

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y TEXTURAL DE UNA BENTONITA COLOMBIANA

STRUCTURAL AND TEXTURAL CHARACTERIZATION OF A COLOMBIAN BENTONITE

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E TEXTURAL DE UMA BENTONITA COLÔMBIANA

José Carriazo, Rafael Molina, Sonia Moreno¹

Recibido: 1/06/07 – Aceptado: 23/08/07

RESUMEN

En el presente trabajo se caracteriza una arcilla-bentonita colombiana (Valle del Cauca), mediante difracción de rayos X, técnicas espectroscópicas (IR, RMN y EPR) y análisis textural. Los resultados indican que el componente principal en este material natural es una esmectita dioctaédrica (aluminosa). Igualmente, los resultados de RMN de ²⁹Si y de ²⁷Al revelan la substitución isomórfica de Al³⁺ por Si⁴⁺ en la capa tetraédrica. El estudio de EPR evidencia la presencia de hierro (III) ocupando posiciones en la capa octaédrica del mineral de arcilla y formando *nanoclusters*, posiblemente de óxidos u oxihidróxidos. El análisis textural indica que el material es predominantemente mesoporoso.

Palabras clave: arcilla natural, bentonita, esmectita, caracterización de arcillas.

ABSTRACT

In the present work a Colombian bentonite (from Valle del Cauca) was characterized by X-ray diffraction, spectroscopic techniques (IR, NMR and EPR) and textural analysis. The results indicate that dioctahedral (aluminian) smectite is the principal component in the natural material. In addition, both ²⁹Si NMR and ²⁷Al NMR analysis reveal the isomorphous substitution of Al³⁺ by Si⁴⁺ in the tetrahedral sheet. The EPR study shows iron (III) in octahedral sheet positions of the clay mineral besides “nanoclusters” probably in oxides or oxyhydroxides form. The textural analysis indicates that the bentonite is predominantly a mesoporous material.

Key words: natural clay, bentonite, smectite, characterization of clays.

¹ Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Bogotá, Colombia. smorenog@unal.edu.co

RESUMO

No presente trabalho caracterizou-se uma argila-bentonita colômbiana (Vale do Cauca), mediante difração de raios X, técnicas espectroscópicas (IV, RMN e EPR) e análise textural. Os resultados indicam que o composto principal neste material natural é uma esmectita dioctaédrica (aluminous). Também os resultados de RMN de ^{29}Si e de ^{27}Al revelam a substituição isomórfica de Al^{3+} por Si^{4+} na camada tetraédrica. O estudo de EPR evidência a presença de Ferro (III) ocupando posições na camada octaédrica do mineral de argila e formando *nanoclusters*, possivelmente de óxidos ou oxihidróxidos. A análise textural indica que o material é predominantemente mesoporoso.

Palavras-chave: argila natural, bentonita, esmectita, caracterização de argilas.

INTRODUCCIÓN

La bentonita es un material natural (arcilla) cuyo constituyente mayoritario es la montmorillonita, un mineral de arcilla tipo 2:1 (1). En principio, 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, vermiculita, caolinita, illita, etc.), óxidos e hidróxidos, tectosilicatos (cuarzo, feldspatos), entre otros (2). Los minerales de arcilla son aluminosilicatos laminares resultantes de la asociación de entidades tetraédricas de silicatos y capas octaédricas en las cuales un catión Al^{3+} o Mg^{2+} está rodeado por seis grupos hidroxilos o átomos de oxígeno, con posibles sustituciones isomórficas

tanto en la capa octaédrica como en la capa tetraédrica (1-3).

Las arcillas tienen un amplio rango de aplicaciones; entre otras, son empleadas como adsorbentes de iones metálicos y sustancias tóxicas, en procesos de descontaminación de aguas. En catálisis heterogénea se han empleado arcillas desde hace muchos años (4, 5) y, particularmente las montmorillonitas, resultan muy interesantes por diferentes razones; por ejemplo, son materiales disponibles en la naturaleza, se caracterizan por una acidez-basicidad variable, poseen valores de capacidad de intercambio iónico importantes y en consecuencia tienen una buena capacidad para insertar especies voluminosas orgánicas o inorgánicas en los espacios interlaminares. Estos materiales se utilizan igualmente en la fabricación de papel, pinturas, detergentes, insecticidas, como lubricantes en la extracción de hidrocarburos y en la elaboración de formulaciones farmacéuticas. De otro lado, 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 (5-9), destacando el empleo de minerales esmectíticos y ampliando aún más el espectro de empleo de tales materiales.

La bentonita evaluada en el presente trabajo se explota y distribuye comercialmente en Colombia (Tuluá, Valle del Cauca) por la empresa Bentonitas de Colombia, y ha sido caracterizada parcialmente en trabajos anteriores (10-14). Igualmente, se ha empleado en varias investigaciones científicas recientes por su interés como soporte catalítico, revelando propiedades excelentes como se repor-

ta en algunas publicaciones internacionales (15-18). Sin embargo, aunque algunos trabajos de Pinzón y Requena (13) demuestran (mediante difracción de rayos X) la naturaleza esmectítica de esta bentonita, se centran en el conocimiento de las propiedades reológicas y la modificación de este material para obtener arcillas organofílicas (10-14). Dentro de este contexto, en el presente trabajo se hace una caracterización completa de este mineral de importancia científica y comercial en Colombia, que ofrece mayor información estructural y textural sobre dicho material.

