

# MODIFICACIÓN DE ARCILLAS COLOMBIANAS CON PILARES MIXTOS Al-Fe, Y SU EVALUACIÓN EN LA OXIDACIÓN CATALÍTICA DE FENOL EN SOLUCIÓN ACUOSA DILUIDA

Luis A. Galeano, Sonia Moreno G.\*

Recibido: 30/09/02 Aceptado: 08/11/02

**Palabras clave:** arcilla pilarizada, oxidación catalítica húmeda, oxidación de fenol.

**Key words:** Pillared clay, catalytic wet peroxide oxidation, phenol oxidation.

## RESUMEN

La legislación ambiental es particularmente restrictiva respecto a la disposición de contaminantes biorrefractarios presentes en aguas residuales. Las arcillas pilarizadas tienen gran versatilidad para ajustarse a reacciones de interés ambiental, entre otras. En el presente estudio se logran modificar arcillas de origen colombiano con soluciones de pilares mixtos Al-Fe, las cuales muestran un excelente desempeño en la oxidación catalítica de soluciones acuosas con contenidos medios de carbono orgánico total COT (36 mg C/L). Con los materiales sintetizados se alcanza una conversión total de fenol, molécula contaminante modelo, en 2 horas de reacción a 20°C y presión atmosférica; en 4 horas de reacción, se alcanza la remoción de hasta el 62% de COT de la solución obteniéndose, principalmente,

ácidos carboxílicos ligeros como subproductos, además de CO<sub>2</sub>. Los materiales son estables al medio fuertemente oxidante de la reacción, y el Fe lixiviado en la solución se encuentra en un valor cercano a 0,2 mg/L para el material de mejor desempeño catalítico.

## ABSTRACT

The environmental legislation has become in the last time particularly restrictive with the biorecalcitrant pollutants manage in the wastewaters. The pillared clays show great versatility to adjust at demands of the environmental reactions. Present study show that is achieve the modification of starting colombian clays with precursor solutions of Al-Fe mixed pillars, and is found an excellent performance of them in the catalytic oxidation of aqueous solutions with middle contents of total organic carbon TOC (36 mg C/L). The materials prepared in this way reached quantitative conversion of phenol, as model pollutant, in 2 hours of reaction at 20°C and atmospheric pressure; in 4 hours of reaction, the removal reached 62% of TOC in the solution yield-

\* Centro de Catálisis Heterogénea, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia. Correo electrónico: smoreno@ciencias.unal.edu.co

ding light carboxylic acids as main byproducts, although that  $\text{CO}_2$ . The materials are stable under strongly oxidation media of reaction, and the iron leached in the effluent is close to 0,2 mg/L for the material of better catalytic performance.

## INTRODUCCIÓN

Las políticas ambientales adoptadas en la última década restringen severamente la presencia de contaminantes orgánicos tóxicos en aguas residuales industriales. Estas medidas buscan remediar el fuerte impacto ambiental que tales compuestos pueden generar sobre el ecosistema, aun en concentraciones muy bajas, así como propender por el uso racional de los recursos acuáticos (1, 2).

El fenol es un compuesto orgánico que se caracteriza por su extremada toxicidad aun en concentraciones tan bajas como partes por billón ( $\mu\text{g C/L}$ ) y, adicionalmente, imparte un olor fuerte y desagradable al agua (3). Se han propuesto numerosas técnicas para tratar corrientes contaminadas con fenol o compuestos fenólicos, dentro de las cuales se tiene el biotratamiento. Sin embargo, para rangos de concentración intermedia (entre 50 y 20.000 mg C/L), estos efluentes son demasiado concentrados para someterlos a tratamiento biológico y, a la vez, demasiado diluidos para ser incinerados sin un excesivo gasto de energía (4). Por tal razón, numerosos autores han venido planteando algunas tecnologías alternativas que permiten el tratamiento de cargas intermedias de COT en efluentes contaminados con compuestos biorrefractarios como el fenol, denominados procesos de oxidación húmeda con aire (5).

Todos ellos son procesos catalíticos que proceden con el agente activo, bien sea en fase homogénea o en fase heterogénea. Infortunadamente, trabajan en condiciones de presión y temperatura extremas, lo cual los hace energéticos y tecnológicamente muy costosos. Además, aquellos que operan con catálisis homogénea requieren un paso adicional donde se deben retirar los metales activos del líquido una vez finalizada la reacción. Otros procesos de oxidación catalítica húmeda se hacen con catalizadores sólidos que cumplen la misma tarea, manteniendo desempeños similares pero en condiciones de presión y temperatura cercanas a las ambientales. Estos últimos se enmarcan dentro de una serie de tecnologías estudiadas más recientemente y denominadas procesos avanzados de oxidación (6). Todos tienen en común el empleo de radicales  $\text{HO}^\cdot$  como agente oxidante, generado mediante la activación catalizada química o fotolíticamente de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y/o  $\text{O}_3$  (7).

