (Dm):** 2.660      **Density (Dx):** 2.651                      **Z:** 3

**Instrument Information**

**Wavelength:** 0

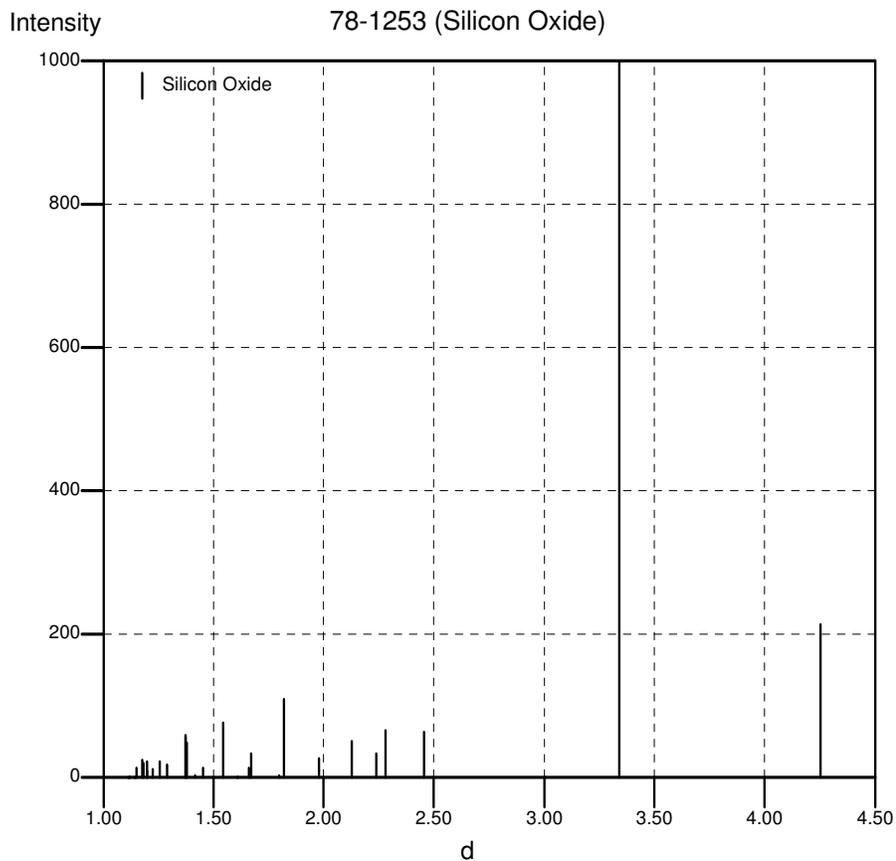
**Comments and Additional Information**

**ICSD Number:** 062405  
**Temperature factor:** ATF  
**Temperature:** REM TEM 26 C.  
**RM** REM PRE .001 kbar.  
**TT** No R value given.  
**TT** At least one TF implausible.  
**Pattern:** See PDF 00-046-1045.  
**TT** Calc. density unusual but tolerable.  
**TI** Structure of alpha-quartz as a function of temperature and pressure  
**WY** c a (P3221)  
**AF** AX2

**Literature References**

**General:** *Calculated from ICSD using POWD-12++* (1997)  
**Structure:** Ogata, K., Takeuchi, Y., Kudoh, Y. *Z. Kristallogr.* **179** 403 (1987)

**Peak Data**



**PeakList**

h	k	l	d	I
1	0	0	4.2539	215
0	1	1	3.3421	999
1	1	0	2.4560	65
1	0	2	2.2802	66
1	1	-1	2.2358	33
2	0	0	2.1270	50
2	0	1	1.9791	27
1	1	-2	1.8171	110
0	0	3	1.8007	4
0	2	2	1.6710	34
0	1	3	1.6582	14
1	2	0	1.6078	2
2	1	-1	1.5410	78
1	1	-3	1.4522	14
3	0	0	1.4180	4
2	1	-2	1.3816	48
2	0	3	1.3743	60
0	3	1	1.3715	58
1	0	4	1.2872	18
3	0	2	1.2555	23
2	2	0	1.2280	12
1	2	-3	1.1993	23
2	2	-1	1.1975	10
1	1	-4	1.1834	20
1	3	0	1.1798	26
3	1	-1	1.1526	14

2	0	4	1.1401	2
2	2	-2	1.1179	1
3	0	3	1.1140	2

## APÉNDICE C: PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES

A continuación se presentan las publicaciones en revistas arbitradas internacionales, los capítulos de libro publicados y las presentaciones en congresos, simposios y encuentros a nivel nacional, regional e internacional, a que ha dado lugar hasta el momento la Tesis.

### ARTÍCULOS PUBLICADOS

- De León A., Sergio M., Bussi J., Ortiz de la Plata G., Cassano, A., Alfano O. "*Application of a montmorillonite clay modified with iron in photo-Fenton process. Comparison with goethite and nZVI*". **Environmental Science and Pollution Research**, 22 (2015) 864-869.
- De León A., Sergio M., Bussi J., Ortiz de la Plata G., Cassano, A., Alfano O. "*Optical properties of Fe-PILCs as catalysts for heterogeneous photo-Fenton process*". **Industrial & Engineering Chemical Research**, 54 (2015) 1228-1235.

### CAPÍTULOS DE LIBRO PUBLICADOS

- De León A., Sergio M., Bussi J., Ortiz de la Plata G., Cassano A., Alfano O. "*Water decontamination by heterogeneous photo-Fenton processes over iron, iron minerals and iron-modified clays*". En "**Advanced Oxidation Technologies: sustainable solutions for environmental treatments**", Editores: M.I. Litter, R. Candal and J.M. Meichtry, **CRC Press / Taylor & Francis Group**, London, ISBN 97811380012, p. 197-216, 2014.

