



## ESTUDIO POR DRX DE LA INTERCALACIÓN-PILARIZACIÓN DE UN MINERAL DE ARCILLA TIPO 2:1 CON ESPECIES POLIOXOCATIÓNICAS DE ALUMINIO

### XRD STUDY ON THE INTERCALATION-PILLARING OF A 2:1 CLAY MINERAL WITH ALUMINUM POLYOXOCATIONIC SPECIES

J. G. Carriazo<sup>1\*</sup>, M-J. Saavedra<sup>2</sup> y M-F. Molina<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Carrera 30 No. 45-03. Bogotá-Colombia*

<sup>2</sup> *Departamento de Química, Universidad Pedagógica Nacional, Calle 72 No. 11-86. Bogotá-Colombia.*

Recibido 16 de Mayo 2009; Aceptado 7 de Agosto 2009

#### Resumen

El presente trabajo muestra la intercalación-pilarización exitosa de un mineral tipo esmectita (bentonita) con especies polioxocatiónicas de aluminio empleando soluciones precursoras de nitrato básico, la obtención en estado sólido del agente pilarizante y su caracterización por difracción de rayos X (DRX). La intercalación-pilarización del mineral procede mediante la inserción inicial de policationes con tamaño aproximado de 9.6 Å y la posible formación de fase  $\gamma$ -AlOOH luego de la calcinación. La caracterización del agente pilarizante, obtenido de la solución precursora de nitrato de aluminio en medio básico, permite identificar especies cristalinas cuyos patrones de difracción revelan la presencia probable del ión  $\epsilon$ -keggin (nitrato de  $\epsilon$ -keggin).

*Palabras clave:* arcilla pilarizada, ión keggin, intercalación-pilarización, esmectita.

#### Abstract

This work shows the successful intercalation-pillaring of a smectite-type clay mineral (bentonite) with aluminum polyoxocationic species by precursor solutions from basic nitrate, as well as the preparation in solid state of the pillaring agent and its characterization by X-ray diffraction (XRD). The intercalation-pillaring process is carried out through the initial insertion of polycations around 9.6 Å in size and the possible formation of  $\gamma$ -AlOOH after calcined. Characterization of the pillaring agent obtained by direct way from precursor solution (basic aluminum nitrate) allowed the identification of crystalline species whose diffraction patterns show the possible occurrence of the  $\epsilon$ -keggin ion ( $\epsilon$ -keggin nitrate).

*Keywords:* pillared clay, keggin ion, intercalation-pillaring, smectite.

#### 1. Introducción

El término arcilla hace referencia a la fracción mineral del suelo con tamaño de partículas  $< 2\mu\text{m}$ , producto de procesos de meteorización de rocas, que puede contener minerales de arcilla (esmectita o montmorillonita (Fig. 1a), vermiculita, caolinita, illita, etc.), óxidos e hidróxidos, tectosilicatos (cuarzo, feldspatos), entre otros (Moore y Reynolds, 1997; Thorez, 2003). Los minerales de arcilla son aluminosilicatos laminares resultantes de la asociación de entidades tetraédricas de silicatos y capas octaédricas en las cuales, un catión  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  está rodeado por seis grupos hidroxilo o átomos de oxígeno, con posibles sustituciones isomórficas tanto en la capa octaédrica como en la capa tetraédrica (Newman y Brown, 1987; Moore y Reynolds, 1997; Thorez, 2003).

El desarrollo de procesos de intercalación de minerales de arcilla con estructuras inorgánicas, y las primeras estrategias de síntesis de arcillas pilarizadas como materiales microporosos (tamices moleculares), a mediados de 1970, generaron nuevas alternativas de investigación hacia la preparación de materiales con propiedades adsorbentes, de separación molecular o catalíticas (Vaughan, 1988; Klopogge, 1998; Gil y col., 2000; Ding y col., 2001; Barrera y col., 2005; De Stefanis y Tomlinson, 2006; Centi y Perathoner, 2008). Los campos de aplicación de estos materiales son amplios, debido a la posibilidad de intercalar diferentes tipos de pilares, haciéndolos apropiados para procesos específicos de adsorción o catálisis. La introducción de pilares inorgánicos, además de mejorar la resistencia y la estabilidad del material, incrementa la

\* Autor para la correspondencia. E-mail: jcarriazog@unal.edu.co  
Fax: 057-1-3165220

microporosidad y provee mayor área superficial en el sólido, permitiendo la accesibilidad de reactivos hacia sitios potencialmente activos para la catálisis de ciertas reacciones.