Las arcillas pilarizadas son materiales tipo tamiz molecular generadas sobre arcillas expandibles (tipo esmectita), que por tener sustituciones isomórficas en las láminas aluminosilíceas, poseen características de intercambiadores catiónicos apropiadas para ser modificadas por intercalación-pilarización con especies de mayor talla. Los detalles de diseño y preparación de arcillas pilarizadas (PILC) con variedad de pilares sencillos y mixtos, se describen en (8-10), así como las innumerables aplicaciones que hacen de estos materiales una de las más promisorias familias de sólidos estructurados, potencialmente explotables en el ámbito industrial a muy corto plazo (11, 12). Estudios recientes reportan el uso de arcillas Al-Fe pilarizadas y zeolita Fe-ZSM

en la oxidación catalítica de fenol, logrando actividad catalítica a condiciones de presión y temperatura medias (13-16).

En el presente artículo se detallan los principales resultados catalíticos obtenidos en la oxidación de fenol en medio acuoso diluido, empleando arcillas colombianas modificadas con precursores metálicos mixtos de Al-Fe. Se eligieron las arcillas de partida entre materiales expandibles tipo esmectita, de acuerdo con la información suministrada por el Instituto de Investigación e Información Geocientífica, Minero-ambiental y Nuclear (Ingeominas).

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Selección y purificación de sólidos

Las muestras de partida fueron recolectadas y sometidas a un tratamiento de purificación con el fin de retirar las impurezas presentes en materiales de origen natural. La metodología empleada, descrita por G. W. Kunze (17), consiste en el tratamiento de los materiales para retirar sales solubles, carbonatos, material orgánico y óxidos de hierro libres. Los tratamientos químicos realizados deben generar el menor cambio estructural posible a la fracción arcillosa del material, y por tanto, las condiciones de tratamiento elegidas son muy suaves. Finalmente, se lleva a cabo la depuración de la fracción con diámetros de partícula inferiores a 2  $\mu\text{m}$ , para lo cual se hace un intercambio iónico con solución de NaCl 1M, de acuerdo con el procedimiento empleado en trabajos anteriores (18).

El sólido **BV** corresponde a bentonita del Valle del Cauca sobre la cual se han desarrollado estudios previos de caracterización (19), siendo extraída de una de las pocas minas de esmectita explotadas comercialmente en el país. La muestra **BL** proviene de una mina del municipio de Lérída, Tolima, y la muestra **BF** corresponde a una "arcillolita" yesífera proporcionada por Ingeominas y recolectada en inmediaciones del municipio de Fundación, departamento del Magdalena.

Los materiales purificados y depurados por tamaño de partícula se denotan precedidos por "Na", para indicar que se encuentran en su forma sódica. El análisis químico elemental de los sólidos crudos y purificados se resume en la tabla 1.

### Preparación de catalizadores

Las arcillas purificadas fueron modificadas por intercalación-pilarización con pilares mixtos Al-Fe empleando una relación atómica nominal  $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Al}) = 0,1$  (20, 21). El procedimiento fue el siguiente:

A una suspensión al 2% p/v de la Na-arcilla en agua se le adicionó muy lentamente, y con agitación constante, la solución precursora de Al-Fe, dejando en reposo la suspensión resultante durante 24 horas, y retirando la solución sobrenadante por sifón. La suspensión concentrada de arcilla fue lavada por diálisis. Luego el sólido se secó a 60°C dando como producto la arcilla intercalada, la cual se calcinó a 400°C por 2 horas generando la serie denominada "AlFe10P-arcilla", para denotar que en el material se han fijado las especies metálicas con el 10%

nominal de Fe, mediante el tratamiento térmico.

La solución precursora de Al-Fe se preparó de acuerdo con el método propuesto por Barrault y cols. (14), para promover la formación de especies catiónicas polihidroxiladas tipo Keggin de los metales activos. Así, se mezclaron soluciones de  $\text{AlCl}_3$  0,18M y  $\text{FeCl}_3$  0,02M en cantidades apropiadas para proveer 20 meq  $\text{M}^{3+}/\text{g}$  arcilla. Luego se hidrolizó esta solución con  $\text{NaOH}$  0,2 M a  $70^\circ\text{C}$  en cantidad suficiente para obtener una relación  $\text{OH}^-/\text{M}^{3+} = 2,0$ .

