

Modificación de bentonita con Al-Fe a partir de suspensiones concentradas de arcilla

Modifying bentonite with Al-Fe from concentrated clay suspensions

Yesid Hernández Enciso¹, Sonia Moreno² y Rafael Molina^{3*}

RESUMEN

Se reporta la modificación de una bentonita colombiana con la especie mixta de Al-Fe partiendo de suspensiones de arcilla al 10 y 50% p/p, así como del material en seco, empleando como fase dispersante agua o acetona. Los sólidos obtenidos se caracterizaron con las técnicas de absorción atómica, capacidad de intercambio catiónico residual y difracción de rayos X. Se evaluó la actividad catalítica frente a la reacción de oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno en medio acuoso diluido. Los resultados indican que los sólidos preparados en suspensión concentrada presentan propiedades estructurales, texturales y catalíticas comparables con los sólidos modificados en suspensión diluida (2% p/p).

PALABRAS CLAVE: modificación de bentonita, catalizador, oxidación de fenol y arcilla.

ABSTRACT

This article reports modifying a Colombian bentonite with an Al-Fe mixture from 10% and 50% p/p clay suspensions as well as dry material, using water or acetone as dispersal phase. The solids thus obtained were characterised using atomic absorption, residual cationic interchange ability and x-ray diffraction. Catalytic activity was evaluated regarding phenol oxidation reaction with hydrogen peroxide in diluted aqueous medium. The results indicated that solids prepared in concentrated suspension presented structural, textural and catalytic properties comparable with modified solids in diluted suspension (2% weight).

KEY WORDS: modifying bentonite, catalyser, phenol oxidation, clay.

Recibido: Mayo 14 de 2004
Aceptado: Febrero 28 de 2005

Introducción

Aunque las arcillas son muy útiles en diversas aplicaciones industriales, estos sólidos tienen una gran desventaja debido al difícil acceso a su porosidad. Para solucionar este problema se encontró una modificación química que permite abrir y sostener las láminas de arcilla con moléculas voluminosas a manera de pilares, gracias a lo cual, hoy en día es posible obtener arcillas estables y con una superficie porosa altamente expuesta. Esta fascinante historia de la modificación molecular de las arcillas mediante la inserción de pilares se inicia en 1955,⁽¹⁾ pero los estudios sistemáticos y extensivos sólo han comenzado desde los años 80.⁽²⁻³⁾

Las cerca de tres décadas de trabajo sistemático en el desarrollo de arcillas pilarizadas ha permitido grandes avances en el diseño y control de las propiedades físicas y

químicas de estos minerales.⁽⁴⁻⁸⁾ Sin embargo, dada la complejidad del sistema de pilarización, los retos por lograr una comprensión completa de los fenómenos que allí ocurren y, por ende, el control generalizado de los parámetros que gobiernan el proceso, es un campo que requiere aún de mucho trabajo fundamental. El desarrollo de esta área se ha centrado básicamente en la comprensión y control de dichos parámetros, lo cual se logra en condiciones de baja concentración de arcilla (del orden del 2%), donde se facilitan las interacciones químicas y un mayor control del proceso. Estos sistemas diluidos, evidentemente, plantean grandes dificultades para poder ser escalados a procesos industriales.

Varios intentos de trabajar sistemas con altas concentraciones de arcilla se han reportado, específicamente con sistemas sencillos de pilares de aluminio,^(1,9-17) tratando de extrapolar los parámetros establecidos en sistemas de

1 Investigador Centro de Catálisis Heterogénea. Universidad Nacional de Colombia. Sede Bogotá.

2 Profesora. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia.

3 Profesor. Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia, ramolinag@unal.edu.co

baja concentración de mineral arcilloso. Son escasos los reportes bibliográficos de modificación vía pilarización de montmorillonitas con la especie mixta de Al-Fe partiendo de suspensiones concentradas de arcilla^(18,19), en donde se trabaja a partir de una sola concentración de la suspensión del material (30% y 50%, respectivamente).

Los trabajos llevados a cabo sobre la pilarización de bentonita colombiana con Al-Fe como catalizador potencial para reacciones de oxidación de materia orgánica diluida⁽¹⁹⁻²¹⁾ han permitido establecer un control sobre los principales parámetros de modificación (pH, tiempos de reacción, relaciones Al/Fe, temperatura de hidrólisis), generando así herramientas para iniciar una segunda etapa de desarrollo de dicho sistema, con perspectivas industriales a mediano y largo plazo.

Dentro del contexto descrito en el presente trabajo se plantea un estudio sistemático sobre la modificación de una bentonita colombiana con Al-Fe desde baja concentración del mineral (2%) hasta su máximo posible (material en seco), intentando lograr modificaciones a partir de altas concentraciones de arcilla con reproducibilidad aceptable en las características fisicoquímicas y catalíticas establecidas en los dos sistemas (diluido y concentrado). Como consecuencia de las modificaciones estructurales de la arcilla, en el presente estudio se evalúa su potencial tecnológico dentro de una problemática ambiental internacional de gran impacto en el ámbito nacional, como lo es el tratamiento de materia orgánica en fase diluida proveniente de aguas residuales.

Parte experimental

La arcilla objeto de estudio en el presente trabajo corresponde a una bentonita comercial proveniente del Valle del Cauca, provista por la empresa Bentonitas de Colombia, y cuya caracterización ya ha sido reportada.^(19,20)

Homoionización del material de partida

Para adecuar el material de partida, previo a la modificación vía pilarización, se realizó un intercambio iónico de una cantidad de arcilla con una solución de NaCl 1,0 M, y otra porción de arcilla se intercambió con una solución de CaCl₂ 0,5 M, siguiendo procedimientos descritos previamente.^(21,22)

Solución pilarizante

Método T (tradicional). La solución precursora de Al-Fe se preparó de acuerdo con el procedimiento adoptado por Ostos,⁽²¹⁾ para lo cual se mezclaron soluciones de AlCl₃ 0,18 M y FeCl₃ 0,04 M en cantidades apropiadas para proveer 30 meq M³⁺/g arcilla. Luego se hidrolizó esta solución con NaOH 0,2 M a temperatura ambiente, en cantidad suficiente para obtener una relación OH/M³⁺ = 2,0.