MATERIALES Y MÉTODOS

La arcilla natural sin tratamiento previo se trituró y tamizó (malla N° 60-ASTM) para someterla luego a separación por tamaño de partícula mediante sedimentación en agua empleando la ecuación de Stokes. Finalmente, se recogió la fracción $2\ \mu\text{m}$, se secó a $60\ ^\circ\text{C}$, se trituró y se tamizó en malla N° 60.

El análisis químico elemental se realizó por fluorescencia de rayos X, en un equipo SDX-Siemens SRS 330. El análisis de difracción de rayos X (DRX) se desarrolló en un difractómetro Bruker AXS D5005 (radiación $K\alpha$ de Cu, $\lambda = 1,54056\ \text{\AA}$), con geometría 2θ y configuración Bragg-Brentano. Los difractogramas se tomaron a temperatura ambiente, empleando la técnica de placa orientada, con tamaño de paso de $0,05^\circ 2\theta$ y tiempo de paso de 2 s. Adicionalmente, se tomó el difractograma en polvo para analizar la señal d_{060} .

El análisis de IR se llevó a cabo en un equipo Perkin Elmer (FT-IR) Paragon

500, en transmisión y con dilución de la muestra en KBr (2 mg de muestra en 200 mg de KBr). Antes de la toma del espectro, el sólido se calienta a $60\ ^\circ\text{C}$ durante cuatro horas y luego se deja enfriar a temperatura ambiente dentro de una campana de secado, con el fin de minimizar la presencia de agua adsorbida en la muestra.

Para la determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC), las muestras (previamente secadas a $60\ ^\circ\text{C}$ toda la noche) se someten a intercambio iónico con una solución de acetato de amonio 2M (suspensión 1% p/v). El intercambio se desarrolla a temperatura ambiente y con agitación constante durante 24 horas con renovación de la solución de acetato de amonio a las 12 horas. Al cabo de las 24 horas, los sólidos se separan de la solución por centrifugación y se lavan hasta fin de acetatos. Posteriormente, la cantidad de iones amonio intercambiados se obtiene mediante la determinación del amoníaco liberado por análisis micro-kjeldahl, recolectando el amoníaco sobre una solución de ácido bórico (4% p/v) la cual se titula potenciométricamente con una solución estándar de HCl (0,01M) empleando un potenciómetro Metrohm 744.

El ensayo de reducción a temperatura programada (TPR) se realizó en un equipo Chembet 300 (Quantachrome), con detector de conductividad térmica (TCD) y usando un reactor de cuarzo. Se empleó hidrógeno (99,995% de pureza, Agafano, Colombia) como gas reductor y argón (99,998% de pureza, Agafano, Colombia) como gas de purga y arrastre. La muestra (tamaño de partícula $< 250\ \mu\text{m}$, malla N° 60-ASTM) se desgasificó previamente a $400\ ^\circ\text{C}$ durante 1 hora en flujo de Ar. El

análisis se desarrolló con velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto, mezcla de H₂/Ar 10% v/v (3,1 μmol H₂/cm³) y velocidad de flujo de 0,27 mL(STP)/s. Las condiciones óptimas de trabajo se seleccionaron teniendo en cuenta la ecuación empírica de Monti-Baiker, $K = S_0 / (V \cdot C_0)$, donde S₀ es la cantidad inicial de especies reducibles (μmol Fe₂O₃), V* es la velocidad de flujo, C₀ es la concentración H₂ y K es una constante (19). Con el objeto de evitar el efecto de las variables de operación sobre la forma del perfil de reducción y la temperatura de máximo consumo de hidrógeno, se calculó el valor de K entre 55 y 140 s (19).

Los espectros de resonancia magnética nuclear de estado sólido bajo giro en ángulo mágico (RMN-MAS) se tomaron en un espectrómetro de alta potencia Bruker DRX400, con un campo magnético de 9,39 T y provisto de una sonda multinuclear. Las muestras (previamente trituradas en mortero de ágata y tamizadas en malla N° 60-ASTM) se compactaron en rotores cilíndricos de óxido de zirconio de 4 mm de diámetro, material que no interfiere con los núcleos a estudiar. Los rotores se giraron bajo el ángulo mágico (54,7°) a una frecuencia de 11 kHz. Los espectros de ²⁷Al y ²⁹Si se obtuvieron a frecuencias de 104,2 y 79,5 MHz, respectivamente. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente, empleando como referencia externa tetrametilsilano (TMS) y una disolución acuosa 0,1 M de AlCl₃ para ²⁹Si y ²⁷Al, respectivamente. La adquisición de los espectros se llevó a cabo mediante una secuencia de pulso simple sin desacoplamiento de protones. El ángulo de inclinación del pulso se optimizó siguiendo las indicaciones de Lippmaa y colaboradores (20). El tiempo de

espera entre pulsos se optimizó a 3 s para el ²⁹Si y 1 s para ²⁷Al.

