

## BENTONITA COLOMBIANA MODIFICADA CON Al-Cu PARA LA OXIDACIÓN DE FENOL EN MEDIO ACUOSO DILUIDO

### RESUMEN

Arcillas modificadas con Al-Cu fueron sintetizadas a partir de una bentonita colombiana variando la relación molar Cu/Al y la temperatura de hidrólisis. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por absorción atómica (AA), capacidad de intercambio catiónico residual (CIC) y difracción de rayos X (DRX). La oxidación de fenol en medio acuoso fue empleada para evaluar la actividad catalítica. Las arcillas obtenidas exhiben interesantes comportamientos catalíticos bajo condiciones moderadas (temperatura ambiente y presión atmosférica) sin lixiviación metálica considerable. El mejor comportamiento catalítico fue obtenido en los sólidos con más baja relación Cu/Al preparados a temperatura ambiente en la hidrólisis.

**PALABRAS CLAVES:** Bentonita, arcillas modificadas, oxidación de fenol.

### ABSTRACT

*Al,Cu-modified clays were synthesised from a colombian bentonite varying the Cu/Al molar ratio and the hydrolysis temperature. The solids obtained were characterized by atomic absorption (AA), residual cationic exchange capacity (CEC) and X-ray diffraction (XRD). The phenol oxidation in aqueous medium was used to evaluate their catalytic properties. The clays obtained exhibited interesting catalytic performance under mild experimental conditions (room temperature and atmospheric pressure) without considerable leaching of the metal ions. The best catalytic performance was obtained by the solids with lower Cu/Al ratio prepared at room temperature in the hydrolysis.*

**KEYWORDS:** *Bentonite, modified clays, phenol oxidation.*

### 1. INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental constituye uno de los más grandes problemas de la sociedad actual y en particular, la contaminación del agua se ha convertido en uno de los aspectos de mayor trascendencia por sus implicaciones directas sobre la vida del planeta. El desarrollo sostenible del ser humano a mediano y largo plazo ha generado una voz de alerta en la comunidad internacional que implica un compromiso equilibrado entre el quehacer científico, e inmediatos impactos económicos y los efectos ambientales que pueda causar el desarrollo. Por lo tanto, el control de contaminantes tanto en el aire como en el suelo y las aguas, ha conducido a la formulación de reglamentaciones ambientales cada vez más severas. Esto ha llevado en las últimas décadas, a la búsqueda de nuevos procesos industriales o modificación de los existentes, de tal forma que brinden soluciones a buena parte de los problemas ambientales que aquejan al planeta.

En Colombia, los problemas comienzan a ser críticos en cuanto al mantenimiento de la calidad de las aguas. Según la División de Política Ambiental de Planeación Nacional, se combinan dos fuentes principales de

### CARLOS ENRIQUE DAZA

Químico

Centro de Catálisis Heterogénea  
Departamento de Química  
Universidad Nacional de Colombia  
cedazav@unal.edu.co

### SONIA MORENO

Química, Ph.D.

Profesora

Centro de Catálisis Heterogénea  
Departamento de Química  
Universidad Nacional de Colombia  
smorenog@unal.edu.co

### RAFAEL MOLINA

Químico, Ph.D.

Profesor

Centro de Catálisis Heterogénea  
Departamento de Química  
Universidad Nacional de Colombia  
ramolinag@unal.edu.co

deterioro de las aguas; por un lado la erosión de los suelos y, por otro, la descarga de contaminantes industriales y domésticos. Específicamente, la industria del café, petróleo y flores, contribuye notablemente con la generación de materia orgánica diluida. Se calcula que aproximadamente el 13% de esa materia orgánica está representada por derivados fenólicos que son considerados como los más nefastos debido a que son altamente tóxicos, resistentes a la degradación química y poco biodegradables. El decreto 1594 de 1984 rige las industrias colombianas en cuanto al contenido de sustancias de interés sanitario en las aguas de vertimiento de sus procesos, y reglamenta que las concentraciones de fenol deben ser menores a 0,2ppm [1]. Sin embargo, a pesar de la existencia de legislaciones adecuadas, se registran niveles dramáticos en zonas cercanas a complejos industriales, evidenciando la complejidad del problema.

