

EXTRUIDOS DE AlFe-PILC EN LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DE FENOL**AlFe-PILC EXTRUDED IN THE CATALYTIC OXIDATION OF PHENOL****EXTRUDADOS AlFe-PILC NA OXIDAÇÃO CATALITICA DO FENOL**Nancy R. Sanabria¹, Rafael A. Molina¹, Sonia Moreno^{1,2}

Recibido: 23/02/10 – Aceptado: 30/04/10

RESUMEN

Extruidos de AlFe-PILC con forma de cilindro compacto se emplearon como catalizadores en la reacción de oxidación de fenol en medio acuoso. Debido a que el proceso de elaboración de los extruidos con fase activa AlFe-PILC afecta la actividad intrínseca del catalizador, en este trabajo se determinaron la resistencia mecánica y la estabilidad química del catalizador conformado, así como las limitaciones difusionales por efecto de la aglomeración. Los extruidos se elaboraron con la proporción másica 42/28/30 de arcilla intercalada con AlFe, aglomerante (mezcla 50/50 de bentonita sódica y cálcica) y agua, exhibiendo elevada resistencia mecánica y estabilidad química a la inmersión en agua. Los extruidos de AlFe-PILC presentaron un factor de efectividad menor a 1; por tanto, la reacción se encuentra limitada por la difusión intrapartícula.

Palabras clave: arcilla pilarizada, extruido, oxidación de fenol, difusión intrapartícula.

ABSTRACT

AlFe-PILC catalyst shaped as extruded compact cylinders was used in the oxidation of phenol in an aqueous medium. As the process of manufacturing AlFe-PILC extruded, affects the intrinsic activity of the catalyst, in this work the mechanical resistance, the chemical stability and the diffusional limitations of the catalyst conformated were determined. The extruded were manufactured with mass ratio 42/28/30 of intercalated clay with AlFe, binder (50/50 mixture of sodium and calcium bentonite) and water, exhibiting high mechanical resistance and chemical stability to immersion in water. The extruded AlFe-PILC showed an effectiveness factor less than 1, therefore, the reaction is limited by intraparticle diffusion.

Key words: pillared clay, extruded, phenol oxidation, intraparticle diffusion.

RESUMO

Catalisador AlFe-PILC extrudado em forma de cilindro compacto foi utilizada na

1 Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Carrera 30 No. 45-03, Bogotá, Colombia.

2 smorenog@unal.edu.co

reação de oxidação do fenol em meio aquoso. Dado que o processo de desenvolvimento da fase ativa extrudados com AlFe-PILC afeta a atividade intrínseca do catalisador, neste trabalho determinar a resistência mecânica e estabilidade química do catalisador formando, e as limitações difusionais. Os extrudados foram produzidos com a relação massa 42/28/30 de argila intercaladas com AlFe, aglutinante (50/50 mistura de bentonita de sódio e cálcio) e água, exibem alta resistência mecânica e estabilidade química de imersão em água. Os extrudados AlFe-PILC mostrou um factor de eficácia menor a 1, portanto, a reação é limitada pela difusão intrapartícula.

Palavras-chave: argila pilarizada, extrudado, oxidação do fenol, difusão intrapartícula.

INTRODUCCIÓN

Barrer y MacLeod fueron los primeros en introducir el concepto de transformación de sólidos laminares en estructuras porosas por inserción de moléculas en el espaciado laminar de minerales arcillosos tipo esmectita (1). El término “pilarizada” y “pilarización” fue empleado para designar el proceso en el cual moléculas inorgánicas robustas se intercalan entre las láminas de las arcillas mediante un mecanismo de intercambio iónico seguido de remoción del solvente. Posteriormente el sólido se calcina, preservando la estructura del mineral arcilloso y dando lugar a la formación de pilares en el espacio interlaminar (2, 3). La introducción de pilares, además de aumentar la resistencia y estabilidad térmica del material arcilloso, proporciona micro y mesoporosidad, aumenta el área superficial, da

mayor acceso a los sitios ácidos presentes en la arcilla natural y genera especies potencialmente activas para una reacción específica (2-4).

La estructura química del pilar puede ser modificada por la síntesis de pilares mixtos, los cuales se obtienen a partir de la hidrólisis de soluciones que contienen varios cationes metálicos. El catión pilarizante principal es el aluminio y el segundo catión inorgánico se adiciona para mejorar la estabilidad térmica y las propiedades adsorptivas y catalíticas de la arcilla pilarizada (4, 5). Las arcillas pilarizadas con AlFe (AlFe-PILC, PILC es la abreviatura de *pillared inter layered clays*) han demostrado ser catalizadores eficientes en la reacción de oxidación de fenol en condiciones extremadamente suaves de temperatura y presión (25 °C y presión atmosférica) y con elevada estabilidad en medio acuoso, lo cual hace que estos materiales sean considerados como una alternativa para la oxidación de compuestos orgánicos (6-8).

