

EFECTO DEL TAMAÑO DE AGREGADO DE ARCILLA EN LA OXIDACIÓN DE FENOL EN MEDIO ACUOSO DILUIDO.

EFFECT OF AGGREGATE CLAY SIZE IN THE PHENOL OXIDATION IN DILUTED AQUEOUS MEDIUM

ANDREA ÁLVAREZ MORENO

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia Bogotá, DC, aalvarezmo@unal.edu.co

SONIA MORENO GUAQUETA

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, DC, smorenog@unal.edu.co

RAFAEL MOLINA GALLEGO

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, DC, ramolinag@unal.edu.co

Recibido para revisar Enero 23 de 2009, aceptado Agosto 25 de 2009, versión final Agosto 3 de 2009

RESUMEN: Este trabajo presenta un estudio sobre el efecto del tamaño de agregado de arcilla en el proceso de pilarización en suspensión concentrada, con un precursor polimérico de Al-Ce-Fe. Se evalúan dos arcillas esmectíticas colombianas (Bentonita y M64), las cuales se separan por tamaños de agregado $\leq 2\mu\text{m}$, $\leq 50\mu\text{m}$ y $\leq 150\mu\text{m}$. Los resultados revelan el éxito de la pilarización de todos los sólidos, independientemente del tamaño de agregado empleado. Las pruebas catalíticas en la oxidación de fenol en medio acuoso diluido muestran, en todos los casos, 100% de conversión de fenol después de 2h de reacción, y eliminación de carbono orgánico total (TOC) entre 50 y 58% después de 4h de reacción.

PALABRAS CLAVE: Arcillas pilarizadas, polihidroxcación Al-Fe-Ce, tamaño de agregado de arcilla, oxidación de fenol.

ABSTRACT: This work presents a study about the effect of the aggregate clay size in the pillaring process, employing an Al-Ce-Fe polymeric precursor in concentrated clay suspension. Two smectite colombian clays were chosen (Bentonite and M64) and aggregate sizes $\leq 2\mu\text{m}$, $\leq 50\mu\text{m}$ and $\leq 150\mu\text{m}$ were separated. The results show the success in the modification for all the solids with no importance of the aggregate size of clay used. The catalytic tests in the phenol oxidation in diluted aqueous phase show, in all cases, 100% of phenol conversion after 2h and total organic carbon (TOC) elimination between 50 and 58% in 4h of reaction.

KEY WORDS: Pillared Clays, Al-Fe-Ce polyhydroxocation, clay aggregate size, phenol oxidation.

1. INTRODUCCIÓN

Las múltiples aplicaciones de las arcillas [1-4] y el potencial valor agregado que puede promoverse, hacen pertinentes los esfuerzos por estudiar este inmenso recurso natural del país[5]. La pilarización de esmectitas con cationes polinucleares inorgánicos es un tema de amplia investigación. Sus aplicaciones en el campo de la catálisis heterogénea y de la adsorción, abren una perspectiva interesante para la producción de

estos materiales a escala industrial [6] pero, desde el punto de vista técnico y económico, se necesitan cambios radicales en los métodos tradicionales de síntesis[7], ya que estos involucran grandes volúmenes de agua y tiempos prolongados en el proceso.

Para solucionar el uso de grandes volúmenes de agua, se recurre a las suspensiones concentradas. Así por ejemplo, *Molina et al.* (1992) reportan la pilarización en suspensiones concentradas de arcilla al 40% w/w manteniendo el material en

una membrana de diálisis en contacto con la solución pilarizante diluida de aluminio[8]. El uso de la membrana de diálisis facilita el manejo de suspensiones concentradas de arcilla y disminuye el número de ciclos de lavado; no obstante, el proceso sigue siendo dispendioso y emplea grandes volúmenes de solución pilarizante diluida.

Por otra parte, con el fin de disminuir el tiempo en la preparación de los catalizadores, se han evaluado nuevas rutas de síntesis que buscan, además de minimizar este tipo de inconvenientes, mejorar las propiedades fisicoquímicas y el potencial catalítico de los sólidos. Para este efecto, se ha empleado microondas[9, 10] o ultrasonido[11, 12] en la etapa de formación del precursor polimérico y/o en la etapa de intercalación.

De otro lado, la mayoría de estudios se llevan a cabo con la fracción exclusivamente arcillosa (\leq a $2\mu\text{m}$), lo cual implica una etapa de separación, a partir del material natural de partida, muy prolongada disminuyendo aún más la viabilidad hacia procesos industriales. Igualmente, dicha separación implica una pérdida considerable de material de partida, involucrando rendimientos en la separación que no superan el 10%. Sin embargo, el mineral arcilloso puede encontrarse presente en forma de agregados de tamaños superiores, haciendo parte de la matriz del material de origen, particularmente, cuando el contenido esmectítico es elevado[13].