Método C (con Chlorydrol®). Se siguió el procedimiento descrito por Galeano⁽¹⁹⁾, en el cual se realizó una disolu-

ción de la sal Fe(NO₃)₃·9H₂O sobre una solución comercial de Al-Chlorydrol® (50% p/p, 23,7% Al₂O₃, relación OH/Al = 2,4), en cantidades apropiadas para proveer 30 meq M³⁺/g arcilla.

Intercalación

Método T. En bolsas de diálisis se empacaron suspensiones de la arcilla sódica en agua, previamente hinchadas durante 20 horas, al 2, 10 y 50% p/p y la arcilla en seco. Posteriormente se pusieron en contacto con la solución pilarizante durante 48 horas a temperatura ambiente y con agitación constante. Luego, el sólido se lavó por diálisis, se secó a 60°C, se molió, tamizó (malla 100) y, finalmente se calcinó a 400°C por 2 horas. Los sólidos así obtenidos se denominaron 2-T, 10-T, 50-T y 100-T (100-T para la arcilla en seco), dependiendo del porcentaje de concentración de la suspensión de arcilla empleada, y el método de modificación aplicado.

Método C. El procedimiento es muy similar al descrito para los sólidos de la serie -T, solo que las suspensiones se llevaron a cabo en acetona a partir de la arcilla en su forma cálcica, y el tiempo de contacto con la solución pilarizante se mantuvo durante 24 horas. Los sólidos obtenidos se denominaron 10-C, 50-C y 100-C.

Caracterización

El material de partida y los sólidos modificados se caracterizaron por diversas técnicas con el fin de estimar el cambio en sus propiedades, y la correspondencia con el desempeño catalítico de las mismas, en función de los parámetros evaluados.

El análisis elemental del material de partida y de los sólidos modificados se llevó a cabo empleando la técnica de absorción atómica en un equipo Perkin Elmer 3110.⁽²³⁾

Se determinó la capacidad de intercambio catiónico (CIC) por análisis micro-Kjeldahl de los materiales previamente intercambiados con solución de acetato de amonio 2 M, y retrovaloración con una solución de HCl 0,02 M.⁽²⁰⁾

El análisis de difracción de rayos X se efectuó en un equipo Bruker D8 Advanced, con anticátodo de Co y filtro de Fe, empleando el método de polvo cristalino. El espacio basal se calculó a partir de la reflexión d₍₀₀₁₎ del difractograma.

Reacción catalítica

La oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno, utilizando como catalizador la arcilla previamente modificada y caracterizada, se llevó a cabo siguiendo un procedimiento ya establecido⁽¹⁹⁻²¹⁾, el cual se resume a continuación: el reactor de vidrio semicontinuo (Pirex), con capacidad para 250 mL y que permanece abierto a la atmósfera, está provisto de una doble camisa para termostatar y un electrodo para el seguimiento y control efectivo del

pH durante el transcurso de la reacción. El reactor se cargó con 100 mL de una solución $5 \cdot 10^{-4}$ M de fenol (equivalente a 47 mg/L), y 0,5 g del catalizador. La dispersión se agitó con barra magnética (~450 rpm) y se sometió a un flujo de aire (2L/h). La adición de H_2O_2 0,1 M, recién preparado a partir del reactivo al 30% p/p, se hizo a razón de 2 mL/h y solo se inició 15 minutos después de dispersar el catalizar en el volumen de la solución de fenol (esto con el fin de darle tiempo al proceso de adsorción del fenol en el sólido). El pH del medio se ajustó y mantuvo durante todo el ensayo en un rango que va de 3,5 a 3,7. La temperatura de trabajo se termostató y se controló en un valor de $25 \pm 1^\circ C$.

Se tomaron muestras del medio de reacción en función del tiempo hasta completar cuatro horas de reacción. Cada muestra se microfiltró y analizó por cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC), con el fin de evaluar la conversión de fenol, y se evaluó el carbono orgánico total (COT) en un equipo analizador de COT Anatoc con catalizador de TiO_2 y activado con luz ultravioleta, con el fin de establecer la selectividad del proceso hacia la oxidación completa de la materia orgánica hasta CO_2 y H_2O . El contenido de iones metálicos (Fe^{3+}) que se disuelven durante la reacción, se determinó por absorción atómica.

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se presenta el porcentaje de los óxidos de los metales introducidos en la solución pilarizante utilizada para la modificación de la arcilla. Como se puede observar, aunque las variaciones en cuanto al contenido de hierro globalmente no son muy grandes, los cambios en el contenido de aluminio son más notables, registrándose modificaciones apreciables en relación con la respectiva arcilla de partida, causadas por la aplicación tanto del

método tradicional (T) como del método con Chlorydrol® (C). Sin embargo, la magnitud de cada una de las especies insertadas se ve afectada tanto por el método utilizado como por la concentración de la arcilla.

