

**CARACTERIZACIÓN TÉRMICA Y ESPECTROSCÓPICA DE ARCILLAS  
PILARIZADAS CON SOLUCIONES POLIHIDROXOCATIÓNICAS  
DE Al, Ce, Fe**

**THERMAL AND SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF CLAYS  
PILLARED WITH Al, Ce, Fe POLYHYDROXOCATIONIC SOLUTIONS**

**CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E ESPECTROSCÓPICA DE ARGILAS  
PILARIZADAS COM SOLUÇÕES POLIHIDROXOCATIÔNICAS  
DE Al, Ce, Fe**

*José Carriazo, Rafael Molina, Sonia Moreno<sup>1</sup>*

Recibido: 03/04/08 – Aceptado: 11/08/08

**RESUMEN**

Este trabajo presenta la caracterización por espectroscopía infrarroja (IR), análisis termogravimétrico (TGA), análisis térmico diferencial (DTA) y espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN de <sup>29</sup>Si y RMN de <sup>27</sup>Al) de un conjunto de arcillas pilarizadas con soluciones polihidroxocatiónicas de Al, Al-Fe, Al-Ce o Al-Ce-Fe. Los análisis de TGA-DTA indican un efecto térmico favorable (mayor estabilidad térmica) con la adición de Ce, Fe o Ce-Fe. Los resultados de IR y de RMN de <sup>29</sup>Si revelan una probable formación de enlace entre el pilar de alúmina y la capa tetraédrica de SiO<sub>4</sub> de la arcilla, mientras que la RMN de <sup>27</sup>Al no muestra evidencias de reemplazo isomórfico de Fe o Ce en los pilares de alúmina incorporados. Igualmente y por IR, no se observan diferencias estructurales entre

los sólidos pilarizados con Al y los pilarizados con Al-Ce, lo cual indica que el cerio posiblemente se incorpora de manera independiente al pilar de alúmina.

**Palabras clave:** arcilla pilarizada, bentonita pilarizada, caracterización de arcillas pilarizadas.

**ABSTRACT**

This work shows the characterization by IR spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (<sup>29</sup>Si NMR and <sup>27</sup>Al NMR) of a set of pillared clays synthesized with Al, Al-Fe, Al-Ce or Al-Ce-Fe polyhydroxocationic solutions. TGA-DTA analyses indicate a favorable thermal effect (higher thermal stability) when Ce, Fe or Ce-Fe are added. IR and <sup>29</sup>Si

<sup>1</sup> Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Bogotá, D.C., Colombia. smorenog@unal.edu.co

NMR results reveal a probable formation of a bond between the alumina pillar and the clay ( $\text{SiO}_4$ )-tetrahedral sheet, whereas the  $^{27}\text{Al}$  NMR does not evidence any isomorphous substitution of iron or cerium in the alumina pillars. Moreover, by IR spectroscopy was not observed any structural difference between solids pillared with Al and those pillared with Al-Ce, showing that cerium is possibly incorporated in an independent way to the alumina pillar.

**Key words:** pillared clay, pillared bentonite, characterization of pillared clays.

## RESUMO

Esse trabalho apresenta a caracterização mediante espectroscopia de absorção na região de infravermelho (IV), análise térmica (TGA/DTA) e espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN de  $^{29}\text{Si}$  y RMN de  $^{27}\text{Al}$ ) de um conjunto de argilas pilarizadas com soluções polihidroxiocatiônicas de Al, Al-Fe, Al-Ce o Al-Ce-Fe. As análises de TGA-DTA indicam um efeito térmico favorável (maior estabilidade térmica) com adição de Ce, Fe o Ce-Fe. Os resultados de IV e de RMN de  $^{29}\text{Si}$  revelam uma provável formação de ligação entre o pilar de alumina e a camada tetraédrica de  $\text{SiO}_4$  da argila, entretanto que RMN de  $^{27}\text{Al}$  não apresenta evidencias de substituição isomórfica de Fe ou Ce nos pilares de alumina incorporados. Além de mais, mediante IV não se observam diferenças estruturais entre os sólidos pilarizados com Al e os pilarizados com Al-Ce, indicando que o cério possivelmente incorpora-se de maneira diferente ao pilar de alumina.

**Palavras-chave:** argila pilarizada, bentonita pilarizada, caracterização de argilas pilarizadas.

## INTRODUCCIÓN

Las arcillas pilarizadas constituyen una clase de materiales con interesantes propiedades catalíticas y de adsorción. La introducción de pilares preferiblemente inorgánicos, además de mejorar la resistencia y estabilidad del material, aumenta la microporosidad y provee una mayor área superficial (1). Adicionalmente a la síntesis con soluciones policatiónicas de una sola especie, se ha estudiado la intercalación de minerales de arcilla con soluciones de dos cationes, siendo el  $\text{Al}^{3+}$  el catión principal y el más estudiado. La adición de pequeñas fracciones molares de un segundo catión tiene por objeto mejorar las propiedades térmicas, de adsorción o catalíticas del sólido final (2). En la actualidad varios trabajos 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 (2-7): hidrogenación, deshidrogenación, hidroxilación, esterificación, desproporciónación, 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.

