



Revista Colombiana de Química  
ISSN: 0120-2804  
orodriguez@unal.edu.co  
Universidad Nacional de Colombia  
Colombia

Pérez, Alejandro; Molina, Rafael; Moreno, Sonia  
EVALUACIÓN DE ALGUNAS VARIABLES EN LA SÍNTESIS DE ARCILLAS PILARIZADAS Y SU  
IMPACTO EN LA OXIDACIÓN DE FENOL EN MEDIO ACUOSO DILUIDO  
Revista Colombiana de Química, vol. 40, núm. 3, 2011, pp. 321-336  
Universidad Nacional de Colombia  
Bogotá, Colombia

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=309026688007>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica  
Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal  
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

## EVALUACIÓN DE ALGUNAS VARIABLES EN LA SÍNTESIS DE ARCILLAS PILARIZADAS Y SU IMPACTO EN LA OXIDACIÓN DE FENOL EN MEDIO ACUOSO DILUIDO

### EVALUATION OF SOME VARIABLES IN THE PILLARED CLAYS SYNTHESIS AND THEIR IMPACT ON THE PHENOL OXIDATION IN DILUTE AQUEOUS

### AVALIAÇÃO DE ALGUMAS VARIÁVEIS NA SÍNTESE DE ARGILAS COM PILARES E SEU IMPACTO SOBRE A OXIDAÇÃO DE FENOL EM MEIO AQUOSO DILUÍDO

*Alejandro Pérez<sup>1</sup>, Rafael Molina<sup>1</sup>, Sonia Moreno<sup>1,2</sup>*

Recibido: 14/09/11 –Aceptado 20/12/11

#### RESUMEN

Distintas variables de síntesis se evaluaron en la modificación por pilarización de dos arcillas esmectíticas con soluciones mixtas de Al-Fe-Ce. El efecto del ultrasonido durante la intercalación de las especies pilarizantes, el tipo de arcilla y la remoción de los óxidos de hierro del mineral natural fueron determinantes en la obtención de materiales activos en la oxidación de fenol en medio acuoso diluido con una buena selectividad a CO<sub>2</sub> en condiciones experimentales moderadas (20 °C y presión atmosférica). Los sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), reducción a temperatura programada de hidrógeno (RTP-H<sub>2</sub>) y mi-

croscopía electrónica de barrido (SEM), evidenciando una modificación estructural exitosa en todos los materiales. Con el empleo del ultrasonido se logró la modificación de los sólidos en un tiempo considerablemente menor (20 min.) al proceso tradicional (24 h), conservando las propiedades físico-químicas y catalíticas de los materiales. Igualmente, se evidenció un efecto de la naturaleza de la arcilla de partida sobre las propiedades químicas y catalíticas del material, así como una mejora al remover los óxidos de hierro del material natural, logrando sólidos con mejor actividad catalítica.

**Palabras clave:** arcilla pilarizada, ultrasonido, oxidación de fenol, AlFeCe, remoción de hierro.

1 Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Grupo Estado Sólido y Catálisis Ambiental (ESCA). Av Cra 30 45-03- Bogotá D.C., Código Postal 111321, Colombia.

2 smorenog@unal.edu.co

**ABSTRACT**

Different variables in synthesis were evaluated in the modification of two pillared smectite clays with mixed solutions of Al-Fe-Ce. The effect of ultrasound during the intercalation of pillaring species, the clay type, and the iron oxides removal of natural mineral were analyzed to obtain active materials in the phenol oxidation in aqueous diluted with a good selectivity to CO<sub>2</sub> through moderate experimental conditions (temperature 298K and atmospheric pressure). The solids were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), hydrogen temperature programmed reduction (TPR-H<sub>2</sub>), and scanning electron microscopy (SEM), showing a successful structural change in all materials. The use of ultrasound allows modifying solids considerably in less time (20 min) than the traditional process (24 hours) maintaining the physicochemical and catalytic properties of the materials. Likewise, evidence of effect of the nature of the starting clay on the chemical and catalytic properties of the material, as well as an improvement by removing iron oxides of natural materials, achieving solids with best catalytic activity.

**Key words:** Pillared clay, ultrasound, oxidation of phenol, AlFeCe, iron removal.

**RESUMO**

Diferentes variáveis de síntese foram avaliadas na modificação por pilarização de duas argilas esmectíticas com soluções mistas de Al-Fe-Ce. O efeito do ultrassom durante a intercalação das espécies pilarizantes, o tipo de argila e a

remoção dos óxidos de ferro do mineral natural foram determinantes na obtenção de materiais ativos na oxidação de fenol em meio aquoso diluído com uma boa seletividade a CO<sub>2</sub> em condições experimentais moderadas (Temperatura 298K e pressão atmosférica). Os sólidos foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX), Redução à Temperatura Programada de Hidrogênio (TPR-H<sub>2</sub>) e microscopia eletrônica de varredura (SEM) evidenciando uma modificação estrutural exitosa em todos os materiais. Com o uso de ultrassom, conseguiu-se a modificação dos sólidos num tempo consideravelmente menor (20 min.) ao processo tradicional (24 horas) conservando as propriedades físico-químicas e catalíticas dos materiais. Igualmente, foi evidenciado um efeito da natureza da argila de partida sobre as propriedades químicas e catalíticas do material, assim como uma melhoria ao remover os óxidos de ferro do material natural, conseguindo-se assim sólidos com melhor atividade catalítica.

**Palavras-chave:** argila pilarizada, ultrassom, oxidação de fenol, AlFeCe, remoção de ferro.

**INTRODUCCIÓN**

La creciente exigencia de la sociedad hacia el tratamiento de aguas de diversos orígenes, materializada en regulaciones cada vez más estrictas, ha impulsado en la última década el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación.