En efecto, para la serie de sólidos obtenidos por el método tradicional (serie -T), se observa una clara tendencia a la disminución en la inserción de especies de Al a medida que se incrementa la concentración de la arcilla. En cuanto al contenido de hierro, los resultados sugieren la no inserción de este metal excepto para el sólido del 50% de arcilla, para el cual se registra incremento de hierro, aunque no muy significativo. Este resultado contrasta con lo esperado, puesto que la relación $Fe/(Al+Fe) = 0,1$ utilizada en este trabajo se ha reportado como óptima para favorecer la formación de especies mixtas de Al-Fe, ya sea como pilar (sustitución de Al por Fe en el ión Keggin) o como agregados de óxidos metálicos^(19-21,24) Sin embargo, la incorporación de hierro en estos sólidos, o la modificación del existente en el material de partida, se manifiesta cuando se evalúa la actividad catalítica de los mismos, como se describe más adelante.

De otro lado, la serie de sólidos obtenidos por el método con Chlorydrol® (serie -C), registra un comportamiento contrario al que presentan los sólidos de la serie -T. Así, en la serie -C se aprecia un aumento en los contenidos de Al en un rango aproximado entre 2,6 y 7,4% a medida que se incrementa el porcentaje de la suspensión de la arcilla. Los niveles de inserción del hierro no se ven afectados para concentraciones de arcilla de 10 y 50%, presentando, en ambos casos, un incremento de 3,6%, el cual aumenta hasta un 12,5%, para el sistema de máxima concentración de arcilla (100-C). Las relaciones Al/Si y Fe/Si, reportadas en la misma tabla, reflejan claramente dicho comportamiento, comparando los materiales de partida con respecto a los sólidos modificados.

Tabla 1. Análisis químico de los sólidos modificados

SÓLIDO MODIFICADO	METAL ANALIZADO (%)		RELACIÓN	
	Al_2O_3	Fe_2O_3	Al/Si	Fe/Si
BV- Na^+	16,82	7,01	0,31	0,13
BV- Ca^{2+}	16,82	7,58	0,33	0,15
2-T	20,22 (7,4)	7,01 (-)	0,38	0,13
10-T	19,09 (4,9)	6,86 (-)	0,35	0,13
50-T	18,90 (4,5)	7,15 (1,8)	0,35	0,13
100-T	17,77 (2,6)	6,86 (-)	0,31	0,12
10-C	19,66 (6,2)	7,87 (3,6)	0,37	0,15
50-C	20,41 (7,8)	7,87 (3,6)	0,40	0,15
100-C	20,98 (9,1)	8,58 (12,5)	0,44	0,18

$$() = \% \text{ Eficiencia de metal incorporado} = \frac{(\text{mg metal/g arcilla})_{\text{incorporados}}}{(\text{mg metal/g arcilla})_{\text{sol. inter.}}} \times 100$$

miento, asociado con las propiedades reológicas del sistema bentonita Ca^{2+} -acetona, permite que

El generalizar este comportamiento implica que el proceso de intercalación de las especies mixtas de Al-Fe mediante el método con Chlorydrol® se ve favorecido con el incremento de la concentración de arcilla.

Es importante señalar que al realizar las suspensiones de la arcilla cálcica en acetona no se observa la gelificación de la misma, como sí ocurre en el caso de la arcilla sódica en agua. Dicho comporta-

el proceso de difusión de las especies intercalantes probablemente se favorezca, aun cuando se trabaja con suspensiones concentradas de arcilla.

El panorama descrito permite afirmar que la eficiencia en el proceso de incorporación de especies Al-Fe en la arcilla es apreciablemente mayor en el método con Chlorydrol® que en el tradicional. Dicha eficiencia se puede correlacionar con *i*) la dificultad para la incorporación de las especies intercalantes en el sistema bentonita Na-agua, que puede explicarse por las características de ordenamiento estructural que presenta la arcilla sódica cuando se trabaja en suspensiones concentradas empleando como fase dispersante agua, ⁽²⁵⁾ y *ii*) la mayor facilidad de difusión de las especies intercambiables que ofrece el sistema bentonita Ca-acetona cuando se trabaja a partir de suspensiones concentradas de arcilla; sin embargo, este método de modificación se ve afectado por el uso de la membrana de diálisis como interfase para llevar a cabo el proceso de intercalación.

Los resultados obtenidos en la capacidad de intercambio catiónico (CIC) inicial y el porcentaje de carga compensada tanto para el material de partida como para los sólidos modificados se presentan en la Tabla 2. Los valores reportados corresponden al promedio de tres resultados obtenidos para cada una de las muestras. El análisis estadístico correspondiente indica que el coeficiente de variación se encuentra entre el 2 y el 7%, el cual se encuentra dentro de los rangos reportados en trabajos previos.^(26,27)

Tabla 2. Resultados de capacidad de intercambio catiónico

Sólido	CIC (meq NH ₄ ⁺ /100g)	Fracción de carga compensada (%) [†]
Bentonita natural (Na)	49	-
2-T	17	65
10-T	24	51
50-T	22	55
100-T	23	53
10-C	39	20
50-C	32	35
100-C	23	53

$$\left(\frac{CIC_{partida} - CIC_{modificada}}{CIC_{partida}} \right) \times 100$$

La CIC obtenida para la bentonita natural (49 meq NH₄⁺/100 g) igualmente se encuentra dentro del rango reportado para este tipo de arcillas.⁽¹⁹⁻²¹⁾ Los resultados obtenidos para las arcillas modificadas por el método tradicional muestran una CIC residual muy similar en los tres casos. Teniendo en cuenta la sensibilidad de la técnica y el valor para el sistema más diluido (arcilla 2%), se puede apreciar igualmente que el efecto de la concentración de arcilla en la CIC es prácticamente insignificante. Esto implica que las diferencias de incorporación de Al y Fe encontradas para estos materiales, no afectan considerablemente la carga neta del mismo.

