



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **Modificación y caracterización de un material arcilloso tipo esmectita de potencial aplicación en catálisis**

**Efraín Enrique Villegas González**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias. Escuela de Química  
Medellín - Colombia  
2013



# **Modificación y caracterización de un material arcilloso tipo esmectita de potencial aplicación en catálisis**

**Efraín Enrique Villegas González**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

**Magíster en Ciencias-Química**

Director (a):

Doctora, Elizabeth Pabón Gelves – Universidad Nacional de Colombia

Codirector (a):

Doctor, Juan Carlos Muñoz – Universidad de Antioquia

Línea de Investigación:

Síntesis de Materiales Híbridos Nanoestructurados

Grupo de Investigación:

Ciencia de Materiales Avanzados

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias. Escuela de Química

Medellín, Colombia

2013



## *Dedicatoria*

*Primero dedicar este nuevo triunfo en mi vida a Dios por ser mi acompañante fiel y darme fuerzas para seguir adelante, también quisiera dedicar este triunfo a mis padres y mis hermanas que a la distancia me apoyaron y por supuesto a mi prometida y amigos ya que sin su apoyo esto no hubiese sido posible.*

*La preocupación por el hombre y su destino siempre debe ser el interés primordial de todo esfuerzo técnico. Nunca olvides esto entre tus diagramas y ecuaciones.*

*Albert Einstein*



# Agradecimientos

El autor agradece a:

El grupo de investigación Ciencias de los Materiales Avanzados, dirigido por la Profesora Elizabeth Pabón Gelves adscrita a la Escuela de Química de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín por permitir el desarrollo experimental en la síntesis de los materiales.

El grupo de investigación de Materiales y Catálisis, dirigido por el Profesor Mario Barrera Vargas adscrito a la Universidad de Córdoba (Colombia) por facilitar el material de trabajo usado en la presente investigación

Al Posgrado Maestría en Ciencias- Química por el apoyo brindado en todo este proceso.

Al grupo de investigación en Termodinámica Aplicada y Energías Alternativas-TAYEA, dirigido por el Profesor Farid Chejne Janna por el apoyo en la alianza con el grupo Ciencia de Materiales avanzados para el desarrollo de la investigación.

A los laboratorios de Microscopía Avanzada y Caracterización de materiales de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín, y al grupo de investigación del Estado sólido y Catálisis ambiental de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá por la caracterización de los materiales obtenidos en esta investigación.

A la Universidad de Sevilla en España por los análisis de Difracción de rayos X (DRX) a los materiales.



## Resumen

El presente estudio muestra la modificación por intercalación-pilarización de un mineral arcilloso tipo esmectita (montmorillonita de Córdoba, Colombia) con especies polihidroxycatiónicas de aluminio y titanio. La arcilla tipo montmorillonita tiene una relación Si/Al de 4,0 y una capacidad de intercambio catiónico de 98,6 meq/100g. Las arcillas pilarizadas (PILC) se caracterizaron fisicoquímicamente realizando análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia infrarroja (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), determinación de área superficial, volumen de poro y difracción de rayos X (DRX). Asimismo, la acidez de los materiales sintetizados se determinó por titulación. Para las arcillas pilarizadas con aluminio el análisis térmico muestra que entre 100-400°C se presenta una pérdida del 39% p/p en peso con respecto a la arcilla natural debido a la expansión interlaminar de las capas de arcilla. El análisis textural por adsorción física de nitrógeno para la arcilla natural muestra un área superficial de 18,1 m<sup>2</sup>/g, una isoterma tipo IV correspondiente a materiales mesoporosos. La modificación muestra un aumento en la acidez y en el área de 37,2 y 27,5 m<sup>2</sup>/g para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> respectivamente.

**Palabras clave:** (arcillas, esmectitas, pilarizantes, montmorillonita).

## Abstract

This study shows the intercalation-pillaring of a smectite-type clay mineral (Montmorillonite from Cordoba, Colombia) with aluminum and titanium polyhydroxocationic species. Montmorillonite clay type has a Si / Al ratio of 4,0 and a cation exchange capacity of 98,6 meq/100g. Formation of pillared clay (PILC) is proved from the physico-chemical characterization using thermogravimetric analysis (TGA), infrared (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), surface area-pore volume measurements, spectroscopy X-ray diffraction (XRD). While the acidity of the materials synthesized were determined by titration. For pillared clays TGA thermal analysis shows that in the temperature range between 100-400 ° C. Lost weight corresponds to 39% w/w by weight relative to the natural clay due to expansion of the interlaminar capable of clay. Texture analysis by nitrogen physisorption for the natural clay showed a surface area of 18,1 m<sup>2</sup>/g and one type IV isotherm corresponding to mesoporous materials. The modification shows an increased in acidity and the area 37,2 and 27,5 m<sup>2</sup> /g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> respectively.

**Keywords:** (clays, smectites, pillared, montmorillonite).

# Contenido

	Pág.
<b>Resumen</b> .....	<b>IX</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>XIII</b>
<b>Lista de tablas</b> .....	<b>XV</b>
<b>Lista de Símbolos y abreviaturas</b> .....	<b>XVI</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>1. Generalidades</b> .....	<b>5</b>
1.1 Materiales porosos .....	5
1.2 Arcillas: concepto y clasificación.....	6
1.2.1 Minerales arcillosos tipo esmectita .....	8
1.2.2 Montmorillonita, un tipo de mineral de silicato expandible .....	10
1.2.3 Modificación de arcillas .....	11
1.3 Soluciones pilarizantes y aplicaciones de las arcillas modificadas .....	13
1.3.1 Solución pilarizante de $(Al_{13})^{+7}$ .....	13
1.3.2 Otras soluciones pilarizantes.....	14
1.3.3 Aplicaciones catalíticas de arcillas modificadas.....	17
1.3.4 Acidez de arcillas tipo Brønsted .....	18
1.3.5 Acidez de arcillas tipo Lewis.....	20
<b>2. Objetivos</b> .....	<b>23</b>
2.1 Objetivo General.....	23
2.2 Objetivos específicos .....	23
<b>3. Sección experimental</b> .....	<b>25</b>
3.1 Selección y purificación del material de partida.....	25
3.1.1 Selección .....	25
3.1.2 Purificación .....	27
3.2 Obtención del material arcilloso pilarizado .....	28
3.2.1 Obtención de la arcilla modificada con Aluminio.....	28
3.2.2 Obtención de la arcilla modificada con Titanio .....	28
3.3 Caracterización de los materiales pilarizados .....	29
3.3.1 Análisis Térmico (TGA) .....	30
3.3.2 Análisis por FTIR.....	30
3.3.3 Análisis por Microscopia electrónica de Barrido (SEM) .....	30
3.3.4 Análisis por adsorción física de Nitrógeno.....	31
3.3.5 Análisis por Difracción de Rayos X.....	31

---

3.4	Determinación de la acidez total de los materiales .....	31
<b>4.</b>	<b>Resultados y Discusión.....</b>	<b>33</b>
4.1	Estudio preliminar del material de partida.....	33
4.1.1	Determinación del carácter expandible de la muestra.....	35
4.2	Modificaciones con Aluminio y Titanio .....	37
4.2.1	Caracterización térmica de los materiales sintetizados con Aluminio y titanio	37
4.2.2	Análisis por FTIR .....	42
4.2.3	Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	45
4.2.4	Análisis por adsorción física de Nitrógeno (N <sub>2</sub> ) .....	47
4.2.5	Análisis estructural por Difracción de Rayos X.....	52
4.2.6	Determinación de acidez total en los materiales .....	55
<b>5.</b>	<b>Conclusiones y recomendaciones .....</b>	<b>59</b>
5.1	Conclusiones.....	59
5.2	Recomendaciones.....	60
	<b>Bibliografía .....</b>	<b>61</b>

## Lista de figuras

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1-1:</b> Materiales microporosos y mesoporosos .....	5
<b>Figura 1-2:</b> Representación estructural de arcillas laminares y fibrosas .....	6
<b>Figura 1-3:</b> Representación de láminas tetraédricas de silicio y octaédricas de aluminio.....	7
<b>Figura 1-4:</b> Clasificación de las arcillas según el arreglo de sus láminas .....	7
<b>Figura 1-5:</b> Clasificación general de los filosilicatos .....	8
<b>Figura 1-6:</b> Estructura cristalina de los minerales arcillosos tipo esmectita .....	9
<b>Figura 1-7:</b> Estructura de la montmorillonita .....	11
<b>Figura 1-8:</b> Principales polihidroxidaciones inorgánicas hidratados .....	12
<b>Figura 1-9:</b> Proceso de pilarización de la arcilla.....	13
<b>Figura 1-10:</b> Representación esquemática de la reacción superficial entre el fenol y la arcilla pilarizada .....	15
<b>Figura 1-11:</b> Actividad catalítica de la arcilla modificada en la oxidación del fenol en medio acuoso diluido .....	16
<b>Figura 1-12:</b> Representación estructural de arcilla pilarizada con Aluminio .....	16
<b>Figura 3-1:</b> Ubicación del municipio de moñitos en Córdoba-Colombia.....	25
<b>Figura 3-2:</b> Preparación del material arcilloso a) suspensión de material arcilloso y b) material final.....	26
<b>Figura 3-3:</b> Representación general del proceso de pilarización.....	29
<b>Figura 4-1:</b> Difractograma arcilla natural (AN) y tratada con Etilenglicol (AE).....	36
<b>Figura 4-2:</b> Análisis térmico de arcilla natural (AN) a)TGA y b)DTA .....	38
<b>Figura 4-3:</b> Análisis térmico de AL-PILC a)TGA y b)DTA.....	39
<b>Figura 4-4:</b> Análisis térmico de Ti-PILC a)TGA y b)DTA .....	41
<b>Figura 4-5:</b> Espectro infrarrojo para AN .....	43
<b>Figura 4-6:</b> Espectro infrarrojo para Al-PILC .....	44
<b>Figura 4-7:</b> Imágenes SEM de material AN.....	45
<b>Figura 4-8:</b> Imágenes SEM de material Al-PILC .....	46
<b>Figura 4-9:</b> Micrografías SEM de material Ti-PILC.....	47
<b>Figura 4-10:</b> Isotherma de adsorción-desorción de AN.....	48
<b>Figura 4-11:</b> Isotherma de adsorción- desorción de Al-PILC.....	49
<b>Figura 4-12:</b> Isotherma de adsorción de Ti-PILC .....	50
<b>Figura 4-13:</b> Comparativo del comportamiento adsorción/desorción de N <sub>2</sub> .....	51
<b>Figura 4-14:</b> Difractograma para arcilla natural (AN).....	53
<b>Figura 4-15:</b> Difractograma para Al-PILC.....	54
<b>Figura 4-16:</b> Difractograma para Ti-PILC .....	55

**Figura 4-17:** Esquema de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis en arcillas.....56

## Lista de tablas

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1-1:</b> Ejemplos de reacciones catalizadas por arcillas con acidez tipo Brønsted	19
<b>Tabla 1-2:</b> Ejemplos de reacciones catalizadas por arcillas con acidez tipo Lewis ....	20
<b>Tabla 1-3:</b> Ejemplos de reacciones redox catalizadas por arcillas .....	21
<b>Tabla 1-4:</b> Reacciones de Diels-Alder catalizadas por arcillas tipo esmectitas.....	21
<b>Tabla 3-1:</b> Nomenclatura de muestras de arcilla .....	29
<b>Tabla 4-1:</b> Composición elemental (% en masa) y CIC de arcilla natural .....	33
<b>Tabla 4-2:</b> Porcentaje de pérdida en masa de AN, Al-PILC y Ti-PILC .....	42
<b>Tabla 4-3:</b> Propiedades superficiales de los materiales.....	51
<b>Tabla 4-4:</b> Acidez total de materiales sintetizados.....	57

# Lista de Símbolos y abreviaturas

## Símbolos y Abreviaturas

Símbolo	Término
<i>AN</i>	Arcilla Natural
<i>Al-PILC</i>	Arcilla modificada con Aluminio
<i>Ti-PILC</i>	Arcilla modificada con Titanio
Å	Armstrong
$A_{BET}$	Área interna del sólido
$[AlO_4]^{5-}$	Tetraedro de aluminio
<i>DRX</i>	Difracción de rayos X
<i>FTIR</i>	Infrarrojo con Transformada de Fourier
<i>IR</i>	Infrarrojo
<i>IUPAC</i>	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
<i>nm</i>	Nanómetros
<i>K<math>\alpha</math></i>	Fuente de radiación
<i>KBr</i>	Bromuro de potasio
<i>kV</i>	Kilovoltios
$N_2$	Nitrógeno
<i>CIC</i>	Capacidad de Intercambio Catiónico
<i>T:O</i>	Lamina tetraedro-octaedro
<i>T:O:T</i>	Lamina tetraedro-octaedro-tetraedro
<i>P/P<sub>o</sub></i>	Presión Parcial Relativa
<i>pH</i>	Potencial de hidrogeniones
<i>SEM</i>	Microscopía Electrónica de Barrido
<i>TGA</i>	Análisis Termogravimétrico
<i>DTA</i>	Análisis Térmico-Diferencial
<i>Si/Al</i>	Relación Silicio – Aluminio
$[SiO_4]^{4-}$	Tetraedro de silicio
$TiO_2$	Titania
$Al_2O_3$	Alúmina

# Introducción

Las arcillas pilarizadas son materiales tipo tamiz molecular generadas sobre arcillas expandibles (tipo esmectita), que por tener sustituciones isomórficas en las láminas aluminosilíceas, poseen características de intercambiadores catiónicos apropiadas para ser modificadas por intercalación-pilarización con especies de mayor tamaño, generando el desarrollo de materiales estables térmicamente, con propiedades superficiales definidas y aplicables a amplios campos catalíticos.

Las arcillas son filosilicatos laminares cuya unidad estructural fundamental es el ion silicato  $[\text{SiO}_4]^{2-}$ , encontrándose como componente del suelo en una fracción menor a 2  $\mu\text{m}$ . La estructura de los materiales arcillosos está basada en el apilamiento de planos conformados por unidades tetraédricas (T) y octaédricas (O). En caso que el empaquetamiento sea formado por un plano tetraédrico y otro octaédrico, se denomina de tipo 1:1; de dos tetraédricos y uno octaédrico tipo 2:1.

Los minerales de arcilla se clasifican en ocho grupos principales según el tipo de empaquetamiento (1:1 ó 2:1), densidad de carga y tipo de cationes interlaminares. Los minerales arcillosos presentan sustituciones isomórficas que permiten el reemplazo del átomo de silicio ( $\text{Si}^{4+}$ ), situado en el centro de los tetraedros, por otro de menor carga, como el aluminio ( $\text{Al}^{3+}$ ).

Igualmente, se puede reemplazar el aluminio de las capas octaédricas por otros elementos ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ), generando así un exceso de carga negativa en la estructura (carga interlaminar), la cual necesita atraer a otros cationes de intercambio para compensarse; por ejemplo  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  o moléculas polares, como el agua, lo que le proporciona propiedades superficiales de acidez e intercambio iónico (también conocido como intercambio catiónico), tan importantes que a ellas se deben mayormente las propiedades catalíticas de las arcillas [1]

Existe un grupo especial de arcillas conocidas como esmectitas (tipo 2:1), las cuales son expandibles presentando un espacio interlamilar considerable, una alta capacidad de hinchamiento e intercambio catiónico (CIC). Dentro del grupo de las esmectitas, las montmorillonitas (conocidas comercialmente como bentonitas) son las más difundidas en aplicaciones industriales, las cuales constituyen materiales de gran interés en nuestro país por su fácil disponibilidad y su amplio campo de aplicación en la catálisis [2]

Las montmorillonitas se emplean como catalizadores en muchas reacciones, pero al trabajar a altas temperaturas sus estructuras laminares colapsan perdiendo así sus propiedades, lo cual genera la búsqueda de alternativas que permita dar estabilidad térmica a estos materiales. Una alternativa de posible solución es la intercalación en los espacios interlaminares del sólido, utilizando compuestos orgánicos los cuales a altas temperaturas se descomponen conservándose aun la problemática; Otra alternativa es aprovechar la alta capacidad de intercambio catiónico de las arcillas mediante la inclusión de metales por medio de un proceso conocido como pilarización. El material resultante de dicho proceso es una arcilla pilarizada, y las características térmicas, texturales y estructurales de éstas las hacen muy apetecidas en el campo de la catálisis [3].

Por lo anterior, a finales de los años 70 se comenzó con el estudio de arcillas pilarizadas con el objetivo de generar materiales adecuados y activos catalíticamente. La intercalación-pilarización de arcillas conlleva a un incremento considerable en el área superficial de los materiales de partida, aumentando la porosidad de los sólidos, debido a la separación de las láminas del mineral de arcilla por la incorporación de agentes pilarizantes que contienen el(los) metal(es) a intercalar (oligómeros o polioxocaciones de metales) [4].

Las arcillas pilarizadas son preparadas mediante intercambio iónico de los cationes interlaminares del mineral de arcilla por oligómeros o polihidroxocaciones metálicos simples o mixtos, los cuales bajo un tratamiento térmico experimentan procesos de deshidratación/deshidroxilación, generando especies estables térmicamente. La distribución de pilares en la superficie del mineral da como resultado una serie de sistemas de canales, que en dos dimensiones son comparables con las zeolitas y en consecuencia, según las dimensiones de estos sistemas y debido a las propiedades

químicas de la superficie, son materiales apropiados para ser empleados como catalizadores, controlando las velocidades de difusión de reactantes y productos o también la formación de intermedios de reacción. A estas arcillas modificadas se les conoce en la literatura como arcillas pilarizadas (PILC's - *pillared interlayer clays*) [5].

En esta investigación se muestra la modificación por pilarización de una arcilla natural de la zona norte de Colombia tipo esmectita aprovechando su capacidad de intercambio catiónico (CIC). Esta modificación consistirá en reemplazar los cationes que ésta inicialmente presenta por polihidroxidaciones de Al, Ti, con el objetivo de mejorar sus propiedades termoestructurales y catalíticas. Para la caracterización de los materiales se emplearon técnicas como FTIR, DRX, TGA, SEM, fisorción de nitrógeno y ensayos de acidez total que permitan determinar la posible aplicabilidad de estos materiales en catálisis.



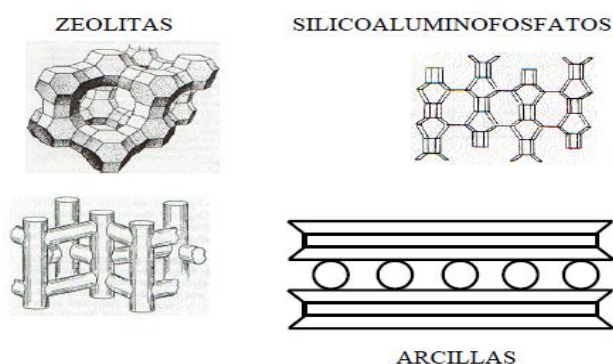
# 1. Generalidades

## 1.1 Materiales porosos

Los materiales porosos se conocen desde hace más de un siglo, tienen gran impacto en aplicaciones tecnológicas que involucran transferencia de masa tales como adsorción, catálisis, inmovilización de sustancias debido a sus características porosas inter e intra partícula. Son ampliamente usados para diversas aplicaciones en las industrias medioambientales, médicas y en otras aplicaciones como sensores y catálisis [6].

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) clasificó estos materiales porosos en tres categorías sobre la base de su tamaño de poro así: macroporos, poros mayores a 50 nm, mesoporosos entre 2-50 nm y microporos menores a 2 nm [7]. Dentro de esta variedad de materiales porosos encontramos zeolitas, aluminosilicatos y los silicatos laminares tal como se muestran en la Figura 1-1, los cuales son considerados como materiales micro y mesoporosos [8].

**Figura 1-1:** Materiales microporosos y mesoporosos [9]



Las arcillas son materiales considerados mayormente microporosos, en algunas ocasiones presentan características mesoporosas, las cuales dependiendo de su naturaleza presentan poros ajustables a la clasificación IUPAC. Las arcillas a su vez se

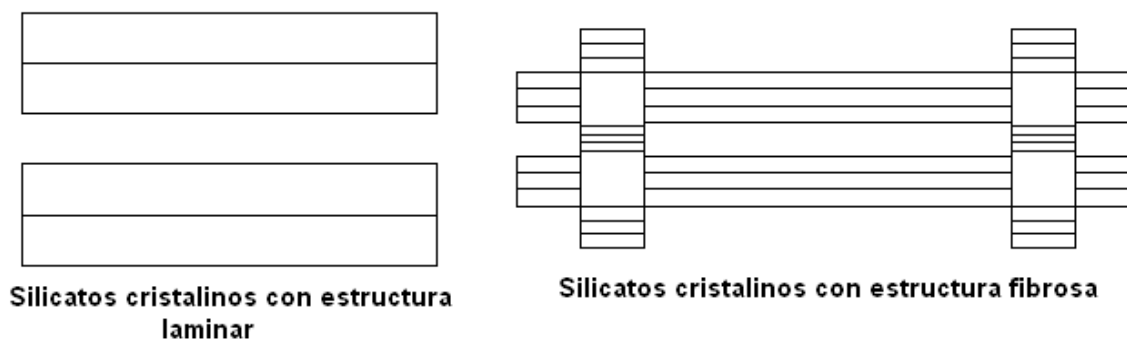
dividen en catiónicas y aniónicas, cuyas denominaciones se deben a la carga en las láminas. Las arcillas catiónicas son fácilmente encontradas en la naturaleza, pero las aniónicas en su mayoría son escasas y se deben sintetizar [10,11].