Los procesos avanzados de oxidación que tratan contaminantes orgánicos tóxicos no biodegradables contenidos en los

efluentes industriales, tales como el fenol, son una buena alternativa para las técnicas ya existentes como la incineración, floculación, precipitación, adsorción, osmosis inversa y/o tratamientos químicos (1).

De todos los procesos avanzados de oxidación, la activación del peróxido de hidrógeno mediante un catalizador sólido (oxidación catalítica en fase húmeda con peróxido de hidrógeno, CWPO), es el más promisorio económica y tecnológicamente (2-4).

De otro lado, las arcillas son materiales económicos y abundantes cuyas propiedades estructurales permiten, mediante procesos químicos apropiados, estabilizar agentes activos metálicos con buena distribución y estabilidad, lo cual las identifica como materiales con enorme potencial para emplearse como catalizadores en innumerables reacciones heterogéneas (5-8).

Extensos trabajos relacionados con la síntesis de arcillas con pilares mixtos en aplicaciones de procesos ambientales (7, 9-12) han demostrado que el empleo de metales de transición permite obtener sólidos con un alto poder oxidante. La incorporación de hierro en pilares de aluminio revela un sistema apto en la oxidación de materia orgánica; sin embargo, la baja estabilidad de la fase activa (Fe) origina que este se convierta en otro contaminante. A este respecto, una de las vías promisorias evaluadas (13-15) es la adición de un tercer catión que mejore la estabilidad, actividad y selectividad del sistema mixto Al-Fe. La incorporación de cerio a estos sistemas ha permitido incrementar la dispersión de la fase activa

así como la estabilidad del metal adicionado.

El uso de intercambios competitivos (16) y tratamientos con reflujo de la solución pilarizante previo a la intercalación (17, 18) son algunas de las técnicas que se emplean para incrementar la estabilidad de las arcillas. Recientemente se reporta un método novedoso de intercalación, donde el polímero  $Al_{13}$  puede introducirse entre las láminas de una montmorillonita en tan solo 20 minutos a temperatura ambiente. El proceso es simple y rápido, y la uniformidad alcanzada en los pilares se asocia a la difusión acelerada de los cationes por el empleo del ultrasonido (19).

Dentro del contexto señalado, en este trabajo se evalúa la aplicación del fenómeno acústico (US) en etapas cruciales del proceso para favorecer la estabilidad térmica y la actividad catalítica del material así como para lograr una disminución considerable de los tiempos del proceso de modificación, sin deterioro de las propiedades finales del sólido. Igualmente, otras variables de síntesis que pueden incidir positivamente en la dispersión de la fase activa (Fe), tales como la eliminación de los óxidos de hierro presentes en el material de partida, la adición de tierras raras (Ce) en la solución pilarizante o como ión de intercambio y la naturaleza misma de la arcilla se evaluaron.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Síntesis de catalizadores

Los minerales elegidos para la modificación fueron dos arcillas de origen colombiano: una bentonita (B), suminis-

trada por Bentonitas de Colombia, con un contenido esmectítico de 64 %, la cual ha sido ampliamente caracterizada en trabajos anteriores (13-15, 20-22) y una arcilla (M-43), cuyas características principales permiten clasificarla como una montmorillonita (esmectita 43 %, illita 8 %, kaolinita 20 %, feldespatos 7 % y cuarzo 19 %,  $\text{SiO}_2$  (49,36 %);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (24,09 %);  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (9,82 %);  $\text{CaO}$  (1,25 %);  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,24 %);  $\text{MgO}$  (1,28 %)). Es importante subrayar que los materiales de partida difieren particularmente en el contenido esmectítico (64 y 43 %) y en el contenido de hierro (9,82 y 6,21 %) para la M-43 y la bentonita (B), respectivamente.

Para la preparación de los sólidos con el sistema Al-Fe se empleó el nitrato de  $\text{Fe}^{3+}$  y el clorhidrol (ACH). La relación atómica  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Al})$  es de 0,1 y la relación molar  $\text{OH}^-/\text{M}$  de 2,5. La solución se envejeció con agitación constante a temperatura ambiente por 24 h (23). Para la preparación de la solución mixta de Al-Fe-Ce se empleó una solución de clorhidrol (0,1 M) a la que le se adicionaron cantidades adecuadas de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  para alcanzar una relación atómica de 0,1 para los dos metales. La solución se mantuvo por 2 h a 50 °C (23).

Para el proceso de modificación, las soluciones pilarizantes se adicionan lentamente a una suspensión de arcilla (2 % en peso) bajo agitación vigorosa. La suspensión final de la arcilla posteriormente se envejece a través de dos métodos diferentes: uno a temperatura ambiente, por 24 h y el otro, 20 min, bajo el efecto del ultrasonido, manteniendo una frecuencia de 50 KHz, con vasos de precipitado de

500 mL marca Pirex, de un espesor de 3 mm, los cuales se mantienen en el centro del baño de ultrasonido, que tiene unas dimensiones de 20 cm de profundidad, 30 cm de largo y 20 cm de ancho. Finalmente, los sólidos se lavan por centrifugación y se secan a 60 °C, por 12 h, para que posteriormente se calcinen a 400 °C, durante 2 h.

Los sólidos se identifican por el nombre de la arcilla de partida (**B** = bentonita y **M** = M-43), seguido por los metales presentes en la solución pilarizante y el modo de envejecimiento: tratamiento convencional de envejecimiento por 24 h = TC, presencia de ultrasonido por 20 minutos = US.

