



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
OFICINA JURÍDICA NACIONAL

OJN- 134

Bogotá D.C.

Doctor
José Luis Salazar López
Director Nuevas Creaciones (C)
Superintendencia de Industria y Comercio.
Bogotá

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-116819- -00006-0000

Fecha: 2011-06-24 15:26:45 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 444 RESPUESTAREQUE Folios: 18

Referencia: Radicación 07 116 819
Oficio 08110, fijado en lista el 19 de mayo de 2011.
Respuesta a requerimiento del artículo 45 de la Decisión Andina 486.
Renuncio a términos

Respetado Doctor Salazar:

En respuesta al oficio de la referencia, adjunto el documento corregido por los inventores Sonia Moreno, Nancy Sanabria, Astrid Olaya y Rafael Molina mediante el cual se aclaran las inquietudes formuladas por su despacho sobre la patente de invención "*Procedimiento para la modificación de arcillas con el sistema mixto Al-Fe y Al- Ce- Fe*", por lo que de manera atenta manifiesto lo siguiente:

1. En las 14 reivindicaciones se hace la **corrección** del término "*Al-Fe y Al-Ce-Fe*" por "*Al-Fe o Al-Ce-Fe*", porque el procedimiento para la modificación de arcillas no se realiza simultáneamente con los dos precursores (*Al-Fe* y *Al-Ce-Fe* formando una misma estructura), sino de forma independiente con cada uno de los precursores poliméricos (*Al-Fe* o *Al-Ce-Fe*). Esta corrección se tuvo en cuenta en todo el documento presentando a la SIC.
2. Respecto a la conveniencia de la expresión "síntesis de arcillas pilarizadas" cuando según la observación de la SIC lo que se presenta es una modificación de la arcilla, es importante **aclarar** que aunque las arcillas pilarizadas son efectivamente arcillas modificadas, no todas las arcillas modificadas se pueden considerar como arcillas pilarizadas. Por ejemplo, las arcillas activadas, delaminadas y las organoarcillas son arcillas modificadas más no pilarizadas.

Aunque la arcilla es un materia natural, las arcillas pilarizadas deben sintetizarse, de allí que en la literatura científica se utiliza la expresión "**Síntesis de arcillas pilarizadas**" para referirse al proceso de transformación de sólidos laminares en estructuras porosas por inserción de una especie policatiónica inorgánica (polihidroxocación de *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* en nuestro caso) en el espacio interlaminar (intercalación), mediante un mecanismo de intercambio iónico seguido de remoción del solvente. La arcilla intercalada se somete después a un tratamiento térmico (calcinación) en el cual se forman pilares en el espacio

ciencia, tecnología e innovación para el país

Carrera 45 No. 26-85, EDIFICIO URIEL GUTIÉRREZ, 5º piso, Oficina 515
Telefax: (57-1) 316 5075 Conmutador: (57-1) 316 5000 Ext. 18167 Fax: 18167
Correo electrónico: ofijn_nal@unal.edu.co
Bogotá, D. C., Colombia, Sur América

interlaminar, los cuales además de aumentar la resistencia y estabilidad de la arcilla, proporcionan micro y mesoporosidad, aumentando el área superficial específica y generando especies potencialmente activas para una reacción específica. Teniendo en cuenta que las arcillas pilarizadas presentan características químicas, estructurales y texturales diferentes a las de la arcilla de partida, el término síntesis es correcto y pertinente. Sin embargo, para que las reivindicaciones y otros apartes del texto presentado a la SIC queden uniformes con el título de la solicitud de patente, se hace el cambio de la expresión "síntesis de arcillas pilarizadas" por "arcillas modificadas vía pilarización", el cual es equivalente.

El anterior cambio también aplica para el título de la patente de invención, el cual se cambia de "Procedimiento para la modificación de arcillas con el sistema mixto Al-Fe y Al-Ce-Fe" por "Procedimiento para la modificación de arcillas vía pilarización con el sistema mixto Al-Fe o Al-Ce-Fe", pues este último describe claramente el procedimiento realizado (una pilarización).

3. Respecto a la reivindicación 2 la observación de la SIC es que no son claros los aspectos relacionados con la disminución de volúmenes de agua y reducción de los tiempos de intercalación. La observación es válida y teniendo en cuenta que lo que se reivindica en la patente es el procedimiento para la modificación de arcillas vía pilarización con el sistema mixto Al-Fe o Al-Ce-Fe y estos aspectos (la disminución de volúmenes de agua y reducción de los tiempos de intercalación) son ventajas técnicas, se elimina la reivindicación 2.
4. Se acepta la observación de la SIC en la cual se establece que la invención no está definida por los resultados a alcanzar, y de las reivindicaciones 6, 7, 13 y 14 se eliminan los valores de reducción del volumen del agua (entre un 90 y 95%), disminución del tiempo de intercalación (entre un 73 y 90%), conversión de fenol (100%) y conversión de carbono orgánico total (40 y 59%). Aunque no se solicita eliminar los resultados de espaciado basal de las reivindicaciones 11 y 12, estos también se omiten por cuanto hacen referencia a las propiedades de las arcillas modificadas vía pilarización y no al procedimiento empleado.
5. En la Descripción, "Antecedentes de la Invención" se realizó la traducción de la unidad % w/w del inglés por su equivalencia en español % p/p. Así mismo, se abrevió la concentración de la suspensión diluida de arcilla de 2% en masa a 2% p/p, de manera que todo el texto quedara uniforme. Teniendo en cuenta la sugerencia de la SIC con respecto a la traducción de las unidades, en este mismo aparte se realizó el cambio del término en inglés "chlorhydrol" por su equivalencia en español "clorhidrol".
6. En la Descripción, "Descripción de los Dibujos" se hacen las siguientes correcciones a los títulos de las figuras:

Figura 1. Se cambió la frase "síntesis de arcillas pilarizadas con los sistemas mixtos Al-Fe y Al-Ce-Fe" por "modificación de arcillas vía pilarización con los sistemas mixtos Al-Fe o Al-Ce-Fe", acorde con lo sugerido por la SIC en las reivindicaciones.