En el caso de las aguas residuales y potables, la diversidad y la complejidad de los efluentes a tratar requieren de un proceso específico para cada caso. Entre los procesos desarrollados para el tratamiento de contaminantes orgánicos en aguas residuales se han aplicado procesos biológicos, de incineración, de

hidrogenación, fotocatalíticos, de ozonización y de oxidación por vía seca o húmeda (WO) [2]. El primer proceso ha resultado poco efectivo mientras que los demás o son muy costosos, o generan problemas colaterales. La oxidación con peróxido de hidrógeno (WPO) y con oxígeno del aire (WAO) son los principales procesos empleados en la oxidación por vía húmeda, utilizando catalizadores homogéneos o heterogéneos. Los catalizadores homogéneos son muy eficaces bajo condiciones moderadas de temperatura y presión; sin embargo, su uso es desventajoso puesto que implica el problema adicional de su separación del medio, exigiendo una etapa suplementaria para la eliminación de este nuevo contaminante.

La catálisis heterogénea ha sido proclamada como una de las alternativas más promisorias a para la solución integral a muchos de los problemas ambientales transformando o generando procesos cada vez más limpios [3]. Sin embargo, el desarrollo llevado a cabo por la catálisis heterogénea para el tratamiento específico de la materia orgánica en fase acuosa diluida ofrece alternativas aún incompletas, toda vez que los sistemas propuestos involucran altas presiones y/o temperaturas y, en muchos casos, solubilización de la fase activa [4].

Las arcillas modificadas vía intercalación-pilarización, se constituyen hoy día en una de las vías más prometedoras para solucionar el problema planteado. En tal sentido, existen trabajos recientes que señalan la posibilidad de eliminar dichos compuestos altamente refractarios, a temperatura ambiente y presión atmosférica, empleando peróxido de hidrógeno como agente oxidante y cuya activación es catalizada por Fe o Cu presente en una matriz arcillosa [5-12].

El más común de los procedimientos para la modificación de arcillas implica el intercambio de los cationes interlaminares de compensación por complejos poliméricos obtenidos por la hidrólisis básica de cationes metálicos, secado y calcinación, para generar así un material con pilares estables del óxido metálico que separa las láminas, evita su colapso y crea espacios interláminar e interpillar de dimensión molecular [13]. El aumento en el espaciado basal y la generación de una nueva estructura microporosa son las consecuencias directas del proceso, características que a diferencia de los materiales naturales, se mantienen en rangos más amplios de temperatura. Lo anterior permite que estos sólidos sean de interés particular en diferentes campos de la catálisis heterogénea [14,15].

Existen varios métodos para modificar una arcilla por esta vía y entre los parámetros más importantes de cada proceso están, *i*). la naturaleza del mineral, *ii*). la naturaleza del polihidroxocación y, *iii*). los parámetros de interacción entre la arcilla y el polihidroxocación, los cuales afectan directamente las propiedades químicas, la textura y la estabilidad térmica del sólido final [13,16].

Actualmente, se están empleando métodos de modificación que implican dos o más cationes buscando mejorar la estabilidad térmica de la arcilla pilarizada, además de ser una vía para extender sus aplicaciones catalíticas. Normalmente, el primer catión polimeriza fácilmente y, de ellos, el más estudiado es el Al [14-18]. En tal sentido, se han reportado diversos sistemas de Al con otro metal, entre los que se destacan los sistemas, Al-Fe [5-7], Al-Cu [8-12], entre otros. Específicamente, el sistema Al-Cu suscita gran interés debido a que el Cu es un metal activo en procesos de oxidación donde activa el  $H_2O_2$  con la formación de radicales libres de alta reactividad y su máxima actividad se alcanza en pH's cercanos a la neutralidad.