Para la remoción de los óxidos de hierro previo a la homoionización de los materiales arcillosos, por cada 40 g de arcilla se adicionan 1600 mL de acetato de sodio (0.3 M), 200 mL de bicarbonato de sodio (1 N) y 40 g de ditionito de sodio. Esta suspensión se calienta a 70 °C con agitación constante y se mantiene a esta temperatura hasta que se obtenga la decoloración de la arcilla y la formación de una solución amarillo-verdosa, instante en el cual se adiciona 400 mL de una solución de NaCl saturada y luego se deja enfriar. Finalmente, se procede a un lavado del sólido con agua desmineralizada hasta alcanzar a 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Los sólidos sometidos a dicho tratamiento se denotan como **Bs-** o **Ms-** según la arcilla utilizada.

## CARACTERIZACIÓN

El análisis químico de los catalizadores se llevó a cabo mediante la técnica de fluorescencia de rayos X en un equipo

Philips MagiX Pro PW2440 con muestras preparadas en perlas. Se empleó la técnica de polvo en difracción de rayos X, empleando un equipo Philips modelo PW 1710 con ánodo de cobre. Empleando un equipo Chembet 3000 (Quantachrome), equipado con un detector de conductividad térmica, y siguiendo metodologías ampliamente reportadas (24), se evaluó la reducibilidad de los metales introducidos en la arcilla. Las muestras ( $< 250\mu\text{m}$ ) fueron previamente desgasificadas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , por 1 h, en flujo de Ar y reducidas, empleando una rampa de calentamiento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  con 10 % de  $\text{H}_2$  en Ar a  $0,38\text{ mL/s}$ . Para el estudio de la morfología de los sólidos y el análisis cualitativo de los mismos se empleó un equipo FEI QUANTA 200 en alto vacío y con 30 kV de voltaje. El análisis porcentual de los elementos se realizó usando el software EDXcontrol. Las muestras fueron metalizadas con oro, con un espesor de unos  $200\text{ \AA}$  en vacío.

### Evaluación catalítica

La reacción de oxidación de fenol en medio acuoso diluido se realizó en un reactor de vidrio (pirex) "tipo semi batch", con una capacidad de 250 mL, perfectamente agitado con un electrodo acoplado para registrar constantemente las variaciones de pH y un dosificador automático para la adición continua del peróxido de hidrógeno ( $0,1\text{ M}$ ). Para los ensayos, el reactor se cargó con 100 mL de fenol ( $5 \times 10^{-4}\text{ M}$ ) y 0,5 g de catalizador. La solución de peróxido de hidrógeno se adicionó a una velocidad de 2 mL/hora, durante un tiempo de reacción de 4 h. El pH se ajusta continuamente a 3,7 y se introduce en el reactor un flujo de aire

a razón de 2 L/hora (11, 13, 23, 25). Para el seguimiento del contenido de fenol y los subproductos de la reacción, se empleó un HPLC marca Merck Hitachi D-7000, columna: C18 Lichrospher RP Select B 250-4-5. La selectividad hacia  $\text{CO}_2$  se evaluó utilizando un equipo Ana-TOC, provisto de un reactor fotocatalítico UV- $\text{TiO}_2$  y un detector infrarrojo no dispersivo (NDIR).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Efecto del ultrasonido

#### Caracterización

Por una parte, la composición química de los materiales de partida corresponde a los porcentajes típicos de una esmectita (Tabla 1), con relaciones Si/Al, características de arcillas dioctaédricas (26). Por otra parte, dicha relación en los materiales modificados, expresa la efectiva incorporación del aluminio sobre los sólidos, independiente de la presencia o no del ultrasonido.

Respecto a la incorporación de cerio, existe un efecto del método de envejecimiento empleado, ya que, en los sólidos donde interviene el ultrasonido, la incorporación de este metal es ligeramente mayor. Dicho comportamiento, por una parte, puede asociarse al aumento de la velocidad en los procesos difusivos provocados por el ultrasonido, lo que promueve la migración del metal hacia los espacios interlaminares de la arcilla.

Por otra parte, es importante tener presente que el contenido de hierro en el material de partida puede incidir en la intercalación efectiva de las especies po-

liméricas. La baja incorporación de cerio en la arcilla **M** puede asociarse a la presencia de mayores centros de nucleación de hierro en este material, promoviendo una mayor incorporación de hierro que de cerio (efecto competitivo).

El incremento en el espaciado basal  $d_{001}$  entre la arcilla de partida y la arcilla modificada es una prueba contundente de que el proceso de pilarización fue exitoso. Los resultados indican que, independientemente del método de preparación, todos los sólidos fueron pilarizados (Tabla 1).

En la Figura 1 se muestran los difractogramas correspondientes a las dos series de arcillas. Respecto a la bentonita modificada con Al-Fe-Ce (TC y US), se observa que la señal  $d_{001}$  es más definida y simétrica que la del sólido B-AlFe, confirmando el efecto favorable del cerio en la obtención de una distribución de los pilares más homogénea (21, 22), comportamiento que se verifica igualmente en la serie de sólidos obtenidos a partir de la arcilla **M**. Es importante subrayar el éxito de la pilarización empleando ultrasonido como método de envejecimiento, por cuanto se logran sólidos modifi-