### TRABAJOS PRESENTADOS EN CONGRESOS

- "*Influencia de la adsorción y el pH sobre la actividad de Fe-PILCs en la degradación de distintos compuestos orgánicos en condiciones foto-Fenton*". A. De León, J. Bussi, M. Sergio. **XVII Congreso Argentino de Catálisis - VI Congreso de Catálisis del Mercosur**. Salta, Argentina, 2011.

- 
- *“Arcilla nacional aplicada a la degradación de compuestos orgánicos mediante el proceso foto-Fenton heterogéneo”* J. Bussi, A. De León, M. Sergio. **Segundo Encuentro Nacional de Ciencias Químicas**. Montevideo, 2011.
  - *“Degradación de 2-clorofenol mediante el proceso foto-Fenton heterogéneo empleando Arcillas Pilareadas con Hierro”*. A. De León, M. Sergio, J. Bussi, G. Ortiz de la Plata, A. Cassano, O. Alfano. **Argentina y Ambiente 2012 - 1er Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental, 1er Congreso Nacional de la Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental**, Mar del Plata, Argentina, 2012.
  - *“Arcillas modificadas con hierro como catalizadores en procesos foto-Fenton: influencia del contenido de hierro”*. A. De León, D. Torres, K. Sapag, J. Bussi, M. Sergio. **XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis**. Santa Fe, Argentina, 2012.
  - *“Eficiencia cuántica del proceso foto-Fenton heterogéneo aplicado a la degradación de 2-clorofenol”*. A. De León, G. Ortiz de la Plata, M. Sergio, A. Cassano, J. Bussi, O. Alfano. **V Encuentro Regional, XXVI Congreso Interamericano de Ingeniería Química**. Montevideo, 2012.
  - *“Aplicación de Arcillas Montmorilloníticas Modificadas con Fe en Procesos Foto-Fenton. Comparación con goethita y nZVI”*. A. De León, M. Sergio, J. Bussi, G. Ortiz de la Plata, A. Cassano, O. Alfano. **7° Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados e 1° Congresso Iberoamericano de Processos Oxidativos Avançados**. Recife, Brasil, 2013.
  - *“Influencia de parámetros de preparación en catalizadores a base de arcillas para procesos foto-Fenton”*. A. De León, D. Torres, K. Sapag, J. Bussi, M. Sergio. **17° Congresso Brasileiro de Catálise, VII Congresso de Catálise do Mercosul**, Gramado, Brasil, 2013.
  - *“Aplicación de arcillas en procesos foto-Fenton para la degradación de materia orgánica en medio acuoso”*. A. De León, M. Sergio, J. Bussi. **3er Encuentro Nacional de Ciencias Químicas**. Montevideo, 2013.

- *“Degradación de atrazina mediante el proceso foto-Fenton heterogéneo”*. A. De León, A. Pérez, M. Sergio, J. Bussi, H. Heinzen. **Argentina y Ambiente 2015 – II Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental, II Congreso Nacional de la Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental**, Buenos Aires, Argentina, 2015.

## NOMENCLATURA

A continuación se presenta la nomenclatura más relevante y utilizada con mayor frecuencia en la Tesis.

2-CP	2-clorofenol
A	Superficie irradiada del reactor
AM	Azul de metileno
ATZ	Atrazina
C	Concentración
$C_0$	Concentración inicial
$C_{cat}$	Carga de catalizador
CIC	Capacidad de Intercambio Catiónico
C-R	Catalizador obtenido con una relación complejo/arcilla R, un tiempo de envejecimiento de 1 día y una temperatura de calcinación de 400 °C
$C_{R-te-Tc}$	Catalizador obtenido con una relación complejo/arcilla R, un tiempo de envejecimiento te y una temperatura de calcinación Tc
$d_{001}$	Espaciado basal de la arcilla
DOM	Método de la Ordenada Discreta
DrTGA	Análisis de termogravimetría derivada
DRX	Difracción de rayos X
EDS	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X
EDXRF	Fluorescencia de rayos X dispersiva de energía
$e_{\lambda}^a$	Velocidad volumétrica local de absorción de fotones a la longitud de onda $\lambda$
Fe-PILC	Arcilla pilareada con hierro
$f_{\lambda}$	Energía relativa de emisión de la lámpara a la longitud de onda $\lambda$
$G_{\lambda}$	Radiación espectral incidente a la longitud de onda $\lambda$

---

$g_\lambda$	Factor adimensional de asimetría
H	Campo magnético hiperfino
HO <sup>•</sup>	Radical hidroxilo
I-R	Arcilla intercambiada obtenida con una relación complejo/arcilla R y un tiempo de envejecimiento de 1 día
I <sub>R-te</sub>	Arcilla intercambiada obtenida con una relación complejo/arcilla R y un tiempo de envejecimiento te
$I_\lambda$	Intensidad de la radiación de longitud de onda $\lambda$
L	Largo de la celda espectrofotométrica
LD	Límite de detección
$L_R$	Largo del reactor
LVRPA	Velocidad volumétrica local de absorción de fotones
NM	Naranja de metilo
nZVI	Nanopartículas de hierro cero valente
$p$	Presión en el equilibrio
$p^0$	Presión de saturación del vapor
PAO	Procesos Avanzados de Oxidación
$\rho_{HG,\lambda}$	Función de fase de Henyey y Greenstein
PILC	Arcilla pilareada
$\rho_\lambda$	Función de fase para las características espaciales del fenómeno de dispersión a la longitud de onda $\lambda$
$q_R$	Flujo de radiación que ingresa al reactor
$q_\lambda$	Flujo espectral neto a la longitud de onda $\lambda$
R	Relación complejo/arcilla
RD	Reflectancia difusa
RD <sub>exp</sub>	Reflectancia difusa determinada experimentalmente