El desarrollo industrial de catalizadores basados en arcillas pilarizadas depende de la capacidad de conformar el material en polvo en una forma comercial (*pellets*, aglomerado, extruido) que conserve las propiedades químicas y de reactividad de la fase activa, y de que, además, pueda ser empleada en reactores de lecho fijo con bajas caídas de presión (9, 10). Los lechos fijos convencionales formados por partículas del catalizador en polvo presentan efectos adversos puesto que inciden sobre parámetros tan importantes como la caída de presión. En cuanto a las limitaciones difusionales, las variables que la reducen –tales como mayor velocidad del fluido (para la difusión ex-

terna) y reducción del tamaño de partícula del catalizador (para la difusión interna)– producen un aumento de la caída de presión del lecho. Cuando ambos parámetros deben optimizarse, se emplean soportes estructurados para asegurar el paso del fluido con bajas caídas de presión (11). La elaboración de *pellets* basados en arcillas pilarizadas está asociada a la formación de mezclas con características de plasticidad adecuadas que puedan ser extruidas y sometidas a tratamiento térmico, sin modificar considerablemente las propiedades texturales y químicas de la fase activa. Además, la estructura extruida, una vez tratada térmicamente, debe presentar buena resistencia mecánica y estabilidad en el medio de reacción (12).

Cuando los reactivos se difunden hacia el interior de los poros del catalizador extruido, la concentración en el exterior del poro es mayor que el interior; por tanto, no toda la superficie catalítica es accesible para la misma concentración. Adicionalmente, los poros del catalizador no son rectos ni cilíndricos, sino que pueden estar compuestos de una serie de trayectos tortuosos, con interconexiones de área transversal variable. Por consiguiente, la velocidad de reacción está limitada por la difusión de los reactivos o productos desde la superficie externa al interior del catalizador (resistencia interna o intrapartícula) (13).

En este trabajo se determinaron la plasticidad de la arcilla de partida y la mezcla de extrusión, así como la resistencia mecánica y la estabilidad química del catalizador extruido, aspectos fundamentales en la conformación de materiales cerámicos. Igualmente, se evaluaron tanto

la actividad de los extruidos basados en AlFe-PILC como la fase activa en forma de polvo, y a partir de los datos de conversión de fenol en función del tiempo se cuantificó la resistencia a la difusión intrapartícula.

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis de AlFe-PILC

La arcilla de partida correspondió a una bentonita proveniente del Valle del Cauca, Colombia, la cual se separó por tamaño de partícula ($< 2 \mu\text{m}$) según el procedimiento de sedimentación gravimétrica (14) y se homoionizó con CaCl_2 . Para el proceso de homoionización, la fracción separada de arcilla se suspendió al 5% p/v en una solución de CaCl_2 0,5 M (15) y se agitó durante 12 h (dos intercambios); posteriormente se lavó con agua destilada hasta conductividad cercana a $20 \mu\text{S}/\text{cm}$, y finalmente se secó a 60°C . La concentración de Fe empleada en la síntesis del agente pilarizante sólido fue del 5% molar. Los detalles de la síntesis del agente pilarizante mixto AlFe y del procedimiento de modificación de la arcilla en medio concentrado se encuentran ampliamente descritos en la literatura (16, 17).

Elaboración de extruidos de AlFe-PILC

Para la manufactura de los extruidos se empleó arcilla intercalada con AlFe como fase activa, una mezcla 50/50 de bentonita natural en forma sódica (B-Na) y cálcica (B-Ca) como aglomerante y agua como lubricante. La composición de la mezcla se determinó con base en ensayos previos que incluyeron: variación de la relación fase activa/aglomerante y ensayos de re-

sistencia mecánica y estabilidad química (inmersión en agua) de los extruidos después de ser sometidos a diferentes tratamientos térmicos, encontrándose una relación másica óptima de 42/28/30 de fase activa, aglomerante y agua (18). Los extruidos fueron secados a 60 °C, calcinados a 500 °C por 2 h, y las dimensiones finales después del corte fueron $d_{\text{ext}} = 1,96$ mm y $L = 4,0$ mm (Figura 1). Con el fin de evaluar la contribución catalítica del aglomerante, se elaboraron extruidos cilíndricos con la mezcla formada por bentonita sódica y cálcica.