## 1.2 Arcillas: concepto y clasificación

El término arcilla se emplea en la denominación de rocas, para designar materiales finamente divididos compuestos por grupos limitados de minerales cristalinos conocidos comúnmente como arcillas minerales. También se usa como un indicador de tamaño de partícula de ciertos suelos y minerales, normalmente aquellos con tamaño máximo de 2  $\mu\text{m}$  [1, 2].

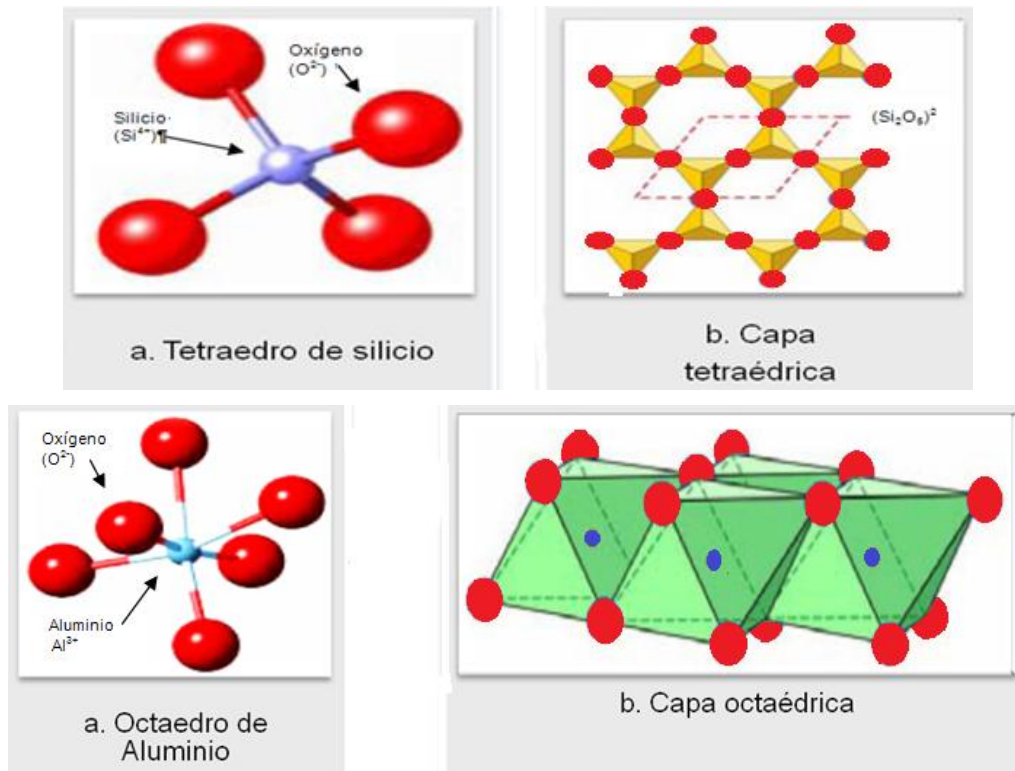
Por otra parte las arcillas catiónicas, que de ahora en adelante serán llamadas como arcillas, se definen como materiales terrosos y adquieren cierta plasticidad al humedecerse con agua, formados esencialmente por silicatos hidratados de aluminio, hierro y magnesio. A su vez las arcillas se clasifican en silicatos cristalinos con estructuras laminar y con estructura fibrosa tal como se observa en la Figura 1-2, en las arcillas con estructura fibrosa se tiene a la sepiolita y paligorsquita [8,10].

**Figura 1-2:** Representación estructural de arcillas laminares y fibrosas [12,13]

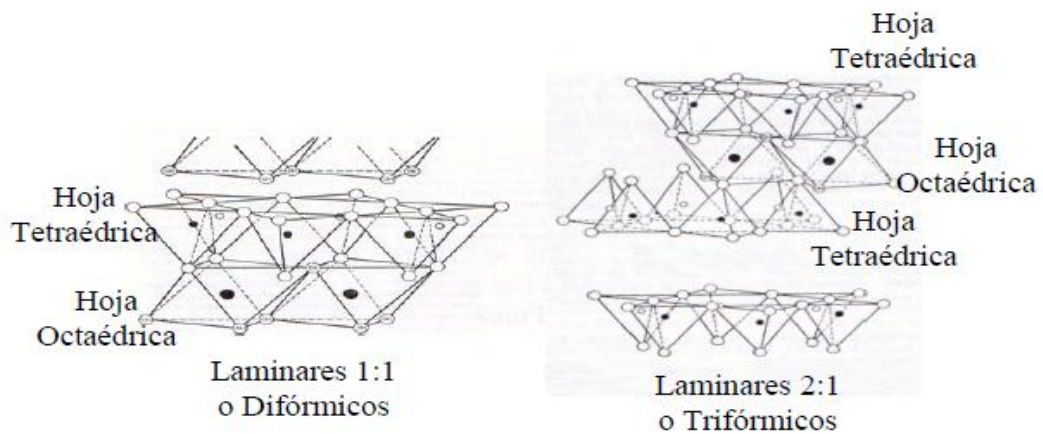


En el caso de las arcillas laminares, éstas se encuentran formadas por una o dos hojas tetraédricas (tipo T) y por una hoja octaédrica (tipo O) ver Figura 1-3. Si las láminas se forman por una hoja tipo T y una hoja tipo O, se dice que la arcilla es tipo 1:1 o difórmica; mientras que la formada por dos hojas tipo T y una hoja tipo O, la arcilla es 2:1 o trifórmica tal como se muestran en la Figura 1-4

**Figura 1-3:** Representación de láminas tetraédricas de silicio y octaédricas de aluminio



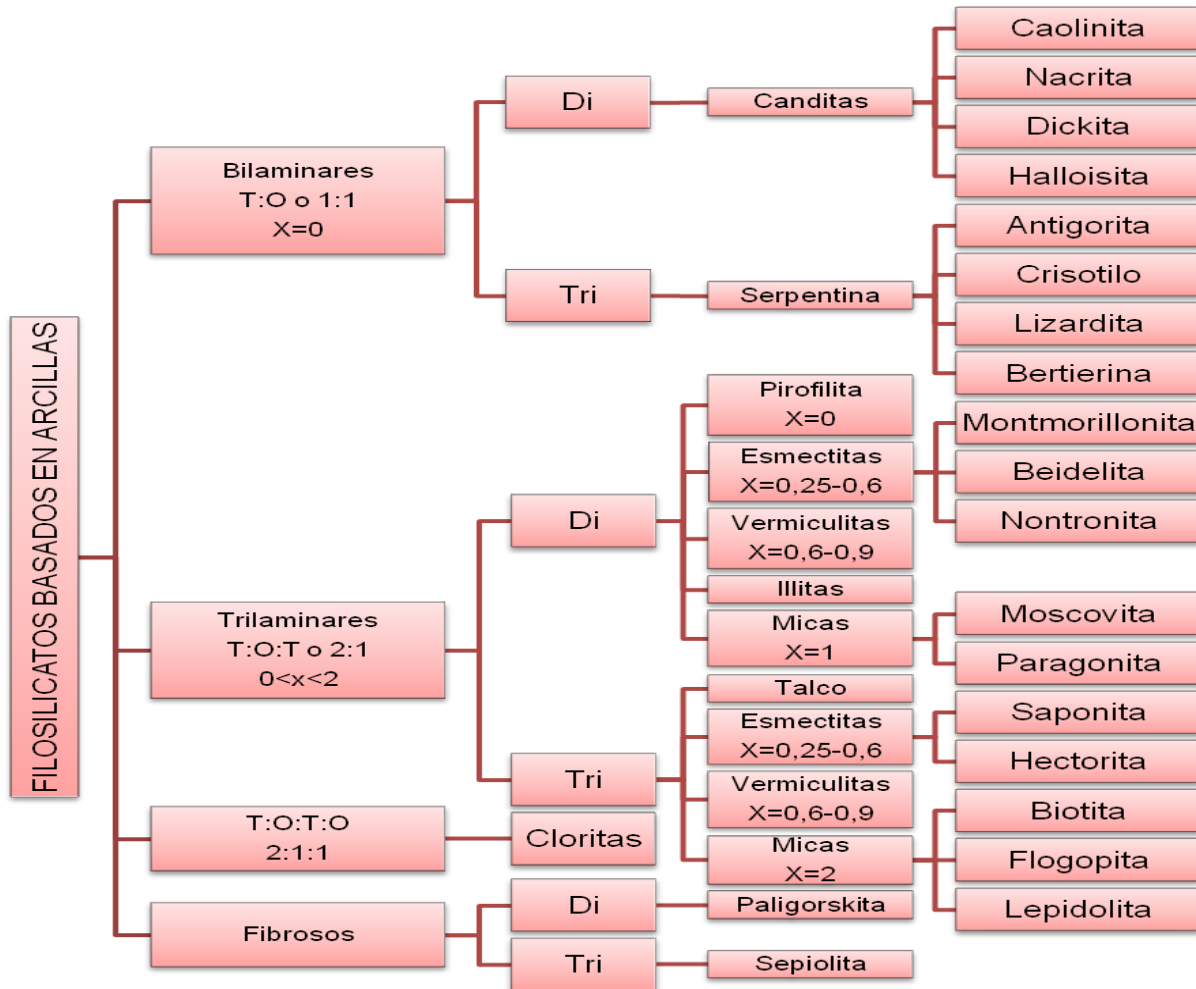
**Figura 1-4:** Clasificación de las arcillas según el arreglo de sus láminas [14]



Por lo anterior de acuerdo a la distribución de las láminas los filosilicatos se pueden clasificar en bilaminares y trilaminares dando origen a siete (7) grupos principales con

una carga neta X, debido a la presencia de cationes de compensación tal como se muestra en la Figura 1-5 [15].

**Figura 1-5:** Clasificación general de los filosilicatos [15].

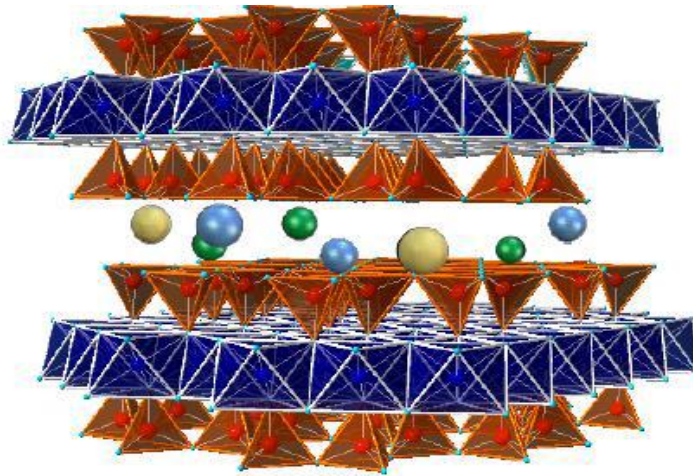


### 1.2.1 Minerales arcillosos tipo esmectita

La estructura de los minerales arcillosos ha sido ampliamente discutida y reportada por lo que se puede afirmar que está basada en el apilamiento de planos conformados por unidades tetraédricas (T) y octaédricas (O). La manera en que se unen dichos planos gobierna gran parte de las propiedades de cada tipo de arcilla y permite generar el principio de la clasificación de éstos materiales [10,11,16].

Dentro de la familia de las arcillas se encuentra el grupo de las esmectitas, aluminosilicatos laminares cuya estructura se configura por el apilamiento de unidades octaédricas principalmente de aluminio en forma de red, en medio de dos planos de tetraedros de Si, entre las cuales se encuentran los cationes de compensación simples o hidratados tal como se observa en la Figura 1-6 [6]

**Figura 1-6:** Estructura cristalina de los minerales arcillosos tipo esmectita [17]



Esta forma de organización se conoce como estructura T:O:T o 2:1 y representan las dos redes tetraédricas que flanquean la red de octaedros. Una de las principales características de esta clase de materiales es la facilidad de incrementar el espaciado interplanar  $d_{001}$  original, que generalmente se encuentra entre 14 y 15 Å; diferenciándolas de otra clase de arcillas y haciéndolas susceptibles de modificación por manipulación química en la interlámina [13,14-21].

La clasificación de las esmectitas se realiza teniendo en cuenta fundamentalmente dos aspectos; en primer lugar, el grado de sustitución isomórfica de átomos de distinta carga pero de radio similar al del catión original en las redes de tetraedros o de octaedros y, por otro lado, el grado de ocupación en la lámina octaédrica.

Si todas las posibles posiciones de simetría octaédrica se encuentran ocupadas por elementos divalentes, se clasifican como estructuras trioctaédricas, mientras que cuando se ocupan las dos terceras partes de dichas posiciones con átomos trivalentes, se les clasifica como dioctaédricas [14,15].

En cuanto al catión de compensación, el más habitual para estos materiales es el sodio (Na), sin embargo es necesario señalar que los cationes de compensación (al igual que los demás elementos de la estructura) de cada mineral dependen de la presencia de sus sales en el sitio en donde se da la génesis, por lo que no hay que descartar que haya esmectitas con contenidos de Ca, K, Na y Mg como elementos interlaminares que no hacen parte de las redes [21,22].

### **1.2.2 Montmorillonita, un tipo de mineral de silicato expandible**

La principal característica estructural de las arcillas tipo esmectita es que tanto el agua como otras moléculas polares, incluyendo moléculas orgánicas pueden penetrar el espacio interlaminar causando una expansión de la red [23–25].

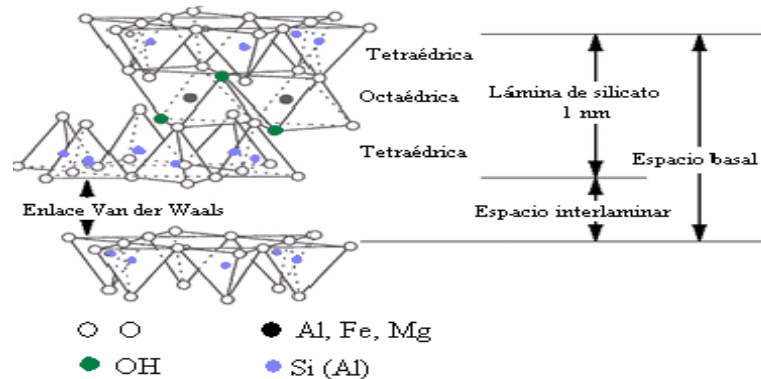
Este fenómeno se debe a que las láminas paralelas que constituyen este grupo de arcillas están unidas por medio de fuerzas de Van der Waals y otras fuerzas electrostáticas (ver Figura 1-7) [18]. También y en forma general las esmectitas poseen gran área específica y una elevada carga estructural (hasta 1000 meq/Kg), lo que conlleva a grandes propiedades magnéticas.

Por otra parte las cargas interlaminares son debidas principalmente a la sustitución en la capa octaédrica (generalmente a partir de la sustitución de especies tales como  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  o  $Mn^{2+}$  por  $Al^{3+}$  en las especies dioctaédricas) o en la lámina tetraédrica (donde  $Al^{3+}$  ó  $Fe^{3+}$  es sustituido ocasionalmente por  $Si^{4+}$ ) dándose una carga negativa en cada sustitución [26].

Dentro de los minerales arcillosos tipo esmectitas se encuentran las Montmorillonitas que están compuestas por dos láminas tetraédricas de silicio y una capa octaédrica de aluminio [27]. La organización de láminas de tetraedro y octaedro es de tal manera que los vértices de tetraedros se unen con cada una de las capas hidroxílicas de los octaedros formando una lámina en común, por lo que átomos de estas capas se convierten en oxígenos en lugar de hidroxilos, generando una forma T-O-T la cual

constituye la unidad estructural de una lámina de octaedro entre dos láminas de tetraedro. Además, presenta cationes intercambiables entre sus láminas tipo 2:1 para compensar las cargas negativas generadas por la sustitución isomórfica [13-15].

**Figura 1-7:** Estructura de la montmorillonita [26].



La cinética de adsorción de intercambio catiónico es rápida y los cationes como sodio ( $\text{Na}^+$ ) y calcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ) forman complejos en la parte expuesta de la superficie, los cuales se intercambian con facilidad con los iones de soluto modificando la composición catiónica de la solución.

### 1.2.3 Modificación de arcillas

El estudio de la pilarización de arcillas es conocido hace muchos años, debido a que éstas en su estado natural presentan limitaciones por la deshidratación y deshidroxilación. Dichas limitaciones son resueltas por complejos catiónicos de gran tamaño que actúan como pilares manteniéndolas estables a altas temperaturas permitiendo obtener materiales con propiedades parecidas a las de las zeolitas con la diferencia que son obtenidas a partir de minerales abundantes en la naturaleza [22,24-29].

Al estudiar el concepto de arcillas expandidas, se debe tener cuenta que Barrer y MacLeod fueron los primeros en estudiar hace más de 25 años este concepto, basados en esmectitas [1]. En las primeras preparaciones se usaron cationes orgánicos como agentes o soluciones pilarizantes, como por ejemplo tetralquilamonio, encontrándose que

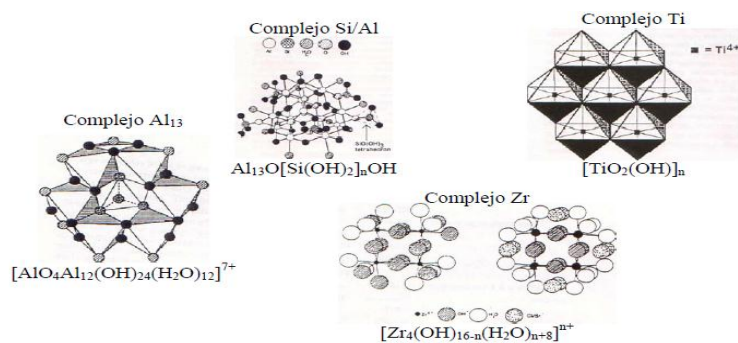
el material expandido era capaz de actuar como malla molecular, principalmente para la adsorción de moléculas orgánicas [30].

Pinnavaia y col., (1996), reevaluaron el uso de reactivos orgánicos en la preparación de este tipo de materiales, ya que las aplicaciones catalíticas de estas arcillas expandidas están limitadas por su baja estabilidad térmica, difícilmente alcanzando los 400 °C [31].

Para un mejor estudio a la contribución en la modificación de arcillas se han empleado cationes inorgánicos desde hace mucho tiempo a fin de mejorar las propiedades termo estructurales de las arcillas, así como sus actividades catalíticas [32–34]. Por lo anterior Colín y col., (2005) desarrollaron arcillas modificadas polihidroxidaciones de aluminio (Al) y zirconio (Zr) siendo usadas como soportes catalíticos en reacciones específicas [35].

En la literatura son muchos los cationes inorgánicos que pueden ser empleados para las modificaciones los cuales brindan a la arcillas nuevas propiedades dependiendo de la forma que estos adquieran en el proceso de intercalación tal como se observa en la Figura 1-8 para algunos de ellos [27].

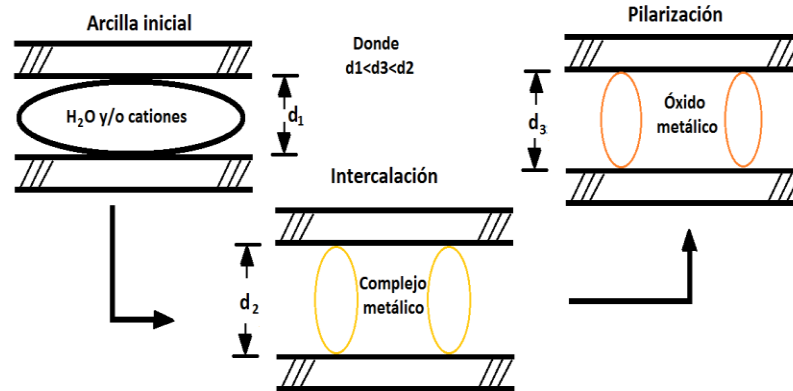
**Figura 1-8:** Principales polihidroxidaciones inorgánicas hidratados



La magnitud del espaciado interlaminar en estos materiales se determina por las dimensiones moleculares del catión intercalado, de esta manera la incorporación e inmovilización de cationes polinucleares dentro de la arcilla permite un aumento en la porosidad [30,31]. Es por esto que para llegar a la pilarización de la arcilla es necesario, primero intercambiar los cationes de la arcilla natural, por los polihidroxidaciones

metálicos hidratados, los cuales son los pilares más estables que sostienen o mantienen las láminas de las arcillas pilarizadas [3,32-37], tal como se muestra en la Figura 1-9.