### Caracterización fisicoquímica

Los materiales de partida y modificados fueron caracterizados por diversas técnicas con el fin de estimar el cambio en sus propiedades, y la correspondencia con el desempeño catalítico de las mismas.

Se determinó la composición química de las muestras crudas y purificadas por absorción atómica en un equipo Perkin Elmer 3110, para observar cambios debidos al proceso de purificación. A los materiales modificados se les analizó Fe por fluorescencia de rayos X en un equipo SDX Siemens SRS 330, con el fin de conocer el nivel de fijación del metal activo en la arcilla.

Igualmente, se determinó la capacidad de intercambio catiónico (CIC) por análisis micro-Kjeldahl de los materiales previamente intercambiados con solución de acetato de amonio 2M (18); dicho análisis brinda información acerca del grado de intercalación de los metales pilarizantes dentro de la estructura laminar de la arcilla.

Un seguimiento de la señal  $d_{001}$  de los materiales fue realizado por difracción de rayos X (DRX en polvo en un equipo Shimadzu XRD-6000,  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5406$  nm), puesto que el desplazamiento de dicha señal hacia ángulos de reflexión menores es un indicativo del incremento en el espaciado basal del material.

Por último, se determinó el área superficial específica BET ( $S_{\text{BET}}$ ) de los sólidos con un analizador dinámico de un punto (Flowsorb analyzer 2300), ya que una modificación de arcillas por pilarización normalmente se acompaña de un incremento en el área superficial específica debido, en la mayoría de los casos, a la generación de microporosidad en el material.

### Reacción catalítica: oxidación de fenol

Los sólidos fueron evaluados en la reacción de oxidación catalítica de fenol en medio acuoso diluido, en presencia de peróxido de hidrógeno. Los ensayos se llevaron a cabo a  $20^\circ\text{C}$  y presión atmosférica, bajo el siguiente protocolo:

0,5000 g de catalizador son puestos en contacto con 100 mL de solución de fenol  $5 \cdot 10^{-4}$  M (36 mg C/L), en un reactor "semi-batch" de vidrio con agitación magnética. El pH de trabajo se ajusta a 3,7 y se burbujea aire a un flujo de 2 L/h. Se esperan 15 minutos para que el sólido se disperse de manera homogénea en el medio y la solución se sature de aire a las condiciones de presión y temperatura atmosféricas promedio, y se comienza a dosificar una solución 0,1 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  recién preparada, a una velocidad de adición de 2 mL/h, tomando muestras de 1 mL de solución en función del tiempo hasta comple-

tar 4 horas de reacción. Cada muestra es microfiltrada y analizada por cromatografía líquida de alta eficiencia (CLAE), con inyección (automuestreador) de 5  $\mu\text{L}$  en una columna BIO-RAD aminex HPX-87H (300 mm\*7,8 mm) a 45°C, eluida con 0,7 mL/min de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $5 \times 10^{-3}$  M, detectando los analitos por UV a  $\lambda=210$  nm. Adicionalmente, se determina el COT por inyección de muestras de 100  $\mu\text{L}$  en un equipo Dohrman DC-190, provisto de un tubo de combustión de cuarzo a 700°C, un catalizador de platino y un detector infrarrojo. El análisis por CLAE se hace por duplicado y el de COT por triplicado.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el análisis químico elemental de la tabla 1 se puede observar que el procedimiento de purificación generó una disminución en el contenido neto de  $\text{SiO}_2$  de los materiales, lo cual se encuentra acompañado por un incremento en el peso relativo que tienen los contenidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Teniendo en cuenta que el tratamiento realizado sobre los sólidos incluye una lixiviación química de los  $\text{FeO}_x$  libres, el hecho de que los valores en el porcentaje de hierro (expresado como

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) se incrementen después del tratamiento de purificación, puede indicar que el Fe presente en los materiales está, al menos en su mayoría, ocupando sitios estructurales de la arcilla. Respecto al contenido de MgO, el mismo razonamiento es válido para las muestras BV y BF, mientras que para la NaBL que muestra un menor contenido con respecto al material crudo, es posible que una fracción de este elemento se encuentre libre como catión interlamilar, siendo reemplazado luego del tratamiento de homoionización con Na. En cuanto a la variación del contenido de CaO, cabe resaltar que se logró retirar un gran porcentaje de la arcilla BF, debido a que dicha muestra se sometió a un tratamiento adicional con  $\text{HNO}_3$  0,3 M, con el fin de disolver la mayor cantidad de yeso posible.