**Tabla 1** Caracterización de los sólidos

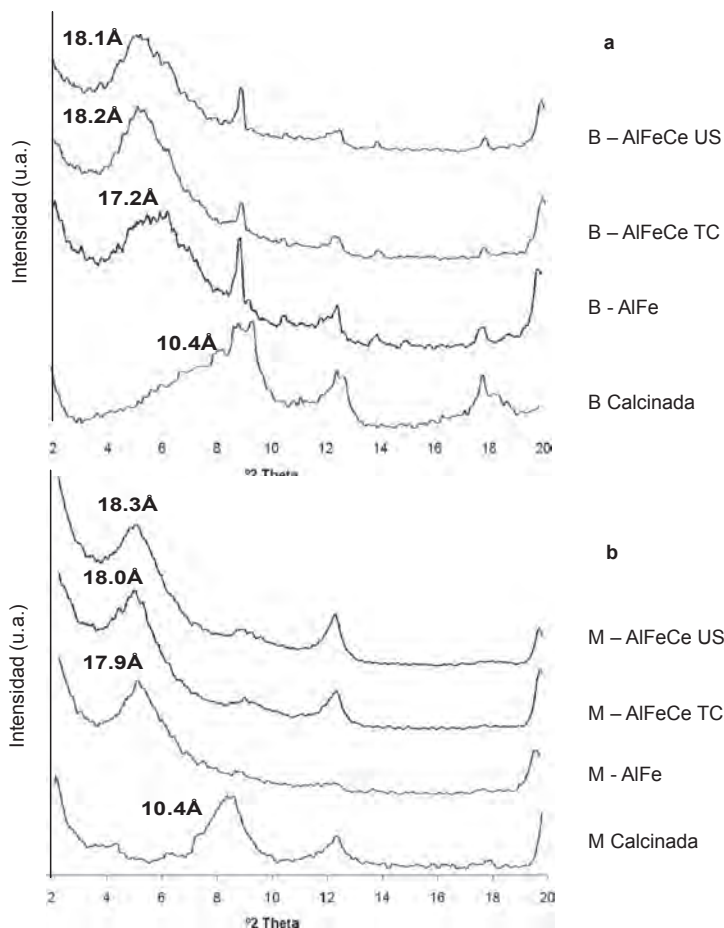
Sólido	Si/Al	Si/Fe	CeO <sub>2</sub> (%) ± 0,002	$d_{001}$ (Å)
B	2,58	6,71	---	10,4
B-AlFe	2,14	5,26	---	17,2
B-AlFeCe TC	2,12	4,93	0,112	18,2
B-AlFeCe US	2,06	5,48	0,154	18,1
M	2,05	5,26	---	10,4
M-AlFe	1,54	4,94	---	17,9
M-AlFeCe TC	1,53	5,03	0,004	18,0
M-AlFeCe US	1,56	4,99	0,014	18,3

cados en tan solo 20 min, similares al del tratamiento convencional de 24 h.

Los perfiles de RTP-H<sub>2</sub> de los materiales de partida se muestran en la Figura 2, donde se revelan tres señales: un hombro cercano a 430 °C, que puede ser asignado a óxidos de hierro superficiales en la estructura (hematita – magnetita;  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), una señal intensa a 545 °C y 600 °C para **M** y **B**, respectivamente, asignada a la reducción de la magnetita hasta la wüstita (FeO) y otra señal a 660 °C para la

arcilla **M**, y 715 °C para la bentonita, que podría ser el resultado de la reducción de wüstita (FeO) hasta hierro metálico (Fe<sup>0</sup>) (8). La arcilla **M** presenta reducciones a menores temperaturas, indicando una probable mayor disposición de los agregados (óxidos) de hierro presentes en el material de partida.

Los perfiles de RTP-H<sub>2</sub> de los sólidos modificados (Figuras 2a y 2b) son diferentes a los de las arcillas de partida, revelando tres máximos: una señal cerca-



**Figura 1** DRX de las arcillas naturales a) Bentonita b) M-43 y los sólidos modificados

na a 450 °C, otra, entre 540 y 600 °C, y una tercera, entre 690 y 715 °C.

La señal cercana a los 450 °C puede asociarse a la reducción del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fácilmente accesible, localizado principalmente en forma de clústers sobre las láminas de la arcilla. Dicha asignación corresponde a la señal producida por el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  puro, la cual se sitúa alrededor de los 400 °C. Dicha asignación igualmente la reporta Carriazo *et al.* (14), quienes,

mediante el análisis EPR de arcillas modificadas con Al-Fe-Ce, revelan la presencia de dos clases de Fe: el localizado en las láminas de la arcilla y el asociado al sólido en forma de clústers. La señal centrada hacia 540-600 °C se asocia a la reducción del  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  menos accesible, localizada principalmente en las capas octaédricas de la arcilla. Finalmente, el pico registrado entre 690 y 715 °C se asigna a la reducción del FeO hasta  $\text{Fe}^0$  (27, 28).



