

Rev. Colomb. Quím., 2008, 37(3):325-335

EFEECTO DEL ULTRASONIDO EN LA SÍNTESIS DE ARCILLA PILARIZADA CON ALUMINIO EN MEDIO CONCENTRADO

EFFECTS OF ULTRASOUND IN THE SYNTHESIS OF ALUMINUM PILLARED CLAY IN CONCENTRATED MEDIA

EFEITO DE ULTRA-SOM NA SÍNTESE DE ARGILA PILARIZADA COM ALUMÍNIO CONCENTRADA NO MEIO

Nancy R. Sanabria, Rafael A. Molina, Sonia Moreno¹

Recibido: 17/09/08 – Aceptado: 02/12/08

RESUMEN

En este trabajo se realizó la síntesis de bentonita pilarizada con aluminio en medio concentrado, empleando ultrasonido en la etapa de intercalación. El agente pilarizante fue preparado por hidrólisis del AlCl_3 con NaOH , seguido de precipitación con disolución de Na_2SO_4 y redisolución en $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, y fue caracterizado por fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y resonancia magnética nuclear de aluminio (^{27}Al -RMN). La arcilla pilarizada fue caracterizada por FRX, DRX y fisiadsorción de N_2 a 77 K, revelando propiedades estructurales y texturales comparables a la modificada siguiendo la metodología convencional: suspensiones diluidas y tiempos de intercalación elevados. El empleo de suspensiones concentradas de arcilla-agente pilarizante y la aplicación de ultrasonido en la etapa de intercalación permiten una disminución en el volumen

de agua entre el 90-95% y una reducción en el tiempo de intercalación entre el 70-93% respecto al método convencional de pilarización.

Palabras clave: arcillas pilarizadas, Al-PILC, ultrasonido, medio concentrado.

ABSTRACT

The synthesis of pillared bentonite with aluminum in concentrated media, using ultrasound at the intercalation step was done. The pillaring agent was prepared by hydrolysis of AlCl_3 with NaOH , followed by precipitation with a Na_2SO_4 dissolution and redissolution with a $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. The pillaring agent was characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and nuclear magnetic resonance for aluminum (^{27}Al -NMR). The pillared clay was characterized by XRF, XRD and N_2 adsorption to 77 K. The pillared bentonite with aluminum in con-

¹ Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Carrera 30 No. 45-03, Bogotá, D.C. smorenog@unal.edu.co

centrated media using ultrasound at the intercalation step, presents structural and textural properties comparable to the sample modified by the conventional method: diluted suspensions and high intercalation time. Additionally, the use of clay-pillaring agent in concentrated suspensions and ultrasound at the intercalation step allows a 90-95% decrease in the volume of water and a reduction in the intercalation times between 70-93% with respect to the conventional synthesis.

Key words: pillared clays, Al-PILC, ultrasound, concentrated media.

RESUMO

Este estudo foi realizado síntese de bentonite pilarizada com alumínio concentrada no meio, utilizando ultra-som na fase de intercalação. O agente pilarizante foi preparado por hidrólise de AlCl_3 com NaOH , seguido de precipitação solução Na_2SO_4 e redissolução $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. O agente pilarizante foi caracterizado por fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e ressonância magnética nuclear de alumínio (^{27}Al -RMN). A argila pilarizada foi caracterizado por FRX, DRX e fisiadsorção N_2 a 77 K. A bentonite pilarizada com alumínio concentrada no meio e utilizando ultra-som na fase de intercalação, introduz propriedades estruturais e texturais comparável ao alterada na sequência do método convencional: suspensões e diluído intercalação tempo elevado. Adicionalmente, o uso de suspensões concentradas argila-agente pilarizante e da aplicação do ultra-som na fase de intercalação permitir uma diminuição do volume de água entre 90-95% e uma redução do tempo de intercalação en-

tre 70-93% no que diz respeito ao método convencional de pilarização.

Palavras-chave: argilas pilarizadas, Al-PILC, ultra-som, concentrada no meio.

INTRODUCCIÓN

El método convencional de modificación de arcillas vía pilarización involucra dos pasos sucesivos:

1) La intercalación del agente pilarizante diluido, donde la disolución del precursor polimérico se adiciona lentamente sobre la suspensión diluida del mineral arcilloso. Las propiedades del material resultante de este paso (arcilla intercalada), dependen de variables como: el tipo de mineral arcilloso, la naturaleza del catión metálico, las condiciones de hidrólisis, el tiempo de envejecimiento con o sin agitación, la temperatura, el tipo de lavado (filtración o diálisis) y las condiciones de secado, entre otras.

