



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Síntesis de montmorillonita intercalada  
con hidróxido de aluminio**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**QUÍMICA**

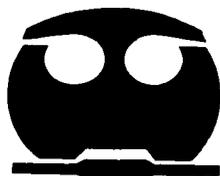
**PRESENTA:**

**MARÍA DEL PILAR SAUCEDO RAMÍREZ**



**EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



**MÉXICO, D.F.**

**2002**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**Paginación**

**Discontinua**

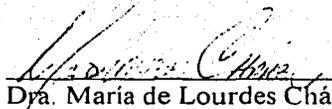
## JURADO ASIGNADO

Presidente	MERCEDES MEIJUEIRO MOROSINI
Vocal	MARTHA GARCÍA REYES
Secretario	MARÍA DE LOURDES CHÁVEZ GARCÍA
Primer Suplente	RAYMUNDO CEA OLIVARES
Segundo Suplente	MARÍA ELENA VILLAFUERTE Y CASTREJÓN

### SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Cerámica, 4° Piso  
Edificio B, Facultad de Química  
C. U. UNAM

Asesor

  
Dra. María de Lourdes Chávez García

Supervisor Técnico

  
Dr. Liberto de Pablo Galán

Sustentante

  
María del Pilar Saucedo Ramirez

# AGRADECIMIENTOS

A la Dirección General de Asuntos  
del Personal Académico,  
por el apoyo del proyecto PAPIIT  
“Esmectitas pilareadas” IN102798FQ.

Al Dr. Liberto de Pablo Galán y al  
Instituto de Geología, por su colaboración  
en la donación de las muestras y  
apoyo en la investigación.

A Marilú por su paciencia, asesoría y  
consejos para el desarrollo de este trabajo.

A la maestra Mercedes, por su apoyo,  
instrucción y consejos durante el tiempo  
que la he conocido.

A Aure, Lupita, Raúl, y Laura(!),  
que me auxiliaron y dieron su amistad.

A la maestra Martha por sus  
consejos y sugerencias.

# AGRADECIMIENTOS

A mis padres, Armando y Natalia,  
por haberme guiado, apoyado y alentado,  
darme su paciencia y todas las facilidades  
para poder realizar mis sueños.

A mi hermana, Ana, que siempre ha sido  
un aliciente para que yo siga adelante,  
tu apoyo significa mucho para mí,  
esperando que tú también llegues a este día,  
¡échale ganas!

A Erasmo que desde que lo conocí  
hemos compartido grandes logros,  
tropiezos, alegrías y tristezas,  
pero sobre todo porque lo amo  
y sigue manteniendo la chispa encendida.

# AGRADECIMIENTOS

A mis tíos Fer y Paty que estuvieron siempre dispuestos a despejar mis dudas y a todas las personas que de alguna u otra manera me otorgaron sus conocimientos.

A mis abuelos, en especial a Celso(t) esperando que este satisfecho donde quiera que este.

A Liliana y Tania, amigas que desde la secundaria han estado cuando las he necesitado; a Janet, Angy, Alma y Norma por los viejos tiempos en la Preparatoria 9.

A los compañeros del grupo 6, de la generación 95, en especial a los buenos amigos: Javier, Carla Elena, Erasmo, Mary, Karina, Paul, Lalo, José, Liliana y Larisa, con los que pasé momentos que ahora son especiales.

A Lety, Karla Liliana, Eva y a los químicos con los que viví bellos y malos momentos.

Al Dr. Héctor Barrios por su ayuda, consejos y amistad.

# AGRADECIMIENTOS

A la UNAM, por haberme dado la oportunidad desde la Preparatoria de crecer y tomar clases en sus aulas, de aprender de sus profesores, de estudiar y de convivir dentro de sus instalaciones con un gran número de personas que conforman esta gran y diversa comunidad universitaria.

# ÍNDICE

	Página
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>Objetivos</b>	<b>2</b>
<b>Capítulo 1</b>	<b>3</b>
<b>Antecedentes</b>	
1.1. Silicatos .....	3
1.1.1. Arcillas.....	5
1.1.1.1. Clasificación de las arcillas.....	7
1.1.1.2. Usos de las arcillas.....	11
1.1.1.3. Estructura de la montmorillonita.....	13
1.2. Historia de las arcillas intercaladas (CLS o AIOM) y la relación con sus precursores: las arcillas intercaladas con hidróxidos metálicos (AIHM).....	18
1.2.1. Arcillas intercaladas con hidróxido metálico (AIHM).....	22
1.2.1.1. Aplicaciones de las arcillas intercaladas con hidróxidos metálicos.....	22
1.3. Teoría del intercambio iónico.....	24
<b>Capítulo 2</b>	<b>26</b>
<b>Desarrollo experimental</b>	
2.1. Desarrollo general.....	26
2.1.1. Síntesis del oligómero de Keggin.....	29
2.1.2. Síntesis de la arcilla intercalada con hidróxido de aluminio (AIHA).....	30
2.1.3. Determinación de la estructura de la arcilla sin modificar e intercalada con hidróxido de aluminio utilizando difracción de rayos-X e infrarrojo.....	30

	Página
2.1.3.1. Difracción de Rayos-X de polvo.....	31
2.1.3.2. Espectroscopia de infrarrojo.....	31
2.1.4. Análisis térmicos.....	32
2.1.4.1. Tratamiento térmico.....	32
2.1.4.2. Análisis térmico diferencial.....	32
2.1.5. Capacidad de intercambio catiónico de la arcilla natural e intercalada con hidróxido de aluminio.....	33
2.1.6. Restauración de la capacidad de intercambio catiónico en la AIHA1.....	34
2.1.7. Isotermas de intercambio catiónico.....	34
2.1.8. Análisis de soluciones por emisión de excitación de flama.....	35

### **Capítulo 3** **36**

#### **Resultados y discusión**

3.1. Difracción de Rayos-X de polvo.....	36
3.1.1. Análisis del patrón de difracción obtenido para la arcilla natural.....	36
3.1.2. Difractogramas de las muestras de arcilla intercalada con hidróxido de aluminio (AIHA1).....	38
3.1.2.1. Análisis de los resultados obtenidos para las AIHA1 a diferentes condiciones de reacción.....	48
3.1.3. Estabilidad térmica de las arcillas intercaladas con hidróxido de aluminio.....	48
3.2. Espectroscopia de infrarrojo.....	55
3.2.1. Análisis de las frecuencias obtenidas para la arcilla natural e intercalada con hidróxido de aluminio.....	55
3.3. Intercambio catiónico.....	57
3.3.1. Capacidad de intercambio catiónico en la arcilla intercalada (AIHA1) y la arcilla natural.....	57
3.3.2. Isoterma de intercambio catiónico.....	60

---

	Página
<b>Conclusiones</b>	<b>63</b>
<b>Glosario</b>	<b>65</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>70</b>

## Introducción

México cuenta con grandes yacimientos de arcillas, uno de ellos se encuentra en el Estado de Durango. El depósito en estudio contiene 85% en pureza de montmorillonita natural y su explotación es intensa. Para este trabajo se eligió una arcilla que presenta una estructura tipo 2:1, la cual está clasificada dentro del grupo de esmectitas dioctaédricas, dando propiedades importantes de intercambio catiónico, área superficial e hinchamiento de la estructura, que son fundamentales para la síntesis de las arcillas intercaladas con hidróxido de aluminio (AIHA).

Arcillas con estructura 2:1 son las que han originado la familia de las arcillas intercaladas (en inglés Pillared Interlayer Clays (PILC) o también llamadas en inglés Cross-Linked Smectites (CLS)), siempre y cuando el precursor (la arcilla intercalada con algún hidróxido metálico) sea sometido a un proceso térmico para estabilizar la estructura.

Desde hace varios años diversos grupos de investigadores han estudiado exhaustivamente a las arcillas intercaladas y a través del tiempo estas mismas investigaciones han tomado diferentes caminos y uno de ellos se enfoca al estudio de sus precursores, las arcillas intercaladas con hidróxidos metálicos (AIHM) o también llamadas hidroxiarcillas, en donde se ha encontrado que algunas propiedades que las caracterizan son similares a las de las arcillas intercaladas con óxido metálicos (PILC o CLS).

Por lo tanto en esta investigación se puede proponer que si las arcillas intercaladas con hidróxidos metálicos sintetizadas a partir de esmectitas sintéticas cambian la distancia interlaminar original de la arcilla modificando las propiedades de intercambio catiónico, entonces, a partir de la montmorillonita natural mexicana se espera sintetizar una arcilla intercalada con hidróxido de aluminio con características similares.

## Objetivo

El presente trabajo de investigación se centra en la síntesis de una arcilla intercalada con hidróxido de aluminio (AIHA) a partir de la arcilla natural, tomando en cuenta que en México existen grandes yacimientos de arcillas. Para la síntesis del precursor (AIHA), se seleccionó el oligómero de Keggin como solución generadora de la especie intercalada, debido a que su comportamiento ya ha sido estudiado, su elaboración estuvo condicionada a diferentes tiempos de añejamiento, concentración, agitación, temperatura y tiempo de reacción.

La caracterización de la arcilla intercalada con hidróxido de aluminio (AIHA) se realizó mediante: difracción de rayos-X de polvo, espectroscopia de absorción infrarroja, determinación de la capacidad de intercambio catiónico y de análisis térmicos, comparando los resultados con la muestra natural sin modificar.

# Capítulo 1

## Antecedentes

### 1.1 Silicatos.

Por su origen los minerales del suelo pueden clasificarse en: primarios y secundarios.

Los minerales primarios son aquellos que no se alteran químicamente después de su génesis; formados a temperatura elevada y heredados de las rocas ígneas y metamórficas a veces a través de un ciclo sedimentario.

Los minerales secundarios resultan de la descomposición de un mineral primario por reemplazo parcial de algunos de sus constituyentes o por precipitación de los productos de meteorización en un orden nuevo, sin relación estructural con el mineral que les dio origen.

Los silicatos son considerados esencialmente minerales primarios tengan o no estructura cristalina, además constituyen varios de los minerales más importantes con los que se cuenta en la naturaleza, cerca del 95% de la corteza terrestre y casi un 80% de los minerales de rocas ígneas y metamórficas están formados por ellos. Es de gran importancia familiarizarse con su estructura, puesto que a partir de su unidad básica de construcción, que es el ion  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ , se forman estructuras de minerales arcillosos que son muy complejas (Besoain, 1985). Esta unidad mínima presenta forma de un tetraedro, donde el ion silicio ocupa el centro del mismo y los átomos de oxígeno sus vértices, el enlace de estos elementos es de naturaleza covalente-iónica, con un predominio del carácter covalente en la unión.

Desde el punto de vista químico y estructural los silicatos provienen de la unión continua del grupo tetraédrico. Estas unidades al combinarse, mediante enlaces entre sus vértices, originan seis tipos de silicatos, los cuales están agrupados en la siguiente clasificación (Bohn, 1993):

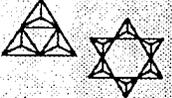
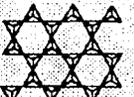
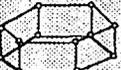
Silicatos	Estructura	Uniones	Unidad y carga	Relación Si:O	Ejemplos
<b>Ortosilicatos o nesosilicatos</b> 	Unidades independientes	No comparten vértices	$\text{SiO}_4^{4-}$	1:4	Olivino Granate
<b>Sorosilicatos o disilicatos</b> 	Unidades Dobles	Dos tetraedros comparten un átomo de oxígeno entre sí.	$(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$	2:7	Tortveitia $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
<b>Inosilicatos de cadena sencilla o metasilicatos</b> 	Cadenas simples	Dos oxígenos del tetraedro se unen lateralmente a otros tetraedros para formar la cadena.	$(\text{SiO}_3)_n^{2-}$	1:3	Piroxenos
<b>Inosilicatos de cadenas doble o anfíboles</b> 	Cadenas dobles	Los tetraedros se unen compartiendo dos y tres átomos de oxígeno alternándose respectivamente.	$(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$	4:11	Anfíboles
<b>Ciclosilicatos</b> 	Anillos	Son anillos de 3, 4, o 6 tetraedros unidos entre sí por dos de sus vértices.	$(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ $(\text{Si}_4\text{O}_{12})^{8-}$ $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$	1:3	Turmalina Berilio
<b>Filosilicatos</b> 	Hojas	Se polymerizan en 2 direcciones uniendo 3 vértices de cada tetraedro con los vértices vecinos.	$(\text{Si}_2\text{O}_5)^{4-}$	2:5	Micas Minerales de arcilla
<b>Tectosilicatos</b> 	Redes tridimensionales.	Los tetraedros se unen entre sí compartiendo todos sus vértices	$(\text{SiO}_2)_n^0$	1:2	Cuarzo Feldspatos Zeolitas

Tabla 1. Clasificación de los silicatos según su estructura.

En algunos silicatos el ion silicio(IV) puede ser sustituido por aluminio(III) cuyo tamaño es muy parecido y, si ésto sucede, se originan los llamados aluminosilicatos. Los feldespatos, feldespatoides, zeolitas y arcillas son algunos ejemplos de este tipo de silicatos. Las arcillas caen dentro de la clase de los filosilicatos que se distinguen por su estructura en forma de capa compuesta de láminas poliméricas de tetraedros del ion  $\text{SiO}_4^{4-}$  unidos a láminas de octaedros de  $(\text{Al, Mg, Fe})(\text{O, OH})_6$ , siendo las arcillas minerales un importante grupo de esta familia de compuestos. Para mantener la electroneutralidad en la estructura es necesario que se adicione cationes para compensar la carga negativa generada por la sustitución antes mencionada en todos los casos (Donald, 1994).

### 1.1.1. Arcillas.

Desde la antigüedad la arcilla ha sido utilizada por el hombre para la fabricación de utensilios de gran utilidad, desde vasijas, lozas y otros múltiples objetos, hasta llegar hoy en día a utilizarla en la cerámica moderna, en la producción de nanocompuestos y de aislantes de desechos tóxicos o en la perforación de pozos de petróleo, sin olvidar su importante uso en los procesos industriales del metal y el papel, o sus aplicaciones químicas como: adsorbentes, agentes decolorantes, intercambiadores de iones, tamices moleculares en procesos de catálisis, consiguiendo con ello un mayor bienestar y desarrollo del hombre (Kloprogge, Komorneni y Amonette, 1999).

A pesar de que la arcilla ha estado presente en la vida cotidiana desde hace tanto tiempo los conocimientos sobre ella derivados de una investigación y estudio sistemático, comenzaron en el siglo XVIII, dando un gran avance en el siglo XIX con el desarrollo del microscopio petrográfico, y apenas en el siglo pasado (1925) se llegó a la conclusión de que las arcillas poseían una estructura cristalina, este descubrimiento ocasionó años después un mayor desarrollo en las investigaciones. Las estructuras de las arcillas se han conocido desde la mitad del siglo XX, los conceptos sobre la estructura de minerales arcillosos se formaron

entre los años de 1930 a 1950. La primera estructura determinada fue la caolinita por Gruner en 1932, lo siguieron Mehmel, en el mismo año, con la haloisita y metalohisita entre otras (Besoain, 1985).

Arcilla proviene de la palabra latina *Argilla* y ésta a su vez del griego argos o argilos que significa blanco y su definición depende del punto de vista con que se estudie por ejemplo: ceramista, geológico, químico, industrial, otros (Besoain, 1985).

Los edafólogos según Besoain definen el término arcilla como: "un producto natural, originado a partir de la meteorización de las rocas, cuyas partículas son generalmente de tamaño inferior a  $2 \mu$ , constituido principalmente por aluminosilicatos de origen secundario y componentes accesorios, primarios, secundarios u orgánicos, en el cual radica gran parte de la actividad fisicoquímica del suelo." Y por mineral de arcilla se entiende "a los aluminosilicatos hidratados cristalinos, algunos con sustitución parcial o total del aluminio por magnesio o hierro y que incluyen como constituyentes, en ciertos casos, elementos alcalinos o alcalinotérreos", de tamaño fino y clasificándose de acuerdo a su estructura.

Para los fines del trabajo arcilla quedará definida como: una asociación de minerales arcillosos (silicatos complejos hidratados de aluminio), de pequeño tamaño de partícula, que cuando esta húmeda presenta propiedades plásticas (De Pablo, 1964). Refiriéndose con propiedad plástica a una arcilla que debidamente hidratada es dúctil, blanda y se deja modelar fácilmente. Por lo que las arcillas minerales forman un grupo difícil de estudio debido a su tamaño de partícula, composición estructural variable, relativamente lenta velocidad de formación y fácil alteración de su estructura.