---

$RD_{\lambda,mod}$	Reflectancia difusa a la longitud de onda $\lambda$ , estimada por el modelo
RTE	Ecuación de transferencia de radiación
$S_{BET}$	Área específica determinada con el modelo de adsorción de Bruauer-Emmett-Teller (BET)
SEM	Microscopía electrónica de barrido
t	Tiempo
$T$	Transmitancia colimada
$T_c$	Temperatura de calcinación
$TD$	Transmitancia difusa
$TD_{exp}$	Transmitancia difusa determinada experimentalmente
$TD_{\lambda,mod}$	Transmitancia difusa a la longitud de onda $\lambda$ , estimada por el modelo
$t_e$	Tiempo de envejecimiento
TGA	Análisis termogravimétrico
TOC	Carbono Orgánico Total
$V_{mp}$	Volumen de mesoporos
$V_R$	Volumen de reacción
$V_T$	Volumen total de poros
$V_{\mu p}$	Volumen de microporos
$W$	Espesor de la pared de la celda
$x$	Coordenada axial
ZVI	Hierro cero valente

### Símbolos griegos

$\beta_{\lambda}$	Coefficiente de extinción a la longitud de onda $\lambda$
$\beta_{\lambda}^*$	Coefficiente de extinción específico a la longitud de onda $\lambda$
$\Gamma$	Coefficiente de reflexión global de la pared de la celda

---

	espectrofotométrica
$\delta$	Corrimiento isomérico
$\Delta$	Desdoblamiento cuadrupolar
$2\varepsilon$	Corrimiento cuadrupolar
$\eta$	Eficiencia cuántica o absoluta
$\eta_{TOC}$	Eficiencia cuántica o absoluta de mineralización
$\eta_{ap}$	Eficiencia fotónica o aparente
$\eta_{TOC,ap}$	Eficiencia fotónica o aparente de mineralización
$\kappa_{\lambda}$	Coefficiente de absorción para la radiación de longitud de onda $\lambda$
$\kappa_{\lambda}^*$	Coefficiente de absorción específico para la radiación de longitud de onda $\lambda$
$\lambda$	Longitud de onda
$\mu = \cos \theta$	$\theta$ es el ángulo de propagación de la radiación medida desde la coordenada x
$\mu' = \cos \theta'$	$\theta'$ es la dirección de un rayo arbitrario antes de su dispersión en la dirección $\theta$
$\mu_0$	Coseno del ángulo entre los rayos incidente y dispersado
$\sigma_{\lambda}$	Coefficiente de dispersión para la radiación de longitud de onda $\lambda$
$\sigma_{\lambda}^*$	Coefficiente de dispersión específico para la radiación de longitud de onda $\lambda$
$\phi_{\lambda}$	Rendimiento cuántico a la longitud de onda $\lambda$
$\phi_{\lambda}^{act}$	Rendimiento cuántico del actinómetro a la longitud de onda $\lambda$

## REFERENCIAS

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (1999). Toxicological profile for Chlorophenols. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta.
- Alfano O.M., Negro A.C., Cabrera M.I., Cassano A. (1995). Scattering effects produced by inert particles in photochemical reactors. 1. Model and experimental verification. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 488.
- Allen, A.O., Hochanadel, J.A., Ghormley, J.A., Davis, T.W. 1952. Decomposition of water and aqueous solutions under mixed fast neutron and gamma radiation. *J. Phys. Chem.* 56, 575.
- APHA, AWWA, WEF 1995. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed., APHA, Washington DC.
- Araujo A.S. (2001). Catalizadores e análise térmica: TG/DTG e DTA. En: D. Cardoso, M.H. Jordão, F. Machado (Eds.), 2° Curso Ibero-americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes. CYTED, UFSCar, San Carlos.
- Ayodele O.B., Lim J.K., Hameed B.H. (2012). Pillared montmorillonite supported ferric oxalate as heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of amoxicillin. *Appl. Catal. A: Gen.* 413-414, 301.
- Banić N., Abramović B., Krstić J., Šojić D., Lončarević D. (2011). Photodegradation of thiacloprid using Fe/TiO<sub>2</sub> as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.* 107, 363.
- Bartonkova H., Mashlan M., Zboril R., Pechousek J., Schneeweiss O., Martinec P. (2005). Mössbauer study of iron oxide modified montmorillonite. *Hyperfine Interact.* 165, 221.
- Brandi R.J., Alfano O.M., Cassano A.E. (1996). Modeling of radiation absorption in a flat plate photocatalytic reactor. *Chem. Eng. Sci.* 51, 3169.
- Brandi R. J., Citroni M.A., Alfano O.M., Cassano A.E. (2003). Absolute Quantum Yields in Photocatalytic Slurry Reactors. *Chem. Eng. Sci.* 58, 979.
- Braun A. M., Maurette, M. T., Oliveros E. (1991). Photochemical Technology. Wiley, New York.
- Brindley G.M., Pedro G. (1972). Report of the AIPEA Nomenclature Committee. *AIPEA Newsletter* 7, 8.
- Brindley G.M., Sempels R.E. (1977). Preparation and properties of some hydroxyl-aluminium beidellites. *Clay Miner.* 12, 229.