**Figura 1-9:** Proceso de pilarización de la arcilla



## 1.3 Soluciones pilarizantes y aplicaciones de las arcillas modificadas

### 1.3.1 Solución pilarizante de $(Al_{13})^{+7}$

La composición de la solución pilarizante de aluminio depende ostensiblemente de las condiciones de preparación. El grado de hidrólisis o basicidad (relación  $OH_{base}/Al_{sal}$ ) es un factor importante en el control sobre el pH de la solución y la naturaleza de las especies de aluminio que se formen [27].

Es precisamente el control en la hidrólisis de las sales de Aluminio el que da lugar a un número de especies monoméricas como  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ , así como su estructura real polimerizada elucidada por difracción de rayos X que corresponde a la estructura es conocida como ion tipo Keggin,  $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  [38].

Las arcillas pilarizadas con estos tipos de agentes pilarizantes, pueden emplearse como catalizadores en reacciones en las cuales se llevan mediante sitios ácidos, tales como la isomerización, alquilación, deshidratación, desintegración, cracking, polimerización, fotocatalisis, adsorción de gases contaminantes ( $NO_x$ ), etc [30, 34–36].

Son numerosos los estudios acerca de las modificaciones realizadas usando aluminio como catión al introducirse interlaminarmente. Dentro de las soluciones usadas para las pilarizaciones están aquellas en donde se han empleado sales como el  $\text{AlCl}_3$ . Por lo general se usan dos métodos: 1) mezcla de  $\text{AlCl}_3$  acuoso con aluminio para formar un clorhidrato el cual es comercialmente viable. 2) una mezcla que emplea una base para adicionarla al  $\text{AlCl}_3$  o  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  hasta llegar a una relación molar  $\text{OH}/\text{Al}^{3+}$  entre 2,0 y 2,5 aproximadamente. Luego de los procesos de envejecimiento, secado y centrifugado a ciertas condiciones de temperatura y presión se obtiene el material pilarizado [8,39–44].

Es importante resaltar que los métodos de síntesis de este tipo de materiales se han venido modificando a fin de mejorar las condiciones de preparación. Moreno y col., (2009) reportaron estudios donde la síntesis de arcillas modificadas con aluminio puede ser realizada usando diferentes métodos, el método convencional, ultrasonido y radiación de microondas. Estos dos últimos métodos aceleran los procesos de síntesis obteniéndose valores comparables respecto al método convencional [42,45].

Por otra parte, se han estudiado modificaciones con aluminio, en donde el material resultante se ha usado como soporte catalítico; al cual se les impregna otro tipo de metales como Cu, V, Fe, Co, Ru, Cr, entre otros [46]. Todo esto a fin de evaluar la actividad catalítica con diferentes pruebas como la hidroconversión de n-heptano, craqueo catalítico, la oxidación del cloruro de metileno, la hidrosulfurización del tiofeno, la deshidratación del 2- propanol y metanol, la oxidación del monóxido de carbono, así como la oxidación del fenol [22,38,42,43].

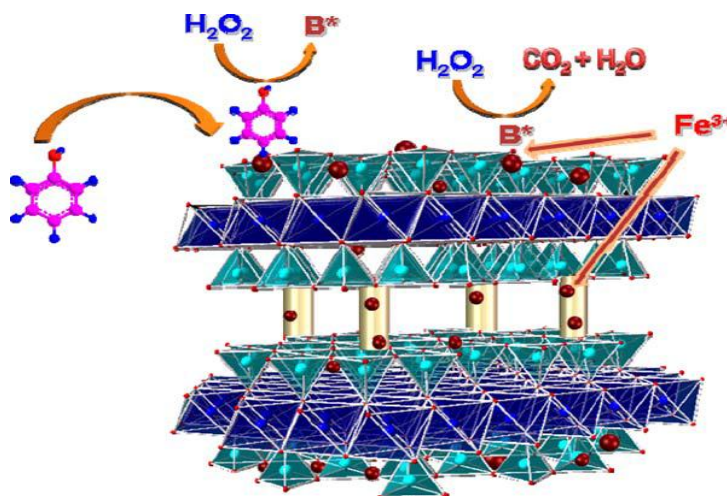
### **1.3.2 Otras soluciones pilarizantes**

Durante muchos años se han venido desarrollando estudios sobre la modificación de arcillas a partir de otras soluciones o especies pilarizantes de metal como Cr, Zr, Ti, Fe, Pd etc., que son potencialmente aplicables en procesos de pilarización [28,29,47–53]. Bergaya y col.,(2006) en una revisión realizada recalcaron la importancia aplicativa de la modificación en arcillas con pilares mixtos de Al-La y Al-Ce [27].

Molina y col.,(2006) han estudiado arcillas modificadas con pilares mixtos de Al/Fe, generándose materiales activos catalítica y térmicamente muy estables [51]. Como es sabido el Fe es el metal usado en los procesos Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), por lo tanto la intercalación de los pilares mixtos Al/Fe en la arcilla natural aumenta la actividad catalítica con respecto a las propiedades originales de la arcilla. Lo anterior es recomendable en la oxidación de compuestos orgánicos como el fenol [51].

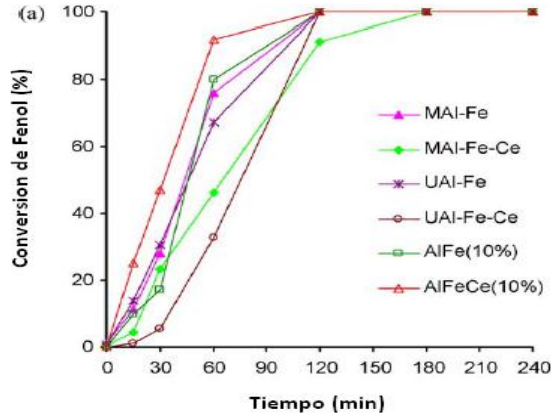
Sanabria y col., (2009a) han estudiado los sistemas arcilla-Al-metal, a lo cual se le denomina modificación mixta en donde por lo general el metal es el hierro ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Este tipo de materiales se han empleado en la descomposición de moléculas orgánicas como el fenol en presencia de peróxido de hidrogeno, debido a que este normalmente se descompone en forma de radicales libres en muchos procesos industriales generando mayores grados de contaminación. La Figura 1-10 muestra un esquema general de dicho proceso [54].

**Figura 1-10:** Representación esquemática de la reacción superficial entre el fenol y la arcilla pilarizada [55]



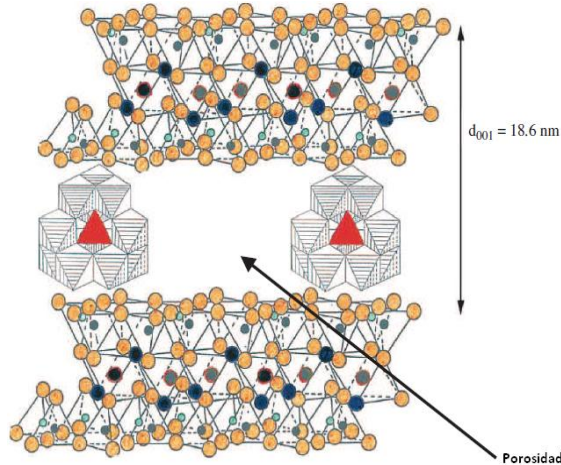
Los sistemas mixtos han mostrado siempre una mayor eficiencia catalítica, tal como lo muestra la Figura 1-11, en donde se observa una mayor conversión de fenol al aumentar la relación Al-Fe en la arcilla, en incluso si sobre este sistema se adiciona cerio esta conversión será casi del 100 % en un menor tiempo.

**Figura 1-11:** Actividad catalítica de la arcilla modificada en la oxidación del fenol en medio acuoso diluido [38]



La capacidad catalítica que tiene una arcilla pilarizada (PILC) depende de la naturaleza de los metales a intercalar, generando una porosidad en el mineral de arcilla lo que a su vez depende de la distancia de los pilares distribuidos al interior de las capas del mineral arcilloso [21,39,40]. La Figura 1-12 muestra una representación de una arcilla intercalada con polihidroxidaciones de Aluminio antes de ser calcinada que es donde se generan los óxidos del metal [27].

**Figura 1-12:** Representación estructural de arcilla pilarizada con Aluminio [27]



Galeano y col.,(2010) realizaron una investigación modificando una bentonita con soluciones pilarizantes de Al-Fe, Al-Cu, Al/(Fe-Cu) y evaluando su actividad catalítica

sobre la oxidación de peróxido de hidrógeno en soluciones acuosas de naranja de metilo, mostrando que la relación de los metales era clave en las actividades catalíticas de los materiales obtenidos y donde las relaciones porcentuales menores al 2 % de metales en la arcilla aumentan las actividades catalíticas de esta, siendo el sistema arcilla/Al-Cu el de más bajo rendimiento [56].

### 1.3.3 Aplicaciones catalíticas de arcillas modificadas

Las arcillas han sido empleadas desde mucho tiempo atrás en aplicaciones catalíticas. La alta superficie de algunas arcillas modificadas, como las arcillas pilarizadas, permiten su aprovechamiento como soportes eficaces de diversas especies activas (usualmente inorgánicas), favoreciendo las ventajas de la catálisis heterogénea para muchas reacciones de importancia industrial. Pero el origen de la actividad catalítica se debe a aspectos como la baja dimensionalidad de los canales porosos que conlleva a una mayor frecuencia en las colisiones y por ende, mayor reactividad; como también a las características estructurales, a la selectividad de tamaño/forma, que catalizan reacciones orgánicas e inorgánicas [54,55].

Las PILC's, preparadas a partir de arcillas tipo esmectita por intercambio catiónico con polihidroxidaciones metálicas, presentan estructuras bidimensionales similares a las zeolitas, constituyendo materiales termoestables por la introducción de oligocaciones interlaminares a la estructura de la arcilla, lo que permite el desarrollo de micro y mesoporosidad superficial adecuada para la introducción de la fase activa; por ello su aplicación en procesos catalíticos parece muy prometedor [6].

Las arcillas poseen los dos tipos de acidez Brønsted y Lewis, en donde por lo general la acidez de Brønsted es más débil que la acidez de Lewis. La desaparición de acidez tipo Brønsted con la calcinación es frecuentemente atribuida a la migración de los  $H^+$  del espacio interlaminar hacia la capa octaédrica donde se neutraliza la carga negativa debido a las sustituciones isomorfas. Los tratamiento con bases como el  $NH_3$ , o un tratamiento con una solución alcalina, pueden extraer estos protones  $H^+$  regenerando la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla [45,46]. La acidez de Brønsted se debe más que todo a la disociación de moléculas de agua interlaminarmente polarizando los

cationes interlaminares también. Sin embargo entre menor sea el contenido del agua y mayor sea la relación de los contenidos de cationes interlaminares como  $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+3}$  o  $Cr^{+3}$  este tipo acidez aumenta [22,56-75].

Adicionalmente, el método de preparación por pilarización de la arcilla permite controlar los sitios ácidos de Brønsted propios de la arcilla e incrementar la fortaleza ácida del material final al proporcionarle centros ácidos Lewis, debido a la naturaleza ácida de los componentes químicos del pilar. La combinación de la acidez superficial con la selectividad de borde aumenta la probabilidad de colisiones en los sitios activos y por tanto, la transformación a productos [53,55].

Las PILC's pueden constituirse por sí misma como fase activa en algunos procesos catalíticos. En la literatura se han aplicado arcillas con pilares de diferente composición basadas en un solo componente o en sistemas mixtos, dependiendo de las propiedades intrínsecas del sistema [33,57,58]. En catálisis ambiental, las PILC's han encontrado diversas aplicaciones, particularmente en reacciones de combustión de gases tóxicos, como CO, NOx, propanol, compuestos orgánicos volátiles; también en medio líquido, como la oxidación de fenol, degradación fotocatalítica de algunos compuestos orgánicos, entre otros [48-59].

A continuación y de acuerdo al tipo de acidez en las arcillas se muestra un resumen sobre la aplicabilidad de las arcillas naturales y modificadas en diferentes procesos teniendo en cuenta que mayoría de las reacciones catalizadas por esmectitas se fundamentan en la naturaleza ácida o la capacidad de intercambio catiónico que estas presentan. La acidez de Lewis y Brønsted son comunes debido a la presencia de especies de hierro y aluminio presentes en los bordes cristalinos de los minerales [1].

### **1.3.4 Acidez de arcillas tipo Brønsted**

La acidez de Brønsted de arcillas naturales y modificadas se usan para un gran número de reacciones orgánicas, las cuales mejoran sus rendimientos y son amigables para el medio ambiente [43,59]. Se dice que este tipo de acidez se presenta debido a la naturaleza de los cationes intercambiables en las arcillas según lo siguiente:

- a) El sitio activo de una arcilla se presenta en los espacios interlaminares debido a la naturaleza polar que presentan los oxígenos.
- b) La actividad de este tipo depende también de los cationes interlaminares que en muchas ocasiones puede ser  $\text{Na}^{+1}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  originando un aumento en la acidez.

De acuerdo a estas propiedades en la tabla 1-1 se muestran diferentes aplicaciones de las arcillas de acuerdo a la acidez tipo Brønsted que presentan.

**Tabla 1-1:** Ejemplos de reacciones catalizadas por arcillas con acidez tipo Brønsted [27]

Tipo de reacción	Ejemplo	Catalizador
Intercambio de deuterio	Deuteración de $\beta$ -cetoesteres, $\beta$ -dicetonas, pirroles, índoles.	Arcilla con contenido en sus espacios interlaminares $\text{D}_2\text{O}$
Formación de esterres	Alquenos + alcoholes primarios Alquenos sustituidos Butadieno + alcoholes Alcoholes primarios a éteres	Arcillas con $\text{M}^{+3}$ Arcillas con alta CIC Arcillas con cationes de $\text{Al}^{+3}$ y $\text{Cr}^{+3}$ en su estructura
Formación de amidas y péptidos	Síntesis de Ter-butanol y nitrilos a partir de amidas sustituidas (reacción de Ritter)	Montmorillonita con $\text{Al}^{+3}$
Reacciones de protección, desprotección o activación del grupo carbonilo.	Formación de acetales a partir de alcoholes. Formación de hemiacetales y cetales a partir de grupos cetoenolicos	Monmorillonitas con altas CIC.

También diferentes Minerales arcillosos como (montmorillonita, beidellita, illita y vermiculita) fueron comparados en el efecto de la hidrólisis de cinco pesticidas de carbamato: carbosulfano, carbofurano, aldicarbato, pirimicarbato y el clorprofarmato, encontrándose que la montmorillonita tiene mayor influencia en la hidrólisis de estos carbamatos. De igual forma el fósforo que contienen muchos pesticidas también es hidrolizado por montmorillonita y caolinita [27].

### 1.3.5 Acidez de arcillas tipo Lewis

Se ha demostrado a partir de estudios de adsorción de piridina que para arcillas naturales la deshidratación que se presenta a causa del aumento en la temperatura hace que la acidez de Lewis sea la que se presente en mayor proporción con respecto a la acidez de Brønsted, en donde las reacciones catalizadas por este tipo de minerales son complejas, sin embargo se dice que la actividad debida a los sitios ácidos de Lewis en arcillas naturales es fundamental para que se den estas reacciones [53,60]. En la tabla 1-2 se muestran algunos ejemplos de reacciones con arcillas que exhiben acidez tipo Lewis.

**Tabla 1-2:** Ejemplos de reacciones catalizadas por arcillas con acidez tipo Lewis [22,53]

Tipo de reacción	Ejemplo	Catalizador
Isomerización y craqueo catalítico	Craqueo de Hidrocarburos de largas cadenas a unidades más simples o cortas. Isomerización de n-alcanos a iso-alcanos. Deshidratación e isomerización de alcoholes	Arcillas naturales Arcillas pilarizadas
Alquilación y acilación de Friedel-Crafts en aromáticos	Alquilación de fenol con alquenos, alquenos ramificados, estirenos sustituidos, cicloalquenos y polialquenos	Arcillas tratadas en medio ácido o modificadas por pilarización.
Reacciones de sustitución electrofílica aromática	Nitración de aromáticos Cloronación de tolueno	Arcillas Naturales Arcillas modificadas con cationes de $Al^{+3}$

Sin embargo las arcillas pueden catalizar un tipo de reacciones específicas como son las de óxido reducción, este tipo de reacciones son catalizadas por arcillas naturales debido a los fenómenos de sustitución isomórficas en las capas tetraédricas y octaédricas causados por metales de transición o en su defecto debido a la intercalación de estos metales en los espacios interlaminares de estos minerales especialmente tipo esmectitas [41,60] tal como se presentan en la tabla 1-3.

**Tabla 1-3:** Ejemplos de reacciones redox catalizadas por arcillas [2]

Sustrato	(A)/(P)	Producto	Arcilla
Alcoholes alifáticos	A	Cetonas	Mica sintética
2-propenil Aromáticos	A	Acetofenonas	Mica impregnada con $\text{Cr}^{+3}$
Ciclo hexeno	A	Ciclohexanol y ciclohexanona	Arcilla impregnada con $\text{Co}^{+3}$
Etanol y éteres	P	No reportado	Arcillas modificadas con uracilo

A= oxidación aeróbica. P= foto-oxidación

Sin embargo las esmectitas tienen una amplia aplicación como catalizadores en las reacciones de cicloadición de Diels-Alder partiendo de los tipos de acidez Brønsted y Lewis que estas arcillas presentan. La tabla 1-4 muestra un resumen de la aplicabilidad de las esmectitas en este tipo de reacciones.

**Tabla 1-4:** Reacciones de Diels-Alder catalizadas por arcillas tipo esmectitas [27]

Sustrato	Producto	Arcilla
Butadieno	Vinil Ciclohexeno	Monmorilonita impregnada con $\text{Cu}^{+2}$
Metil-vinilcetona	Aductos	Arcilla pilarizada con $\text{Cr}^{+3}$
Butadieno, isopreno	Dímeros	Arcilla pilarizada



## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo General**

Modificar y caracterizar un material arcilloso tipo esmectita de origen natural por intercambio catiónico para mejorar las propiedades del material de partida.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Realizar el estudio de pilarización de una arcilla natural tipo esmectita por inclusión de polihidroxidaciones metálicos de aluminio y titanio.
- Conocer el efecto del intercambio de cationes en el material arcilloso
- Estudiar las propiedades texturales y estructurales del material con el fin de determinar su uso potencial en catálisis



## 3. Sección experimental

La metodología desarrollada en la presente investigación se divide principalmente en 4 secciones: i) Selección y purificación del material de partida, ii) obtención del material arcilloso pilarizado, iii) caracterización de los materiales pilarizados y iv) determinación de la acidez total de los materiales pilarizados.

### 3.1 Selección y purificación del material de partida

#### 3.1.1 Selección

El material arcilloso es proveniente de la zona norte de Colombia y fue facilitado por el grupo de investigación de materiales y catálisis de la Universidad de Córdoba, dicho material proviene de Moñitos- Córdoba- Colombia (ver Figura 3-1) debido a que es una zona altamente volcánica y rica en este tipo de minerales.

**Figura 3-1:** Ubicación del municipio de moñitos en Córdoba-Colombia



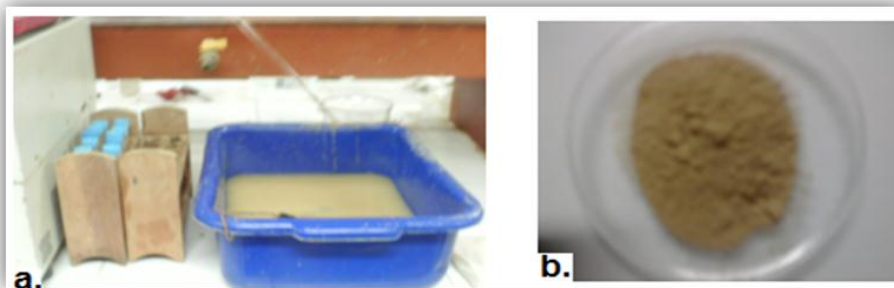
A la muestra se le realizó el proceso de separación debido a que generalmente la arcilla de suelos contiene una apreciable cantidad de material asociado no arcilloso, especialmente óxidos de titanio, óxidos de hierro y aluminio, ya sean cristalinos o amorfos, entre otros. Tales sustancias suelen disponerse como películas concéntricas

alrededor de un núcleo de arcilla, modificando sensiblemente sus propiedades e impidiendo una adecuada caracterización. De igual forma, las sustancias orgánicas (ácidos húmicos, fúlvicos, entre otras) están unidas a la superficie de la arcilla en forma compleja, razón por la cual deben ser eliminadas [2].

Se comenzó empleando aproximadamente 20 L de agua, cantidad que fue suficiente para sumergir todo el sólido. Se dejó en reposo durante 3 días con el fin de decantar las especies más pesadas. Debido a que el material presenta impurezas como ramas, hojas, arenas, entre otras, se realizó una preparación de la muestra usando sedimentación por duplicado, el sobrenadante obtenido se procedió a centrifugar para separar, de acuerdo con la ley de Stokes, aquellas partículas de mayor tamaño [38,60,61].