Figura 2. Se cambió "DRX de los catalizadores sintetizados siguiendo el procedimiento descrito en esta invención" por "DRX de la arcilla (bentonita natural calcinada y sin calcinar) y las arcillas modificadas vía pilarización con el sistema mixto Al-Fe o Al-Ce-Fe siguiendo el procedimiento descrito en esta invención"

Figuras 3 y 4. Se sustituyó los términos "sólidos modificados" por "arcillas modificadas vía pilarización". En el título de la figura 4 se cambió el término en inglés "TOC" por su equivalencia en español "COT".
7. Con respecto a la UNIDAD DE INVENCION, la SIC sugiere restringir la solicitud a uno de los dos grupos inventivos establecidos después del examen realizado (Art 45) o presentar una solicitud divisional. Con relación a este punto, se aclara que el procedimiento para la modificación de arcillas vía pilarización con el sistema mixto Al-Fe o Al-Ce-Fe cumple con

el requisito de "Unidad de Invención", puesto que el concepto común inventivo consiste en las mismas 5 etapas establecidas en la reivindicación 1, en la misma secuencia y bajo las mismas condiciones de operación.

Agrupando las reivindicaciones 4-5, 11-12 y 13-14, también se cumple con el requisito de Unidad de Invención. Aunque las reivindicaciones 4 y 5 hacen parte del procedimiento para la modificación de arcillas vía pilarización, las reivindicaciones 11-12 y 13-14 corresponden a resultados relacionados con las propiedades de las arcillas modificadas vía pilarización con el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* (espaciado basal, actividad catalítica en función de la conversión de fenol y COT).

Es importante resaltar que un incremento en el espaciado basal de las arcillas modificadas con el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* es un indicativo de la introducción efectiva del precursor polimérico (polihidroxocación multimetálico o agente pilarizante) y la posterior formación de pilares en el espaciado interlaminar. Por tanto, la agrupación de las reivindicaciones 11 y 12 en una general que no incluya los valores de espaciado basal, corrobora que el procedimiento de modificación reivindicado en 1 es efectivamente una pilarización. La anterior afirmación se puede complementar con el análisis del área superficial específica (mediante fisisorción de N_2 a 77 K), puesto que una de las características de las arcillas modificadas vía pilarización es el incremento del área superficial específica respecto a la arcilla de partida, tal como se muestra en la siguiente tabla.

Sólido	$S_{BET} (m^2/g)$
B natural	43
B natural calcinada	41
B- <i>AlFe</i> sin U.S	109
B- <i>AlFe</i> con U.S	138
B- <i>AlFe</i> convencional [22]	130
B- <i>AlCeFe</i> sin U.S	118
B- <i>AlCeFe</i> con U.S	147
B- <i>AlCeFe</i> convencional [22]	148

Otros apartes del documento que fueron modificados se describen a continuación:

8. En la Descripción, "Sector Tecnológico de la Invención, Antecedentes de la Invención, Breve descripción de la Invención, Descripción Detallada de la Invención y Ejemplos de Aplicación de la Invención" se **cambió** la expresión "síntesis de arcillas pilarizadas" por "modificación de arcillas vía pilarización".
9. En la Descripción, "Antecedentes de la Invención" se **complementó** el párrafo "En cuanto a la síntesis del precursor polimérico *Al-Ce-Fe* en forma sólida, no se encuentran reportes en la literatura" con el párrafo "aparte de los artículos publicados por los autores de la presente invención.
10. En la Descripción, "Antecedentes de la Invención" se incluye el significado de las siglas AOP y CWPO. (AOP, *Advanced Oxidation Process*), (CWPO, *Catalytic Wet Peroxide Oxidation*).
11. En la Descripción, "Descripción Detallada de la Invención" se realizaron varias modificaciones de forma, con el fin de que la terminología empleada fuera uniforme:
 - El término "sólidos" y "sólidos modificados" se reemplazó por "arcillas modificadas vía pilarización".
 - dp que es el diámetro se cambió por "abertura", porque se hace referencia una malla específica.

- Se incluyó el párrafo (polihidroxocación multimetálico) a continuación del término precursor polimérico, porque son equivalentes.
- El término "sólidos intercalados" se cambió por "arcillas intercaladas".
- El término "catalizador" se complementó con "arcilla modificada vía pilarización (catalizador)".

Teniendo en cuenta las correcciones realizadas en las reivindicaciones, se anexa el nuevo capítulo reivindicatorio y el documento completo de la descripción de la invención con todas las correcciones.

Finalmente, a nombre de los inventores agradecemos las sugerencias y observaciones realizadas a esta solicitud de patente por parte del Examinador Técnico Código No. 2020101, las cuales fueron de mucha utilidad para perfeccionarla.

Cordialmente,


Paola Tibaduiza Mariño
Abogada

Anexo lo anunciado en 16 folios.

Reparto 2985-2007. Paola Tibaduiza

NUEVO CAPÍTULO REIVINDICATORIO

REIVINDICACIONES

En la presente invención se reclama:

1. Un procedimiento para la modificación de arcillas vía pilarización con el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe*, caracterizado por incluir las siguientes etapas: 1) separación y homoionización de la arcilla, 2) síntesis del precursor polimérico *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* en estado sólido, 3) intercalación de la arcilla seca (previamente separada y homoionizada) con el polímero sólido de *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* en estado sólido, empleando membrana de diálisis, una mínima cantidad de agua y ultrasonido, 4) lavado por centrifugación y 5) un proceso de calcinación.
2. El procedimiento para la modificación de arcillas vía pilarización con el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* reivindicado en 1, caracterizado porque requiere la separación de la arcilla de partida por tamaño de partícula entre 2 y 50 micrómetros, así como la homoionización de dicha fracción con CaCl_2 , para obtener la arcilla en forma cálcica.
3. El procedimiento para la modificación de arcillas vía pilarización con el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* reivindicado en 1, caracterizado porque involucra la síntesis del nitrato del precursor polimérico de *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* en estado sólido, a partir del sulfato del precursor polimérico respectivo.
4. El procedimiento para la modificación de arcillas vía pilarización con el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* reivindicado en 1, caracterizado porque emplea el agente polimérico *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* en estado sólido y la arcilla en polvo, ambos contenidos en una membrana de diálisis en contacto con una mínima cantidad de agua.
5. El procedimiento para la modificación de arcillas vía pilarización con el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* reivindicado en 1, caracterizado porque en la etapa de intercalación emplea ultrasonido para facilitar y acelerar el intercambio de especies.
6. El procedimiento para la modificación de arcillas vía pilarización con el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* reivindicado en 1, caracterizado porque el proceso de sonicación (aplicación de ultrasonido) que se reivindica en 5, se realiza durante un periodo de entre 20 y 50 minutos, una vez la membrana de diálisis ha estado en contacto con agua entre 2 y 6 horas.
7. El procedimiento para la modificación de arcillas vía pilarización con el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* reivindicado en 1, caracterizado porque las arcillas intercaladas con *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* siguiendo el procedimiento reivindicado en 4, 5 y 6, son lavadas por centrifugación hasta conductividad cercana a la del agua destilada, secadas y calcinadas a 400°C por dos horas con rampa de calentamiento de 100°C/h .