Recientemente, nuestro grupo de investigación (ESCA: Estado sólido y catálisis ambiental) ha sintetizado arcillas pilarizadas con el sistema ternario

Al-Ce-Fe, con excelentes propiedades catalíticas en la reacción de oxidación total de fenol en medio acuoso y en la oxidación de compuestos orgánicos volátiles (2-propanol y acetona) (8-10). Igualmente, el nuevo sistema catalítico se optimizó mediante la deposición de nanopartículas de oro sobre las arcillas pilarizadas, mostrando una enorme potencialidad catalítica en la reacción de oxidación de monóxido de carbono (11). En el marco del mismo proyecto de investigación y con el objeto de obtener información sobre la composición química y estructural de las especies incorporadas, se sintetizaron las especies modificantes de Al y Al-Ce-Fe de manera aislada (*ex-situ*), es decir sin ser soportadas sobre el mineral de arcilla (12), sobre la hipótesis de que las especies modificantes incorporadas en los sólidos pilarizados podrían ser muy similares a las obtenidas en condiciones *ex-situ*.

Aunque la forma real en que se encuentran las especies activas de hierro (III) en las arcillas pilarizadas con Al-Fe es aún objeto de controversia (12), los trabajos del grupo ESCA han sido formulados sobre la presunción de que las especies de hierro activas son preferentemente óxidos, y no Fe(III) incorporado por sustitución isomórfica. La incorporación del tercer catión (cerio) ha sido aún menos estudiada en este sistema. En este sentido, un conocimiento más profundo acerca de las especies catiónicas incorporadas en las arcillas pilarizadas con Al-Ce-Fe permitiría reorientar y mejorar los procesos de síntesis de estos catalizadores, para ser empleados en reacciones de oxidación.

En este trabajo se presenta la caracterización de las arcillas pilarizadas con Al,

Al-Fe y Al-Ce-Fe por espectroscopía IR, análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA-DTA) y resonancia magnética nuclear (RMN de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$ ), con el objeto de contribuir al conocimiento sobre las especies constituyentes del pilar en los sólidos producto de la pilarización con el sistema acuoso ternario de Al, Ce, Fe.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Síntesis de los sólidos pilarizados

Las arcillas pilarizadas se sintetizaron a partir de una arcilla tipo esmectita (bentonita del Valle del Cauca, Colombia), mediante modificación con soluciones polioxocatiónicas mixtas de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , variando sistemáticamente las cantidades de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$  en la solución. Los sólidos son designados de acuerdo con la siguiente nomenclatura: B-Al, B-AlCe(10), B-AlFe(10), B-AlCe(10)Fe(1), B-AlCe(10)Fe(5), B-AlCe(10)Fe(10), B-AlCe(1)Fe(10), B-AlCe(5)Fe(10), donde los valores entre paréntesis indican el porcentaje molar del elemento con respecto a todos los metales de modificación [por ejemplo,  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Al}+\text{Ce})$ ] en la solución intercalante (contenido nominal). Los detalles de la síntesis se reportan en publicaciones recientes (8-10).

### Caracterización de los sólidos

Los espectros IR se tomaron 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 de los espectros, los sólidos se calientan a 60 °C durante cuatro horas y luego se dejan enfriar a temperatura ambiente dentro de una campana de secado, con el fin de minimizar la

presencia de agua adsorbida en las muestras. El análisis térmico (TGA-DTA) se desarrolló empleando un equipo Mettler-Toledo, modelo TGA/SDTA 851e simultáneo, bajo atmósfera de nitrógeno y con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de estado sólido bajo giro en ángulo mágico (MAS NMR) 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 por estudiar. Los rotores se giraron bajo el ángulo mágico (54,7 °) a una frecuencia de 11 kHz. Los espectros de  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$  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  $\text{AlCl}_3$  para  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$ , 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 (13), según la ecuación:  $\alpha = 30^\circ / (I + 1/2)$ , donde I es el número cuántico de espín. El tiempo de espera entre pulsos se optimizó a 3 s para el  $^{29}\text{Si}$  y 1 s para  $^{27}\text{Al}$ .

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Espectroscopía IR

El espectro IR de la bentonita del Valle del Cauca fue reportado y discutido en una publicación reciente (14), revelando bandas características del mineral esmectita y la presencia de algunas impurezas menores como cuarzo y caolinita (figura 1).