El espectro de resonancia paramagnética electrónica (EPR) se tomó en un espectrómetro Bruker ESP-300E, empleando una celda de cuarzo, a una temperatura de 77 K, en vacío (desgasificación a temperatura ambiente y 10⁻⁴ mm Hg durante 1 hora) y con las siguientes condiciones de operación: campo central de 4100 G, ancho de barrido 8000, frecuencia de microondas 9,25 GHz (banda X), amplitud de modulación de 10,25 G, constante de tiempo 40,96 ms, y una ganancia de 2 × 10³. Los valores de la constante *g* se obtuvieron a partir de la ecuación $g = hv/\beta H$, donde β es el magnetón de Bohr, *h* la constante de Plank, *ν* es la frecuencia de la radiación y *H* el campo aplicado en el cual ocurre la resonancia.

Las propiedades texturales de la bentonita se determinaron por adsorción de nitrógeno a una temperatura de 77 K, en un sortómetro Micromeritics ASAP 2000. La muestra se desgasificó previamente a 300 °C durante 12 horas, y luego se obtuvo la isoterma de adsorción en el rango P/P₀ entre 10⁻⁴ y 0,99. Para la determinación de las áreas superficiales se emplearon los modelos BET y BET corregido (21-23). El área de microporo y el volumen de microporo se determinaron mediante curvas *t* (empleando la ecuación de Halsey) (21, 22, 24) y por el método de Gurvitsch, a P/P₀ = 0,99 (21). La distribución de tamaño de poros se realizó según el modelo propuesto por Barrett, Joyner y Halenda (BJH) (ASTM *designation*: D4641-88). Para los cálculos se asume que la molécula de nitrógeno (N₂) ocupa un área de 16,2 Å² y que la densidad del nitrógeno condensado en los po-

ros es igual a la del nitrógeno líquido a 77 K, $\rho = 0,81 \text{ g/cm}^3$ (21, 22).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis químico y capacidad de intercambio catiónico

La composición elemental de la bentonita (9,83% Al, 22,87% Si, 6,03% Fe, 2,23% Na, 1,49% Mg, 0,36% Ca, 0,52% Ti, 93 ppm Cu, 38 ppm Ce) se encuentra dentro de los rangos de valores reportados en la literatura para minerales tipo esmectita (3). Adicionalmente, la relación Si/Al = 2,3 está dentro de los límites aceptados para esmectitas dioctaédricas (25). El valor de CIC (49 meq/100 g), relativamente bajo con respecto a los reportados comúnmente para materiales esmectíticos (entre 80 y 100 meq/100 g), es fundamentalmente el resultado de la presencia de contaminantes con baja o nula capacidad de intercambio catiónico (por ejemplo, cuarzo y caolinita).

Difracción de rayos X

El análisis por DRX (Figura 1a) permite verificar la presencia de esmectita (espaciados d : 14,70 Å, 7,30 Å, 4,90 Å, 3,65 Å) como componente principal, además de contaminantes menores como illita (d : 10,05 Å), caolinita (d : 7,20 Å, 3,60 Å), cuarzo (d : 4,27 Å, 3,35 Å, 1,98 Å) y feldespato (plagioclasa; d : 3,19 Å, 1,99 Å). Las señales se asignan de acuerdo con la literatura (1, 2) y teniendo en cuenta trabajos anteriores (13). La calcinación de la arcilla a 400 °C conduce al desplazamiento de la señal d_{001} a 10,4 Å (figura 1a), lo que demuestra el colapso del mineral esmectítico por la deshidratación de los cationes interlaminares (1).

La señal de difracción d_{060} permite distinguir entre esmectitas dioctaédricas y trioctaédricas, debido a que la dimensión de la celda en el eje b es sensible al tamaño de los cationes y a la ocupación de los sitios en la capa octaédrica (1). El valor de $d_{060} = 1,50 \text{ Å}$ (Figura 1b) es típico

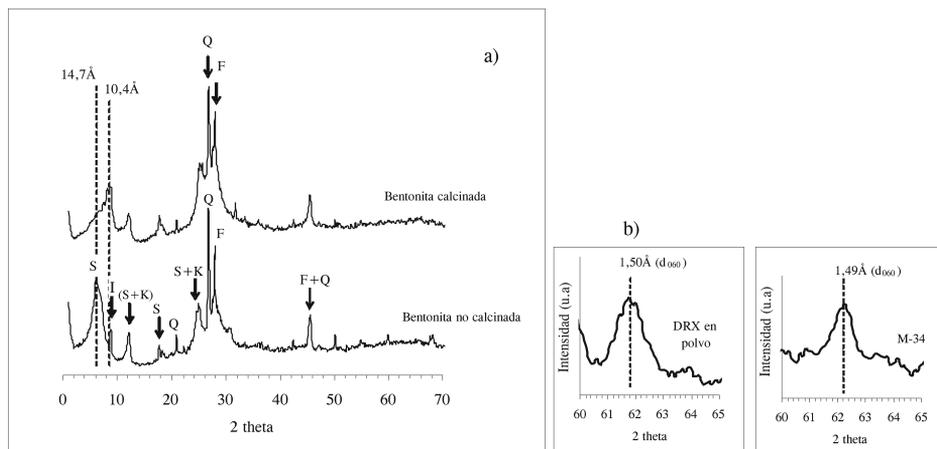


Figura 1. a) Difractogramas en placa orientada de la bentonita del Valle del Cauca, secada a 60 °C o calcinada a 400 °C (S: esmectita, Q: cuarzo, I: illita, K: caolinita, F: feldespato (plagioclasa)). b) Posición de difracción d_{060} de la bentonita secada (análisis en polvo).

de esmectitas dioctaédricas (1, 2). Este resultado confirma la información obtenida mediante el análisis químico, en donde la relación Si/Al indicaba un valor característico de este tipo de esmectitas.