Sin embargo, la obtención de catalizadores más activos y particularmente selectivos que respondan a las necesidades de los procesos modernos rentables y amigables ambientalmente, requiere aún de mucha investigación, dada la complejidad de los sistemas involucrados. Así, cada uno de los parámetros implicados en la obtención de arcillas pilarizadas requiere del estudio minucioso para lograr el máximo control del proceso.

De otro lado, dichos materiales son de interés particular en Colombia, toda vez que su variedad en la conformación geológica, topográfica y climática le permite contar con una gran diversidad de importantes yacimientos de minerales arcillosos los cuales, en sinergismo con el conocimiento fundamental, podrán generar productos elaborados científicamente y, ofrecer al sector productivo soporte y alternativas de alta calidad tecnológica.

Dentro del contexto descrito, el presente trabajo centra su atención en el estudio del efecto de la temperatura de hidrólisis y la relación molar Cu/Al en la modificación fisicoquímica de una bentonita colombiana y su potencial como catalizador en la oxidación de fenol.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Material de partida

En este trabajo se modificó una bentonita sódica colombiana proveniente del Valle del Cauca sobre la cual se han realizado trabajos de caracterización que precisan que se trata, efectivamente, de un mineral tipo montmorillonítico [7]. La composición química de esta arcilla es: 54,43%  $SiO_2$ , 16,82%  $Al_2O_3$ , 7,01%  $Fe_2O_3$ , 2,49% MgO, 1,76%  $Na_2O$ , 1,41% CaO, 1,22%  $K_2O$ .

### 2.2. Modificación de la bentonita con Al-Cu

Se ajustaron los volúmenes necesarios de soluciones acuosas de  $Al(NO_3)_3$  0,1M,  $Cu(NO_3)_2$  0,1M, para obtener porcentajes molares Cu/(Cu+Al) de 10, 15 y 20%. Se adicionó a la mezcla el volumen de NaOH 0,2M suficiente para alcanzar una relación molar OH/(Cu+Al)

igual a 2 manteniendo dos temperaturas de hidrólisis: ambiente ( $18 \pm 2^\circ\text{C}$ ) y  $40 \pm 1^\circ\text{C}$ . La arcilla homioónica, seca y tamizada, se adicionó lentamente sobre la solución intercalante bajo agitación, manteniendo una temperatura de  $40 \pm 1^\circ\text{C}$  y una relación de 20meq de metal/g de arcilla. La mezcla se envejeció durante 48 horas a temperatura ambiente bajo agitación. Se lavó por centrifugación con agua destilada hasta una conductividad de  $\sim 10 \mu\text{S cm}^{-1}$ , se secó a  $60^\circ\text{C}$  durante 48 horas. Se sometió a molienda hasta malla 100 y se calcinó a  $400^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Se obtuvieron seis sólidos denominados Cu(X)-T-Y, donde X corresponde al porcentaje molar Cu/(Cu+Al) y Y a la temperatura de hidrólisis (Tabla 1.).

### 2.3. Caracterización

El análisis químico cuantitativo fue determinado por medio de absorción atómica en un equipo PERKIN-ELMER Analyst 300 previa digestión de la muestra en HF al 37% p/v durante 12 horas.

Los difractogramas de rayos X en polvo fueron tomados con un barrido entre  $2$  y  $15^\circ 2\theta$ , paso de  $0,014^\circ 2\theta/0,5\text{s}$ , empleando un anticátodo de Co ( $\lambda=1,79026\text{\AA}$ ) con filtro de Fe, en un equipo BRUKER D8 ADVANCED.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se determinó por análisis MicroKjedhal luego de intercambiar 1g del sólido con 30mL de acetato de amonio 2N durante 12 horas con cambio de la solución por 12 horas más, lavado por centrifugación con agua destilada y secado a  $60^\circ\text{C}$  durante 24 horas.

