

# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS PILARIZADAS CON ALUMINIO: EFECTO DE LA CARGA INTERLAMINAR SOBRE LA MODIFICACIÓN POR INTERCALACIÓN - PILARIZACIÓN

Por

Luis Alejandro Galeano<sup>1</sup>, Rafael Molina<sup>2</sup>, Sonia Moreno G.<sup>\*,2</sup>

## Resumen

**Galeano, LA., R. Molina & S. Moreno G.:** Síntesis y caracterización de arcillas pilarizadas con aluminio: efecto de la carga interlamina sobre la modificación por intercalación - pilarización. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **31**(121): 521-528, 2007. ISSN 0370-3908.

Dos esmectitas (arcillas dioctaédricas y trioctaédricas) han sido pilarizadas con aluminio, y sus propiedades comparadas con las del material obtenido mediante el mismo procedimiento aplicado sobre un aluminosilicato con alta carga interlamina (mica). Los materiales fueron caracterizados por DRX, CIC residual, cuantificación de acidez (adsorción de amoníaco), y textura por adsorción de nitrógeno. El proceso sobre la arcilla trioctaédrica generó un sólido con mejores características texturales y de acidez que su equivalente dioctaédrica. La mica mostró gran dificultad para el intercambio catiónico, requisito fundamental para la intercalación apropiada del material, pero su contenido ácido fue significativamente más elevado que el de las esmectitas pilarizadas con Al.

**Palabras clave:** Esmectita Pilarizada, carga interlamina de arcillas, modificación de mica.

## Abstract

Al-pillared smectites (dioctahedral and trioctahedral clays) were prepared and their properties compared with the material obtained following the same procedure on one aluminosilicate with higher interlayer charge (mica). The characterization of modified clays included X-ray diffractometry, residual cationic exchange capacity, acid-content measurements (ammonia adsorption) and textural properties from nitrogen adsorption isotherms. Pillaring process on the trioctahedral clay produced a solid with better textural characteristics and enhanced acid content than that produced on the

<sup>1</sup> Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis – Universidad de Nariño, Sede Torobajo, Pasto – Nariño, Colombia.

<sup>2</sup> Estado Sólido y Catálisis Ambiental, Departamento de Química – Universidad Nacional de Colombia, Ciudad Universitaria, Calle 45 Cra. 30, Bogotá D.C., Colombia.

\* Correo electrónico: smorenog@unal.edu.co

dioctahedral material. The mica-like aluminosilicate revealed a high difficulty to allow the cationic exchange, a requirement to get optimal intercalation. However, the total acid content of the Al-modified solid from the mica was substantially enhanced regarding typical Al-pillared smectites.

**Key words:** Pillared smectite, modified mica, interlayer charge of clays.

## Introducción

En los últimos años las arcillas pilarizadas han generado gran expectativa debido a su potencial aplicabilidad en el campo de la adsorción y la catálisis. Sin embargo, algunas de sus características como la baja estabilidad hidrotérmica han limitado fuertemente su aplicación por ejemplo, como sólidos activos en reacciones de catálisis ácida, haciendo más lenta su incursión decidida en procesos a escala industrial (A.P. Carvalho *et al.*, 2003). La mayoría de los trabajos publicados contemplan la modificación de arcillas tipo esmectita como montmorillonita, beidélita y saponita, donde se ha mostrado que la acidez de estos materiales se correlaciona entre otros, con el grado de sustitución isomórfica de Si por Al en su lámina tetraédrica (R. Molina *et al.*, 1994; A. Vieira-Coelho *et al.*, 1991; S. Moreno *et al.*, 1996).