Así por ejemplo, se ha reportado la pilarización exitosa en un material con el 97% de montmorillonita, registrando independencia del tamaño de agregado en los rangos \leq a 60; 60-100; 100-200 y 200-320 μm [6]. El éxito de la síntesis es atribuido a la disgregación de los aglomerados agitados en suspensión, lo que garantiza una mayor proporción y disponibilidad de la estructura del mineral para la intercalación. Por otra parte, las arcillas modificadas con pilares mixtos ofrecen un gran potencial como catalizadores en muchas reacciones de interés ambiental debido a la introducción de cationes metálicos con propiedades catalíticas hacia una reacción deseada, un aumento de la

microporosidad, área superficial y mejora de la resistencia y estabilidad térmica y química[14]. En el marco de lo descrito, el presente trabajo busca establecer el efecto del tamaño de agregado del material natural de partida en la pilarización, y las consecuencias en las propiedades catalíticas para dos arcillas de diferente procedencia pero con contenido esmectítico similar.

Se plantea además de la aplicación de los procedimientos de modificación que abordan el uso de ultrasonido y el método de pilarización en suspensión concentrada, la evaluación de si las especies que están presentes en la materia prima (en diferentes proporciones dependiendo del tamaño de la fracción elegida), influyen en la modificación, y/o en el comportamiento catalítico del sólido final.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Preparación de Catalizadores

2.1.1 Separación de las fracciones por tamaño de agregado

Las arcillas a evaluar son una Bentonita, proveniente del Valle del Cauca, con contenido esmectítico del 80%[15], y la M64, proveniente del Tolima, con un contenido esmectítico de 64%[16]

Los minerales se someten a separación por sedimentación siguiendo la ley de Stokes en suspensiones al 2.0%(P/V) y teniendo presente que la velocidad de desplazamiento de las partículas depende, entre otras variables, de su diámetro[17]. El sólido extraído se separa por centrifugación a 4500rpm y posteriormente, se seca en estufa a 60°C. Los intervalos de fracción de agregado elegidos son menores o iguales a 2, 50 y 150 μm .

2.1.2 Síntesis del polihidrocatión de Al-Ce-Fe

El precursor polimérico en solución acuosa fue preparado basándose en el procedimiento descrito por Raythatha et al[18] para el polihidrocatión de Al y Fe. Se empleó $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y NaOH

y se preparó una solución con 2% de Ce (expresado como porcentaje molar $Ce/(Fe+Al+Ce)$) y 5% de Fe ($Fe/(Fe+Al+Ce)$) y, una relación de hidrólisis $OH/metal=2.46$. Esta solución fue sometida al proceso de cristalización con Na_2SO_4 y $Ba(NO_3)_2$ de acuerdo a la metodología propuesta por Furrer et al [19] para la obtención del nitrato de Al_{13} .

2.1.3 Síntesis de las arcillas pilarizadas

Las dos arcillas después de ser sometidas al proceso de separación por tamaño de agregado (≤ 2 , ≤ 50 y $\leq 150\mu m$), se homoionizan con una solución de $CaCl_2$, 1M[14]. Las arcillas homoionizadas secas y el polihidroxidación de Al-Ce-Fe en polvo, se mezclan y se colocan en una membrana de diálisis en una relación de 2g de mezcla (Arcilla+polímero) por 1cm de membrana.

La relación entre la arcilla y el precursor polimérico Al-Ce-Fe empleado en la síntesis fue de 20 mequiv de metal/g de arcilla. La membrana se coloca en un vaso con la mínima cantidad de agua destilada, y somete a agitación magnética por 4h, después de las cuales, se deja 10 min en presencia de US (frecuencia 50kHz). Posterior a la intercalación, se lava la arcilla con agua destilada hasta que la conductividad sea aproximadamente la del agua destilada. Las suspensiones de arcilla intercalada se secan a $60^\circ C$ por 48h, se tamizan en malla 80 y se calcinan a $400^\circ C$ por 2 horas con rampa de calentamiento de $100^\circ C/h$.

Los sólidos obtenidos se denominan: B-2-AlCeFe, B-50-AlCeFe, B-150-AlCeFe, M-2-AlCeFe, M-50-AlCeFe, M-150-AlCeFe, donde la "B" hace referencia a la Bentonita y "M" a la M64 y los números, corresponden al tamaño de la fracción de agregado elegida. Como materiales de referencia se toman la bentonita y la M64 natural, separadas en los mismos rangos de agregado evaluados.

2.2 Caracterización de los sólidos

Para establecer la distribución de tamaños de los aglomerados constituyentes del material y la eficiencia de la separación de las diferentes

fracciones, se realizó análisis granulométrico por dispersión laser en un equipo Mastersizer con longitudes de onda 300RF-0,05-900nm. Las lecturas se llevaron a cabo sobre una suspensión acuosa del material (análisis polidisperso).