Su origen se deriva de la alteración hidrotermal de las rocas ígneas (granitos, riolitas, dioritas, basaltos), así como de la presión, temperatura, acidez, etc., que desilicifican minerales arcillosos, sílice libre u álcalis que se lixivian según la siguiente reacción:



<b>Tipos</b>	<b>Componentes</b>	<b>Características</b>	<b>Usos</b>
<b>Caolín</b>	Caolinita, cuarzo y mica.	Fino tamaño de partícula.	Papel
<b>Arcillas plásticas</b>	Variable. Hidromica, caolinita, etc.	Fino tamaño de partícula, gran plasticidad. Cono pirométrico de 30 a 33.	Cerámica
<b>Arcillas refractarias</b>	Caolinita, cuarzo, mica, anatasa, rutilo y óxido de hierro(III).	Cono superior a los 1600°C	Refractarios
<b>Arcillas de alta Alúmina</b>	Alúmina e hidratos de aluminio.	Refractarias	Refractarios y cerámica.
<b>Arcilla de liga</b>	Variable	Plásticas, fino tamaño de partícula.	Pastas cerámicas
<b>Arcilla para Ladrillos</b>	Variable (arcillas impuras)	Mediana plasticidad	Ladrillos
<b>Arcillas montmorilloníticas</b>	Montmorillonita	Decoloración y adsorción.	Decoloración y desodorización en procesos químicos. síntesis orgánica y fundido de metales.
<b>Arcillas haloisíticas</b>	Haloisita	Plasticidad y contracción.	Refractarios, cerámica y catalizadores.
<b>Otras</b>	Hidromica, illita o alófano.	Diversas	Cerámica

Tabla 2. Clasificación de las arcillas según su uso en la industria.

Pero esta clasificación puede resultar ambigua, por esta razón se optó por elegir para este trabajo la clasificación de minerales de arcilla basada en los siguientes tres criterios fundamentales (De Pablo, 1964):

- 1) El espesor de la unidad estructural.
- 2) La composición química, así como su contenido iónico.
- 3) El orden y la simetría.

Estas características son consecuencia de su origen y de los cambios que sufrió durante los procesos metamórficos. La clasificación puede observarse en la Tabla 3.

Tabla 3. Clasificación de las arcillas según los tres criterios.

Característica	Grupo	Dioctaedricos			Lugar de la carga	Trioctaedricos				
		Nombre	Composición	Politipo		Nombre	Composición	Politipo		
2 capas 11 7 Å	Caolinitas Septecoritas	Nacrita	$Al_2Si_2O_7(OH)_4 \cdot 4H_2O$	Monoclinico 6 capas (caolinita 6 M)		Crisotilo	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	3 a 2 capas Monoclinico 1 capa ortohexagonal 1 capa 1 a 6 capas ortohexagonal 6 capas		
		Dickita	$Al_2Si_2O_7(OH)_4 \cdot 4H_2O$	Monoclinico 2 capas (caolinita 2 M)		Antigorita	$Mg_2Al_2Si_2O_{10}(OH)_2 \cdot 2H_2O$ $Mg_2Al_2Si_2O_{10}(OH)_2$ $Mg_2Al_2Si_2O_{10}(OH)_2$ $Fe_2Si_2O_7(OH)_4$ $Fe_2Fe_2Si_2O_7(OH)_4$ $Fe_2AlSi_2AlO_7(OH)_4$ $(Ni,Mg)_2Si_2O_7(OH)_4$ $Mn_2AlSi_2AlO_7(OH)_4$			
Caolinita	$Al_2Si_2O_7(OH)_4 \cdot 4H_2O$	Triclinico 1 capa (caolinita 1 T)	Lizardita							
Caolinita	$Al_2Si_2O_7(OH)_4 \cdot 4H_2O$	Monoclinico 1 capa desordenada en b	Cinocloera							
Halosita	$Al_2Si_2O_7(OH)_4 \cdot 4H_2O$	1 capa desordenada en a y en b	Anestita							
	Endelita	$Al_2Si_2O_7(OH)_4 \cdot 4H_2O$	1 capa hidratada	Grenalita						
				Cronstedtita						
				Camosita						
				Garnierita						
				Bementita						
				Talco	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$					
3 capas 2:1 10 Å	Pirofilita-talco	Pirofilita	$Al_2Si_2O_7(OH)_2$		Octaédrica $X>Y, Y \rightarrow 0$ Octaédrica $X>Y$	Hectorita	$Mg_3Li_2Si_4O_{10}(OH)_2$			
		Montmorillonita	$Al_2Mg_2Si_4O_{10}(OH)_2$			Stereonita	$Mg_3Li_2Si_4O_{10}(OH)_2$			
	Expandibles 2:1	Beidélita	$(FeAl)_2Si_4Al_2O_{10}(OH)_2$		Tetraédrica $Y>X$	Saponita	$Mg_3Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$			
		Nontronita	$(Al_4Cr)_2Si_4Al_2O_{10}(OH)_2$			Pamelita	$Ni_3Al_2Si_4Al_2O_{10}(OH)_2$			
		Volchonsoita	$Al_2Si_4Al_2O_{10}(OH)_2$			Suconita	$Zn_3Al_2Si_4Al_2O_{10}(OH)_2$			
		Beidélita	$Al_2Si_4Al_2O_{10}(OH)_2$			Medmonita	$Cu_3Al_2Si_4Al_2O_{10}(OH)_2$			
		Verniculita	$(Al_4Fe)_2Mg_2Si_4Al_2O_{10}(OH)_2$			Saponita	$Mg_3Si_4Al_2O_{10}(OH)_2$			
					Tetraédrica $Y<0.5$ Tetraédrica $Y \rightarrow 1$	Verniculita	$Mg_3Fe_2Si_4Al_2O_{10}(OH)_2$			
	Micas	Leucofilita	$KAlMg_2Si_4O_{10}(OH)_2$		Tetrasilicica octaédrica	Taenolita	$KMg_2LiSi_4O_{10}(OH)_2$			
		Celadonita	$K(Fe,Al)(Mg,Fe)Si_4O_{10}(OH)_2$		Octa y tetraédrica	Politionita	$KAlLi_2Si_4O_{10}(OH)_2$			
Fengita		$K(Al,Fe)_2(Mg,Fe)Si_3Al_2O_{10}(OH)_2$			Lepidolita	$KAl_3Li_3Si_3Al_2O_{10}(OH)_2$				
Roscoelita		$K(Al,Fe)_2(Mg,Fe)Si_3Al_2O_{10}(OH)_2$								
Fuchsite		$K(Al,Fe)_2(Mg,Fe)Si_3Al_2O_{10}(OH)_2$								
Muscovita		$KAlSi_3AlO_{10}(OH)_2$		Trisilicica tetraédrica	Fologopita	$KMg_3Si_3AlO_{10}(OH)_2$				
Paragonita	$NaAlSi_3AlO_{10}(OH)_2$			Anrita	$KFe_3Si_3AlO_{10}(OH)_2$					
				Octa y tetraédrica	Manganofilita	$K(Mg,Mn)_3Si_3AlO_{10}(OH)_2$				
	Micas quebradizas	$CaAl_2Si_2Al_2O_{10}(OH)_2$			Biotita	$K(Mg,Fe)_2(Fe,Al)_2Si_2Al_2O_{10}(OH)_2$				
	Margarita			Disilicica, octa y tetraédrica	Siderofilita	$KFe_2Fe_2Al_2Si_2Al_2O_{10}(OH)_2$				
				Tetraédrica	Lepidomelano	$KFe_2Fe_2Al_2Si_2Al_2O_{10}(OH)_2$				
				Monosilicica	Biotita de aluminio	$KMg_2AlSi_2Al_2O_{10}(OH)_2$				
					Seibertita	$CaMg_2Si_2Al_2O_{10}(OH)_2$				
					Xantofilita	$CaMg_2Al_2Si_2Al_2O_{10}(OH)_2$				
3 capas (2:1) 14 Å	Cloritas Septecoritas				Nombre			Composición		
					Septecoritas	Cloritas				
					$R^{++}=Mg$ $R^{+++}=Al$	$Fe^{++}=Fe^{++}$ $R^{+++}=Fe^{+++}$ Al	Fe oxidado	Aumentan $Fe^{++}$ y $Fe^{+++}$	$R^{++}=Mg$ $R^{+++}=Al$	
					Crisotilo	Grenalita	Leptocloritas	Otocloritas		$R_6^{++}Si_2O_7(OH)_4$
					Antigorita					
					Lizardita					
					Cinocloera	Chamosita	Delesita	Dialsonita	Peninita	$R_2^{++}R^{+++}Si_2R^{+++}O_7(OH)_4$
							Chamosita	Puroclorita	Cinocloera	
								Binusvignita		
								Puroclorita		
								Ripidolita		
								Dafnita		
								Pseudokorundinita	Corundofilita	
								Gita	Amestita	$R_2^{++}R_3^{+++}Si_2R_2^{+++}O_7(OH)_4$
					Anestita	Cronstedtita				

En las arcillas la unidad estructural fundamental es un tetraedro, el ion  $\text{SiO}_4^{4-}$ , que está agrupado en un mismo plano, cada tetraedro comparte los tres vértices de la base, uniéndose al tetraedro contiguo, generando hexágonos, por lo que el cuarto vértice, llamado apical, se dirige hacia una sola dirección. A esta capa se le asocia otra formada por dos planos de  $\text{OH}^-$  arriba y abajo de un plano de  $\text{Al}^{3+}$ , quedando ocupados 2/3 de las posiciones octaédricas (capa dioctaédrica de gibsita), y si el  $\text{Al}^{3+}$  es sustituido por  $\text{Mg}^{2+}$  (trioctaédrica o de brucita) todas las posiciones octaédricas quedan satisfechas. Las capas tetraédricas de silicio y octaédricas de aluminio o magnesio se unen de tal manera que los oxígenos apicales de los tetraedros reemplacen 2/3 de los hidroxilos de los octaedros, dejando el resto en el centro de los hexágonos formados por los tetraedros (Wilson, 1994).

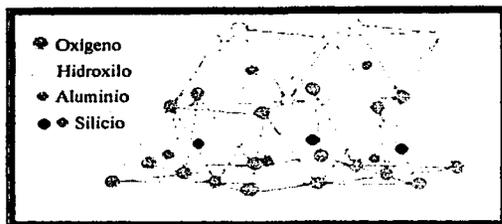


Figura 1. Esquema de la unión de una hoja tetraédrica con una octaédrica.

Cabe señalar que dentro de las arcillas, las esmectitas (arcillas expandibles, 2:1) son uno de los más grandes e importantes grupos de las arcillas minerales de los filosilicatos, debido a su tamaño de partícula, sus altas capacidades de intercambio catiónico y su alta superficie específica, y a este grupo es al que pertenece la montmorillonita con la cual se realizó la presente investigación.

### 1.1.1.2. Usos de las arcillas.

En la actualidad las arcillas son utilizadas para la producción de diversos objetos, ya sea como materia prima esencial o como material inerte para el proceso, todo ello se debe a su estabilidad a diversas condiciones de trabajo, bajo precio y a que sus propiedades físicas y químicas otorgan al producto final las características deseadas.

Las arcillas que se usan para fabricar lozas, refractarios, azulejos, porcelanas, aisladores, tubos de drenaje, entre otros, tienen una composición química que otorga ciertas características definidas en su estado verde o quemado, y son sólo ejemplos de aquellos objetos que ya resultan de uso cerámico clásico. En la industria cerámica las arcillas son un ingrediente básico en el proceso y para obtener el producto es necesario aplicar cierta cantidad de calor, estas piezas en general son apreciadas principalmente porque tienen una cierta resistencia mecánica, resistencia al choque térmico o propiedades dieléctricas. Pero también, como se dijo anteriormente, las arcillas han sido usadas como material inerte o de carga en otros procesos debido a su precio, disponibilidad y a que se mantiene estable en condiciones físicas y químicas diversas, ejemplo de ello son: el papel, el hule, los adhesivos, las pinturas y los plásticos. Y por último, no se puede dejar de mencionar que las arcillas debido a sus propiedades tan importantes de intercambio iónico, encuentran una aplicación importante en la decoloración y deodorización de productos químicos y en la fabricación de catalizadores, siendo de gran importancia su uso en la industria química en el área de síntesis orgánica (De Pablo, 1964).

En la industria papelera las arcillas son usadas como material inerte y pueden estar mezcladas con la pulpa de celulosa o como pigmento en el recubrimiento de la hoja. En la industria hulera son empleadas en formulaciones de hules naturales o sintéticos y plásticos, por sus propiedades de endurecimiento y reforzado, pero también por su bajo costo en comparación con otros pigmentos. En la Tabla 4 se puede leer a grandes rasgos en qué industrias son utilizadas las arcillas y algunos productos que se fabrican con ellas.

Tipo de industria	Productos elaborados con arcilla	Arcilla utilizada
Industria Cerámica	Refractarios, porcelana, azulejos, aisladores, ferritas, bujías, cerámica eléctrica, loza y combustibles nucleares.	Diversas
Industria Papelera	Papel, papel periódico, papel blanco, papel común, papel envoltura.	Caolín Montmorillonita
Industria Hulera	Hule natural, hule sintético (copolímeros-butadieno-estireno), neopreno, hule butílico, hules resistentes a grasas (butadieno-acronitrilo), suelas, tacones, llantas, bandas transportadoras, tuberías, mangueras, juguetes, recubrimientos de alambres, esponjas y artículos caseros.	Caolinita con escasas impurezas de óxidos de hierro y titanio.
Industria de la Fundición	Fabricación de moldes para piezas metálicas.	Caolinita Montmorillonita Hidromica
Industria Petrolera	Elaboración de lodos de perforación.	Hectorita Bentonita
Industria Química	Fraccionamiento de gasolinas. Polimerización de aceites esenciales (sesqui y politerpenos) Ciclización de ácido alifáticos. Oxidación y reducción de benzol y fenol. Deshidratación de alcanfor y aceites de pescado. Síntesis de alcoholes y cetonas a base de piridina. Isomerización de aldehídos. Inversión de azúcares.	Montmorillonita Halosita Caolinita (sin impurezas de Fe, V, Ni o metales pesados)
Industria de la Construcción	Para predecir y controlar el comportamiento del suelo.	Diversas

Tabla 4. Industrias en las que se utilizan arcillas.

En la industria de la fundición también se utilizan en la fabricación de los moldes de arena, los cuales dan origen a las piezas metálicas por medio del colado del metal en ellos. Las arenas de moldeo contienen sílice, arcillas, agua y otros aditivos, prefiriendo las arcillas sódicas de origen marino por su poder de hinchamiento debido a que otorgan mayor plasticidad a la mezcla.

Pero no sólo en estos proceso son usadas, en la industria petrolera se ocupan los llamados lodos de perforación, con los cuales se llena el pozo para: extraer a la superficie la

roca cortada, evitar el asentamiento y mantener la presión interior, hacerlo inaccesible y evitar filtraciones. La composición del lodo es: del 65-98% de agua, del 2-30% de arcilla, del 0-25% de barita y del 0 al 10% del material extraído de la perforación. La más recomendable es la hectorita pero por su escasez se prefiere usar la bentonita tipo Wyoming o la arcilla cercana al pozo (De Pablo, 1964).

### 1.1.1.3. Estructura de la montmorillonita.

La palabra montmorillonita aparece para dar nombre a un material encontrado en el pueblo de Montmorillon, Francia, en el año de 1847 por Damour y Salvétat. El mineral se parecía a la pirofilita  $[Al_2(Si_2O_5)_2(OH)_2]$ , pero contenía diferente cantidad de agua. La montmorillonita se encuentra dentro del grupo de las esmectitas, montmorillonitas o arcillas expansibles 2:1, de acuerdo a la clasificación de los tres criterios establecida por De Pablo (tabla 3), siendo una especie dioctaédrica e incluyendo en esta misma clasificación especies trioctaédricas como: la beidelita, la vermiculita y la sauconita entre otras (Besoain, 1985).

Las especies trioctaédricas se basan en la estructura del talco  $[Mg(OH)_4(Si_8O_{20})]$  y las dioctaédricas en la estructura de la pirofilita, ambas presentan un tamaño de partícula pequeño entre los 100 a 200 Å. Como el tamaño de partícula es muy fino no se pueden obtener datos de difracción de rayos-X de un cristal único, por lo tanto se utiliza difracción de rayos-X de polvo.

Las esmectitas son minerales expandibles 2:1 por lo que pueden aceptar moléculas polares entre las capas que determinan la distancia de expansión en el eje c de la estructura que forman (figura 2), es decir, la expansión o la distancia entre las capas esta determinada por el tamaño del ion aceptado en el espacio interlaminar. Este espacio generado puede ser detectado con difracción de rayos-X debido a que cambia el valor inicial de la distancia  $d(001)$  en la arcilla. A diferencia de las estructuras de la pirofilita y el talco, las unidades de

esmectitas no son neutras sino que tienen un exceso de carga negativa debida a sustituciones parciales de los iones  $Al^{3+}$  por cationes divalentes en los huecos octaédricos, y a una sustitución parcial de iones silicio(IV) por aluminio(III) en los huecos tetraédricos que conforman la unidad. Por ello muestran una capacidad de intercambio catiónico considerable en un intervalo de 80 a 150 meq/100 g de arcilla (Besoin, 1985).

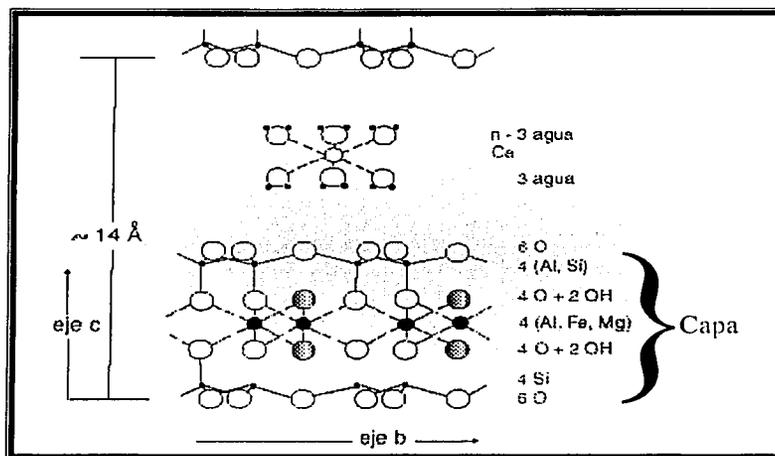


Figura 2. Esquema de la estructura de la montmorillonita, basada en el modelo de Hofmann, Endell y Wilm.