8. El procedimiento para la modificación de arcillas vía pilarización con el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* reivindicado en 1, caracterizado porque las arcillas modificadas con *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* sometidas a calcinación presentan propiedades similares al de las arcillas modificadas vía pilarización sin presencia de ultrasonido y requiriendo entre 36 y 48 horas para el proceso de intercalación.

9. El procedimiento para la modificación de arcillas vía pilarización con el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* reivindicado en 1, caracterizado porque las arcillas modificadas con *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* reivindicadas en 8 presentan un espaciado basal mayor al de la arcilla de partida, lo cual confirma la modificación estructural.

10. El procedimiento para la modificación de arcillas vía pilarización con el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* reivindicado en 1, caracterizado porque arcillas modificadas reivindicadas en 8 presentan actividad catalítica en la oxidación de fenol, expresada como conversión de fenol y selectividad hacia CO_2 .

PROCEDIMIENTO PARA LA MODIFICACIÓN DE ARCILLAS VÍA PILARIZACIÓN CON EL SISTEMA MIXTO *Al-Fe* O *Al-Ce-Fe*

SOLICITUD PATENTE DE INVENCION Radicación No. 07 116 819

INVENTORES: Sonia Moreno Guáqueta, Rafael Alberto Molina Gallego, Nancy Rocío Sanabria González, Astrid Johana Olaya Avendaño.

SOLICITANTE: Universidad Nacional de Colombia

DESCRIPCIÓN

SECTOR TECNOLÓGICO DE LA INVENCION

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la modificación de arcillas vía pilarización con los sistemas mixtos *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe*, el cual emplea mínimos volúmenes de agua y disminuye los tiempos de intercalación. Dicho procedimiento involucra la síntesis del precursor polimérico en forma sólida y su utilización como agente pilarizante de arcillas. El empleo de arcilla en polvo y el agente pilarizante sólido, contenidos en una membrana de diálisis, disminuye considerablemente la cantidad de agua empleada en la síntesis convencional. La intercalación del precursor polimérico en la arcilla se favorece mediante la aplicación de ultrasonido, disminuyendo los elevados tiempos de contacto requeridos en la síntesis convencional con suspensiones diluidas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Barrer y MacLeod (1955) fueron los primeros en introducir el concepto de transformación de sólidos laminares en estructuras porosas por inserción de moléculas en el espacio interlaminar de minerales arcillosos tipo esmectita. El término "pilarizada" fue originado a partir de los trabajos de *Brindley y Semples (1977)* y *Vaughan y Lussier (1980)*, quienes encontraron que moléculas inorgánicas robustas podían ser intercaladas entre las láminas de las arcillas mediante un mecanismo de intercambio iónico, seguido de remoción del solvente [1]. Durante la calcinación el polihidroxocatió metálico se transforma en un óxido que se fija fuertemente a la arcilla, constituyendo los pilares del material [1-3]. La introducción de pilares, además de aumentar la resistencia y estabilidad del material, proporcionan porosidad y mayor área superficial [4-5].

El método convencional de síntesis de arcillas pilarizadas (*Pillared clays, PILC's*) a nivel de laboratorio se basa esencialmente en la mezcla de una suspensión diluida de arcilla (2% *p/p*) con una solución pilarizante (0.2 a 0.25 *M*), proceso que generalmente involucra grandes volúmenes de agua y tiempos considerables de contacto [6]. La tendencia actual en el proceso de pilarización está centrada en la síntesis con suspensiones concentradas, tanto de arcilla como del agente pilarizante. *Schoonheydt y Leeman (1992)* sintetizan *Al*-saponita por adición de arcilla en polvo sobre la solución pilarizante de aluminio [7]. *Storaro et al. (1996)* emplean un agente polimérico de aluminio comercial, clorhidrol al 50% *p/p* y pilarizan suspensiones de arcilla al 50% *p/p* en acetona [8]. *Frini et al. (1997)* sintetizan *Al-Cu*-bentonita empleando la arcilla en polvo contenida en una membrana de diálisis y agente

pilarizante concentrado [9]. Para reducir el tiempo de pilarización, *Fetter et al.* (1997) proponen irradiación con microondas para el proceso de intercalación y modifican una montmorillonita con solución concentrada de clorhidrol (50% p/p) [10]. *Moreno et al.* (1997) extienden la preparación de *Al-PILC* a nivel de planta piloto, adicionando la arcilla en polvo sobre la solución pilarizante diluida (clorhidrol), filtrando y lavando la suspensión en un filtro prensa [11]. *Storaro et al.* (1998) utilizan el agente pilarizante sólido (clorhidrol sólido) y suspensiones de arcilla en acetona [12]. Recientemente, *Vicente y Lambert* (2003) describen una nueva ruta sintética de pilarización, empleando membrana de diálisis, arcilla en polvo y pequeños volúmenes de solución pilarizante [13]. *Aouad et al.* (2005) desarrollan un procedimiento para la pilarización de arcillas con aluminio, el cual minimiza el tiempo del proceso y la cantidad de agua empleada, posibilitando su escalado a nivel industrial. Para simplificar la síntesis de *Al-PILC*, emplean la arcilla natural sin purificación y nitrato de Al_{13} sólido, ambos contenidos en la membrana de diálisis. El sólido pilarizado con este método tiene características similares al sintetizado por el procedimiento convencional que emplea suspensiones diluidas [6]. Aunque se ha sintetizado el precursor polimérico *Al-Fe* en forma de sulfato, con un procedimiento similar al descrito por *Furrer et al.* (1992) [14], éste aún no se ha empleado como agente pilarizante en forma sólida [15]. En cuanto a la síntesis del precursor polimérico *Al-Ce-Fe* en forma sólida, no se encuentran reportes en la literatura, aparte de los artículos publicados por los autores de la presente invención.

De otra parte, el ultrasonido ha sido empleado con éxito en la síntesis de arcillas pilarizadas en suspensiones diluidas. El uso de ultrasonido ha permitido disminuir los tiempos de síntesis, gracias al incremento de los procesos difusivos como resultado del efecto cavitacional [16-18].