Para el caso de las arcillas modificadas por el método con Chlorydrol®, contrariamente al anterior, se observa que a medida que aumenta la concentración de la suspensión de arcilla en acetona, el proceso de intercambio catiónico se favorece. Este comportamiento podría estar relacionado con la cantidad y tipo de especies intercaladas en el material, generando diferencias importantes en la fracción de carga compensada del mismo, toda vez que es conocido que el uso de Chlorydrol® produce distintas especies de Al que difieren entre sí en tamaño y carga.^(26,27)

Finalmente, al comparar los dos métodos de modificación, y teniendo en cuenta que una disminución en la CIC en una arcilla modificada es un indicativo de la efectividad del proceso de intercambio, los resultados sugieren que el método tradicional ofrece mejores condiciones de intercalación de especies pilarizantes independientemente de la concentración de la suspensión de arcilla, y que dicha efectividad se logra también aplicando el método con Chlorydrol® pero solamente a la máxima concentración de arcilla (arcilla en seco).

En las figuras 1 y 2 se presentan los patrones de DRX de los sólidos obtenidos luego de la modificación por el método tradicional y el método con Chlorydrol® respectivamente. Los espaciados d_{001} obtenidos para cada uno de los sólidos se registran en la Tabla 3. Estos valores corresponden a la fracción exitosamente pilarizada en cada sólido.

Tabla 3. Espaciado interlaminar d_{001} para las arcillas modificadas

Sólido	d_{001} (Å)
2-T	14,4
10-T	14,4
50-T	14,4
100-T	14,4
10-C	14,5
50-C	14,5
100-C	15,3

En todos los casos se verifica el corrimiento correspondiente al plano d_{001} de la bentonita de partida (12,5 Å) hacia menores valores de grados 2θ . Estos resultados sugieren un sistema de pilares "heterogéneo" con la presencia de especies que generan grados de pilarización distintos.

La señal que representa la fracción de arcilla modificada es notablemente más ancha en el caso de los sólidos de la serie -C que los de la serie -T. Este comportamiento puede deberse a que, como se mencionó, la solución intercalante preparada con Chlorydrol® genera un rango de especies más amplio y heterogéneo en tamaño y car-

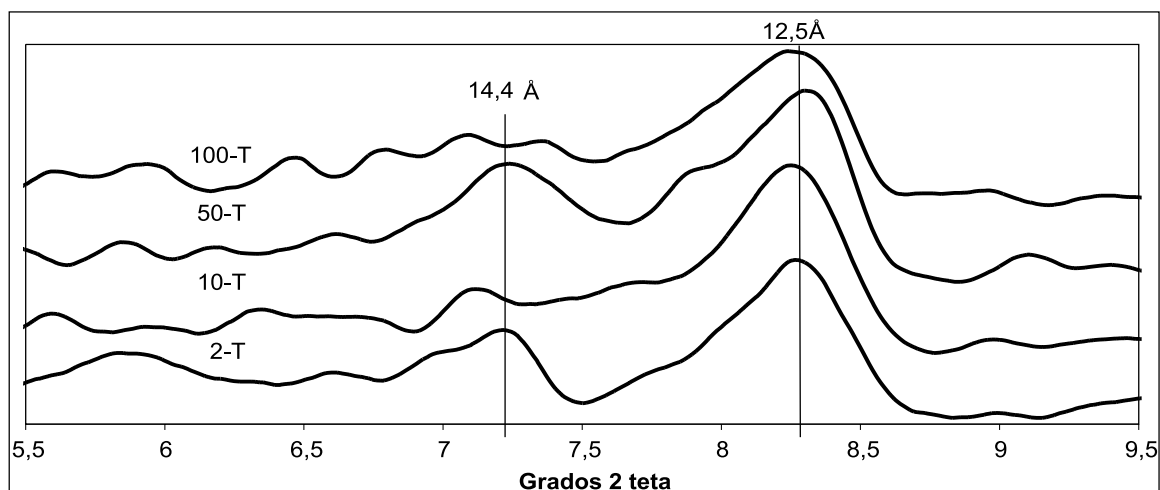


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de los sólidos modificados por el método tradicional (T)

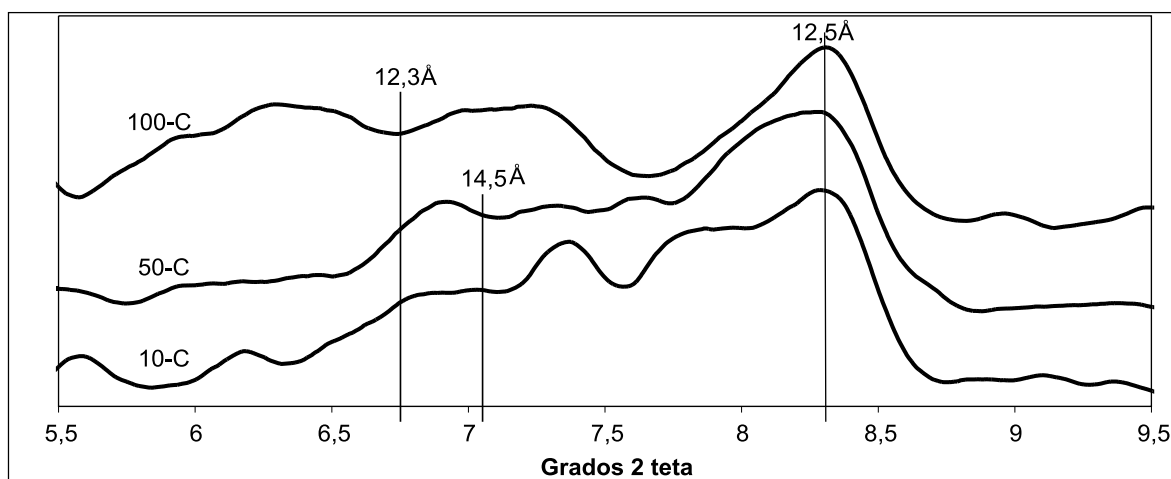


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de los sólidos modificados por el método con Chlorydrol® (C).

ga que cuando se trabaja con la solución intercalante obtenida a partir de la hidrólisis de las soluciones de las respectivas sales metálicas precursoras. Este resultado concuerda con lo reportado en otros trabajos para sistemas que implican arcillas con alta densidad de carga⁽²⁶⁾, donde el comportamiento podría estar asociado al efecto de la fase dispersante sobre las especies de aluminio en el Chlorydrol®.