La estructura de la montmorillonita (figura 2) fue determinada por Hofmann, Endell y Wilm, investigadores alemanes en el año de 1933, aunque se modificó un poco por la sugerencia de Maegdefrau y Hofmann, Marshall, y Hendricks, (figura 3).

La montmorillonita está compuesta por unidades en forma de hojas, la hoja tetraédrica está constituida por tetraedros de silice y la hoja octaédrica por octaedros de alúmina, ya que es un filosilicato 2:1 (Gómez y col., 1992). Cuando se dice que un filosilicato es de tipo 2:1 (o TOT), es porque su capa está formada por una estructura laminar que cuenta con una hoja octaédrica acompañada por dos hojas tetraédricas, también existen las llamadas 1:1 que

contienen una hoja tetraédrica y otra octaédrica y las (2:1)1 que presentan una capa con 4 hojas como las cloritas.

En la montmorillonita dos hojas tetraédricas y una octaédrica, entre ellas, forman una capa en la estructura. Todos los vértices de los tetraedros apuntan hacia arriba, en dirección del centro de la unidad. Las hojas tetraédricas y octaédrica están combinadas de manera que los vértices de los tetraedros de sílice se integran en el mismo plano que los hidroxilos de los octaedros para formar una capa común. Los átomos comunes entre octaedros y tetraedros son los oxígenos en vez de los OH. Este modelo es eléctricamente neutro y no explica el hinchamiento de la estructura (Grim, 1953).

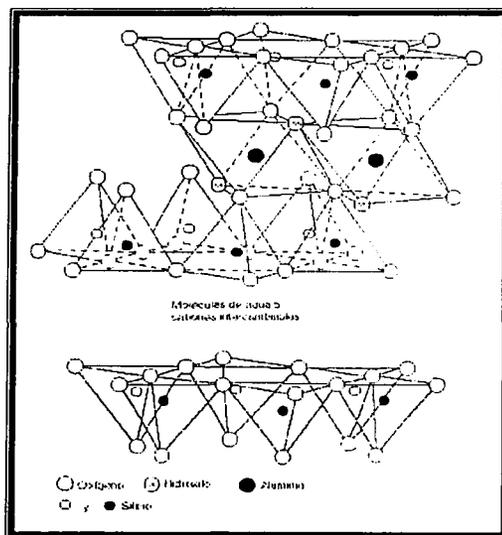


Figura 3. Modelo de la estructura de la montmorillonita de acuerdo con Hofmann, Endell y Wilm con las modificaciones de Maegdefrau y Hofmann, Marshall y Hendricks.

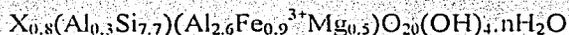
La distribución de cargas en la unidad sin considerar sustituciones isomórficas según el modelo de Hofmann y colaboradores queda de la siguiente manera:

6 O <sup>2-</sup>	-12	
4 Si <sup>4+</sup>	+16	
4 O <sup>2-</sup> + 2 (OH) <sup>-</sup>	-10	(plano común de O - OH)
4 Al <sup>3+</sup>	12	
4O <sup>2-</sup> + 2 (OH) <sup>-</sup>	-10	(plano común de O - OH)
4 Si <sup>4+</sup>	16	
6O <sup>2-</sup>	-12	

Sumando las cargas se obtiene el número cero que indica que las cargas están equilibradas (Grim, 1953). Puede quedar más claro si se observa el esquema de la figura 2.

La composición teórica de la montmorillonita expresada en óxidos es: SiO<sub>2</sub> = 66.7%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 28.3 % y H<sub>2</sub>O = 5% la cual corresponde a la fórmula (OH)<sub>4</sub>Si<sub>8</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>20</sub>.nH<sub>2</sub>O. Sin embargo los reemplazos isomórficos hacen que la composición de la montmorillonita sea siempre diferente y que la red se encuentre desbalanceada. Las sustituciones de Mg<sup>2+</sup> o Fe<sup>2+</sup> (Ni, Li, Zn, Cu) por Al<sup>3+</sup> se llevan a cabo en las hojas octaédricas y en la tetraédricas Al<sup>3+</sup> por Si<sup>4+</sup>, ésta última sustitución esta limitada a un 15% (Besoain, 1985).

La fórmula promedio de la montmorillonita para su celda unitaria es:



En donde X indica la carga de la celda unitaria; el parentesis de la izquierda la red de sílice con Al reemplazando parte del Si; el paréntesis de la derecha átomos de Al octaédricos parcialmente reemplazados por Mg<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>. Si se obtiene la carga de la fórmula anterior se observa en este modelo la deficiencia de la carga positiva en la estructura:

$$[(0.9^+, 30.8^+)(7.8^+, 2.7^+, 1.0^-) 40^- (-^+)]$$

Hoja octaédrica + hoja tetraédrica =	+43.2
Oxígenos y grupos hidroxilos =	-44.0
Diferencia de carga = X =	-0.8

Por otro lado las fuerzas que asocian los constituyentes de las capas (cationes, oxígeno e hidroxilos) son de naturaleza iónica-covalente, de manera que el conjunto es muy estable y, por el contrario, las fuerzas intermoleculares que unen capas sucesivas, fuerzas de van der Waals y enlaces de hidrógeno son mucho menos intensas, hecho que permite separar las diferentes capas como si fueran páginas de un libro.

Estas fuerzas son de vital importancia porque muchas propiedades de este tipo de arcillas (filosilicatos) son consecuencia de la forma en que las capas estructurales se unen (Besoain, 1985). Si se considera una estructura infinita a lo largo de los ejes a y b y unitaria en el eje c, se pueden considerar las siguientes ideas:

A. Entre las capas de las arcillas las fuerzas de Van der Waals se presentan con mayor intensidad. Se está hablando de fuerzas entre  $10^{-12}$  a  $10^{-19}$  erg cm y de alcance corto, ya que solo se manifiestan a una distancia menor de  $5 \text{ \AA}$ , por está razón es fácil separar las capas de la estructura. Además la intensidad de las fuerzas depende del tamaño y forma de las partículas así como también del medio dispersante.

B. Los cationes y la superficie de los cristales de arcilla cargados negativamente por sustitución isomórfica generan otro tipo de fuerza atractiva cuando las caras de los cristales se juntan.

C. Otra fuerza proviene de los enlaces de  $H^+$  y es de corto alcance, se establece entre un plano de oxígenos y un plano de  $OH^-$ . (Puentes de hidrógeno).

D. Otra se genera a partir de las moléculas intercaladas en la estructura que pueden ejercer fuerzas atractivas.

E. Las moléculas polares intercaladas ejercen fuerzas atractivas, de diferente naturaleza. Por ejemplo capas de agua generan puentes de hidrógeno, entre ellas y la superficie de la arcilla.

F. Por último también se producen atracciones electrostáticas entre partículas o entre sectores de partículas de carga opuesta. Pueden ser tres tipos: ion-ion, ion-dipolo y dipolo-dipolo.

## 1.2. Historia de las arcillas intercaladas (CLS o AIOM) y la relación con sus precursores: las arcillas intercaladas con hidróxidos metálicos (AIHM).

En el año de 1973 el precio del petróleo crudo tuvo un incremento significativo, por lo que la industria del petróleo trató de resolver el problema disminuyendo el costo del proceso del petróleo crudo pesado (Vaughan, 1988). Fue así como surgió el proceso llamado (fluid catalytic cracking) separación catalítica fluidizada o FCC, el cual contenía algunos inconvenientes ya que utilizaba zeolitas como catalizadores y este tipo de sólidos presentan un tamaño de poro relativamente pequeño y se tenía que llevar a cabo inicialmente un pre-cracking no selectivo, en el cual las moléculas son reducidas a un tamaño óptimo para que puedan difundir dentro de los sitios activos y selectivos de las zeolitas en la catálisis. Un tamaño de poro ideal es el generado por zeolitas de anillo 16 hasta 20, siendo teóricamente posibles pero no sintetizadas en el año de 1974. En los últimos 40 años se han caracterizado más de 200 zeolitas sintéticas, las de 12 miembros en el anillo que son las más porosas como la faujasita, las de 10 miembros en el anillo que son las de porosidad mediana y las de poro pequeño, de 8 miembros en el anillo, pero ninguna alcanzaría el tamaño de cavidades de un anillo de 16 a 20 miembros. Cabe mencionar que dentro de los sólidos sintetizados buscando una similitud con la estructura de las zeolitas, se tiene registrada la síntesis de un polimorfo de  $\text{AlPO}_4$ , el VPI-5, con una estructura similar a un anillo de 18 miembros (Bremard y Bougeard, 1995; Barrer, 1969; Smith y Dytrych, 1984).

Como una alternativa se consideró la síntesis de otro tipo de sólidos porosos. Algunos sólidos amorfos pueden ser sintetizados controlando el tamaño del poro mediante la

manipulación de las condiciones en la síntesis del gel, por ejemplo: la composición y el añejamiento. Pero este tipo de materiales también presentan problemas, uno de ellos es que a menor radio de poro disminuye la estabilidad térmica e hidrotérmica, ya que se puede fundir el material y generar otros sólidos más densos o de poros más grandes, particularmente, cuando contienen trazas de álcalis, por ello se debe evitar su uso en condiciones hidrotérmicas (Vaughan, 1988).

Una familia de sólidos, designada con la clave VBK-3, mostró sus características de selectividad, como se debía de esperar exactamente para una zeolita que contiene grandes poros en su estructura, alta actividad y una gran selectividad para moléculas grandes. Este material demostró que el sitio más activo estaba restringido al medio ambiente y que el rendimiento en la actividad catalítica era abundante (Vaughan, 1988).

En el año de 1974 basados en los trabajos de VBK-3, publicados por Freeman y Kamil Klier, se inventó el término arcilla intercalada (en inglés pillared clay, Pillared Interlayer Clays [PILC] o también llamadas Cross-Linked Smectites [CLS]) en una presentación de la Conferencia Gordon. Generándose poco tiempo después un sin fin de investigaciones.

Las arcillas intercaladas son sintetizadas por intercambio iónico (figura 4), sustituyendo los iones originales de la arcilla por otros, generalmente hidroxidaciones poliméricos de Al, Zr y Ti, (aunque pueden utilizarse otros cúmulos inorgánicos o hasta moléculas orgánicas), seguido de un tratamiento térmico para estabilizar la estructura (Ohtsuka, 1997; Plee, Gatineau y Fripiat, 1985; Pinnavaia y col., 1985), donde la temperatura depende de las propiedades químicas del ion empleado para intercalar (llamado pilar o cúmulo), por ejemplo: cuando se utilizan moléculas orgánicas la temperatura disminuye considerablemente ya que está condicionada a que no se destruya dicho pilar. Un término especial para designar a este tipo de arcillas intercaladas, las cuales utilizan pilares orgánicos, es el de organoarcillas (Drezdson, 1988).

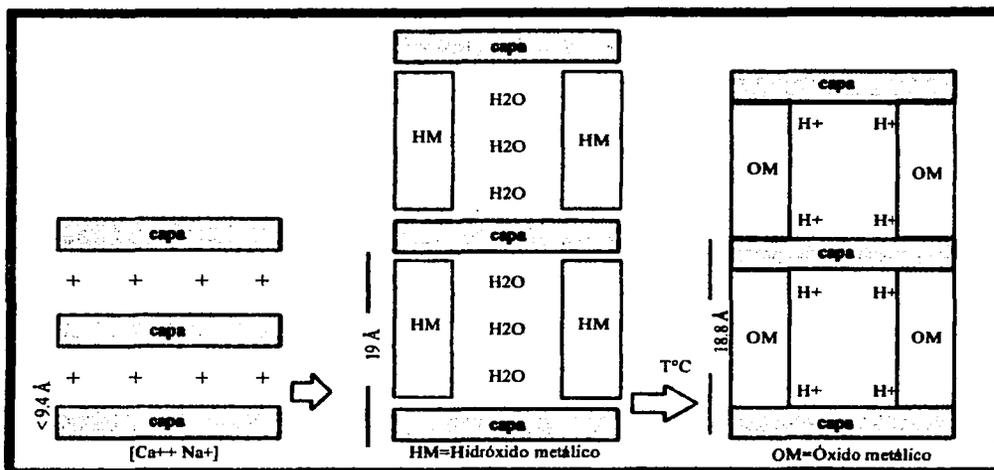


Figura 4. Esquema de la formación de una arcilla intercalada.

El estudio de las arcillas intercaladas (AIOM) comenzó en 1974 con el programa W. R. Grace de arcillas intercaladas, donde R. J. Lussier, J. S. Magee y D. E. W. Vaughan concentraron su trabajo en investigar, qué composición tendría el compuesto intercalado que serviría de pilar entre las capas de la estructura de la arcilla y que además no fuera perjudicial en la catálisis de separación (cracking). Conforme a los resultados encontrados se excluyen a los metales de transición, los cuales poseen una alta actividad de deshidrogenación en la FCC y se incluyen los siguientes elementos: Si, Al, B, Zr, Ti, P y Mg en forma de óxidos los cuales muestran propiedades ácidas en una o varias configuraciones o son inertes en la FCC. De ellos sólo el Al, el Zr y el Ti tenían publicados en la literatura la formación de polímeros catiónicos del tamaño que se requería para las estructuras. Los pilares abren las capas y exponen la superficie interna de la arcilla, además originan cavidades significativamente grandes, aún de mayor tamaño que las de las zeolitas y la acidez favorece la catálisis de las reacciones en el cracking (Tanabe y col., 1974).

La primera de las tres patentes básicas que resultaron del trabajo de Vaughan, Lussier y Magee (W. Grace y col.) cubre el concepto de intercalado, el cual utiliza polímeros

específicos inorgánicos (pilares); la segunda describe los métodos de preparación para los polímeros catiónicos (pilares) antes de realizar el intercambio dentro de la capa y por último la tercera patente describe los métodos de estabilización de los productos de PILC (Pillaring Inter Layer Clay) durante el proceso de intercalado. Cabe mencionar que la primera de las patentes fue publicada en 1979 (Vaughan, 1988) y a partir de esta fecha se han llevado a cabo infinidad de trabajos por diferente gente en el mundo.

Las arcillas intercaladas tienen una buena estabilidad térmica pero en condiciones hidrotérmicas la estructura tiende a destruirse, en general son sólidos versátiles, el tamaño y la forma de las cavidades varían en un amplio intervalo debido a que los pilares pueden ser fácilmente alterados, así como la composición química, y ello origina en consecuencia, sus propiedades químicas (Vaughan, 1988). Se puede describir de una mejor manera al sólido sintetizado una vez determinada: la longitud del espacio basal entre las capas, la composición química y el tamaño de los poros, así como su distribución.

Como ya se había mencionado para obtener las arcillas intercaladas se necesita de un tratamiento térmico para estabilizar la estructura, al calentar lo que se provoca es que el catión intercalado en la AIHM (arcilla intercalada con hidróxidos metálicos) logre formar enlaces con mayor fuerza, afianzando mejor la estructura al formar el óxido.

Un pilar inorgánico puede ser constituido por especies de cationes poliméricos en forma de óxido o hidróxidos, que pueden intercalarse entre las capas de la estructura de la arcilla y expandirla, si se someten a tratamiento térmico las especies intercaladas forman un óxido permanente después de la calcinación, al cual se le llama "pilar", que sostiene y aparta las capas generando una gran cantidad de poros con un espacio similar al de las zeolitas. Una de las especies más grandes publicadas en los trabajos es el polímero  $Al_{13}$  de aluminio, la cual fue descrita por (Johansson, 1960). Otro de los factores importantes que se debe tomar en cuenta es que la hidrólisis puede cambiar la carga del polímero y también se puede controlar la carga dentro de la arcilla con la química de solución (Lahav, Shani y Shabtai, 1978).

De los estudios que se llevaron a cabo se concluye que los pilares son: especies de cationes oxi-hidroxi-poliméricos inorgánicos, grandes, que pueden intercambiarse y expandir la arcilla, aún cuando está sea calcinada, formando un óxido/hidróxido puntual permanente que sostiene las capas y genera una gran cantidad de poros con un espacio similar al de las zeolitas (Vaughan, 1988).

### 1.2.1. Arcillas intercaladas con hidróxido metálico (AIHM).

Una arcilla intercalada con hidróxido metálico es aquella que es sintetizada por intercambio catiónico, sustituyendo los iones originales de la arcilla por hidroxidaciones poliméricas de un ion metálico, generalmente de Al, Zr, Ti, Fe, Cr y Ni, sin ser sometidos a algún tratamiento térmico de estabilización, puesto que si esto se lleva a cabo los pilares formarán óxidos y en este momento serían llamadas arcillas intercaladas, CLS o arcillas intercaladas con óxidos metálicos (AIOM).