### 2.4. Evaluación catalítica

El proceso se realizó en un reactor semibatch de vidrio de 250mL, termostado a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , que permanece abierto a la atmósfera y que fue cargado con 100mL de una solución de fenol  $5 \times 10^{-4}$  M y 0,5g del catalizador. La dispersión se agitó constantemente y se sometió a un flujo de  $\sim 2\text{L/h}$  de aire. La adición de la solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,1M, se realizó a razón de 2mL/h y solo se inició 15 minutos después de homogenizar la suspensión por agitación y burbujeo de aire. El pH del medio se ajustó y se mantuvo en 5,5.

Las muestras extraídas del medio de reacción en función del tiempo, fueron microfiltradas por medio de una membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  de diámetro de poro y sometidas posteriormente a análisis por HPLC empleando un equipo MERCK HITACHI D-7000 y, análisis de Carbono Orgánico Total, utilizando un equipo AnaTOC con reactor fotocatalítico  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ . Luego de 24 horas de reacción se separaron los sólidos de la fase acuosa y se determinaron los contenidos de Al y Cu en la solución por Absorción Atómica.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Caracterización

La tabla 1 muestra los resultados obtenidos del análisis químico por Absorción Atómica y de la determinación de la CIC para el material de partida (B) y los sólidos modificados vía intercalación-pilarización.

Tabla 1. Análisis químico por Absorción Atómica y CIC para la bentonita de partida y la serie de sólidos modificados.

SÓLIDO	Al/Si	Cu/Si ( $\times 10^3$ )	Cu/Al ( $\times 10^3$ )	CIC
B	0,17	0,3	2	49
Cu(10)-T-18	0,23	13	55	19
Cu(15)-T-18	0,25	14	56	20
Cu(20)-T-18	0,24	18	77	18
Cu(10)-T-40	0,22	8,9	40	18
Cu(15)-T-40	0,23	12	51	15
Cu(20)-T-40	0,22	6,6	30	17

Los resultados del análisis químico evidencian en primer lugar que, para cada uno de los sólidos modificados, ocurrió un cambio en la composición química con respecto a la bentonita de partida. En efecto, el incremento en las relaciones molares de los metales de los sólidos modificados con respecto a la arcilla de partida, ratifica la incorporación de especies de Al y Cu en la estructura de la arcilla luego del proceso de intercalación-pilarización.

Las relaciones Al/Si muestran valores muy similares para cada una de las muestras modificadas y en todos los casos, se observa un incremento con respecto a la bentonita de partida causado por el cambio químico mencionado, sugiriendo que las variables de estudio no tienen efectos marcados en la inserción de especies de Al.

De otro lado, los resultados indican una inserción de Cu muy baja, máxime si se tiene en cuenta que este metal representa parte fundamental del sitio potencialmente activo en estos materiales para reacciones de oxidación. Sin embargo, los valores obtenidos se encuentran dentro de los rangos reportados [8-11]. En general, se obtiene un mayor contenido de Cu para todos los sólidos sintetizados a partir de soluciones intercalantes preparadas a temperatura ambiente ( $18^\circ\text{C}$ ), en comparación con los obtenidos a  $40^\circ\text{C}$  (mayores relaciones Cu/Si y Cu/Al). Para una misma temperatura de hidrólisis, el efecto de la relación atómica de las especies intercalantes se hace menos notable y es difícil establecer una tendencia. Así, en la serie T-18, el contenido de Cu es muy similar para las relaciones atómicas más bajas (10 y 15%) mientras que para la relación más alta (20%) se puede apreciar un mayor contenido de dicho metal. En la serie T-40, el mayor

contenido de Cu fue obtenido para el sólido cuya relación nominal de especies es 15%.

Las relaciones Cu/Si y Cu/Al no presentan una tendencia clara a una misma temperatura de hidrólisis, lo que indica que no se establece una relación proporcional entre el Cu fijado y la carga nominal del mismo. Estos resultados están de acuerdo con la idea de que, a relaciones nominales elevadas se favorece la formación de especies metálicas simples de baja estabilidad en el material generando una disminución en la eficiencia de metal incorporado [7].