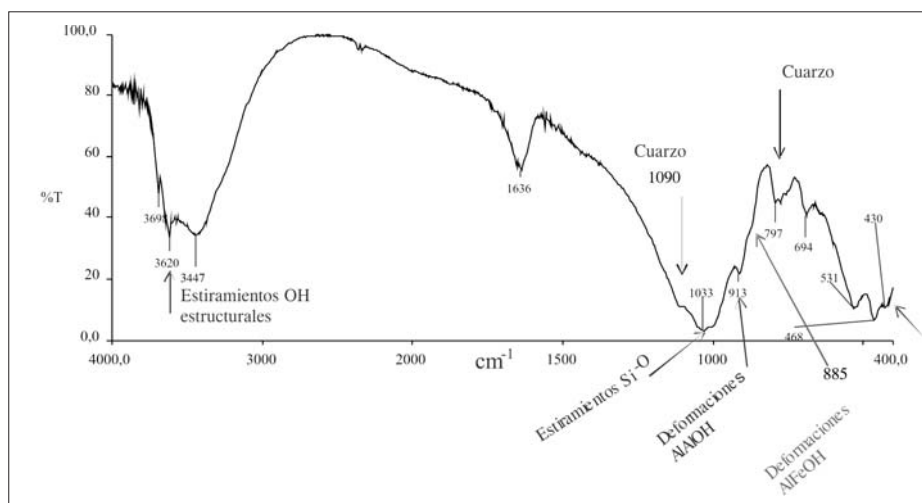
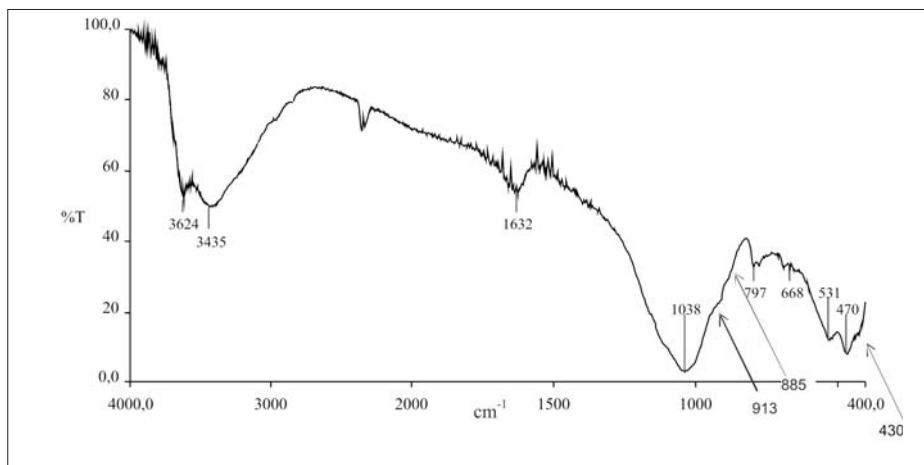


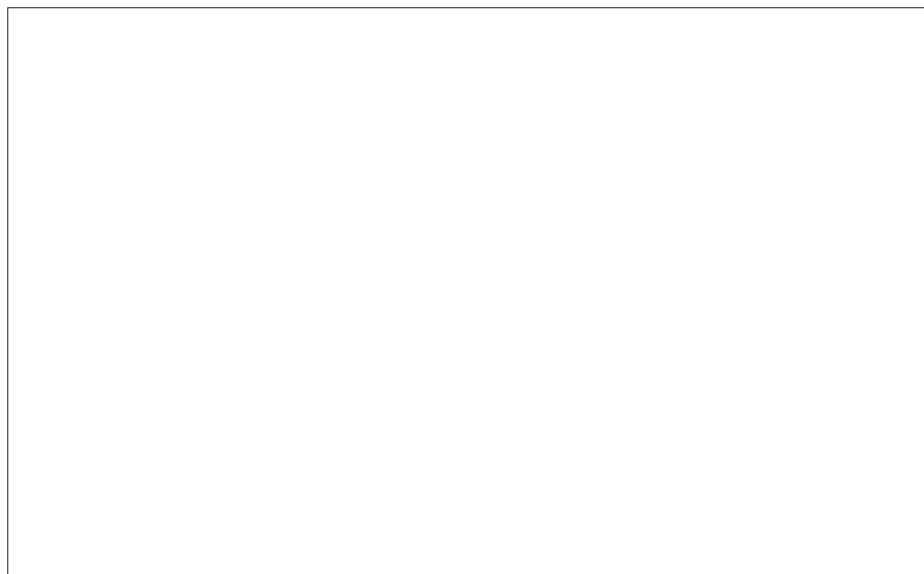
Figura 1. Espectro FTIR de la bentonita del Valle del Cauca.



**Figura 2.** Espectro FTIR de la bentonita pilarizada con Al [B -A1]

Todos los espectros IR de los sólidos modificados (figuras 2 y 3) muestran un ligero desplazamiento de la banda de estiramiento Si-O del mineral de arcilla natural ( $1033\text{ cm}^{-1}$ ) (14) hacia valores mayores ( $1037$  a  $1041\text{ cm}^{-1}$ ). Aunque el mecanismo de formación del enlace entre

el pilar y la superficie de la arcilla es aún objeto de discusión (7, 15-16), es probable que el desplazamiento de dicha banda en todos los sólidos pilarizados esté relacionado con la formación del pilar de alúmina sobre la lámina tetraédrica del soporte (17).



**Figura 3.** Espectros FTIR ( $400\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ ) de la bentonita pilarizada con Al, Al-Fe, Al-Ce y Al-Ce-Fe.

En todos los casos se presenta una notable disminución de la intensidad de la señal de absorción localizada en  $913\text{ cm}^{-1}$  (deformación  $\text{AlAlOH}$ ). Madejová (18) observó la desaparición de esta banda de deformación como resultado del tratamiento ácido de esmectitas y la consecuente disolución de Al presente en las capas octaédrica y tetraédrica, permitiendo igualmente una disolución parcial de Si de la capa tetraédrica para formar sílice. Probablemente la bentonita sufre el mismo efecto durante el proceso de intercalación, en el que se manejan valores de pH alrededor de 4,0. Sin embargo, dicha variación es generalmente acompañada por la aparición (o aumento de intensidad) de una señal fuerte cercana a  $1100\text{ cm}^{-1}$  (debida a vibraciones de estiramiento Si-O de la sílice), lo que en el caso de la bentonita pilarizada no se observa. De esta forma, resulta más probable que la disminución de intensidad de la banda a  $913\text{ cm}^{-1}$  sea el resultado de la deshidroxilación parcial de la estructura del mineral, debido al proceso de calcinación (19-20).