Espectroscopía infrarroja

La Figura 2 muestra el espectro IR de la bentonita del Valle del Cauca. Las señales a 3620 cm^{-1} (vibraciones de estiramiento de grupos OH estructurales), 1033 cm^{-1} (vibraciones de estiramiento Si-O) y 913 cm^{-1} (vibraciones de deformación AlAlOH) se asignan generalmente al mineral esmectítico. La señal a 885 cm^{-1} se asigna a deformaciones AlFeOH debido a las sustituciones isomórficas de hierro en la capa octaédrica del mineral de arcilla (26, 27). La banda observada en 3698 cm^{-1} es característica de estiramientos de grupos OH estructurales en caolinita, lo que verifica la presencia de este mineral como contaminante. Además, se observan bandas en 1090 cm^{-1} , 778 cm^{-1} ,

797 cm^{-1} , características de vibraciones de estiramiento Si-O en la estructura de cuarzo (27). Las bandas a 3447 cm^{-1} y 1636 se deben al agua adsorbida y la señal a 2350 cm^{-1} corresponde a la presencia de trazas de CO_2 . La banda a 3620 cm^{-1} proporciona información valiosa sobre la naturaleza de los cationes predominantemente presentes en la capa octaédrica, y es típica de esmectitas con un alto contenido de Al en la capa octaédrica (28).

Reducción a temperatura programada

La Figura 3 muestra el perfil de TPR para la bentonita, en donde puede observarse claramente dos temperaturas importantes de máximo consumo de hidrógeno (600 °C y 715 °C), y un pequeño hombro hacia 425 °C . En principio, puede considerarse que las diferentes señales obtenidas corresponden a efectos térmicos sobre las especies de hierro (29), reducibles y mayoritariamente presentes en el mineral.

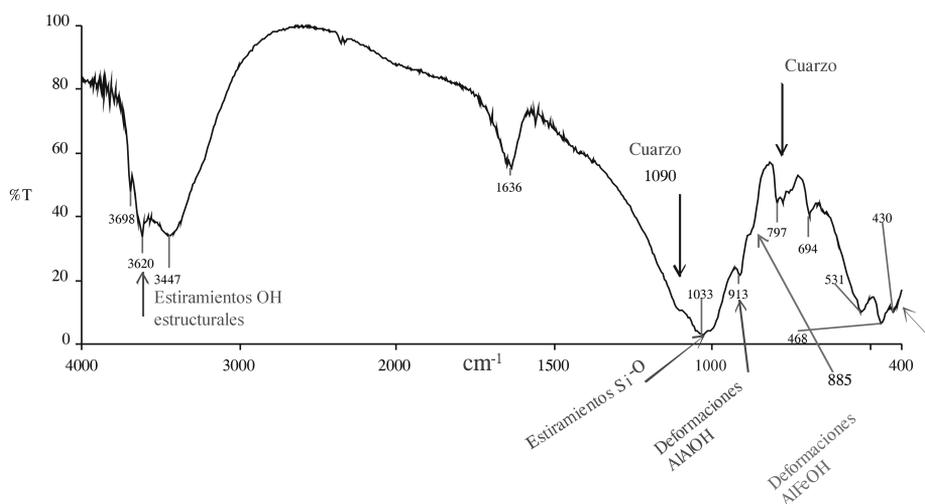


Figura 2. Espectro FTIR de la bentonita del Valle del Cauca.

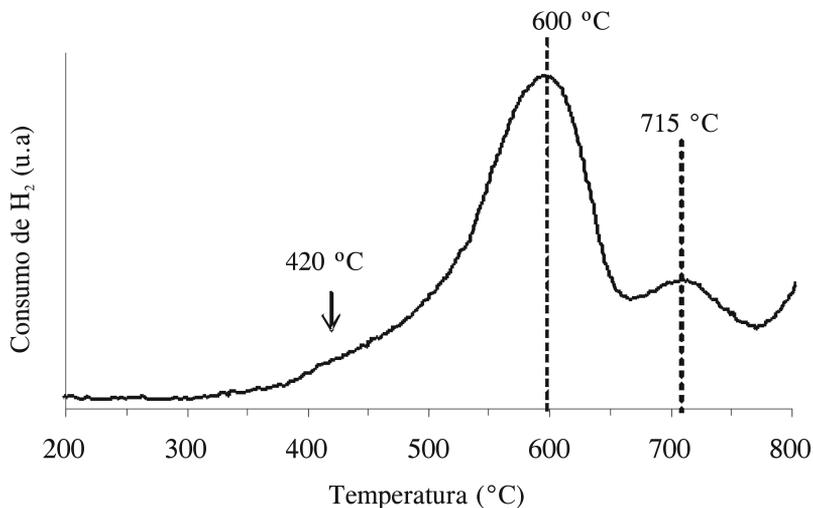


Figura 3. Perfil de TPR para la bentonita del Valle del Cauca.

Trabajos anteriores (16, 17) demuestran, mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), la presencia de óxidos de hierro sobre la superficie de la bentonita del Valle del Cauca.