De otro lado, las fases minerales caracterizadas por una alta carga interlaminar atribuible a un grado elevado de sustitución tetraédrica de Al en reemplazo de Si como en las micas y vermiculitas trioctaédricas, han sido investigadas ya que a pesar de ser difícilmente modificadas mediante métodos de intercalación convencionales, exhiben mayor resistencia al tratamiento hidrotérmico y alto grado de acidez asociado a su espacio interlaminar (K. Hashimoto *et al.*, 1999; F.J. Del Rey-Pérez-Caballero *et al.*, 2000). La dificultad para modificar este tipo de materiales de origen natural con alta carga interlaminar, radica en su estabilidad estructural intrínseca, la cual proporciona un importante orden de apilamiento asociado a fuertes interacciones electrostáticas entre las láminas de la arcilla. Esto se debe principalmente a que el  $K^+$  (catión de compensación preferencial) presenta una alta especificidad por los espacios ditrigonales formados en las láminas tetraédricas de la estructura. Existen algunos reportes acerca de la intercalación exitosa de fluoromicas tetrasilícicas (TSM) sintéticas (J.W. Johnson *et al.*, 1993; M.C. Kerby *et al.*, 1994); estos materiales se caracterizan por tener la totalidad de su carga interlaminar asociada a la sustitución isomórfica en las láminas octaédricas, así como el hecho de que los grupos -OH octaédricos son sustituidos por  $F^-$ . Lo anterior permite la intercalación de iones fácilmente hidratables como el  $Na^+$ , cuya disposición en el espacio interlaminar provee las condiciones apropiadas

para la intercalación de polioxocaciones inorgánicas voluminosos basados en Al, Zr y Ga entre otros, siendo el más estudiado sin duda el de Al ( $Al_{13}^{7+}$ ) (J.Y. Bottero *et al.*, 1980; F. Figueras, 1988; M.L. Ocelli *et al.*, 2000).

K. Hashimoto y N. Toukai (1999) han logrado ingresar y estabilizar finas partículas de alúmina en una TSM en su forma potásica “no-expandible” ( $K^+/TSM$ ), optimizando de esa manera su acidez y por ende su actividad catalítica en la reacción de deshidratación de *tert*-butanol. F.J. Del Rey Pérez Caballero y G. Poncellet (2000), sintetizaron por primera vez una vermiculita completamente expandida con pilares de aluminio ( $d_{001}=18\text{Å}$ ), obteniendo un material con propiedades texturales características de arcillas exitosamente pilarizadas con aluminio (Al-PILCs), estabilidad térmica hasta  $800^\circ\text{C}$  y una acidez tipo Brønsted que duplica el valor de una saponita Al-pilarizada. Estos resultados plantean la posibilidad de obtener Al-PILCs a partir de materiales con carga interlaminar aún más elevada que la de las vermiculitas, como es el caso de las micas naturales.

El propósito del presente trabajo es evaluar el efecto de la carga interlaminar de arcillas naturales tipo 2: 1 como materiales de partida, en la modificación por intercalación - pilarización con el polication tipo Keggin ( $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{7+}$ ).

## Parte experimental

### 1. Materiales

En el presente estudio se emplearon dos esmectitas de diferente naturaleza y origen: una montmorillonita colombiana de la región del Valle del Cauca (CM) sobre la cual J.A. Pinzón y J. Requena (1996) realizaron estudios de caracterización mineralógica y fisicoquímica; una saponita española (Esmectita de Yuncillos, YS) proporcionada por Tolsa S.A., Madrid, la cual fue caracterizada previamente por S. Moreno *et al.* (1996); y un material colombiano tipo mica (MK), originario de San Vicente del Caguán-Departamento del Caquetá, el cual presenta alta cristalinidad, pero cuya composición y características químico-mineralógicas aún no han sido establecidas, según la información personal proporcionada por los responsables del inventario mi-

nero nacional en INGEOMINAS, al igual que la que aparece en las fuentes bibliográficas disponibles (J.V. Mutis, 1983; Recursos Minerales de Colombia, 1987; Directorio Minero de Colombia MININCO, 1998).

Pequeñas cantidades de cuarzo y feldespato (<5% en cada caso) fueron detectadas en la montmorillonita (J.A. Pinzón, 1996). En el caso de la mica cruda (MK), se estimó la composición por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), la cual se compara en la Tabla 1 con los valores de las esmectitas expresados en su forma de óxidos.

El proceso de pilarización se efectuó sobre fracciones con tamaño de partícula <2µm, las cuales fueron obtenidas por sedimentación siguiendo la Ley de Stokes. Para el material tipo mica, la modificación se probó adicionalmente sobre la fracción recolectada luego de tamizar a malla 60 (muestra MK). En este trabajo se referirá la fracción con tamaños de partícula menores a 2µm de la mica como MNa, teniendo en cuenta que el tratamiento de separación por tamaño de partícula incluye la homoionización previa de los materiales por intercambio catiónico repetido con solución de NaCl 1M.