Caracterización de la arcilla pilarizada y los extruidos

La caracterización de la bentonita natural (B-nat) y la bentonita pilarizada con AlFe mediante fluorescencia de rayos X (FRX), capacidad de intercambio catiónico (CIC), difracción de rayos X (DRX), adsorción-desorción de N_2 a 77 K y reducción a temperatura programada (TPR- H_2) se encuentra detallada en la literatura (16, 17).

La plasticidad de la mezcla de extrusión se determinó empleando el método de Atterberg (19), siguiendo la norma D-4318 de la ASTM (20), en la cual una pasta compuesta por la fase activa, el aglomerante y el agua se secó progresivamente pasando del estado líquido al plástico y finalmente al sólido. Los valores que se determinaron con este método fueron: límite líquido (LL), límite plástico (LP), índice de plasticidad (IP) y límite de contracción o retracción (LC).

Los patrones de difracción de rayos X de la mezcla de extrusión fueron tomados en un equipo LabX XRD-6000 Shimadzu, con un tamaño de paso de $0,02$ ° 2θ y

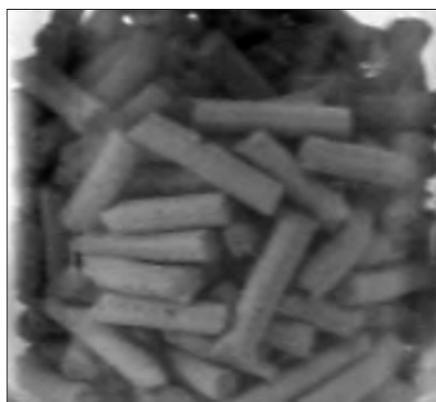


Figura 1. AlFe-PILC (fase activa) y extruidos de AlFe-PILC con forma de cilindro compacto.

tiempo de paso 2 s, usando radiación $Cu-K\alpha$.

La resistencia mecánica de los extruidos se evaluó en un analizador universal de textura TA-TX Plus. A partir de la gráfica fuerza-tiempo se determinó la variación de la fuerza puntual confinada en sentido transversal al eje hasta fractura. Para esta prueba se utilizó una sonda cilíndrica de acero inoxidable de 25 mm de diámetro y fue aplicada una fuerza de 0,5 kg_f.

La estabilidad a la inmersión en agua de los extruidos se evaluó de manera cualitativa. Para este ensayo, una o varias

porciones del extruido se depositaron en un vial de vidrio transparente con 20 mL de agua destilada y se realizaron observaciones al tiempo cero y a las 24 h para valorar visualmente si el extruido se destruye, se agrieta, se fragmenta o permanece igual después del contacto con el agua.

Ensayos de actividad catalítica

La actividad catalítica de AlFe-PILC (fase activa) y los extruidos de AlFe-PILC (*pellets* cilíndricos) se evaluaron en la reacción de oxidación de fenol en medio acuoso. Los ensayos con la fase activa en forma de polvo se realizaron según el procedimiento reportado en trabajos previos (7, 8, 16, 17). Para los ensayos con los extruidos se empleó un reactor semi-batch de vidrio tipo cesta (21), con una capacidad de 400 mL, abierto a la atmósfera, termostatado a 25 °C, con agitación magnética constante (700 rpm) y provisto de cuatro cestas elaboradas en malla plástica (para contener los extruidos) sujetas a

un eje de acero inoxidable, el cual está conectado a un motor (Figura 2). Para estos experimentos de emplearon 250 mL de solución de fenol 5×10^{-4} M, 2,08 g de extruido, 20 mL de H_2O_2 0,1 M y se ajustó el pH del medio reaccionante a 3.7.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se resumen los resultados de la caracterización de la bentonita natural y la arcilla pilarizada con AlFe. Se observó un decrecimiento en la relación másica Si/Al de AlFe-PILC (Si/Al = 1,60) respecto a la bentonita de partida (Si/Al = 2,26), lo cual verificó la modificación química del material, resultado acorde con la disminución en la capacidad de intercambio catiónico (CIC) del sólido modificado (17). El contenido de Fe en AlFe-PILC fue ligeramente menor al de la bentonita de partida, debido a la baja concentración de Fe en el agente pilarizante (0,17% p/p) y a que el Fe presente