En la actualidad varios trabajos importantes de revisión de literatura revelan el elevado incremento en el número de investigaciones sobre la modificación de arcillas a través de procesos de pilarización, destacando el empleo de estos materiales como catalizadores en una amplia gama de reacciones (Kloprogge, 1998; Gil y col., 2000; Ding y col., 2001; Serwicka y Bahrnowski, 2004; De Stefanis y Tomlinson, 2006; Centi y Perathoner, 2008): hidrogenación, deshidrogenación, hidroxilación, esterificación, desproporción, epoxidación, alquilación, isomerización, Fischer-Tropsch, reformado de metano, oxidación total de compuestos orgánicos en medio acuoso, oxidación de CO y compuestos orgánicos volátiles, craqueo catalítico de aceites vegetales (obtención de biocombustibles), etc.

El procedimiento de pilarización consiste en introducir, mediante intercambio iónico, una especie policatiónica inorgánica (polihidroxocación o polioxocación) en el espacio interlaminar del mineral de arcilla (intercalación), el cual luego de ser sometido a procedimientos de lavado, secado y calcinación genera el material pilarizado. Durante la calcinación el polioxocación metálico produce un óxido que se fija fuertemente a la arcilla. A dicho óxido se le llama "pilar" y el material resultante es una arcilla pilarizada (Fig. 1b).

Los procedimientos generales de síntesis de arcillas pilarizadas han sido ampliamente estudiados y reportados en literatura durante los últimos años (Kloprogge, 1998; Gil y col., 2000; De Stefanis y Tomlinson, 2006). En general, la síntesis requiere materiales de partida con buena capacidad de expansión para permitir la penetración e intercambio de especies inorgánicas voluminosas en los espacios interlaminares del mineral, propiedad que es típica de los minerales esmectíticos (minerales 2:1). La pilarización de arcillas con especies polihidroxocatiónicas de Al con estructura keggin,  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ , ha sido la más investigada; por lo cual se conoce una serie de parámetros de estricto control sobre este tipo de procesos, como por ejemplo: la concentración del metal y la relación OH/metal en la solución pilarizante, la concentración de la suspensión de la arcilla, el pH, la temperatura y el tiempo de envejecimiento de la solución o del material intercalado (Sterte, 1988; Vaughan, 1988; Gil y col. 2000).

El polihidroxocación keggin,  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ , abreviado como  $Al_{13}$ , está formado por un ión  $Al^{3+}$  en posición central, tetraédricamente coordinado a átomos de oxígeno ( $AlO_4$ ) y rodeado por 12 iones  $Al^{3+}$  en coordinación octaédrica ( $AlO_6$ ) (Furrer y col., 1992; Oszkó y col., 1999; Gao y col., 2005; Casey, 2006) (Fig. 1c). El ión keggin en solución se ha estudiado extensamente

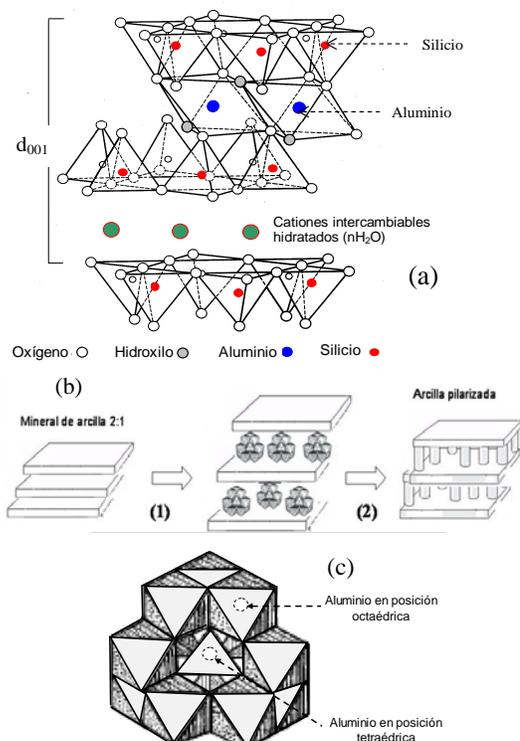


Fig. 1. a) Estructura de un mineral de arcilla tipo 2:1 (tipo esmectita). b) Esquema del proceso de intercalación-pilarización con el polioxocación de aluminio keggin: (1) Intercalación por intercambio iónico con el polioxocación, (2) Formación de pilares por calcinación del material. c) Estructura del polihidroxocación de Al "ión keggin"  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ .

por técnicas como resonancia magnética nuclear (RMN) y mediciones potenciométricas. Recientemente Casey (2006) publicó una importante revisión actualizada sobre las diferentes especies polihidroxocatiónicas de aluminio en medio acuoso, destacando la existencia de cinco isómeros del ión keggin ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ), correspondiendo el isómero  $\epsilon$  a la estructura clásica del policatión. El  $\epsilon$ - $Al_{13}$  es usualmente sintetizado mediante la adición de cantidades adecuadas de una solución básica sobre soluciones acuosas de  $Al^{3+}$ , en un rango de  $10^{-5}$  a 1 mol/L, y temperaturas alrededor de  $80^\circ C$  (Casey, 2006), empleando diferentes sales precursoras como cloruro o nitrato. El uso de nitrato en vez de cloruro no ocasiona cambios en las especies formadas en la hidrólisis ni en su velocidad de formación (Vogels y col., 2005), razón por la cual en muchos procesos de síntesis se prefiere el empleo de nitrato de aluminio en vez del cloruro, buscando evitar la posible contaminación del sólido final con iones Cl.

Por otra parte, varios trabajos de literatura muestran la obtención del ión keggin y su caracterización en estado sólido mediante precipitación previa en forma de sulfato o de selenato (Furrer y col., 1992; Aouad y col., 2006;

Casey, 2006). Sin embargo, aunque muchos trabajos emplean nitrato como precursor de las especies polihidroxocatiónicas de aluminio en la pilarización de minerales de arcilla (Klopprogge, 1998; Barrera y col., 2005; Carriazo y col., 2005, Carriazo y col., 2007a, 2007b; Itadani y col., 2007), se tiene poca información sobre la estructura cristalina del nitrato de keggín y probablemente el trabajo publicado por Aouad y col. (2006) sea el primero y único en reportar información sobre difracción de rayos X de este oligómero en forma de nitrato, obteniendo especies pobremente cristalizadas y observando sólo una señal ancha en el valor  $d = 1.1$  nm (Aouad y col., 2006).

El presente trabajo muestra la pilarización de una arcilla esmectítica con especies polihidroxocatiónicas de aluminio y su caracterización por difracción de rayos X (DRX), con el objeto de ilustrar y recontextualizar el proceso de síntesis de éstos materiales, además de proporcionar información adicional (nueva) sobre las características cristalinas de la estructura del nitrato de keggín y de la especie final intercalante en arcillas pilarizadas con Al.

## 2. Parte experimental

### 2.1. Síntesis del sólido pilarizado

El material de partida es una arcilla montmorillonítica (bentonita natural), proveniente del Valle del Cauca (Colombia) y comercializada por la empresa Bentocol (Colombia), previamente separada por tamaño de partícula ( $<2\mu\text{m}$ ) y homoionizada con una solución de cloruro de sodio 1N (Carriazo y col., 2007c). Este mineral fue caracterizado estructural y texturalmente en trabajos recientes (Carriazo y col., 2007c). Para la modificación de la arcilla, se prepara una solución polihidroxocatiónica de  $\text{Al}^{3+}$  (que contiene mayoritariamente el ión keggín, según reportes de literatura (Sterte, 1988; Furrer y col., 1992; Casey, 2006; Allouche y Taulelle, 2003)) a partir de nitrato de aluminio (Merck 95%), mediante la adición lenta (gota a gota,  $\approx 0.5$  mL/min) de una solución 0.2 M de NaOH (Merck 99%) sobre la solución acuosa de  $\text{Al}^{3+}$  (0.2 M), en agitación magnética constante y a temperatura ambiente ( $20^\circ\text{C}$ ), hasta obtener una relación OH/metál = 2. La solución final se somete a envejecimiento durante 2 horas a  $60^\circ\text{C}$ , y luego de su enfriamiento a temperatura ambiente se realiza la medición del pH, obteniéndose un valor de 3.70.