**Tabla 1.** Composición química de arcillas crudas (%p/p)

Muestra	CM	YS	MK <sup>a</sup>
SiO <sub>2</sub>	56,6	55,3	47,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,0	5,40	27,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,60	1,43	1,55 <sup>b</sup>
MgO	2,40	25,2	1,62
TiO <sub>2</sub>	0,84	0,15	-----
CaO	1,22	0,41	-----
Na <sub>2</sub> O	2,96	0,75	-----
K <sub>2</sub> O	0,79	0,30	11,4
Li <sub>2</sub> O	-----	-----	10,2

a. Determinado sobre la arcilla cruda

b. Fe total asumido como Fe<sup>3+</sup>

## 2. Método de pilarización

Las arcillas pilarizadas con Al se prepararon empleando solución 0,1M de Al-chlorhydrol (Reheis Chem. Co., Ireland®), con relación de hidrólisis OH/Al = 2,4, envejecidas durante 2h a 60°C. Volúmenes apropiados de esta solución fueron adicionados muy lentamente a suspensiones (2% p/v) del respectivo material de partida en agua desionizada, para proporcionar 20meq Al/g arcilla (A. Schutz *et al.*, 1987). Las suspensiones resultantes fueron

agitadas a 80°C durante 2h y luego dejadas en reposo por 12h. Los sólidos así obtenidos fueron lavados por diálisis hasta que la conductividad del agua de lavado descendió por debajo de 25µS/cm y por último, secados a 60°C.

## 3. Métodos de caracterización

La composición química de la mica cruda MK se determinó por XPS (Tabla 1), gracias a que su alto grado de orden estructural, previamente establecido por difracción de rayos X (DRX) en polvo, posibilita la aproximación de que la composición química en la superficie del material sea representativa de la totalidad del mismo. De igual manera, el espesor de análisis ( $\lambda$  (nm)) para la mayoría de los elementos, corresponde al espesor de lámina de la arcilla, permitiendo aproximar el resultado del análisis de superficie, a un análisis de la masa del sólido. Las relaciones atómicas fueron corregidas con los factores de sensibilidad del instrumento.

Los patrones de DRX fueron obtenidos con un instrumento Philips 1500 provisto con un anticátodo de Cu y filtros de Ni, sobre las muestras previamente secadas a temperatura ambiente o calcinadas durante 2h a diferentes temperaturas. Para los materiales modificados se adoptó la técnica de placa orientada. El cambio en los valores  $d_{001}$  como función de la temperatura de calcinación del material, proporciona una apreciación directa acerca de la estabilidad térmica de las especies intercaladas en los sólidos de partida.

La modificación por intercalación – pilarización involucra el intercambio de los cationes que originalmente neutralizan la carga de la estructura, por oligómeros (Al<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>), por lo que una determinación de la capacidad de intercambio catiónico residual (CICres) de los sólidos modificados, proporciona un indicativo aproximado de la eficiencia del intercambio iónico. Los valores de CIC inicial y residual de los materiales (antes y después de la modificación respectivamente), se determinaron por análisis micro-Kjeldahl sobre las muestras previamente intercambiadas con solución 2M de acetato de amonio.

El contenido ácido de los sólidos se determinó por adsorción isotérmica de amoníaco (flujo = 5mL/min) a 150°C, seguida por desorción entre 150 – 400°C (rampa de 7°C/min) y tratamiento isotérmico a 400°C/12h sobre muestras previamente tratadas a 400°C/2h con 5mL/min de N<sub>2</sub>. Empleando este procedimiento, se asumirá que cada mmol de amoníaco corresponde a un mmol de H<sup>+</sup> en el sólido.

Las características texturales (área superficial y volumen de microporos) fueron obtenidas a partir de isothermas de

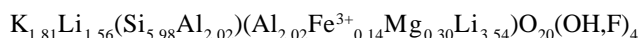
adsorción de  $N_2$  a la temperatura del nitrógeno líquido, empleando un sorptómetro Autosorb 1 de Quatromen Corporation®. Las muestras fueron desgasificadas a 300°C/8h. La superficie externa así como los volúmenes de microporo fueron determinados por medio del método propuesto por **M.J. Remy et al. (1996)**, para arcillas modificadas.

Los materiales modificados se denotan en adelante con el prefijo AIP- antecediendo la denominación abreviada correspondiente a cada material de partida.