Hasta el momento, no se ha reportado un procedimiento para modificación de arcillas vía pilarización con sistemas mixtos que utilice el precursor polimérico sólido (polihidroxocación multimetálico sólido) y a su vez disminuya los tiempos de contacto en el proceso de intercalación. Con estas innovaciones en el proceso modificación de arcillas vía pilarización, se simplifican y optimizan las operaciones unitarias involucradas (mezcla de arcilla y agente polimérico e intercambio catiónico), requisitos indispensables para que la modificación de estos sólidos pueda ser escalada a nivel industrial.

Entre los compuestos contaminantes de aguas residuales industriales se destacan el fenol, fenoles sustituidos, pesticidas y herbicidas, entre otros. El fenol es considerado como uno de los compuestos orgánicos contaminantes más tóxicos y generalmente es elegido como molécula "modelo" para estudios de oxidación catalítica de compuestos orgánicos en medio acuoso diluido. Dentro de las soluciones propuestas para la eliminación de compuestos orgánicos de baja biodegradabilidad, la oxidación catalítica heterogénea constituye una alternativa eficaz. Catalizadores soportados de *Ru*, *Pt*, *Rh*, *Pd*, se han empleado con cierta eficiencia bajo condiciones de temperatura y presiones elevadas (del orden de 423 a 573 K y presiones de 2 a 15 MPa). De los procesos avanzados de oxidación (*AOP*, *Advanced Oxidation Process*), la oxidación catalítica húmeda con peróxido de hidrógeno (*CWPO*, *Catalytic Wet Peroxide Oxidation*) ha resultado ser un método promisorio económica y

tecnológicamente. La descomposición del peróxido de hidrógeno en presencia de iones Fe^{3+}/Fe^{2+} soportados sobre una arcilla (arcilla modificada) posibilita el empleo de estos sólidos en procesos catalíticos mediante la generación de sistema tipo “Fenton heterogéneo”.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

El propósito de esta invención es proveer un procedimiento para la modificación de arcillas vía pilarización con el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe*, en el cual se disminuya el volumen de agua y los tiempos de contacto, requisitos indispensables para que el proceso de síntesis de estos sólidos pueda ser escalado a nivel industrial. El procedimiento emplea arcilla en polvo, polihidroxocaciones multimetálicos sólidos como agentes pilarizantes, y ultrasonido para favorecer la difusión e intercambio de las especies y disminuir los tiempos de intercalación. En la figura 1 resume el procedimiento descrito en esta invención.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Las figuras que acompañan y facilitan la descripción de la invención aquí reivindicada son las siguientes:

Figura 1. Diagrama de flujo que resume el procedimiento descrito en esta invención para la modificación de arcillas vía pilarización con los sistemas mixtos *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* en estado sólido.

Figura 2. DRX de la arcilla (bentonita natural calcinada y sin calcinar) y las arcillas modificadas vía pilarización con el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* siguiendo el procedimiento descrito en esta invención.

Figura 3. Actividad catalítica de la arcilla natural calcinada y las arcillas modificadas vía pilarización con el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe*, obtenidos con y sin ultrasonido (U.S), expresada como conversión de fenol.

Figura 4. Actividad catalítica de la arcilla natural calcinada y las arcillas modificadas vía pilarización con el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* con y sin ultrasonido (U.S), expresada como conversión de carbono orgánico total (COT).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El objeto de la invención es proponer un procedimiento para la modificación de arcillas vía pilarización con los sistemas mixtos *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe*, el cual emplee mínimos volúmenes de agua y disminuya los tiempos de intercalación. El procedimiento general involucra: separación y homoionización de la arcilla, síntesis de los polihidroxocaciones multimetálicos, intercalación con ultrasonido, lavado por centrifugación, secado y calcinación. Las arcillas modificadas vía pilarización obtenidas después del proceso de calcinación son caracterizadas por difracción de rayos X (DRX) y capacidad de intercambio

cationico (CIC). Adicionalmente, la actividad catalítica de las arcillas modificadas vía pilarización se evalúa mediante la reacción de oxidación de fenol en medio acuoso diluido.

Separación y homoionización de la arcilla

La arcilla de partida es una bentonita natural proveniente del Valle del Cauca, la cual se separa por tamaño de partícula (fracción entre 2 y 50 μm) según el procedimiento de sedimentación gravimétrica descrito por *Paul R. Day (1965)* en el texto *Methods of soil analysis* [19], el cual emplea la *ley de Stokes*.

Para el proceso de homoionización, la fracción separada de arcilla se suspende al 5 % p/v en una solución de CaCl_2 0.5 M, según *Storaro et al. (1996)* [20], y se agita de 6 a 12 horas. Se realizan dos intercambios con solución de CaCl_2 , posteriormente se lava la arcilla con agua destilada hasta conductividad cercana a la del agua destilada y finalmente se seca a 60°C. La arcilla homoionizada seca se tritura en un mortero y se tamiza en malla 80 (abertura de 0.180 mm).

Síntesis del precursor polimérico (polihidroxocación multimetálico) en estado sólido

El precursor polimérico *Al-Fe* en solución acuosa se prepara siguiendo el procedimiento descrito por *Raythatha et al. (1989)*, según el cual se forman especies discretas de fórmula $[\text{Al}_x\text{Fe}_y(\text{OH})_{24}] \text{Cl}_7$, donde x y y dependen de la proporción de *Al* y *Fe* [21]. Para esto, se prepara una solución de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.25 M, con relación molar de hierro expresada como moles de $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Al})$ de 0.2 a 0.5, a la cual se le adiciona lentamente una solución de NaOH 0.25 M, hasta obtener una relación molar de $\text{OH}/(\text{Al}+\text{Fe})$ entre 2.0 y 2.5, y, posteriormente, se envejece de 2 a 6 horas a una temperatura entre 60 y 90°C.

El precursor polimérico en solución se precipita adicionando una solución de Na_2SO_4 0.1 M. Las moles de Na_2SO_4 adicionadas son iguales a la suma de las moles de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ empleadas en la síntesis del precursor polimérico más un exceso del 10 al 40%. La formación del precipitado se completa al cabo de dos días de agitación a temperatura ambiente, según el procedimiento descrito por *Furrer et al. (1992)* para la síntesis de sulfato de Al_{13} [14]. A la suspensión que contiene el sulfato del precursor polimérico de *Al-Fe* se le adiciona una solución buffer ácido cítrico / citrato de sodio, con el fin de disolver el hierro que no se encuentra asociado con el aluminio o que haya hidrolizado independientemente. Posteriormente, el sulfato del precursor polimérico se separa por centrifugación (y no por filtración como lo sugiere *Furrer et al. (1992)* para el sulfato de Al_{13} [14]), se lava con agua destilada y se seca a 60°C.