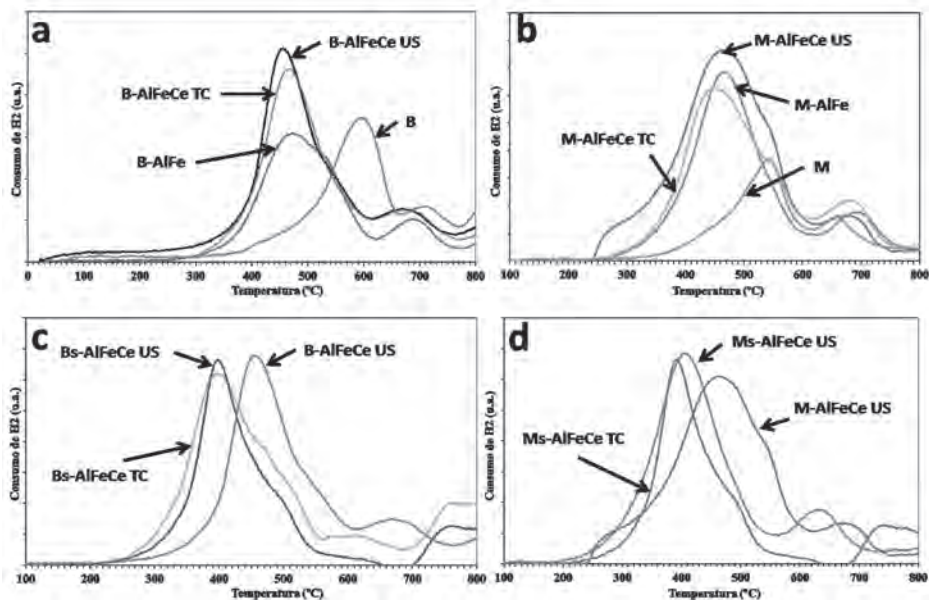


Figura 2. RTP- $H_2$  de los sólidos modificados a partir de las arcillas B y M

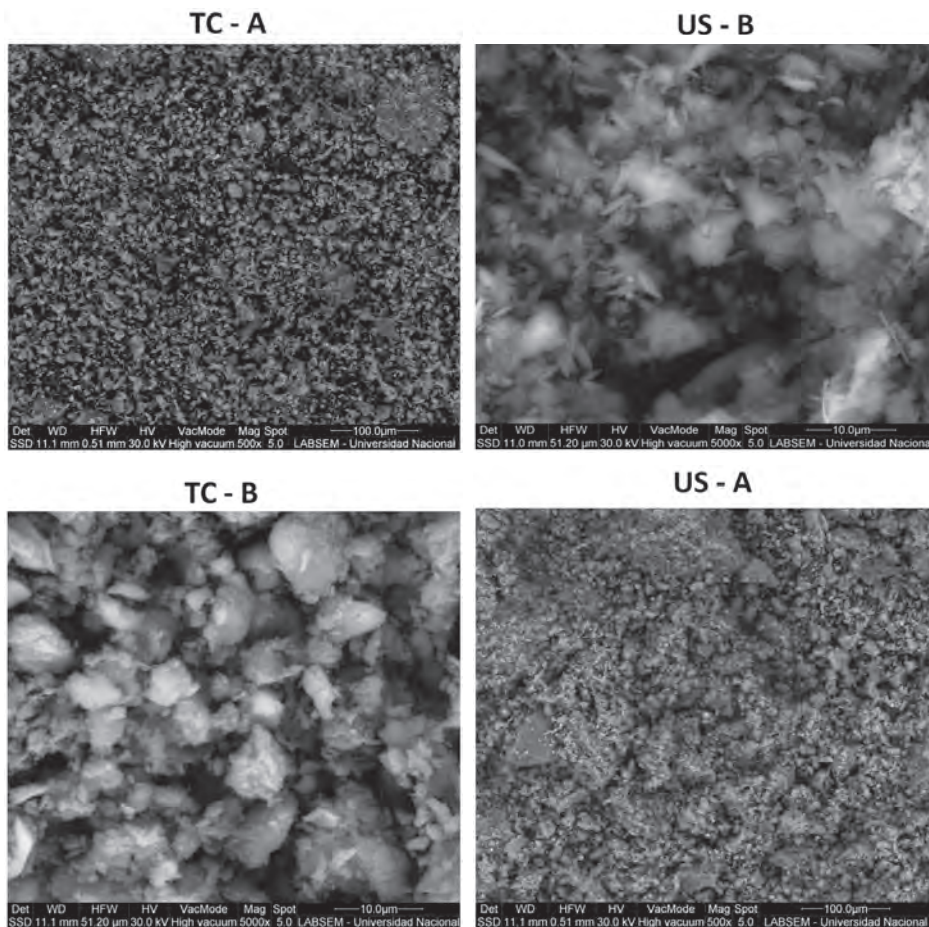
Igualmente, en las Figuras 2a y 2b se muestran los perfiles de RTP- $H_2$  de los sólidos modificados en presencia de ultrasonido durante el envejecimiento. El desplazamiento de las señales de reducción a menores temperaturas es evidente, lo que posiblemente —como lo manifiesta Cañizares *et al.*, (29)— resulta de una mejor dispersión del Fe en los sólidos.

Los resultados obtenidos por RTP- $H_2$  ponen en evidencia la importancia de la adición de hierro a través de procesos de pilarización que resulta en especies más fácilmente reducibles que las presentes en el material de partida, lo que repercutirá favorablemente en el comportamiento catalítico del sólido.

En la Figura 3 se muestran las micrografías de las dos arcillas modificada con

Al-Fe-Ce empleando las dos metodologías de envejecimiento (convencional [24 h] y por ultrasonido [20 min]).

Se puede observar que la bentonita modificada por tratamiento convencional (ver Figura 3a) presenta una mayor homogeneidad en el tamaño y forma de partículas, con un tamaño mayor ( $\approx 4\mu\text{m}$ ) que el sólido modificado en presencia del ultrasonido ( $\approx 2\mu\text{m}$ ), en el sólido B-AlFeCe US, el tamaño de las partículas es menor y se da la formación de agregados en la superficie debido a que el ultrasonido fragmenta las partículas hasta un tamaño determinado y estos, por fuerzas de adhesión, conducen a la reagrupación de las mismas (30). Al igual que en la serie de la arcilla B, la serie M modificada con TC presenta una mayor homogeneidad de tamaño y forma



**Figura 3.** Microscopía electrónica de barrido de los sólidos envejecidos por los dos tratamientos evaluados (TC y US) para las dos arcillas a) B-AlFeCe y b) M-AlFeCe.

que el sólido modificado con US (ver Figura 3b).

Los resultados de la actividad catalítica y la estabilidad de la fase activa de los sólidos modificados a partir de las arcillas **B** y **M** se resumen en la Tabla 2. La conversión de fenol para todos los sólidos de la serie obtenida a partir de la bentonita es del 100 %, mientras que para la serie **M** no superan el 90 %.

En la Figura 5a se aprecia que, aunque todos los sólidos modificados logran 100 % de conversión, el sólido B-AlFeCe US presenta cualitativamente la mayor velocidad de reacción. De acuerdo a los porcentajes de conversión alcanzados, luego de una hora de reacción (Tabla 2), es evidente que mientras la B-AlFeCe US alcanza un 90 %, los demás sólidos están entre el 76 y el 83 % de conversión.