Aunque una asignación contundente de las diferentes señales de reducción es riesgosa, es posible sugerir algunas reducciones que podrían dar origen a los efectos térmicos observados. De esta manera, la señal a 420 °C quizá corresponda a la reducción de óxidos de hierro superficiales, posiblemente hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a magnetita (Fe_3O_4), la de 600 °C a la reducción de magnetita a wüstita (FeO), mientras que la señal a 715 °C, podría ser el resultado de la reducción de wüstita (FeO) hasta hierro metálico (Fe^0) (30).

Resonancia magnética nuclear

El espectro de RMN de ^{29}Si obtenido para la bentonita del Valle del Cauca (Figura 4a) muestra una señal intensa centrada en -92,5 ppm, acompañada de una pequeña

señal en -107,5 ppm. La primera señal se asigna al silicio unido a tres tetraedros de SiO_4 (capa tetraédrica del mineral de arcilla), es decir, unido a tres átomos de silicio en su segunda esfera de coordinación y a un átomo de Al de la capa octaédrica del mineral de arcilla 2:1 (31, 32). Dicha señal, designada como $\text{Q}^3(0\text{Al})$ o $\text{T}(3\text{Si},1\text{Al})$, se encuentra ampliamente reportada en literatura en un rango entre -90 y -100 ppm (32-34). La segunda señal (-107,5 ppm) corresponde al silicio unido a cuatro tetraedros de SiO_4 , y se atribuye a la presencia de cuarzo (determinado igualmente por IR y DRX) en el material de partida (33, 34).

Por otra parte, la señal designada como $\text{T}(3\text{Si},1\text{Al})$ es considerablemente ancha (ancho a altura media alrededor de 12 ppm), probablemente debido a la contribución de otras señales muy cercanas como $\text{T}(2\text{Si},2\text{Al})$ y $\text{T}(1\text{Si},3\text{Al})$, designadas igualmente como $\text{Q}^3(1\text{Al})$ y $\text{Q}^3(2\text{Al})$, respectivamente. Como se ha establecido con claridad, la capa tetraédrica de montmorillo-

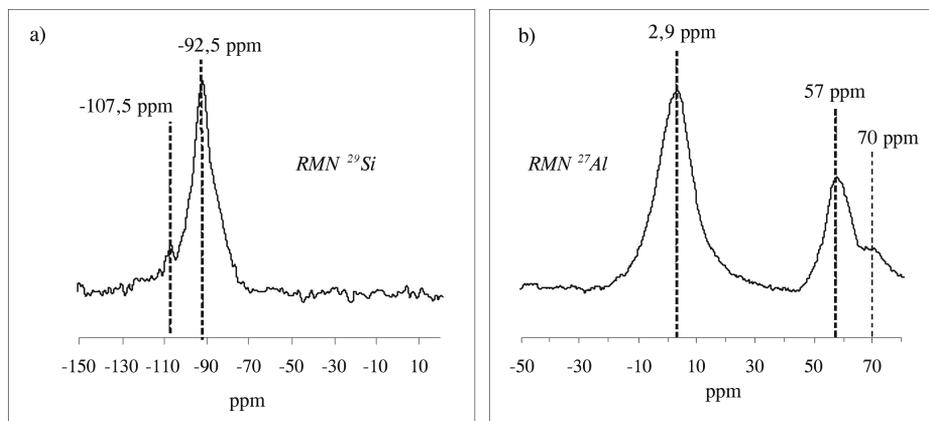


Figura 4. Espectros de RMN de ^{29}Si (a) y ^{27}Al (b) para la bentonita del Valle del Cauca.

nititas contiene cierta cantidad de sustituciones isomórficas de Al por Si, aumentando la posibilidad de incorporar más de un átomo de Al en la segunda esfera de coordinación del Si. El incremento en la unión de entidades SiO_4 (unión de la entidad simple para formar entidades dobles, cadenas, láminas y redes tridimensionales) conduce a ligeros corrimientos de los valores de desplazamiento químico del ^{29}Si hacia valores de campo alto (menores valores de desplazamiento químico), mientras que cada átomo de Al que se enlaza al tetraedro de SiO_4 desplaza la señal de ^{29}Si aproximadamente 5-6 ppm hacia valores de campo bajo (34). Teniendo en cuenta estas características, es de esperarse que sistemas estructurales considerablemente complejos, como los minerales montmorilloníticos, produzcan señales relativamente anchas y no muy definidas. Adicionalmente ocurre el efecto de la presencia de entidades paramagnéticas en la arcilla, como las especies de hierro presentes en la bentonita natural, lo cual aumentaría igualmente el ancho de las señales (33).

La Figura 4b muestra el espectro de RMN de ^{27}Al para la bentonita del Valle del

Cauca. La señal alrededor de 2,9 ppm se asigna a Al en un ambiente octaédrico (en el caso de esmectitas dioctaédricas corresponde a Al presente en la capa octaédrica) y las señales con valores de desplazamiento químico de 57 y 70 ppm corresponden al aluminio en ambientes de coordinación tetraédrica (sustituciones isomórficas de Al por Si en la capa tetraédrica) (31-33). El pico a 57 ppm puede atribuirse a Al unido a tres tetraedros de Si, mientras que la señal a 70 ppm puede asignarse a Al unido a dos tetraedros de Si (33).