## Resultados y discusión

### 1. Análisis químico de la muestra MK

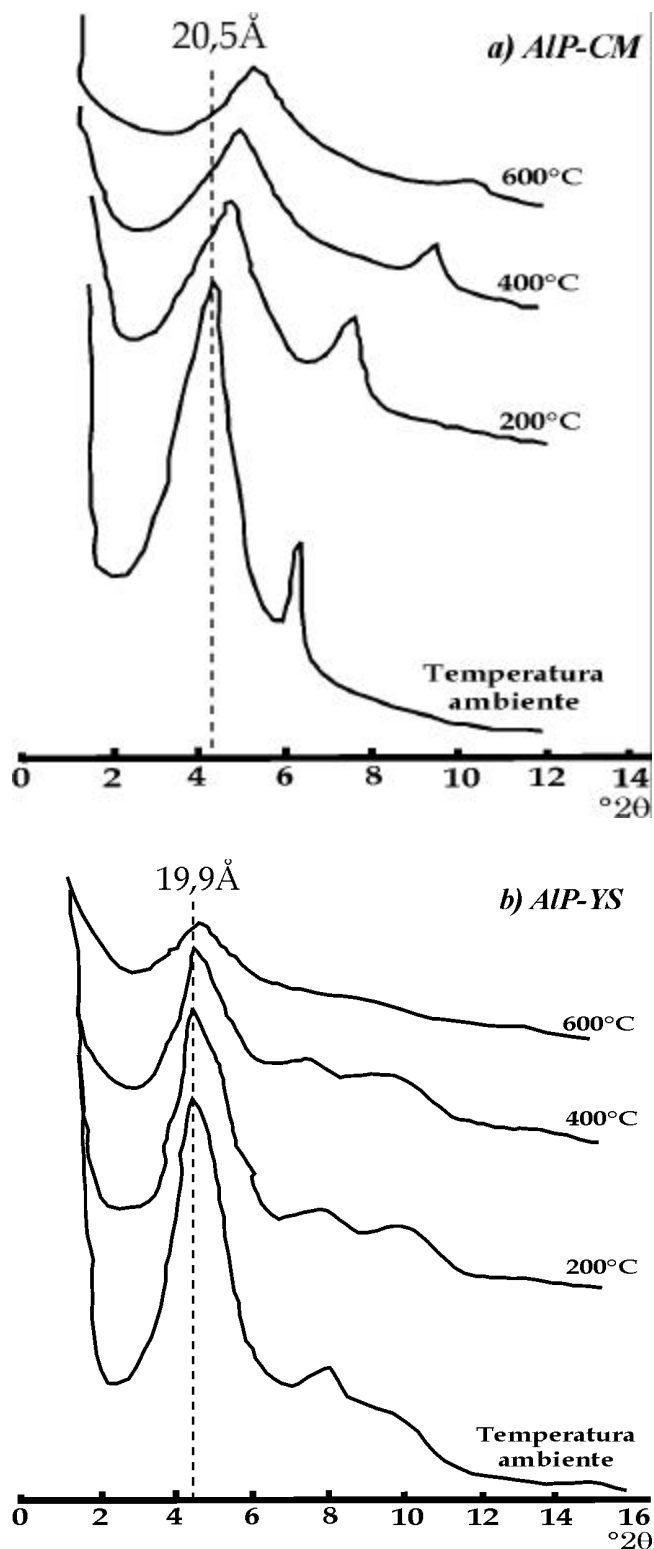
Aplicando el método propuesto por **D.C. Bain et al. (1995)** sobre los datos de XPS, la fórmula estructural tentativa para la mica natural MK sería:



Comparando la composición de litiomicas con diferentes cantidades de litio (desde litiomoscovitas a polilitionita) reportadas en literatura (**M.D. Foster et al., 1960**; **A.C.D. Newman et al., 1987**) con la obtenida para la muestra MK, la cantidad de Li parece anormalmente elevada, ya que proporciones tan grandes solo podrían estar acompañadas de una cantidad significativamente menor de Al. Desde un punto de vista analítico, el análisis por XPS es propenso a producir un resultado menos preciso para el litio ya que su factor de respuesta es diez veces menor que para el aluminio; en este caso además, el área del pico obtenida para el litio fue ocho veces menor que la del aluminio. En consecuencia, se puede suponer que la concentración de Li en este material fue sobreestimada por la técnica empleada en cuyo caso, los porcentajes atómicos de Si y Al en la muestra serían mayores, y el contenido de Li estaría preferiblemente asociado a las láminas octaédricas del material. De esta manera se puede considerar que la presencia de Li en la región interlamina del