Otras diferencias menores pueden observarse entre los espectros IR de la bentonita natural y los sólidos pilarizados. Una pequeña modificación (disminución de intensidad) de la señal a  $430\text{ cm}^{-1}$ , luego de la pilarización, podría ser el resultado de la transformación de especies de oxihidróxidos de hierro (sobre la superficie de la arcilla) en óxidos de hierro por efecto de la calcinación (por ejemplo, la hematita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , proporciona señales características alrededor de  $400\text{ cm}^{-1}$  (21-22)).

De otra parte, luego del proceso de pilarización con Al-Fe o Al-Ce-Fe no se ob-

serva ningún aumento en la intensidad de la señal de deformación  $\text{AlFeOH}$  ( $885\text{ cm}^{-1}$ ), ni diferencias importantes entre los espectros del sólido B-Al y los sólidos B-AlFe(10) y B-AlCe(10)Fe(10), lo cual, en principio, verifica la ausencia de incrementos de  $\text{Fe}^{3+}$  en ambientes octaédricos de alúmina. Este resultado indica que, probablemente, no sucede sustitución isomórfica del hierro en los pilares de alúmina incorporados en el mineral de arcilla.

Además, la ausencia de diferencias marcables entre los espectros IR de los sólidos B-Al y B-AlCe(10) supone que probablemente no ocurren modificaciones importantes que conlleven a la formación de enlaces covalentes entre las especies de aluminio y las especies de cerio incorporadas en los sólidos modificados. Un resultado similar se observa en trabajos reportados en literatura (23-24), donde se comparan los análisis por espectroscopía IR de arcillas esmectíticas pilarizadas con Al y Al-Ce. Valverde y colaboradores (24) asumen, a partir de dicha caracterización, que como no hay cambios estructurales aparentes entre la arcilla pilarizada con Al y la pilarizada con Al-Ce, el Ce no hace parte del pilar.

#### **Análisis termogravimétrico y térmico diferencial**

La figura 4 muestra las curvas de TGA y DTA de los sólidos modificados donde se evidencia la pérdida de peso en tres regiones diferentes ( $35\text{-}150\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $150\text{-}450\text{ }^\circ\text{C}$  y  $450\text{-}750\text{ }^\circ\text{C}$ ) en todos los sólidos. La primera región de pérdida de peso ( $35\text{-}150\text{ }^\circ\text{C}$ ) coincide con la señal de DTA endotérmica centrada con un mínimo alrededor de  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , la cual se asocia con la pér-

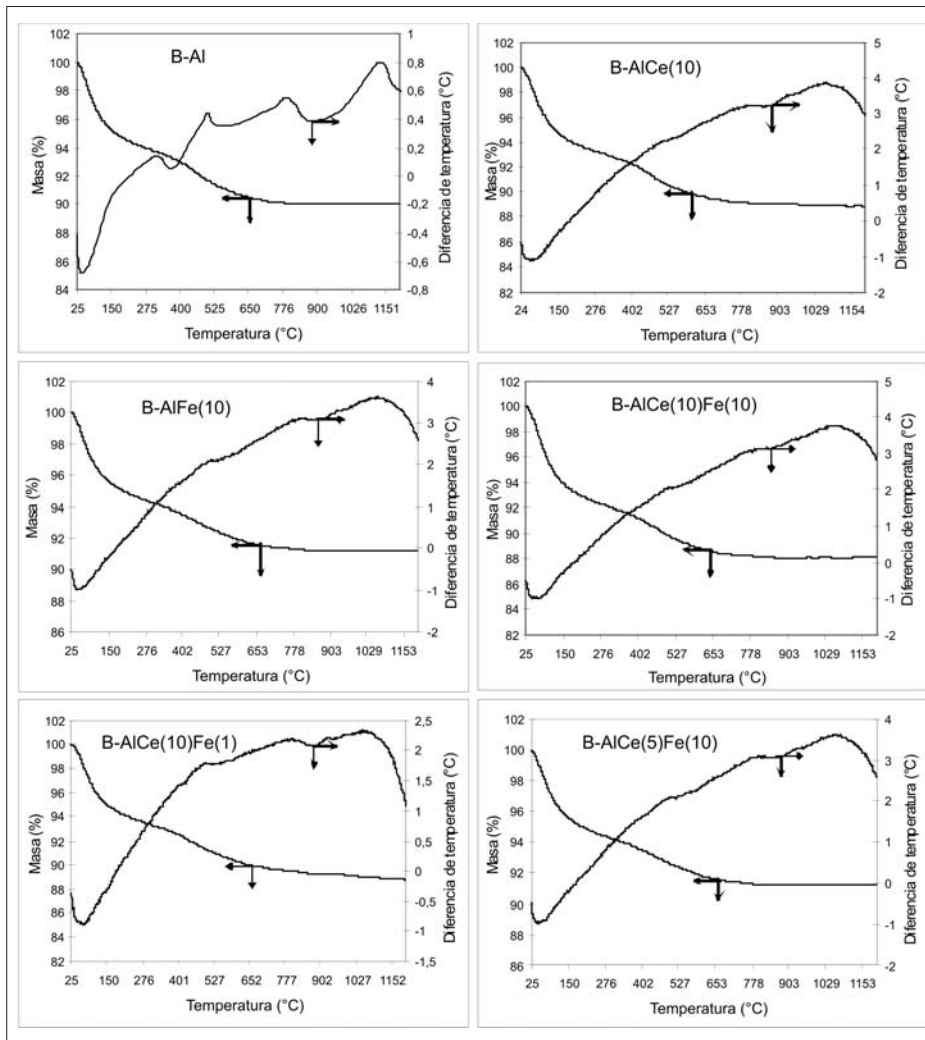


Figura 4. Curvas TGA y DTA de la bentonita modificada con Al, Al-Fe, y Al-Ce-Fe.

cida de agua fisiadsorbida de la superficie (24-27).