En principio, el espectro de RMN de ^{27}Al para la bentonita confirma la naturaleza de dicho mineral, revelando las señales características de una esmectita aluminosa (dioctaédrica) con sustituciones isomórficas de Al por Si en la capa tetraédrica.

Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica

Aunque la EPR no es una técnica de caracterización primaria para los minerales de arcilla (35), las señales observadas en la Figura 5 se han reportado para minerales

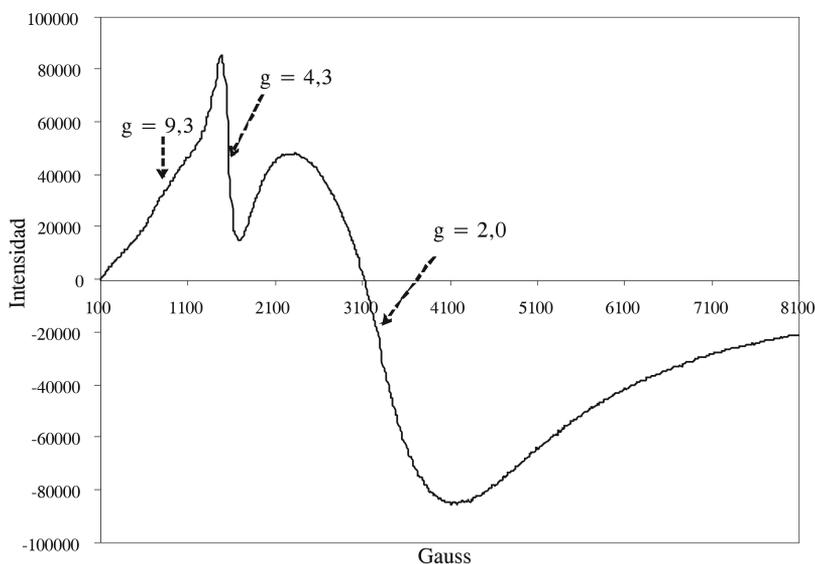


Figura 5. Espectro de EPR de la bentonita del Valle del Cauca.

esmectíticos con cierto contenido de hierro (29, 35). La señal de $g = 4,3$ (acompañada del hombro observado a $g = 9,3$) se asigna en la literatura a especies de Fe^{3+} (espín electrónico $S = 5/2$) aislado, en simetría tetraédrica u octaédrica con distorsión rómbica (29, 36), que en el caso de minerales esmectíticos se asocia al Fe^{3+} localizado en el interior de las láminas del mineral, es decir, Fe^{3+} probablemente substituyendo átomos de aluminio en la capa octaédrica del mineral (29, 35). De otro lado, el valor de $g = 2,0$ ha sido ampliamente asignado en la literatura a la formación de agregados de especies de Fe^{3+} en simetría octaédrica, en donde se favorecen enormemente las interacciones entre los momentos magnéticos de espín de la población de electrones localizada en el *cluster* (29, 36, 37). Dichos agregados corresponden probablemente a óxidos (Fe_2O_3) u oxihidróxidos (FeOOH) de Fe^{3+} (29) presentes en la arcilla.

Análisis textural

La isoterma obtenida para la bentonita es similar a una tipo II (Figura 6a) según la clasificación de la Iupac, la cual es característica de sólidos de textura heterogénea, con histéresis tipo H3 (clasificación de la Iupac), propia de poros en forma de rendija (21). La heterogeneidad del sistema de poros se evidencia mediante la construcción de la curva alfa (Figura 6b), en donde la desviación observada para la bentonita con respecto a la sílica de referencia indica la presencia de meso y macroporos (38). Además, la distribución de tamaño de poros BJH (Figura 6d) revela la existencia predominante de poros en la región mesoporosa (20 a 30 Å). Los diferentes parámetros texturales determinados para la bentonita del Valle del Cauca se resumen en la Tabla 1, donde inicialmente se verifica una excelente correspondencia entre los valores de área obtenidos al aplicar el modelo BET, BET corregido según la aproximación pro-

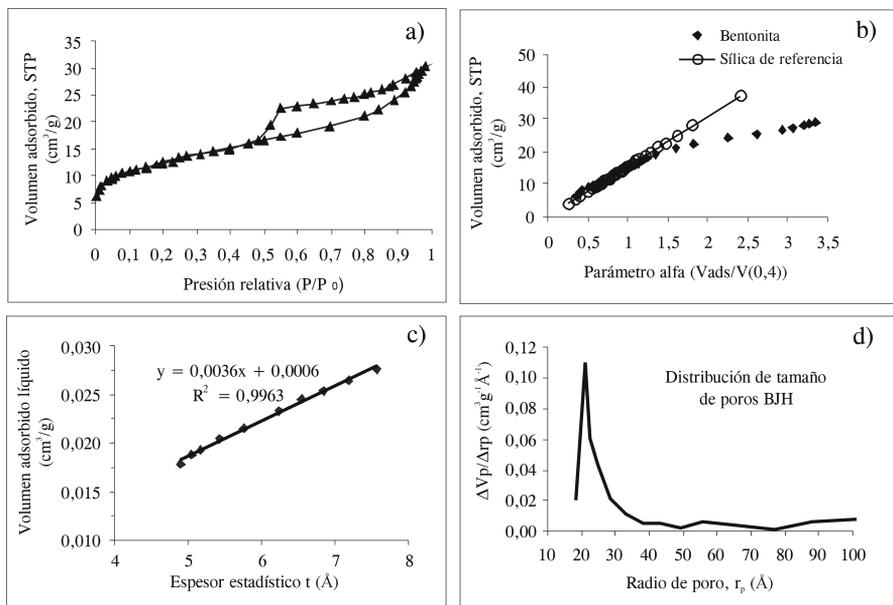


Figura 6. Isoterma de adsorción-desorción a), curva á b), curva t c) y distribución de tamaño de poros BJH d) para la bentonita del Valle del Cauca.