La centrifugación se llevó a cabo a una velocidad de 1400 rpm durante 5 min, para separar partículas  $>2 \mu\text{m}$  (grandes); en este paso se recogió el sobrenadante y se desechó el sólido. Para separar las partículas  $<0,2 \mu\text{m}$  se centrifugó a una velocidad de 2800 rpm por 10 min, desechándose el sobrenadante y recuperándose el material decantado, este se secó a temperatura de aproximadamente  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  y posteriormente se trituró en un mortero de ágata y tamizó en un Tamiz Standard N° 80 (ver Figura 3-2).

**Figura 3-2:** Preparación del material arcilloso a) suspensión de material arcilloso y b) material final



La muestra tamizada, se consideró adecuada para iniciar el proceso de purificación desde el punto de vista químico, dicho proceso consistió en la eliminación de sales y/o carbonatos, oxidación de la materia orgánica y eliminación de óxidos de hierro [66].

### 3.1.2 Purificación

#### ▪ Eliminación de sales solubles y Carbonatos

El tratamiento se inició con 15 g de muestra previamente tamizada, los cuales se trataron con 20 mL de solución buffer de acetato de sodio,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , pH 5 (relación 1 mL/g de muestra). El sistema se mantuvo en agitación y calentamiento por 30 min a  $80^\circ\text{C}$ . Seguidamente, se agregaron 30 mL más de buffer para recuperar todo el material que quedó impregnado en las paredes del recipiente, y se dejó enfriar a temperatura ambiente. Luego, se centrifugó a 1500 rpm por 5 min, se descartó el sobrenadante y el precipitado se trató con 5 mL de solución de ácido clorhídrico HCl, 10 %v/v. La mezcla se dejó en digestión con solución de acetato de sodio por 12 horas. La muestra obtenida fue sometida nuevamente a centrifugación y el precipitado obtenido se lavó por triplicado con la solución buffer de acetato de sodio.

#### ▪ Oxidación de la materia orgánica

A la muestra obtenida se le agregó agua destilada (en todos los casos donde se empleó), a razón de 1 mL/g de muestra. El sistema se llevó a calentamiento hasta alcanzar un intervalo de temperatura entre  $75^\circ$  y  $80^\circ\text{C}$ ; en este punto se comenzó a agregar muy lentamente el peróxido de hidrógeno, ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) al 30 % en alícuotas de 5 mL hasta que la producción de gas fuese leve, en total se agregaron 30 mL de agente oxidante. Luego la muestra se dejó en reposo por 12 horas hasta el posterior tratamiento.

#### ▪ Eliminación de Óxidos de Hierro

El tratamiento de la muestra se realizó agregando 80 mL de una solución de cloruro de sodio, NaCl 1M, seguidamente se agitó y centrifugó a 1500 rpm, luego se recolectó el sólido por decantación.

El precipitado se trató con 100 mL de solución de citrato de sodio amortiguado,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , de pH 7.3 para iniciar la agitación y el calentamiento. La temperatura alcanzada se mantuvo constante a  $80^\circ\text{C}$ , y solo cuando esta se alcanzó, se adicionaron 50 g de ditionito de sodio,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , muy lentamente. La agitación y el calentamiento se mantuvieron por 15 minutos, al cabo de este tiempo la muestra se dejó enfriar y luego fue centrifugada. Seguidamente se hicieron cuatro lavados empleando en cada uno 200 mL

de solución de citrato, posteriormente, la muestra fue secada a 40°C, triturada y tamizada en malla N° 80.

Posterior a la purificación del material arcilloso se realizó el homo-ionización con NaCl, pasando luego al análisis químico por Espectroscopia de Absorción Atómica para determinar la composición porcentual de óxidos usando un equipo Perkin Elmer 3110. Finalmente a la muestra purificada se le determinó la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) siguiendo la Norma Técnica Colombiana (NTC 5167).

## **3.2 Obtención del material arcilloso pilarizado**

La obtención de los materiales modificados se realizó siguiendo el método convencional, ajustando parámetros de síntesis que optimizaron el proceso [21,37,41,63].

### **3.2.1 Obtención de la arcilla modificada con Aluminio**

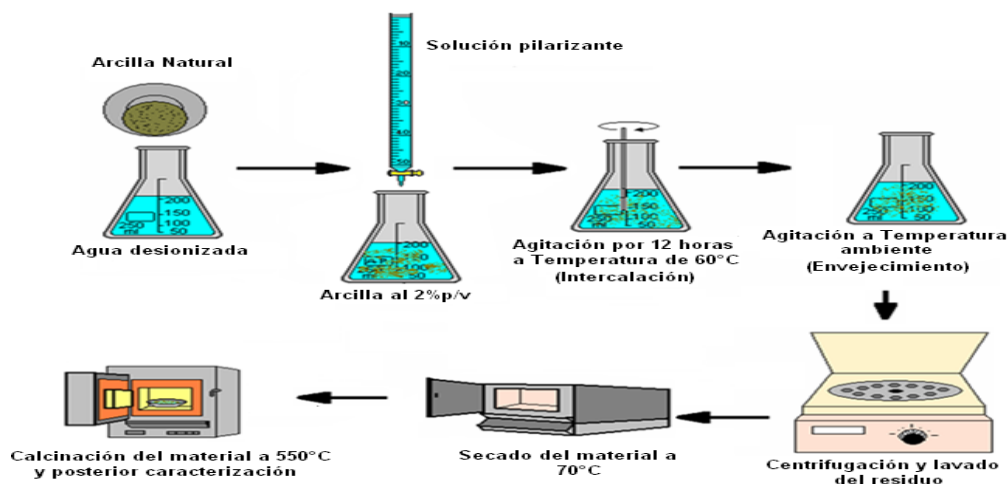
La solución pilarizante de aluminio se preparó a partir de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck 96 %), ajustando una relación OH/Al de 2,0 por adición de NaOH 0,2M. Esta solución se sometió a un tiempo de envejecimiento de 6 h. Esta solución se adicionó a una suspensión acuosa de arcilla al 2% p/v a razón de 1 mL/min garantizando la homogenización de la solución pilarizante-arcilla. La mezcla fue sometida a agitación controlada por 12 horas a una temperatura de 60 °C. La solución resultante fue centrifugada y lavada hasta evitar la precipitación de cloruros como AgCl (prueba de  $\text{AgNO}_3$ ). El sólido resultante se secó a 80°C durante 12 horas, calcinado a 550°C/6h a una velocidad de calentamiento de 1°C/min. Para este material la notación empleada fue Al-PILC [40,62].

### **3.2.2 Obtención de la arcilla modificada con Titanio**

La solución pilarizante de titanio se preparó a partir de Isopropóxido de Titanio  $\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$ . El isopropóxido de titanio se adicionó a una solución de HCl 0,2 M hasta llegar a una relación  $\text{H}^+/\text{Ti}$  de 2,5 y se envejeció durante 6 horas. Esta solución se adicionó lentamente a la solución acuosa de arcilla al 2% p/v, a una relación de 0,5 mL/min. La solución pilarizante-arcilla se dejó en agitación durante 16 horas a una temperatura de 60 °C, esta solución se separó por centrifugación y se lavó varias veces

hasta que el agua liberada dio negativo para la prueba de cloruros. El sólido obtenido fue calcinado a 550 °C por 6 h usando una rampa de 1 °C/min. Este material se le denominó Ti-PILC [54,65]. En la Figura 3-3 se observa la representación general del proceso de obtención del material arcilloso pilarizado.

**Figura 3-3:** Representación general del proceso de pilarización



A continuación en la tabla 3-1 se muestra la nomenclatura usada para la arcilla natural y modificada.

**Tabla 3-1:** Nomenclatura de muestras de arcilla

Muestra	Nomenclatura
Arcilla natural	AN
Arcilla pilarizada con Aluminio	Al-PILC
Arcilla pilarizada con Titanio	Ti-PILC

### 3.3 Caracterización de los materiales pilarizados

La caracterización consistió en análisis térmico (TGA), análisis estructural por espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y difracción de rayos X (DRX), análisis textural por fisorción de Nitrógeno y morfológico por microscopia electrónica de barrido (SEM).

### 3.3.1 Análisis Térmico (TGA)

Los métodos térmicos permiten el análisis de la variación de la masa de la muestra en función de la temperatura, bajo una velocidad constante de calentamiento. Entre estos métodos tenemos el análisis termogravimétrico (TG), el análisis termogravimétrico diferencial (ATD); en donde se detecta cambios de masa y transformaciones de fases respectivamente.

El análisis térmico de las muestras se realizó en un equipo TGA/DTA de *Mettler Toledo*. La velocidad de calentamiento, fue de 10 °C/min, desde 50 °C hasta 900 °C, en aire (70% nitrógeno, 30% oxígeno). El pretratamiento de la muestra fue un presecado a 80 °C en una estufa. La cantidad de muestra que se empleó para dichos análisis fue de aproximadamente 15 mg.

### 3.3.2 Análisis por FTIR

Las muestras fueron analizadas en un equipo de espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR), marca *Nicolet 560* usando el método de pastilla de KBr, las cuales fueron preparadas al 1% en peso de material y las corridas se llevaron a cabo en un intervalo de número de onda entre 800-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Cada espectro obtenido corresponde al promedio de 300 barridos, parámetro que fue seleccionado por presentar la mejor relación señal/ruido, igualmente, cada espectro fue tomado por triplicado para corroborar reproducibilidad.

### 3.3.3 Análisis por Microscopia electrónica de Barrido (SEM)

Para la toma de las imágenes o micrografías SEM se usó un *Field Emission Gun Scanning Electron Microscope* (FEG-SEM) Hitachi S-4800 operado a 2 kV y las muestras fueron metalizadas con partículas de Au, la masa aproximada de las muestras fueron aproximadamente 15 mg.

### 3.3.4 Análisis por adsorción física de Nitrógeno

Esta técnica de caracterización permite determinar el área superficial, tamaño de poro y volumen de poro y dar un indicio de la forma de poro de estos materiales. La información anterior se extrae a partir de las isotermas de adsorción-desorción, debida a la adsorción física de un gas y a la medición del volumen retenido de este a diferentes valores de presión relativa [3,31].

El área superficial BET y las medidas de porosidad fueron obtenidas utilizando el equipo Micromeritics ASAP 2000, usando como gas de adsorción Nitrógeno ( $N_2$ ) a 77 K; la desgasificación se llevó a cabo por 4 horas a 150 °C y con flujo de Argón.

### 3.3.5 Análisis por Difracción de Rayos X

Esta es una de las técnicas más importantes para el estudio de la estructura de este tipo de materiales. Para el caso de las arcillas la reflexión (001) establece el espacio basal de la estructura laminar y por lo tanto su distancia interlaminar.

Mediante la variación de dicho espacio, se puede cuantificar el grado de intercalación y pilarización de dichas arcillas. Las muestras fueron tratadas por la técnica de placa orientada con impregnación de etanol debido a que el contenido de montmorillonita facilita el hinchamiento. Esta preparación se realizó siguiendo la metodología descrita por Carriazo y col.,(2009) aquí todas las partículas de los minerales arcillosos deben asentarse por sedimentación (agregados orientados), así sus ejes a y b o sus planos ab serán paralelos al portaobjetos y el eje c perpendicular a este [65].

La difracción de rayos X se realizó usando una radiación  $K\alpha$  de Cobre a 40 kV y 20 mA, se realizó por el método de polvo, por lo que se necesitó de una muestra macerada. Los difractogramas fueron obtenidos empleando un equipo Panalytical X Pert Pro MPD usando fuente de cobre  $K\alpha_1$   $\lambda=1,54$  Å y una velocidad de barrido de  $0,5^\circ$  a  $2^\circ/\text{min}$ .

## 3.4 Determinación de la acidez total de los materiales

La determinación de los sitios ácidos de los materiales se realizó de acuerdo al método propuesto por Crocker y col., (1993), basado en una titulación acido-base, en donde se

tomó 1 gramo de muestra de cada material y se diluyó en aproximadamente 100 mL de agua desionizada, el sistema se dejó en agitación durante 12 horas. Posteriormente se adicionó a la suspensión anterior solución de NaOH 0,1M hasta alcanzar la neutralización evidenciándose el cambio de color en la suspensión de arcilla [70-73].

## 4. Resultados y Discusión

### 4.1 Estudio preliminar del material de partida

La muestra de arcilla, proveniente del municipio de Moñitos–Córdoba (Colombia), presentó ciertas características físicas como color café y una clasificación granulométrica la cual se logró en un tamiz estándar N°80. Al ser palpada, luego del respectivo procedimiento de separación por tamaño, y purificación presentó una textura suave, que denotó la ausencia de agregados de gran tamaño (arenas y limos).

Existen propiedades fisicoquímicas en los distintos minerales de arcillas debido principalmente al producto de la composición química y a las distintas proporciones en que se encuentren presentes sus elementos constitutivos, de allí la importancia de estudiar el contenido de estos minerales, por medio de Análisis Químico y la Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC), lo que permite obtener una aproximación específica para luego determinar el tipo de material arcilloso.

En primera instancia los resultados de análisis Químico se muestran en la Tabla 4-1. El contenido de metales, cuyo resultado se expresa en gramos del óxido del metal respectivo/100 g de muestra se realizó por absorción atómica con llama, mientras que la humedad y las pérdidas por calcinación (PxC) se determinaron por gravimetría.

**Tabla 4-1:** Composición elemental (% en masa) y CIC de arcilla natural

Composición	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	TiO <sub>2</sub>	PxC
%	68,8	11,0	9,6	1,7	1,2	2,0	0,9	4,9
Capacidad de Intercambio catiónico (CIC)= 98,6 meq/100g								

Según los resultados obtenidos, en la tabla 4-1 se observa que el contenido de óxidos de aluminio es de aproximadamente el 11,0 %. Este valor es un indicio que el material de partida es una arcilla del tipo 2:1, lo que permite descartar que la arcilla dominante en la muestra, sea del tipo 1:1; es decir, que pertenezca a los grupos de las caolinita o serpentina. Estudios realizados con materiales de una región de Brasil mostraron que el contenido en los porcentajes de óxidos de aluminio es del 25% aproximadamente y cuya composición principal indica la presencia de caolinitas el cual es un tipo de mineral 1:1.

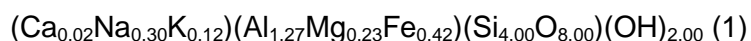
Partiendo de lo anterior y de acuerdo a lo planteado por Basoain (1985) [71], el cual realizó una clasificación de los diferentes tipos de minerales arcillosos partiendo de las composiciones químicas de estos se puede afirmar que el mineral predominante por dicha composición en la muestra de partida es del tipo 2:1, debido a que los valores obtenidos se encuentran en alta concordancia con los que se reporta en la literatura para este tipo de minerales tal como se muestran en los valores promedios de composición química en los minerales esmectíticos tipo montmorillonita mostrados por Guerra y col., (2008) que reportan una composición porcentual de  $\text{SiO}_2$  67,7%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  16,0 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2,98%,  $\text{K}_2\text{O}$  2,8 %,  $\text{TiO}_2$  0.2 %. [72].

Evidentemente existen ciertas discrepancias al comparar el mineral de partida con respecto al ya reportado, pero en forma general las relaciones de Si, Al, Na y Mg tienden a conservarse. Por otra parte al tener en cuenta la capacidad de intercambio catiónico para Montmorillonitas, las cuales tienen un intervalo entre 80-150 meq/100g, se tiene que para nuestro material de partida dicha capacidad fue de un valor de 98,6 meq/100g, corroborándose efectivamente la presencia del material esmectítico y en un alto porcentaje tipo montmorillonítico. Este valor muestra la capacidad que tiene el mineral de trabajo de aceptar cationes y liberar los que este presenta naturalmente.

En este tipo de minerales es importante conocer la relación Si/Al ya que se considera como parámetro fundamental a la hora de dar mayor seguridad acerca de la naturaleza del material arcilloso estudiado debido a que el valor oscila para materiales esmectíticos entre 3,2 y 4,1. Para nuestro material dicha relación fue 4,0 indicando que la muestra presenta una proporción entre ambos elementos aceptable para este tipo de minerales,

lo cual es característico para especies tipo 2:1, pero no es suficiente como criterio de clasificación y distinción entre un tipo de mineral y otro [73].

Con los resultados de análisis químico es posible proponer una fórmula química con las composiciones basándose en el método propuesto por Ortega y col., (2002) [74], el cual se basa en establecer una metodología para su cálculo, siendo el resultado de un tratamiento o balance estequiométrico de una sustancia pura o que se supone que es pura. El modelo parte de la fórmula general de una esmectita  $(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2$ . Es importante notar que la capa tetraédrica debe contener un total de cuatro átomos de oxígeno. La descompensación de cargas positivas es subsanada por la entrada de los cationes al espaciado interlamina de acuerdo a su tamaño y al valor de la carga de capa creada durante dicho reemplazo (fenómeno conocido como sustitución isomórfica), las cuales pueden ocurrir tanto en la capa octaédrica como en la tetraédrica. Conociendo el grado de sustitución es posible hacer una aproximación de la posible fórmula del material estudiado, tal como se muestra a continuación [74]



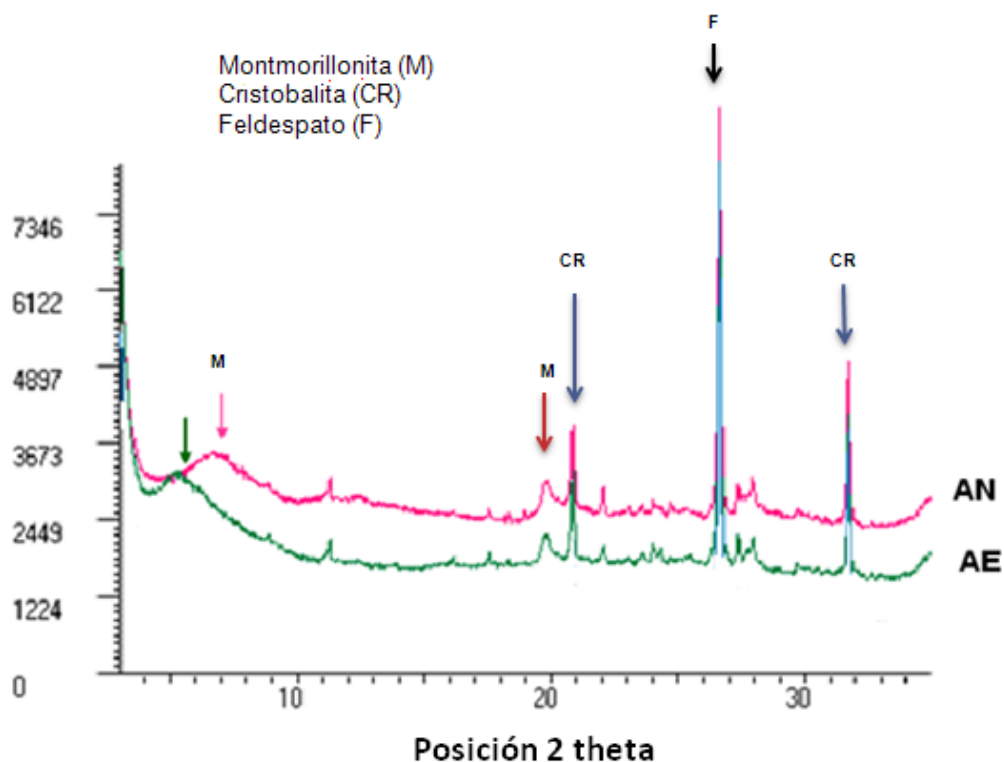
De acuerdo con los cálculos, y como se observa en la capa octaédrica, el número de cationes es 1,92. Este hecho que ubica al mineral muy cerca de los valores para estructuras dioctaédricas y cuyo intervalo es 2,00-2,22.

El valor de la carga de la lámina que arrojaron los cálculos fue de 0,46 y se encuentra dentro del intervalo para minerales esmectíticos (0,2 - 0,6). Asimismo, la carga de la lámina surge principalmente de la capa octaédrica, lo que conlleva a decir que se trata de una montmorillonita, lo anterior está acorde con la fórmula (1).

#### 4.1.1 Determinación del carácter expandible de la muestra

Con el objetivo de corroborar que el material de partida fuese expandible tipo 2:1 se realizaron estudios de difracción de rayos X (ver figura 4-1) para la arcilla natural (AN) y a la muestra tratada con etilenglicol (AE).