Aunque las muestras son calcinadas a 400 °C durante el proceso de pilarización, es muy probable que éstas adsorban agua del ambiente y la retengan en su superficie microporosa, lo que justifica la pérdida de agua alrededor de 60 °C. La

pérdida total de masa en todos los casos es aproximadamente del 10%, variando en un rango entre 8,9 y 11,9%. La figura 5 (derivada de la pérdida de masa en función de la temperatura) indica que el comportamiento en la variación de masa en todos los sólidos es muy semejante, presentando pérdidas en las mismas regiones de temperatura.

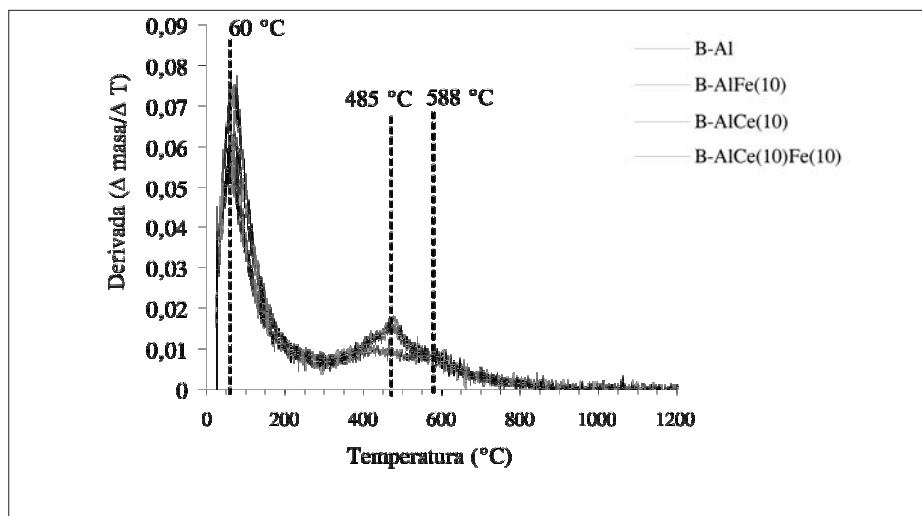


Figura 5. Derivada de la pérdida de masa en función de la temperatura. (Los máximos corresponden a los puntos de inflexión de las curvas de TGA).

La segunda región de pérdida de peso (150-450 °C) puede ser asignada a la pérdida de agua, deshidroxilación remanente, de las especies pilarizantes de Al (24-25, 28). Este comportamiento es perfectamente observado en la curva de DTA del sólido B-Al, con un cambio endotérmico pronunciado entre 300 y 450 °C. Aunque esta señal de DTA no es evidente en los otros sólidos modificados, es probable que se encuentre “solapada” con el primer pico de DTA (60 °C) que es bastante ancho, formando una sola señal que se extiende hasta 450 °C. El ancho considerable del primer pico endotérmico para los sólidos diferentes a B-Al probablemente estaría relacionado con la mayor dificultad para remover las moléculas de agua fisiadsorbida en estructuras mayoritariamente microporosas (29).

La pequeña señal exotérmica de DTA centrada en 500 °C en el sólido B-Al puede ser atribuida a transiciones de fase en especies de óxido de hierro (30) prove-

nientes de la arcilla natural, y que, probablemente, no alcanzaron su transformación durante el proceso de calcinación.

La tercera región (450-750 °C) en las curvas de TGA puede considerarse como dos procesos continuos de pérdida de peso, como lo verifica la figura 5 (dos señales). Dichos procesos están acompañados por una señal endotérmica (claramente observable en B-Al y poco perceptible en el resto de sólidos) alrededor de 600 °C, y se relacionan con la deshidroxilación de la superficie del mineral de arcilla (24, 29).

Una última señal endotérmica en las curvas de DTA centrada alrededor de 900 °C, aparece como resultado de la deshidroxilación completa de las especies de alúmina contenidas en los materiales analizados (31). Finalmente se observa una fuerte señal exotérmica, alrededor de 1100 °C en todos los sólidos, correspon-



diente a la transformación del mineral de arcilla en silicatos simples, enstatita y sílica (32).

Es importante subrayar que el termograma diferencial (DTA) del sólido B-Al revela señales más intensas durante los procesos asociados a la deshidroxilación del mineral de arcilla y de las especies intercalantes de Al, lo que podría ser el resultado de una mayor estabilidad térmica en las arcillas pilarizadas con especies mixtas Al-Fe, Al-Ce o Al-Ce-Fe que con las especies simples de Al.