La Capacidad de Intercambio Cationico de los sólidos se realiza mediante el análisis micro-Kjeldahl del ion NH_4^+ , utilizando una técnica estandarizada en trabajos anteriores[20]. Para la determinación de la CIC inicial y residual de las arcillas, se lleva a cabo un intercambio del sólido con una solución de acetato de amonio 2M (0,5g de arcilla por 15 mL de CH_3COONH_4) durante 24 horas a temperatura ambiente; luego, el exceso de la sal es removido mediante lavados con agua destilada y posteriormente, la muestra se seca a $60^\circ C$ durante 12 horas para ser finalmente analizada en el equipo micro-kjeldahl.

La difracción de Rayos X de las muestras con tamaño de agregado $\leq 50\mu m$ y $\leq 150\mu m$ se lleva a cabo en un equipo Sietronics XRD-SCA, en geometría de haz rasante (Radiación $K\alpha$ del Cu), con tamaño de paso de $0.02^\circ 2\theta$. Las muestras con tamaño de agregado $\leq 2\mu m$ se analizan en un equipo Bruker D8, en geometría Bragg-Brentano, con radiación $K\alpha$ del Cu y tamaño de paso de $0.05^\circ 2\theta$.

El análisis químico de las muestras se realizó mediante análisis semicualitativo en un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X Panalytical AXIOS PW4400 con ánodo de Rh.

Las propiedades texturales de las muestras se estudiaron por medio de adsorción de N_2 a la temperatura del nitrógeno líquido ($77K$). Se llevó a cabo en un equipo ASAP 2010 dentro de un rango de presiones relativas entre 0.1- 0.99. Antes del análisis las muestras fueron de gasificadas por 2 hora a $150^\circ C$.

2.3 Evaluación catalítica

La reacción de oxidación de fenol con peróxido de hidrógeno se lleva a cabo en un reactor semibatch de vidrio, con una capacidad de 250mL equipado de una camisa termostataada, un

sistema de alimentación continua de H_2O_2 y una línea de aire que satura el medio con O_2 .

Para la reacción catalítica se cargan 0,5g del catalizador en 100mL de una solución de fenol 5×10^{-4} M, y se mantiene la agitación constante. Después de 15 minutos, se inicia la adición de H_2O_2 0,1M a un flujo constante de 2mL/h (tiempo cero de la reacción). El pH se mantiene cerca de 3,7 y es monitoreado durante toda la reacción. La temperatura se mantiene a $25^\circ C$ y el proceso, se lleva a cabo a presión atmosférica. El seguimiento de la reacción se realiza tomando muestras del medio de reacción a tiempos determinados y separando el catalizador por medio de una membrana para ser analizados por HPLC en un equipo Merck Hitachi D-7000, provisto de una columna: C18 Lichrospher RPSelect B 250-4-5, un detector de Absorbancia UV-VIS L 7400 y un automuestreador L7200 y, manteniendo la temperatura de la columna en $35^\circ C$ con un flujo de 1 mL/min. La selectividad hacia CO_2 se evalúa determinando el contenido de carbono orgánico total (COT), haciendo uso de un equipo AnaTOC provisto de un reactor foto catalítico UV- TiO_2 y un detector infrarrojo no dispersivo (NDIR).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Separación de las fracciones

La Tabla 1 registra los tiempos calculados a partir de la ley de Stokes que fueron aplicados para la separación de cada una de las fracciones evaluadas.

Tabla 1. Separación fracciones estudiadas
Table 1. Aggregate size separation

Tamaño de aglomerado	Tiempo	Rendimiento (%)	
		Bentonita	M64
$\leq 2\mu m$	16 Horas	9,5	0,21
$\leq 50\mu m$	1,5 Minutos	31,5	20,1
$\leq 150\mu m$	10 Segundos	34,5	27,5

Como se observa, los tiempos necesarios para cada una de las fracciones son muy diferentes, y varían en amplios rangos cuando se pasa de la fracción de 2, 50 a 150 μm respectivamente.

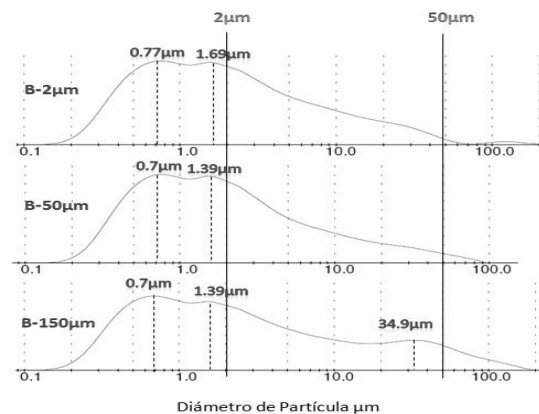
La separación de las fracciones se realizó a partir de un peso exactamente medido del material, lo que permite calcular el rendimiento de la separación de cada fracción expresado como el porcentaje en peso del material separado. Los valores de rendimiento así calculados aparecen en la Tabla 1.