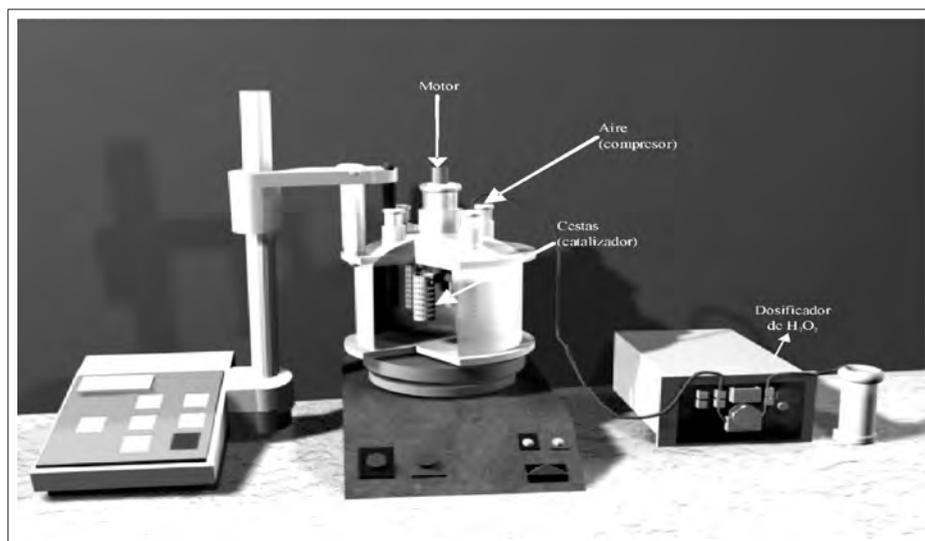


Figura 2. Esquema del reactor de mezcla completa tipo cesta.

Tabla 1. Caracterización química, estructural y textural de la bentonita y la arcilla pilarizada.

Muestra	Si (%)	Al (%)	Fe (%)	CIC (meq/100 g)	d_{001} (Å)	$S_{BET-Remy}$ (m ² /g)	$S_{microporo}$ (m ² /g)
B-nat (60 °C)	24,9	11,0	6,9	46,4	13,8	44	2
AlFe-PILC (400 °C)	21,6	13,5	5,4	13,9	18,2	160	127

en la arcilla natural puede ser intercambiado durante la modificación (16). El corrimiento de la reflexión d_{001} correspondiente al espaciado basal de 13,8 Å para la arcilla de partida (B-nat sin calcinar) hacia valores mayores, confirmó la modificación estructural del sólido AlFe- PILC. En general, el proceso de pilarización con AlFe condujo a modificaciones de la textura del sólido respecto a la arcilla de partida, aumentando considerablemente el área superficial total ($S_{BET-Remy}$) y el área microporosa ($S_{microporo}$) (17).

De otro lado, la plasticidad de las arcillas se ha definido como la capacidad de deformación bajo esfuerzo sin pérdida de la cohesión; por tanto, dicha propiedad posibilita que la arcilla pueda moldearse. La determinación de los límites de Atterberg se efectuó para valorar preliminarmente la plasticidad y para establecer la moldeabilidad en crudo de la pasta arcillosa (22). Los límites de consistencia de la bentonita sódica y cálcica (aglomerante) y de la mezcla formada por arcilla intercalada con AlFe/B-Na/B-Ca en proporción másica 60/20/20 se muestran en la Tabla 2. El ín-

dice de plasticidad de la B-Na fue 5,4 veces el de la B-Ca, lo cual indica que la primera tiene mayor plasticidad y facilidad de ser moldeada; sin embargo, al retener mayor cantidad de agua en la estructura, la contracción en el secado es mayor. Aunque la bentonita sódica es la que desarrolla mayor plasticidad, es a su vez la que tiene un límite de contracción más elevado, lo que constituye un aspecto poco conveniente para un aglomerante, debido a que las pérdidas de agua por efecto del secado afectan dimensionalmente el material, disminuyendo su estabilidad mecánica. De acuerdo con los análisis de los límites de consistencia, el aglomerante seleccionado para la elaboración de los extruidos corresponde a una mezcla 50/50 de B-Na y B-Ca, donde la B-Na aporta alta plasticidad a la mezcla y facilita el proceso de extrusión, en tanto que la B-Ca disminuye los efectos por contracción asociados al secado del material. Este último aspecto es muy importante en la elaboración de extruidos de AlFe-PILC, puesto que el material conformado debe ser secado y tratado térmicamente a 500 °C sin que se agriete.