El proceso de pilarización de la arcilla se lleva a cabo mediante intercambio iónico de este material con la solución polihidroxocatiónica de aluminio previamente envejecida (solución pilarizante), conservando la relación de 20 miliequivalentes de  $\text{Al}^{3+}$  por cada gramo de arcilla. Para ello se adiciona lentamente (gota a gota) la solución pilarizante a una suspensión acuosa (2%

p/v) de arcilla (hidratada previamente durante 24 horas) y luego se deja en agitación durante 3 horas a temperatura ambiente. El sólido intercambiado se lava por centrifugación hasta fin de nitratos, se seca en estufa a  $25^\circ\text{C}$  y finalmente se calcina en mufla (empleando atmósfera estática y rampa de calentamiento) a 100, 200, 300 y  $400^\circ\text{C}$  durante 2 horas para cada valor de temperatura.

### 2.2. Obtención de la especie pilarizante de aluminio (ión keggín) en estado sólido

La especie pilarizante sólida se obtiene mediante cristalización de una alícuota de la solución pilarizante (preparada y envejecida como se indicó anteriormente). El sólido cristalizado se lava con metanol, se seca a  $25^\circ\text{C}$  y luego se calcina a  $400^\circ\text{C}$  en atmósfera estática y rampa de calentamiento.

### 2.3. Caracterización de los sólidos

Los análisis de difracción de rayos X (DRX) se realizaron en un difractor Philips PW 1820, con anticátodo de cobre (radiación  $\text{K}\alpha$ ,  $\lambda=1.54056\text{\AA}$ ), en geometría  $2\theta$  y configuración Bragg-Brentano, sobre las muestras a temperatura ambiente y empleando la técnica de placa orientada, con tamaño de paso de  $0.05^\circ 2\theta$  y tiempo de paso de 2s. Por otra parte, los espaciados interplanares ( $d$ ) se determinaron mediante la ecuación de Bragg ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ ) y la modificación mediante intercalación-pilarización del mineral de arcilla se evaluó por el incremento del espaciado basal ( $d_{001}$ ) (Moore y Reynolds, 1997; Tomlinson, 1998; Gil y col., 2000; Carriazo y col., 2005) (primer pico en ángulo  $2\theta$  más bajo).

## 3. Resultados y discusión

La Fig. 2a muestra el corrimiento de la posición de la señal correspondiente al espaciado basal ( $d_{001}$ ) hacia valores menores (de  $14.7\text{\AA}$  a  $10.5\text{\AA}$ ), es decir hacia valores mayores de ángulo  $2\theta$ , como consecuencia del efecto térmico sobre el mineral natural. El comportamiento observado debido al calentamiento del material natural es típico de arcillas tipo esmectita y es interpretado como una consecuencia de la deshidratación de los iones de intercambio localizados en los espacios interlaminares de la estructura 2:1 (Moore y Reynolds, 1997; Thorez, 2003).

De otro lado, el desplazamiento del espaciado basal ( $d_{001}$ ) hacia valores mayores (de  $14.7\text{\AA}$  para el mineral natural, a  $19.6\text{\AA}$  para el mineral intercalado, ambos secados a  $25^\circ\text{C}$ ) (Fig. 2b) revela la inserción efectiva de especies polioxocatiónicas de aluminio en los espacios interlaminares del mineral de arcilla como consecuencia del proceso de intercambio iónico con la solución pilarizante. Dicho resultado se confirma con la reducción del espaciado basal hasta un valor de sólo  $17.0\text{\AA}$  luego de la calcinación a

400°C, generando una especie más estable (arcilla pilarizada) como consecuencia de la deshidratación de las especies polihidroxocatiónicas hasta formar óxidos (“nanoclusters”) de aluminio (pilar) (Gil y col., 2000; Serwicka y Bahranowski, 2004; De Stefanis y Tomlinson, 2006). El valor de la señal  $d_{001}=19.6\text{\AA}$  permite estimar el tamaño promedio de las especies intercaladas en el material, aproximadamente  $9.6\text{\AA}$ , toda vez que la literatura (Moore y Reynolds, 1997; Thorez, 2003) establece que el valor de espaciado  $d_{001}$  para un mineral tipo esmectita (Fig. 1a) totalmente deshidratado, y sin especies intercalantes en los espacios interlaminares, genera un valor cercano a  $10\text{\AA}$  (mineral colapsado). Lo anterior indica que las especies intercaladas en el material probablemente corresponden al ión keggin hidratado, cuyo tamaño reportado en literatura es de  $\approx 9\text{\AA}$  (Sterte, 1988; Tomlinson, 1998; Vicente y Lambert, 2003; Aouad y col., 2006).