Como era de esperarse, a un mayor tamaño de aglomerado hay un incremento importante en el rendimiento. Para tamaños menores a $2\mu m$ el rendimiento no supera el 9,5%, mientras que para las fracciones menores a $50\mu m$, se obtienen eficiencias entre el 20 y el 31% y para el tamaño mayor ($\leq 150\mu m$) entre 27 y 34%.

La diferencia de los rendimientos entre las dos arcillas puede estar asociada a la procedencia de las mismas. La bentonita modificada en este estudio, ha sufrido un pre-tratamiento realizado por la empresa que la provee, Bentocol. En este pre tratamiento se separa la bentonita de la mayoría de las impurezas presentes en el suelo, dejando en mayor proporción la fracción arcillosa, mientras que, la M64 por ser una arcilla que proviene directamente del yacimiento no ha sido sometida a ningún pre tratamiento, por lo que resulta normal que presente menores rendimientos en la eficiencia de la separación.

3.2 Caracterización de los sólidos

Para evaluar el grado de confiabilidad de la separación de cada fracción es necesario valorar la distribución de agregado, por lo que se llevó a cabo un análisis granulométrico por dispersión láser cuyos resultados aparecen en la Figura 1.



a) Bentonita

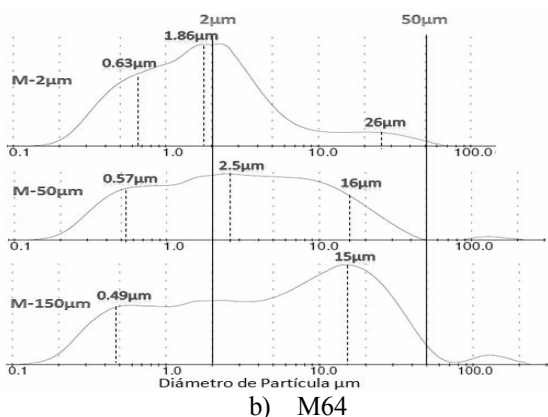


Figura 1. Distribución de tamaños de agregado para las arcillas a) Bentonita y b) M64
Figure 1. Clays Aggregate size distribution a) Bentonite y b) M64

La distribución de tamaños de agregado de la Bentonita (Figura 1a) muestra que, aunque se separaron 3 fracciones diferentes siguiendo la Ley de Stokes, la distribución de tamaños es muy similar para las 3 fracciones, encontrándose una mayor proporción de aglomerados en tamaños entre 0.7μm- y 1.7μm, (Fundamentalmente fracción arcillosa).

Por el contrario, en la distribución de tamaños de agregado de la M64 se observa una distribución diferente para cada fracción. La mayor correspondencia se registra en la fracción $\leq 2\mu\text{m}$, donde se presenta una distribución más homogénea alrededor de este valor.

Por el contrario, las fracciones ≤ 50 y 150 generan perfiles de distribución con tamaños heterogéneos e inferiores a los valores máximos esperados (50 y 150μm), sugiriendo que una separación de tamaño de agregado en 1.5 minutos o en 10 segundos, no causa diferencias apreciables en el tamaño de material separado (inferior a 50μm).

La capacidad de intercambio catiónico indica la cantidad de cationes intercambiables presentes en la arcilla. En tal sentido, una disminución de la CIC puede indicar el colapso del espaciado interlamilar o un efectivo proceso de intercambio iónico conducente a una pilarización

exitosa, esta última corroborada con un análisis DRX.

Tabla 2. Valores de CIC y d_{001} de las muestras de partida y los sólidos modificados.

Table 2. CEC (Cation Exchange Capacity) and d_{001} values of the natural and modified clays

Sólido	CIC (meq/100g)	d_{001} (Å)
B- Natural	49 ⁽²¹⁾	14,15
B-2-Ca	50,7	15,6
B-2-AlCeFe	19,0	18,1
B-50-Ca	50,9	15,5
B-50-AlCeFe	17,7	18,2
B-150-Ca	53,1	15,6
B-150-AlCeFe	19,0	18,4
M- Natural	56,4 ⁽¹⁶⁾	15,0
M-2-Ca	54,5	15,6
M-2-AlCeFe	18,9	18,7
M-50-Ca	56,1	15,5
M-50-AlCeFe	20,9	18,2
M-150-Ca	52,6	15,5
M-150-AlCeFe	14,7	18,0

Los resultados indican una disminución en la CIC de los sólidos modificados (Tabla 2) con respecto a las correspondientes fracciones cálcicas, lo que sugiere una efectiva modificación.