Tabla 2. Límites de consistencia de la bentonita natural y mezcla de extrusión (arcilla intercalada con AlFe/B-Na/B-Ca en proporción másica 60/20/20).

Muestra	LL (%)	LP (%)	LC (%)	IP (%)
B-Na	322	39	41	283
B-Ca	96	44	17	52
Mezcla de extrusión	91	38	15	53

En general, la mezcla de extrusión formada por arcilla intercalada con AlFe, bentonita sódica, bentonita cálcica y agua se puede catalogar como plástica ($IP > 50\%$), y en el diagrama de Casagrande se ubicaría en la zona correspondiente a arcillas inorgánicas de alta plasticidad (19, 23, 24), conservando las características reológicas del aglomerante empleado. Cabe resaltar que en arcilla intercalada, los cationes de compensación han sido remplazados en su mayoría por polihidroxidaciones multimetálicos y estos no asocian agua de hidratación; por tanto, este componente imparte muy baja plasticidad a la mezcla.

Para analizar la influencia de las propiedades mecánicas de los extruidos en función de la dirección en la cual se aplica la carga, se realizaron ensayos de compresión uniaxial a los extruidos (fuerza vs. tiempo) con una sonda cilíndrica de 25 mm de diámetro (Tabla 3). En el proceso de extrusión de pastas arcillosas ocurren fenómenos de orientación preferente de las partículas de los minerales laminares en la dirección paralela al eje de extrusión (25). La fuerza y el trabajo de fractura en los extruidos cilíndricos tratados térmicamente a 500 °C fueron menores cuando la carga se aplicó en la dirección paralela a la orientación de las partículas, debido a que la relación diámetro/altura fue de 0,25, y en el sentido de aplicación del es-

fuerzo (paralelo a la orientación de las partículas) la resistencia a la fractura es inversamente proporcional a la longitud de la pieza. Estas mediciones pueden correlacionarse con la desactivación mecánica del catalizador al ser empleado en reactores de lecho fijo, donde suele presentarse pérdida del material catalítico por atrición, abrasión o rompimiento.

La estabilidad química de los extruidos se midió cualitativamente mediante ensayos de inmersión en agua. Los extruidos tratados térmicamente a 105 °C se destruyeron al contacto con el agua (Figura 3a) debido a que la arcilla natural empleada como aglomerante tiene elevada capacidad de rehidratación. Los extruidos calcinados a 400 °C presentaron grietas en la superficie después de las 24 h de inmersión en agua (Figura 3b), y los tratados a 500 °C (Figura 3c) exhibieron alta estabilidad en medio acuoso, incluso después de un mes de inmersión. Convencionalmente, la arcilla intercalada con AlFe es calcinada a 400 °C con el fin de generar los pilares, mejorar la resistencia y estabilidad del material, proporcionar porosidad y aumentar el área superficial. Como a 400 °C no se logró completa estabilidad de los extruidos en medio acuoso, se eligió 500 °C como la temperatura de tratamiento térmico de los extruidos.

Tabla 3. Propiedades mecánicas de los extruidos de AlFe-PILC en función de la dirección en la cual se aplicó la carga.

Extruido	Carga aplicada ↓	Fuerza (N)	Trabajo de fractura (N.s)
Cilindro compacto de AlFe-PILC, L = 4,0 mm		137,1	23,4
		60,1	14,3



Figura 3. Ensayos de estabilidad mecánica de los extruidos de AlFe-PILC en función del tratamiento térmico: a) 105 °C, b) 400 °C y 500 °C.

En la Figura 4 se observa el patrón de DRX de la bentonita natural (B-nat), de la arcilla pilarizada con AlFe (AlFe-PILC) y del extruido después del tratamiento térmico a 500 °C (Extr AlFe-PILC). El difractograma del sólido AlFe-PILC en polvo reveló la introducción efectiva del polication metálico y la posterior formación del pilar en el espacio interlaminar, y el DRX del extruido de AlFe-PILC exhibió igualmente la señal característica de la arcilla pilarizada ($\approx 18,0 \text{ \AA}$).

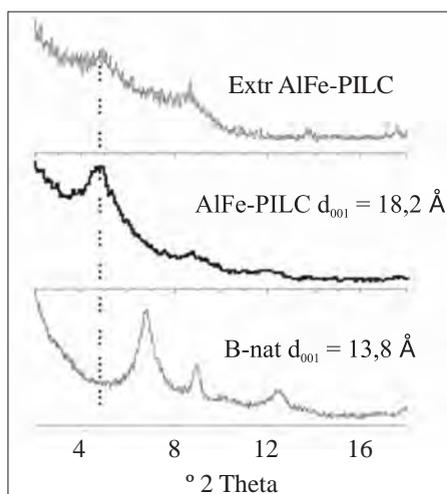


Figura 4. DRX de la arcilla natural, la arcilla pilarizada en polvo y el extruido de AlFe-PILC.