Los contenidos de Na y K sugieren que la arcilla que posiblemente proporciona la mayor expandibilidad es la BV, ya que los valores relativamente altos de  $\text{K}_2\text{O}$  para la BL y la BF se constituyen en una evidencia indirecta de que estos materiales presentan un contenido importante de fases arcillosas colapsadas (18). Pese a esto, el intercambio extensivo con NaCl sustituye una pequeña porción de este catión interlamilar por  $\text{Na}^+$ , catión con ma-

**Tabla 1.** Análisis químico elemental de los materiales de partida crudos y homoionizados con Na

Muestra	$\text{SiO}_2$ (%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)	MgO (%)	CaO (%)	$\text{Na}_2\text{O}$ (%)	$\text{K}_2\text{O}$ (%)
BV	49,01	16,63	6,86	1,90	1,01	0,51	0,59
NaBV	47,51	17,96	7,72	2,35	0,99	1,49	0,74
BL	53,72	19,09	6,58	1,66	0,48	0,30	2,76
NaBL	45,59	23,44	8,79	1,36	0,20	0,38	1,98
BF	49,44	19,47	5,58	1,01	0,78	0,80	1,92
NaBF	48,15	21,92	6,72	1,07	0,06	0,49	1,60

por esfera de hidratación y, por tanto, más conveniente para una posterior modificación por intercalación-pilarización del material.

Los valores de CIC se encuentran en la tabla 2 y son consecuentes con el análisis químico, indicando nuevamente mejores propiedades de expandibilidad para BV, ya que un valor elevado de CIC está relacionado con una mayor cantidad de fases tipo esmectita en el sólido. Debe señalarse que el valor anormalmente pequeño de la BL corrobora la presencia en este material, de un alto contenido de fases colapsadas o de difícil hinchamiento. Para esmectitas puras, se encuentran en la literatura valores de CIC que oscilan entre 60 y 140 meq./100 g, dependiendo de la carga interlamina del material (10, 22).

En la tabla 2 aparece también la fracción de carga compensada, que está dada por  $(CIC_{partida} - CIC_{modificada})/CIC_{partida}$ . Dicho valor es muy útil para estimar el grado de sustitución de los complejos metálicos intercambiados en los espacios

interlaminares del material de partida y, en consecuencia, permite estimar aproximadamente el éxito del tratamiento de intercalación. Los valores para los tres materiales son muy similares, lo que sugiere una dinámica de intercambio catiónico equivalente sobre las fracciones esmectíticas de los sólidos, independiente de la proporción absoluta de las mismas en el material. Estudios previos con la bentonita del Valle del Cauca reportan un valor cercano a 0,81 como fracción de carga compensada, pilarizando con Al (23). Esta diferencia refleja que al trabajar con pilares mixtos se pueden tener restricciones adicionales a la formación de la especie tipo Keggin y, probablemente, una buena proporción de los metales en solución conforma oligómeros mixtos de menor talla y carga, cuya capacidad de intercambiarse por los cationes interlaminares originales se ve disminuida. Este punto es todavía objeto de gran controversia, y la sustitución de átomos de Fe en posiciones de coordinación dentro de la estructura Keggin, aún no ha sido completamente establecida (20).

**Tabla 2.** Capacidad de intercambio catiónico (CIC) y área superficial específica BET ( $S_{BET}$ ) para los materiales crudos y modificados

Muestra	CIC (meq/100 g)	Fracción de carga compensada	SBET (m <sup>2</sup> /g)	Fe <sub>ingres.</sub> (%)
BV	59,5		37	
NaBV	49,6		74	
AlFe10P-NaBV	23,6	0,52	111	78,7
BL	17,9		33	
NaBL	30,5		62	
AlFe10P-NaBL	15,7	0,48	80	82,3
BF	21,9		--	
NaBF	25,6		69	
AlFe10P-NaBF	12,8	0,50	82	88,7

El porcentaje de Fe intercalado ( $Fe_{\text{ingres.}}$ ) se calcula con respecto a la cantidad nominal adicionada en la solución precursora, descontando el contenido propio de cada arcilla de partida. Los resultados indican una menor fijación del metal sobre la arcilla NaBV. Sin embargo, como se verá más adelante, los resultados de DRX y de  $S_{\text{BET}}$  de los materiales modificados, sugieren que en este material una gran proporción del Fe fijado en la estructura se encuentra ocupando sitios interlaminares, bien sea haciendo parte de la estructura de pilares mixtos, o mediante fuertes asociaciones de los mismos a pilares simples de Al. En las muestras NaBL y NaBF, las especies de Fe se encuentran formando aglomerados de  $FeO_x$  cuya ubicación no es específica, y predomina en la superficie externa del material. Dicha observación se puso en evidencia mediante estudios de microscopía electrónica (24). El hecho de que la “intercalación-deposi-

ción” de tales especies tenga lugar en la superficie externa del sólido, tiene implicaciones directas sobre las propiedades texturales del material resultante, como se indica igualmente en la tabla 2 donde se aprecia un incremento superior en el área superficial del material para el que se tiene una pilarización mayoritaria (BV).