**Tabla 2.** Oxidación catalítica de fenol (20 °C, presión atmosférica y 4 h de reacción)

Sólido	Conversión (%)	Fe Lixiviado (ppm)	Conversión (%) (1 h de reacción)	Conversión de COT (%)
B	48	0,30	9	6,5
B-AlFe	100	0,42	76	55,5
B-AlFeCe TC	100	0,40	83	54,7
B-AlFeCe US	100	0,32	90	57,3
M	41	0,42	5	3,3
M-AlFe	76	0,45	26	23,4
M-AlFeCe TC	86	0,51	40	26,8
M-AlFeCe US	88	0,42	34	30,3

En la Figura 5b y la Tabla 2 se resumen igualmente los resultados de la actividad catalítica de los sólidos sintetizados a partir de la arcilla **M**. Aunque estos sólidos son activos, indudablemente son menos eficientes que los obtenidos a partir de la serie de la bentonita.

Este comportamiento estaría relacionado con las características químicas de cada arcilla: un mayor contenido de hierro superficial en la arcilla natural (**M**) inhabilita la incorporación efectiva del metal activo; esto va en detrimento de la buena dispersión del mismo. Estos sólidos revelan igualmente baja incorporación de cerio en el material final.

Los bajos niveles de lixiviación de Fe (Tabla 2) indican que la fase activa es muy estable en el medio de reacción, y que este debe estar fuertemente enlazado a la arcilla.

La selectividad de la reacción hacia  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  se evalúa con un análisis COT durante el curso de la reacción. En

la Tabla 2 se aprecia que todos los sólidos alcanzan valores de conversión a  $\text{CO}_2$  muy superiores al material de partida. En efecto, las arcillas de partida (**B** y **M**) presentan una conversión muy baja indicando que la “actividad” de tales materiales es mayoritariamente el resultado de un proceso de adsorción de fenol en el sólido.

Igualmente, se observa una mayor selectividad en la serie obtenida a partir de la **B** que lo sólidos de la serie **M**.

De otro lado, los resultados ponen de manifiesto las ventajas del empleo del ultrasonido en los procesos de envejecimiento hacia la obtención de catalizadores más eficientes, en menores tiempos de síntesis y con mejor estabilidad de la fase activa.

### *Remoción de hierro*

El hierro presente en la arcilla natural puede actuar como centro de nucleación para el crecimiento de partículas de gran tamaño (aglomerados), conllevando a

una baja dispersión del metal (Fe) adicionado y disminuyendo, en consecuencia, la actividad catalítica de los sólidos en reacciones de oxidación (31). Por tal motivo, el valor de la remoción de hierro natural probablemente se relacione con una mejora en la dispersión del metal incorporado durante la modificación.

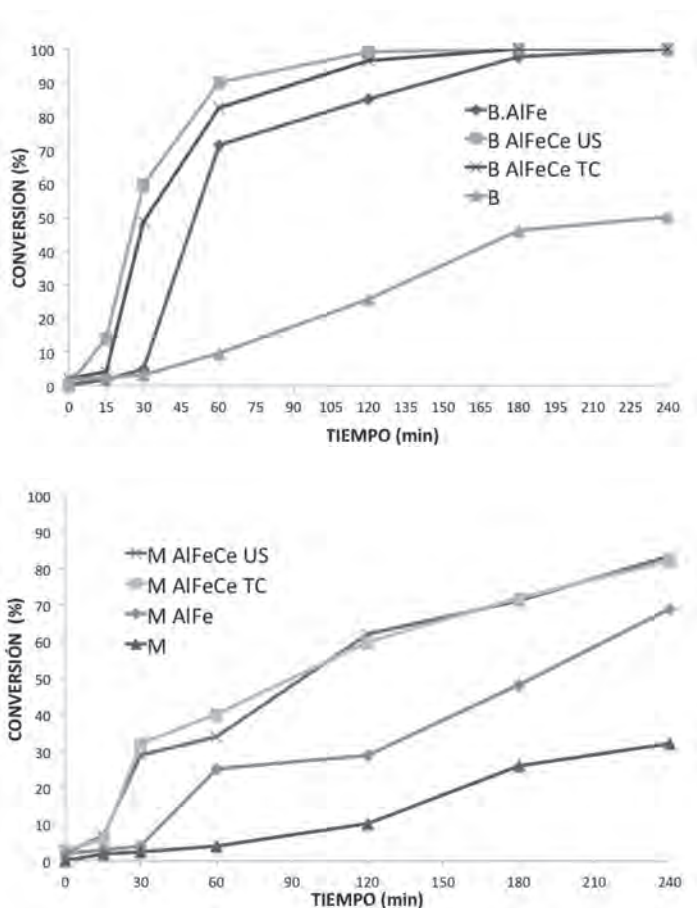
La Tabla 3 presenta la composición química de la serie de sólidos sometidos a una previa remoción de hierro antes de la modificación vía intercalación. Nuevamente se observa que el uso del ultrasonido provoca un aumento en la incorporación del cerio, el cual asocia una disminución del porcentaje de hierro, probablemente debido a un efecto competitivo entre tales especies, como se señaló antes. En la Figura 2 c y d, se observan los perfiles de reducción de los sólidos con y sin remoción de hierro. En los sólidos en los que se remueve el hie-

rrero, el desplazamiento de las señales de reducción hacia temperaturas mucho menores es evidente, lo que podría ser producto del efecto de una probable mejor dispersión del Fe sobre los materiales.