puesta por Remy y colaboradores para materiales que pueden contener microporos como parte de su porosidad heterogénea, y el área determinada siguiendo el modelo de De Boer (la diferencia es menor de 6 m²/g).

Tabla 1. Caracterización textural de la bentonita del Valle del Cauca.

S_{BET} : 42,8 m ² /g	$S_{Total (Remy)}$: 43,3 m ² /g $S_{total (De Boer)}$: 37,7 m ² /g
$S_{t(externa)}$: 36,0 m ² /g	$S_{\mu p(t)}$: 1,70 m ² /g
$V_{\mu p(t)}$: 0,0006(cm ³ /g)	V_{TG} : 0,0470(cm ³ /g)

S_{BET} = área superficial aplicando el modelo BET. $S_{Total (Remy)}$ = área total a partir de la aproximación de Remy-Coelho-Poncelet (23). $S_{total (De Boer)}$ = área total obtenida por el método de De Boer. $S_{t(externa)}$ = área externa calculada a partir de la curva t (método de De Boer). $S_{\mu p(t)}$ = área de microporos obtenida a partir de la curva t (método de De Boer). $V_{\mu p(t)}$ = volumen de microporo mediante la curva t; V_{TG} = volumen total de poro aplicando el método de Gurvitsch.

Los valores obtenidos de las áreas externa y microporosa permiten concluir que la bentonita es un material cuya superficie es fundamentalmente externa, lo cual es resultante de su estructura de láminas cerradas y sin acceso al interior del espaciado interlamilar de la arcilla. Este resultado se confirma con el valor del volumen microporoso obtenido, el cual corresponde a materiales con ausencia de microporosidad.

CONCLUSIONES

La bentonita del Valle del Cauca, Colombia, presenta una composición elemental dentro de los rangos reportados para materiales esmectíticos dioctaédricos. El estudio por difracción de rayos X, IR y RMN verifica la presencia de

esmectita dioctaédrica (aluminosa) como componente principal, además de algunos contaminantes menores como caolinita, cuarzo, feldespato calcosódico (plagioclasa) e illita. Los resultados de RMN de ^{29}Si y de ^{27}Al revelan la sustitución isomórfica de Al por Si en la capa tetraédrica. El estudio por EPR muestra la presencia de hierro con estado de oxidación +3 y en dos ambientes octaédricos distintos; en uno de ellos el Fe^{3+} probablemente ocupa posiciones en la capa octaédrica del mineral de arcilla (sustitución de Fe^{3+} por Al^{3+}), y en el segundo se encuentra formando *nanoclusters*, posiblemente de óxidos u oxihidróxidos. El análisis textural indica que el material es predominantemente mesoporoso, con un área superficial mayoritariamente externa y con valores muy bajos de área y volumen microporoso, característico de materiales laminares colapsados y sin acceso al espacio interlaminar.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Colombia por la financiación a través de los proyectos VRI-DIB 20201007579 y DIB 20201008671.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Moore, D. M.; Reynolds, R. C. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. New York: Oxford University Press. 1997. pp. 16, 229-258.
2. Thorez, J. Practical XRD analysis of clay minerals. Workshop (Vol. 1). Bogotá: Universidad Nacional de Colombia. 2003. pp. 1-6, 31.
3. Newman, A. C. D.; Brown, G. The Chemical Constitution of Clays. In: Chemistry of Clay and Clay Minerals. London: A. C. D. Newman, editor, Mineralogical Society. 1987. pp. 1-127.
4. Rupert, J. P.; Granquist, W. T.; Pinnaivaia, T. J. Catalytic properties of clay minerals. In: Chemistry of Clay and Clay Minerals. London: A. C. D. Newman, editor, Mineralogical Society. 1987. pp. 275-318.
5. Gil, A.; Gandia, L.; Vicente, M. A. Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*. 2000. **42**: 145-212.
6. Centi, G.; Perathoner, S. Catalysis by layered materials: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2007. In press.
7. De Stefanis, A.; Tomlinson, A. Towards designing pillared clays for catalysis. *Catalysis Today*. 2006. **114**: 126-141.
8. Ding, Z.; Klopogge, J. T.; Frost, R.; Lu, G.; Zhu, H. Porous Clays and Pillared Clays-Based Catalyst. Part 2: A Review of the Catalytic and Molecular Sieve Applications. *Journal of Porous Materials*. 2001. **8**: 273-293.
9. Klopogge, J. T. Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: A review. *Journal of Porous Materials*. 1998. **5**: 5-41.
10. Pinzón, J. A. Viscosidad de suspensiones de una bentonita en estado natural y organofílica. *Revista Colombiana de Química*. 2007. **36**: 1-12.