2) El tratamiento térmico del mineral arcilloso intercalado. Factores como la temperatura, el tiempo y la velocidad de calentamiento tienen una influencia directa en las propiedades del material final (arcilla pilarizada) (1-3).

La introducción de pilares, además de aumentar la resistencia y estabilidad de la arcilla, proporciona porosidad e incrementa el área superficial del sólido (2-4). La diversidad de posibles combinaciones de arcilla/pilar justifica el gran interés que las arcillas pilarizadas (PILC, *pillared inter layered clays*) suscitan en el área de la catálisis (2, 5).

La síntesis de PILC en medio diluido (suspensión de arcilla entre el 1-2% en masa y disolución del agente pilarizante entre 0,20-0,25 M) involucra tiempos elevados, en razón a que son necesarios el envejecimiento de la disolución del agente pilarizante (4-12 h), la adición lenta del agente pilarizante sobre la suspensión de arcilla (4-12 h) y el intercambio entre la arcilla y el agente pilarizante (3-48 h) (1, 6, 7).

En los últimos 30 años se han publicado diversos estudios sobre arcillas pilarizadas, destacando algunas aplicaciones industriales; sin embargo, tales materiales no han sido empleados como catalizadores comerciales debido principalmente a la dificultad de extender la síntesis de nivel laboratorio a escala industrial. Con el fin de disminuir el volumen de agua empleado en la síntesis de arcillas pilarizadas, Salerno et ál. utilizaron suspensiones de arcilla en acetona 50% en masa y el agente pilarizante concentrado (disolución acuosa de hidroxloruro de aluminio al 50% en masa, Locron®), para modificar montmorillonita con excelentes propiedades fisicoquímicas (8). Aouad et ál. desarrollaron recientemente un procedimiento para la pilarización de arcillas con aluminio, en el cual se minimiza el tiempo del proceso y la cantidad de agua empleada. Para simplificar la síntesis de Al-PILC se emplean la arcilla natural sin purificación y el agente pilarizante en forma sólida, de modo que la arcilla en polvo y el nitrato de Al_{13} sólido están contenidos en una membrana de diálisis durante el intercambio, el cual se realiza durante 24 h (9).

De otro lado, se ha logrado disminuir el tiempo de intercalación de montmorillonita cálcica modificada con clorhidrol

(forma comercial de cloruro básico de aluminio en disolución) mediante la aplicación de ultrasonido a la suspensión diluida, obteniendo Al-PILC con elevada estabilidad térmica y propiedades texturales superiores a las de la arcilla modificada con el polihidroxidación de aluminio con tiempos de intercambio superiores a las 24 horas (10).

En este trabajo se evalúa la modificación de bentonita en polvo con el polímero de aluminio sólido (medio concentrado), empleando ultrasonido en la etapa de intercalación del material.

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis del agente pilarizante sólido

El agente pilarizante, $Al_{13}-NO_3$, fue sintetizado a partir de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ y NaOH, manteniendo una relación de hidrólisis OH/Al de 2,46 y siguiendo un procedimiento similar al descrito en la literatura (11). A la disolución acuosa de cloruro básico de Al_{13} se le adicionó Na_2SO_4 0,1 M, y el sulfato básico de aluminio ($Al_{13}-SO_4$) se separó por centrifugación y se secó a 30 °C. El $Al_{13}-SO_4$ se redisolvió en $Ba(NO_3)_2$ obteniéndose la disolución de nitrato básico de aluminio ($Al_{13}-NO_3$), la cual se sometió a un proceso de secado a 60 °C. El sólido obtenido se trituró y tamizó por malla 100, para ser empleado como agente modificante en la síntesis de las arcillas pilarizadas.