En la Tabla 4 se resumen los resultados del análisis textural de la arcilla natural, la arcilla pilarizada con AlFe (en polvo) y el extruido respectivo. En general, el extruido de AlFe-PILC conservó las propiedades texturales de la fase activa en polvo, y la disminución en el área superficial y volumen de microporo con respecto a la arcilla pilarizada se debió a las características del aglomerante empleado (bentonita natural que se encuentra en una proporción másica del 40% en el extruido seco).

Los resultados de la actividad catalítica de AlFe-PILC y el extruido con fase activa AlFe-PILC mostraron el efecto benéfico de la introducción de las especies de AlFe (pilares) en el sólido, tanto en la conversión de fenol como de COT (Figuras 5a y 5b). La fase activa en forma de polvo logró el 100% de conversión de fenol a las 2 h de reacción y 62,0% de conversión de COT a las 8 h de reacción, en tanto que el extruido de AlFe-PILC alcanzó 100% de conversión de fenol a las 7 h y 53,2% de conversión de carbono orgánico total (COT) al cabo de 8 h de reacción. La concentración de Fe lixiviado por los catalizadores durante la reacción fue menor a 0,14 mg/L, demostrando una

Tabla 4. Caracterización textural de los diferentes sólidos.

Muestra	$S_{\text{BET-Renvy}}$ (m^2/g)	$V_{\text{microporo}}$ (cm^3/g)
B-nat (60 °C)	44	0,0006
AlFe-PILC (500 °C)	138	0,0318
Extr AlFe-PILC (500 °C)	70	0,0131

gran estabilidad de la fase activa en el medio de reacción. Es importante señalar que aunque el tiempo para alcanzar los mismos niveles de conversión se incrementa, la actividad catalítica de los extruidos con un contenido mucho menor de fase activa (0,17% p/p de Fe en el agente pilarizante empleado en la síntesis de AlFe-PILC) se conserva. Las diferencias en actividad y selectividad del extruido de AlFe-PILC respecto a la fase activa en polvo fueron debidas al proceso de aglomeración, el cual generó resistencias difusionales. Dichas resistencias difusionales fueron puestas en evidencia a través de la determinación de factores como el módulo de Thiele y el factor de efectividad de los materiales.

Los datos de conversión de fenol en función del tiempo fueron satisfactoriamente ajustados a una ecuación cinética de primer orden, tal y como ha sido reportado en la literatura (26). Para la determinación de la constante de velocidad de reacción (k) se tomaron datos experimentales después de superado el periodo de inducción (30 minutos para el catalizador en polvo y 2 h para el extruido). Para cuantificar la disminución de la velocidad de reacción debida a la resistencia a la difusión en el poro se empleó el factor de efectividad, (η), definido como el cociente entre la velocidad de reacción real (obtenida con el extruido) y la velocidad de reacción que se observaría si toda la superficie estuviera expuesta (correspon-

diente a la fase activa en forma de polvo). En particular, para reacciones de primer orden:

$$\eta = \frac{\tanh \phi}{\phi}$$

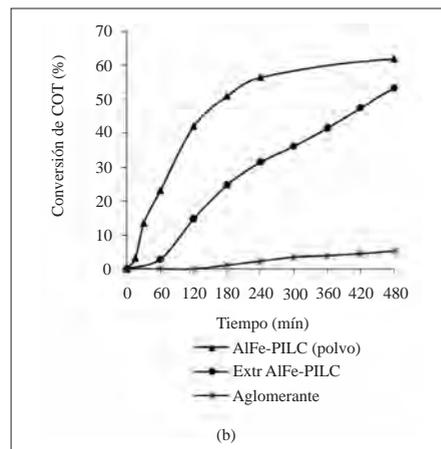
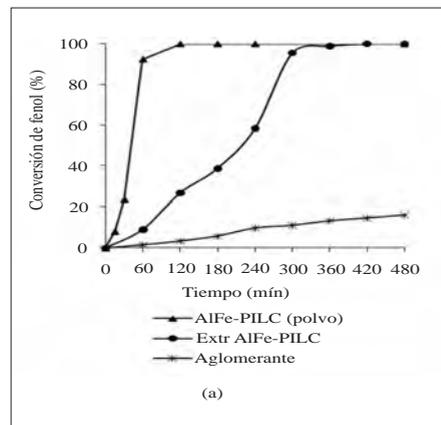
**Figura 5.** Conversión de fenol (a) y COT (b) de la fase activa en polvo, el extruido de AlFe-PILC y el aglomerante.