**Tabla 2.** Espaciados basales y anchos de pico a altura media (hhpw) como función de la temperatura de calcinación

Temperatura (°C)	AIP-CM		AIP-YS		AIP-MNa	
	$d_{001}$ (Å)	hhpw (°2θ)	$d_{001}$ (Å)	hhpw (°2θ)	$d_{001}$ (Å)	hhpw (°2θ)
Ambiente	20,5	1,90	19,9	1,50	10,0	0,15
200	18,7	1,50	19,0	1,30	-----	-----
400	18,3	1,60	18,0	1,40	10,1	0,15
600	17,1	2,50	16,7	1,40	-----	-----



**Gráfica 1.** Patrones DRX para las esmectitas modificadas, tratadas a diferentes temperaturas

material es despreciable y el sólido MK, puede corresponder a un mineral tipo lepidolita con alto grado de sustitución isomórfica tetraédrica de Si por Al, responsable mayoritaria de la carga interlamina del mismo. Otra característica sobresaliente de este material es un alto contenido de potasio como catión de compensación, tal como se puede deducir a partir de los resultados obtenidos por DRX-polvo, los cuales presentan buena concordancia con la base de datos DRX-polvo de ASTM para este tipo de materiales (L.A. Galeano, 2000).

## 2. Análisis por difracción de rayos X

Los valores  $d_{001}$  así como los anchos de pico a altura media (hhpw) observados luego de la calcinación de los sólidos intercalados a diferentes temperaturas se muestran en la tabla 2. La distancia interlamina  $d_{001}$  para las esmectitas (AIP-CM, AIP-YS), corresponde con los valores típicamente reportados para arcillas exitosamente modificadas por pilarización (M.J. Remy *et al.* 1996). En el caso de la arcilla AIP-MNa, no se encuentra un valor que permita inferir la formación de pilares. Este comportamiento evidencia la gran dificultad que existe para modificar las arcillas, en la medida en que la carga interlamina promedio por celda unitaria se incrementa por encima de cierto valor. De otro lado, se puede observar que para AIP-CM y AIP-YS calcinados a 600°C la estructura permanece pilarizada, pero su espaciado interlamina decrece en la medida en que se incrementa la temperatura de calcinación (Figura 1), y tal efecto es aparentemente más acentuado para la montmorillonita. El hhpw para la reflexión del plano 001 proporciona un estimativo acerca de la "calidad" de los pilares estabilizados en la estructura (R.A. Schoonheydt *et al.*, 1993). En la Tabla 2, se puede observar que la AIP-saponita muestra menores valores hhpw que la AIP-montmorillonita independiente de la temperatura de calcinación, lo cual indica un mejor orden de apilamiento en la dirección cristalográfica  $c$ , asociado a una distribución aparentemente más homogénea de los pilares en la saponita.

## 3. Capacidad de intercambio catiónico inicial (CIC) y residual (CICres)

La capacidad de intercambio catiónico residual de los materiales modificados provee un estimativo de la carga interlamina de las arcillas que no ha sido compensada con especies de Al cargadas positivamente (pilares u oligómeros). En la Tabla 3, se muestran los valores CIC y la fracción de carga que ha sido compensada por intercalación de policationes de aluminio en todos los sólidos. Valores menores obtenidos para los materiales crudos respecto a los separados por tamaño de partícula (no muestra-

do), reflejan la contribución de las fases contaminantes en los primeros. Naturalmente en todos los casos, las muestras modificadas presentaron menores valores de CIC respecto a las muestras crudas, lo cual confirma que los materiales han intercambiado parte de sus cationes de compensación originales por aluminio, y que éste ha ocupado posiciones fijas en la estructura (entre las láminas). En el caso de las esmectitas, fueron obtenidos valores muy similares para AIP-CM y AIP-YS, lo cual indica que la cantidad de aluminio estabilizado en cada caso, es muy probablemente equivalente.

En el caso de los materiales tipo mica, los resultados indican una mejor compensación de carga en la muestra MNa que en la muestra MK (simplemente tamizada), lo cual evidencia la importancia de partir de la forma homioónica de los materiales en el tratamiento de intercalación. Por último, los valores de CIC muestran una gran diferencia entre los materiales tipo esmectita y el material tipo mica, donde el contenido de potasio como catión de compensación, teniendo en cuenta su estado no solvatado y su localización muy específica en los espacios estructurales de la lámina tetraédrica, mantiene "cerrada" la estructura limitando seriamente el intercambio catiónico.