Con el fin de ampliar el conocimiento acerca de la estructura y composición de las especies poliméricas de aluminio que posteriormente formarán los pilares, el precursor $Al_{13}-SO_4$ y el agente pilarizante, $Al_{13}-NO_3$, fueron caracterizados por: fluorescencia de rayos X empleando un

equipo Phillips MagiX Pro PW2440, con muestras preparadas en perlas; difracción de rayos X en un equipo Siemens D-501, con monocromador de grafito, fuente de radiación $\text{Cu } \alpha$, tamaño de paso $0,05^\circ 2\theta$ y tiempo de paso 2 s, y microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo Jeol JSM-5400, con muestras recubiertas con oro. Los espectros de ^{27}Al -RMN en estado sólido fueron tomados en un equipo Bruker DRX 400 con un campo magnético de 9,36 T, a una frecuencia de 104,26 MHz, ancho de pulsos de $2,7 \mu\text{s}$ y como referencia externa una disolución acuosa de AlCl_3 0,1 M.

Síntesis de la arcilla pilarizada

La arcilla de partida fue una bentonita natural proveniente del Valle del Cauca, Colombia, ampliamente reportada en trabajos anteriores (6, 12, 13). Dicho material fue separado por tamaño de partícula (fracción $< 2 \mu\text{m}$), homoionizado con CaCl_2 0,5 M y lavado hasta conductividad menor a $20 \mu\text{S/cm}$. Posteriormente, fue secado a 60°C , triturado y tamizado en malla 100 (ASTM 0,180 mm).

Para la modificación, la arcilla en polvo y el agente pilarizante sólido se mezclaron (relación de 20 meq metal/g de arcilla) y depositaron en una membrana de diálisis (Spectra/Por 4), la cual se cubrió con agua destilada y se dejó en agitación durante 3 horas para luego ser llevada a un baño de ultrasonido (50 kHz) durante 30 minutos. El material modificado fue retirado de la membrana, lavado por centrifugación hasta conductividad cercana a $20 \mu\text{S/cm}$, secado a 60°C y calcinado durante 2 horas a 400°C (2°C/min). Para evaluar el efecto del ultrasonido en la síntesis, se preparó un sólido referen-

cia en el cual la intercalación en la membrana de diálisis se llevó a cabo por 36 horas con agitación constante. Los sólidos obtenidos fueron caracterizados por fluorescencia de rayos X, capacidad de intercambio catiónico CIC (método micro-Kjeldahl), difracción de rayos X y adsorción de N_2 a 77 K (Micromeritics ASAP 2020, muestras desgasificadas a 300°C durante 3 horas).

La denominación de los sólidos, B-nat, B-Al con US y B-Al sin US corresponde a bentonita natural, bentonita modificada con Al en presencia de ultrasonido y bentonita modificada con Al sin presencia de ultrasonido, respectivamente. B-Al conv corresponde a la misma arcilla modificada con Al pero utilizando la metodología convencional. La abreviatura US hace referencia al empleo de ultrasonido en la etapa de intercalación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra el análisis químico del polímero Al_{13} asociado al anión sulfato y nitrato. El porcentaje másico teórico del Al en el $\text{Na}(\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_{20})_{12})(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ es de 24,45% en masa (14), valor inferior al reportado en este trabajo. La diferencia probablemente se debe a que en este trabajo el análisis por FRX se realizó bajo una aplicación semicuantitativa y, de otro lado, a que el Na_2SO_4 puede reac-

Tabla 1. Análisis químico del Al_{13} asociado al anión sulfato y nitrato.

Muestra	Al (%)	Na (%)	S (%)
$\text{Al}_{13}\text{-SO}_4$	30,59	2,04	11,25
$\text{Al}_{13}\text{-NO}_3$	31,52	2,30	0,25

(%): Porcentaje en masa.

cionar con otras especies oligoméricas de Al en disolución y precipitarlas, lo que conllevaría a un incremento del contenido de aluminio. La notable disminución del azufre en el polímero $\text{Al}_{13}\text{-NO}_3$ evidencia un excelente intercambio de las especies SO_4 por NO_3 .

Los patrones de DRX para el $\text{Al}_{13}\text{-SO}_4$ y $\text{Al}_{13}\text{-NO}_3$ se presentan en la Figura 1. Para el $\text{Al}_{13}\text{-SO}_4$ el patrón de difracción de rayos X es idéntico al reportado por Johansson (14), el cual fue descrito por Parker et ál. (15) y Shi et ál. (16), y corresponde a $\text{Na}(\text{Al}_{13}\text{-}\epsilon\text{-Johansson}^{7+})(\text{SO}_4)_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ó $\text{Na}[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, con grupo espacial $F43m$ y sistema cristalino cúbico. El difractograma del $\text{Al}_{13}\text{-NO}_3$ presenta un pico ancho asociado a un espaciado de $1,18 \text{ \AA}$, semejante al que ha sido reportado en la literatura para el Al_{13} asociado al anión nitrato (17).