Por otra parte, la señal en ángulo  $2\theta = 6^\circ$  ( $d=14.7\text{\AA}$ ) para el mineral intercalado (Fig. 2b), que se conserva aún después de su calcinación, revela una pequeña fracción de arcilla modificada mediante intercalación con especies policatiónicas de menor tamaño. En efecto, se considera que la solución pilarizante consiste en un equilibrio del ión  $[\text{Al}_3\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  con oligómeros de menor tamaño, donde el ión predominante, bajo las condiciones de síntesis del presente trabajo (relación OH/Al, temperatura y tiempo de envejecimiento), es el keggin (Bottero y col., 1980; Sterte, 1988; Furrer y col., 1992; Tomlinson, 1998; Gao y col., 2005).

De igual forma, la Fig. 3a muestra el perfil de difracción de rayos X para la especie pilarizante obtenida en estado sólido. En el difractograma se observan señales bien definidas con valores de espaciado interplanar  $13.0\text{\AA}$ ,  $11.3\text{\AA}$ ,  $3.2\text{\AA}$ ,  $3.0\text{\AA}$ ,  $2.8\text{\AA}$ ,  $1.9\text{\AA}$ ,  $1.4\text{\AA}$ ,  $1.3\text{\AA}$ , revelando la alta cristalinidad del sólido, a diferencia de las señales correspondientes a especies relativamente amorfas detectadas en trabajos anteriores (Aouad y col., 2006) para el agente pilarizante de aluminio obtenido a partir del precursor comercial “chlorhydrol®”. Sin embargo, es obvio que la señal a  $11.3\text{\AA}$  es coincidente con la única señal claramente observada en los trabajos de Aouad y col. (2006) y asignada al ión  $\epsilon$ -keggin obtenido en forma de nitrato o al obtenido a partir de chlorhydrol®. Además vale la pena anotar que, estos autores (Aouad y col., 2006) desarrollan la cristalización del nitrato de keggin por una vía diferente: mediante la adición de nitrato de bario a una solución del sulfato de keggin, observando grandes dificultades en la obtención de perfiles de difracción claros.

Teniendo en cuenta que, luego de la purificación del producto de síntesis (polioxocación de aluminio) es probable que existan trazas de sales remanentes como  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  (sal precursora) o  $\text{NaNO}_3$  (subproducto de la reacción entre  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{NaOH}$ ), se procedió con la verificación de la

presencia de dichas sales contaminantes mediante difracción de rayos X. Para ello, y bajo las mismas condiciones descritas en la parte experimental (pero empleando la técnica de polvo), se tomaron los difractogramas de una muestra de nitrato de aluminio (Merck 95%) y de una muestra de nitrato de sodio (J. T. Baker, R.A.) (Figs. 3b y 3c). En la Fig. 3b se observan perfiles de difracción totalmente diferentes y sin ninguna señal coincidente, lo cual descarta la presencia de nitrato de aluminio como especie remanente en el sólido final.

Un análisis detallado de la Fig. 3c muestra tres señales coincidentes ( $2\theta = 29.4^\circ$ ,  $2\theta = 31.9^\circ$  y  $2\theta = 48.0^\circ$ ) entre los patrones de difracción de la especie pilarizante y el nitrato de sodio. Aunque dichas señales no guardan la misma relación de intensidad, no se descarta la posibilidad de que éstas

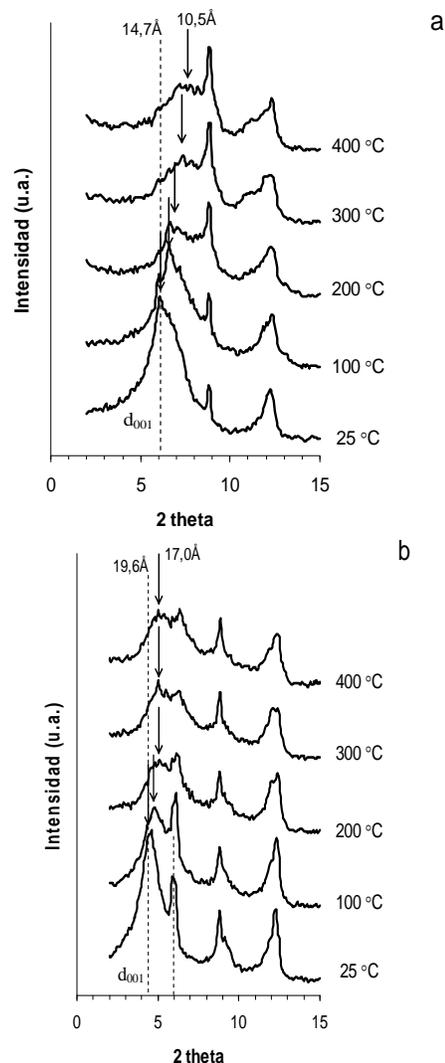


Fig. 2. Patrones de difracción de rayos X para la arcilla natural (a) y modificada por intercalación-pilarización (b), tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