El establecimiento de la manera como están dispuestas la especies intercaladas se escapa a los objetivos planteados en este trabajo y requiere el uso de técnicas especializadas tales como el RMN de estado sólido, EPR y espectroscopia Mössbauer.

Para la serie modificada por el método tradicional, la relación semicuantitativa de intensidades entre las señales de la fracción modificada y la no modificada, disminuye a medida que se incrementa la concentración de arcilla. Este resultado pone de manifiesto la dificultad de lograr un intercalado homogéneo a partir de suspensiones con-

centradas de arcilla, probablemente por los problemas difusivos y de transferencia de masa que presenta el sistema bentonita Na-agua y que ya han sido descritos anteriormente.

Por el contrario, para las arcillas modificadas por el método con Chlorydrol®, se observa un incremento de la relación entre las fracciones pilarizada y no pilarizada a medida que aumenta la concentración de arcilla en el sistema. Este resultado sugiere que el sistema bentonita cálcica-acetona facilita la difusión de las especies intercambiables en suspensiones concentradas de arcilla. Dicho comportamiento podría explicarse fundamentalmente por efecto del solvente sobre la cinética de intercambio catiónico a través de la membrana de diálisis. Debido a la alta presión de vapor de la acetona, ubicada en el interior de la membrana, el tiempo necesario para establecer un equilibrio entre los cationes presentes en la solución intercalante y los cationes de intercambio de la arcilla, está sujeto a la tendencia que tiene la acetona de evaporarse y escapar del interior de la membrana; de

esta manera, en un mismo tiempo de contacto la suspensión de arcilla más concentrada (menor cantidad de acetona) alcanzará este equilibrio de forma más rápida que la suspensión más diluida (mayor cantidad de acetona) afectando en últimas la eficiencia con la cual se lleva a cabo el proceso de incorporación del Al y el Fe.

Actividad catalítica

Los resultados de la actividad catalítica y la estabilidad de la fase activa de los sólidos modificados, se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4. Desempeño catalítico de los sólidos modificados

Catalizador	CF _{4h} (%)	t ₁₀₀ (min)	CCOT _{4h} (%)	CCOT _{2h} (%)	[Fe] lixiviado (ppm)
BV-Na	18	-	-	-	0,1
2-T	100	120	62	61	0,4
10-T	100	120	54	29	0,5
50-T	100	120	45	25	0,6
100-T	100	120	53	16	0,3
BV-Ca	31	-	-	-	0,1
10-C	100	120	27	27	2,7
50-C	100	120	49	41	0,4
100-C	100	120	58	57	0,5

CF_{4h} = Conversión de fenol en 4 h de reacción. t₁₀₀ = Tiempo empleado para descomponer 100 % de fenol

(%) CCOT_{4h} = Conversión de COT en 4 h de reacción. (%) CCOT_{2h} = Conversión de COT en 2 h de reacción.

La evolución de la conversión de fenol en función del tiempo se presenta en las figuras 3 y 4. Como puede observarse, todos los sólidos modificados alcanzan un

100% de conversión de fenol al cabo de 2 horas de reacción. Al comparar estos resultados con el obtenido para la arcilla de partida (bentonita Na, serie -T y bentonita Ca, serie -C), es evidente el enorme potencial catalítico que se desarrolla en las arcillas luego de ser modificadas vía pilarización con Al-Fe. En efecto, la conversión alcanzada por la arcilla sin modificar no supera el 18% después de 4 horas de reacción, sin que se presente transformación de COT (figuras 5 y 6), indicando que dicha conversión corresponde a un fenómeno de adsorción de fenol en la superficie del material, tal y como ha sido establecido en trabajos previos,^(20,28) y no a una transformación química, como sí sucede en el material modificado.

Estos resultados muestran que, a pesar de que la incorporación de la fase activa en la arcillas mediante el método tradicional se dificulta por efecto de la concentración, las especies intercambiadas logran la activación de peróxido de hidrógeno para realizar la oxidación del fenol en proporción comparable a los catalizadores sintetizados en suspensión diluida,^(19-21,29) lo cual hace que los catalizadores obtenidos con alta concentración de arcilla sean muy promisorios y económicamente atractivos.

En la figura 3 se aprecia que, aunque todos los catalizadores logran 100 % de conversión en el mismo tiempo, el sólido 2-T presenta, cualitativamente, la mayor velocidad de reacción, mientras que los otros tres registran velocidades un poco menores pero comparables entre sí.