El sulfato del precursor polimérico *Al-Fe* seco se redisuelve en una solución diluida de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, y se somete a ultrasonido de 3 a 4.5 horas [14]. Finalmente la solución se separa del sólido (BaSO_4) por centrifugación y se evapora hasta obtener los cristales del nitrato del precursor polimérico *Al-Fe*, según la metodología descrita por *Furrer et al. (1992)* para la obtención del nitrato de Al_{13} [14]. El precursor sólido obtenido se tritura y tamiza en malla 100 (abertura de 0.150 mm).

Para la síntesis del precursor polimérico sólido de *Al-Ce-Fe*, los reactivos son $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ y $CeCl_3 \cdot 6H_2O$; la relación molar de hierro expresada como moles de $Fe/(Fe+Al+Ce)$ al igual que la relación molar de cerio expresada como moles de $Ce/(Fe+Al+Ce)$ es de 0.2 a 0.5. El procedimiento de síntesis del agente polimérico de *Al-Ce-Fe* en forma sólida, es similar al empleado para la síntesis del precursor polimérico de *Al-Fe*.

Proceso de intercalación

La relación de arcilla y el precursor polimérico de *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* empleada en la modificación de las arcillas es de 20 meq metal/g de arcilla. Dicha relación permite obtener arcillas modificadas vía pilarización con buenas propiedades texturales y excelente actividad catalítica en la reacción de oxidación de fenol en medio acuoso diluido [22-24].

Arcillas intercaladas en ausencia de ultrasonido: En una membrana de diálisis, se mezclan el nitrato del polímero obtenido (*Al-Fe* o *Al-Ce-Fe*) y la arcilla cálcica. La membrana se cubre con una mínima cantidad de agua destilada y se somete a agitación entre 36 y 48 horas. Estas arcillas intercaladas se preparan con el fin de comparar los resultados obtenidos con las mismas arcillas modificadas empleando ultrasonido.

Arcillas intercaladas en presencia de ultrasonido: En una membrana de diálisis, se mezclan el nitrato del polímero obtenido (*Al-Fe* o *Al-Ce-Fe*) con la arcilla cálcica. La membrana se cubre con agua destilada y se deja en agitación de 2 a 6 horas, con el fin de permitir el paso de agua al interior de la membrana. Posteriormente se lleva a un baño de ultrasonido de 50 kHz durante un periodo 20 a 50 minutos.

Lavado por centrifugación

El lavado del exceso de agente pilarizante en las arcillas intercaladas se puede hacer cambiando varias veces el agua que cubre la membrana de diálisis.

Para disminuir los tiempos de lavado asociados al empleo de membrana de diálisis (varios recambios del agua), las arcillas intercaladas son lavadas por centrifugación hasta que la conductividad es cercana a la del agua destilada. Una vez lavadas las arcillas intercaladas, se secan, se trituran y tamizan en malla 80.

Proceso de calcinación

La calcinación de las arcillas intercaladas se realiza con el fin de convertir los polihidroxocaciones multimetálicos en óxidos mixtos que se fijan fuertemente a la arcilla (pilares). Las arcillas intercaladas se calcinan dos horas a $400^\circ C$, empleando una rampa de calentamiento de $100^\circ C/hora$ [22-24].

Caracterización de las arcillas modificadas vía pilarización

Las arcillas modificadas vía pilarización se caracterizan por las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y capacidad de intercambio catiónico (CIC).

Los arcillas modificadas vía pilarización con el precursor polimérico de *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* en estado sólido, se evalúan en la reacción de oxidación de fenol en medio acuoso diluido según el procedimiento de ensayo catalítico reportado en trabajos previos [22-24]. El ensayo emplea una solución de fenol 5×10^{-4} M, 0.5 g de la arcilla modificada vía pilarización (catalizador), una solución de peróxido de hidrogeno, H_2O_2 0.1 M y se ajusta el *pH* del medio reaccionante a 3.7. El monitoreo de la conversión de fenol en función del tiempo y la aparición de subproductos en la reacción de oxidación se lleva a cabo por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) en un equipo *Hitachi D-7000 (LaChrom)* provisto de un automuestreador *L-7200*, empleando una columna *RP-18 Lichrosphere 60 Select B*, detector de absorbancia *UV-VIS L-7400* y como fase móvil, una mezcla de *agua*, H_3PO_4 y *metanol* [23]. Para evaluar la selectividad de los catalizadores hacia CO_2 y H_2O se emplea el análisis de carbono orgánico total (COT), el cual se lleva a cabo con un equipo *AnaTOC*. El tiempo normal de reacción es de 4 horas, sin embargo, una vez finalizada la adición de peróxido de hidrógeno se evalúa la conversión de fenol y carbono orgánico total durante una hora adicional.

Para la arcilla de partida calcinada se evalúa la actividad catalítica expresada como conversión de fenol y COT, con el fin de confirmar el efecto positivo de la introducción de las especies *Fe* y *Fe/Ce* (fases activas) en las arcillas modificadas vía pilarización.

EJEMPLOS DE APLICACIÓN PRÁCTICA DE LA INVENCION

Empleando el procedimiento descrito en esta invención, se prepararon cuatro sólidos, dos arcillas modificadas vía pilarización con el sistema mixto *Al-Fe* sólido con y sin ultrasonido en la etapa de intercalación y dos arcillas modificadas vía pilarización con el sistema mixto *Al-Ce-Fe* sólido con y sin ultrasonido en la etapa de intercalación. La relación molar de *Fe* y *Ce*, empleada en la modificación de dichas arcillas se relaciona en la tabla 1.

Tabla 1. Contenido de *Fe* y *Ce* empleado en la síntesis del agente pilarizante.

Sólido	% molar <i>Fe</i>	% molar <i>Ce</i>
<i>B-AlFe</i> sin U.S	3.85	-
<i>B-AlFe</i> con U.S	3.85	-
<i>B-AlCeFe</i> sin U.S	3.85	3.85
<i>B-AlCeFe</i> con U.S	3.85	3.85

Las arcillas modificadas vía pilarización se caracterizaron por las técnicas de difracción de rayos *X* (*DRX*) y capacidad de intercambio catiónico (*CIC*). Los resultados obtenidos para estas arcillas modificadas se encuentran en la tabla 2, en donde se comparan con los resultados obtenidos para la bentonita natural, bentonita natural calcinada, y bentonita modificada vía pilarización con *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* por el método convencional.

Tabla 2. Capacidad de intercambio catiónico (*CIC*) y espaciado interlaminar (*d*₀₀₁) de la arcilla de partida (bentonita) y las arcillas modificadas vía pilarización.