**Figura 4-1:** Difractograma arcilla natural (AN) y tratada con Etilenglicol (AE).



Los difractogramas muestran el desplazamiento del ángulo de difracción  $d(001)$  de 13,0 Å para el mineral natural (AN) tipo Montmorillonita a valores mayores de 17,0 Å para el mineral tratado con etilenglicol (AE). El desplazamiento ocurre debido al aumento de la distancia entre las láminas de arcillas, lo cual se observa claramente con el desplazamiento de las señales en los picos característicos hacia ángulos menores a dos theta ( $2\theta$ ) respectivamente, lo anterior es característico de minerales arcillosos tipo 2:1 donde predominan las esmectitas las cuales son expandibles. Obsérvese la presencia de un pico característicos de la Montmorillonita sobre 20° en posición ( $2\theta$ ) que corrobora la presencia de este mineral, sin embargo al tratarse de un mineral arcilloso de origen natural es de esperar que existan otro tipo de materiales presentes, tal es el caso de la cristobalita y feldespato que muestran de acuerdo al difractograma, dos picos característicos, sobre 21° y 32° para la cristobalita y 27 ° para el feldespato [65]

## 4.2 Modificaciones con Aluminio y Titanio

Luego de haber realizado el estudio preliminar del material arcilloso se pudo afirmar que hace parte de la familia de las esmectitas, es decir expandible que puede ser sometida a procesos de modificación, también de acuerdo a la composición química se logró determinar la presencia de un mineral característico como la Montmorillonita.

A partir de estos avances se procedió a dar cumplimiento a uno de los objetivos planteados en esta investigación y hacer el estudio de las modificaciones con aluminio y titanio. Hay que tener presente que las condiciones de pH, temperatura de agitación, tiempo de envejecimiento entre otras descritas en el proceso de preparación de las soluciones pilarizantes se debieron cumplir para garantizar la polimerización al hacer la intercalación en la arcilla. Se logró preparar la solución pilarizante de aluminio por la adición de una solución de NaOH 0,2M a una solución de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  hasta alcanzar una relación OH/Al de 2,0, esta adición debió ser muy lenta para evitar la precipitación de la sal.

Para la solución pilarizante de Ti se debió tener presente el alto grado de reactividad del Isopropóxido de titanio que hace que se cristalice fácilmente al entrar en contacto con el aire, así como su carácter apolar. Este precursor se trabajó en atmosfera inerte y se utilizó como solvente el metoxietanol en una relación de isopropóxido / metoxietanol de 1:2 a fin de retardar la velocidad de hidrólisis, evitar una modificación en la esfera de coordinación del titanio y mejorar el carácter polar de dicho reactivo para que de esa manera pueda ser intercalado con mayor facilidad entre las láminas de arcilla.

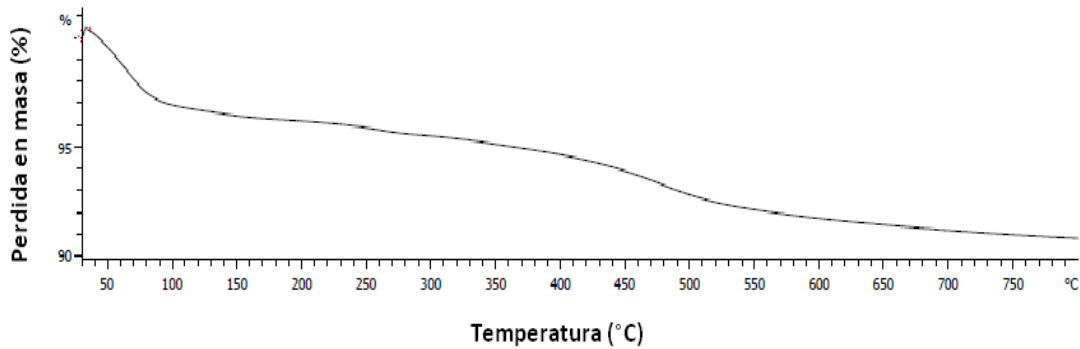
### 4.2.1 Caracterización térmica de los materiales sintetizados con Aluminio y titanio

El análisis térmico permite en las arcillas evaluar la estabilidad de esta conforme se aumenta la temperatura. Por medio de este tipo de análisis se determinó la pérdida en masa en las muestras así como el parámetro a la hora de hacer las respectivas calcinaciones. El termograma de la Figura 4-2 muestra el comportamiento en este análisis para la muestra natural, se muestran el Análisis Térmico Gravimétrico (TGA) y

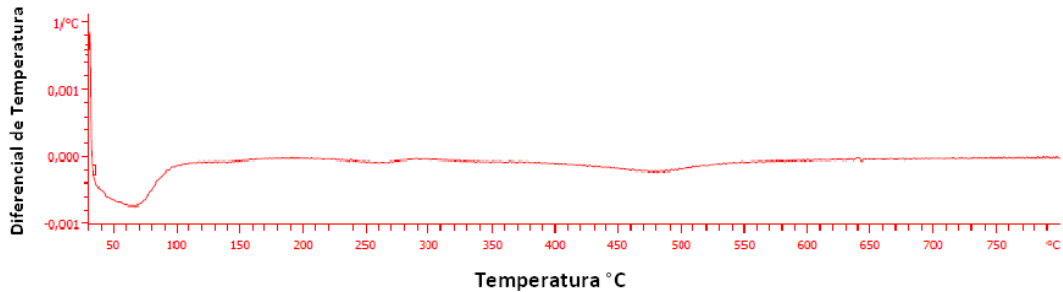
el Análisis térmico Diferencial (DTA) en donde se observa el perfil típico de un filosilicato tipo esmectita.

Se observa una pérdida de peso en el intervalo comprendido entre 20-90 °C que corresponde a la eliminación del agua fisisorbida entre las láminas de silicato es decir en la superficie de la arcilla, lo anterior se corrobora con un pico endotérmico aproximadamente sobre los 70 °C. Posteriormente se presenta una segunda pérdida en masa en un intervalo comprendido entre 150-440 °C que corresponde a la fácil remoción de los grupos hidroxilos de los extremos de las láminas de arcillas, estos son asociados a la estructura interna de las láminas, lo cual se corrobora con la aparición de una región endotérmica sobre los 270 °C.

**Figura 4-2:** Análisis térmico de arcilla natural (AN) a)TGA y b)DTA



a)

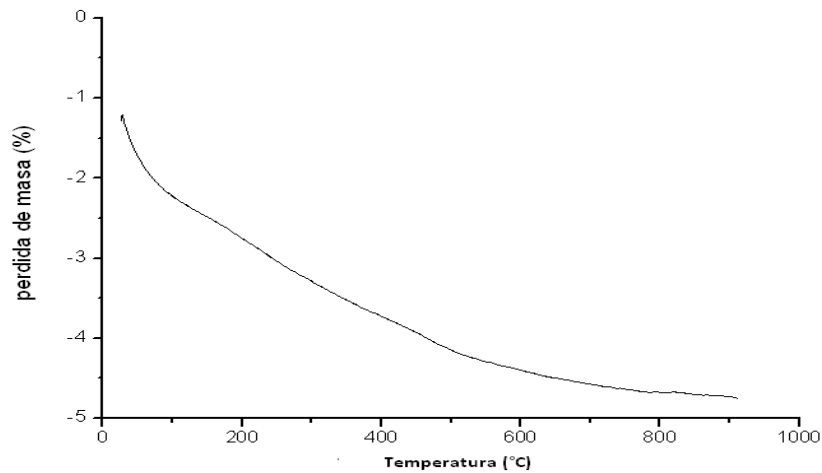


b)

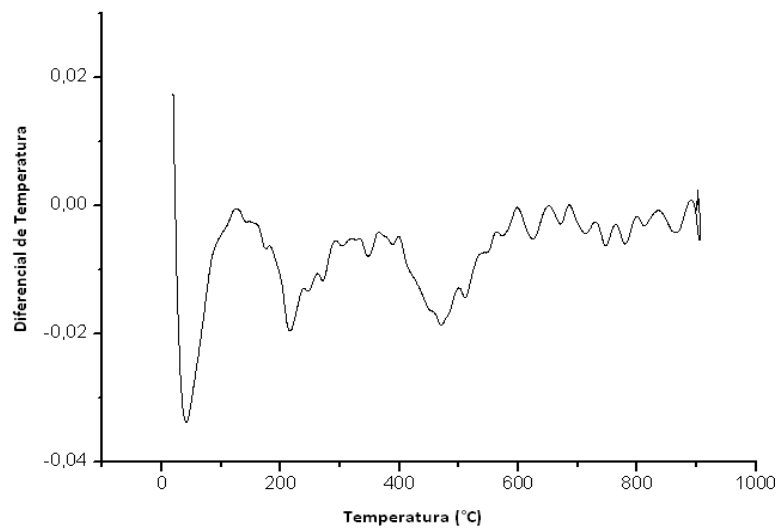
Finalmente la tercera pérdida de peso sobre los 490-700 °C que corresponde a una deshidroxilación total de la estructura arcillosa; mostrando a su vez el comienzo de una posible reorientación de dicha estructura que puede dar origen a un colapso a temperaturas superiores.

Es importante mencionar que dentro de los análisis térmicos se debe evaluar el efecto de un metal en la modificación de la arcilla, lo cual se puede observar en la Figura 4-3 para la modificación realizada con aluminio.

**Figura 4-3:** Análisis térmico de AL-PILC a)TGA y b)DTA



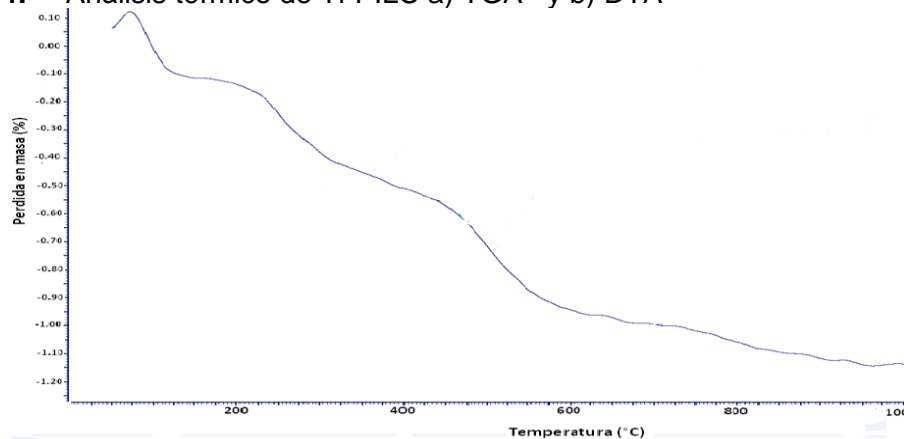
a)



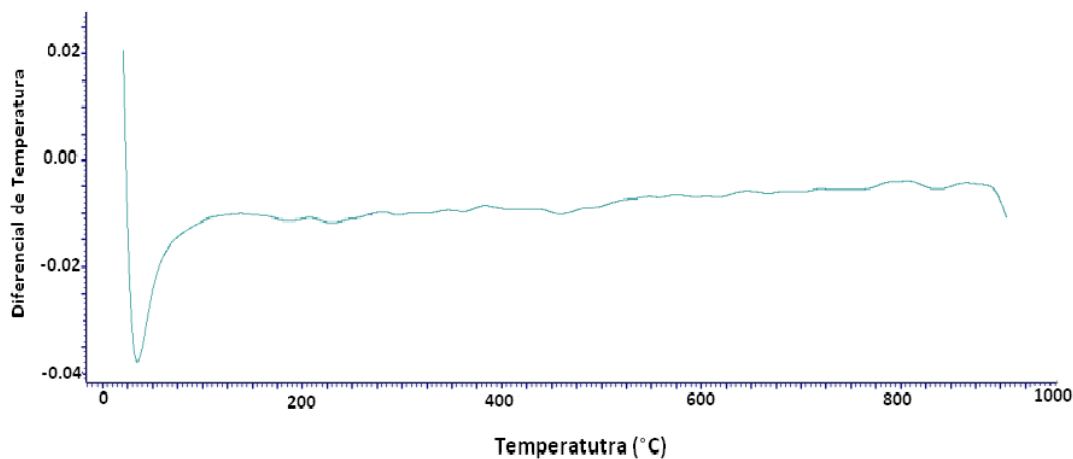
b)

En forma general se observa una pérdida en masa marcada. Inicialmente al comparar con la arcilla natural la pérdida en masa en el intervalo comprendido entre 20-90°C es de aproximadamente un 26 % en peso debido a la mayor cantidad de agua adsorbida por la presencia de los OH de los pilares intercalados en el espacio interlamilar. La segunda pérdida en masa en el intervalo de 150-400 °C corresponde a un 40 % en peso siendo muy pronunciada en comparación con la arcilla natural debido a la deshidroxilación de los grupos OH de las láminas de arcilla puesto a que la intercalación con aluminio ( $Al_{13}$ ) genera la formación del ión tipo Keggin el cual presenta un gran tamaño al ser intercalado exponiendo mucho más el agua interlamilar y provocando una salida de esta al aumentar la temperatura. Claramente al observar el DTA se logra determinar la aparición de dos picos endotérmicos sobre los 70 °C y sobre los 450 °C que justifican lo anteriormente dicho. Sin embargo la última etapa entre los 490-700 °C muestra pequeñas pérdidas en masa y la aparición de pequeños picos endotérmicos en este intervalo así lo demuestra, esto es debido probablemente a que se presentó una reorientación al interior de la estructura marcada por la formación de nuevos enlaces entre los pilares y las láminas de arcilla.

Asimismo, la modificación realizada con titanio los termogramas obtenidos son mostrados en la Figura 4-4.

**Figura 4-4:** Análisis térmico de Ti-PILC a) TGA y b) DTA

a)



b)

El TGA de la arcilla modificada con titanio muestra un comportamiento muy similar con respecto a la arcilla natural, sin embargo se observa una pérdida en masa un poco mayor en comparación con la arcilla natural en el intervalo de 20-90 °C debido a la cantidad de agua fisiadsorbida por la presencia de los OH de los pilares intercalados en el espacio interlaminar. Luego la segunda pérdida en masa el intervalo de 150-440 °C, aquí la pérdida de peso es un poco mayor en comparación con la arcilla natural debido nuevamente al número de grupos hidroxilo introducidos en el espacio interlaminar durante el proceso de pilarización de la arcilla y a su respectiva deshidroxilación. La ausencia de regiones endotérmicas en este rango de temperatura muestra que la pérdida de masa fue muy poca en comparación con la arcilla modificada con Aluminio. En la

Tabla 4-2, se muestra un resumen de los porcentajes de pérdida en masa de las arcillas pilarizadas comparadas con la arcilla natural.

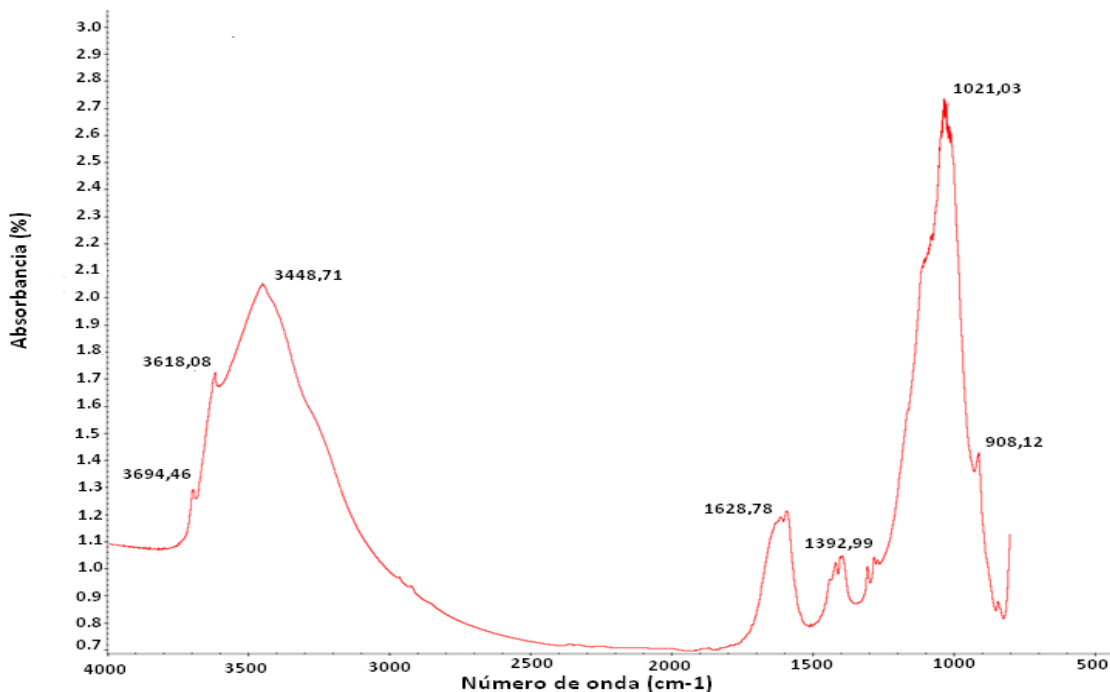
**Tabla 4-2:** Porcentaje de pérdida en masa de AN, Al-PILC y Ti-PILC

Muestra	% pérdida en masa		
	Etapa 1 (20-90°C)	Etapa 2 (150-400°C)	Etapa 3 (490-700°C)
AN	1,0	5,0	2,0
Al-PILC	26,0	40,0	4,8
Ti-PILC	7,0	10,0	2,5

En la anterior tabla se logra evidenciar que la mayor pérdida en masa se presenta cuando se tiene la Al-PILC viéndose reflejado en mayor proporción la pérdida en la etapa 2, esto debido a la formación del ion tipo Keggin en el proceso de intercalación que permite el aumento del espaciado interlamilar generando una mayor deshidroxilación al interior de las láminas de arcilla.

#### 4.2.2 Análisis por FTIR

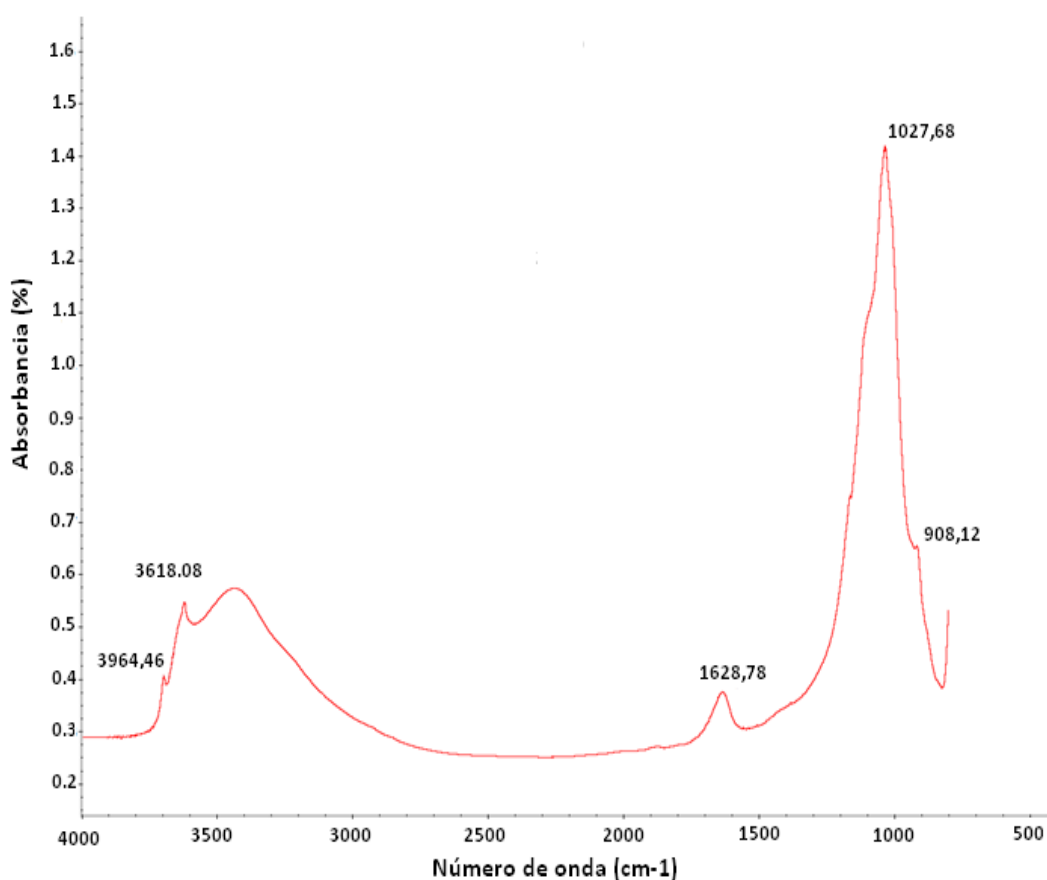
La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) permite adquirir información de la naturaleza de los sustituyentes isomórficos, distingue hidroxilos estructurales de los del agua molecular y reconoce las impurezas cristalinas y amorfas, por lo anterior este tipo de interacciones es de principal interés en esta técnica ya que a partir de ello se corrobora la modificación del mineral arcilloso, lo anterior se logra, haciendo un seguimiento sobre las vibraciones en  $3618,08\text{ cm}^{-1}$ ,  $1021,03\text{ cm}^{-1}$  y  $908,12\text{ cm}^{-1}$  de la AN detallando las interacciones formadas y/o desaparecidas durante el proceso de pilarización. En la Figura 4-5 se muestran el espectro infrarrojo de la arcilla natural (AN).