Los resultados de la determinación de la CIC confirman la efectividad de los cambios químicos señalados en el análisis químico. La alta eficiencia del proceso de intercalación se manifiesta en la notoria disminución de la CIC registrada en los sólidos modificados con respecto a la bentonita de partida. Esta disminución indica la existencia de nuevas especies fuertemente ancladas en el espacio interlamilar ocupando posiciones de intercambio. Teniendo en cuenta la sensibilidad del método [12] y la similitud de los valores obtenidos, los resultados en su conjunto sugieren que la dinámica de intercambio catiónico es equivalente entre todos los sólidos modificados y, en el rango evaluado, ni la temperatura ni la relación atómica de las especies afecta en forma apreciable el proceso de intercambio catiónico.

La figura 1 presenta los patrones de DRX de la bentonita de partida y de la serie de sólidos modificados.

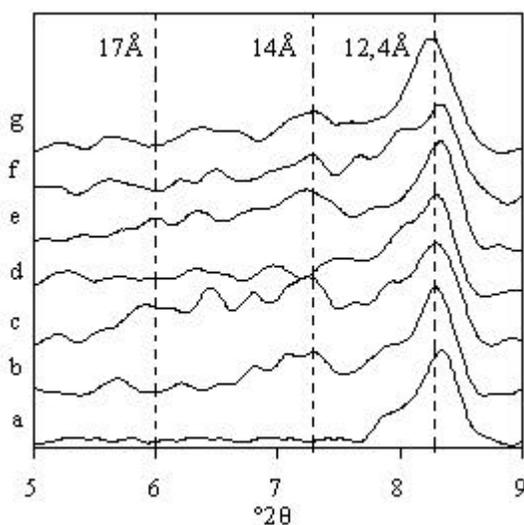


Figura 1. Patrones de DRX. a. B. b. Cu(10)-T-18. c. Cu(15)-T-18. d. Cu(20)-T-18. e. Cu(10)-T-40. f. Cu(15)-T-40. g. Cu(20)-T-40.

Los resultados muestran cambios estructurales con respecto al material de partida, que se manifiestan con la aparición de señales en un rango entre 14 ( $7,3^{\circ}2\theta$ ) y  $17\text{\AA}$  ( $6,0^{\circ}2\theta$ ), correspondientes a los distintos corrimientos del plano  $d_{001}$  de la bentonita modificada por el proceso de intercalación-pilarización. En todos los casos se observa

una señal bien definida a  $12,4\text{\AA}$  ( $8,3^{\circ}2\theta$ ) correspondiente al espaciado basal  $d_{001}$  de la bentonita de partida. En los sólidos modificados dicha señal indica una pilarización parcial. La presencia de señales anchas en las zonas de modificación (menores valores  $2\theta$ ) sugiere la formación de diversas especies de los metales intercalantes de diferentes tamaños.

A relaciones atómicas elevadas se observa la menor definición en el pico de pilarización, posiblemente debida a que con relaciones altas se favorece la formación de especies polihidroxocatiónicas simples de baja estabilidad en la estructura, como ya se discutió. Lo anterior puede visualizarse igualmente a partir de la relación de la señal del pilar respecto a la fracción no pilarizada.

Así, el porcentaje de intensidad establecido para los picos correspondientes a los pilares con respecto al pico de la fracción de la arcilla sin modificar, es un indicativo cualitativo de cuales fueron los sólidos mayoritariamente modificados. De esta manera, el sólido Cu(15)-T-18 corresponde al de mayor fracción pilarizada, mientras que los sintetizados a partir de una relación atómica de 20% son los de menor fracción pilarizada. De otro lado, se observa que la fracción pilarizada es más importante cuando el sólido es modificado con el polímero preparado a temperatura ambiente.

### 3.2. Evaluación catalítica

La figura 2 muestra la actividad catalítica de la bentonita de partida y de los sólidos modificados, expresada como el porcentaje de conversión de fenol en función del tiempo.