Teniendo en cuenta que la reproducibilidad del método es $\pm 2,2(\text{meq}/100\text{g})$ [16], las diferencias entre las muestras cálcicas de tamaños $\leq 2\mu\text{m}$ con las fracciones de mayor tamaño son muy bajas, lo que indica una independencia del proceso de intercambio con el tamaño de agregado de las dos arcillas en el rango evaluado.

Como se observa en la Figura 2 (Valores reportados en la Tabla 3), la señal d_{001} presenta un corrimiento hacia ángulos 2θ menores, evidenciando un incremento en el espaciado interlamilar (d_{001}) de la arcillas modificadas.

Tabla 3. Análisis Químico y textural de los sólidos
Table 3. Chemical and Textural analysis of the and
 modifies clavs

SÓLIDO	ANÁLISIS QUÍMICO					ANÁLISIS TEXTURAL	
	Al (%)	Si (%)	Fe (%)	Si/Al	Si/Fe	Área Superficial (m ² /g)	Volumen Microporo (cm ³ /g)
B [22]	10,04	22,89	5,74	2,28	3,99	59,0	0,0067
B-2-AlCeFe	16,49	24,19	8,16	1,47	2,96	222,1	0,0538
B-50-AlCeFe	15,79	24,99	7,30	1,58	3,42	224,4	0,0388
B-150-AlCeFe	16,03	24,82	7,20	1,55	3,45	142,2	0,0277
M [23]	7,94	27,54	4,05	3,47	6,8	68,0	0,0047
M-2-AlCeFe	15,28	23,16	6,64	1,516	3,49	151,1	0,0313
M-50-AlCeFe	14,60	24,04	5,85	1,65	4,11	118,3	0,0209
M-150-AlCeFe	14,13	25,38	6,07	1,80	4,18	152,2*	0,0058

*Área Calculada con el modelo BEI

Los sólidos sufren cambios apreciables en su estructura cristalina revelando en todos los casos, el éxito de la modificación por pilarización independientemente de la fracción utilizada. Sin embargo, se observa en los difractogramas de las fracciones ≤ 50 y $150 \mu\text{m}$, particularmente de la arcilla M64 un hombro centrado en $5,7^\circ 2\theta$ que podría corresponder a una pequeña fracción arcillosa sin pilarizar.

El análisis químico elemental (Tabla 3) indica que las arcillas de partida fueron efectivamente modificadas en su composición química. Debido al bajo contenido de Ce involucrado en la síntesis (2%), no se detecta su presencia por FRX.

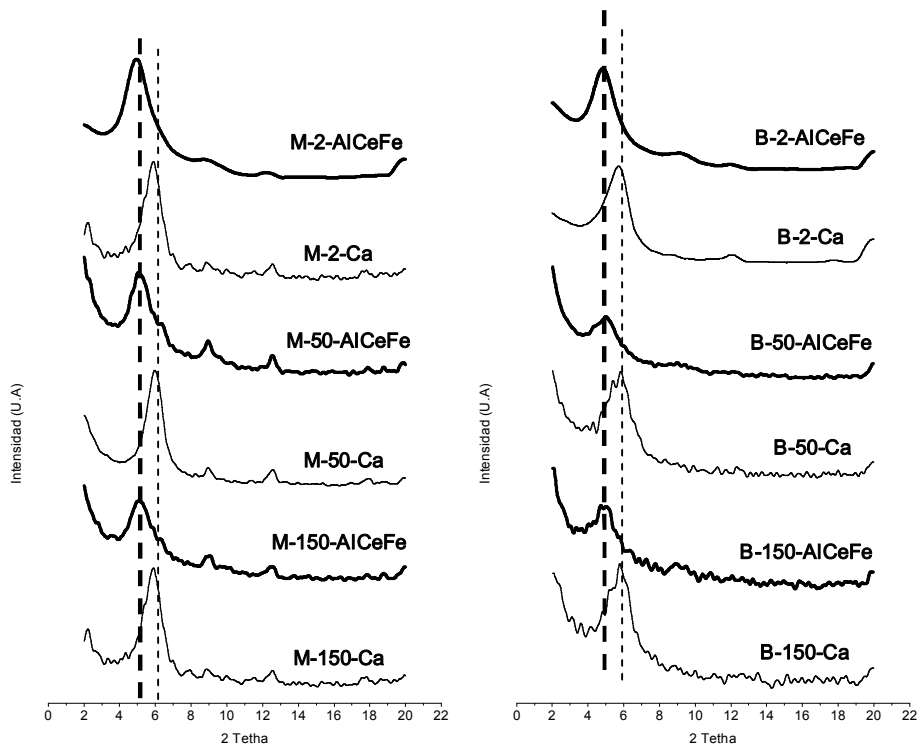


Figura 2. Difractogramas de las muestras de partida y las arcillas modificadas.