## 4. Contenido ácido de los materiales

Los contenidos ácidos calculados a partir de la adsorción isotérmica de amoníaco a 150°C y su posterior desorción entre 150°C y 400°C se comparan en la Tabla 3. Se puede notar que las arcillas modificadas en general muestran mayor acidez que sus respectivas muestras crudas. Esto evidencia el efecto positivo que tiene el proceso de modificación sobre ciertas características particu-

**Tabla 3.** Capacidad de intercambio catiónico (CIC), fracción de carga compensada y contenido ácido (desorción de  $\text{NH}_3$ ) de las arcillas

Muestra	CIC (meq/100g)	Fracción de Carga Compensada	Desorción de $\text{NH}_3$ (meq H <sup>+</sup> /100g)
CM	54	-----	13
AIP-CM	10	0,81	24
YS	57	-----	30
AIP-YS	13	0,77	40
MK	31	-----	35
AIP-MK	22	0,30	33
MNa	59	-----	34
AIP-MNa	27	0,54	63

lares de los sólidos con el propósito por ejemplo, de optimizar su actividad en reacciones de catálisis ácida. De igual manera, parece evidente que un alto grado de sustitución isomórfica tetraédrica Al/Si, correlaciona directamente con el contenido ácido de estos materiales, ya que mientras tal tipo de sustitución se incrementa en el material de partida en el orden  $CM < YS < MK$ , un mayor número de sitios protónicos son susceptibles a ser titulados por la molécula sonda ( $NH_3$ ) en el material modificado. Como se ha indicado en estudios previos (S. Chevalier *et al.*, 1994; S. Moreno *et al.*, 1997), el ataque protónico a enlaces tetraédricos Si-O-Al genera grupos silanol (Si-OH—Al) térmicamente estables, cuyo carácter ácido ha sido evidenciado por adsorción de piridina. Lo anterior sugiere que la acidez es mayor para las arcillas trioctaédricas (YS, MK) respecto a las dioctaédricas, puesto que la sustitución isomórfica octaédrica que prevalece en estas últimas, genera menos sitios ácidos y posiblemente menos fuertes. Finalmente, sobresale el valor del contenido ácido para AIP-MNa (63meq./100g), significativamente mayor a los obtenidos para los otros sólidos. Las propiedades ácidas de este material podrían ser interesantes para aplicaciones catalíticas, aunque otras características como el patrón de difracción de rayos X no evidencie claramente que la modificación por intercalación - pilarización haya logrado expandir la estructura.

### 5. Características texturales

Las características texturales obtenidas a partir de isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno se resumen en la Tabla 4. El tipo de precursor de pilarización empleado, la carga de pilares y la naturaleza de la arcilla tienen un impacto sobre el tamaño y distribución de tamaño de poro, determinando la microporosidad del sólido (A. Gil *et al.*, 2000; Z. Ding *et al.*, 2001; Klopogge, J. T. 1998; A. Gil *et al.*, 2003). La macro- y mesoporosidad por su parte, se ven afectadas principalmente por el méto-

do de lavado y secado empleado en la obtención de las PILCs. Como se ha demostrado, existe una mayor capacidad de adsorción sobre las muestras pilarizadas que sobre las crudas (A. Molinard, 1994; P. Salerno *et al.*, 2001).

El incremento en la superficie específica BET ( $S_{BET}$ ) para las esmectitas después de la modificación, se puede atribuir preferencialmente a la formación de microporos, mientras que para las muestras tipo mica, éste se debe a la generación de superficie externa ( $S_{BET\ ext}$ ). Por su parte, el área superficial de la muestra MNa no se afecta por el tratamiento de modificación y probablemente su alta  $S_{BET}$  respecto a la de MK, obedece exclusivamente a sus diferencias en tamaño de partícula. En ambos materiales AIP-MK y AIP-MNa, los volúmenes de microporo tan bajos sugieren que los oligómeros de aluminio, durante el proceso de intercalación dado su alto impedimento para migrar hacia el interior de la región interlamina, se dispusieron mayoritariamente en muy pequeñas partículas de alúmina, vinculadas a la superficie externa de los materiales, produciendo sólidos con porosidad (meso y macro) similar a la de los materiales de partida. Respecto a las esmectitas modificadas, es de resaltar la mayor microporosidad generada sobre la saponita en comparación con la montmorillonita lo que confirma, al menos en parte, la mayor homogeneidad en la distribución del Al dentro de las láminas de saponita, lo cual fue igualmente señalado en el análisis DRX.