**Figura 4-5:** Espectro infrarrojo para AN

Las bandas de absorción alrededor de  $3500\text{ cm}^{-1}$  en la región de estiramiento de los grupos OH son atribuibles a las interacciones de los grupos silanoles (Si-OH) así como los de las capas externas alrededor de  $3694,46\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la banda sobre  $3618,08\text{ cm}^{-1}$  es debida a los grupos aluminol (Al-OH) de las capas octaédricas. A  $3448,71\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda ancha correspondiente a la vibración de tensión de los OH<sup>-</sup> entre las moléculas de agua interlamina, cuya banda fuerte de deformación se localiza cerca de  $1628,78\text{ cm}^{-1}$ . Asimismo, a  $1021,03\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda más intensa del espectro correspondiente a la vibración de los enlaces Si-O de la capa tetraédrica. Por otra parte el espectro se hace un poco complejo a longitudes menores a  $1000\text{ cm}^{-1}$  debido al solapamiento de las bandas de absorción de deformación de los OH de las capas octaédricas y tetraédricas. Luego la banda sobre  $908,12\text{ cm}^{-1}$  es debida a la absorción de los OH estructurales de la capa octaédricas Al-OH-Al y que tiende a desplazarse a longitudes de onda menores (alrededor de  $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ ) cuando hay sustitución del Al<sup>3+</sup> por Fe<sup>3+</sup> o Mg<sup>2+</sup>. El espectro FTIR de la AN muestra bandas características de un material con un alto grado de pureza con señales propias de una montmorillonita a  $3618,08\text{ cm}^{-1}$ ,  $1021,03\text{ cm}^{-1}$  y  $908,12\text{ cm}^{-1}$  y sustituciones en la capa octaédrica del aluminio por iones de magnesio y hierro.

Sin embargo para la modificación realizada con Aluminio dichas bandas sufren modificaciones debido a la introducción de más grupos OH que son contribuidos por el pilar tal como se observa en la Figura 4-6, lo que se considera como una evidencia de la pilarización [41]. También se logra establecer que existe una disminución en la intensidad de la misma banda debido a las etapas de deshidratación y deshidroxilación durante el proceso de pilarización.

**Figura 4-6:** Espectro infrarrojo para Al-PILC



Para la arcilla natural la banda de absorción sobre  $1628,78 \text{ cm}^{-1}$  se debe a las flexiones y vibraciones de la molécula del agua, sin embargo el proceso de pilarización reemplaza una alta cantidad de cationes de la capa interlamina que generalmente existen como hidratos disminuyendo así la intensidad de los picos del grupo OH en la arcilla modificada. Sin embargo otro aspecto a tener en cuenta es que la Al-PILC presenta bajas cantidades de agua adsorbida/coordinada debido a que este nuevo mineral modificado

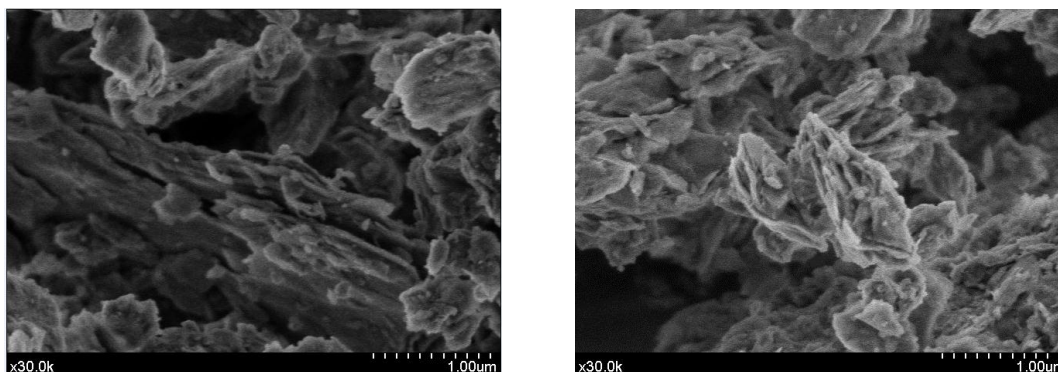
es no hinchable, lo cual justifica la pilarización en la disminución de la banda en  $1628,78 \text{ cm}^{-1}$ . La banda alrededor de  $1021,03 \text{ cm}^{-1}$  es debida al estiramiento vibracional asimétrico del tetraedro de  $\text{SiO}_2$ , mientras que una banda sobre los  $908,12 \text{ cm}^{-1}$  es debida a las vibraciones de estiramiento de los tetraedros de  $\text{Al}^{\text{IV}}$ . La conservación de la posición de los picos de la AN con respecto a la AL-PILC muestra claramente que la capa estructural básica de la arcilla no se ve afectada por el proceso de pilarización.

### 4.2.3 Análisis por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Superficialmente los materiales tienen una morfología determinada, es por esto que se realizó un estudio morfológico por microscopia electrónica de Barrido (SEM), que como es bien sabido, su profundidad de campo permite hacer un barrido superficial del material y así complementar un análisis textural.

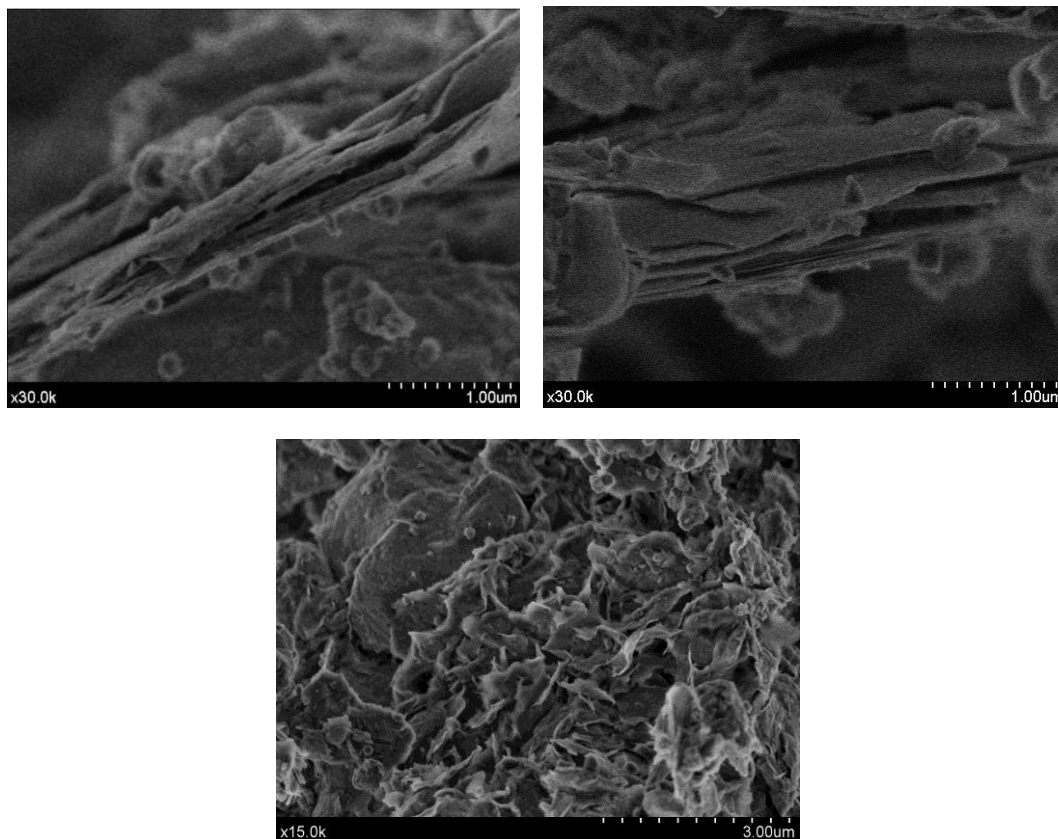
Tal como se observan en las micrografías de las Figura 4-7, en la arcilla natural se observa un aspecto esponjoso característico de láminas de arcillas con características muy similares a los granos de maíz, revelando una estructura altamente fina o en su defecto con alta cristalinidad, su superficie rugosa da indicios de cierta porosidad.

**Figura 4-7:** Imágenes SEM de material AN



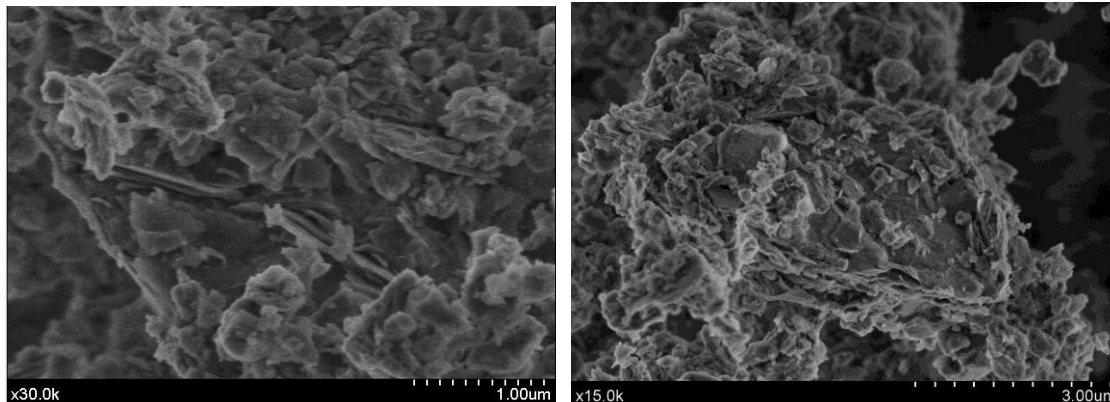
Por otra parte en la arcilla modificada con Aluminio (Figura 4-8), es apreciable interlaminarmente una mayor separación de las láminas de arcilla con una clara distribución tal como se observa en la micrografía, observándose una separación de las capas lo cual corrobora la modificación al encontrarse el ion tipo Keggin de Aluminio entre las láminas.

**Figura 4-8:** Imágenes SEM de material Al-PILC



Sin embargo superficialmente las arcillas al ser modificadas cambian en su apariencia morfológica viéndose aún mucho más esponjosas y tal como lo muestra la última imagen superficialmente se logra inferir un aumento en la porosidad del material.

Al realizar el análisis morfológico para la arcilla modificada con titanio (ver Figura 4-9) las micrografías no muestran una clara evidencia de la separación interlaminar de la arcilla, pero si conserva la textura esponjosa en menor magnitud con respecto a la arcilla modificada con aluminio; mostrando así que si bien la modificación se presentó esta no fue la más óptima, al menos desde el punto de vista del estudio de las micrografías SEM tal como se muestran en las imágenes.

**Figura 4-9:** Micrografías SEM de material Ti-PILC

Nótese que en ambas micrografías para la arcilla modificada con titanio muestran un comportamiento morfológico similar a la estructura de los granos de maíz tal como lo es para el material arcilloso natural, evidenciándose entonces el poco efecto del titanio sobre la arcilla desde el punto de vista morfológico.

#### 4.2.4 Análisis por adsorción física de Nitrógeno (N<sub>2</sub>)

La caracterización por adsorción física de Nitrógeno (N<sub>2</sub>) es fundamental para comprobar la modificación de materiales arcillosos, para lo cual se hace necesario el estudio de las propiedades superficiales de los diferentes materiales

En general, las isothermas de adsorción física pueden variar ampliamente dependiendo de la naturaleza del sólido. Según la clasificación IUPAC [55], las arcillas tipo montmorillonita y, en general, los sólidos que contienen micro y mesoporos, corresponde isothermas combinadas II-IV (el rango de mesoporos es usualmente el que más demuestran este tipo de isothermas).

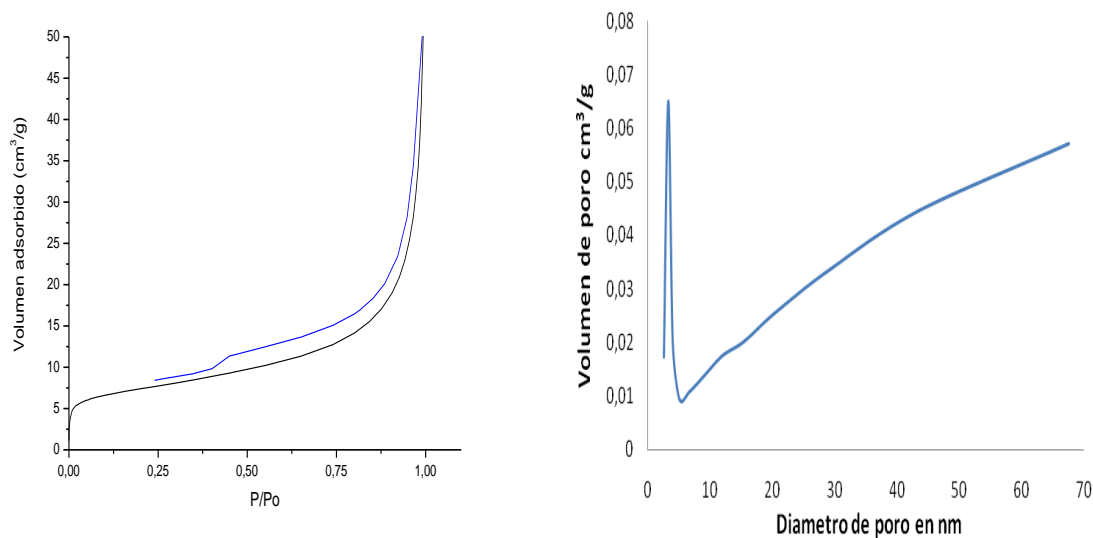
Los minerales arcillosos como la Montmorillonita tienen la capacidad de adsorber moléculas polares situándose entre las láminas que conforman su estructura. Se ha mostrado que el factor la adsorción de estos materiales es la polaridad de las moléculas de adsorbato, por lo tanto si estas son polares la adsorción en el espacio interlamina ocurre rápidamente formándose una gran variedad de complejos entre el adsorbato y los cationes interlaminares.

En la Figura 4-10 se presenta la isoterma de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> típica de un material arcilloso esmectítico de origen natural. En la región de baja presión relativa (P/P<sub>0</sub>) el comportamiento se asemeja a la isoterma tipo IV de la clasificación BET mostrando la poca cantidad de microporos del material soportado a su vez en la poca cantidad de gas adsorbido.

Además se observa un bajo contenido de microporos debido a que se adsorbe gas en menor cantidad a P/P<sub>0</sub> ≈ 0,25. Se puede observar que el incremento a P/P<sub>0</sub> ≈ 0,5-0,75 debido al llenado de los mesoporos en el material. Nótese que por encima de P/P<sub>0</sub> ≈ 0,9 el volumen adsorbido aumenta considerablemente hasta P/P<sub>0</sub> ≈ 1,00 esto se debe a que el condensado capilar se forma en la región interlaminar de la estructura de la montmorillonita corroborándose de esta manera que el material natural es expandible.

La arcilla natural posee un área superficial BET de 18,6 m<sup>2</sup>/g, con un volumen de poro determinado por el método BJH de 0,06 cm<sup>3</sup>/g y una distribución de tamaño de poro monomodal, con presencia de mesoporos en donde la mayoría presentan valores aproximados a los 32,3 Å.

**Figura 4-10:** Isotherma de adsorción-desorción de AN

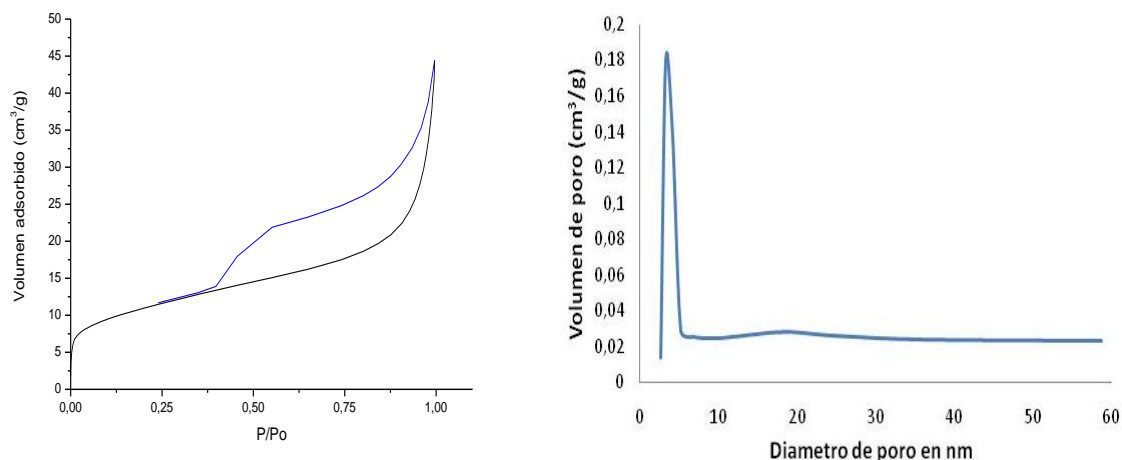


Se puede observar también un ciclo de histéresis (H2) cuya forma en característica textural de este tipo de materiales arcillosos en donde el lazo de histéresis termina en

forma abrupta y el tamaño es dependiente de la cantidad de adsorbato condensado en la arcilla, lo cual da indicios a presumir que la forma de los poros puede llegar a ser cilíndrica.

Sin embargo para arcillas modificadas con Aluminio el comportamiento en cuanto a la isoterma tiende a permanecer, pero se pueden observar incrementos apreciables en la cantidad de volumen adsorbido a una  $P/P_0 \approx 0,25$ , tal como lo muestra la Figura 4-11.

**Figura 4-11:** Isotherma de adsorción- desorción de Al-PILC



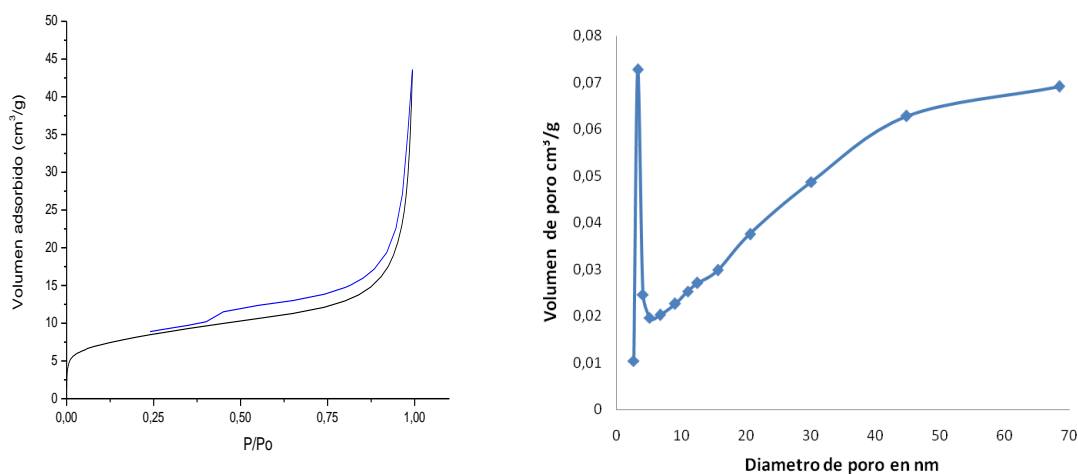
La formación de monocapas se presenta a bajas presiones dando indicios y de donde se infiere que la cantidad de adsorbato que puede aceptar el espacio interlaminar depende de la magnitud o espaciado creándose una nueva estructura con respecto al material de partida. También se puede observar como el ciclo de adsorción tiende a un comportamiento similar con respecto a la arcilla natural, pero con un leve aumento en cuanto al volumen adsorbido a  $P/P_0 \approx 0,6-1,0$  evidenciando el incremento de mesoporos.

Esta isoterma es de tipo IV para materiales mesoporosos y su ciclo de histéresis (H3) característicos para materiales arcillosos que han sido modificados y cuyo proceso de condensación capilar cambia corroborando un aumento en el espacio interlaminar de la arcilla por la presencia del ion tipo Keggin de  $\text{Al}_{13}$ . La Al-PILC posee un área BET de 37,2

m<sup>2</sup>/g, con un volumen de poro determinado por el método BJH de 0,07 cm<sup>3</sup>/g y una distribución de tamaño de poro monomodal, con presencia de mesoporos en donde la mayoría presentan valores aproximados a los 33,2 Å.

Por otra parte la modificación realizada con Titanio (Ti<sup>4+</sup>), conserva una isoterma tipo IV, correspondiente para materiales mesoporosos con un ciclo de histéresis H2, en donde no existe una apreciable diferencia con respecto al material arcilloso original, lo cual demuestra que para efectos de pilarización el titanio no presentó una distribución uniforme interlaminarmente (ver Figura 4-12)

**Figura 4-12:** Isotherma de adsorción de Ti-PILC



Si bien la rama de desorción es diferente respecto a la rama de adsorción la isoterma muestra que la pilarización no fue tan exitosa e incluso viéndose reflejado un menor aumento del área superficial en comparación con el Ion tipo de keggin de Al<sub>13</sub>, dando a entender que pudo existir un colapso interlaminar en la arcilla.