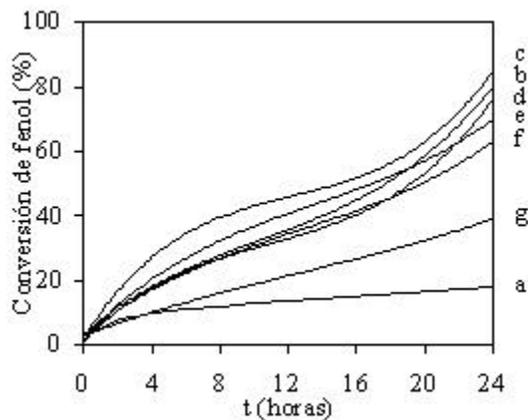


Figura 2. Actividad catalítica para la bentonita natural de partida y la serie de sólidos modificados. a. B. b. Cu(10)-T-18. c. Cu(15)-T-18. d. Cu(20)-T-18. e. Cu(10)-T-40. f. Cu(15)-T-40. g. Cu(20)-T-40.

La curva correspondiente a la bentonita natural tiende a ser constante e indica una pobre actividad catalítica. Así, en ausencia de sitios activos, el 15% de fenol eliminado en 24 horas de reacción es fundamentalmente debido al

proceso de adsorción del contaminante en el sólido, como lo demuestra la selectividad catalítica (Figura 3.).

Los resultados obtenidos permiten establecer claramente que ambas series de sólidos registran actividad catalítica muy superior a la de la bentonita sin modificar. La conversión de fenol después de 24 horas de reacción, es muy similar (~80%) para la serie de sólidos T-18, sugiriendo independencia de la relación atómica entre el Al y el Cu y la actividad catalítica. Sin embargo, las curvas obtenidas sugieren cualitativamente, que la cinética del sólido preparado con la relación intermedia (15%) es moderadamente diferente a los otros dos sólidos (10 y 20%) manifestándose en una mayor velocidad de reacción. Este comportamiento puede ser explicado en función de algunas de las propiedades fisicoquímicas. Teniendo en cuenta que, de acuerdo con los resultados de DRX, el sólido Cu(15)-T-18 fue el que presentó, de las tres relaciones estudiadas, la mayor fracción arcillosa modificada con pilares, es de esperarse un incremento en la porosidad lo que facilita notoriamente el acceso de las moléculas reactivas a los sitios activos del catalizador, aumentando ligeramente la cinética y brindando una mayor conversión de fenol.

Las curvas obtenidas para la serie T-40 sugieren comportamientos diferentes para cada sólido. Se observa un incremento en la actividad catalítica con la disminución de la relación Cu/(Cu+Al) lo cual, al igual que en el caso anterior obedece a factores texturales. De otro lado, la actividad catalítica es superior para los sólidos obtenidos a partir de soluciones modificantes preparadas a 18°C respecto a las de 40°C.

La figura 3 muestra las conversiones de Carbono Orgánico Total (%COT) en función del tiempo para la serie de sólidos modificados e indican la selectividad hacia CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en cada caso.

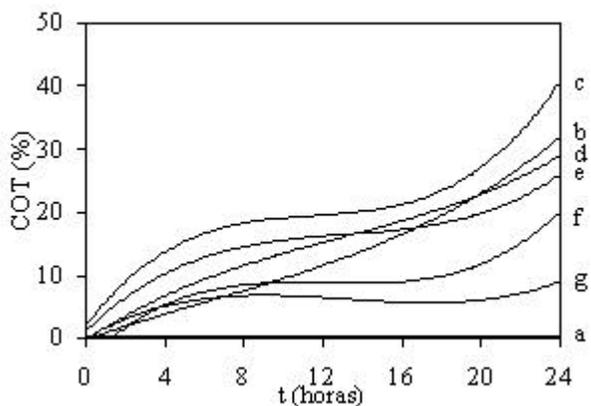


Figura 3. Selectividad catalítica para la bentonita natural de partida y la serie de sólidos modificados. a. B. b. Cu(10)-T-18. c. Cu(15)-T-18. d. Cu(20)-T-18. e. Cu(10)-T-40. f. Cu(15)-T-40. g. Cu(20)-T-40.