- Brouwer P. (2010). Theory of XRF. Getting acquainted with the principles, PANalytical B.V., The Netherlands.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309.
- Brunauer S., Deming L.S., Deming W.S., Teller E. (1940). On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1723.
- Burch R. (Ed.) (1988). Pillared Clays. Special Issue. *Catalysis Today*, vol. 2. Elsevier Science Pub. B.V, Amsterdam.
- Cabrera M.I., Alfano O.M., Cassano A.E. (1996). Absorption and scattering coefficients of titanium dioxide particulate suspensions in water. *J. Phys. Chem.* 100, 20043.
- Cabrera M.I., Alfano O.M., Cassano A.E. (1998). Quantum Efficiencies of the Photocatalytic Decomposition of Trichloroethylene in Water. A Comparative Study for Different Varieties of Titanium Dioxide Catalysts. *J. Adv. Oxid. Technol.* 3, 220.
- Carretero M.I., Pozo M. (2008). *Mineralogía Aplicada*. Paraninfo, España.
- Cassano A.E., Martín C.A., Brandi R.J., Alfano O.M. (1995). Photoreactor analysis and design: fundamentals and applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 2155.
- Catrinescu C, Arsene D., Apopei P., Teodosiu C. (2012). Degradation of 4-chlorophenol from wastewater through heterogeneous Fenton and photo-Fenton process, catalyzed by Al-Fe PILC. *Appl. Clay Sci.* 58, 96.
- Centi G., Perathoner S. (2008). Catalysis by layered materials: A review. *Micropor. Mesopor. Mat.* 107, 3.
- Chan K.M., Chu W. (2005). Model application and mechanism study on the degradation of atrazine by Fenton's system. *J. Hazard. Mater.* B118, 227.
- Chen J., Zhu L. (2011). Oxalate enhanced mechanism of hydroxyl-Fe-pillared bentonite during the degradation of Orange II by UV-Fenton process. *J. Hazard. Mat.* 185, 1477.
- Chen Q., Wu P., Li Y., Zhu N., Dang Z. (2009). Heterogeneous photo-Fenton photodegradation of reactive brilliant orange X-GN over iron-pillared montmorillonite under visible irradiation. *J. Hazard. Mater.* 168, 901.
- Chen Q., Wu P., Dang Z., Zhu N., Li P., Wu J., Wang X. (2010). Iron pillared vermiculite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for photocatalytic degradation of azo dye reactive brilliant orange X-GN. *Sep. Purif. Technol.* 71, 315.
- Chen R., Pignatello J. (1997). Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton oxidations of aromatic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2399.

- Cheng M., Song W., Ma W., Chen Ch., Zhao J., Lin J., Zhu H. (2008). Catalytic activity of iron species in layered clays for photodegradation of organic dyes under visible irradiation. *Appl. Catal. B: Environ.* 77, 355.
- Chu W., Chan K.H, Kwan C.Y., Choi K.Y. (2007). Degradation of atrazine by modified stepwise-Fenton's processes. *Chemosphere* 67, 755.
- Comninellis C., Kapalka A., Malato S., Parson S.A., Poullos I., Mantzavinos D. (2008). Perspective Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83, 769.
- Curcó D., Giménez J. Addardak A., Cervera-March S., Esplugas S. (2002). Effects of radiation absorption and catalyst concentration on the photocatalytic degradation of pollutants. *Catal. Today*, 76, 177.
- De León A., Castiglioni J., Bussi J., Sergio M. (2008). Catalytic activity of an iron pillared montmorillonite clay mineral in a heterogeneous photo-Fenton process. *Catal. Today*, 133-135, 600.
- Deng C, Ren C, Wu F, Deng N, Glebov E, Pozdnyakov I, Plyusnin V (2010). Montmorillonite KSF as catalyst for degradation of acetaminophen with heterogeneous Fenton reactions. *Reac. Kinet. Mech. Cat* 100, 277.
- Doff D.H., Gangas N.H.J, Allan J.E.M, Coey J.M.D. (1988). Preparation and Characterization of Iron Oxide Pillared Montmorillonite. *Clay Miner.* 23, 367.
- Domènech X., Jardim W.F., Litter M.I. (2001). Procesos Avanzados de Oxidación para la eliminación de contaminantes. En: Blesa M.A. (Ed.) para CYTED. Usos de óxidos semiconductores y materiales relacionados para aplicaciones ambientales y ópticas. Gráfica 12 y 50, La Plata.
- Duderstadt J.J, Martin W.R. (1979). Transport theory. Wiley, New York.
- Elizalde G. (1973). Contribution a l'étude de la mineralogie des phyllites et de la sédimentologie du Gondwana uruguayen. Thèse Doctor 3° Cycle, Univ. De Paris sud, Centr D'Orsay.
- Embaid B.P., Biomorgi J.G., Gonzalez-Jimenez F., Perez-Zurita M. J., Scott C.E. (2011). Using Fe-PILC as catalyst. *Appl. Catal. A: Gen.* 400, 166.
- Feng J., Hu X., Yue P.L., Zhu H.Y., Lu G.Q. (2003a). Discoloration and mineralization of Reactive Red HE-3B by heterogeneous photo-Fenton reaction. *Water Res.* 37, 3776.
- Feng J., Hu X., Yue P.L., Yong Zhu H.Y., Lu G.Q. (2003b) Anovel laponite clay-based Fe nanocomposite and its photo-catalytic activity in photo-assisted degradation of Orange II. *Chem. Eng. Sci.* 58, 679.