El material Ti-PILC posee un área BET de 27,2 m<sup>2</sup>/g, con un volumen de poro determinado por el método BJH de 0,05 cm<sup>3</sup>/g. y una distribución de tamaño de poro monomodal, con presencia de mesoporos en donde la mayoría presentan valores aproximados a los 32,5 Å.

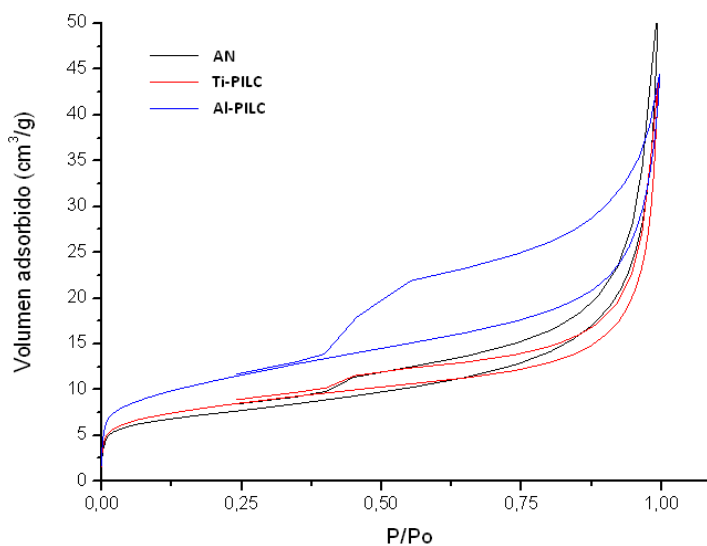
En la tabla 4-3 se observa los valores de la caracterización superficial de los materiales.

**Tabla 4-3:** Propiedades superficiales de los materiales

Muestra	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Distribución de tamaño de poro (Å)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)
AN	18,6	32,3	0,06
Al-PILC	33,2	33,2	0,07
Ti-PILC	27,8	32,8	0,05

Nótese que si bien el área superficial de las arcillas modificadas no aumentan considerablemente, el volumen de poro aumenta en la Al-PILC con respecto al material AN.

La figura 4-13 muestra la comparación de las isotermas de adsorción, en donde se observa claramente que el material AL-PILC tiene un comportamiento diferente en la adsorción/desorción de N<sub>2</sub>.

**Figura 4-13:** Comparativo del comportamiento adsorción/desorción de N<sub>2</sub>

Se observa el carácter mesoporoso en los tres materiales estudiados, en donde para la Al-PILC la adsorción de gases es mucho mayor a  $P/P_0 \approx 0,25$  con un ciclo de histéresis totalmente diferente con respecto al resto de materiales esto demuestra que la estructura

porosa o la forma de poros totalmente diferente y es característico para materiales que han sido modificados.

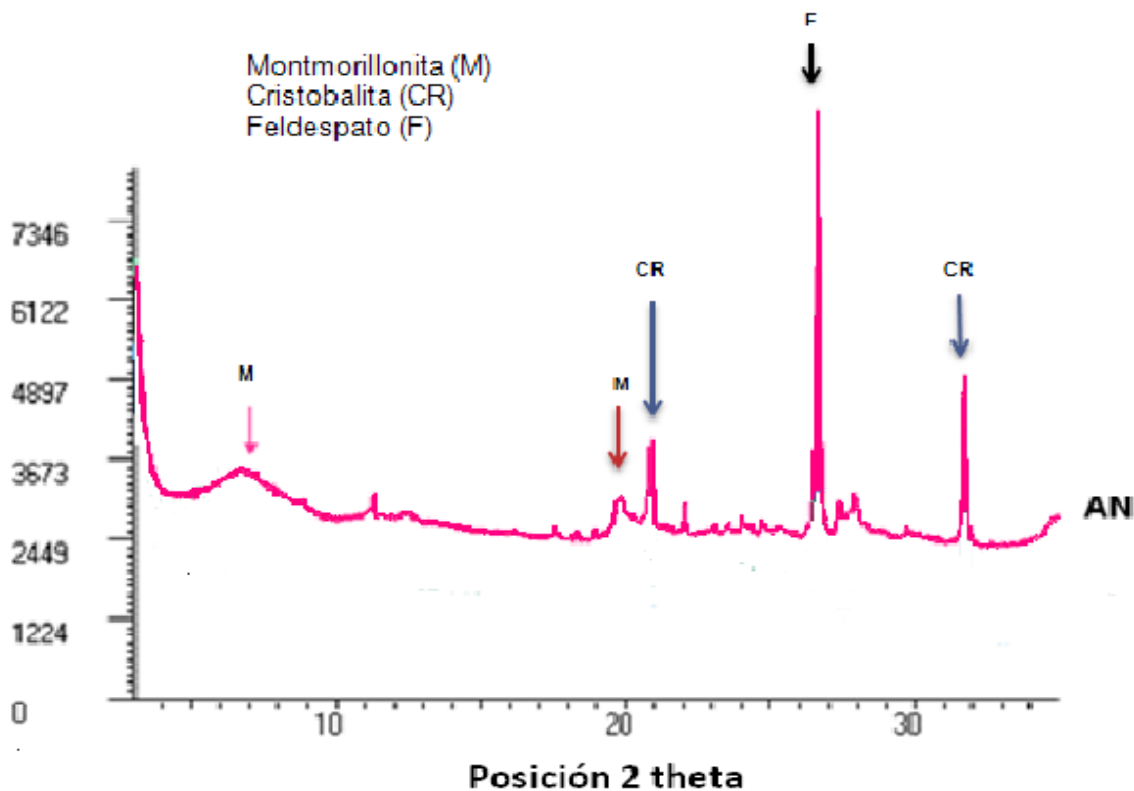
#### **4.2.5 Análisis estructural por Difracción de Rayos X**

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente usada para la determinación de la distancia interlaminar  $d(001)$  de las arcillas antes y después de su modificación.

Cabe destacar que no existe un método de preparación simple de los materiales arcillosos para su análisis con difracción de rayos X, esto es debido a que estos materiales sufren cambios en su estructura en los procesos mecánicos como la molienda y tamizado, así como durante el pretratamiento químico. Sin embargo, uno de los factores que más afecta la determinación por rayos X son tal vez las imperfecciones en los cristales de arcilla, generando un desorden de estos produciendo a su vez patrones débiles.

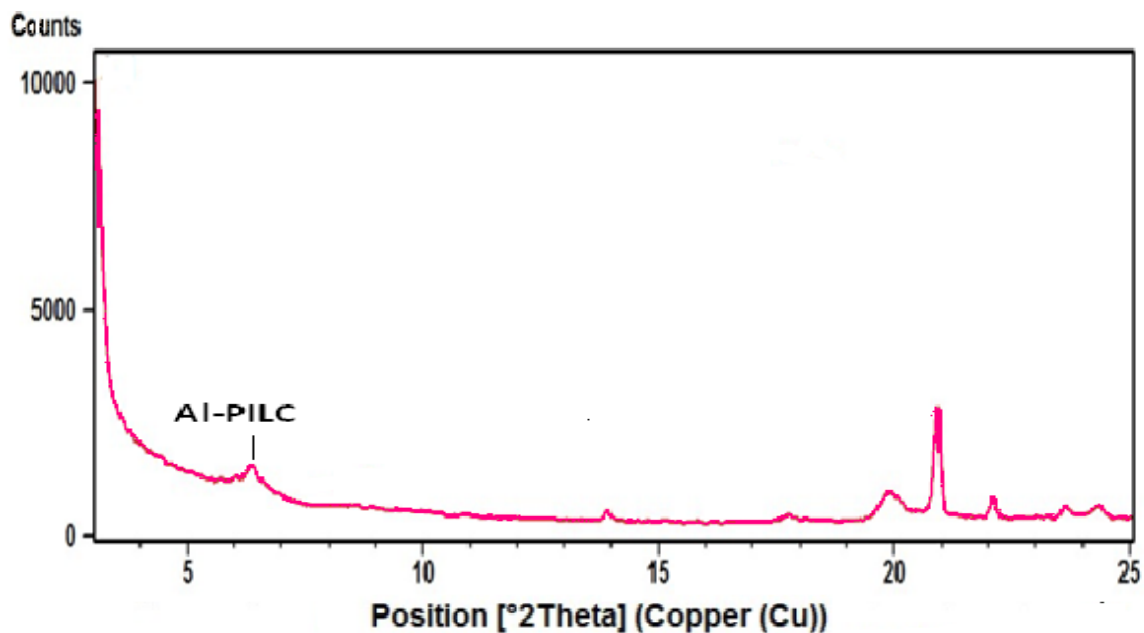
Cabe mencionar la importancia de seleccionar el método de preparación para que no se destruya demasiado la cristalinidad del material colocando la muestra de manera cuidadosa en el porta-muestras para preservar en lo posible el orden en las láminas de arcilla.

En la Figura 4-14 se observa el difractograma del material arcilloso natural en donde se observa un pico ancho y de poca intensidad en  $7^\circ$  a  $2\theta$  aproximadamente. Este pico es asignado a la reflexión  $d(001)$  y corresponde a un espaciado basal de  $13,0 \text{ \AA}$  aproximadamente para el mineral natural (AN) tipo monmorillonita. La altura y ancho de este pico indica que entre sus láminas existe una variedad de cationes de compensación así como el agua contenida en el espaciado interlaminar.

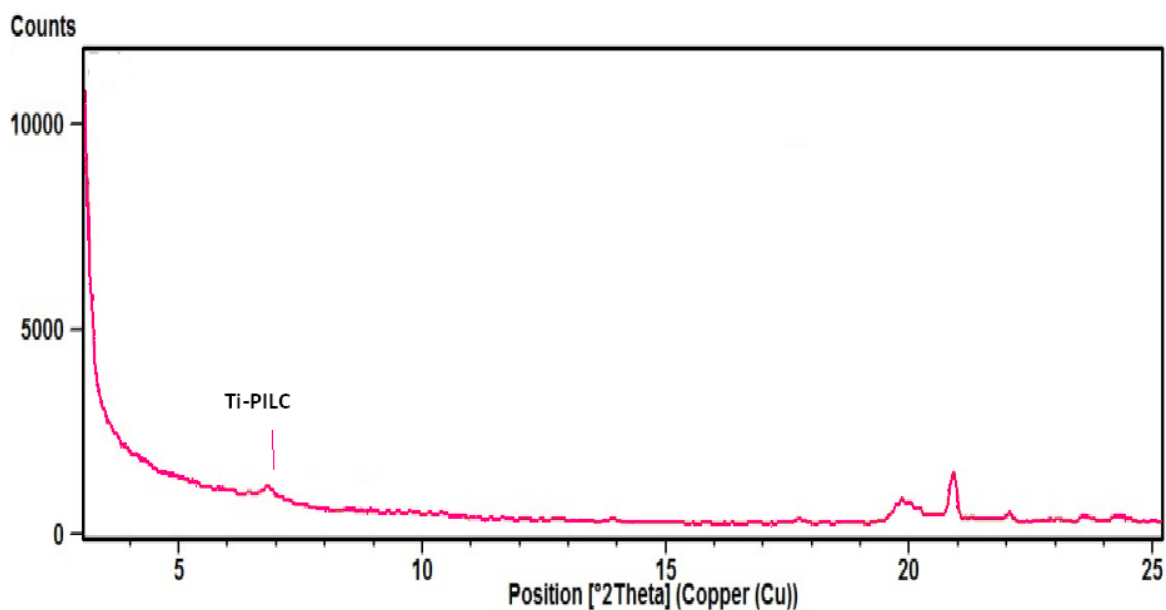
**Figura 4-14:** Difractograma para arcilla natural (AN)

Para el material arcilloso modificado con Aluminio tal como se muestra en la Figura 4-15 se puede observar que en general la altura de los picos disminuyó pero su definición o agudeza se mantuvo, debido a que la forma y altura dan una idea relativa del orden del material pilareado. Es importante resaltar que los pretratamientos químicos bajo ciertas condiciones de preparación de las soluciones pilarizantes incrementan la homogeneidad del tamaño de pilares en la arcilla intercalada, lo que incrementa la estabilidad térmica del material. Obsérvese que el desplazamiento del ángulo de difracción  $d(001)$  para la AL-PILC se da a ángulos menores sobre  $6,4^\circ$  aproximadamente en posición  $2\theta$  lo cual indica un incremento en el espaciado interlaminar a  $14,0 \text{ \AA}$ , esto es debido a que se dio la pilarización y el material es estable a una temperatura de calcinación a  $550^\circ\text{C}$  provocando que la distribución del óxido metálico (pilar de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) al interior de las láminas sea homogénea, debido a las cantidad porcentual adicionada del ion tipo Keggin de  $\text{Al}_{13}$ .

Figura 4-15: Difractograma para Al-PILC



Para la arcilla modificada con Titanio ( $Ti^{4+}$ ), tal como se muestra en la Figura 4-16, obsérvese que el desplazamiento del ángulo de difracción  $d(001)$  para la Ti-PILC se da a un ángulo  $6,9^\circ$  aproximadamente en posición  $2\theta$ . Se debe recordar que el desplazamiento para la arcilla natural fue de  $7^\circ$ , lo anterior indica que no hubo un incremento significativo en el espaciado interlaminar, lo anterior se confirma debido a que para la arcilla modificada con Titanio la distancia interlaminar fue de  $13,05^\circ$ . Además se observa la tendencia del pico a desaparecer, esto puede ser debido a que el  $TiO_2$  formado al momento de la calcinación si bien se ha insertado entre las láminas su distribución no ha sido la más uniforme posible provocando que se dé una delaminación en donde se pudieron presentar colapsos en algunas fracciones de las láminas de arcilla al darse una distribución no homogénea del pilar. No obstante para las arcillas modificadas con este tipo de metales se pudo dar la fijación del metal en las láminas de arcilla, de tal forma que no se presentó un aumento considerable en el espaciado interlaminar.

**Figura 4-16:** Difractograma para Ti-PILC

Los anteriores difractogramas para AN, Al-PILC y Ti-PILC muestran que la distribución de especies o pilares entre las capas es compleja dando lugar a estructuras con bajo grado de cristalinidad, atribuible también a la temperatura de calcinación a los cuales se ven expuestos los materiales lo que provoca la deshidroxilación de pilares en forma abrupta resultando una intercalación parcial, por esto el titanio en comparación con el aluminio evidencia una distribución interlaminar no muy uniforme entre las capas de arcilla mostrándose en los DRX.

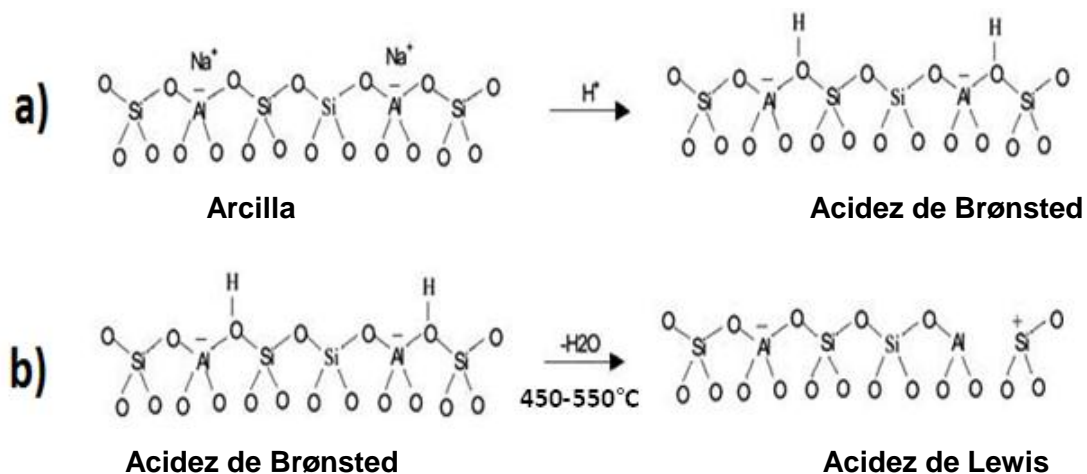
#### 4.2.6 Determinación de acidez total en los materiales

Al preparar la suspensiones de los materiales obtenidos, se realizó para cada uno de ellos la determinación de la acidez total realizando la titulación de dichas suspensiones con NaOH 0,1M.

Los sitios ácidos (activos) de las arcillas se producen cuando los tetraedros de silicio  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  y tetraedros de aluminio  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  se unen entre sí, enlazados por un oxígeno. La sustitución de Si (IV) por Al (III) origina un exceso de carga negativa que le confiere a la arcilla una elevada capacidad de intercambio catiónico

La acidez de estos materiales pueden ser de dos tipos, estos son, la acidez del tipo Brønsted, que se da cuando los iones  $H^+$  se intercambian por cationes móviles, como  $Na^+$ , mediante un lavado con ácido diluido, es decir, cuando se comporta como un donador de protones ( $H^+$ ). La acidez de tipo Lewis se produce cuando el material es sometido a altas temperaturas entonces el agua dentro de los sitios de Brønsted se elimina, dejando átomos de aluminio coordinados solamente con tres átomos de oxígeno originando la formación de sitios ácidos o sitios activos (en donde puede aceptar un par de electrones). Estos sitios se comportan como ácidos de Lewis tal como se muestra en la Figura 4-17.

**Figura 4-17:** Esquema de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis en arcillas [37]



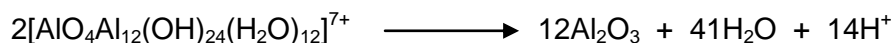
Se debe tener en cuenta que las arcillas presentan los dos tipos de acidez de Brønsted y Lewis, para las arcillas naturales la arcilla, en este tipo de materiales la relación acida Brønsted/Lewis se puede afectar de acuerdo a la calcinación de los materiales permitiendo el control de los sitios ácidos de Brønsted propios de la arcilla.

En la tabla 4-4 se observa un ligero aumento en el volumen gastado de base fuerte para el material Ti-PILC con respecto a la arcilla natural (AN). El aumento en el volumen gastado de la base solamente es de 0,5 mL; mientras que el volumen gastado en la titulación del material AL-PILC fue de 3,0 mL. Cabe mencionar que las medidas se hicieron por triplicado.

**Tabla 4-4:** Acidez total de materiales sintetizados

Material	Volumen gastado en la titulación de NaOH en mL	Acidez de Lewis meq H <sup>+</sup> /1g material
AN	9,0	0,90
Ti-PILC	9,5	0,95
Al-PILC	12,0	1,20

Para la Al-PILC la deshidroxilación de los metales se presenta en la calcinación de acuerdo a la siguiente reacción. En este caso al formarse el pilar u óxido la acidez ahora se asocia a la unión pilar -capa.



En forma general se muestra un comportamiento aproximado en la acidez de los materiales, teniendo en cuenta que la relación de acidez Brønsted/Lewis para arcillas modificadas disminuye al aumentar la temperatura de calcinación, lo cual quiere decir que por encima de los 450 °C la acidez de los materiales modificados es debida probablemente a la predominancia de los sitios ácidos de Lewis y que para el caso de nuestros materiales sintetizados la mayor acidez de este tipo es para el material Al-PILC. Cabe anotar que la desaparición de acidez tipo Brønsted con la calcinación se atribuyó a la migración de los H<sup>+</sup> del espaciado interlaminar hacia la capa octaédrica donde neutralizan la carga negativa de los iones sustituidos. Debido a lo anterior se afirma que las arcillas pilarizadas presentan una mayor acidez de Lewis con respecto al material de partida, lo cual se constituye como criterio fundamental para la aplicabilidad en diferentes reacciones catalíticas.

Este tipo de arcillas se podrían utilizar en procesos de refinación del petróleo debido a que las arcillas pilarizadas muestran mayor reactividad que las zeolitas hacia moléculas voluminosas como 1-isopropilnaftaleno y dodecahidrotrifenileno, por lo que se ha sugerido su aplicación como catalizadores selectivos en cuanto a la forma, tanto por la selectividad del estado de transición o por exclusión de reactivos competidores en base

al diámetro de la molécula [59]. Asimismo, se podrían usar en reacciones catalíticas ácidas como por ejemplo en la esterificación de alcoholes.

En la literatura se han aplicado arcillas con pilares de diferente composición basadas en un solo componente o en sistemas mixtos, dependiendo de las propiedades intrínsecas del sistema. En catálisis ambiental, las arcillas pilarizadas han encontrado diversas aplicaciones, particularmente en reacciones de combustión de gases tóxicos como CO, NO<sub>x</sub>, compuestos orgánicos volátiles; también en medio líquido, como la oxidación de fenol, degradación fotocatalítica de algunos compuestos orgánicos, entre otros [54,55].