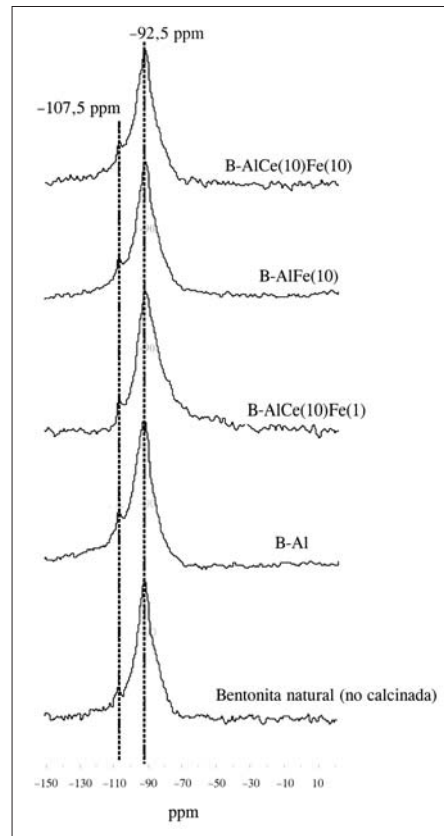
### Resonancia magnética nuclear (RMN) de $^{29}\text{Si}$ y de $^{27}\text{Al}$

**RMN de  $^{29}\text{Si}$ .** La figura 6 muestra los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  obtenidos para algunos sólidos sintetizados a partir de la bentonita y para la arcilla natural de partida, el cual fue ampliamente discutido en un trabajo reciente (14). La señal centrada en  $-92,5$  ppm, designada como T(3Si,1Al), es asignada al silicio (capa tetraédrica del mineral de arcilla) unido a tres tetraedros de  $\text{SiO}_4$ , es decir, unido a tres átomos de silicio en su esfera de coordinación secundaria y a un átomo de Al de la capa octaédrica del mineral de arcilla 2:1 (14). La señal en  $-107,5$  ppm corresponde al silicio unido a cuatro tetraedros de  $\text{SiO}_4$ , y se atribuye a la presencia de cuarzo (observado previamente por IR y difracción de rayos X) en el material de partida (14).

Un examen cuidadoso del ancho de las señales centradas en  $-92,5$  ppm permite observar un aumento en el ancho a altura media (incrementos entre 1,3 y 2,5 ppm) y una disminución en la relación de intensidades T(3Si,1Al)/cuarzo para los sólidos pilarizados, comparados con la arcilla

natural. Dicho comportamiento probablemente es el resultado de la disminución en la intensidad de la señal T(3Si,1Al) y el aumento en la contribución de T(2Si,2Al) o T(1Si,3Al), como consecuencia de la posible unión de la lámina tetraédrica con los pilares de Al incorporados (17). Efectos similares se han observado en trabajos anteriores sobre esmectitas pilarizadas con polioxocaciones de Al (33-34).

Finalmente, cabe anotar que los resultados obtenidos por RMN de  $^{29}\text{Si}$  correla-



**Figura 6.** Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  para la bentonita natural (no calcinada) y pilarizada con Al, Al-Fe y Al-Ce-Fe.

cionan bien con los resultados de espectroscopía IR, en donde es evidente un ligero desplazamiento en la posición de la banda de estiramiento del enlace Si-O, como consecuencia de la incorporación de los pilares de alúmina y su posible unión a la capa tetraédrica de SiO<sub>4</sub> del mineral.

*RMN de <sup>27</sup>Al.* La figura 7 muestra los espectros de RMN de <sup>27</sup>Al para la bentonita del Valle del Cauca, natural y pilarizada. La señal alrededor de 2,9 ppm es asignada al Al en un ambiente octaédrico, Al(VI) (en el caso de esmectitas dioctaédricas, corresponde a Al 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, Al(IV) (sustituciones isomórficas de Al por Si en la capa tetraédrica del material de partida) (14).

En la figura 7 se observa claramente que la señal de Al octaédrico (2,9 ppm) experimenta un ligero corrimiento hacia menores valores de desplazamiento químico (variaciones entre 0,7 y 1,9 ppm) como consecuencia del proceso de pilarización. Además, todos los sólidos pilarizados revelan un ensanchamiento y una deformación de la banda correspondiente a Al octaédrico, mostrando anchos a altura media que aumentan en valores que van desde 1 hasta 4 ppm, con respecto a la señal de la arcilla natural. Características similares se observaron en trabajos anteriores sobre arcillas pilarizadas (33-34), donde se atribuyen tales deformaciones al proceso de calcinación de los sólidos.

Por otra parte, se presenta una clara disminución en la relación de intensida-

des Al(VI)/Al(IV) para las arcillas modificadas con respecto al material de partida, probablemente debido al aumento en la población del Al tetraédricamente coordinado (figura 8). Dicha variación se considera una consecuencia del proceso de deshidroxilación durante el paso de calcinación de los sólidos (33, 35). En efecto, aunque el proceso de pilarización incorpora aluminio mayoritariamente octaédrico, la figura 8 revela una disminución en la relación de intensidades Al(VI)/Al(IV) independientemente de la incorporación de Al en los sólidos.