- Feng J., Hu X., Yue P.L. (2005). Discoloration and mineralization of Orange II by using a bentonite clay-based Fe nanocomposite film as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Water Res.* 39, 89.
- Feng J., Hu X., Yue P.L. (2006). Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Water Res.* 40, 641.
- Feng J., Hu X., Yue P.L., Qiao S. (2009). Photo Fenton degradation of high concentration Orange II (2mM) using catalysts containing Fe: A comparative study. *Sep. Purif. Technol.* 67, 213.
- Fenton H.J.H. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc., Trans.* 65, 899.
- Ford I., Sergio M. (1989). Boletín de Informaciones. Facultad de Agronomía, UDELAR,
- Ford I. (1998). Introducción a la Argilología. Ciencia de las arcillas. Facultad de Agronomía, Montevideo, Uruguay.
- Garrido-Ramirez E.G., Theng B.K.G., Mora M.L. (2010). Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions – A review. *Appl. Clay Sci.* 47, 182.
- Gil A., Gandía L.M. 2000. Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays. *Catal. Rev.* 42, 145.
- Gil A., Korili S.A., Trujillano R., Vicente M.A. (Eds) (2010). Pillared Clays and Related Catalysts. Springer, Nueva York.
- Gil A., Assis F.C.C., Albeniz S., Korili S.A. (2011). Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. *Chem. Eng. J.* 168, 1032.
- Glaze W.H. (1987). Drinking-water treatment with ozone. *Environ. Sci. Technol.* 21, 224.
- Gonzalez-Olmos R., Martin M.J., Georgi A., Kopinke F.D., Oller I., Malato S. (2012). Fe-zeolites as heterogeneous catalysts in solar Fenton-like reactions at neutral pH. *Appl. Catal. B: Environ.* 125, 51.
- Guélou E., Barrault J., Fournier J., Tatibouër J.M. (2003). Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron. *Appl. Catal. B: Environ.* 44,1.
- Guggenheim S., Martin R.T. (1995). Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays Clay Miner.* 43, 255.

- Guggenheim S., Adams J.M., Bain D.C., Bergaya F., Brigatti M.F., Drits V.A., Formoso M.L.L, Galán E., Kogure T., Staniek H. (2006). Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'étude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. *Clays Clay Miner.* 54, 761.
- Guivarch E., Trevin S., Lahitte C., Oturan M. (2003) Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process. *Environ. Chem. Lett.* 1, 38.
- Hatakeyama T., Liu Z. (2000). Handbook of thermal analysis. John Wiley & Sons, London.
- Herney-Ramirez J., Miguel A.V., Madeira L.M. (2010). Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Appl. Catal. B-Environ.* 98, 10.
- Huang C.P., Huang Y.H. (2009). Application of an active immobilized iron oxide with catalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for the mineralization of phenol in a batch photo-fluidized bed reactor. *Appl. Catal. A: Gen.* 357, 135.
- Iurascu B., Siminiceanu I., Vione D., Vicente M.A., Gil A. (2009). Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite. *Water Res.* 43, 1313.
- Ji F., Li C., Zhang J., Deng L. (2011). Heterogeneous photo-Fenton decolorization of methylene blue over LiFe(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> catalyst. *J. Hazard. Mater.* 186, 1979.
- Jiang C., Gao Z., Qu H., Li J., Wang X., Li P., Liu H. (2013). A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment: Part II. Influence of organic compounds on Fe(III)/Fe(II) interconversion and the course of reactions. *J. Hazard. Mater.* 250-251, 76.
- Jiménez M., Oller I., Maldonado M.I., Malato S., Hernández-Ramírez A., Zapata A., Peralta-Hernández J.M. (2011). Solar photo-Fenton degradation of herbicides partially dissolved in water. *Catal. Today* 161, 214.
- Kasiri M.B., Aleoyeh H., Aleboyeh A. (2008). Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.* 84, 9.
- Kassinis D., Varnava N., Michael C., Piera P. (2009). Homogeneous oxidation of aqueous solutions of atrazine and fenitrothion through dark and photo-Fenton reactions. *Chemosphere* 74, 866.
- Khan J.A., He X., Khan H.M., Noor S. Shah N.S., Dionysiou D.D. (2013). Oxidative degradation of atrazine in aqueous solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>, UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/Fe<sup>2+</sup> and UV/HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>/Fe<sup>2+</sup> processes: A comparative study. *Chem. Eng. J.* 218, 376.

- Klamerth N., Rizzo L., Malato S., Maldonado M.I., Agüera A., Fernández-Alba A.R. (2010). Degradation of fifteen emerging contaminants at  $\mu\text{g L}^{-1}$  initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. *Water Res.* 44, 545.
- Kloprogge J.T. (1998). Synthesis of Smectites and porous Pillared Clays Catalysts: A Review. *J. Porous Mat.* 5, 5.
- Kuhn H.J., Braslavsky S.E., Schmidt, R. (2004). Chemical Actinometry (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 76, 2105.
- Lagarec K., Rancourt D.G. (1998). Mossbauer Spectral Analysis Software, Version 1.0. Department of Physics, University of Ottawa.
- Lam F.L., Hu X., Lee T.M., Chan K.Y. (2009). A combined technique of photo-doping and MOCVD for the development of heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Sep. Purif. Technol.* 67, 233.
- Lee W.Y., Tatarchuk B.J. (1988). Mössbauer studies of high surface area pillared-clays containing mixed metal complexes. *Hyperfine Interact.* 41, 661.
- Lee W.Y., Raythatha R.H., Tatarchuk B.J. (1989). Pillared-clay Catalyst containing Mixed-Metal complexes I. Preparation and Characterization. *J. Catal.* 115, 159.
- Li D., Li C., Suzuki K. (2013). Catalytic oxidation of VOCs over Al- and Fe-pillared montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 77-78, 56.
- Litter M.I. (2005). Tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares. En: Blesa, M.A., Blanco D.J. (Ed.). *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*. Ediciones UNASAM, Buenos Aires.
- Liu S., Feng L., Xu N., Chen Z., Wang X. (2012). Magnetic nickel ferrite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of rhodamine B in the presence of oxalic acid. *Chem. Eng. J.* 203, 432.
- Liu T., You H., Chen Q. (2009). Heterogeneous photo-Fenton degradation of polyacrylamide in aqueous solution over Fe(III)-SiO<sub>2</sub> catalyst. *J. Hazard. Mater.* 162, 860.
- Luo M., Bowden D., Brimblecombe P. (2009). Catalytic property of Fe-Al pillared clay for Fenton oxidation of phenol by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Appl. Catal B: Environ.* 85, 201.
- Maes N., Vansant E.F. (1995). Study of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-pillared clays synthesized using the trinuclear Fe(III)-acetato complex as pillaring precursor. *Microporous Mater.* 4, 43.