Tabla 5. Constante de velocidad de reacción, factor de efectividad y módulo de Thiele para la fase activa en polvo y el extruido de AlFe-PILC.

Muestra	κ (min ⁻¹)	η	ϕ
AlFe-PILC	0,1149	≈ 1,0	< 0,5
Extr AlFe-PILC	0,0047	4,1x10 ⁻²	24,4

Donde ϕ , una magnitud adimensional, es conocida como módulo de Thiele (13, 21). No se consideraron las limitaciones a la transferencia de masa externa, dado que la agitación en el reactor de mezcla completa es superior a 400 rpm (27), lo cual garantiza un perfil de concentración y temperatura uniforme en todo el reactor. En la Tabla 5 se resumen los resultados obtenidos a partir del análisis de la conversión de fenol vs. tiempo para la fase activa en forma de polvo y el extruido.

El factor de efectividad de AlFe-PILC en polvo (fase activa) se consideró aproximadamente igual a 1, puesto que el diámetro de las partículas empleado fue muy pequeño (muestra tamizada en malla 100, $d_p < 150 \mu\text{m}$), y según ensayos de actividad catalítica con sólidos similares, la reacción no está limitada por la difusión interna del catalizador (27). El extruido con fase activa AlFe-PILC presentó un valor de η menor a 1; por tanto, la reacción está limitada por la difusión intrapartícula y la concentración de los reactivos disminuye dentro de los poros. Para valores grandes del módulo de Thiele ($\phi > 5$), la concentración del reactante desciende rápidamente hasta cero a medida que se desplaza hacia el interior del poro; por consiguiente, la difusión influye sobre la velocidad de reacción, y la resistencia a la difusión intrapartícula es importante y determinante en el comportamiento catalítico de los extruidos (21).

CONCLUSIONES

Las propiedades fisicoquímicas de la bentonita dependen de los cationes de intercambio presentes en la estructura. Así, la bentonita sódica es altamente hinchable, presenta límite líquido e índice de plasticidad elevado, en tanto que la bentonita cálcica es poco hinchable y presenta índices de plasticidad y contracción bajos. Por ende, el aglomerante seleccionado para la elaboración de los extruidos de AlFe-PILC correspondió a una mezcla de bentonita sódica y bentonita cálcica, donde la primera imparte plasticidad y facilita el proceso de extrusión, y la segunda disminuye los efectos por contracción asociados al secado del material.

Los extruidos de AlFe-PILC tratados térmicamente a 500 °C presentan elevada estabilidad a la inmersión en agua (no se agrieta, no se fragmenta), aspecto relevante puesto que el catalizador conformado es evaluado en la reacción de oxidación de fenol en medio acuoso.

El extruido de AlFe-PILC conservó las propiedades estructurales y catalíticas de la fase activa en forma de polvo, y las diferencias en tiempo para lograr conversiones de fenol y COT similares se debieron a limitaciones a la transferencia de masa, como resultado del proceso de aglomeración. Los valores obtenidos para el factor de efectividad y módulo de Thiele confirmaron que la concentración de los reactivos disminuye dentro del aglomerado del catalizador, y,