Sólido	<i>CIC</i> , meq NH_4^+ / 100 g arcilla	<i>d</i> ₀₀₁ (Å)
<i>B</i> natural	63.3	14.2
<i>B</i> natural calcinada	-	10.0
<i>B-AlFe</i> sin <i>U.S</i>	12.8	18.2
<i>B-AlFe</i> con <i>U.S</i>	10.8	17.6
<i>B-AlFe</i> convencional [22]	-	17.0
<i>B-AlCeFe</i> sin <i>U.S</i>	13.6	17.0
<i>B-AlCeFe</i> con <i>U.S</i>	17.0	18.0
<i>B-AlCeFe</i> convencional [22]	-	18.2

En la figura 2 se muestran los difractogramas obtenidos para las arcillas modificadas vía pilarización siguiendo el procedimiento descrito en esta invención.

La capacidad de intercambio catiónico residual de los arcillas modificadas con *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* mediante el procedimiento descrito en esta invención es menor que la *CIC* de la arcilla natural, lo cual sugiere un intercambio de especies exitoso, con una compensación de carga promedio entre el 82 y 75%, respectivamente.

Los valores de espaciado basal, *d*₀₀₁, obtenidos para las arcillas modificadas muestran que las arcillas fueron exitosamente pilarizadas y que esta modificación es similar a la obtenida por el método convencional, con la ventaja que el procedimiento reivindicado en esta invención, requiere tiempos y cantidades de agua significativamente menores.

La actividad catalítica hacia la oxidación de fenol en medio acuoso diluido y la selectividad hacia *CO*₂ y *H*₂*O* se observa en las figuras 3 y 4. Los resultados obtenidos muestran que las arcillas modificadas vía pilarización siguiendo el procedimiento descrito en esta invención, presentan alta actividad catalítica hacia la oxidación de fenol y buena selectividad hacia *CO*₂, comparables a los resultados obtenidos con las arcillas modificadas por el método convencional.

La Figura 3 presenta la conversión de fenol para la arcilla natural calcinada y para las arcillas modificadas por el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe*, con y sin aplicación de ultrasonido (*U.S*) en el proceso de intercalación. La Figura 4 muestra la actividad catalítica de la arcilla de partida calcinada y de las arcillas modificadas con el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe*, con y sin la aplicación de ultrasonido en la intercalación, evaluada como conversión de *COT*.

REIVINDICACIONES

En la presente invención se reclama:

1. Un procedimiento para la modificación de arcillas vía pilarización con el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe*, caracterizado por incluir las siguientes etapas: 1) separación y homoionización de la arcilla, 2) síntesis del precursor polimérico *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* en estado sólido, 3) intercalación de la arcilla seca (previamente separada y homoionizada) con el polímero sólido de *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* en estado sólido, empleando membrana de diálisis, una mínima cantidad de agua y ultrasonido, 4) lavado por centrifugación y 5) un proceso de calcinación.
2. El procedimiento para la modificación de arcillas vía pilarización con el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* reivindicado en 1, caracterizado porque requiere la separación de la arcilla de partida por tamaño de partícula entre 2 y 50 micrómetros, así como la homoionización de dicha fracción con CaCl_2 , para obtener la arcilla en forma cálcica.
3. El procedimiento para la modificación de arcillas vía pilarización con el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* reivindicado 1, caracterizado porque involucra la síntesis del nitrato del precursor polimérico de *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* en estado sólido, a partir del sulfato del precursor polimérico respectivo.
4. El procedimiento para la modificación de arcillas vía pilarización con el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* reivindicado en 1, caracterizado porque emplea el agente polimérico *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* en estado sólido y la arcilla en polvo, ambos contenidos en una membrana de diálisis en contacto con una mínima cantidad de agua.
5. El procedimiento para la modificación de arcillas vía pilarización con el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* reivindicado en 1, caracterizado porque en la etapa de intercalación emplea ultrasonido para facilitar y acelerar el intercambio de especies.
6. El procedimiento para la modificación de arcillas vía pilarización con el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* reivindicado en 1, caracterizado porque el proceso de sonicación (aplicación de ultrasonido) que se reivindica en 5, se realiza durante un periodo de entre 20 y 50 minutos, una vez la membrana de diálisis ha estado en contacto con agua entre 2 y 6 horas.
7. El procedimiento para la modificación de arcillas vía pilarización con el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* reivindicado en 1, caracterizado porque las arcillas intercaladas con *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* siguiendo el procedimiento reivindicado en 4, 5 y 6, son lavadas por centrifugación hasta conductividad cercana a la del agua destilada, secadas y calcinadas a 400°C por dos horas con rampa de calentamiento de 100°C/h .
8. El procedimiento para la modificación de arcillas vía pilarización con el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* reivindicado en 1, caracterizado porque las arcillas modificadas con *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* sometidas a calcinación presentan propiedades similares al de las arcillas

modificadas vía pilarización sin presencia de ultrasonido y requiriendo entre 36 y 48 horas para el proceso de intercalación.

9. El procedimiento para la modificación de arcillas vía pilarización con el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* reivindicado en 1, caracterizado porque las arcillas modificadas con *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* reivindicadas en 8 presentan un espaciado basal mayor al de la arcilla de partida, lo cual confirma la modificación estructural.

10. El procedimiento para la modificación de arcillas vía pilarización con el sistema mixto *Al-Fe* o *Al-Ce-Fe* reivindicado en 1, caracterizado porque arcillas modificadas reivindicadas en 8 presentan actividad catalítica en la oxidación de fenol, expresada como conversión de fenol y selectividad hacia CO_2 .