En la Figura 2 se observan las microscopías electrónicas de barrido para el Al_{13}

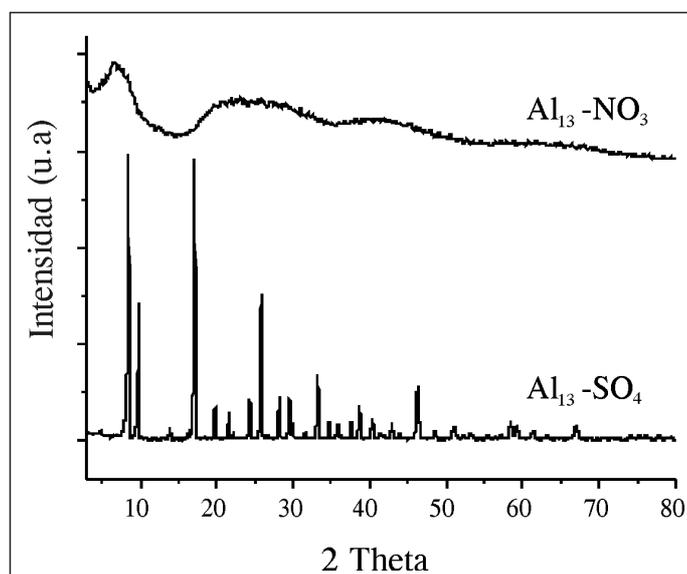


Figura 1. DRX del $\text{Al}_{13}\text{-SO}_4$ y $\text{Al}_{13}\text{-NO}_3$.

asociado al anión sulfato y nitrato. Para el $\text{Al}_{13}\text{-SO}_4$ se aprecia una morfología mayoritariamente tetraédrica, con tamaño de agregados variable, similar a la descrita por Johansson (14), Furrer et ál. (11) y Duong et ál. (18). De otro lado, y en razón a la baja cristalinidad del $\text{Al}_{13}\text{-NO}_3$, la microscopía no revela claramente una morfología definida.

En la Figura 3 se aprecian los espectros de ^{27}Al -RMN para el sulfato y nitrato básico de Al_{13} . En el $\text{Al}_{13}\text{-SO}_4$ se observa

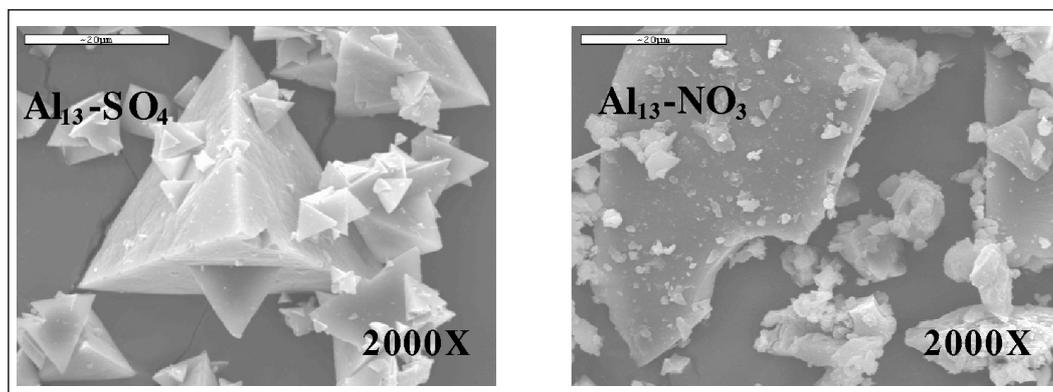


Figura 2. SEM del $\text{Al}_{13}\text{-SO}_4$ y $\text{Al}_{13}\text{-NO}_3$.