- Makhotkina, O.A., Preis, S.V., Parkhomchuk, E.V. (2008). Water delignification by advanced oxidation processes: Homogeneous and heterogenous Fenton and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photo-assisted reactions. *Appl. Catal. A: Gen.* 84, 821.
- Malato S., Blanco J., Vidal A., Richter C. (2002). Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Appl. Catal. B: Environ.* 37, 1.
- Manohar D.M, Noeline B.F., Anirudhan T.S. (2006). Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(II) from aqueous phase. *Appl. Clay Sci.* 31, 194.
- Marco-Brown J.L., Barbosa-Lema C.M., Torres Sánchez R.M., Mercader R.C., dos Santos Alfonso M. (2012). Adsorption of picloram herbicide on iron oxide pillared montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 58, 25.
- Martínez F. Calleja G., Melero J.A., Molina R. (2005). Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.* 60, 181.
- Martínez F., Calleja G., Melero J.A., Molina R. (2007). Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-Fenton oxidation of phenol. *Appl. Catal. B: Environ.* 70, 452.
- Martín-Luengo M.A., Martins-Carvalho H., Ladriere J., Grange P. (1989). Fe(III)-Pillared Montmorillonites: Preparation and Characterization. *Clays Miner.* 24, 495.
- Marugán J., Van Grieken R., Alfano O.M., Cassano A.E. (2006). Optical and Physicochemical Properties of Silica-Supported TiO<sub>2</sub> Photocatalysts. *AIChE J.* 52, 2832.
- Marugán J., van Grieken R., Cassano A.E., Alfano O.M. (2007). Quantum efficiency of cyanide photooxidation with TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts: Multivariate analysis by experimental design. *Catal. Today* 129, 1431.
- Mishra T., Parida K.M., Rao S.B. (1996). Transition Metal Oxide Pillared Clay: 1. A Comparative Study of Textural and Acidic Properties of Fe(III) Pillared Montmorillonite and Pillared Acid Activated Montmorillonite. *J. Colloid Interf. Sci.* 183, 176.
- Mody H.M., Oza P.M., Pandya V.P. (1993). Thermally stable and acidic iron-oxide pillared clay. *J. Indian Chem. Soc.* 70, 11.
- Morgada M.E., Levy I.K., Salomone V., Farias S.S., López G, Litter M.I. (2009). Arsenic (V) removal with nanoparticulate zerovalent iron: effect of UV light and humic acids. *Catal. Today* 143, 261.

- 
- Mørup S., Topsøe H. (1976). Mössbauer studies of thermal Excitations in Magnetically Ordered Microcrystals. *Appl. Phys.* 11, 63.
- Mosteo R., Ormad P., Mozas E., Sarasa J., Ovelleiro J.L. (2006). Factorial experimental design of winery wastewater treatment by heterogeneous photo-Fenton process. *Water Res.* 40, 1561.
- Murad E. (1998). Clays and clay minerals study by Mossbauer spectroscopy. *Hyperfine Interact.* 117, 39.
- Murov S.L., Carmichael I., Hug G.I. (1993). Handbook of Photochemistry. Marcel Dekker, Inc., New York.
- Najjar W., Azabou S., Sayadi S., Ghorbel A. (2007). Catalytic wet peroxide photo-oxidation of phenolic olive oil mill wastewater contaminants. Part I. Reactivity of tyrosol over (Al-Fe) PILC. *Appl. Catal. B: Environ.* 74, 11.
- Neumann M.G., Gessner F., Cione A.P.P., Sartoti R.A., Schmitt Cavalheiro C.C. (2000). Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. *Química Nova* 23, 818.
- Neyens E., Baeyens J. (2003). A review of classics Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.* 98, 33.
- Noorjahan M., Durga Kumari V., Subrahmanyam M., Panda L. (2005). Immobilized Fe(III)-HY: an efficient and stable photo-Fenton catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.* 57, 291.
- Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A. (2011). Combination of Advanced Oxidation Process and biological treatments for wastewater decontamination – A review. *Sci. Total Environ.* 409, 4141.
- Ortiz de la Plata G.B., Alfano O.M., Cassano A.E. (2008). Optical properties of goethite catalyst for heterogeneous photo-Fenton reactions. Comparison with a titanium dioxide catalyst. *Chem. Eng. J.* 137, 396.
- Ortiz de la Plata, G.B. (2009). Descontaminación de aguas por medio de la reacción de foto-Fenton Heterogénea. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina.
- Ortiz de la Plata G.B., Alfano O.M., Cassano A.E. (2010a). Decomposition of 2-CP employing goethite as fenton catalyst. I. Proposal of a feasible combined reaction scheme of heterogeneous and homogeneous reaction. *Appl. Catal. B: Environ.* 95, 1.
- Ortiz de la Plata, G.B., Alfano, O.M., Cassano, A.E. (2010b). Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst II: Reaction kinetics of the