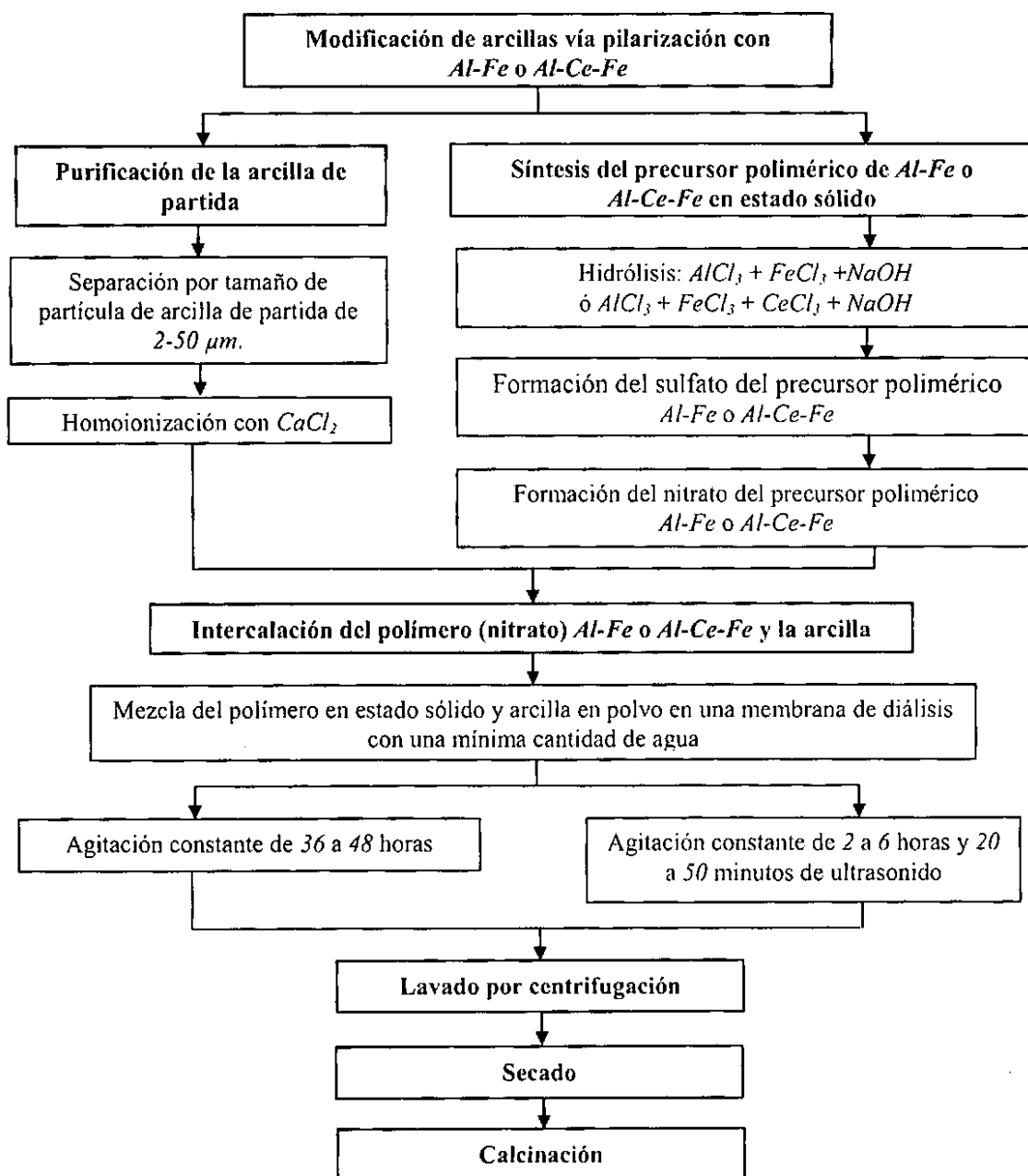


Figura 1.

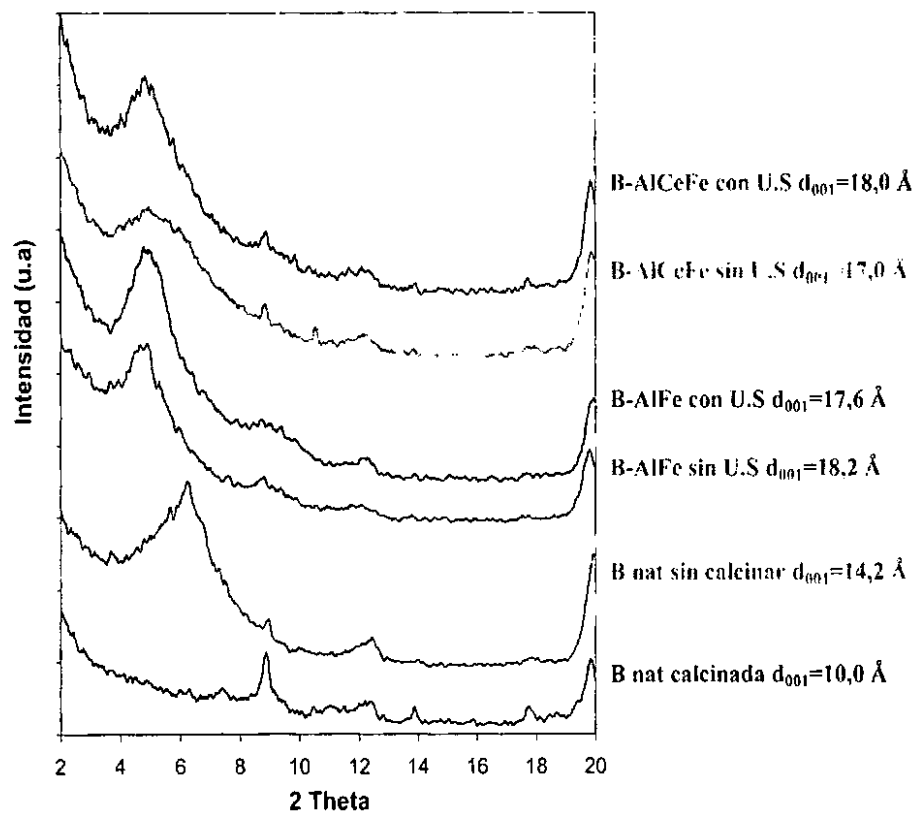


Figura 2.

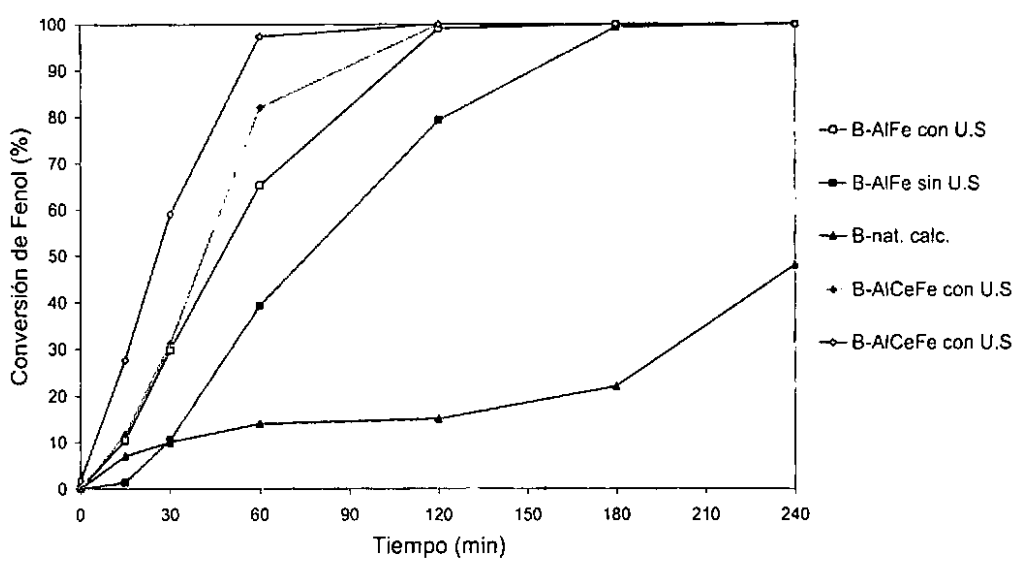


Figura 3.