La oxidación de fenol con los sólidos obtenidos, previa remoción de hierro, se aprecia en la Figura 6, donde, al igual que con los sólidos sin remoción de hierro (Figura 5), se alcanza un 100 % de conversión de fenol. Para ilustrar el comportamiento catalítico obtenido, se muestra, en la Figura 5, la serie obtenida a partir de la bentonita. Si bien el 100 % de conversión de fenol se logra en el mismo tiempo de reacción (2 h), las velocidades de los tres sólidos son diferentes. Mientras que en una hora de reacción el catalizador B-AlFeCe US alcanza un 90 % de conversión, los catalizadores Bs-AlFeCe TC US logran mayor conversión (92 y 97 %, respectivamente).

**Tabla 3** Caracterización y parámetros catalíticos de los sólidos con remoción de hierro

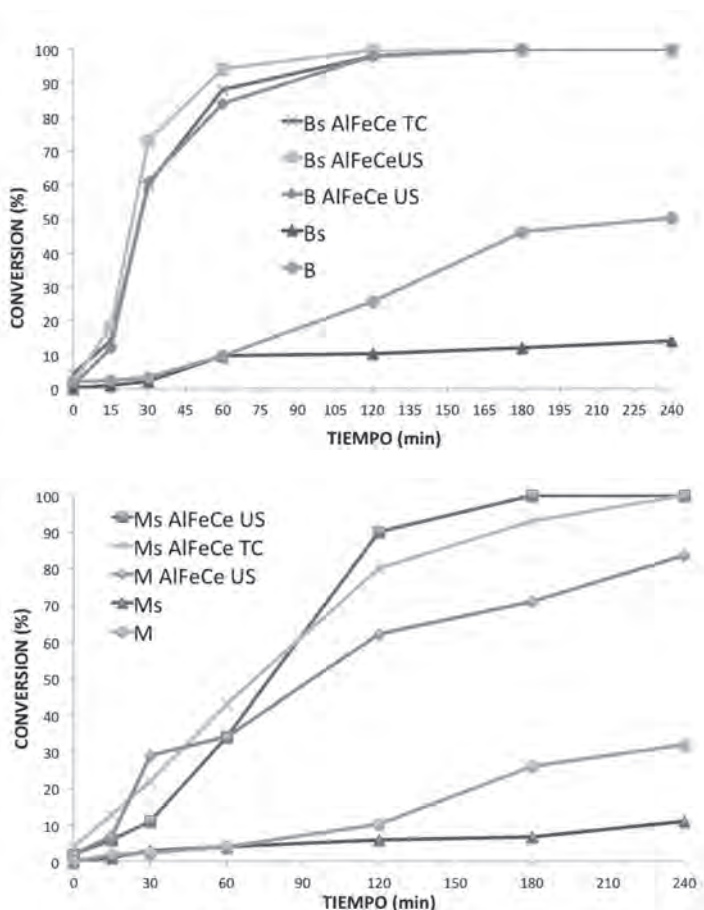
Sólido	Si/Al	Si/Fe	CeO <sub>2</sub> (%) ± 0.002	Conversión (%)	COT (%)
B	2,58	6,71	---	48	6,5
Bs	2,28	7,38	---	32	5,4
B-AlFeCe US	2.06	5,48	0,154	100	57,3
Bs-AlFeCe TC	2,45	6,92	0,070	100	56,6
Bs-AlFeCe US	2,57	7,05	0,096	100	60,8
M	2,05	5,26	---	41	3,3
Ms	2,18	8,02	---	21	2,2
M-AlFeCe US	1,56	4,99	0,014	84	30,3
Ms-AlFeCe TC	1,72	6,61	0,051	100	48,9
Ms-AlFeCe US	1,75	7,07	0,092	100	52,0



**Figura 5.** Conversión de fenol en función del tiempo (bentonita y M-43 modificadas por los dos métodos de envejecimiento TC y US)

Por otra parte, la remoción de hierro, previo a la modificación en la serie **M**, muestra una mejora más importante en la actividad catalítica que la obtenida con la serie **B**, debido, probablemente, al mayor contenido de hierro presente en la arcilla de partida (Tabla 3), lo que hace que el efecto en su eliminación sea más contundente.

Los datos de selectividad (Tabla 3) muestran la notable diferencia en el comportamiento catalítico de los sólidos con remoción de hierro respecto a los materiales sin remoción. Así, por ejemplo, para la serie **M**, el incremento de la selectividad del sólido Ms-AlFeCe US con respecto al sólido M-AlFeCe US es del 21.7 %, que sugiere la necesidad de un tratamiento previo de eliminación de sitios de nucleación de estos materiales,



**Figura 6.** Conversión de fenol en función del tiempo de reacción para los sólidos con previa remoción de hierro

particularmente si están destinados a reacciones de oxidación donde el hierro es la fase activa.

## CONCLUSIONES

Empleando ultrasonido como método de envejecimiento, se alcanza exitosamente la pilarización mixta con Al-Fe-Ce en tan solo 20 min de tratamiento.

Los catalizadores obtenidos a partir de la bentonita del Valle del Cauca son más eficientes para la reacción de oxidación de fenol en condiciones moderadas de temperatura y presión ( $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $P$  atmosférica) respecto de los obtenidos a partir de la arcilla **M**, revelando la trascendencia de la naturaleza química y estructural del mineral de partida.