La selectividad catalítica de todos los sólidos refleja un comportamiento muy similar al de la actividad catalítica

descrita, registrando la misma tendencia. Así, la muestra más activa de cada serie es también la más selectiva. Dicho comportamiento, por lo tanto, estaría influenciado igualmente por las características estructurales de cada sólido discutidas anteriormente e indicaría, adicionalmente, que independiente de la relación atómica Cu/Al y de la temperatura de hidrólisis utilizada, el método aplicado genera siempre el mismo tipo de sitios activos. De esta manera, el efecto de los dos parámetros de síntesis estudiados tiene influencia básicamente en el número de sitios activos producidos en cada caso y/o en la dispersión de los mismos.

En la tabla 2 pueden observarse los resultados de la evaluación catalítica después de 24 horas de reacción, los cuales señalan un incremento en la actividad y en la selectividad catalítica para los sólidos preparados con solución pilarizante hidrolizada a 18°C y con relaciones atómicas bajas. Así, sólidos sintetizados con relaciones del 10 y 15%, con solución polimérica preparada a temperatura ambiente conducen a la obtención de catalizadores que convierten del orden del 80% de fenol y del 30 al 40% de carbono orgánico total.

Igualmente, la tabla 2 indica la concentración de los metales modificantes presentes en el efluente luego de la reacción catalítica. Los resultados muestran valores inferiores a 1ppm en los niveles de lixiviación de Cu<sup>2+</sup> y Al<sup>3+</sup>. La mínima lixiviación de metal desde la estructura laminar de la arcilla en condiciones altamente oxidantes para la mayoría de sólidos, sugiere que los metales incorporados están fuertemente ligados a la estructura interlaminar de la arcilla, ya sea formando clústeres o haciendo parte del pilar, lo cual se correlaciona bien con la mayor eficiencia en la activación del peróxido de hidrógeno y la descomposición de sustancias orgánicas vía oxidación, además de ser un importante factor en la selección de un catalizador para este tipo de reacción.

SÓLIDO	CONVERSIÓN DE FENOL (%)	CCOT (%)	Al <sup>3+</sup> (ppm)	Cu <sup>2+</sup> (ppm)
B	15	0	<1	<0,4
Cu(10)-T-18	80	32	<1	0,7
Cu(15)-T-18	85	41	<1	<0,4
Cu(20)-T-18	76	29	<1	0,5
Cu(10)-T-40	70	26	1	<0,4
Cu(15)-T-40	63	20	<1	<0,4
Cu(20)-T-40	39	9	<1	0,6

Tabla 2. Resultados de la evaluación catalítica luego de 24 horas de reacción.

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados ponen de manifiesto que las dos variables de estudio son parámetros esenciales en el control del número de especies que interaccionan con la arcilla y el número y fracción disponible de la fase activa frente a la reacción de oxidación de fenol. La formación de especies

fuertemente ligadas a la estructura de la arcilla, se correlaciona bien con la mayor eficiencia en la actividad y selectividad catalítica. De esta forma, las propiedades fisicoquímicas de los materiales son factores decisivos en el desempeño catalítico de los sólidos.

En general, se observa un incremento en la eficiencia de Cu incorporado y se obtienen mayores fracciones de arcilla pilarizada con las relaciones atómicas más bajas y con soluciones precursoras hidrolizadas a temperatura ambiente, obteniendo catalizadores que registran conversión total de fenol hasta del 85% y abatimiento de COT del 41% luego de 24 horas de reacción a condiciones de temperatura ambiente, presión atmosférica, pH=5,5 y con muy bajos niveles de lixiviación de la fase activa.