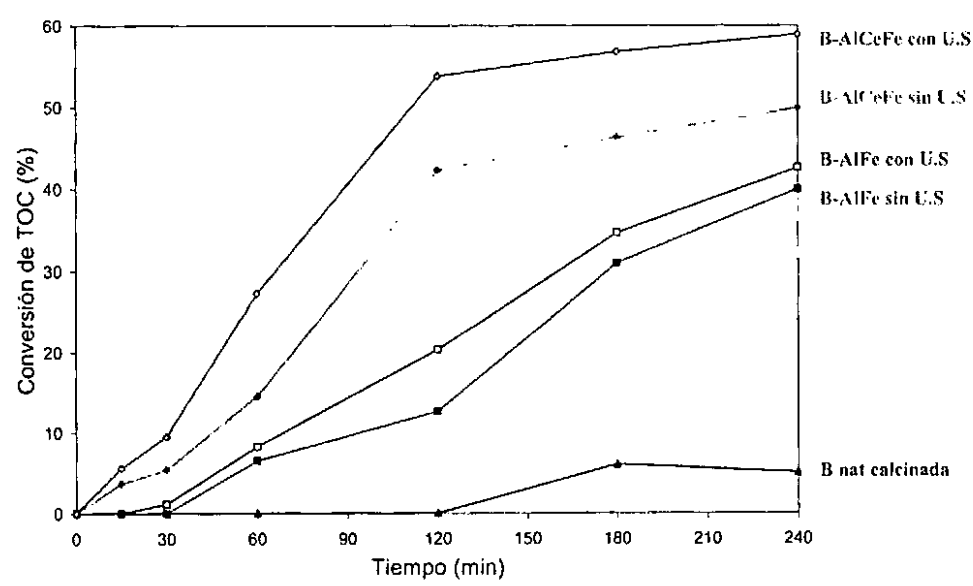


Figura 4.

PATENTES CITADAS

4855268	Agosto 1989	Raythatha
---------	-------------	-----------

Patentes relacionadas U.S.

4176090	Noviembre 1979	Vaughan et al.
4248739	Febrero 1981	Vaughan et al.
4621070	Diciembre 1985	Pinnavaia et al.
4637991	Enero 1987	Battiste et al.
4719191	Enero 1988	Battiste et al.

OTRAS REFERENCIAS

- [1] R. A. Schoonheydt; T. Pinnavaia; G. Lagaly; N. Gangas. *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 2367.
- [2] D. E. Vaughan. *Catalysis Today* **1988**, 2, 187.
- [3] *Applied Catalysis* **1984**, 11, 166.
- [4] Z. Ding; H. Y. Zhu; P. F. Greenfield; G. Q. Lu. *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, 238, 267.
- [5] Z. Ding; J. T. Klopogge; R. Frost; L. H. Zhu. *Journal of Porous Materials* **2001**, 8, 273.
- [6] A. Aouad; T. Mandalia; F. Bergaya. *Applied Clay Science* **2005**, 28, 175.
- [7] R. A. Schoonheydt; H. Leeman. *Clay Minerals* **1992**, 27, 249.
- [8] L. Storaro; M. Lenarda; R. Ganzerla; A. Rinaldi. *Microporous Material* **1996**, 6, 55.
- [9] N. Frini; M. Crespin; M. Trabelsi; D. Messad; H. Van Damme; F. Bergaya. *Applied Clay Science* **1997**, 12, 281.
- [10] G. Fetter; G. Heredia; L.A. Velazquez; A.M. Maubert; P. Bosch. *Applied Catalysis A: General*, **1997**, 162, 41.
- [11] S. Moreno; E. Gutierrez; A. Alvarez; N.G. Papayannakos; G. Poncelet. *Applied Catalysis A: General* **1997**, 165, 103.
- [12] L. Storaro; M. Lenarda; M. Perissinotto; V. Lucchini; R. Ganzeria. *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, 20, 317.
- [13] M. A. Vicente; J-F. Lambert. *Clays and Clay Minerals* **2003**, 51, 169.
- [14] G. Furrer; C. Ludwig; P. W. Schindler. *Journal of Colloid and Interface Science* **1992**, 149, 56.
- [15] I. Pálkó; K. Lázár; I. Kiricsi. *Journal of Molecular Structure* **1997**, 410-411, 547.
- [16] S. P. Katdare; V. Ramaswamy; A.V. Ramaswamy. *Catalysis Today* **1999**, 49, 313.
- [17] S. P. Katdare; V. Ramaswamy; A. V. Ramaswamy. *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, 37(3), 329.
- [18] V. Singh; V. Sapehiya; G. L. Kad. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004** 210, 119.
- [19] C. A. Black; D. D. Evans; L.E. Ensminger; J. L. White; F. E. Clarck. *Methods of soil analysis*, Part 1. Cap 43. American Society of Agronomy, Inc., Publisher, **1965**, USA.
- [20] L. Storaro; M. Lenarda; R. Gazerla; A. Rinaldi. *Microporous Materials* **1996**, 6, 55.

- [21] R. H. Raythatha. *In United States Patent 4,855,268*, **1989**.
- [22] J. Carriazo; E. Guélou; J. Barrault; J. M. Tatibouët; R. Molina; S. Moreno. *Catalysis Today* **2005**, 107-108, 126.
- [23] J. Carriazo; E. Guélou; J. Barrault; J. M. Tatibouët; R. Molina; S. Moreno. *Water Research* **2005**, 39, 3891.
- [24] J. Carriazo; E. Guélou; J. Barrault; J. M. Tatibouët; S. Moreno. *Applied Clay Science* **2003**, 22, 303.