#### 1.2.1.1. Aplicaciones de las arcillas intercaladas con hidróxidos metálicos.

Es conocido que las arcillas minerales que se encuentran en la tierra poseen propiedades para que ciertas sustancias emigren a su estructura, se inmovilicen y se transformen químicamente, sobre todo de compuestos orgánicos, por esta razón se ha estudiado intensamente la interacción de las arcillas con ciertos contaminantes orgánicos y en menor grado los inorgánicos (Jubstmann y Singh, 2001). Se ha publicado que los compuestos nitroaromáticos pueden ser adsorbidos específicamente por la caolinita (Haderlein y Schwarzenbach, 1993), las bases orgánicas no iónicas y las bases débiles de los pesticidas son adsorbidas por esmectitas.

A raíz de los trabajos para desarrollar las arcillas pilareadas, se han ido encontrado nuevos campos de aplicación para ellas y para las arcillas hydroxi-intercaladas. Las arcillas intercaladas y sus precursores las hidroxiarcillas intercaladas poseen características similares a las de las arcillas naturales, en la mayoría de las veces son mejores, presentan un alto poder de polarización, una gran área de superficie y una baja capacidad de intercambio (CIC), además de que muestran una mayor capacidad de adsorción para moléculas orgánicas que las arcillas naturales (Laird y col., 1992).

Matthes y colaboradores están efectuando estudios para tratar de emplear las hidroxiarcillas intercaladas como sorbatos para sustancias orgánicas tóxicas, los compuestos orgánicos no volátiles de origen antropogénico son algunos de los principales contaminantes del suelo y de aguas en pozos, representando un gran peligro fisiológico para los humanos y los ecosistemas. Debido al extenso uso de este tipo de compuestos en la vida cotidiana penetran con gran facilidad a los ecosistemas, a través de los desechos de aguas industriales y municipales desalojados a los ríos, también por los lixiviados que emergen de los depósitos de basura o pueden provenir al ser liberados en el medio cuando se fumigan los cultivos con pesticidas (Matthes y Kahr, 2000). Lo anterior ocasiona que el agua dulce y el suelo queden contaminados, muchas de estas sustancias pueden ser detectadas en el agua de superficie y pozos a bajas concentraciones del orden de ppb, suficiente para ser peligrosas en plantas, animales y humanos, algunas de ellas pueden ser herbicidas por ejemplo: la antrazina, las cloroanilinas que son desechos de la producción de pigmentos, de algunos productos farmacéuticos y pesticidas y los clorofenoles que son constituyentes de pigmentos y desinfectantes. También los fenoles, anilinas y triazinas representan una amenaza mayor al degradarse lentamente (Matthes y Kahr, 2000).

Las arcillas pilareadas y sus precursores las hidroxiarcillas intercaladas adsorben compuestos debido a las fuerzas de atracción, principalmente, interacciones dipolo-dipolo, ion dipolo, dipolo inducido, además de los enlaces de hidrógeno que se formen con las moléculas de agua coordinadas a los cationes.

### 1.3. Teoría del intercambio iónico.

Una de las propiedades más importantes de las arcillas es la facilidad con la que intercambian iones, ya que permite que éstas puedan ser utilizadas para eliminar iones o moléculas contaminantes no deseados en líquidos, principalmente agua (Newman, 1987)

Los cationes que se intercambian son los que se encuentran albergados naturalmente entre las capas que forman la estructura, por lo que la estructura no sufre ningún cambio, por ejemplo: se pueden intercambiar los iones  $\text{Ca}^{++}$  que se encuentran en la estructura por cationes  $\text{Na}^+$ . El intercambio en la arcilla depende de varios factores entre ellos están: la estructura, la pureza y el grado de hidratación de la arcilla; las características del ion a intercambiar, el tamaño, la carga, la concentración y el equilibrio en solución con otras especies, la temperatura y por supuesto el disolvente que se use. Por estas razones es importante especificar y dar la suficiente información de las condiciones en las que se lleva a cabo el intercambio en un experimento.

El intercambio catiónico en una arcilla se puede medir por medio de la capacidad de intercambio catiónico que esta definida como la suma de los cationes intercambiados que un mineral arcilloso puede adsorber a un pH específico expresada en meq/100g de arcilla.

Este valor resulta de gran importancia porque se utiliza en los cálculos básicos para generar las isotermas de intercambio catiónico (Breck, 1974).

El proceso de intercambio puede ser representado como la siguiente ecuación:



$Z_A$  = carga del catión intercambiado A.

(a) = se refiere a la arcilla.

$Z_B$  = carga del catión intercambiado B.

(s) = se refiere a la solución.

Las fracciones de equivalentes del catión de intercambio en la solución y en la arcilla se definen por:

$$A_s = Z_A m^A_s / (Z_A m^A_s + Z_B m^B_s)$$

$A_z$  = número de equivalentes del catión intercambiado A / total de equivalentes en la arcilla

donde:  $m^A_s$  y  $m^B_s$  son las molaridades de los cationes A y B en la solución de equilibrio y se cumple que:

$$(A_s + B_s) = 1 \text{ y } (A_z + B_z) = 1.$$

La isoterma de intercambio catiónico es una gráfica de  $A_z$  como una función de  $A_s$  a una concentración total dada para la solución de equilibrio a temperatura constante y la preferencia de la arcilla por alguno de los cationes se expresa por el factor de separación alfa definido como:

$$\alpha_B^A = A_a B_s / B_a A_s$$

Si el catión A es preferido por la arcilla, alfa es mayor que la unidad. Este factor depende de la concentración de la solución, la temperatura y  $A_s$ .

## Capítulo 2

### Procedimiento experimental

#### 2.1 Desarrollo general.

Se seleccionaron los procedimientos con los que se obtuvieran los mejores resultados y que representaran el menor problema para conseguir el material y los reactivos en la síntesis de la arcilla intercalada con hidróxido de aluminio (AlHAl).

La montmorillonita utilizada se recolectó de una toba localizada en el área de Cuencamé en el Estado de Durango (De Pablo, 1990) y se modificó de la siguiente manera:

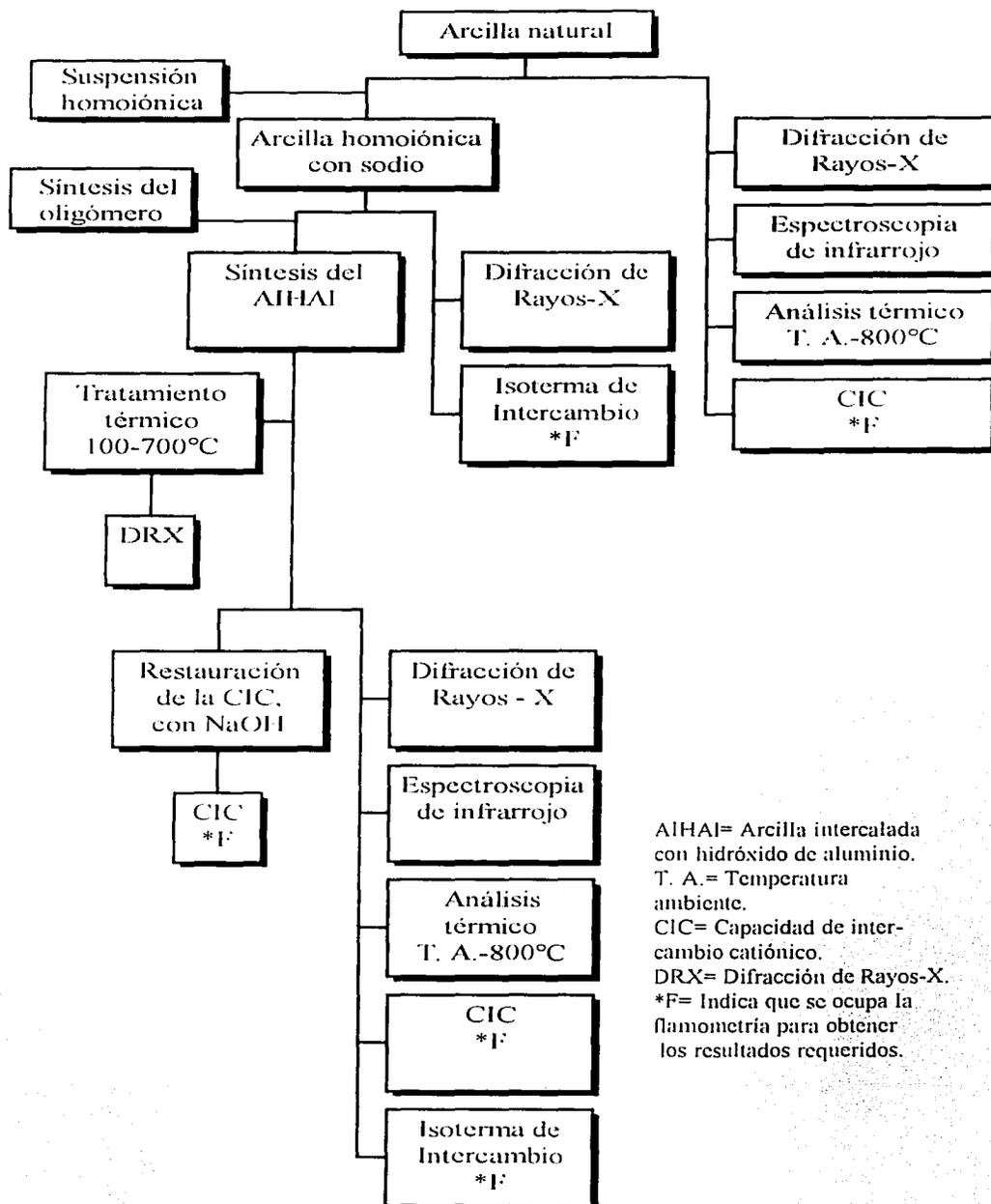
- a) La arcilla fue acondicionada mediante un lavado con solución 1 M de NaCl, para obtener la arcilla homoiónica.
- b) La síntesis del oligómero de Keggin, solución que contiene la especie catiónica polimérica de aluminio, se realizó por dos procedimientos: en el primero se añejó a temperatura ambiente y en el segundo mediante un sistema de reflujo.
- c) Seca la montmorillonita homoionizada con sodio se tomaron varias muestras, se pesaron hasta obtener un peso constante, cada muestra se suspendió en agua y se agregó lentamente el oligómero a una cierta velocidad, dependiendo de cada ensayo.

d) Se llevó a cabo una variación en: la cantidad de arcilla, la cantidad de agua para la suspensión, la velocidad de adición del oligómero, así como el tipo de oligómero empleado: añejado a temperatura ambiente o a reflujo.

e) La arcilla sin modificar y el producto obtenido, una vez lavados y secos, se analizaron mediante difracción de rayos-X de polvo, espectroscopia de infrarrojo, así como análisis térmicos para poder comparar los datos y determinar si la modificación deseada se llevó a cabo en la estructura.

Cuando se obtuvieron resultados reproducibles se procedió a sintetizar más muestra, finalizando con un tratamiento térmico, la obtención de los datos de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y las isotermas de intercambio catiónico. Para conocer la cantidad de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{++}$  intercambiados en estos dos últimos experimentos se utilizó análisis de emisión por excitación a la flama. En la figura 5 se muestra el diagrama de flujo del procedimiento experimental.

Figura 5. Diagrama de flujo general del procedimiento experimental.



### 2.1.1. Síntesis del oligómero de Keggin

Son cuatro las formas de preparar el oligómero de aluminio(III) (Jones, 1988):

- a) con solución de  $\text{AlCl}_3$  a la cual se le adiciona  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,
- b) también se puede utilizar una mezcla de soluciones de:  $\text{AlCl}_3$  y  $\text{NaOH}$ ,
- c) a partir de una solución de  $\text{HCl}$  con  $\text{Al}$  metálico y
- d) por electrólisis de una solución de  $\text{AlCl}_3$ .

La solución de hidróxido de aluminio que proporciona la especie catiónica a intercalare en el espacio interlaminar de la arcilla se sintetizó según el inciso b), debido a que es una de las síntesis más sencillas, tiene un buen rendimiento y está bien documentada (Lahav y Shani, 1978; Patterson y Tyree, 1973). Los pasos para la síntesis de la solución son los siguientes:

- 1) Con una bureta graduada se añade lentamente 500 ml de una solución de  $\text{NaOH}$  0.2 M a 500 ml de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.2M, a una velocidad de 1 ml por minuto con agitación vigorosa a temperatura ambiente. Las soluciones se prepararon con reactivos grado analítico de marca J. T. Baker.
- 2) Se dejó reposar 24 horas.
- 3) El añejamiento del oligómero de aluminio se llevó a cabo de dos formas: la primera consistió en añejar mediante el reposo a temperatura ambiente la solución por un tiempo de 3, 7, 15 y 30 días (Lahav y Shani, 1978). En la segunda, el oligómero una vez sintetizado se sometió a reflujo (95-100°C) por 24 horas, dejando reposar cerca de 12 horas (Tokarz y Shabtai, 1985).

### 2.1.2. Síntesis de la arcilla intercalada con hidróxido de aluminio (AIHA).

Para las muestras A, B, C, D, E, F, y G, se trató de variar las condiciones de reacción para encontrar los mejores resultados siguiendo los siguientes pasos:

- 1) La arcilla se acondicionó lavándola con una solución de NaCl 1 M, enjuagando con agua destilada hasta obtener una prueba negativa a  $\text{Cl}^-$  utilizando una solución de  $\text{AgNO}_3$  0.1 M.
- 2) Se pesaron entre uno a cinco gramos de la arcilla hasta obtener un peso constante para cada muestra (A, B, C, D, E, F, G, O, y P). El tamaño de partícula en las muestras fue  $<2\mu$ .
- 3) Cada muestra se suspendió en agua destilada con agitación vigorosa, dependiendo de su cantidad se ocuparon entre 150 a 700 ml.
- 4) Una vez suspendida se adicionó la cantidad de oligómero de aluminio, 100 y 350 ml, a una velocidad de 1 ml por minuto, agitando a temperatura ambiente. La muestra se dejó reposar 24 horas.
- 5) La arcilla se filtró al vacío, enjuagando con agua destilada, hasta que la prueba de cloruros diera negativa con  $\text{AgNO}_3$  0.1 M y la acidez tuviera un valor en la escala de pH igual a 7. Cabe señalar que la adición del oligómero de aluminio, añejado con reposo o con el incremento de la temperatura, a la arcilla, es igual para todas las síntesis.

### 2.1.3. Determinación de la estructura de la arcilla sin modificar e intercalada con hidróxido de aluminio utilizando difracción de rayos-X e infrarrojo.

Mediante las siguientes técnicas y comparando los datos obtenidos de la muestra de montmorillonita sin modificar e intercalada se pudo elucidar si los efectos fueron los deseados y que características finales tuvo el producto con respecto a las iniciales.

### 2.1.3.1. Difracción de Rayos-X de polvo.

Desde que en 1923 y 1924 se realizaron las primeras identificaciones de minerales de arcilla, los diagramas de difracción de rayos-X son muy importantes en el estudio de ellas (Besoain, 1985). Esta técnica de análisis es una de las más empleadas debido a que es un método de caracterización no destructivo, requiere poca cantidad de muestra ( $\text{mm}^3$ ) y es relativamente sencillo.

Se determinaron difractogramas en las muestras molidas de la arcilla: natural, homoiónica y modificada con el hidróxido de aluminio antes y después del tratamiento térmico.

Se usó un difractómetro Siemens D5000, con radiación  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ , montando en un portaobjetos las muestras. Para la interpretación de los difractogramas se compararon las reflexiones con datos similares obtenidos de la J. C. P. D. S. (Joint Committee on Power Diffraction Standar) de la A. S. T. M. (American Society for Testing Materials), utilizando el método de Hanawalt que consiste en relacionar los valores de las 3 líneas principales de las distancias más intensas con la de los registrados en el catálogo hasta que coincidan.

### 2.1.3.2. Espectroscopia de infrarrojo.

Con las muestras molidas y secadas a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$ , se aplicó la técnica de pastilla de KBr utilizando una prensa con presión aproximada de  $350 \text{ Kg/cm}^2$ , obteniendo los espectros con un espectrómetro Nicolet Fourier Transformation Instrument.

#### 2.1.4. Análisis térmicos.

##### 2.1.4.1 Tratamiento térmico.

Cuatro muestras (B, C, F y G), de un gramo cada una, de arcilla intercalada con hidróxido de aluminio (AlHA) se colocaron en crisoles de porcelana por separado, introduciéndose en una mufla Lindberg hasta alcanzar una temperatura de 100°C por una hora.

Las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente en un desecador y se registraron los patrones de difracción de rayos-X.

Finalmente con dos gramos de la muestra O se incrementó la temperatura, en esta ocasión por intervalos de 100 °C por 4 h, 300 °C por 5 h, 500 °C por 14 h y 700 °C por una h gradualmente. Se tomaron muestras y se obtuvieron los difractogramas de rayos - X.

##### 2.1.4.2. Análisis térmico diferencial.

Esta prueba se aplicó a las muestras de la arcilla natural y la arcilla intercalada con hidróxido de aluminio. Se utilizó un modulo de análisis térmico DU-PONT, bajo las siguientes condiciones: velocidad de calentamiento de 10°C por minuto, desde temperatura ambiente hasta 800°C, termopar de platino/rodio 13%, referencia de  $\alpha$ -alúmina y portamuestras de platino.

### 2.1.5. Capacidad de Intercambio Catiónico de la arcilla natural e intercalada con hidróxido de aluminio.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es una propiedad importante para conocer el comportamiento de una arcilla. Esta definida como la suma de los cationes intercambiables que un mineral puede adsorber a un pH específico, expresada en miliequivalentes por 100 gramos de arcilla (Wilson, 1994).