Figure 2. XRD patterns of the natural and modified clays.

Se observa que al modificar las fracciones mayores (≤ 50 y $150\mu\text{m}$), la inserción de aluminio y de hierro es menor, debido probablemente a impedimentos difusionales que se presentan en la intercalación de los precursores de los pilares en la interlámina de aglomerados más voluminosos, lo que igualmente explicaría la presencia de la fracción de arcilla sin pilarizar evidenciada en los DRX de las muestras ≤ 50 y $150\mu\text{m}$.

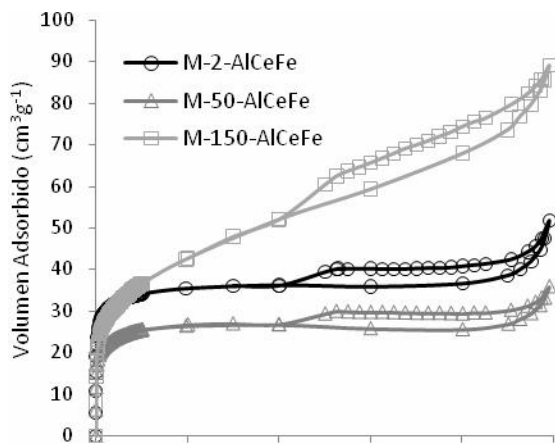
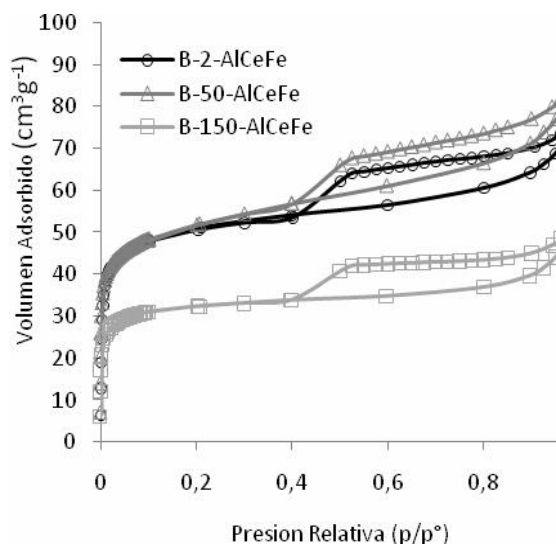


Figura 3. Isothermas de adsorción y desorción de los sólidos modificados

Figure 3. Adsorption and desorption isotherms of the modified solids.

Todas las arcillas modificadas a partir de las tres fracciones de la bentonita, y las fracciones $\leq 2\mu\text{m}$

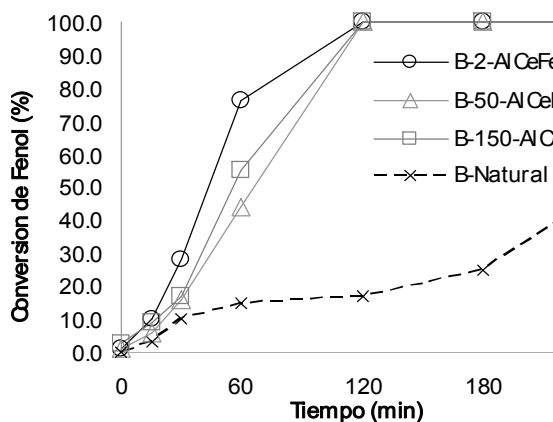
y $50\mu\text{m}$ de la M64 presentan isothermas tipo I, característica de sólidos microporosos y de una adsorción predominante en monocapa. Por el contrario, la muestra M-150-AlCeFe presenta una isoterma tipo II, característica de sólidos mesoporosos.

En todos los casos se observa una histéresis tipo H3 característica de poros en forma de rendija. Los valores de área superficial y volumen de microporo (t-plot) de los sólidos estudiados, se correlacionan muy bien con los resultados de DRX, revelando un aumento en el área superficial de las arcillas mayor a 100% después del proceso de pilarización en razón a que se generan estructuras mayoritariamente microporosas.

En la Tabla 3 se observa que el área superficial de las arcillas modificadas no es independiente de la fracción utilizada. La fracción $\leq 2\mu\text{m}$ en ambas arcillas tiene un área superficial y un volumen de poro mucho mayor, que el presentado por las muestras $\leq 50\mu\text{m}$ y $\leq 150\mu\text{m}$, a excepción donde se generan estructuras mesoporosas en la M64.

3.3 Evaluación Catalítica

Los resultados de la actividad catalítica de las bentonitas modificadas en la conversión de fenol y en la de carbono orgánico total se presentan en la Figura 4.