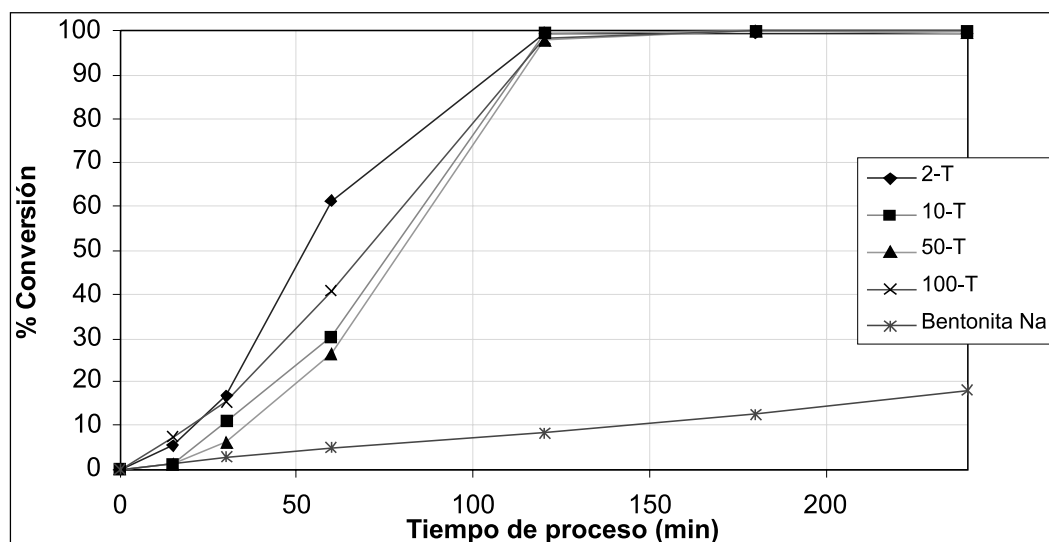


Figura 3. Conversión de fenol para los sólidos modificados por el método tradicional en función del tiempo.

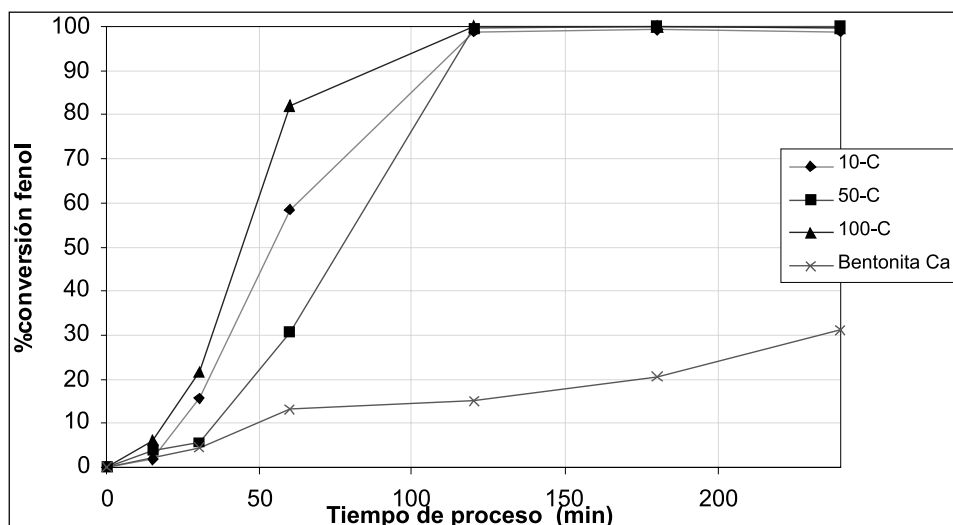


Figura 4. Conversión de fenol para los sólidos modificados por el método con Chlorydrol® en función del tiempo

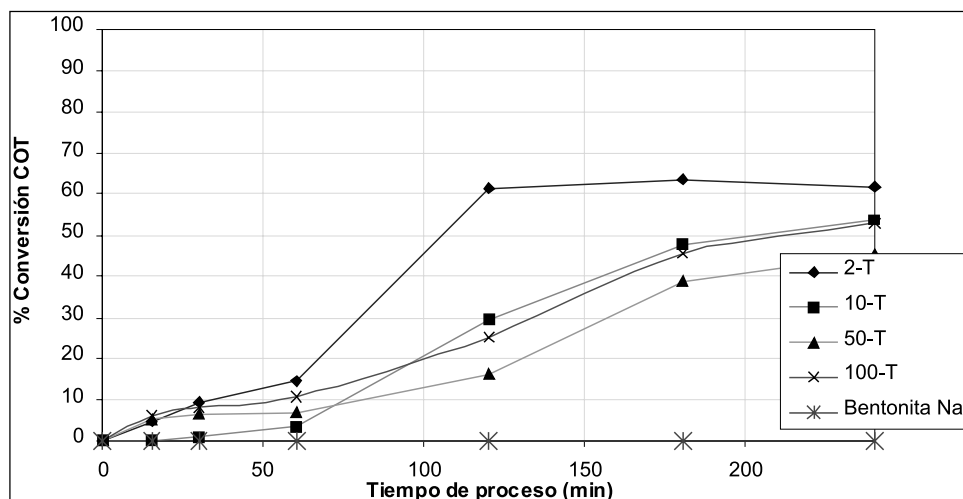


Figura 5. Conversión de COT para los sólidos modificados por el método tradicional en función del tiempo

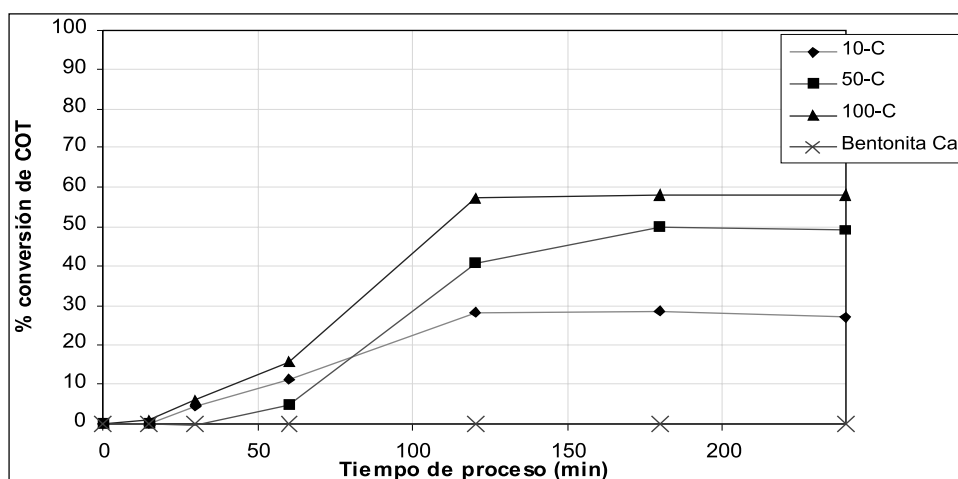


Figura 6. Conversión de COT para los sólidos modificados por el método con Chlorydrol® en función del tiempo