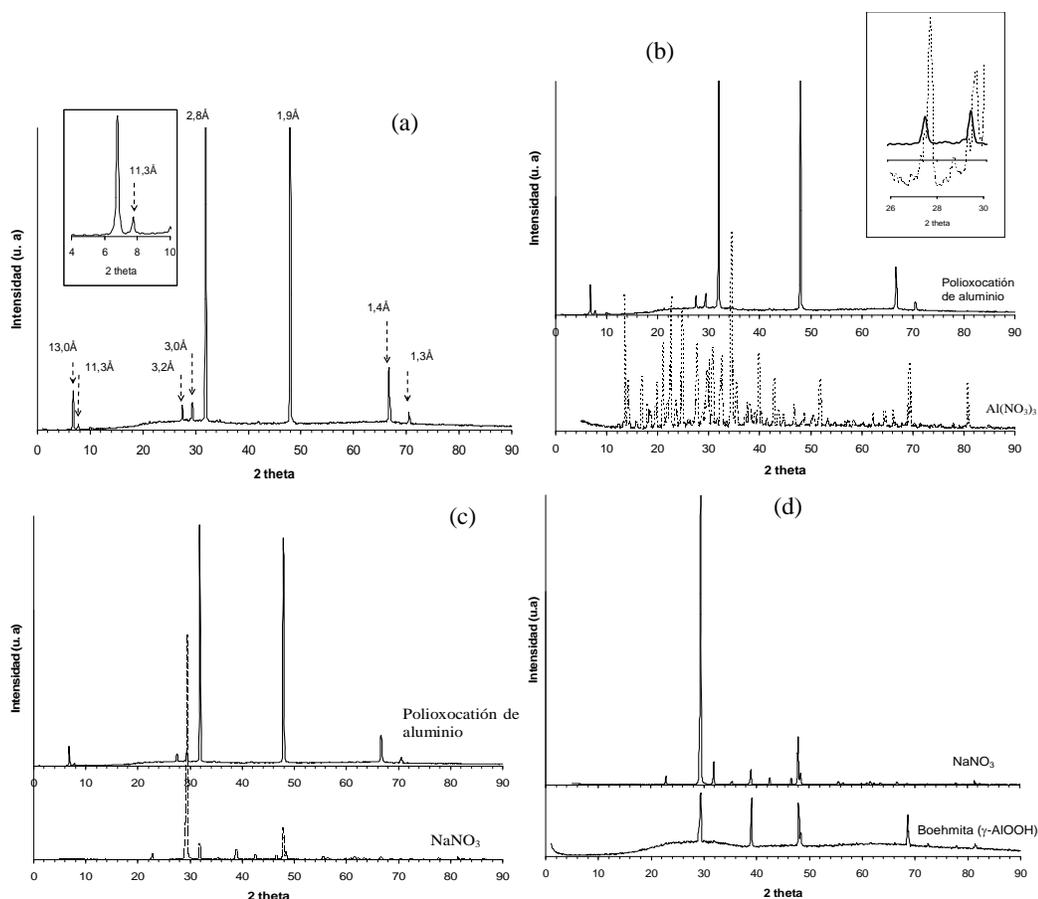


Fig. 3. Difractogramas de rayos X: a) para el sólido obtenido a partir de la solución pilarizante de aluminio (solución polioxocatiónica: ión keggin) a temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ). b) Comparación del perfil de difracción de este sólido con el perfil del nitrato de aluminio. c) Difractogramas de rayos X para la especie polioxocatiónica de aluminio en estado sólido y para el nitrato de sodio. d) Patrones de difracción de rayos X para el agente pilarizante calcinado a  $400^{\circ}\text{C}$  (boehmita:  $\gamma\text{-AlOOH}$ ) y para el  $\text{NaNO}_3$ .