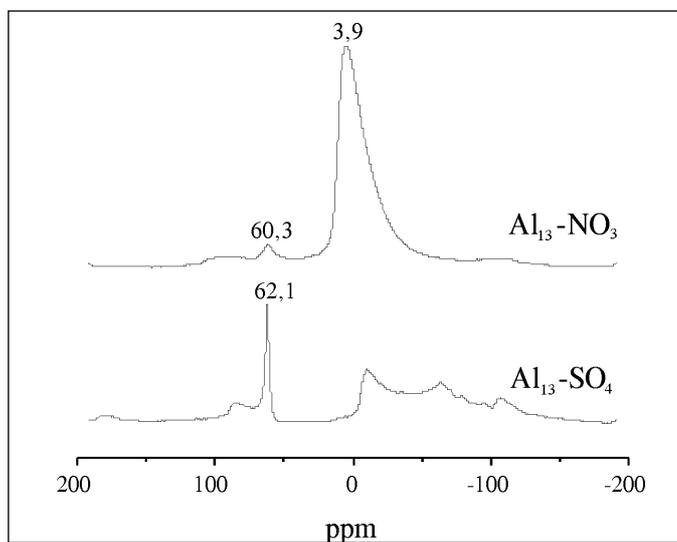


Figura 3. ^{27}Al -RMN del $\text{Al}_{13}\text{-SO}_4$ y $\text{Al}_{13}\text{-NO}_3$.

un pico centrado alrededor de 62,1 ppm, característico de la coordinación Al_{13} . El espectro presenta las señales reportadas por Allouche et ál. para el $\text{Na}(\text{Al}_{13}\text{-}\epsilon\text{-Johansson}^{7+})(\text{SO}_4)_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (19).

En el espectro ^{27}Al -RMN del $\text{Al}_{13}\text{-NO}_3$ se observan dos picos anchos: el primero en 3,9 ppm y el segundo en 60,3 ppm, el cual es característico del aluminio en coordinación tetraédrica en el ion ϵ -Keggin. La señal en 3,9 ppm corresponde al aluminio en coordinación octaédrica, tal como ha sido descrito por Klopogge et ál. para el sulfato básico de aluminio (20).

De las caracterizaciones realizadas al polímero sólido se establece que el precursor del pilar, $\text{Al}_{13}\text{-NO}_3$, corresponde a una especie no cristalina que contiene Al en coordinación tetraédrica (señal en 60,3 ppm) y, mayoritariamente, en coordinación octaédrica (señal en 3,9 ppm).

En cuanto a las arcillas modificadas con el polímero sólido previamente sintetizado y caracterizado, el análisis químico corrobora la introducción de Al en la bentonita

(Tabla 2). En efecto, la relación Si/Al y la capacidad de intercambio catiónico de los sólidos modificados (B-Al con US y B-Al sin US) disminuye respecto a la bentonita natural (B-nat), lo que evidencia un efectivo intercambio y modificación de los sólidos. Vale la pena resaltar que la bentonita modificada con Al en presencia de ultrasonido (B-Al con US) presenta relación Si/Al mucho menor que la modificada empleando la metodología convencional, B-conv (21, 22), lo que en principio podría indicar el efecto benéfico del ultrasonido hacia una mayor introducción del

Tabla 2. Análisis químico y CIC de las arcillas modificadas en presencia y ausencia de ultrasonido

Muestra	Si (%)	Al (%)	Fe (%)	Mg (%)	Na (%)	Ca (%)	Si/Al	CIC (meq/100 g)
B-nat	24,91	11,02	6,89	1,95	1,85	0,88	2,26	46,4
B-Al con US	20,47	15,22	5,08	1,19	0,50	0,47	1,34	10,4
B-Al sin US	22,13	13,91	5,16	1,33	0,47	0,49	1,59	15,4
*B-Al conv	23,88	12,00	5,90	N.D	N.D	N.D	1,99	N.D

* Método convencional de pilarización (21, 22). N.D: No determinado (%): Porcentaje en masa.