La actividad catalítica de las arcillas modificadas con Fe y Al-Fe está sujeta a la dispersión metálica de la fase activa en la arcilla de partida y a la relación Fe/Al con la cual se modificó⁽²⁰⁾. De esta manera, la mayor actividad, antes de dos horas de reacción del sólido 2-T frente a los demás catalizadores de la misma serie podría indicar que, en suspensión diluida, la dispersión de las especies intercaladas se favorece, probablemente por la mayor difusión que se genera bajo estas condiciones.

La evolución de la conversión de fenol en función del tiempo para los sólidos obtenidos por el método con Chlorydrol® (figura 4), al igual que los sólidos modificados por el método tradicional, alcanzan un 100% de conversión al cabo de 2 horas de reacción, siendo notoriamente más eficientes que la arcilla de partida (bentonita Ca), la cual sólo alcanza un 30% de conversión después de 4 horas de reacción.

Aunque el 100% de conversión de fenol es alcanzado en el mismo tiempo de reacción (2 horas) en todos los casos, las velocidades de reacción en los tres sólidos son bien diferentes, lo cual puede ser consecuencia del tipo de especies que se pudieron intercalar y/o la dispersión de las mismas.

La selectividad de la reacción de oxidación hacia CO₂ y H₂O se evalúa mediante la determinación del abatimiento de COT a lo largo de la reacción. Como se mencionó anteriormente, la bentonita sin modificar no presenta conversión de COT, por lo cual su conversión de fenol se asigna a un fenómeno de adsorción.

La notable diferencia en la velocidad de reacción del sólido 2-T con respecto a los demás, sugiere una mejor dispersión en dicho sólido, lo cual favorece igualmente la proporción en la que el fenol convertido se oxida completamente hacia CO₂ y H₂O. Como se resume en la Tabla 4, el porcentaje de COT abatido por el sólido 2-T se alcanza a sólo dos horas de reacción, mientras que para los tres sólidos restantes de la misma serie este valor está en alrededor del 25% en el mismo tiempo de reacción (~ la mitad de porcentaje total de COT abatido a las cuatro horas de reacción).

En la serie -C, los sólidos de mayor concentración de arcilla registran valores de COT comparables a los alcanzados por los catalizadores de la serie -T, mientras que para el catalizador 10-C el porcentaje de COT abatido, después de cuatro horas de reacción, es considerablemente menor (27%). Estos resultados pueden indicar que debido a la amplia gama de especies que se pueden intercalar a partir de la solución pilarizante de Chlorydrol®, cuando se dificulta el proceso de intercambio catiónico a

través de la membrana las especies mayoritariamente intercambiadas pueden ser de tamaño pequeño, y que después del proceso de calcinación no establecen una interacción fuerte con las láminas de la arcilla, quedando probablemente en forma de clusters de los óxidos metálicos dispersos sobre las láminas del material que, según los reportes de la literatura^(19,20), son inestables bajo las condiciones de reacción. Esta interpretación está de acuerdo con el alto contenido de hierro lixiviado durante la reacción (2,7 ppm) por el sólido 10-C.

Comparando la velocidad de conversión de COT del sólido 2-T con la que presentan los catalizadores de la serie -C, se observa que igualmente, para estos últimos el porcentaje de COT alcanzado a las dos horas de reacción (tiempo en el cual se alcanza el 100% de conversión de fenol), es un valor cercano al total logrado durante las cuatro horas de reacción. Este resultado es coherente con la idea de que a mayor dispersión de las especies intercambiadas se favorece la selectividad de la conversión de fenol hacia CO₂ y H₂O.⁽¹⁹⁾

Las cantidades de hierro lixiviado oscilan entre 0,6 y 0,3 ppm para los catalizadores de la serie -T y para los de mayor concentración de la serie -C (Tabla 4), lo cual sugiere que independientemente del porcentaje de la suspensión de arcilla empleado en la modificación, las especies intercambiadas son estables en el medio de reacción probablemente porque su estructura y composición facilitan una interacción fuerte con las láminas de la arcilla. El único sólido que registra valores superiores a la legislación (2,7 ppm), es el de menor concentración de arcilla de la serie -C, como se señaló anteriormente.

Conclusiones

La bentonita colombiana, utilizada en el presente trabajo como material de partida, fue efectivamente modificada mediante los dos métodos aplicados y en todos los niveles de concentración de la suspensión de la arcilla propuestos, obteniendo sólidos catalíticamente activos frente a la reacción de oxidación de fenol en medio acuoso diluido, con altas actividades (100% de conversión en 2 horas de reacción para todos los sólidos), selectividad hacia CO₂ y H₂O (alrededor del 50% de abatimiento de COT para todos los sólidos, excepto 10-C), y estabilidad de la fase activa hierro bajo las condiciones de reacción (excepto el sólido 10-C).

Agradecimientos

Los autores expresan sus agradecimientos al proyecto financiado por el Sena-Colciencias (código 1101-05-12412), y al convenio CSIC-Colciencias 2003-CO-002.