Las figuras 1 y 2 ilustran los análisis de DRX de los sólidos crudos y modificados. Las reflexiones de los materiales intercalados (figura 1) muestran un pico ancho alrededor de  $5^\circ 2\theta$  (1,76 nm), que es indicativo de la expansión del espaciado basal del material por efecto del intercambio catiónico con las especies metálicas de mayor tamaño. Sin embargo, cuando las reflexiones de los intercalados  $AlFe10I-NaBV$  y  $AlFe10I-NaBL$  se comparan con las obtenidas para las muestras purificadas (figura 2), se encuentra que sólo para NaBV la reflexión del pico  $d_{001}$

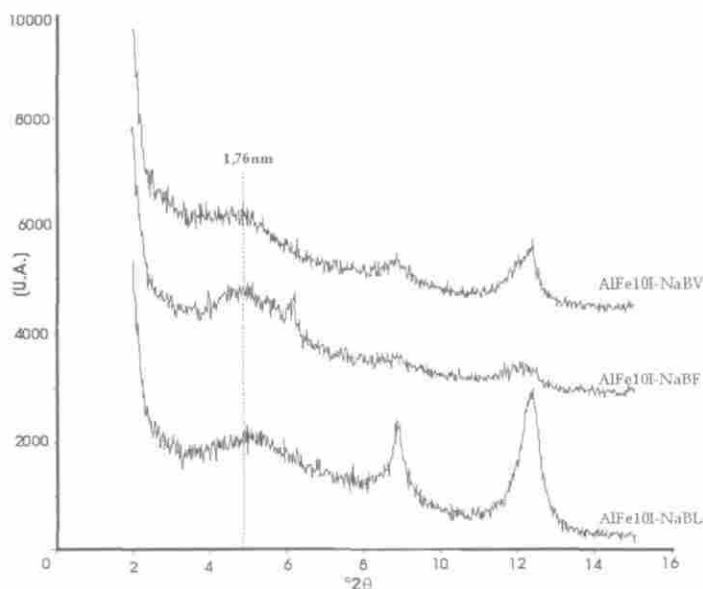


Figura 1. DRX de arcillas intercaladas (secadas a  $60^\circ C$ ).

en  $6,2^{\circ} 2\theta$  (1,42 nm), es reemplazada casi completamente por la de  $5,2^{\circ} 2\theta$  (1,70 nm), como consecuencia del tratamiento. Según Thorez (25), la reflexión a  $6,2^{\circ} 2\theta$  se presenta en cloritas y/o esmectitas, de manera que la desaparición de esta banda en la NaBV es indicativa de que, para este material, tal reflexión confirma la presencia en alta proporción de fase expandible tipo esmectita. De igual manera, los picos que son comunes a las muestras AlFe10I-NaBL y AlFe10I-NaBF en la figura 1, son evidencia de que estas arcillas contienen cantidades importantes de fases colapsadas como caolinita ( $12,4^{\circ}2\theta$ , 0,71 nm) e illita ( $8,8^{\circ}2\theta$ , 1,00 nm), a esta última se le pueden atribuir los altos contenidos de potasio en estos sólidos. La arcilla NaBV muestra las mismas reflexiones pero evidentemente en menores proporciones relativas, lo cual corre-

laciona bien con el contenido de potasio para NaBV en la tabla 1.

El pico ancho en 1,70 nm para la muestra AlFe10P-NaBV es característico de materiales pilarizados y es indicativo de que una proporción importante de oligómeros mixtos se estabilizó efectivamente en la región interlaminar del material. Sin embargo, puesto que el pico se extiende entre  $4,5$  y  $5,7^{\circ}2\theta$  (1,55-1,96 nm) aproximadamente, se puede deducir que la estructura de los pilares no es muy homogénea, posiblemente como consecuencia directa de las restricciones que imponen los sistemas mixtos.

### Actividad catalítica

En las figuras 3 y 4 aparece la actividad catalítica de las arcillas modificadas,