La bentonita colombiana empleada en el presente trabajo se perfila como un sólido con grandes bondades para procesos de pilarización y su posterior aplicación en el tratamiento de materia orgánica diluída.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los convenios CSIC-COLCIENCIAS 2003-CO-003 e INGEOMINAS-UN y al proyecto 1101-05-12412 del SENA-COLCIENCIAS que financiaron este trabajo.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

[1] Ministerio de Agricultura. Decreto 1594 del 26 de junio de 1984. Artículo 74.

[2] PINTAR, A.; LEVEC, J. Catalytic oxidation of organics in aqueous solutions. *Journal of Catalysis*. V. 135. p 345-357. 1992.

[3] MOLINA, R.; MORENO, S.; PONCELET, G. La catálisis y su impacto en el desarrollo de la sociedad. *Innovación y ciencia*. V. VI. No. 1. p 34-42. 1997.

[4] LUCK, F. Wet air oxidation: past, present and future. *Catalysis Today*. V. 53. p 81-91. 1999.

[5] BARRAULT, J.; ABDELLAOUI, M.; BOUCHELLE, C.; MAJETÉ, A.; TATIBOUET, J.M.; LOULOUDI, A.; PAPAYANNAKOS, N.; GANGAS, N. Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. *Applied Catalysis B: Environmental*. V. 27. p L225-L230. 2000

[6] 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. P 1363-1368

[7] GALEANO, L. A. Modificación de una bentonita colombiana con pilares mixtos Al-Fe y su uso en la oxidación de fenol en medio acuoso diluido. Tesis de Maestría. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. 2003.

[8] BARRAULT, J.; BOUCHOULE, C.; ECHACHOUI, K.; FRINI-SRASRA, N.; TRABELSI, M.; BERGAYA, F. Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) over mixed (Al-Cu)-pillared clays. *Applied Catalysis B: Environmental*. V. 337. p 1-6. 2000.

[9] FRINI, N.; CRESPIAN, M.; TRABELSI, M.; MESSAD D., VAN DAMME, H.; BERGAYA, F. Preliminary results on the properties of pillared clays by mixed Al-Cu solutions. *Applied Clay Science*. V. 12. 281-292. 1997.

[10] 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*. V. 27. p 303-308. 2003

[11] BARRAULT, J.; TATIBOUET, J.M.; PAPAYANNAKOS, N. Catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) over pillared clays containing iron or copper species. *Surface Chemistry and Catalysis*. V. 3. p 777-783. 2000.

[12] DAZA, C. Estudio del efecto de la temperatura de hidrólisis y la relación Al-Cu en la modificación de una bentonita colombiana. Tesis de pregrado. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. 2003.

[13] GIL, A.; GANDÍA, L. Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays. *Catalysis Reviews*. V. 42. p 145-212. 2000

[14] MORENO, S.; SUN KOU, R.; MOLINA, R.; PONCELET, G. Al-, Al-Zr, and Zr-pillared montmorillonites and saponites: preparation, characterization and catalytic activity in heptane hydroconversion. *Journal of Catalysis*. V. 182. p 174-185. 1999.

[15] MOLINA, R.; MORENO, S.; VIEIRA-COELHO, A.; MARTENS, J.A.; JACOBS, P.; PONCELET, G. Hydroisomerisation-Hydrocracking of decane over Al- and Ga- pillared clays. *Journal of Catalysis*. V. 148. p 304-314. 1994.

[16] MORENO, S.; SUN KUO, R.; PONCELET, G. Influence of preparation variables on structural, textural and catalytic properties of Al-pillared smectites. *Journal of Physical Chemistry B*. V. 101. p 1569-1578. 1997.

[17] MOLINA, R.; VIEIRA-COELHO, A.; PONCELET, G. Hydroxy-Al pillaring of concentrated clay suspensions. *Clay and clays minerals*. V. 40 (4). P 480-482. 1992

[18] MORENO, S.; GUTIERREZ, E.; ALVAREZ, A.; PAPAYANNAKOS, N.G.; PONCELET, G. Al-pillared clays: from lab síntesis to pilot scale production Characterization and catalytic properties. *Applied Catalysis A: General*. V. 165. p 103 -114. 1997.