Bibliografía

- [1] Barrer, R.M., *Zeolites and clay minerales as sorbets and molecular sieves*, Academic Press, London, 1978.
- [2] Vaughan, D., "Pillared clays- A historical perspective", *Catalysis today*, 2, pp. 187-198, 1988.
- [3] Vaughan, D.E.W.; Lusier, R.J y Magee, T.S., U.S. Patent 4.176.090, Nov 1979.
- [4] Jones, W., "The structure and properties of pillared clays", *Catalysis Today*, 2, pp. 357-367, 1988.
- [5] Moreno, S.; Sun Kou, R.; Poncelet, G., "Influence of preparation variables on the structural, textural and catalytic properties of Al-pillared smectites", *Journal of Physical Chemistry B.*, 9, No. 101, pp. 1569, 1997.
- [6] Sterte, J., "Hydrothermal treatment of hydroxylation precursor solutions", *Journal of Catalysis*, 2, pp. 219-231, 1988.
- [7] Ho Jeong Chae, *et al.*, "Physicochemical characteristics of pillared interlayered clays", *Catalysis Today*, 68, pp. 31-40, 2001.
- [8] Hutson, N.; Hoekstra, M.; Yang, R., "Control of microporosity of Al₂O₃- pillared clays: effect of pH, calcination temperature and clay cation exchange capacity", *Microporous and Mesoporous Materials*, 28, pp. 447-459, 1999.
- [9] Schoonheydt, R.; Leeman, H., "Pillaring of saponite in concentrated medium", *Clay Minerals*, 27, pp. 249-252, 1992.
- [10] Molina, R.; Vieira Coelho, A.; Poncelet, G., "Hydroxy -Al pillaring of concentrated clay suspensions", *Clays and Clay minerals*, 40, No. 4, pp. 480-482, 1992.
- [11] Molina, R.; Poncelet, G., "Hydroisomerization of heptane over Al-pillared clays prepared from concentrated suspensions", *11th International congress on catalysis-40th anniversary*, The North American Catalysis Society, Baltimore, USA, Jun., 1996.
- [12] Moreno, S., *et al.*, "Al-pillared clays: from lab syntheses to pilot scale production. Characterization an catalytic properties", *Applied Catalysis A: General*, 165, pp. 103-114, 1997.
- [13] Sánchez, A.; Montes, M., "Influence of preparation parameters (particle size and aluminium concentration) on the textural properties of Al-pillared clays for a scale-up process", *Microporous and Mesoporous Materials*, 21, pp. 117-125, 1998.
- [14] Fetter, G., *et al.*, "Synthesis of aluminium-pillared montmorillonites using highly concentrated clay suspensions", *Applied Catalysis A: General*, 162, pp. 41-45, 1997.
- [15] Storaro, L., *et al.*, "Hydroxy-Al pillaring of concentrated suspensions of smectite clays", *Microporous and Mesoporous Materials*, 20, pp. 317-33, 1998.
- [16] Molina, R.; Moreno, S.; Poncelet, G., "Al-pillared hectorite and montmorillonite prepared from concentrated clay suspensions: structural, textural and catalytic properties", *Studies in Surface Science and Catalysis*, pp. 983-988, 2000.
- [17] Salerno, P.; Mendioroz, S., "Preparation of Al-pillared montmorillonite from concentrated dispersions", *Applied Clay Science*, 799, pp. 1-9, 2002.
- [18] Storaro, L., *et al.*, "Preparation of hydroxy Al and Al/Fe pillared bentonites from concentrated clay suspensions", *Microporous Materials*, 6, pp. 55-63, 1996.
- [19] Galeano, A.; Moreno, S., "Modificación de arcillas colombianas con pilares mixtos Al-Fe, y su evaluación en la oxidación catalítica de fenol en solución acuosa diluida", *Revista Colombiana de Química*, 31, pp. 57-69, 2002.
- [20] Carriazo, J.G.; Guelou, E.; Barrault, J.M.; Tatibouet, S.; Moreno, S., "Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays", *Applied Clay Science*, 27, pp. 303-308, 2003.
- [21] Ostos, C.; Moreno, S.; Molina, R. "Modificación de una bentonita colombiana con pilares de Al-Fe para la oxidación de fenol en medio acuoso diluido", *Actas XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis*. Isla Margarita, Venezuela, pp. 1363-1368, 2002.
- [22] Hernández, W.Y., "Modificación de una bentonita colombiana con Al-Fe a partir de suspensiones concentradas de arcilla", tesis presentada a la Universidad Nacional de Colombia como requisito parcial para optar al título de químico, 2003.
- [23] Ingeominas, "Manual de métodos analíticos", Bogotá, 1993.
- [24] Guélou, E., *et al.*, "Active iron in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron", *Applied Catalysis B: Environmental*, 1346, pp. 1-8, 2003.
- [25] Van Olphen, H., "An introduction to clay colloid chemistry", Wiley, New York, 1963.
- [26] Gutiérrez, P.C., "Contribución al estudio del efecto de la temperatura en tratamientos hidrotérmicos previos a la pilarización de vermiculita con Al y Al-Si", tesis presentada a la Universidad Nacional de Colombia, como requisito parcial para optar al título de química, 2003.
- [27] Molina, M.F.; Molina, R.; Moreno, S., "Hidroconversión de heptano sobre una montmorillonite colombiana modificada con pilares mixtos de Al-Zr y Al-Si". *Actas XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis*. Mérida, Yucatán, México, pp.31, 2004.
- [28] Abdellaoui, M., "Oxydation de composés organiques par le peroxyde d' hydrogène en milieu aqueux en présence d' argiles pontées [Fe-Al] ou [Cu-Al]", Thèse de Docteur, Université de Poitiers, Poitiers (1999).
- [29] Barrault, J.; Tatibouët, J.M.; Papayannakos, N., "Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron or copper species", *Surface Chemistry and Catalysis*, 3, pp. 777-783, 2000.