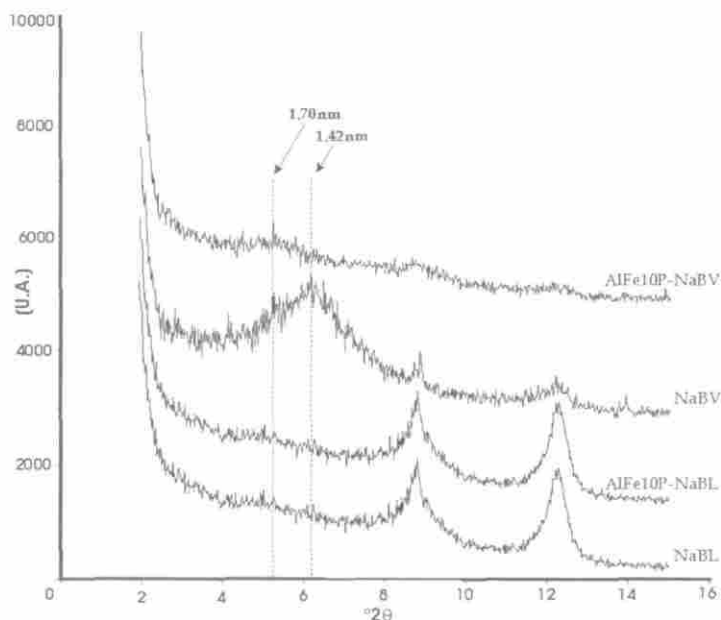
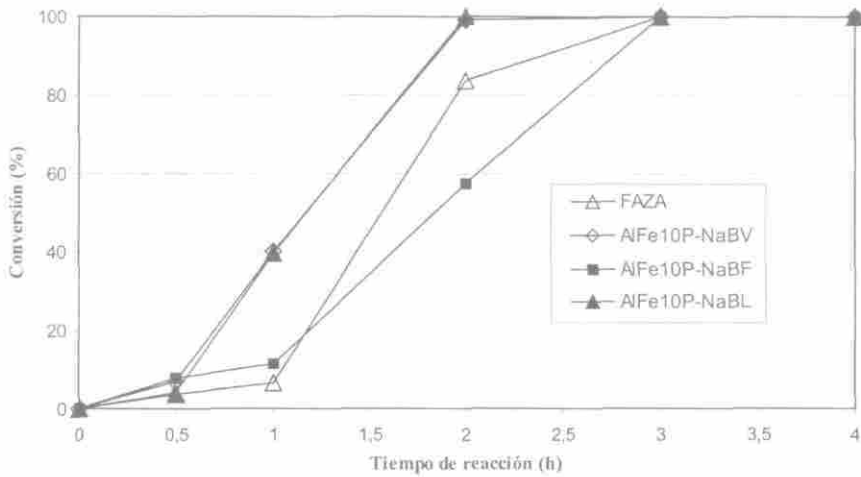


Figura 2. DRX de NaBV y NaBL modificadas y calcinadas a  $400^{\circ}\text{C}$ .



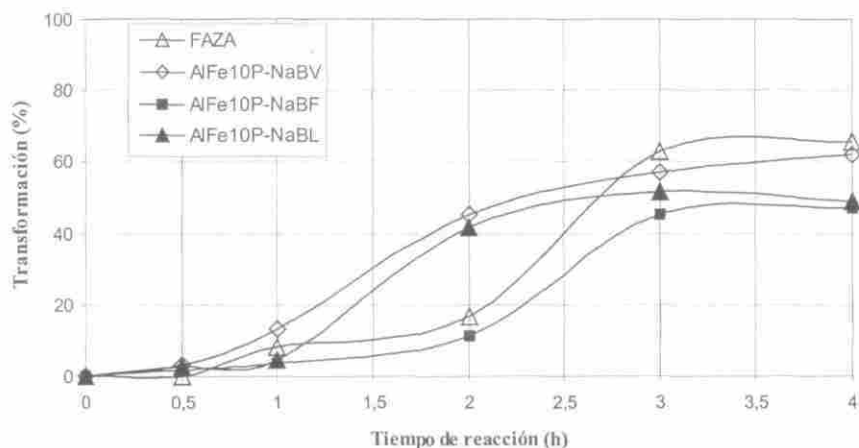


**Figura 3.** Conversión de fenol en función del tiempo para las arcillas modificadas.

en la reacción de oxidación de fenol, comparadas con la de la arcilla FAZA, referenciada en la literatura (14, 15), y empleada como un estándar reciente de dicha reacción. Se observa que las muestras AlFe10P-NaBV y AlFe10P-NaBL descomponen la totalidad del fenol inicial de la solución en sólo 2 horas, lo cual se obtiene con FAZA y AlFe10P-NaBF en un tiempo de reacción de 3 horas. Igualmente, es importante resaltar que, si bien la transformación final de COT (figura 4) de tales muestras en 4 horas de reacción es un poco inferior a la observada para la FAZA, en 2 horas de reacción la AlFe10P-NaBV ya ha desarrollado un 72% de esa conversión a  $\text{CO}_2$  mientras que la FAZA sólo ha alcanzado un 25%.