- biana de Química*. 2006. **35** (2): 225-232.
11. Pinzón, J. A. Relación estructura molecular-viscosidad de suspensiones de bentonitas organofílicas. *Revista Colombiana de Química*. 2006. **35** (1): 29-40.
 12. Rodríguez-Sarmiento, D.; Pinzón, J. A. Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites. *Applied Clay Science*. 2001. **18**: 173-181.
 13. Pinzón, J. A.; Requena-Balmaseda, J. Caracterización y estudio reológico de una bentonita colombiana. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 1996. **35**: 337-344.
 14. Corredor, Y.; Pinzón, J. A. Obtención de arcillas organofílicas. *Revista Colombiana de Química*. 1994. **23** (1): 33-44.
 15. Carriazo, J.; Martínez, L.; Odriozola, J. A.; Moreno, S.; Molina, R.; Centeno, M. A. Gold supported on Fe, Ce and Al pillared bentonites for CO oxidation reaction. *Applied Catalysis B*. 2007. **72**: 157-165.
 16. Carriazo, J.; Centeno, M. A.; Odriozola, J. A.; Moreno, S.; Molina, R. Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions. *Applied Catalysis A*. 2007. **317**: 120-128.
 17. Carriazo, J.; Guélou, E.; Barrault, J.; Tatibouët, J. M.; Molina, R.; Moreno, S. Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: characterization and catalytic activity. *Catalysis Today*. 2005. **107-108**: 126-132.
 18. Carriazo, J.; Guélou, E.; Barrault, J.; Tatibouët, J. M.; Molina, R.; Moreno, S. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. *Water Research*. 2005. **39**: 3891-3899.
 19. Monti, D.; Baiker, A. Temperature-programmed reduction. Parametric sensitivity and estimation of kinetic parameters. *Journal of Catalysis*. 1983. **83**: 323-335.
 20. Lippmaa, E.; Samoson, A.; Mägi, M. High-resolution ²⁷Al NMR of aluminosilicates. *Journal of American Chemical Society*. 1986. **108**: 1730-1735.
 21. Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*. 1998. **41**: 207-219.
 22. Thomas, J. M.; Thomas, W. J. Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis. Weinheim, VCH Verlag. 1997. pp. 80, 105, 106, 259, 270-282.
 23. Remy, M. J.; Vieira-Coelho, A.; Poncellet, G. Surface area and microporosity of 1,8 nm pillared clays from the nitrogen adsorption isotherms. *Microporous Materials*. 1996. **7**: 287-297.
 24. Lippens, B. C.; De Boer, J. H. Studies on pore systems in catalysts. *Journal of Catalysis*. 1965. **4**: 319-323.
 25. MacEwan, D. M. C. Montmorillonite minerals. In: The X-ray identi-

- cation and crystal structures of clay minerals. London: G. Brown, editor, Mineralogical Society. 1961. pp. 143-207.
26. Madejová, J.; Komadel, P. Baseline studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Infrared methods. *Clays and Clay Minerals*. 2001. **49**: 410-432.
 27. Russell, J. D.; Fraser, A. R. Infrared Methods. In: *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. London: M. J. Wilson, editor, Chapman and Hall. 1994. pp. 11-67.
 28. Madejová, J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*. 2003. **31**: 1-10.
 29. Belver, C.; Bañares-Muñoz, M. A.; Vicente, M. A. Fe-saponite pillared and impregnated catalysts I. Preparation and characterization. *Applied Catalysis B*. 2004. **50**: 101-112.
 30. Pineau, A.; Kanari, N.; Gaballah, I. Kinetics of reduction of iron oxides by H₂. Part I: Low temperature reduction of hematite. *Thermochimica Acta*. 2005. **447**: 89-100.
 31. Kurian, M.; Sugunan, S. Characterization of the acid-based properties of pillared montmorillonites. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005. **83**: 25-34.
 32. Plee, D.; Borg, F.; Gatineau, L.; Fripiat, J. J. High-resolution solid-state ²⁷Al and ²⁹Si nuclear magnetic resonance study of pillared clays. *Journal of American Chemical Society*. 1985. **107**: 2362-2369.
 33. Goodman, B. A.; Chudek, J. A. Nuclear magnetic resonance spectroscopy. In: *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. London: (M. J. Wilson, editor) Chapman and Hall. 1994. pp. 120-172.
 34. Magi, M.; Lippmaa, E.; Samoson, A. Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates. *Journal of Physical Chemistry*. 1984. **88**: 1518-1522.
 35. Goodman, B. A.; Hall, P. L. Electron paramagnetic resonance spectroscopy. In: *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. London: (M. J. Wilson, editor) Chapman and Hall. 1994. pp. 173-225.
 36. Kucherov, A.; Shelef, M. Quantitative determination of isolated Fe³⁺ cations in FeHZSM-5 catalysts by ESR. *Journal of Catalysis*. 2000. **195**: 106-112.
 37. Umamaheswari, V.; Bohlmann, W.; Poppl, A.; Vinu, A.; Hartmann M. Spectroscopic characterization of iron-containing MCM-58. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006. **89**: 47-57.
 38. Greeg, S. J.; Sing, K. S. W. *Adsorption, surface area and porosity* (Ed. 2). London: Academic Press. 1982. pp. 90-100.