En este caso tanto la montmorillonita natural como la intercalada fueron tratadas para determinar el valor de la CIC y poder compararlas. La determinación se realizó según la siguiente técnica experimental:

- 1) Aproximadamente 2 gramos de las muestras de arcilla natural e intercalada se llevaron a peso constante en una balanza analítica.
- 2) Con el objeto de homoionizar las muestras se adicionaron a cada una 50 ml de solución de NaCl 0.1M, pH = 7.
- 3) Se agitaron durante 24 horas.
- 4) Se filtraron separando el filtrado y enjuagando la arcilla con agua destilada.
- 5) Se adicionó a cada muestra 50 ml de una solución de acetato de amonio 0.1 M, hasta un pH = 7. Se repitieron los pasos 3 y 4.
- 6) La cantidad del ion amonio adsorbido por las muestras se determinó midiendo la cantidad de sodio en las aguas de filtrado de cada arcilla, por medio de flamometría, con patrones de 0-100 ppm de NaCl, utilizando un flamómetro Jenway PFP7.

### 2.1.6. Restauración de la capacidad de intercambio catiónico en la AIHAL.

La restauración de la capacidad de intercambio catiónico para la arcilla intercalada con hidróxido de aluminio se llevó a cabo de la siguiente manera (Karamanis y col., 1997):

- 1) La arcilla intercalada con hidróxido de aluminio fue puesta en contacto con 100 ml de una solución de NaCl 1M, agregando NaOH 1 M para mantener un pH=10 durante 24 horas.
- 2) La arcilla se lavó con agua destilada hasta que la prueba a los Cl<sup>-</sup> fuera negativa y el pH de la solución estuviera en 7. Finalmente la muestra se secó a 50°C hasta obtener un peso constante.

### 2.1.7. Isotermas de intercambio catiónico.

Tanto la arcilla sin modificar como la intercalada con hidróxido de aluminio fueron tratadas con el siguiente procedimiento experimental:

- 1) Se pesaron aproximadamente 10g de arcilla en balanza analítica.
- 2) La muestra se vertió en una solución de NaCl 1M para asegurar la homoionización por 24 horas, posteriormente se enjuagó con agua destilada hasta dar negativo a la prueba de Cl<sup>-</sup> (AgNO<sub>3</sub> 0.1M).
- 3) Se secó en estufa a 50°C y se pesaron 5 muestras de un gramo cada una, hasta obtener un peso constante en la balanza analítica.

- 4) De una solución 0.01M de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.01M se tomaron 5 alícuotas de: 20, 40, 60, 80 y 100 mililitros colocándolas en vasos de precipitado. Se agregó a cada solución una muestra de arcilla, manteniendo una agitación constante, después de 6 horas se dejaron reposar.
- 5) Se filtraron las muestras y las aguas de filtrado se analizaron para determinar la concentración de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  por medio de flamometría en un equipo Jenway PFP7.

### 2.1.8. Análisis de soluciones por emisión de excitación de flama.

Todas las soluciones recolectadas de las muestras fueron filtradas y se analizaron por esta técnica. Mediante el empleo de curvas de calibración, se determinó la cantidad de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  contenido con un Fotómetro de flama modelo PFP7, utilizando reactivos de grado analítico de la marca J. T. Baker para las soluciones patrón.

- 1) A partir de una solución de  $\text{NaCl}$  de 1000 ppm se prepararon los estándares de las siguientes concentraciones: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 ppm de  $\text{NaCl}$ .
- 2) De una solución de 100 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$  se hicieron los estándares de 1, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 y 70 ppm de  $\text{Ca}^{2+}$ .
- 3) Las soluciones estándares elaboradas se utilizaron para las curvas de calibración, las cuales presentaban un comportamiento lineal. Como referencia se utilizó agua destilada.
- 4) En seguida se tomaron las lecturas de las muestras, en algunas fue necesaria su dilución de 1/100 con agua destilada para la medición.

## Capítulo 3

### Resultados y discusión

#### 3.1. Difracción de Rayos-X de polvo.

##### 3.1.1. Análisis del patrón de difracción obtenido para la arcilla natural.

De la muestra de arcilla natural, se obtuvo el patrón de difracción de rayos-X en un intervalo de 3 a 60° de  $2\theta$ . En la figura 6 se observa el diagrama representativo de la muestra arcillosa. Esta caracterización servirá para obtener la distancia  $d(001)$  que representa la distancia entre las capas de la estructura.

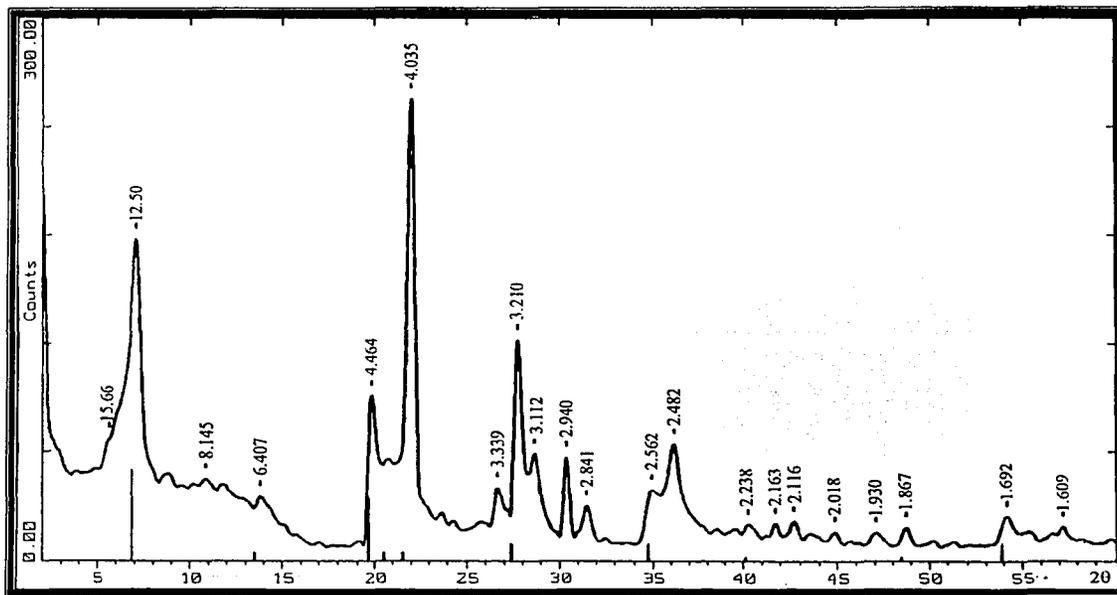


Figura 6. Patrón de difracción de la arcilla natural.

El análisis del difractograma muestra varias señales asociadas a los siguientes minerales: montmorillonita (M), plagioclasa (P), feldespato(F), cuarzo (Q), cristobalita (T) y albita (A). Los datos están recopilados en la tabla 5.

Arcilla natural $d$ (Å)	$d$ (Å) publicada	Corresponde a:
15.66	15.2	M *
12.50	12.5	M *
10.15	10-10.4	M *
9.01	9	M
6.407	6.4-6.5	P
4.464	4.48	M
4.22	4.26	Q
4.035	4.04, 4.024, 4.03-4.05	T, A, P
3.75	3.775	A
3.65	3.667	A
3.339	3.343	Q
3.210	3.212	A, F, P
3.112	3.138, 3.147	T, A
2.94	2.925	A
2.841	2.845	T
2.562	2.56, 2.566	M, A
2.482	2.489	T
2.33	2.342	T
2.279	2.282	Q
2.238	2.237	Q
2.18	2.221	M
2.163	2.159	M
2.116	2.128, 2.121	Q, T
2.07	2.024	T
1.978	1.98	Q
1.930	1.932	T
1.867	1.874	T
1.815	1.817	Q
1.78	1.801	Q
1.692	1.692, 1.692	T, M
1.66	1.672	Q
1.628	1.659	Q
1.609	1.608	Q

Tabla 5. Valores de las distancias en el patrón de difracción de la arcilla natural.

Las señales de la montmorillonita son asignadas a una tarjeta con un número de catálogo 12-0204 R según la J. C. P. D. S. (Joint Committee on Powder Diffraction Standard), en una proporción del 85% en pureza acompañada de: cuarzo, feldespato de potasio, cristobalita, plagioclasa y vidrio, principalmente (De Pablo, 1990).

Como se describió en el apartado 1.1.1.3., los valores de la distancia interplanar en el plano  $d(001)$  son los más importantes, debido a que la estructura en capas de la arcilla da

espacio para albergar a una nueva especie catiónica o molecular en el espacio interlaminar, modificándose así la distancia original. Por ello estos datos son de gran valor en este tipo de investigación, ya que certifican que la síntesis del precursor (AIHA) se llevó a cabo en la arcilla natural. Los valores iniciales de la distancia  $d(001)$  para la montmorillonita son: 15.2, 12.5 y 10-10.4 Å, y se encuentran en la tabla 5 marcados con un asterisco.

### 3.1.2. Difractogramas de las muestras de arcilla intercalada con hidróxido de aluminio (AIHA).

#### 3.1.2.1. Análisis de los resultados obtenidos para las AIHA a diferentes condiciones de reacción.

Siguiendo el procedimiento experimental del apartado 2.1.2. se secaron a peso constante siete muestras, para la síntesis de la arcilla intercalada con hidróxido de aluminio. Las variables más importantes en la síntesis fueron: cantidad de arcilla utilizada en cada ensayo, velocidad para adicionar el oligómero a la suspensión acuosa de la arcilla, pH, concentración y preparación del oligómero descrito en el apartado 2.1.1.

Se utilizó la concentración 0.2 M en ambas soluciones de NaOH y de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para la síntesis del oligómero, debido a que generan un parámetro  $r$  de proporción molar igual a 1.85 ( $r = \text{OH}/\text{Al}$ ), valor en el cual la especie catiónica predominante es el ion  $\text{Al}_{13}$  o  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  (Ohtsuka, 1997; Jones, 1988; Pinnavaia, 1983), que es una de las especies de mayor tamaño en la solución y que más convenía generar.

Se utilizaron dos formas de síntesis para el oligómero de aluminio:

- 1) La primera solución, clave I, se dejó añejar 1, 3, 15 y 21 días a temperatura ambiente para usarla respectivamente en cada reacción.

2) La segunda, con clave II, inmediatamente después de mezclar las soluciones de NaOH y  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se mantuvo en reflujo 24 h a una temperatura entre 95-100°C y se usó al siguiente día.

Secas y molidas las muestras después de intercalarlas con el oligómero se caracterizaron por difracción de rayos-X de polvo. En la tabla 6 se encuentran las condiciones de reacción que se usaron para sintetizar las muestras de AIHA1 identificadas con las letras A, B, C, D, E, F y G.

Muestra	Cantidad de arcilla (g)	Cantidad de agua destilada para la suspensión arcillosa (ml)	Cantidad de hidróxido de aluminio I agregado (ml)	Cantidad de hidróxido de aluminio II agregado (ml)	Días de afejeamiento	Velocidad a la que se agregó hidróxido (ml/min)
A	1.0052	150	100		3	0.5
B	4.7518	600	300		7	2
C	4.7512	650	300		15	1
D	0.801	150	100		15	2
E	1.0792	200	100		30	1-4
F	5.0	700		350	1	1
G	5.0	700		350	1	1

Tabla 6. Condiciones de reacción de las diferentes muestras de arcilla natural.

Las señales de distancia característica  $d(001)$  obtenidas de los difractogramas para la montmorillonita natural y la montmorillonita intercalada con hidróxido de aluminio a los 3, 7, 15 y 30 días a 25° C, dentro del intervalo de 0 a 8° de  $2\theta$ , se muestran en las figuras 7 y 8.

Para explicar estos resultados es necesario aclarar que el fenómeno de hidratación en la montmorillonita no es simple y es común que albergue moléculas de agua entre las capas de su estructura. Por esta razón en los difractogramas se podrían encontrar señales características al plano  $d(001)$  cuando la arcilla está seca (con una distancia de 10 - 10.4 Å), cuando contiene una capa de moléculas de agua con valor de 12.5 Å, con dos capas 15.2 Å o

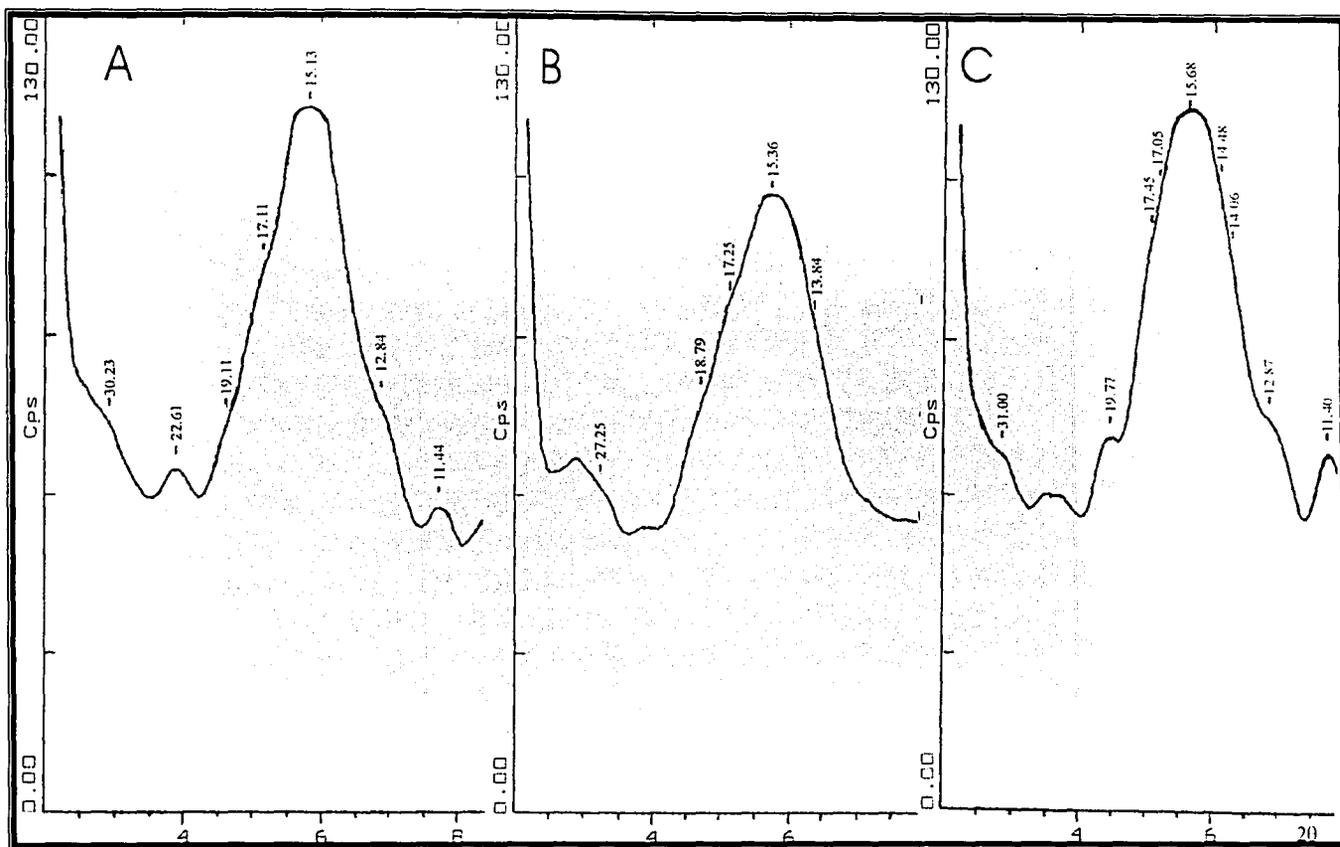


Figura 7. Patrones de difracción de la arcilla natural con las montmorillonitas intercaladas con hidróxido de aluminio a los 3(A), 7(B) y 15(C) días de añejamiento a 25° C, dentro del intervalo de 0 a 8° de  $2\theta$ .