- heterogeneous Fenton and photo-Fenton mechanisms. *Appl. Catal. B: Environ.* 95, 14.
- Ortiz de la Plata G.B., Alfano O.M., Cassano A.E. (2012). 2-Chlorophenol degradation via photo Fenton reaction employing zero valent iron nanoparticles. *J. Photoch. Photobio. A* 233, 53.
- Özisik M.N. (1973). Radiative Transfer and Interactions with Conduction and Convection. Wiley, New York.
- Palmisano L., Augugliaro V., Camprostrini R., Schiavello M.A. (1993). Proposal for the Quantitative Assessment of Heterogeneous Photocatalytic Processes. *J. Catal.* 143, 149.
- Parida K.M., Mishra T., Das D., Chintalpudi S.N. (1999). Thermal transformation of trinuclear Fe(III) acetate complex intercalated montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 15, 463.
- Pariante M.I., Martínez F., Melero J.A., Botas J.A., Velegraki T., Xekoukoulotakis P., Mantzavinos D. (2008). Heterogeneous photo-Fenton oxidation of benzoic acid in water: Effect of operating conditions, reaction by-products and coupling with biological treatment. *Appl. Catal. B: Environ.* 85, 24.
- Parra S., Malato S., Pulgarin C. (2002). New integrated photocatalytic-biological flow system using supported TiO<sub>2</sub> and fixed bacteria for the mineralization of isoproturon. *Appl. Catal. B: Environ.* 36, 131.
- Pérez M.J., Vitale G., de Goldwasser M.R., Rojas D., García J.J. (1996). Fe-pillared calys: a combination of zeolite shape selectivity and iron activity in the CO hydrogenation reaction. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 107, 175.
- Philips TLD 18W/08 information brochure, RS Component International. <http://docs-asia.electrocomponents.com/webdocs/002b/0900766b8002b358.pdf> Accessed 10 May 2013
- Pignatello J.J. (1992). Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 26, 944.
- Pignatello J.J., Oliveros E., MacKay A. (2006). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36, 1.
- Pinnavaia T.J. (1983). Intercalated clay catalysts. *Science* 220,365.
- Pouet M.F., Azema N., Touraud E., Thomas O. (2007). Physical and Aggregate Properties. En: Thomas O., Burgess C., (Ed.). UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater. Elsevier, The Netherlands.

- 
- Punzi M., Mattiasson B., Jonstrup M. (2012). Treatment of synthetic textile wastewater by homogeneous and heterogeneous photo-Fenton oxidation. *J. Photoch. Photobio. A* 248, 30.
- Rigthor E.G., Tzou M.S., Pinnavaia T.J. (1991). Iron Oxide Pillared Clay with Large Gallery Height: Synthesis and Properties as a Fischer-Tropsch Catalyst. *J. Catal.* 130, 29.
- Rivas F., Beltrán J., Garcia-arayana J.F., Navarrete V., Gimeno, O. (2002). Co-oxidation of p-hydroxybenzoic acid and atrazine by the Fenton's like system Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *J. Hazard. Mater.* B91, 143.
- Rodríguez E., Fernández G., Ledesma B., Álvarez P, Beltrán F.J. (2009). Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: Influence of carboxylic acids. *Appl. Catal. B: Environ.* 92, 240.
- Romero R.L., Alfano O.M., Cassano A.E. (1997). Cylindrical photocatalytic reactors. Radiation absorption and scattering effects produced by suspended fine particles in an annular space. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 3094.
- Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C.W., Everett D.H., Haynes J.H., Pernicone N., Ramsay J.D.F., Sing K.S.W., Unger K.K. (1994). Recommendation for the characterization of porous solids. *Pure & Appl. Chem.*, 66, 1739.
- Rouquerol F. Rouquerol J., Sing K.S.W., Llewellyn P., Maurin G. (2014). Adsorption by Powders and Porous Solids: principles, methodology and applications. 2nd Ed., Elsevier/Academic Press, Amsterdam.
- Safarzadeh-Amiri A., Bolton J.R., Cater S.R. (1996). The use of iron in advanced oxidation processes. *J. Adv. Oxid. Technol.* 1, 18.
- Satuf M.L., Brandi R.L., Cassano A.E., Alfano O.M. (2005). Experimental method to evaluate the optical properties of aqueous titanium dioxide suspensions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 6643.
- Satuf M.L., Brandi R.J., Cassano A.E., Alfano O.M. (2007). Quantum Efficiencies of 4-Chlorophenol Photocatalytic Degradation and Mineralization in a Well-Mixed Slurry Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 43.
- Segura Y., Molina R., Martínez F., Melero J.A. (2009). Integrated heterogeneous sono-photo Fenton processes for the degradation of phenolic aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.* 16, 417.
- Sergio M. (1990). Modificación de arcillas nacionales para su uso como catalizadores. Tesis de Maestría. Facultad de Química, Universidad de la República, Uruguay.