### Conclusiones

Los resultados del presente trabajo establecen que la expandibilidad de aluminosilicatos tipo 2: 1 se ve afectada fuertemente por la magnitud y localización de la sustitución isomórfica del material. Por un lado, aparentemente a mayor grado de sustitución isomórfica tetraédrica Al/Si, se logra una mayor especificidad en la interacción final pilar-estructura, y dentro de un rango de cargas interlaminares moderado, la modificación por intercalación - pilarización de arcillas trioctaédricas produce sólidos con mejores características texturales y sitios ácidos más abundantes y probablemente más fuertes que sus equivalentes dioctaédricas. Sin embargo, cuando se trata de expandir materiales con carga interlaminares elevada, se observa una gran dificultad para llevar a cabo el proceso de intercambio catiónico y generar la inserción de especies oligoméricas de aluminio.

Por otra parte, es interesante el fuerte incremento en el contenido ácido de la mica modificada (casi 60% más alto que el observado en una saponita totalmente expandida) cuando se practica homoionización con Na y sepa-

Tabla 4. Propiedades texturales de arcillas.

Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_{BET\ ext}$ ( $m^2/g$ )	$V_{poro}$ ( $cm^3/g$ )
CM	56	48	0,004
AIP-CM	118	18	0,053
YS	138	97	0,020
AIP-YS	212	51	0,084
MK	4	4	0,000
AIP-MK	25	20	0,003
MNa	51	47	0,002
AIP-MNa	52	47	0,003

ración por tamaño de partícula antes del proceso de intercambio, lo que sugiere que en el material modificado, tiene lugar una disposición morfológica significativamente diferente a la de la estructura de partida. De esta forma, el material AIP-MNa podría resultar un catalizador ácido apropiado en reacciones en donde el tamaño molecular de reactivos y productos sea lo suficientemente pequeño, para lograr que los problemas difusionales no limiten significativamente la reacción.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a la VRI-DIB de la Universidad Nacional de Colombia, proyectos Códigos 20201008671 y 20201007579, y a la Vicerrectoría de Investigaciones (VIPRI) de la Universidad de Nariño, por el soporte financiero para esta investigación.