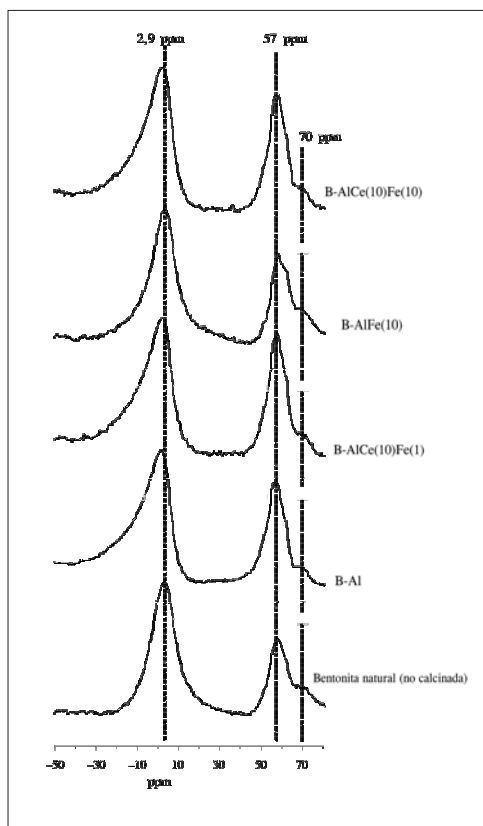


Figura 7. Espectros de RMN de <sup>27</sup>Al para la bentonita natural (no calcinada) y pilarizada con Al, Al-Fe y Al-Ce-Fe.

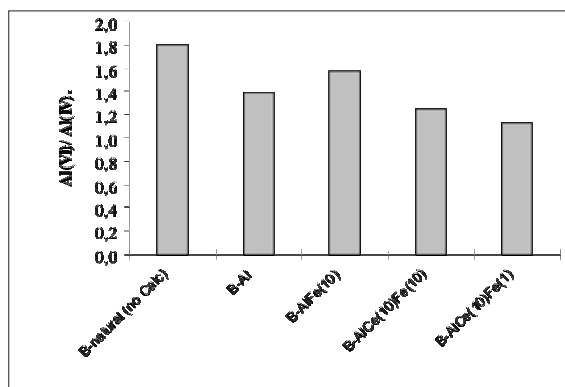


Figura 8. Relación de intensidades Al(VI)/Al(IV) en las arcillas pilarizadas.

De otro lado, no se observan diferencias apreciables entre los espectros (RMN de  $^{27}\text{Al}$ ) de la bentonita pilarizada con Al y las pilarizadas con Al-Fe o Al-Ce-Fe, lo que indica que, probablemente, el hierro y el cerio se incorporan de manera independiente sin modificar la estructura o los ambientes de coordinación de las especies de Al introducidas mediante el proceso de pilarización. En principio, de ocurrir una sustitución isomórfica de Fe por Al, se esperaría una modificación importante en la posición o intensidad de la señal de resonancia correspondiente al ambiente de coordinación en el que el hierro se incorpora, preferiblemente la de aluminio octaédrico (el número de coordinación más frecuente para el hierro en los compuestos de Fe(III), y sobre todo en los óxidos, es seis (36)).

Respecto a la interacción pilar-soporte, lo cual se constituye aún en un aspecto muy controvertido en literatura (16-17, 33-34, 37-38), los resultados de RMN de  $^{29}\text{Si}$  podrían estar estrechamente relacionados con la posible formación del enlace entre el pilar de alúmina y entidades  $\text{SiO}_4$  en la capa tetraédrica de la arcilla (16, 33).

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos a partir de la espectroscopía IR revelan un ligero corrimiento hacia frecuencias mayores, en la posición de la señal de estiramiento Si-O del mineral de arcilla, y la desaparición de la banda de deformación  $\text{AlAlOH}$ , probablemente como consecuencia del proceso de calcinación-pilarización del material. Además, no se observan diferencias estructurales entre los sólidos pilarizados con Al y los pilarizados con Al-Ce. Tampoco se evidencian incrementos de  $\text{Fe}^{3+}$  en ambientes octaédricos de alúmina.

Los resultados de TGA-DTA revelan el comportamiento térmico del mineral de arcilla empleado como soporte y de las especies pilarizantes de aluminio incorporadas en los materiales. Adicionalmente, se observa un efecto térmico favorable (mayor estabilidad térmica) con la adición de Ce, Fe o Ce-Fe en la síntesis de los sólidos.

Los resultados de RMN de  $^{29}\text{Si}$  indican la probable formación de enlace entre el pilar de alúmina y la capa tetraédrica de Si de la arcilla. Sin embargo, no es posible asegurar este hecho de manera contundente a partir de los resultados del presente estudio. Además, la RMN de  $^{27}\text{Al}$  no evidencia el reemplazo isomórfico de Fe o Ce en los pilares de alúmina incorporados.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Colombia por la financiación

a través de los proyectos DIB 201010010522 y 201010010538.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Thomas, J. M.; Thomas, W. J. Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis. Weinheim-Germany: VCH Verlag. 1997. p. 352.
2. Gil, A.; Gandia, L.; Vicente, M. A. Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 2000. **42**: 145-212.
3. Centi, G.; Perathoner, S. Catalysis by layered materials: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008. **107**: 3-15.
4. De Stefanis, A.; Tomlinson, A. Towards designing pillared clays for catalysis. *Catalysis Today*. 2006. **114**: 126-141.
5. Serwicka, E.; Bahranowski, K. Environmental catalysis by tailored materials derived from layered minerals. *Catalysis Today*. 2004. **90**: 85-92.
6. 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.
7. Klopogge, J. T. Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: A review. *Journal of Porous Materials*. 1998. **5**: 5-41.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. Carriazo, J.; Molina, R.; Moreno J. A study on Al and Al-Ce-Fe pillaring species and their catalytic potential as they are supported on a bentonite. *Applied Catalysis A*. 2008. **334**: 168-172.
13. Lippmaa, E.; Samoson, A.; Mägi, M. High-resolution  $^{27}\text{Al}$  NMR of aluminosilicates. *Journal of American Chemical Society*. 1986. **108**: 1730-1735.
14. Carriazo, J.; Molina, R.; Moreno, S. Caracterización estructural y tex-