Los minerales arcillosos son excelentes materiales para el desarrollo de esta tecnología limpia. Son soportes catalíticos y catalizadores en sí mismos, muy eficientes en una gran variedad de reacciones orgánicas, mientras suelen exhibir al mismo tiempo una alta regio-selectividad o selectividad de forma. La mayor parte de los trabajos con arcillas se concentraron inicialmente en el tratamiento ácido o de intercambio catiónico para incrementar la acidez Brønsted o Lewis. Sin embargo, en los últimos años este uso se ha diversificado de manera que los minerales arcillosos son ahora reconocidos como catalizadores eficientes de un amplio rango de reacciones, que incluyen transformaciones redox y ciclo-adiciones (por ejemplo, Diels-Alder), entre otras [22,32].

## 5. Conclusiones y recomendaciones

### 5.1 Conclusiones

- La arcilla natural colombiana tipo esmectita fue modificada por el método tradicional de pilarización, produciendo sólidos con mejores características texturales. Asimismo, el análisis morfológico muestra que la modificación realizada con aluminio conserva las características de la superficie de la arcilla natural, observándose separaciones de las láminas, no siendo así para la modificación realizada con titanio
- La estructura laminar de la arcilla pilarizada con aluminio es estable a una temperatura de calcinación de 550 °C, sin embargo se presenta una mayor deshidroxilación en la región comprendida entre 150-400°C tal como lo muestran los análisis térmicos. Este análisis es mucho más evidente para muestras que se modificaron con aluminio, debido a que la formación del ion tipo Keggin expande mayormente las láminas por lo que el agua interlaminar queda más expuesta presentando una gran pérdida en masa.
- La modificación de arcilla natural con pilares de aluminio se evidencia por la disminución de la banda de adsorción ( $3618\text{ cm}^{-1}$ ) que corresponde al grupo hidroxílico del agua interlaminar.
- En general, en el proceso de pilarización aplicado a la arcilla (Al-PILC) permitió incrementar sus propiedades de textura, de acidez e intercambio iónico, aunado a la abundancia y bajo costo de la arcilla natural (de partida), por lo que la convierte en un material adecuado en muchos procesos de adsorción.

## 5.2 Recomendaciones

Para continuar con futuras investigaciones en esta temática se recomienda.

- Preparar materiales modificados por diferentes métodos utilizando diferentes especies activas que permitan la reducción del tiempo de síntesis de los materiales teniendo en cuenta que los resultados obtenidos sean reproducibles en comparación a los obtenidos por los métodos convencionales.
- De acuerdo a la acidez mostrada por los materiales se recomienda realizar ensayos catalíticos que evidencien la actividad de estos materiales frente a reacciones determinadas.
- Se recomiendan ensayos catalíticos a nivel industrial y optimizar así gastos de energía en muchas reacciones químicas.

## Bibliografía

- [1] A. Vaccari, "Clays and catalysis : a promising future," *Applied Clay Science*, vol. 14, pp. 161–198, 1999.
- [2] J. M. Adams and R. W. M. C. Cabe, "Clay minerals as catalysis," in *Handbook of Clay Science*, 1st ed., vol. 1, no. 05, 2006, pp. 541–581.
- [3] Z. B. Molu and K. Yurdakoç, "Preparation and characterization of aluminum pillared K10 and KSF for adsorption of trimethoprim," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 127, no. 1–2, pp. 50–60, Jan. 2010.
- [4] M. Tokarz and J. Shabtai, "Cross-Linked smectites. IV. Preparation of hydroxyaluminium-pillared Ce- and La- Monmorillonites and fluorinated NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Monmorillonites," *Clays and Clay Minerals*, vol. 33, no. 2, pp. 89–98, 1985.
- [5] J. G. Carriazo, R. A. Molina, and S. Moreno, "Modificación de una bentonita sódica mediante intercalación-pilarización y delaminación con oligómeros de Cr o Sn," *Revista Académica Colombiana de Ciencias*, vol. 34, pp. 365–372, 2010.
- [6] V. Meynen, P. Cool, and E. F. Vansant, "Synthesis of siliceous materials with micro- and mesoporosity," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 104, no. 1–3, pp. 26–38, Aug. 2007.
- [7] S. Mintova and J. Cejka, "Micro/mesoporous composites," in *Studies in Surface Science and Catalysis*, 3rd ed., Mulhouse: Elsevier B.V., 2007, pp. 301–326.
- [8] J. Ochoa and M. Jaraba, "Síntesis y caracterización de arcillas expandidas por óxido de aluminio," *Scientific Journal from the Experimental*, vol. 6, no. 1, pp. 51–57, 1998.
- [9] A. Gil, S. a. Korili, R. Trujillano, and M. A. Vicente, "A review on characterization of pillared clays by specific techniques," *Applied Clay Science*, vol. 53, no. 2, pp. 97–105, Aug. 2011.
- [10] L. A. Galeano, R. Molina, and S. M. G, "Síntesis y caracterización de arcillas pilarizadas con aluminio: efecto de la carga interlaminar sobre la modificación por intercalación-pilarización," *Revista Académica Colombiana de Ciencias*, vol. 121, pp. 521–528, 2007.

- [11] R. Swarnakar, K. B. Brandt, and R. a Kydd, "Catalytic activity of Ti- and Al-pillared montmorillonite and beidellite for cumene cracking and hydrocracking," *Applied Catalysis A: General*, vol. 142, no. 1, pp. 61–71, 1996.
- [12] M. Lenarda, L. Storaro, G. Pellegrini, L. Piovesan, and R. Ganzerla, "Solid acid catalysts from clays Part 3: benzene alkylation with ethylene catalyzed by aluminum and aluminum gallium pillared bentonites 1," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 145, pp. 237–244, 1999.
- [13] M. A. Trejo Rubio. "Catalizadores de Arcillas Pilareadas con Complejos Mixtos de Al-La: Síntesis por Irradiación de Microondas, Caracterización y Evaluación en la Obtención del Tame," Tesis de Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Química .Instituto Politecnico Nacional, México, D.F. p128, 2006. (pagina web: <http://hdl.handle.net/123456789/6347>)
- [14] J. Choy, S. Choi, J. Oh, and T. Park, "Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications," *Applied Clay Science*, vol. 36, no. 1–3, pp. 122–132, Apr. 2007.
- [15] D. Zhang, C.-H. Zhou, C.-X. Lin, D.-S. Tong, and W.-H. Yu, "Synthesis of clay minerals," *Applied Clay Science*, vol. 50, no. 1, pp. 1–11, Sep. 2010.
- [16] O. Gamba, "Desarrollo de materiales tipo esmectita delaminada para la sintesis de catalizadores de níquel promovidos con praseodimio para la reacción de reformado seco de metano," Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia., Colombia, p96, 2010.
- [17] H. Perezvidal, E. Custodiogarcia, E. Lopezalejandro, J. Moraleshidalgo, and D. Friasmarquez, "Characterization of pillared clays containing Fe<sup>3+</sup> and Cu," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, no. 6, pp. 841–846, Apr. 2006.
- [18] E. G. Tuesta, M. Vivas, and R. Sun, "Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes," *Revista Academica Colombiana de Ciencias*, vol. 71, pp. 26–36, 2005.
- [19] G. W. Brindley, "Identification of Clay Minerals by X-ray Diffraction Analysis," University of Pennsylvania., Pennsylvania., Report, pag 119-129, 1952.
- [20] L. Heller, "Thermally modified clay minerals," in *Handbook of Clay Science*, 1st ed., vol. 1, no. 4, F. 2006, pp. 289–308.
- [21] A. Tomlinson, "Characterization of pillared layered structures," *Journal of Porous Materials*, vol. 5, no. 3–4, pp. 259–274, 1998.
- [22] M. A. Vicente and M. A. Ban, "Influence of the Ti precursor on the properties of Ti-pillared smectites," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 54, pp. 125–138, 2001.

- [23] G. N. Arenas, "Chitosan-modified bentonitic clay for biodegradable composite materials" *Dyna*, vol 78, No. 167 pp. 59-65, 2011.
- [24] G. Centi and S. Perathoner, "Catalysis by layered materials: A review," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 107, no. 1–2, pp. 3–15, Jan. 2008.
- [25] H. Jeong, I. Nam, S. Won, and S. Bong, "Physicochemical characteristics of pillared interlayered clays," *Catalysis Today*, vol. 68, pp. 31–40, 2001.
- [26] M. Ardanuy R. "Síntesis y caracterización de nanocompuestos de poliolefinas e hidroxidos dobles laminares" Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, España, p218, 2007.
- [27] F. Bergaya, A. Aouad, and T. Mandalia, "Pillared clays and clay minerals," in *Handbook of Clay Science*, vol. 1, no. 05, 2006, pp. 393–421.
- [28] J. Xu and Z. Gao, "Alumina-pillared  $\alpha$ -zirconium phosphate prepared by in-situ polymerization method," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 24, no. 4–6, pp. 213–222, Nov. 1998.
- [29] X. Yang, X. Ke, D. Yang, J. Liu, C. Guo, R. Frost, H. Su, and H. Zhu, "Effect of ethanol washing of titania clay mineral composites on photocatalysis for phenol decomposition," *Applied Clay Science*, vol. 49, no. 1–2, pp. 44–50, Jun. 2010.
- [30] G. Lagaly, M. Ogawa, and I. DeKany, "clays mineral organic interactions," in *Handbook of Clay Science*, vol. 2, pp. 309–327, 2006.
- [31] T. Pinnavaia, P. Kaviratama, and D. Petridis, "Electrochemistry of alumina pillared clay modified electrodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 410, pp. 93–99, 1996.
- [32] N. R. Sanabria, M. a. Centeno, R. Molina, and S. Moreno, "Pillared clays with Al–Fe and Al–Ce–Fe in concentrated medium: Synthesis and catalytic activity," *Applied Catalysis A: General*, vol. 356, no. 2, pp. 243–249, Mar. 2009.
- [33] K. Sapag and S. Mendioroz, "Synthesis and characterization of micro-mesoporous solids : pillared clays". *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* vol. 187-188, pp. 141–149, 2001.
- [34] L. Huerta, "Aplicaciones de arcillas pilareadas con óxido de hierro en la deshidrogenación de etil benceno", *Scientific Journal from the Experimental*, vol. 8, no. 1, pp. 70–76, 2000.
- [35] J. a. Colín L., J. a. D. L. Reyes, a. Vázquez, and a. Montoya, "Pillar effects in MoS<sub>2</sub> catalysts supported on Al and Zr pillared clays in a hydrotreatment reaction," *Applied Surface Science*, vol. 240, no. 1–4, pp. 48–62, Feb. 2005.

- [36] Z. Ding, H. Y. Zhu, P. F. Greenfield, and G. Q. Lu, "Characterization of Pore Structure and Coordination of Titanium in TiO(2) and SiO(2)-TiO(2) Sol-Pillared Clays". *Journal of colloid and interface science*, vol. 238, no. 2, pp. 267–272, Jun. 2001.
- [37] F. Kooli, T. Sasaki, M. Watanabe, C. Martin, and V. Rives, "Microporosity and Acidity Properties of Alumina Pillared Titanates," *Langmuir*, vol. 15, no. 4, pp. 1090–1095, 1999.
- [38] A. Olaya, S. Moreno, and R. Molina, "Synthesis of pillared clays with Al<sub>13</sub>-Fe and Al<sub>13</sub>-Fe-Ce polymers in solid state assisted by microwave and ultrasound: Characterization and catalytic activity," *Applied Catalysis A: General*, vol. 370, no. 1–2, pp. 7–15, Nov. 2009.
- [39] H. Y. Zhu, J. Li, J. Zhao, and G. J. Churchman, "Photocatalysts prepared from layered clays and titanium hydrate for degradation of organic pollutants in water," *Applied Clay Science*, vol. 28, no. 2005, pp. 79–88, 2006.
- [40] R. Mokaya and W. Jones, "Pillared Clays and Pillared Acid-Activated Clays: A Comparative Study of Physical, Acidic Properties," *Journal of Catalysis*, vol. 153, pp. 76–85, 1995.
- [41] N. N. Binitha and S. Sugunan, "Preparation, characterization and catalytic activity of titania pillared montmorillonite clays," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 93, no. 1–3, pp. 82–89, Jul. 2006.
- [42] S. Moreno, R. S. Kou, R. Molina, and G. Poncelet, "Al-, Al-, Zr-, and Zr-Pillared Montmorillonites and Saponites: Preparation, Characterization, and Catalytic Activity in Heptane Hydroconversion," *Journal of Catalysis*, vol. 185, pp. 174–185, 1999.
- [43] G. Fetter, D. Tichit, L. C. De Menorval, and F. Figueras, "Synthesis and characterization of pillared clays containing both Si and Al pillars," *Applied Catalysis A*, vol. 126, pp. 165–176, 1995.
- [44] J. Pires, M. B. De Carvalho, and A. P. Carvalho, "Aluminum-pillared of the intercalating textural properties clays: Decomposition species and textural properties," *Zeolites*, vol. 2449, no. 97, pp. 107-113, 1997.
- [45] L. A. Galeano and S. Moreno, "Modificación de arcillas colombianas con pilares mixtos Al-Fe, y su evaluación en la oxidación catalítica de fenol en solución acuosa diluida," *Revista Colombiana de Química*, vol. 31, pp. 57–69, 2002.
- [46] A Olaya, S. Moreno, and R. Molina, "Synthesis of pillared clays with aluminum by means of concentrated suspensions and microwave radiation," *Catalysis Communications*, vol. 10, no. 5, pp. 697–701, Jan. 2009.

- [47] L. Semprún, R. Solano, J. Sánchez, G. Carruyo, M. Á. Ramos, J. A. Eno, R. Atencio, T. Bandosz, M. Seredych, and A. Moronta, "Remoción de H<sub>2</sub>S utilizando una arcilla natural modificada con un surfactante e incorporando Cu, Fe y Zn en la estructura," *Revista Tecnológica de la Universidad de Zulia*, vol. 34, no. 1, pp. 66–76, 2011.
- [48] S. Zuo, Q. Huang, and R. Zhou, "Al/Ce pillared clays with high surface area and large pore: Synthesis, characterization and supported palladium catalysts for deep oxidation of benzene," *Catalysis Today*, vol. 139, no. 1–2, pp. 88–93, Dec. 2008.
- [49] L. Chmielarz, B. Gil, P. Kuśtrowski, Z. Piwowarska, B. Dudek, and M. Michalik, "Montmorillonite-based porous clay heterostructures (PCHs) intercalated with silica–titania pillars—synthesis and characterization," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, no. 5, pp. 1094–1104, May 2009.
- [50] P. Cool and E. F. Vansant, "Preparation and characterization of zirconium pillared laponite and hectorite," *Microporous Materials*, vol. 6, no. 1, pp. 27–36, Mar. 1996.
- [51] C. B. Molina, J. a. Casas, J. a. Zazo, and J. J. Rodríguez, "A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 118, no. 1–2, pp. 29–35, May 2006.
- [52] M. Martinez, G. Fetter, J. M. Dom, J. Melo, and R. Ramos, "Catalytic hydrotreating of heavy vacuum gas oil on Al- and Ti-pillared clays prepared by conventional and microwave irradiation methods," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 58, pp. 73–80, 2003.
- [53] K. V. Bineesh, S.-Y. Kim, B. R. Jermy, and D.-W. Park, "Synthesis, characterization and catalytic performance of vanadia-doped delaminated zirconia-pillared montmorillonite clay for the selective catalytic oxidation of hydrogen sulfide," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 308, no. 1–2, pp. 150–158, Aug. 2009.
- [54] N. R. Sanabria, M. A. Centeno, R. Molina, and S. Moreno, "Applied Catalysis A: General Pillared clays with Al – Fe and Al – Ce – Fe in concentrated medium: Synthesis and catalytic activity," *Applied Catalysis A: General*, vol. 356, pp. 243–249, 2009.
- [55] N. R. Sanabria, M. a. Centeno, R. Molina, and S. Moreno, "Pillared clays with Al-Fe and Al-Ce-Fe in concentrated medium: Synthesis and catalytic activity," *Applied Catalysis A: General*, vol. 356, no. 2, pp. 243–249, Mar. 2009.
- [56] L. A. Galeano, A. Gil, and M. A. Vicente, "Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe-Cu)-intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 100, no. 1–2, pp. 271–281, Oct. 2010.

- [57] A. K. Ladavos, P. N. Trikalitis, and P. J. Pomonis, "Surface characteristics and catalytic activity of Al-pillared ( AZA ) and Fe-Al- pillared (FAZA) clays for isopropanol decomposition," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 106, pp. 241–254, 1996.
- [58] C. R. Reddy, Y. S. Bhat, G. Nagendrappa, and B. S. Jai Prakash, "Brønsted and Lewis acidity of modified montmorillonite clay catalysts determined by FT-IR spectroscopy," *Catalysis Today*, vol. 141, no. 1–2, pp. 157–160, Mar. 2009.
- [59] G. Picasso and M. S. Kou, "Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas," *Revista Sociedad Química del Perú*, vol. 74, no. 1, pp. 57–74, 2008.
- [60] S. Awate, "Synthesis, characterization and catalytic evaluation of zirconia-pillared montmorillonite for linear alkylation of benzene," *Catalysis Communications*, vol. 5, no. 8, pp. 407–411, Aug. 2004.
- [61] V. Ramaswamy, S. Malwadkar, and S. Chilukuri, "Cu–Ce mixed oxides supported on Al-pillared clay: Effect of method of preparation on catalytic activity in the preferential oxidation of carbon monoxide," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 84, no. 1–2, pp. 21–29, Oct. 2008.
- [62] S. P. Katdare, V. Ramaswamy, and a. V. Ramaswamy, "Ultrasonication: a competitive method of intercalation for the preparation of alumina pillared montmorillonite catalyst," *Catalysis Today*, vol. 49, no. 1–3, pp. 313–320, Feb. 1999.
- [63] A. Gil, "Analysis of the Microporosity in Pillared Clays," *Langmuir*, vol. 10, pp. 291–297, 1994.
- [64] Y. M. Vargas-Rodríguez, V. Gómez-Vidales, E. Vázquez-Labastida, A. García-Bórquez, and G. Aguilar-Sahagún. "Caracterización espectroscópica, química y morfológica y propiedades superficiales de una montmorillonita mexicana," *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, vol. 25, pp. 135–144, 2008.
- [65] J. Carriazo, M. Saavedra, and M. Molina, "Estudio por DRX de la intercalación-pilarización de un mineral de arcilla tipo 2:1 con especies polioxocationicas de Aluminio," *Revista Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química*, vol. 8, no. 3, pp. 299–305, 2009.
- [66] K. Carrado, A. Decarreau, S. Petit, F. Bergaya, and G. Lagaly, "Synthetic clay minerals and purification of natural clays," in *Handbook of Clay Science*, 1st ed., vol. 1, no. 05, pp. 115–139, 2006.
- [67] M. A. Vicente, M. A. Ban, R. Toranzo, I Gandia, and A. Gil, "Influence of the Ti precursor on the properties of Ti-pillared smectites," *Clay Minerals*, vol. 36, pp. 125–138, 2001.

- [68] L. Chmielarz, Z. Piwowarska, P. Kuśtrowski, A. Węgrzyn, B. Gil, A. Kowalczyk, B. Dudek, R. Dziembaj, and M. Michalik, "Comparison study of titania pillared interlayered clays and porous clay heterostructures modified with copper and iron as catalysts of the DeNOx process," *Applied Clay Science*, vol. 53, no. 2, pp. 164–173, Aug. 2011.
- [69] J. Valverde, P. Sánchez, F. Dorado, C. . Molina, and a Romero, "Influence of the synthesis conditions on the preparation of titanium-pillared clays using hydrolyzed titanium ethoxide as the pillaring agent," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 54, no. 1–2, pp. 155–165, Jul. 2002.
- [70] M. Crocker, R. Herold, M. Sonnemans, C. Emeis, A. Wilson, and J. Van der Moolen, "Studies on the Acidity of Mordenite and ZSM-5. 1. Determination of Bronsted Acid Site Concentrations in Mordenite and ZSM-5," *Journal of Physics and Chemistry*, vol. 9, pp. 432–439, 1993.
- [71] E. Besoain, "Mineralogía de arcillas de suelos.," San José de Costa Rica: primera Edición, Editorial Bib. Orton IICA / CATIE, pag 1205, 1985.
- [72] D. L. Guerra, C. Airoidi, V. P. Lemos, and R. S. Angélica, "Adsorptive, thermodynamic and kinetic performances of Al/Ti and Al/Zr-pillared clays from the Brazilian Amazon region for zinc cation removal.," *Journal of hazardous materials*, vol. 155, no. 1–2, pp. 230–42, Jun. 2008.
- [73] E. G. Garrido-Ramírez, B. K. . Theng, and M. L. Mora, "Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — A review," *Applied Clay Science*, vol. 47, no. 3–4, pp. 182–192, Feb. 2010.
- [74] G. Ortega, A. Becerra, E. Ramirez, and G. Yolanda, "Determinación y análisis de fórmulas estructurales de esmectitas," *Acta Universitaria*, vol. 12, pp 70-75, 2002.