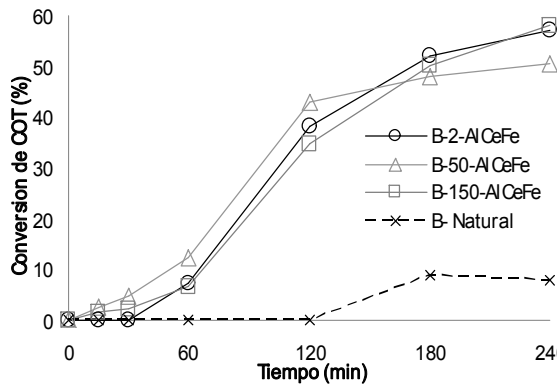


Figura 4. Conversión de fenol y selectividad a CO de la bentonita modificada

Figure 4. Phenol and TOC elimination of the modified bentonite.

Las tres fracciones alcanzan 100% de conversión de fenol después de 2 horas de reacción, mostrando un comportamiento catalítico similar. Sin embargo en tiempos menores a los 120' se aprecia una mayor actividad en la arcilla modificada a partir de la fracción $\leq 2\mu\text{m}$. Con respecto a la eliminación de COT, las ligeras diferencias entre las fracciones modificadas se encuentran en el rango de error de la determinación, confirmando que todos los sólidos, presentan un comportamiento similar. El sólido sin modificar (B-Natural) presenta una baja actividad catalítica, debido a que el hierro presente en la arcilla natural, en forma de óxidos o hidróxidos depositados en el mineral de arcilla, no es accesible a las especies reaccionantes (limitado espacio interlamilar).

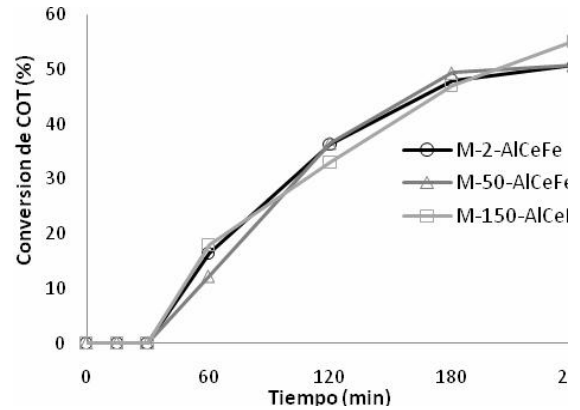
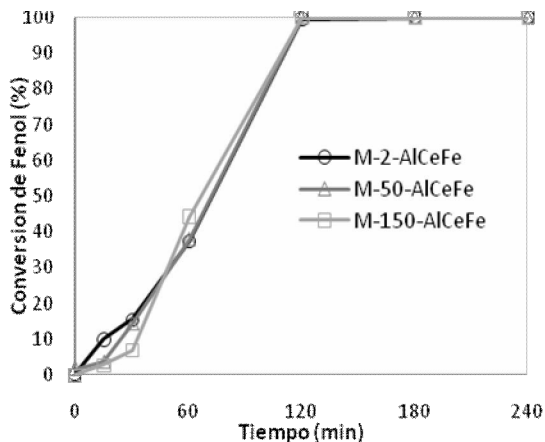


Figura 5. Conversión de fenol y selectividad a CO de la M64 modificada

Figure 5. Phenol and TOC elimination of the modified M64

Dicho comportamiento es extrapolable a la M64 en razón al contenido similar de Fe en los dos materiales naturales. Las fracciones modificadas a partir de la M64 presentan un comportamiento similar en la oxidación de fenol (Figura 5). Las tres fracciones alcanzan conversión de 100% a las 2 horas de reacción presentando incluso un periodo de inducción idéntico.

En la eliminación de COT, todas las fracciones modificadas presentan un comportamiento similar, indicando que la presencia de diferentes contenidos de otras especies en la matriz arcillosa en fracciones mayores a $2\mu\text{m}$, no influye en el comportamiento catalítico del sólido final.

4. CONCLUSIONES

En la Bentonita la distribución de tamaño de aglomerado es similar al trabajar con fracciones entre 2 y $150\mu\text{m}$.

Las características estructurales básicas evidencian el éxito en la pilarización de todos los sólidos, independiente del tamaño de aglomerado de partida

Se observan ligeras alteraciones en la incorporación de hierro y en la textura al trabajar con fracciones ≤ 50 y $\leq 150\mu\text{m}$.

El efecto del tamaño de agregado del material de partida sobre las propiedades catalíticas

(oxidación de fenol) es nulo.

AGRADECIMIENTOS

Los autor agradece al proyecto CSIC(España)-Cociencias(Colombia) por el soporte de movilidad del proyecto

006CO0015. Igualmente a los proyectos DIB-UN códigos Hermes 11170 y 11166 por el soporte financiero.