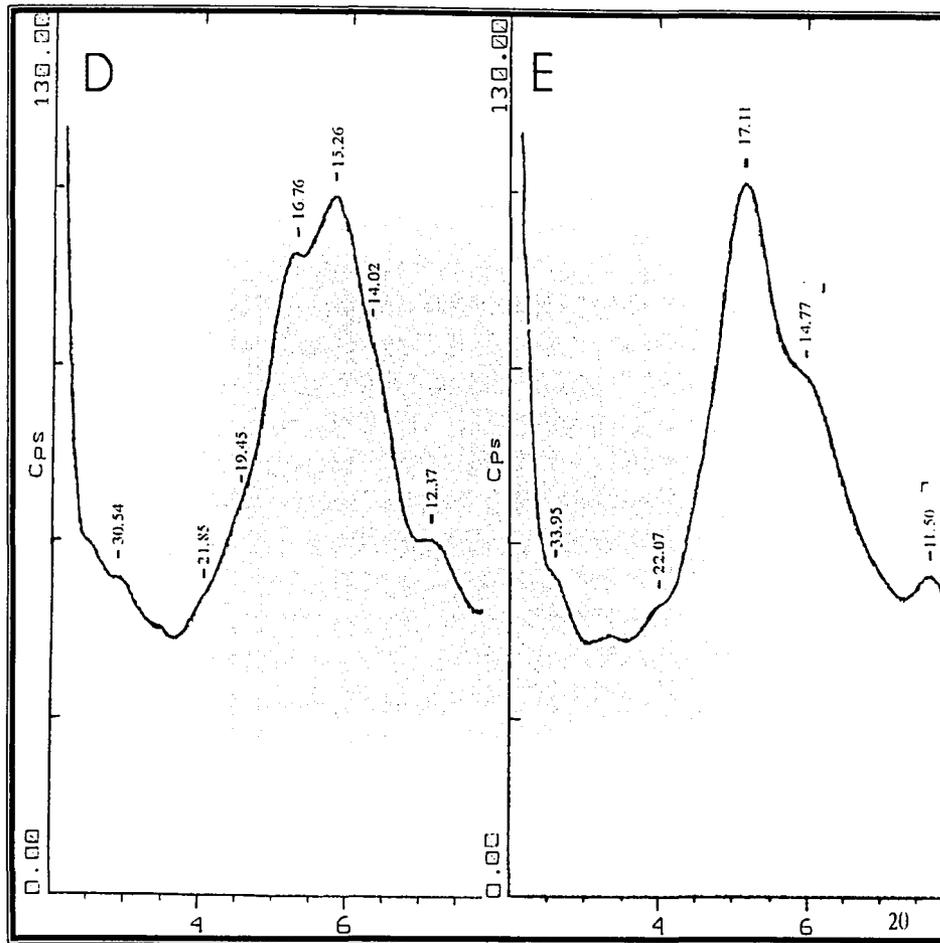


Figura 8. Patrones de difracción de la arcilla natural con las montmorillonitas intercaladas con hidróxido de aluminio a los 15(D) y 30(E) días de añejamiento a 25° C.

con una mayor cantidad para llegar a unas dimensiones de "c" de 18.5 Å y 21.5 Å (Besoain, 1985). Esto se observa con mayor claridad en el difractograma de la montmorillonita natural (figura 6), donde los valores marcados con un asterisco en la tabla 5 corresponden a diferentes grados de hidratación.

La montmorillonita natural muestra una señal en el plano d(001) de 12.50 Å y los desplazamientos de 15.13 Å, 15.36 Å, 15.68 Å, 15.26 Å y 17.11 Å corresponden a los valores de las distancias del mismo plano en las arcillas intercaladas sintetizadas a 3, 7, 15, 15 y 30 días de añejamiento del hidróxido de aluminio respectivamente (muestras A, B, C, D y E respectivamente en las figuras 7 y 8.). Los valores confirman la expansión de la estructura, debido a la intercalación de los hidróxidos de aluminio en el espacio interlaminar de la arcilla y a medida que el hidróxido tiene un mayor tiempo de añejamiento la distancia se incrementa. Estos datos son congruentes con los que obtuvo en sus experimentos N. Lahav con la diferencia de que él utilizó una montmorillonita sintética, obteniendo a los 30 días de añejamiento de la solución del oligómero una distancia en el plano interlaminar de 17.5 Å. La diferencia,  $\Delta d(001)$ , obtenida de los valores de las distancias antes y después de la modificación se conoce de los difractogramas, e indica qué tanto se expandió la estructura de la arcilla, tabla 7.

Muestra	d(001) Å inicial	d(001) Å final	$\Delta d(001)$ Å
arcilla natural	12.5	-	-
A		15.13	2.63
B		15.36	2.86
C		15.68	3.18
D		15.26	2.76
E		17.11	4.61

Tabla 7. Datos de la distancia del espacio interplanar de las muestras modificadas con el oligómero de aluminio.

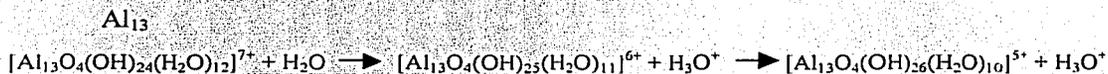
Por otro lado los datos evidencian que la velocidad con que se agrega el oligómero en la síntesis de la arcilla intercalada es muy importante, ya que en la muestra D se obtiene una

menor distancia interplanar a una velocidad de 2 ml/min, en comparación con la muestra C a las mismas condiciones de reacción y a una velocidad de 1 ml/min, en donde se muestra un ligero incremento, Tabla 7.

De estos resultados experimentales es evidente que la expansión de la montmorillonita con un espaciamento  $d(001)$  superior a 18 Å requiere de la síntesis de un buen polímero de aluminio, definido como la especie Keggin  $\text{Al}_{13}$ ,  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  (Johannson, 1960). Algunas investigaciones muestran que la intercalación de arcillas con el hidróxido de aluminio es un proceso de intercambio con el ión  $\text{Al}_{13}$  (Vaughan, 1980; Plee y col., 1985; Schoonheydt y col., 1994), aunque la solución contenga otros polímeros de aluminio o sea generada con otro tipo de síntesis diferente a la que se usó (Schoonheydt y col., 1994).

Se han caracterizado varias especies por estudios de resonancia magnética nuclear de  $^{27}\text{Al}$ , tales como el monómero  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , que puede existir sólo a bajas concentraciones de aluminio (Bottero y col., 1980) como el dímero  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$  (Bottero y col., 1987). El tridecámero,  $\text{Al}_{13}$ , es de los isómeros Keggin mejor conocidos, determinando su existencia por cristalografía de rayos-x (Johannson, 1960) y se sabe que está presente tanto en solución como en estado sólido (Akitt, 1988, Schoonheydt y col., 1994). Se cree que la especie responsable de su formación es el trímero  $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$  (Brown y col., 1967) o el  $\text{Al}_3(\text{OH})^{8+}$  (Akitt y col., 1989). El  $\text{Al}_{13}$  es la especie dominante en la solución oligomérica cuando la relación  $\text{OH}/\text{Al}$  ( $r$ ) tiene un valor de aproximado de 1.85 (Schoonheydt y col., 1994). Por otro lado también se ha postulado la existencia de un octámero de aluminio,  $\text{Al}_8(\text{OH})_{20}^{4+}$ , y de otras especies (Bottero y col., 1980; Fu y Nazar, 1991), sin evidencia directa de su existencia, por lo que es importante considerar los efectos de las velocidades de neutralización, temperatura, y métodos de preparación de las soluciones, que son las causas de discrepancia en la formación de especies entre distintos autores, atribuido a dos factores principalmente: la concentración de las soluciones estudiadas y los métodos utilizados (Bottero y col., 1980).

El espacio libre interlaminar de aproximadamente 9.5 Å de las esmectitas intercaladas con hidróxido de aluminio es consistente con el tamaño generado por las especies del oligómero de Al (Pinnavaia, 1983). Por lo que las arcillas intercaladas con hidróxidos de aluminio exhiben un espaciamiento interlaminar con un valor  $d(001)$  aproximadamente de 18 Å (Ohtuka, 1997). El tamaño aproximado del ion es de 8.6 Å, puede sufrir hidrólisis en su intento por colocarse entre las láminas de la arcilla disminuyendo su carga y su hidratación (Fu y Nazar, 1991), por lo que hay que controlar en la ruta de síntesis el pH, la relación  $r$ , temperatura y tiempo de preparación, tal que se tengan las condiciones adecuadas para evitar la formación de las siguientes especies en solución:



o la pérdida de octaedros de Al, provocando el decaimiento del  $\text{Al}_{13}$  en  $\text{AlOOH}$  o  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , o estructuras Keggin defectuosas, como es la recombinación de dos  $\text{Al}_{13}$  incompletos y dando la formulación del  $\text{Al}_{24}\text{O}_{72}$  para el dímero (Fu y Nazar, 1991). Para conservar buenas condiciones de síntesis es necesario mantener un pH final de 3.5 a 4, evitando valores de pH menores a 3, que desfavorece la formación del  $\text{Al}_{13}$  y tiende a formar mezclas de polímeros (Vaughan, 1988). De lo anterior se observa que la síntesis de especies oligoméricas estables depende de un proceso lento (Lahav, 1978). Investigaciones posteriores han demostrado que los estados de hidrólisis de las especies de aluminio en solución sugieren una secuencia de añejamiento y crecimiento de cúmulos (poli y oxo de aluminio) en soles de alumina (Fu y Nazar, 1991).

Debido a que el espacio interlaminar no se acerca al valor deseado (18 Å) se continuó la preparación de las arcillas intercaladas con hidróxido de aluminio con el oligómero tratado a reflujo por 24 horas (Tokarz, 1985; Shabtai y col., 1984), y al analizar los resultados, éstos muestran las mejores señales de espaciamiento basal en la montmorillonita: 17.76 Å para F y 17.84 Å para G (figura 9). El cálculo del  $\Delta d(001)$  para las muestras da una distancia interplanar de 7.64 y 7.72 Å respectivamente. Por lo que se puede deducir que actuó de una

manera benéfica para la síntesis, que el oligómero fuera añejado a reflujo por 24 horas antes de mezclarlo con la suspensión de la arcilla, favoreciendo la formación de especies de mayor tamaño en la solución.

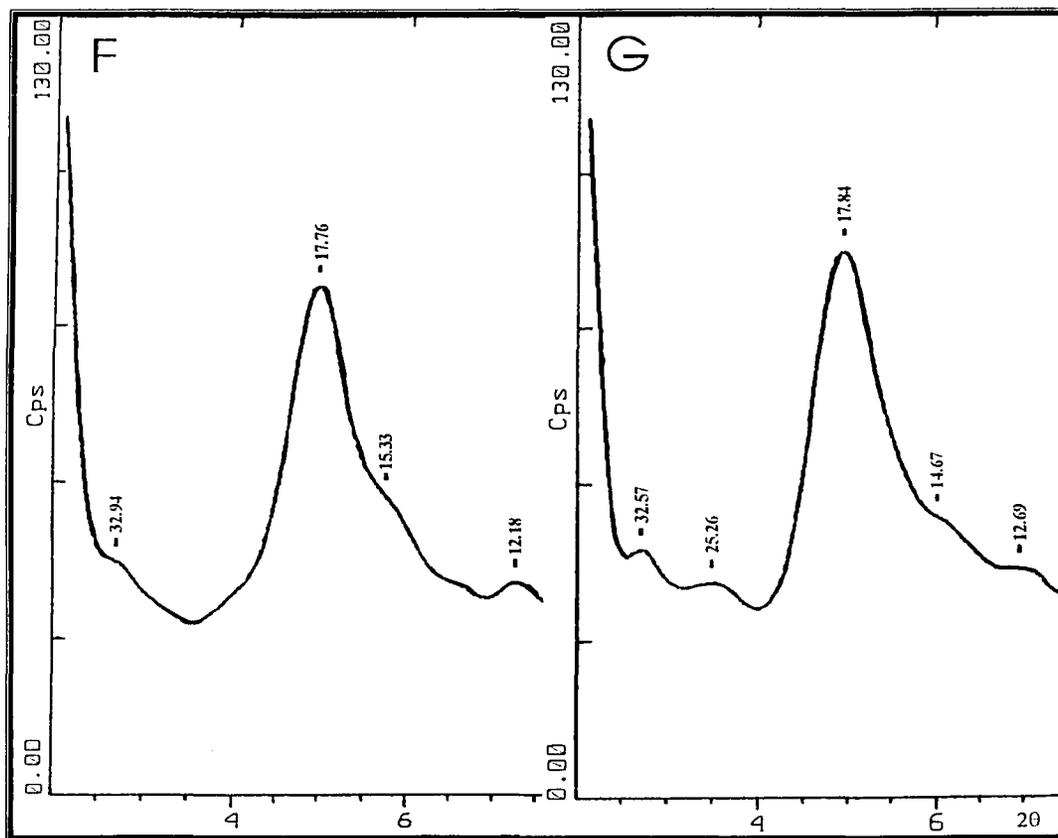


Figura 9. Diffractograma de las muestras F y G intercaladas con hidróxido de aluminio sintetizadas utilizando el oligómero añejado con reflujo.

De los resultados anteriores se observa que las mejores condiciones de reacción para obtener la montmorillonita intercalada con hidróxido de aluminio son las siguientes: 1) se suspende 5 g de arcilla en 700 ml de agua destilada, 2) se añaden 350 ml del oligómero de aluminio, previamente sometido a reflujo entre 90°C y 97°C, por 12 h, 3) posteriormente

se deja reposar a temperatura ambiente por 24 h ( $r \approx 1.85$ ). La adición del oligómero de Al se realiza a temperatura ambiente a una velocidad de 1 ml/min, debiéndose obtener un  $\text{pH}_{\text{final}} = 4$ , seguido de reposo, decantación, filtración y secado al vacío.

Con las condiciones de reacción determinadas se sintetizaron las muestras O y P, (tabla 8) con el objeto de reproducir los datos y obtener más cantidad de muestra para las siguientes pruebas.

Muestra	Cantidad de arcilla (g)	Cantidad de agua destilada para la suspensión (mL)	Cantidad de hidróxido de aluminio II agregados (mL)	Tiempo de reflujo (95-100°C) (horas)	Velocidad a la que se agregó el hidróxido (mL/min)	Cantidad de AIHA obtenidos (g)
O	5.4131	700	350	24	1	5.6963
P	5.3636	700	350	24	1	5.6524

Tabla 8. Condiciones de reacción de las muestras O y P.

La suspensión final en la síntesis tuvo un  $\text{pH}=4$ , el sólido se filtró y seco al vacío. Otra señal que indica que se llevó a cabo la reacción es que la arcilla suspendida se precipita con mayor facilidad y el filtrado resulta mucho más sencillo. Esto se debe a que la AIHA ya no adsorbe de manera considerable moléculas de agua, para compensar la carga negativa de las capas, debido a que las especies poliméricas ahora hacen ese trabajo en la intercapa, en contraste con la montmorillonita en donde las moléculas de agua hacen ese trabajo, formándose un coloide gelatinoso el cual es muy difícil de secar.

El análisis de los datos obtenidos de los difractogramas (figura 10) para las muestras O y P, tabla 9, muestran que los valores de  $\Delta d(001)$  para ambas muestras caen dentro de los valores aceptados para las arcillas intercaladas con hidróxido de aluminio, de 6-8 Å que corresponde al tamaño del diámetro de la especie catiónica polimérica  $\text{Al}_{13}$ , ( $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH}_{24}(\text{HO})_{12}]^{7+}$ ), que es de aproximadamente 8.6 Å (Ohtsuka, 1997).

Muestra	$d(001)$ Å inicial	$d(001)$ Å final	$\Delta d(001)$ Å
Arcilla natural	12.50		
O		18.70	6.2
P		18.70	6.2

Tabla 9. Valores de distancia interplanar para las muestras O y P.

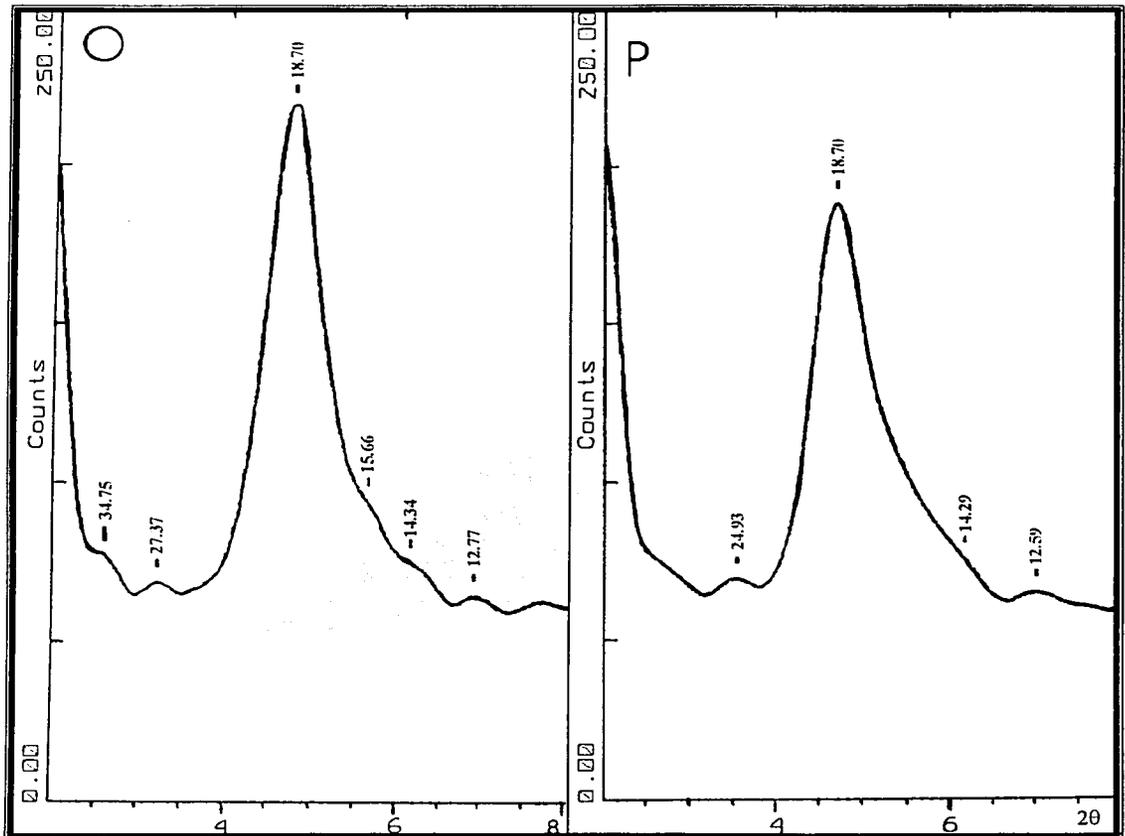


Figura 10. Difractogramas de las muestras O y P.