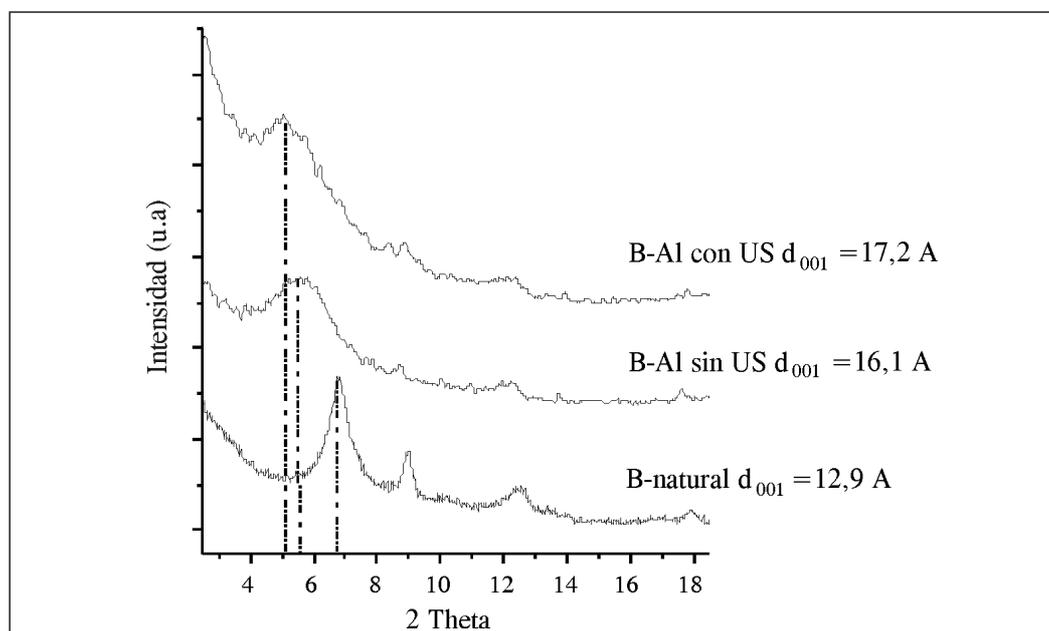


Figura 4. DRX de la bentonita natural y las arcillas pilarizadas.

agente modificante en la estructura arcillosa.

Los patrones de difracción rayos X de las arcillas modificadas (Figura 4) revelan la introducción efectiva del polihidroxocación de Al y la posterior formación del pilar en el espacio interlaminar. Así, el corrimiento de la reflexión d_{001} correspondiente al espaciado basal de 12,9 Å para la arcilla de partida (B-nat) a 16,1 Å (B-Al sin US) y 17,2 Å (B-Al con US) confirma la modificación vía pilarización de los sólidos. Desde el punto de vista estructural, la aplicación del ultrasonido durante la etapa de intercalación favorece la formación de pilares de mayor tamaño comparados con los obtenidos en la bentonita modificada con Al por el método convencional ($d_{001} = 16,5$ Å) (21, 22) y en medio concentrado sin la intervención del ultrasonido ($d_{001} = 16,1$ Å). Igualmente se evidencia una mejor distribución de los pilares (señal más angosta y definida) cuando se emplea ultrasonido.

Para la determinación del área superficial de la bentonita natural y las arcillas pilarizadas se emplearon los modelos BET modificado (23, 24) y Langmuir (25); el área superficial externa y el volumen de microporo se calcularon mediante las curvas t (espesor estadístico t entre 3,5 y 5,0 Å) empleando la ecuación de Harkins-Jura (25) (Tabla 3). En general, el proceso de pilarización con aluminio conduce a modificaciones de la textura de los sólidos respecto a la arcilla de partida (26), aumentando considerablemente el área superficial total, el área microporosa y el volumen de microporo y mesoporo.

De otro lado, cabe señalar que el empleo del polímero sólido en la modificación permite obtener materiales exitosamente pilarizados con generación de estructuras microporosas y mesoporosas semejantes a las conseguidas mediante los métodos tradicionales de síntesis que involucran grandes volúmenes de agua y tiempos prolongados de contacto.

Tabla 3. Caracterización textural de la bentonita natural y las arcillas pilarizadas

Muestra	S _{Langmuir} (m ² /g)	S _{Total BET-Remy} (m ² /g)	S _{Externa BET-Remy} (m ² /g)	S _{microporo De Boer} (m ² /g)	V _{microporo} (cm ³ /g)	V _{mesoporo} (cm ³ /g)
B-nat (24)	43,7	43,3	41,6	1,7	0,0006	----
B-Al con US	118,7	115,5	36,2	79,3	0,0285	0,0516
B-Al sin US	60,7	58,6	24,0	34,6	0,0123	0,0502
*B-Al conv	85,7	90,7	19,2	71,5	0,0253	----

* Método convencional de pilarización (22, 26).