- Sergio M., Cardozo S., Froche C., Bentancor M., Musso M., Diano W. (2003). Some structure properties of an Al-PILC according to the grinding of the starting montmorillonitic mineral. En: Domínguez E. A., Mas G. R., Cravero F. (Eds.). *A Clay Odyssey*. Elsevier, Nederland.
- Silva A.M.T., Herney-Ramirez J., Söylemez U., Madeira L.M. (2012). A lumped kinetic model based on the Fermi's equation applied to the catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of Acid Orange 7. *Appl. Catal. B: Environ* 121–122, 10.
- Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 57, 603.
- Singh D.U., Singh P.R., Samant S.D. (2004). Fe-pillared bentonite-an efficient catalyst for sulfonylation of arenes using arly and alkyl sulfonyl chlorides. *Tetrahedron Lett.* 45, 9079.
- Skoog D.A., Leary J.J (1994). *Análisis Instrumental*. Cuarta Edición: McGraw-Hill, Madrid.
- Smith M.B., March J. (2007). *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*. 6th ed., Wiley-Interscience, New Jersey.
- Son H.S., Im J.K., Zoh K.D. (2009). A Fenton-like degradation mechanism for 1,4-dioxane using zero-valent iron ( $\text{Fe}^0$ ) and UV light. *Water Res.* 43, 1457.
- Soon A.N., Hameed B.H. (2013). Degradation of Acid Blue 29 in visible light radiation using iron modified mesoporous silica as heterogeneous Photo-Fenton catalyst. *Appl. Catal. A: Gen.* 450, 96.
- Sum O.S.N., Feng J., Hu X., Yue P.L. (2004). Pillared laponita clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous catalysts for photo-Fenton degradation of acid black 1. *Chem. Eng. Sci.* 59, 5269.
- Sum O.S.N., Feng J., Hu X., PL Y. (2005). Photo-assisted Fenton mineralization of azo-dye acid black 1 using a modified laponita clay-based Fe nanocomposite as a heterogeneous catalyst. *Top Catal.* 33, 233.
- Sun L., Bolton J.R. (1996). Determination of the Quantum Yield for the Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in  $\text{TiO}_2$  Suspensions. *J. Phys. Chem.* 100, 4127.
- Tang W.Z., Tassos S. 1997. Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. *Wat. Res.* 31, 1117.

- Tekbaş M., Yatmaz H.C., Bektas N. (2008). Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron Exchange zeolite as a catalyst. *Micropor. Mesopor. Mat.* 115, 594.
- Tireli, A.A., Firmino F.C., Ferreira L., Guimarães I.R., Guerreiro M.C., Silva J.P. (2014) Influence of magnetic field on the adsorption of organic compound by clays modified with iron. *Appl. Clay Sci.* 97–98, 1.
- Tryba B., Morawski A.W., Inagaki M., Toyoda M. (2006). The kinetics of phenol decomposition under UV irradiation with and without H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub>, Fe.TiO<sub>2</sub> and Fe-C-TiO<sub>2</sub> photocatalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 63, 215-221.
- Tzou M.S. (1983). Clay catalysts pillared by metal hydroxy polymers. Ph.D. Thesis, Michigan State University.
- United States Environmental Protection Agency (US EPA) (1980). Ambient Water Quality Criteria for 2-chlorophenol, US EPA, Washington DC.
- van Olphen H. (1997). An Introduction to Clay Colloid Chemistry. 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley, New York.
- van Rensen, J.J.S. (1982). Molecular mechanisms of herbicide action near photosystem II. *Physiologia Plantarum* 54, 515.
- Vinita M., Praveena Juliya Dorathi R., Palanivelu K. (2010). Degradation of 2,4,6-trichlorophenol by photo Fenton's like method using nano heterogeneous catalytic ferric ion. *Sol. Energy* 84, 1613.
- Warburton C.I. (1988). Preparation and catalytic properties of iron oxide and iron sulphide pillared clays. *Catal. Today* 2, 271.
- World Health Organization (WHO) (2011). Guidelines for drinking-water quality. 4<sup>th</sup> ed., World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- Xu T., Liu Y., Ge F., Ouyang Y. (2014). Simulated solar light photooxidation of azocarmine B over hydroxyl iron-aluminum pillared bentonite using hydrogen peroxide. *Appl. Surf. Sci.* 100, 35.
- Yamanaka S., Doi T., Sako S., Hattori M. (1984). High surface area solids obtained by intercalation of iron oxide pillars in montmorillonite. *Mater. Res. Bull.* 19, 161.
- Yamanaka S., Hattori M. (1988). Iron oxide pillared clay. *Catal. Today* 2, 261.
- Yaping Z., Jianguyong H., Hongbin C. (2010). Elimination of estrogen and its estrogenicity by heterogeneous photo-Fenton catalyst  $\beta$ -FeOOH/resin. *J. Photoch. Photobio. A* 212, 94.

- Yuan P., He H., Bergaya F., Wu D., Zhou Q., Zhu J. (2006). Synthesis and characterization of delaminated iron-pillared clay with meso–microporous structure. *Micropor. Mesopor. Mater.* 88, 8.
- Zalba P. E., Morosi M. E. (1990). Mineralogía de la Bentonita Pérmica de la Formación Yaguarí, Uruguay. Abstracts Annual Meeting of the Working Group: Late Paleozoic of South America. Proyecto 211.IGCP, IUGS-UNESCO. Buenos Aires. 3-4 de Mayo de 1990, 147.
- Zeng L., Wang S., Peng X., Geng J., Chen C., Li M. (2013). Al-Fe PILC preparation, characterization and its potential adsorption capacity for aflatoxin B1. *Appl. Clay Sci.* 83-84, 231.
- Zhang Y., Dou Liu J., Yang M., Zhang L., Kamagata Y. (2007). Decolorization of reactive brilliant red X-3B by heterogeneous photo-Fenton reaction using an Fe-Ce bimetal catalyst. *Catal. Today* 126, 387.
- Zhao B., Mele G., Pio I., Li J., Palmisano L., Vasapollo G. (2010). Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe-TiO<sub>2</sub> as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *J. Hazard. Mater.* 176, 569.
- Zhong X., Royer S., Zhang H., Huang Q., Xiang L., Valange S., Barrault J. (2011). Mesoporous silica iron-doped as stable and efficient heterogeneous catalyst for the degradation of C.I. Acid Orange 7 using sono-photo-Fenton process. *Sep. Purif. Technol.* 80, 163.