probablemente reciban cierta contribución de la sal  $\text{NaNO}_3$  contaminante. Sin embargo, la calcinación de la especie pilarizante a  $400^{\circ}\text{C}$  (Fig. 3d) origina una variación en la posición de la mayoría de las señales de difracción, desapareciendo la señal de  $2\theta = 31.9^{\circ}$ , pero manteniendo constante las señales de  $2\theta = 29.4^{\circ}$  y  $2\theta = 48.0^{\circ}$ , lo que finalmente indica que la señal observada en el ángulo  $2\theta = 31.9^{\circ}$  no corresponde al nitrato de sodio. En suma es posible afirmar que, en su mayoría las señales observadas en el difractograma de la Fig. 3a pueden atribuirse al agente pilarizante de aluminio en estado sólido, probablemente al ión keggin como componente principal, teniendo en cuenta el tamaño observado mediante el proceso de pilarización ( $\approx 9\text{\AA}$ ) y la información de literatura (Aouad y col., 2006). La Fig. 3d muestra el patrón de difracción de rayos X para el polihidroxocación de aluminio luego de ser calcinado a  $400^{\circ}\text{C}$  en atmósfera estática. La comparación cuidadosa de las señales de difracción de este sólido con las correspondientes al sólido obtenido a  $25^{\circ}\text{C}$  (Fig. 3a) revelan la evolución de una nueva fase cristalina, cuyas “reflexiones” ( $2\theta$  :

$29.4^{\circ}$ ,  $39.0^{\circ}$ ,  $48.0^{\circ}$  y  $68.0^{\circ}$ ) son características de una forma de alúmina conocida como boehmita ( $\gamma\text{-AlOOH}$ ) (Khalil, 1998; Hwang y col., 2001; Geiculescu y Strange, 2003; Hochepped y col., 2003). En consecuencia, es de esperarse que en la síntesis de la arcilla pilarizada con aluminio (luego de la calcinación en atmósfera estática a  $400^{\circ}\text{C}$ ) se genere la especie boehmita en los espacios interlaminares del mineral como constituyente esencial del pilar.

### Conclusiones

El procedimiento de síntesis empleado permite la intercalación-pilarización exitosa de minerales esmectíticos con la posible inserción de iones keggin con tamaño aproximado de  $9.6\text{\AA}$ , como especies polioxocatiónicas predominantes en el proceso. La preparación y cristalización directa del agente pilarizante, a partir de la solución precursora de nitrato de aluminio en medio básico, permite obtener especies cristalinas cuyos patrones de difracción revelan la presencia probable del ión  $\varepsilon$ -keggin (nitrato de  $\varepsilon$ -keggin), generando nueva información

sobre los patrones de difracción de las sustancias cristalinas responsables de la intercalación de minerales arcillosos durante la síntesis de arcillas pilarizadas con nitrato de aluminio en medio básico. Adicionalmente, se observa que el proceso de calcinación del sólido pilarizante conduce a la formación de boehmita ( $\gamma$ -AlOOH), posible especie final constituyente del pilar.