Lo que da una expansión en las capas de 18 a 19 Å provocada por el tamaño del ion  $Al_{13}$ , formado por 12 octaedros de aluminio rodeando a un tetraedro central de aluminio acompañados por moléculas de  $H_2O$  y iones  $OH^-$  (figura 11). Por lo que se concluye que las muestras O y P fueron intercaladas con el ion  $Al_{13}$ , a diferencia de las demás muestras, dando un espacio estable entre las capas y reproducible.

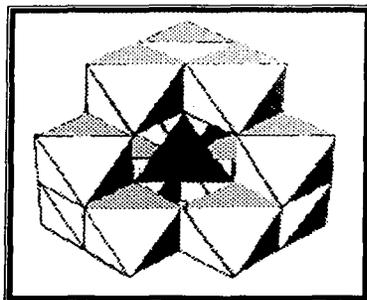


Figura 11. Estructura del hidróxipolímero  $Al_{13}$ .

### 3.1.3. Estabilidad térmica de las arcillas intercaladas con hidróxido de aluminio.

En la figura 12 se observa el proceso de deshidratación y deshidroxilación de la montmorillonita natural, con un calentamiento de  $10^{\circ}C/min$ , el cual presenta las siguientes etapas:

- En un intervalo entre los  $50^{\circ}C$  a los  $130^{\circ}C$  existe un efecto endotérmico debido a la pérdida de agua adsorbida entre las capas y sobre la superficie.
- La señal de  $520 - 760^{\circ}C$  con un máximo cercano a los  $676^{\circ}C$ , está asociada a la pérdida de grupos  $OH^-$  dentro de la estructura, reemplazos isomórficos y descomposición de la estructura (Besoain, 1985).

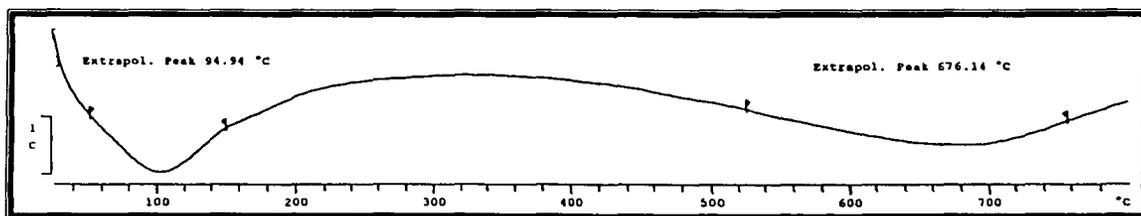


Figura 12. ATD de la arcilla natural.

En la arcilla intercalada con hidróxido de aluminio, muestra G (figura 13):

- Se observa una señal alrededor de los 80 °C que se debe a un efecto endotérmico debido a la pérdida de moléculas de agua adsorbidas entre las capas de la estructura y la superficie.
- Una señal que comienza alrededor de los 560 °C y termina en 740 °C con un máximo en 645 °C asociada de nuevo a la pérdida de grupos OH<sup>-</sup> en la estructura, reemplazos isomórficos y descomposición de la estructura.

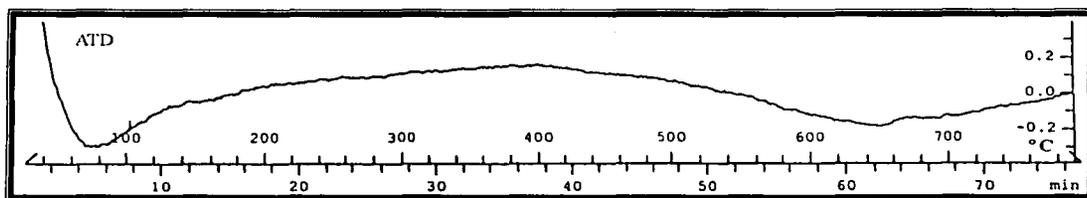


Figura 13. ATD de la arcilla intercalada con hidróxido de aluminio (G).

Una vez obtenidos estos datos el tratamiento térmico se aplicó a las muestras B, C, F, G y O, según como se menciona en el procedimiento experimental, apartado 2.1.4.1. En la tabla 10 aparecen las temperaturas y los tiempos en los que se llevaron a cabo los experimentos para cada muestra. Obviamente esta prueba desencadena la reacción que transforma a las especies intercaladas en óxidos dentro del espacio interlaminar.

Temperatura	Muestra B	Muestra C	Muestra F	Muestra G	Muestra O
100	1 hora	1 hora	1 hora	1 hora	4 horas
300					5 horas
500					14 horas
700					1 hora

Tabla 10. Condiciones de tratamiento térmico para las muestras B, C, F, G y O.

En la figura 14 se observa que en las muestras B y C aparece una inestabilidad por la disminución en la intensidad, con señales  $d(001)$  entre 13.84 y 13.68 Å, respectivamente, al someterlas a una temperatura de 100 °C por una hora, además los valores de las señales  $d(001)$  decrecieron para ambas muestras, entre 1.5 a 2 Å (tabla 11) al desplazarse la señal. En las muestras F y G la disminución en el valor de  $d(001)$  no fue tan dramática estuvo del orden de los 0.26 a los 0.49 Å (figura 14), al igual que para la muestra O (1.1 Å) figura 15, por lo que se confirma la estabilidad de las estructuras proporcionada por el tipo de especie intercalada en la arcilla, en este caso  $Al_{13}$ , ya que a 100 °C la intercapa sufre sólo pérdida de moléculas de agua adsorbidas, corroborando los resultados del Análisis Térmico Diferencial. Por otro lado las especies que intercalaron la arcilla en las muestras B y C poseen una menor capacidad de mantener el tamaño del espacio interlaminar, debido a la posible pérdida de moléculas de agua coordinadas asociadas al mismo cúmulo. Cuando se aumenta la temperatura (>100° C) los pilares son deshidratados y posteriormente deshidroxilados y la estructura del pilar es modificada (Fripiat, 1988).

Las señales principales de las AIHA1 para B y C pierden sobre todo intensidad, indicando una menor cantidad de arcilla intercalada y con un espacio interlaminar menor. En las muestras F y G, aunque existe un desplazamiento menor del espacio interlaminar, la señal se afina y disminuye la intensidad de las señales contiguas indicando una estabilización. En el caso de la muestra O, figura 15, la señal se ensancha debido a que la especie intercalada sufrió una deshidratación.

Muestra de AIHA1	$d(001)$ I (100%)	$d(001)$ a 100°C I (100%)	$\Delta d(001)$ disminuido
B	15.36	13.84	0.48
C	15.68	13.66	1.94
F	17.76	17.50	0.26
G	17.84	17.35	0.49
O	18.7	17.59	1.1

I=Intensidad de la señal.

Tabla 11. Distancias de las arcillas B, C, F, G, y O después del tratamiento térmico.

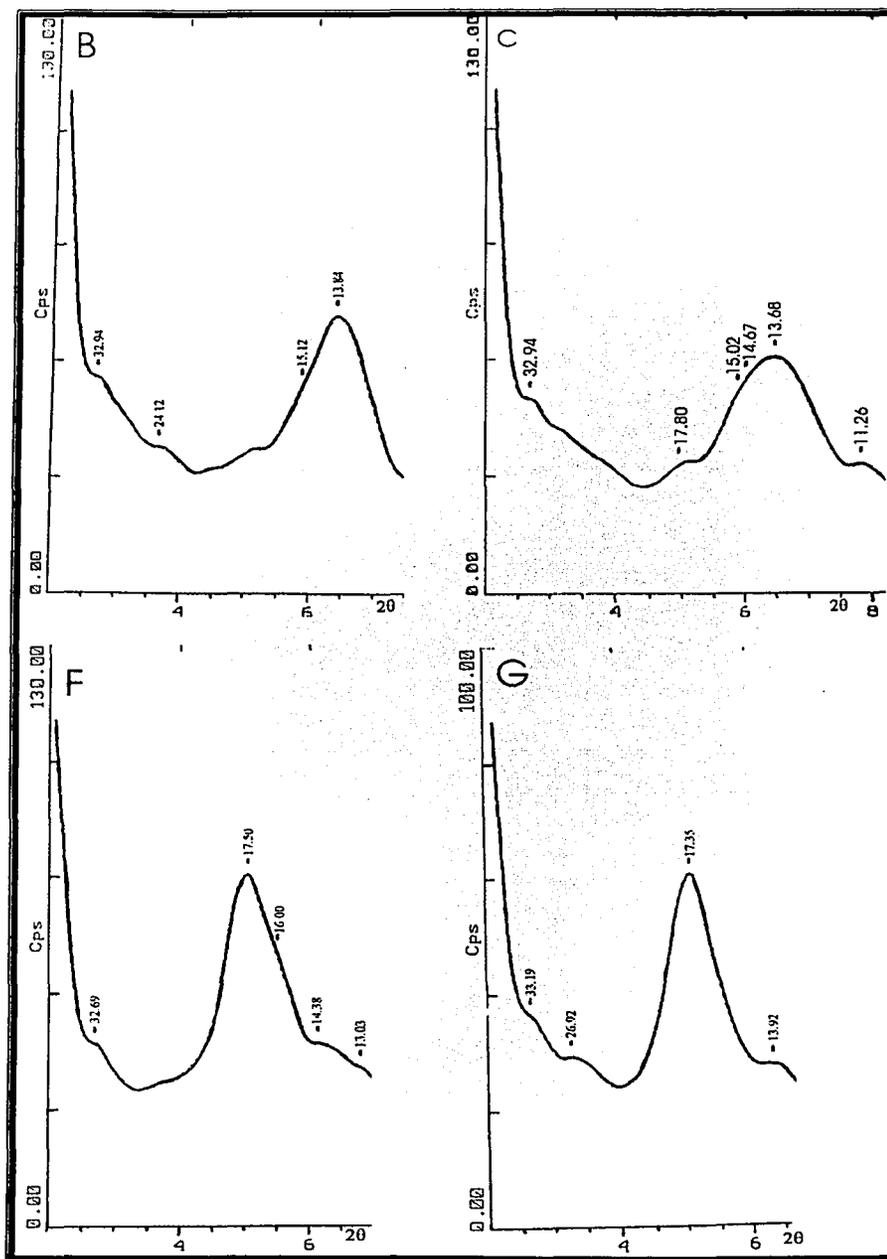
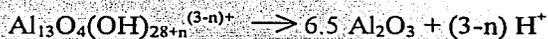


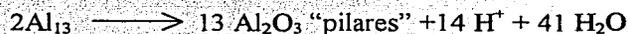
Figura 14. Difractogramas de rayos-X para las muestras B, C, F y G a 100°C.

Cabe mencionar que en el espacio interlaminar de las arcillas las fuerzas electrostáticas son las que mantienen enlazados los cationes a la superficie de las capas neutralizando la carga negativa predominante, a consecuencia de la sustitución isomórfica que sufren las hojas tetraédricas y octaédricas. Estas fuerzas son las que mantienen a los cationes poliméricos ( $Al_{13}$  y otros) dentro de la estructura en la montmorillonita intercalada con hidróxido de aluminio, pero cuando las arcillas son sometidas a un tratamiento térmico el carácter del enlace entre las capas cambia (Sterte y Shabtai, 1987).

Durante este proceso el agua de la especie intercalada se pierde y los protones de el OH son eliminados reaccionando con la capa de la arcilla, también pueden emigrar a la capa e interactuar con los OH de las hojas octaédricas. Se generan enlaces covalentes estables entre las capas de la arcilla y los pilares pueden formar enlaces Al-O-Al entre tetraedros invertidos de la capa tetraédrica y algunos aluminios del oligocación (Plee y col., 1985), (Matthes y col., 1999). La estabilidad térmica de las arcillas intercaladas ha sido atribuida a la formación de cúmulos metálicos de óxidos metálicos, después de la deshidroxilación de los pilares mediante el tratamiento térmico. En caso de que sea el ion  $Al_{13}$  se tiene contemplada la siguiente reacción (Pinnavaia, 1983):



Se han propuesto varios mecanismos de formación de los intercalados de óxidos metálicos a través de la deshidratación de los cationes poliméricos a temperaturas elevadas (Ocelli y Tindwa, 1983, Vaughan y Lussier, 1980, Pinnavaia, 1983), uno de los cuales sugiere que los protones son generados como sigue:



la alúmina esta en la forma de pequeños cúmulos, a temperatura alta los protones son capaces de sacar  $Al^{3+}$  de los pilares en la misma forma que los ácidos sacan  $Al^{3+}$  de la estructura de la zeolita. Cuando esta reacción se da, los pilares intercalados primero disminuyen en tamaño, posteriormente como la remoción de aluminio continúa, se destruyen. Actualmente poco se

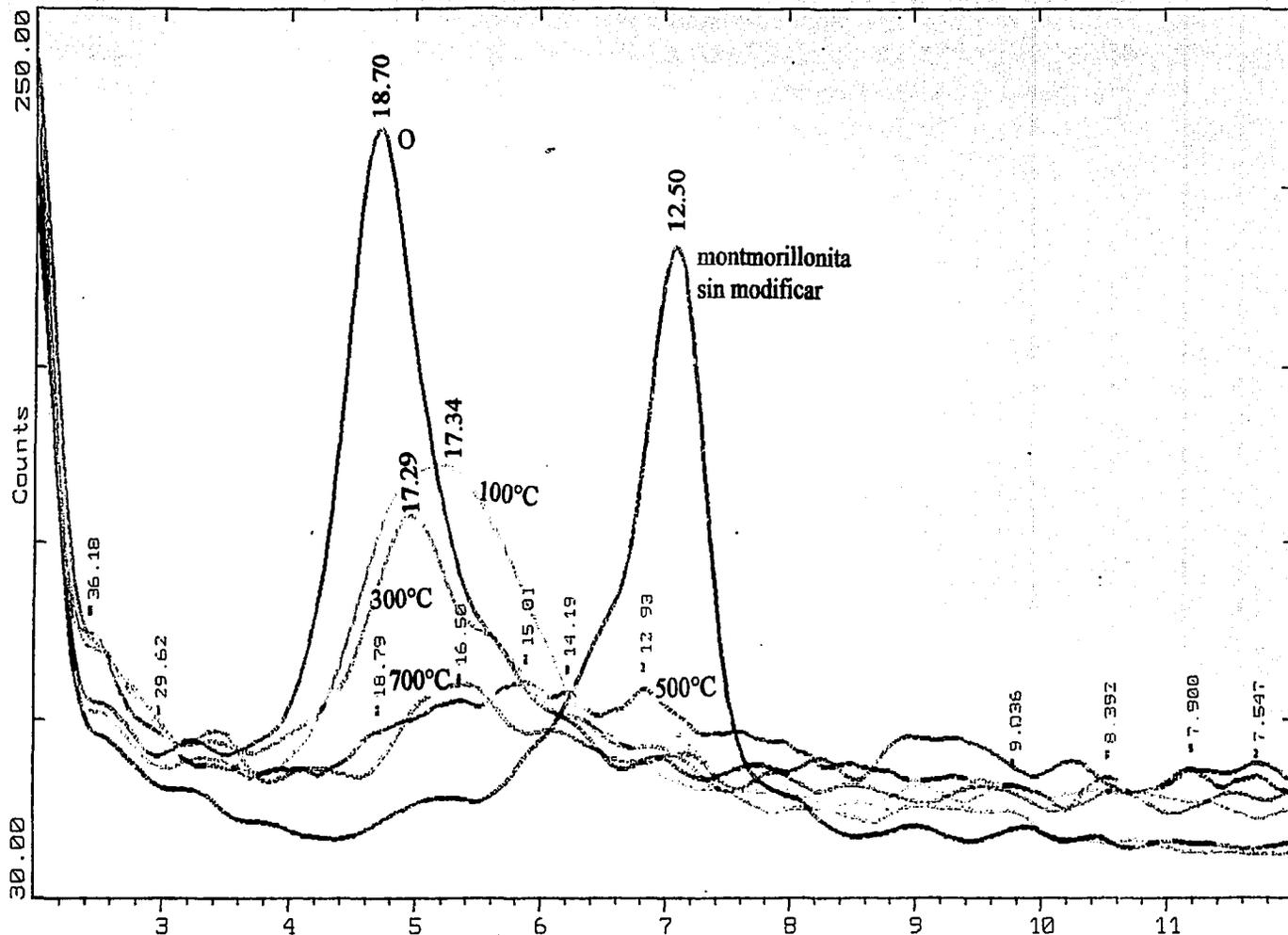
sabe acerca de la estructura de los cúmulos o la localización de los protones en el intercalado.

Este fenómeno es el que se observa en la muestra O a diferentes temperaturas a 300 y 500 °C (figura 14). A 300 °C La señal de 17.29 Å en el espacio interplanar se conserva todavía e incluso se afina en comparación con la señal que se presenta a 100°C (figura 15).

La transformación del pilar de hidróxido metálico a óxido también se puede detectar por medio de la difracción de rayos-X de polvo, debido a que el tamaño del espacio interlaminar disminuye por la formación de los nuevos enlaces covalentes que enlazan a la capa de la montmorillonita con los cúmulos de alúmina. Otra consecuencia de esta reacción es que se generan sitios débiles de acidez tipo Brønsted y Lewis (Ohtsuka, 1997), debido a que al formarse la alúmina se generan protones en el medio.