La remoción de óxidos de hierro del material natural redundará en un incremento de la dispersión metálica evaluada como una mayor disposición de especies de Fe hacia los procesos óxido-reductivos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Barrault, J., Bouchoule C., Echaouchi K., Frini-Srasra N., Trabelsi M. and Bergaya F.. Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) of phenol over mixed (Al---Cu)-pillared clays. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1998. **15**(3-4) 269-274.
2. Barrault, J., Abdellaoui M., Bouchoule C., Majeste A., Tatibouet J.M., Louloudi A., Papayannakos N. and Gangas N.H.. Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2000. **27**(4): L225-L230.
3. Barrault, J., Tatibouet, J.-M., Papayannakos, N. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron or copper species. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*. 2000. **3**(10): 777-783.
4. Centi, G., Perathoner S., Torre T. and Verduna M.G.. Catalytic wet oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts. *Catalysis Today*. 2000. **55**(1-2): 61-69.
5. Martínez T, Domínguez M.I., Sanabria N., Hernández W.Y., Moreno S., Molina R., Odriozola J.A. and Centeno M.A., Deposition of Al-Fe pillared bentonites and gold supported Al-Fe pillared bentonites on metallic monoliths for catalytic oxidation reactions. *Applied Catalysis A: General*. 2009. **364**(1-2): 166-173.
6. Sanabria, N.R., Ávila P., Yates M., Rasmussen S.B., Molina R. and Moreno S. Mechanical and textural properties of extruded materials manufactured with AlFe and AlCe-Fe pillared bentonites. *Applied Clay Science*. 2010. **47**(3-4): 283-289.
7. Moraes, D.S., Angélica, R. S., Costa, C. E. F., Rocha Filho, G. N., Zamian, J. R. Bentonite functionalized with propyl sulfonic acid groups used as catalyst in esterification reactions. *Applied Clay Science*. 2011. **51**(3): 209-213.
8. Nogueira, F.G.E., Lopes, J. H., Silva, A. C., Lago, R. M., Fabris, J. D., Oliveira, L. C. A. Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene. *Applied Clay Science*. 2011. **51**(3): 385-389.
9. Varma, R. S. Clay and clay-supported reagents in organic synthesis. *Tetrahedron*. 2002. **58**(7): 1235-1255.
10. Taguchi, A., Schüth, F. Ordered mesoporous materials in catalysis *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005. **77**(1): 1-45.
11. Sanabria, N., Álvarez, A., Molina, R., Moreno, S. Synthesis of pillared bentonite starting from the Al-Fe polymeric precursor in solid state, and its catalytic evaluation in the phenol

- oxidation reaction. *Catalysis Today*. 2008. **133-135**: 530-533.
12. 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. *Applied Catalysis A: General*. 2009. **356**(2): 243-249.
  13. Carriazo, J., Gu, x00e, lou, E., Barrault, J., Tatibou, x00eb, t, J. M., Molina, R., Moreno, S. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. *Water Research*. 2005. **39**(16): 3891-3899.
  14. Carriazo, J., Guelou, E., Barrault, J., Tatibouet, 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. *Catalysis Today*, 2005. **107-108**: 126-132.
  15. Carriazo, J.G., G., Guelou, E., Barrault, J., Tatibouet, J. M., Moreno, S. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays. *Applied Clay Science*. 2003. **22**(6): 303-308.
  16. Fetter, G., Tichit, D., Massiani, P., Dutartre, R., Figueras, F. Preparation and characterization of montmorillonites pillared by cationic silicon species. *Clays & Clay Minerals*. 1994. **42**(2): 161-169.
  17. Sterte, J. Hydrothermal treatment of hydroxylation precursor solutions. *Catalysis Today*. 1988. **2**(2-3): 219-231.
  18. Sterte, J. Preparation and properties of large-pore La-Al-pillared montmorillonite. *Clays & Clay Minerals*. 1991. **39**(2): 167-173.
  19. Katdare, S.P., Ramaswamy, V, Ramaswamy, A. V. Ultrasonication: a competitive method of intercalation for the preparation of alumina pillared montmorillonite catalyst. *Catalysis Today*. 1999. **49**(1-3): 313-320.
  20. Carriazo, J., Gulou, E., Barrault, J., Tatibout, J. M., Molina, R., Moreno, S. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. *Water Research*. 2005. **39**(16): 3891-3899.
  21. Carriazo, J.G., Martinez, L. M., Odriozola, J. A., Moreno, S., Molina, R., Centeno, M. A. Gold supported on Fe, Ce, and Al pillared bentonites for CO oxidation reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007. **72**(1-2): 157-165.
  22. Carriazo, J.G., 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. *Applied Catalysis A: General*. 2007. **317**(1): 120-128.
  23. Pérez, A., Centeno, M. A., Odriozola, J. A., Molina, R., Moreno, S. The effect of ultrasound in the synthesis of clays used as catalysts in oxidation reactions. *Catalysis Today*. 2008. **133-135**: 526-529.
  24. Gamba, O., Moreno, S., Molina, R. Catalytic performance of Ni-Pr su-



- ported on delaminated clay in the dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. **36**(2): 1540-1550.
25. Sanabria, N., Molina, R., Moreno, S. Effect of Ultrasound on the Structural and Textural Properties of Al-Fe Pillared Clays in a Concentrated Medium. *Catalysis Letters*. 2009. **130**(3): 664-671.
26. MacEwan, D.M.C. Montmorillonite minerals. In: *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals*. Mineralogical Society, 1961. London: G. Brown: 143-207.
27. Qi, G., Yang, R. T. Ultra-active Fe/ZSM-5 catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005. **60**(1-2): 13-22.
28. Lambrou, P.S, Efstathiou, A. M. The effects of Fe on the oxygen storage and release properties of model Pd-Rh/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> three-way catalyst. *Journal of Catalysis*. 2006. **240**(2): 182-193.
29. Canizares, P., Valverde, J. L., Sun Kou, M. R., Molina, C. B. Synthesis and characterization of PILCs with single and mixed oxide pillars prepared from two different bentonites. A comparative study. *Microporous and Mesoporous Materials*. 1999. **29**(3): 267-281.
30. Suslick, K. S., Price, G. J. Applications of ultrasound to materials chemistry. *Annual Reviews Inc*. 1999. **29**: 295-326.
31. Gil, A., Korili, S. A., Trujillano, R., Vicente, M. A. A review on characterization of pillared clays by specific techniques. *Applied Clay Science*. 2011. **53**(2): p. 97-105.