La AlFe10P-NaBL es aún más rápida y, al mismo tiempo de reacción, alcanza el 80% de la conversión de COT. Dicho resultado evidencia que tales sólidos presentan un menor tiempo de inducción que la FAZA, lo cual es de gran importancia para una posible aplicación del proceso

en régimen continuo. El menor tiempo de inducción para estos sólidos podría estar asociado con la diferencia en la distribución del Fe sobre la estructura de estos materiales respecto al sólido de referencia puesto que, como se observó por DRX, el ancho del pico  $d_{001}$  de los materiales modificados sugiere una distribución de "pilares" metálicos mucho más heterogénea que la observada en minerales bien pilarizados, como es el caso de la arcilla FAZA (26). Así, si se tiene una porción del Fe intercambiado en la superficie externa del catalizador, es posible que aumente la velocidad de transformación disminuyendo, de esta manera, el tiempo necesario para convertir el fenol. Esto a la vez trae como consecuencia una mayor eficiencia en la descomposición de los subproductos ligeros muy refractarios como ácido acético y ácido fórmico (identificados por CLAE como principales subproductos de reacción cuando se emplean estos catalizadores), lo cual se ve reflejado en el leve incremento del por-



**Figura 4.** Transformación de COT en función del tiempo de reacción para las arcillas modificadas.

centaje de transformación de COT que muestra FAZA al finalizar las 4 horas de reacción (66%). De otro lado, como para AlFe10P-NaBV la diferencia en la transformación del COT (62%) en un tiempo equivalente de reacción no es significativa respecto a FAZA, se puede establecer que dicho material es el más eficiente en la conversión del fenol hasta  $\text{CO}_2$ .

Concluida la prueba catalítica se tomaron muestras del efluente después de 24 horas de contacto con el sólido, con el fin de analizar el Fe en solución y garantizar que la actividad de los materiales no obedece a un proceso de catálisis homogénea, y que la concentración de metal está por debajo de los límites permisibles para efluentes acuosos. Para AlFe10P-NaBV, AlFe10P-NaBL y AlFe10P-NaBF se obtuvieron 0,2, 0,7 y 0,8 mg Fe/L respectivamente. Estos valores confirman la estabilidad de los sólidos en el medio oxidante, encontrando nuevamente un valor menor para la muestra proveniente

de NaBV, lo cual está en perfecta correlación con las características fisicoquímicas anteriormente descritas.

## CONCLUSIONES

Los resultados de este estudio muestran que la síntesis de arcillas modificadas y/o pilarizadas con polihidroxidaciones mixtos tipo Keggin de Al-Fe en proporción nominal de 10% de Fe, puede ser realizada a partir de minerales naturales de origen colombiano.

De los tres sólidos de partida provenientes de diferentes regiones del país, la bentonita del Valle del Cauca (BV), reúne las mejores características para ser modificada por intercalación-pilarización. Las arcillas de Lérica-Tolima (BL) y de Fundación-Magdalena (BF), presentan contenidos importantes de fases arcillosas no expandibles del tipo illita y caolinita, como se evidencia por difracción de rayos X y análisis químico elemental, lo

cual dificulta su modificación vía pilarización.

El desempeño catalítico de los materiales modificados frente al de la arcilla de referencia FAZA, indica una mayor eficiencia de las arcillas colombianas tanto en la velocidad de conversión de fenol, como molécula biorrefractaria modelo, como en la desaparición de carbono orgánico total, COT, del efluente inicial.

El material que muestra una mayor eficiencia catalítica, la arcilla AlFe10P-NaBV, oxida el 100% de fenol en 2 horas, con una selectividad de 62% a CO<sub>2</sub> luego de 4 horas de reacción a temperatura ambiente (20°C) y presión atmosférica.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos al convenio ECOS NORD-ICFES-Colciencias (CF99P03) que permitió la pasantía en el laboratorio de catálisis en química orgánica LACCO-ESIP, de la Universidad de Poitiers, Francia. Igualmente a Ingeominas por realizar los análisis químicos de los materiales de partida. Finalmente, al proyecto Dinain DI00C1044, por brindar el soporte financiero para adelantar dicha investigación.