### Bibliografía

- Bain D.C. & Smith B.F.L.** 1995. Chemical analysis of clay minerals in clay mineralogy. Capítulo 8 en: Spectroscopic and chemical determinative methods. Editado por M.J. Wilson, Chapman & Hall, London.
- Bottero J.Y., Cases J.M., Fiessinger F. & Poirier J.E.** 1980. Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions I. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions, *J. Phys. Chem. A* **84**: 2933-2939.
- Carvalho A.P., Martins A., Silva J.M., Pires J., Vasques H. & Brotas de Carvalho M.** 2003. Characterization of the acidity of Al- and Zr- pillared clays, *Clays Clay Miner.* **5**(3): 340-349.
- Chevalier S., Frank R., Lambert J.F., Barthomeuf D. & Suquet H.** 1994. Characterization of the porous structure and cracking activity of Al-pillared saponites, *Appl. Catal., A* **110**(2): 153-165.
- Del Rey-Perez-Caballero F.J. & Poncelet G.** 2000. Microporous 18Å Al-pillared vermiculites: preparation and characterization, *Microporous Mesoporous Mater.* **37**(3): 313-327.
- Ding, Z.; Klopogge, J. T., Frost, R., Lu, G. & Zhu, H.** 2001. Porous Clays and Pillared Clays-Based Catalyst. Part 2: A Review of the Catalytic and Molecular Sieve Applications. *Journal of Porous Materials.* **8**: 273-293.
- Directorio Minero de Colombia MININCO.** 1998. Cámara de Comercio, Bogotá.
- Figueras F.** 1988. Pillared clays as catalysts, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* **30**(3): 457-499.
- Foster M.D., Bryant B. y Hathaway J.** 1960. Iron-rich muscovite mica from The Grandfather Mountain area, North Carolina, *Amer. Miner.* **45**: 839-851.
- Galeano L.A.** 2000. Modificación y caracterización de mica colombiana y su evaluación catalítica en reacciones ácidas. Tesis de grado, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá - Colombia.
- Gil A.; Gandía, L. & Vicente, M. A.** 2000. Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays. *Catalysis Reviews-Science and Engineering.* **42**: 145-212.
- Gil A. & Gandía, L. M.** 2003. Microstructure and quantitative estimation of the micropore-size distribution of a alumina-pillared clay from nitrogen adsorption at 77K and carbon dioxide adsorption at 273K. *Chemical Engineering Science,* **58**, 3059-3075.
- Hashimoto K. & Toukai N.** 1999. Non-expanding mica incorporating alumina in the interlayer regions: A new preparation technique of fine particles of alumina, *J. Mol. Catal. A: Chem.,* **138**: 59-66.
- Johnson J.W., Brody J.F., Alexander R.M., Yacullo L.N. & Klein C.F.** 1993. Zirconia-pillared tetrasilicic fluoromicas, *Chem. Mater.* **5**(1): 36-42.
- Kerby M.C., Riley K.L., Long F.M., Jhonson J.W. & Brody J.F.** 1994. Exxon Research and Engineering Company. Pillared Micas, Estados Unidos, Patente No. 5,340,657.
- Klopogge, J. T.** 1998. Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: A review. *Journal of Porous Materials.* **5**: 5-41.
- Molina R., Schutz A. & Poncelet G.** 1994. Transformation of m-xylene over Al-pillared clays and Ultrastable Zeolite Y, *J. Catal.* **145**(1): 79-85.
- Molinard A.** 1994. Physicochemical and gas adsorption properties of ion exchanged Alumina Pillared Clays. Tesis doctoral, Antwerpen University (Belgium).
- Moreno S., Sun Kou R. & Poncelet G.** 1996. Hydroconversion of heptane over Pt/Al-pillared montmorillonites and saponites. A comparative study, *J. Catal.* **162**: 198-208.
- Moreno S., Sun Kou R. & Poncelet G.** 1997. Influence of preparation variables on the structural, textural, and catalytic properties of Al-pillared smectites, *J. Phys. Chem. B* **101**(9): 1569-1578.
- Mutis M.A.** 1983. Catálogo de los yacimientos, prospectos y manifestaciones minerales en Colombia. *Publ. Geol. Esp., Ingeominas* No. 13.
- Newman A.C.D. & Brown G.** 1987. The chemical constitution of clays en *Chemistry of clays and clay minerals.* Editado por A.C.D. Newman, Mineralogical Society – Monograph No 6, London. 48-81.
- Ocelli M.L., Bertrand J.A., Gould S.A. & Dominguez J.M.** 2000. Physicochemical characterization of a Texas montmorillonite pillared with polyoxocations of aluminum; part I: The microporous structure, *Microporous Mesoporous Mater.* **34**: 195-206.
- Pinzón J.A. & Requena J.** 1996. Caracterización y estudio reológico de una bentonita colombiana, *Boletín Soc. Esp. Ceram. y Vidrio* **35**(5): 337-344.
- Recursos Minerales de Colombia.** 1987. *Publ. Geol. Esp., Ingeominas* No. 1, 2° ed., Bogotá.
- Remy M.J., Vieira-Coelho A. & Poncelet G.** 1996. Surface area and microporosity of 1.8nm pillared clays from the nitrogen adsorption isotherms, *Microporous Mater.* **7**: 287-297.

**Salerno P., Asenjo M.B. & Mendioroz S.** 2001. Influence of preparation method on thermal stability and acidity of Al – PILCs, *Thermochim. Acta* **379**: 101-109.

**Schoonheydt R.A., Van den Eynde J., Tubbax H., Leeman H., Stuyckens M., Lenotte I. & Stone W.E.E.** 1993. The aluminum pillaring of clays: Part I, *Clays Clay Miner.* **41**(5): 598-607.

**Schutz A., Stone W.E., Poncelet G. & Fripiat J.J.** 1987. Preparation and characterization of bidimensional zeolite structures

obtained from synthetic beidellite and hydroxy-aluminum solutions, *Clays Clay Miner.* **35**(4): 251-261.

**Vieira-Coelho A. & Poncelet G.** 1991. Gallium, aluminum and mixed gallium-aluminum pillared montmorillonite: Preparation and characterization, *Appl. Catal., A* **77**(2): 303-314.

Recibido: agosto 14 de 2006

Aceptado para su publicación: diciembre 17 de 2007