La síntesis de Al-PILC en medio concentrado, como la desarrollada en este trabajo, implica el manejo de suspensiones arcilla-agente pilarizante altamente viscosas, con un comportamiento plástico característico de fluido no newtoniano, mientras que en síntesis convencional se emplean suspensiones diluidas de arcilla de baja viscosidad (1,6 cP para B-nat al 2% en masa) y con características de fluido newtoniano. Considerando las diferencias de viscosidad en cada una de las síntesis, resulta obvio que el proceso de intercalación del agente pilarizante en la arcilla puede estar limitado por fenómenos de transferencia de masa. La aplicación del ultrasonido en la etapa de intercalación tiene como objetivo principal incrementar el transporte de materia (intercambio de especies), al igual que mejorar la dispersión y desaglomerar los sólidos en suspensión, reducir el tamaño de partícula (por efecto de colisión) y homogeneizar la mezcla. Los efectos químicos producidos por el ultrasonido son derivados del fenómeno llamado “cavitación”, el cual comprende la creación, expansión y destrucción de burbujas pequeñas cuando el líquido es irradiado con US, generando localmente altas temperaturas y presiones (10).

Las diferencias en las propiedades de los sólidos B-Al con US y B-Al sin US en cuanto a la composición química, la es-

tructura y la textura pueden ser explicadas por el efecto del ultrasonido, ya que este facilita el transporte de materia (B-Al con US presenta la menor relación Si/Al y el valor más bajo de CIC), mejora la dispersión y genera homogeneidad en la suspensión (la señal en DRX de B-Al con US es más angosta y definida) y reduce el tamaño de partícula (mayor área superficial en el sólido B-Al con US). Igualmente, los valores de área microporosa y volumen de microporo para B-Al con US son superiores a los obtenidos en la síntesis convencional, lo cual demuestra los beneficios de la radiación acústica en la etapa de intercalación, dado que mejora la distribución de los pilares y disminuye significativamente el tiempo de síntesis del material.

La metodología de síntesis de Al-PILC propuesta en este trabajo logra disminuir el volumen de agua en la intercalación respecto a la síntesis en medio diluido (disolución del agente pilarizante 0,25 M, suspensión arcilla al 2% en masa y relación de 20 meq Al/g arcilla) de 1,5 l a 75-150 ml por cada 10 g de arcilla, y reduce los tiempos de síntesis de entre 15-64 h (dependiendo del tiempo de envejecimiento de la disolución del agente pilarizante, velocidad de adición sobre la arcilla y tiempo de intercambio catiónico) a 4,5 h.

CONCLUSIONES

La síntesis de $Al_{13}-NO_3$ a partir del $Al_{13}-SO_4$ conduce a la obtención de un polihidroxocación metálico que puede ser empleado como agente pilarizante sólido.

La síntesis de bentonita pilarizada con aluminio asistida con ultrasonido en la etapa de intercalación y en medio concentrado hace posible una disminución en el volumen de agua entre el 90-95% y una reducción en el tiempo de intercalación entre el 70-93% con respecto a los métodos convencionales de pilarización. Los materiales poseen propiedades estructurales y texturales comparables a las obtenidas en el método convencional (suspensión de arcilla al 2% en masa y más de 24 h de síntesis).

La aplicación de ultrasonido en la intercalación de arcilla-agente pilarizante en medio concentrado promueve y mejora el intercambio de especies, la dispersión de la mezcla y la distribución de los polihidroxocaciones en el espacio interlaminar, lo cual se ve reflejado en las propiedades químicas, estructurales y texturales de la bentonita modificada.

AGRADECIMIENTOS

A los proyectos CSIC-Colciencias (código 2006CO0015) y DIB (códigos 201010010522 y 202010012019) de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, por la financiación parcial del proyecto.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Gil, A.; Gandía, L. A.; Vicente, M. A. Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 2000. **42** (1-2): 145-212.
2. Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G. Chapter 7.5 Pillared clays and clay minerals. En: *Handbook of Clay Science*. Vol. 1. Amsterdam: Ed. Elsevier. 2006. pp. 393-421.
3. Schoonheydt, R. A.; Pinnavaia, T.; Lagaly, G.; Gangas, N. Pillared clays and pillared layered solids. *Pure Appl. Chem.* 1999. **71** (12): 2367-2371.
4. Vaughan, D. E. W. Pillared clays - a historical perspective. *Catal. Today*. 1988. **2** (2-3): 187-198.
5. Figueras, F. Pillared clays as catalysts. *Catal. rev.* 1988. **30** (3): 457-499.
6. Carriazo, J.; Guélou, E.; Barrault, J.; Tatiböuet, J. M.; Molina, R.; Moreno, S. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe. *Water Res.* 2005. **39** (16): 3891-3899.
7. Timofeeva, M. N.; Khankhasaeva, S. T.; Badmaeva, S. V.; Chuvilin, A. L.; Burgina, E. B.; Ayupov, A. B.; Panchenko, V. N.; Kulikova, A. V. Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of iron-containing clays. *Appl. Catal. B: Env.* 2005. **59** (3-4): 243-248.
8. Salerno, P.; Mendioroz, S. Preparation of Al-pillared montmorillonite from concentrated dispersions. *Appl. Clay Sci.* 2002. **22** (3): 115-123.