## BIBLIOGRAFÍA

- Centi, P.; Perathoner, S. (1999). Recycle rinse water: problems and opportunities. *Catal. Today* **53** 11.
- Maugans, C.B.; Akgerman, A. (1997). Catalytic wet air oxidation of phenol over a Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst. *Wat. Res.* **31**(12) 3116.
- Kulbarni, U.S.; Dixit, S.G. (1991). Destruction of phenol from wastewater by oxidation with SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-O<sub>2</sub>. *Ind. Eng. Chem. Res.* **30** 1916.
- Autenrieth, R.L.; Bonner, J.S.; Akgerman, A.; Okaygun, M.; McCreary, E.M. (1991). Biodegradation of phenolic wastes. *J. Hazard. Mater.* **28** 29.
- Luck, F. (1996). A review of industrial catalytic wet air oxidation processes. *Catal. Today* **27** 195.
- Andreozzi, R.; Caprio, V.; Insola, A.; Marotta, R. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today* **53** 51.
- Farhataziz, A.; Ross, B. (1977). Selective specific rates of reaction of transients in water and aqueous solutions. Part III. Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ions. *Natl. Stand. Ref. Data Ser. (USA Natl. Bur. Stand.)* 59.
- Figueras, F. (1988). Pillared clays as catalysts. *Catal. Reviews* **30**(3) 457.
- Moreno, S.; Sun Kou, R.; Poncelet, G. (1997). Influence of preparation variables on the structural, textural, and catalytic properties of Al-pillared smectites. *J. Phys. Chem. B* **101**(9) 1569.
- Moreno, S.; Sun Kou, R.; Molina, R.; Poncelet, G. (1999). Al-, Al,Zr- and Zr-pillared montmorillonites and saponites: Preparation, characterization, and catalytic activity in heptane hydroconversion. *J. Catal.* **182** 174.

11. Gil, A.; Gandía, L.M.; Vicente, M.A. (2000). Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **42**(1 y 2) 145.
12. Lakshmi Kantam, M.; Lakshmi Santhi, P.; Ram Prasad, K.V.; Figueras, F. (2000). Iron pillared clay — an efficient catalyst for ring opening of oxiranes. *J. Mol. Catal. A:Chem.* **156** 289.
13. Barrault, J.; Bouchoule, C.; Echaouchi, K.; Frini-Srasra, N.; Trabelsi, M.; Bergaya, F. (1998). Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed (Al-Cu) pillared clays. *Appl. Catal. B* **15** 269.
14. Barrault, J.; Bouchoule, C.; Tati-bouet, J.-M.; Abdellaoui, M.; Majesté, A.; Louloudi, I.; Papayannakos, N.; Gangas, N.H. (2000). Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. En: *Studies in surface science and catalysis* (Corma, A.; Melo, F.V.; Mendioroz F.V.; Fierro, J.L.G., eds.), Elsevier Science, pp. 749-754.
15. Abdellaoui, M., Oxydation de composés organiques par le peroxyde d'hydrogene en milieu aqueux en présence d'argiles pontées [Fe-Al] ou [Cu-Al]. These de Docteur, Université de Poitiers, Poitiers-France, 1999.
16. Centi, G.; Perathoner, S.; Torre, T.; Verduna, M.G. (2000). Catalytic wet oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts. *Catal. Today* **55** 61.
17. Kunze, G.W. (1965). Pretreatment for mineralogical analysis. En: *Methods of soil analysis* (Black, C.A., ed.), Vol. 9-Agronomy series, American Society of Agronomy, Inc. Publisher, Madison.
18. Galeano, L.A. Modificación y caracterización de mica colombiana y su evaluación en reacciones de catálisis ácida. Trabajo de grado, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá-Colombia, 2000, p. 44.
19. Pinzón, J.A.; Requena, J. (1996). Caracterización y estudio reológico de una bentonita colombiana. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.* **35**(5) 337.
20. Bergaya, F.; Hassoun, N.; Barrault, J.; Gatineau, L. (1993). Pillaring of synthetic hectorite by mixed [Al<sub>15-x</sub>Fe<sub>x</sub>] pillars. *Clay Miner.* **28** 109.
21. Storaro, L.; Lenarda, M.; Ganzerla, R.; Rinaldi, A. (1996). Preparation of hydroxy Al and Al/Fe pillared bentonites from concentrated clay suspensions. *Microp. Mater.* **6** 55.
22. Newman, A.C.D.; Brown, G. (1987). The chemical constitution of clays. En: *Chemistry of clays and clay minerals* (Newman, A.C.D., ed.), Mineralogical Society. Monograph No. 6, London, pp. 48-81.
23. Molina, M.F. Síntesis y caracterización de esmectitas pilarizadas con aluminio y su evaluación catalítica en la hidroconversión de heptano. Trabajo de grado, Departamento de Química, Universidad Nacional de Co-

- lombia, Bogotá-Colombia, 2000, p. 29.
24. Galeano, L.A.; Moreno, S. En preparación (2002).
25. Thorez, J. (1976). Practical identifications of clay minerals: A handbook for teachers and students in clay mineralogy. Institute of Mineralogy. Liege State University, Belgium.
26. Barrault, J.; Tatibouët, J.-M.; Papyannakos, N. (2000). Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron or copper species. *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie/Chemistry* 3 777.