REFERENCIAS

[1] ARFAOUI S, SRASRA E, FRINI-SRASRA N. Application of clays to treatment of tannery sewages. *Desalination*. 2005;185:419-26.

[2] CARRIAZO JG, GUELOU E, BARRAULT J, TATIBOUET JM, MORENO S. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays. *Applied Clay Science*. 2003;22:303-08.

[3] DE LUCAS A, GARCIA PB, GARRIDO A, ROMERO A, VALVERDE JL. Catalytic synthesis of carbon nanofibers with different graphene plane alignments using Ni deposited on iron pillared clays. *Applied Catalysis A: General*. 2006;301:123-32.

[4] JOSEPH T, SHANBHAG GV, SAWANT DP, HALLIGUDI SB. Chemoselective anti-Markovnikov hydroamination of [alpha],[beta]-ethylenic compounds with amines using montmorillonite clay. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006;250:210-17.

[5] CAMACHO JAC, C. M. Definición de Zonas Potenciales para Esmectitas en los Departamentos del Valle del Cauca, Tolima y Caldas, 2004.

[6] SANCHEZ A, MONTES M. Influence of the preparation parameters (particle size and aluminium concentration) on the textural properties of Al-pillared clays for a scale-up process. *Microporous and Mesoporous Materials*. 1998;21:117-25.

[7] VAUGHAN DEW. Pillared clays - a historical perspective. *Catalysis Today*. 1988;2:187-98.

[8] MOLINA R, VIEIRA-COELHO, A., PONCELET, G. Hydroxy-Al pillaring of concentrated clay suspensions. *Clays and Clay Minerals*. 1992;40:480-82.

[9] FETTER G, HERNANDEZ V, RODRIGUEZ V, VALENZUELA MA, LARA VH, BOSCH P. Effect of microwave irradiation time on the synthesis of zirconia-pillared clays. *Materials Letters*. 2003;57:1220-23.

[10] SINGH V, SAPEHIYA V, KAD GL. Ultrasound and microwave activated preparation of ZrO₂-pillared clay composite: catalytic activity for selective, solventless acylation of 1,n-diols. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004;210:119-24.

[11] KATDARE SP, RAMASWAMY V, RAMASWAMY AV. Factors affecting the preparation of alumina pillared montmorillonite employing ultrasonics. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2000;37:329-36.

[12] PÉREZ A, CENTENO MA, ODRIÓZOLA JA, MOLINA R, MORENO S. The effect of ultrasound in the synthesis of clays used as catalysts in oxidation reactions. *Catalysis Today*. 2008;133-135:526-29.

[13] MOLINA.M. Caracterización de las Arcillas Esmectíticas de la Formación Honda al Noreste del Tomila y su Potencial Aplicación como Catalizadores. Departamento de Geología. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, 2007.

- [14] 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;133-135:530-33.
- [15] <http://www.em.gov.bc.ca/Mining/GeolSurv/MetallicMinerals/MineralDepositProfiles/profiles/e06.htm>) Propiedades Bentonita. [www document]
- [16] LAGUNA.O.H. Efecto del Contenido Esmectítico en Procesos de Pilarización de Minerales Arcillosos Provenientes de la Cordillera Central de Colombia. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia, 2007.
- [17] BATIOU-DUPEYAT C, SIERRA,G.A., MONDRAGON.F, BARRAULT,J., TATIBOUET,J.M. *Catalysis Today* 2005;474:107-08.
- [18] RAYTHATHA RH. US Patent 4,855,268. 1989.
- [19] G. FURRER CL, P.W. SCHINDLER. *J Colloid Interf* 1992;149:56.
- [20] CARRIAZO.J. Uso de arcillas modificadas para la eliminación de fenol en aguas residuales de la industria del café. Departamento de Química. Bogotá Universidad Nacional de Colombia, 2001.
- [21] PEREZ A. Efecto de ultrasonido en la síntesis de arcillas esmectíticas empleadas como catalizadores en reacciones de oxidación. Departamento de Química. Bogotá: U. Nacional de Colombia, 2007.
- [22] OLAYA A. SÍNTESIS DE ARCILLAS PILARIZADAS CON Al-Fe Y AlFeCe APARTIR DE SUSPENSIONES CONCENTRADAS DE ARCILLA, ASISTIDA POR MICROONDAS Y ULTRASONIDO. Química. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia 2008.
- [23] ABECASSIS-WOLFOVICH M, JOTHIRAMALINGAM R, LANDAU MV, HERSKOWITZ M, VISWANATHAN B, VARADARAJAN TK. Cerium incorporated ordered manganese oxide OMS-2 materials: Improved catalysts for wet oxidation of phenol compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005;59:91-98.