- tural de una bentonita colombiana. *Revista Colombiana de Química*. 2007. **36**(2), 213-225.
15. Kurian, M.; Sugunan S. Characterisation of the acid-based properties of pillared montmorillonites. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005. **83**: 25-34.
  16. Klopogge, J. T.; Fry, R.; Frost R. L. An infrared emission spectroscopic study of the thermal transformation mechanisms in Al<sub>13</sub>-pillared clay catalysts with and without tetrahedral substitutions. *Journal of Catalysis*. 1999. **184**: 157-171.
  17. Li, L.; Liu, X.; Ge, Y.; Xu, R.; Rocha, J.; Klinowki, J. Structural studies of pillared saponite. *Journal of Physical Chemistry*. 1993. **97**: 10389-10393.
  18. Madejová, J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*. 2003. **31**: 1-10.
  19. Yariv, S.; Lapidés, I. The effect of mechanochemical treatment of clay minerals and the mechanochemical adsorption of organic materials onto clay minerals. *Journal of Material Synthesis and Processing*. 2000. **8**: 223-233.
  20. Jones, W. The structure and properties of pillared clays. *Catalysis Today*. 1988. **2**: 357-367.
  21. 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.
  22. Jarlbring, M.; Gunneriusson, L.; Hussmann, B.; Forsling, W. Surface complex characteristics of synthetic maghemite and hematite in aqueous suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005. **285**: 212-217.
  23. Flego, C.; Galasso, L.; Millini, R.; Kiricsi, I. The influence of the composition on the thermal and acid characteristics of multi-component oxide pillared montmorillonite. *Applied Catalysis A*. 1998. **168**: 323-331.
  24. Valverde, J. L.; Cañizares, P.; Sun-Kou, M. R.; Molina, C. B. Enhanced thermal stability of Al-pillared smectites modified with Ce and La. *Clays and Clay Minerals*. 2000. **48**: 424-432.
  25. Letaief, B.; Casal, B.; Aranda, P.; Martín-Luengo, M. A.; Ruiz-Hitzky, E. Fe-containing pillared clays as catalysts for phenol hydroxylation. *Applied Clay Science*. 2003. **22**: 263-277.
  26. Guggenheim, S.; Koster Van Groos, A. F. Baseline studies of The Clay Minerals Society Source Clays: Thermal analysis. *Clays and Clay Minerals*. 2001. **49**: 433-443.
  27. Melnitchenko, A.; Thompson, J. G.; Volzone, C.; Ortega, J. Selective gas adsorption by metal exchanged amorphous kaolinite derivatives. *Applied Clay Science*. 2000. **17**: 35-53.
  28. Pires, J.; Machado, M.; Brotas de Carvalho, M. Porosity and thermal stability of PilCs prepared with clays

- from different origins and different metal-polyhydroxycationic species of Al and Al/Ce. *Journal of Materials Chemistry*. 1998. **8**: 1465-1469.
29. Molinard, A. Physicochemical and gas adsorption properties of ion exchanged alumina pillared clays. Ph. D. Thesis, Laboratory of Inorganic Chemistry, University of Antwerpen (UIA). 1994. pp. 73-74.
30. Lenoble, V.; Bouras, O.; Deluchat, V.; Serpaud, B.; Bollinger, J. C. Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2002. **255**: 52-58.
31. Koga, N.; Yamada, S. Controlled rate thermal decomposition of synthetic bayerite under vacuum. *Solid State Ionics*. 2004. **172**: 253-256.
32. Vicente, M. A.; Bañares-Muñoz, M. A.; Gandía, L. M.; Gil, A. On the structural changes of a saponite intercalated with various polycations upon thermal treatments. *Applied Catalysis A*. 2001. **217**: 191-204.
33. Occelli, M. L.; Auroux, A.; Ray, G. J. Physicochemical characterization of Texas montmorillonite pillared with polyoxocations of aluminum. II. NMR and microcalorimetry results. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2000. **39**: 43-56.
34. Plee, D.; Borg, F.; Gatineau, L.; Fripiat, J. J. High-resolution solid-state  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  nuclear magnetic resonance study of pillared clays. *Journal of American Chemical Society*. 1985. **107**: 2362-2369.
35. 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.
36. Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Química Inorgánica Avanzada*, 4<sup>a</sup>. ed. México: Limusa. 2001. pp. 905-924.
37. Bergaoui, L.; Lambert, J.-F.; Frank, R.; Suquet, H.; Robert, J.-L. Al pillared saponites. Part 3: Effect of parent clay layer charge on the intercalation-pillaring mechanism and structural properties. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*. 1995. **91**: 2229-2239.
38. Tennakoon, D. T. B.; Jones, W.; Thomas, J. M. Structural aspects of metal-oxide-pillared sheet silicates. An investigation by magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance, Fourier-transform infrared spectroscopy and powder X-ray diffractometry. *Journal of Chemical Society, Faraday Transaction 1*. 1986. **82**: 3081.