## Referencias

- Allouche L., Taulelle F. (2003). Conversion of Al<sub>13</sub> keggin  $\epsilon$  into Al<sub>30</sub>: a reaction controlled by aluminum monomers. *Inorganic Chemistry Communications* 6, 1167-1170.
- Aouad A., Pineau A., Tchoubar D., Bergaya F. (2006). Al-pillared montmorillonite obtained in concentrated media. Effect of the anions (nitrate, sulphate and chloride) associated with the Al species. *Clays and Clays Minerals* 54, 626-627.
- Barrera-Vargas M., Valencia-Rios J., Vicente M., Korili S., Gil A. (2005). Effect of the platinum content on the microstructure and micropore size distribution of Pt/alumina-pillared clays. *Journal of Physical Chemistry B* 109, 23461-23465.
- Bottero J. Y., Cases J. M., Flessinger F., Poirier J. E. (1980). Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. 1. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions. *Journal of Physical Chemistry* 84, 2933-2939.
- Casey W. H. (2006). Large aqueous aluminum hydroxide molecules. *Chemical Reviews* 106, 1-16.
- Carriazo J., Martínez L., Odriozola J. A., Moreno S., Molina R., Centeno M. A. (2007a) Gold supported on Fe, Ce and Al pillared bentonites for CO oxidation reaction. *Applied Catalysis B* 72, 157-165.
- Carriazo J., Centeno M. A., Odriozola J. A., Moreno S., Molina R. (2007b) Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions. *Applied Catalysis A* 317, 120-128.
- Carriazo J., Molina R., Moreno S. (2007c). Caracterización estructural y textural de una bentonita colombiana. *Revista Colombiana de Química* 36(2), 213-225.
- Carriazo J., Guélou E., Barrault J., Tatibouët J-M., Molina R., Moreno S. (2005). Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: characterization and catalytic activity. *Catalysis Today* 107-108, 126-132.
- Centi G., Perathoner S. (2008). Catalysis by layered materials: A review. *Microporous and Mesoporous Materials* 107, 3-15.
- De Stefanis A., Tomlinson A. (2006). Towards designing pillared clays for catalysis. *Catalysis Today* 114, 126-141.
- Ding Z., Klopogge J., 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.
- Furrer G., Ludwig C., Schindler P. W. (1992). On the chemistry of the keggin Al<sub>13</sub> polymer. Acid-Base properties. *Journal of Colloid and Interface Science* 149, 56-67.
- Gao B.-Y., Chu Y.-B., Yue Q.-Y., Wang B.-J., Wang S.-G. (2005). Characterization and coagulation of a polyaluminum chloride (PAC) coagulant with high Al<sub>13</sub> content. *Journal of Environmental Management* 76, 143-147.
- Geiculescu A. C., Strange T. F. (2003). A microstructural investigation of low-temperature crystalline alumina films grown on aluminum. *Thin Solid films* 426, 160-171.
- 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.
- Hochepeid J.-F.; Ilioukhina O., Berger M.-H. (2003). Effect of the mixing procedure on aluminum (oxide)-hydroxide obtained by precipitation of aluminum nitrate with soda. *Materials Letters* 57, 2817-2822.
- Hwang K-T; Lee H-S, Lee S-H., Chung K-C, Park S-S, Lee J-H. (2001). Synthesis of aluminium hydrates by a precipitation method and their use in coatings for ceramic membranes. *Journal of the European Ceramic Society* 21, 375-380.
- Itadani A., Tanaka M., Abe T., Taguchi H., Nagao M. (2007). Al-pillared montmorillonite clay minerals: low pressure CO adsorption at room temperature. *Journal of Colloid and Interface Science* 313, 747-750.
- Khalil K. M. S. (1998). Synthesis of short fibrous boehmite suitable for thermally stabilized transition aluminas formation. *Journal of Catalysis* 178, 198-206.
- Klopogge J. T. (1998). Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: A review. *Journal of Porous Materials* 5, 5-41.
- Moore D. M., Reynolds R. C. (1997). *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. New York, Oxford University Press. p.p. 16, 146-157, 229-258.
- Newman A. C. D., Brown G. (1987). The Chemical Constitution of Clays. In: *Chemistry of Clay and Clay Minerals*. London: A. C. D. Newman, editor, Mineralogical Society. p.p. 1-127.
- Oszkó A., J. Kiss, I. Kiricsi. (1999). XPS investigations on the feasibility of

- isomorphous substitution of octahedral  $\text{Al}^{3+}$  for  $\text{Fe}^{3+}$  in keggin ion salts. *Physical Chemistry and Chemical Physics* 1, 2565-2568.
- Serwicka E., Bahranowski K. (2004). Environmental catalysis by tailored materials derived from layered minerals. *Catalysis Today* 90, 85-92.
- Sterte J. (1988). Hydrothermal treatment of hydroxylation precursor solutions. *Catalysis Today* 2, 219-231.
- Thorez J. (2003). *Practical XRD analysis of clay minerals. Workshop* (vol. 1). Bogotá, Universidad Nacional de Colombia. p.p. 1-6, 31, 37-38.
- Tomlinson A. G. W. (1998). Characterization of pillared layered structures. *Journal of Porous Materials* 5, 259-274.
- Vaughan D. E. (1988). Pillared clays. A historical perspective. *Catalysis Today* 2, 187-198.
- Vicente M. A., Lambert J. F. (2003). Al-pillaring of saponites with the Al polication  $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{15+}$  using a new synthetic route. *Clays and Clay Minerals* 51, 169-172.
- Vogels R., Klopogge J. T., Geus J. W. (2005). Homogeneous forced hydrolysis of aluminum through the thermal decomposition of urea. *Journal of Colloid and Interface Science* 285, 86-93.