9. Aouad, A.; Mandalia, T.; Bergaya, F. A novel method of Al-pillared montmorillonite preparation for potential industrial up-scaling. *Appl. Clay Sci.* 2005. **28** (1-4): 175-182.
10. Katdare, S. P.; Ramaswamy, V.; Ramaswamy, A. V. Ultrasonication: A competitive method of intercalation for the preparation of alumina pillared montmorillonite catalyst. *Catal. Today.* 1999. **49** (1-3): 313-320.
11. Furrer, G.; Ludwig, C.; Schindler, P. W. On the chemistry of the Keggin Al₁₃ polymer: I. Acid-base properties. *J. Colloid Interf. Sci.* 1992. **149** (1): 56-67.
12. Carriazo, J.; Guélou, E.; Barrault, J.; Tatiböuet, 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. *Catal. Today.* 2005. **107-108**: 126-132.
13. 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. *Appl. Catal. A: Gen.* 2007. **317** (1): 120-128.
14. Johansson, G. On the crystal structure of some basic aluminum salts. *Acta Chem. Scand.* 1960. **14** (3): 771-773.
15. Parker, W.; Millini, R.; Kiricsi, I. Metal substitution in Keggin-type tridecameric aluminum-oxo-hydroxy clusters. *Inorg. Chem.* 1997. **36** (4): 571-575.
16. Shi, B.; Li, G.; Wang, D.; Tang, H. Separation of Al₁₃ from polyaluminum chloride by sulfate precipitation and nitrate metathesis. *Sep. Purif. Technol.* 2007. **54** (1): 88-95.
17. Aouad, A.; Pineau, A.; Tchoubar, D.; Bergaya, F. Al-pillared montmorillonite obtained in concentrated media. Effect of the anions (nitrate, sulfate and chloride) associated with the Al species. *Clays Clay Miner.* 2006. **54** (5): 626-637.
18. Duong, L.; Bostrom, T.; Kloprogge, T.; Frost, R. The distribution of Ga in Ga-pillared montmorillonites: A transmission electron microscopy and microanalysis study. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2005. **82** (1-2): 165-172.
19. Allouche, L.; Huguenard, C.; Taulelle, F. 3QMAS of three aluminum polycations: space group consistency between NMR and XRD. *J. Phys. Chem. Solids.* 2001. **62** (8): 1525-1531.
20. Kloprogge, J. T.; Geus, J. W.; Jansen, J. B. H.; Seykens, D. Thermal stability of basic aluminum sulfate. *Thermochim. Acta.* 1992. **209**: 265-276.
21. Carriazo, J.; Molina, R.; Moreno, S. Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation. *Appl. Catal. A: Gen.* 2007. **317** (1): 120-128.
22. Carriazo, J. Efecto del hierro y del cerio en pilares de aluminio sobre ar-

- cillas montmorilloníticas empleadas como catalizadores en reacciones de oxidación de impacto ambiental. Dr. Sc. Tesis. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. 2006. pp. 138-150.
23. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layer. *J. Am. Chem. Soc.* 1938. **60** (2): 309-319.
24. Remy, M. J.; Vieira Coelho, A. C.; Poncelet, G. Surface area and microporosity of 1.8 nm pillared clays from the nitrogen adsorption isotherm. *Micropor. Mater.* 1996. **7** (6): 287-297.
25. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. *Adsorption, surface area and porosity*. London: Academic Press. 1982. pp. 111-245.
26. Carriazo, J.; Molina, R.; Moreno, S. Caracterización estructural y textural de una bentonita colombiana. *Rev. Colomb. Quím.* 2007. **36** (2): 213-225.