por tanto, la reacción se encuentra limitada por la difusión intrapartícula.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al proyecto DIB (código Hermes 11166) de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, por la financiación parcial de esta investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Barrer, R. M.; MacLeod, D. M. Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites. *Trans. Faraday Soc.* 1955. **51**: 1290-1300.
2. Schoonheydt, R. A.; Pinnavaia, T.; Lagaly, G. Pillared layers and pillared layered solids. *Pure Appl. Chem.* 1999. **71** (12): 2367-2371.
3. Vaughan, D. E. W. Pillared clays - a historical perspective. *Catal. Today.* 1988. **2** (2-3): 187-198.
4. Bergaya, F.; Aouad, A.; Mandalia, T. Chapter 7.5. Pillared clays and clay minerals. En: *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science.* Amsterdam: Elsevier. 2006. pp. 393-421.
5. Gil, A.; Gandía, L. M.; Vicente, M. A. Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays. *Cat. Rev. - Sci. Eng.* 2000. **45** (1-2): 45-212.
6. Barrault, J.; Abdellaoui, M.; Bouchoule, C.; Majeste, A.; Tatibouët, J. M.; Louloudi, A.; Papayannakos, N.; Gangas, N. H. Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. *Appl. Catal., B.* 2000. **27** (4): L225-L230.
7. Carriazo, J.; Guélou, E.; Barrault, J.; Tatibouët, J. M.; Molina, R.; Moreno, S. Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity. *Catal. Today.* 2005. **107-108**: 126-132.
8. Carriazo, J.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A.; Moreno, S.; Molina, R. Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions. *Appl. Catal., A.* 2007. **317** (1): 120-128.
9. Mohino, F.; Martin, A. B.; Salerno, P.; Bahamonde, A.; Mendioroz, S. High surface area monoliths based on pillared clay materials as carriers for catalytic processes. *Appl. Clay Sci.* 2005. **29** (2): 125-136.
10. Mohino, F.; Ávila, P.; Salerno, P.; Mendioroz, S. PILC-based monolithic catalysts for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides by methane in oxygen excess. *Catal. Today.* 2005. **107-108**: 192-199.
11. Ávila, P.; Montes, M.; Miró, E. Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies. *Chem. Eng. J.* 2005. **109** (1): 11-36.
12. Forzatti, P.; Ballardini, D.; Sighicelli, L. Preparation and characterization of extruded monolithic ceramic catalysts. *Catal. Today.* 1998. **41** (1-3): 87-94.
13. Fogler, H. S. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. Méxi-

- co, D.C.: Prentice Hall. 2001. pp. 738-808.
14. Black, C. A.; Evans, D. D.; White, J. L.; Ensminger, L. E.; Clarck, F. E. Methods of soil analysis. Madison-USA: American Society of Agronomy Inc. Publisher. 1965. pp. 545-567.
 15. Storaro, L.; Lenarda, M.; Ganzerla, R.; Rinaldi, A. Preparation of hydroxy Al and Al/Fe pillared bentonites from concentrated clay suspensions. *Microporous Mater.* 1996. **6** (2): 55-63.
 16. Sanabria, N. R.; Centeno, M. A.; Molina, R.; Moreno, S. Pillared clays with Al-Fe and Al-Ce-Fe in concentrated medium: Synthesis and catalytic activity. *Appl. Catal., A.* 2009. **356** (2): 243-249.
 17. Sanabria, N. R.; Molina, R.; Moreno, S. Effect of ultrasound on the structural and textural properties of Al-Fe pillared clays in a concentrated medium. *Catal. Lett.* 2009. **130** (3-4): 664-671.
 18. Sanabria, N. R.; Ávila, P.; Yates, M.; Rasmussen, S. B.; Molina, R.; Moreno, S. Mechanical and textural properties of extruded materials manufactured with AlFe and AlCeFe pillared bentonites. *Appl. Clay Sci.* 2010. **47** (3-4): 283-289.
 19. Atterberg, A. Die Plastizität der Tone. *Internationale Mitteilungen für Bodenkunde.* 1911. **1**: 10-43.
 20. American Standard for Testing and Materials. ASTM D-4318: Standard test methods for liquid limit, plastic limit, and plasticity index of soils. En: ASTM International. 2005. pp. 1-8.
 21. Levenspiel, O. Chemical reactor engineering. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1999. pp. 369-426.
 22. Bastida, J.; Lores, M. T.; De la Torre, J.; Pardo, P.; López Buendía, A. M. Modificación microestructural de minerales arcillosos en ball clays de Teruel mediante tratamiento térmico. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* 2006. **45** (1): 38-45.
 23. Gippini, E. Pastas cerámicas. Madrid. Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento. 1979. pp. 48-68.
 24. Bergaya, F.; Lagaly, G. Chapter 5.0. Colloid clay science. En: Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science. Amsterdam: Elsevier. 2006. pp. 141-245.
 25. García Verduch, A.; Álvarez Estrada, D. Problemas de memoria y orientación en masas arcillosas. España. Jornadas científicas sobre cerámica y vidrio. Universidad Santiago de Compostela. 1981. pp. 11-46.
 26. Nikolopoulos, A. N.; Igglessi-Markopoulou, O.; Papayannakos, N. Ultrasound assisted catalytic wet peroxide oxidation of phenol: Kinetics and intraparticle diffusion effects. *Ultrason. Sonochem.* 2006. **13** (1): 92-97.
 27. Guo, J.; Al-Dahhan, M. Catalytic wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide over pillared clay catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. **42** (12): 2450-2460.