Según las señales obtenidas en el difractograma a 700 °C en donde la intensidad de las señales disminuye significativamente y ya no se generan nuevas señales en la estructura, se sugiere que la AIHA1 se destruye debido a que ocurren dramáticos cambios en las capas (Jones, W., 1988), estos datos concuerdan una vez más con el del Análisis Térmico Diferencial en donde se detecta al rededor de los 676°C una pérdida de grupos OH dentro de la estructura en las capas y al mismo tiempo aumentan los reemplazos isomórficos desencadenando la descomposición de la estructura.

Figura 15. Patrones de difracción de las muestra O a 100, 300, 500 y 700 °C intercaladas con hidróxido de aluminio.



### 3.2. Espectroscopia de infrarrojo.

#### 3.2.1. Análisis de las frecuencias obtenidas para la arcilla natural e intercalada con hidróxido de aluminio.

En la tabla 12 se asignan las señales de absorción máxima para los espectros de IR, que corresponden a la montmorillonita natural (Figura 16) y a la AIHAJ (figura 17).

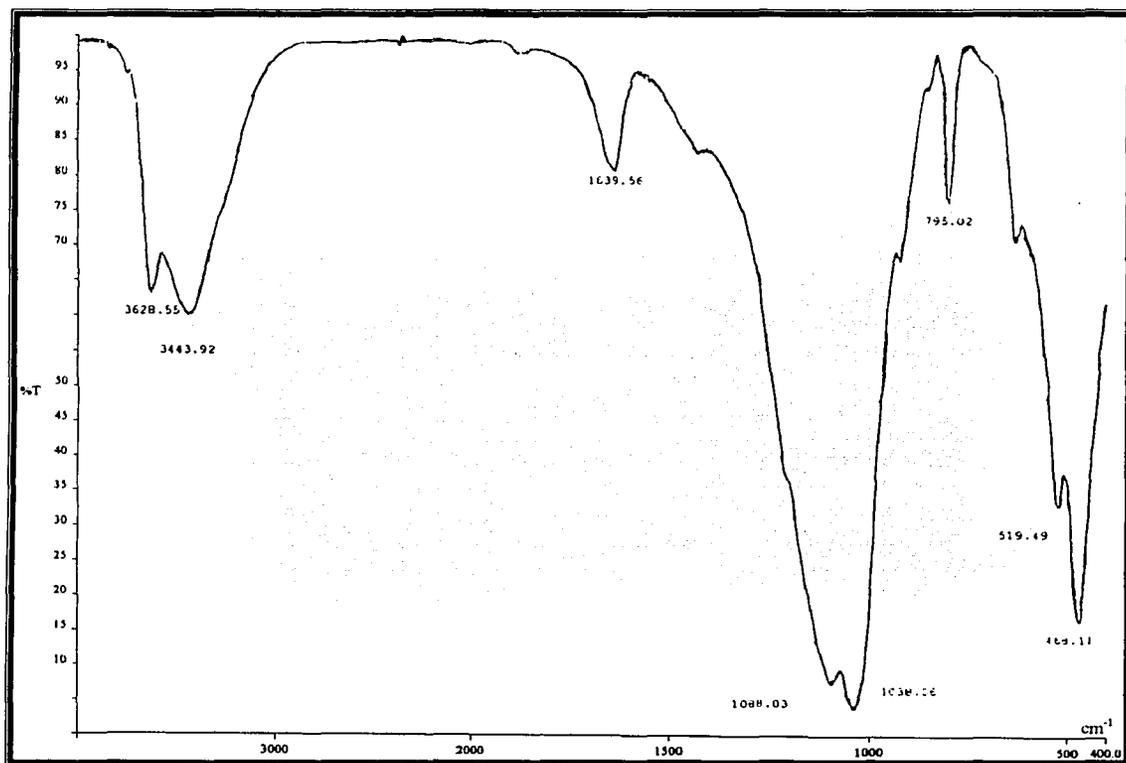


Figura 16. Espectro de IR para la montmorillonita natural.

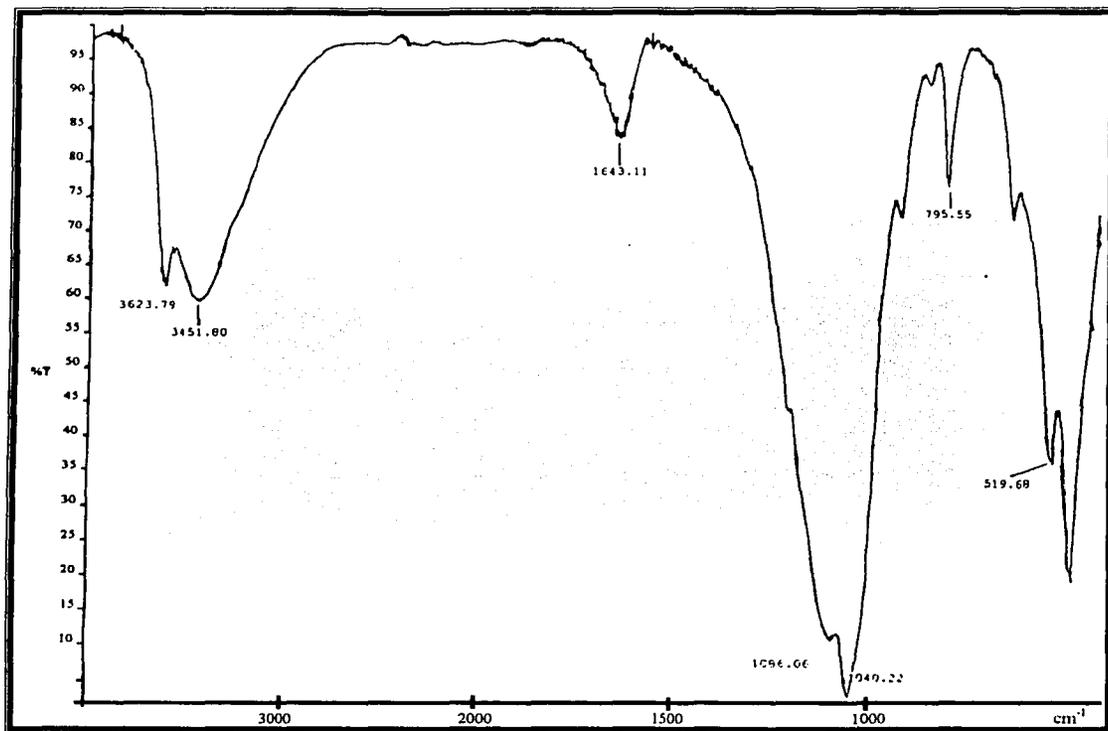


Figura 17. Espectro de IR para la arcilla intercalada con hidróxido de aluminio.

Absorción	Muestra natural (cm <sup>-1</sup> ) Figura 11	Muestra G (17.84 Å) (cm <sup>-1</sup> ) Figura 12
Al-OH (st)	3628.55	3630.03
Al-OH (st)	-	3623.79
H-O-H	3443.92	3451.8
H-O-H (d)	1639.56	1643.11
Si-O, Si-O-Mg (st)	1088.03	1086.06
Si-O- (st)	1038.06	1040.22
Si-O-(Al) <sup>IV</sup> (d)	842.1	843.11
Si-O-Al	800	800.01
Si-O-Al (d)	795.02	795.55
Si-O-	623.6	623.69
Si-O-Al	519.49	519.68
Si-O-	468.11	468.26

Tabla 12. Señales de absorción máxima para los espectros de IR de las figuras 16 y 17.

[(d)= vibración de deformación, (st)= vibración de alargamiento].

En estudios de montmorillonitas se dan a conocer las bandas asociadas de  $3632\text{ cm}^{-1}$  y  $3620\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a grupos  $\text{OH}^-$  estructurales en la arcilla, en la muestra natural se observa la banda de  $3620\text{ cm}^{-1}$  con un valor de  $3628\text{ cm}^{-1}$ . En el espectro de la arcilla intercalada de  $17.84\text{ \AA}$ , se observan ambas señales con valores de  $3623.79\text{ cm}^{-1}$  y  $3630\text{ cm}^{-1}$ , debido al grupo formado por  $\text{Al-OH}$  en las capas octaédricas (Bandos y col., 1994). La banda cercana a los  $3450\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las moléculas de agua absorbidas por la muestra y en ambos casos presenta la misma intensidad, por lo que la cantidad de agua en la estructura no se modifica considerablemente. Las muestras también exhiben una banda de absorción cercana a  $1640\text{ cm}^{-1}$  y en ambos casos corresponde a la señal de deformación de  $\text{OH}^-$  (Stubican y Roy, 1961).

La banda de  $468.26\text{ cm}^{-1}$  corresponde al enlace  $\text{Si-O}$  así como la de  $468.11\text{ cm}^{-1}$  en la arcilla natural. Las de  $519.49\text{ cm}^{-1}$  y  $519.68\text{ cm}^{-1}$  en cada caso corresponde a la vibración producida por  $\text{Si-O-Al}$ , ambos pares de señales corroboran la sustitución tetraédrica del  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ . Por último las bandas cercanas a  $1040\text{ cm}^{-1}$ , como las de  $1088\text{ cm}^{-1}$ , se refieren al enlace  $\text{Si-O}$  (Zussman, 1997). En conclusión los espectros de IR no dieron la suficiente evidencia para diferenciar a la arcilla natural de la intercalada, es de mayor utilidad cuando la especie intercalada es de origen orgánico (Sohn y Lee, 2000).

### 3.3. Intercambio catiónico.

#### 3.3.1. Capacidad de intercambio catiónico en la arcilla intercalada (AIHAI) y la arcilla natural.

Como ya se había mencionado antes la Capacidad de Intercambio Catiónico esta definida como la suma de los cationes intercambiables que un mineral puede adsorber a un pH específico, expresada en miliequivalentes por 100 gramos de arcilla (Wilson, 1994).

El intercambio de los cationes de la intercapa en la estructura de la arcilla se puede llevar a cabo debido a que las fuerzas de atracción (ion-dipolo, dipolo-dipolo, entre otras), que mantienen a los cationes en el espacio interplanar compensando la carga negativa, son débiles, en comparación con un enlace iónico o covalente (Huheey, 1981).

Las cargas negativas en las capas de las arcillas minerales se pueden derivar de (Wilson, 1994):

- a) la sustitución isomórfica en la estructura,
- b) enlaces rotos en los límites de la estructura y superficie arcillosa,
- c) y la disociación de grupos hidroxilo externos.

En solución la sustitución isomórfica es independiente del pH y de la actividad iónica, pero no así las otras dos. Los datos de la capacidad de intercambio catiónico de la arcilla natural e intercalada se obtuvieron de las determinaciones de la concentración del ion  $\text{Na}^+$  por medio de flamometría. Los experimentos se llevaron a cabo en un  $\text{pH}=7$ . En la tabla No. 13 se muestran los valores de CIC obtenidos para cada muestra.

Muestra	CIC meq/g	meq/100 g
Natural	1.3699	136.9985
	1.40461	140.461
Intercalada 1	0.02215	2.215686
Intercalada 2	0.6637	66.3725

Tabla 13. CIC de la arcilla natural e intercalada.

En la literatura se encuentra publicados los valores de la capacidad de intercambio catiónico para arcillas minerales (Wilson, 1994), siendo de 60 a 150 meq/100 g de arcilla el intervalo asignado para la montmorillonita.

Los altos niveles de CIC en las arcillas minerales se atribuyen a la pureza de la muestra y a la gran área superficial que presentan, tomando en cuenta que la arcilla además de que proporciona el espacio interplanar para albergar cationes que neutralicen la carga negativa

acumulada, también ofrece la superficie externa de la arcilla así como los límites laterales que han sufrido fractura.

En la tabla 13 se observa la CIC para la arcilla natural con un valor cercano al límite máximo. Esto evidencia que la arcilla ofrece suficiente cantidad de carga negativa en las capas como para albergar un buen número de cationes poliméricos de aluminio en la estructura. Punto que es corroborado con los difractogramas de las muestras intercaladas con el hidróxido de aluminio en donde se observa la expansión del espacio interplanar, provocado por los cationes poliméricos de aluminio.

Por otro lado era de esperarse que el valor de la CIC para la arcilla intercalada con el hidróxido de aluminio (Intercalada 1) disminuyera, debido a que los cationes poliméricos de aluminio se encuentran en la estructura neutralizando la carga negativa de las capas (Suzuki y Toshiaki, 1989). Al no tener cargas negativas que neutralizar los iones  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{Na}^+$  no entran en la estructura fácilmente, siempre y cuando ningún pilar salga de ella o sufra alguna modificación en su composición, cosa que es menos probable, debido a que el tamaño del ion intercalado hace más difícil su salida o la entrada a la estructura de la arcilla de los iones calcio(II), sodio(I) o amonio.

Evidencia de la intercalación de la montmorillonita con el hidróxido de aluminio es que la CIC disminuye, el valor cae dentro del intervalo conocido para arcillas intercaladas con hidróxidos, el cual se encuentra entre los 2 y 9 meq/100 g de muestra (He, Cristofaro y Violante, 1999; Karamanis y col., 1997).

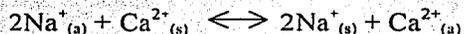
Con solución 1 M de NaOH se trató de regenerar la CIC de la arcilla llamada Intercalada 2. El valor de CIC obtenido sugiere que si se llevó a cabo el intercambio exitosamente, este método se emplea en las arcillas intercaladas donde se sugiere (Tennakoon, Jones y Thomas, 1987; Karamanis, 1997) que neutralizando la carga de la arcilla generada por

los  $H^+$  en la intercapa se eliminan al suspenderse en un medio básico contrarrestándose por una reacción de neutralización y la arcilla puede volver a aceptar cationes en la intercapa (Karamanis, 1997).

### 3.3.2. Isotherma de intercambio catiónico

Las isotermas de la montmorillonita natural y la AIHA1 fueron obtenidas según el procedimiento del apartado 2.1.7., determinando la cantidad de  $Na^+$  y  $Ca^{2+}$  intercambiado por medio de flamometría (2.1.8.). Este experimento se efectuó a temperatura ambiente

El equilibrio que se presenta en el intercambio es el siguiente:



En donde a = arcilla y s = solución. Para cada caso se hicieron los respectivos cálculos para obtener los datos (tabla 14 y 15) a graficar que corresponden a  $Ca^{2+}_{(s)}$  vs.  $Ca^{2+}_{(a)}$  (figuras 18 y 19), tomando como base la CIC obtenida para ambas arcillas respectivamente. En función de estos datos se calculó el factor de separación, si el catión  $Ca^{2+}$  es preferido por la arcilla alfa es mayor que la unidad.

En general se concluye que el orden de intercambio disminuye en la montmorillonita intercalada con respecto a la natural, debido a que el espacio interlaminar esta ocupado con el ion Keggin con un diámetro aproximado de 8.6 Å haciendo difícil la entrada de el calcio a la estructura (radio iónico de 1.48 Å), además de que la carga positiva de la estructura arcillosa esta neutralizada. En cambio en la arcilla natural se lleva a cabo un mejor intercambio de sodio por calcio debido a que su tamaño lo facilita (radio iónico del sodio 1.53 Å).

Calcio en solución $Ca_s$	Calcio en la arcilla $Ca_a$	Alfa $\alpha$
0.01134	0.2764	45.68
0.14681	0.4374	3.4088
0.27661	0.5251	1.6452
0.44808	0.4762	0.7251
0.46794	0.5907	0.7251

Tabla 14. Datos calculados de la arcilla natural para la isoterma de intercambio.

Calcio en solución $Ca_s$	Calcio en la arcilla $Ca_a$	Alfa $\alpha$
0.14	0.014	0.003409
0.34	0.0225	0.016155
0.53	0.0227	0.0007252
0.061	0.069	0.0420586
0.67	0.03	0.006534

Tabla 15. Datos calculados de la arcilla intercalada con hidróxido de aluminio para la isoterma de intercambio.

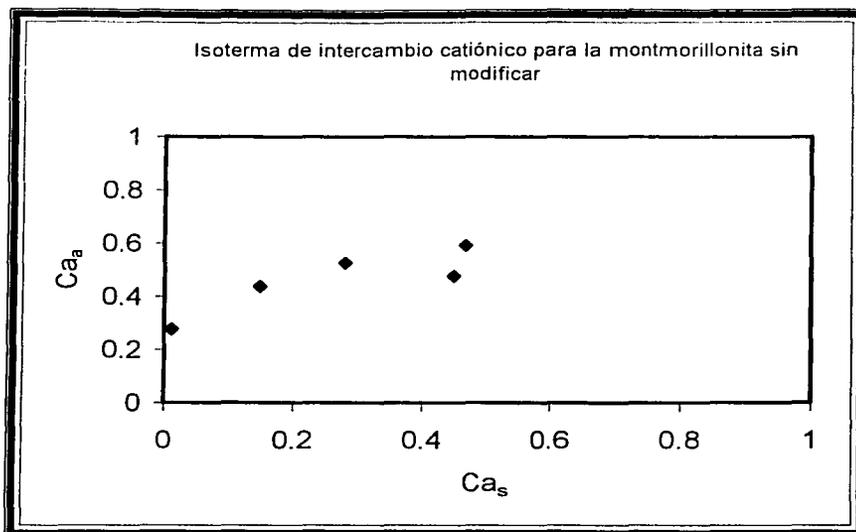


Figura 18.

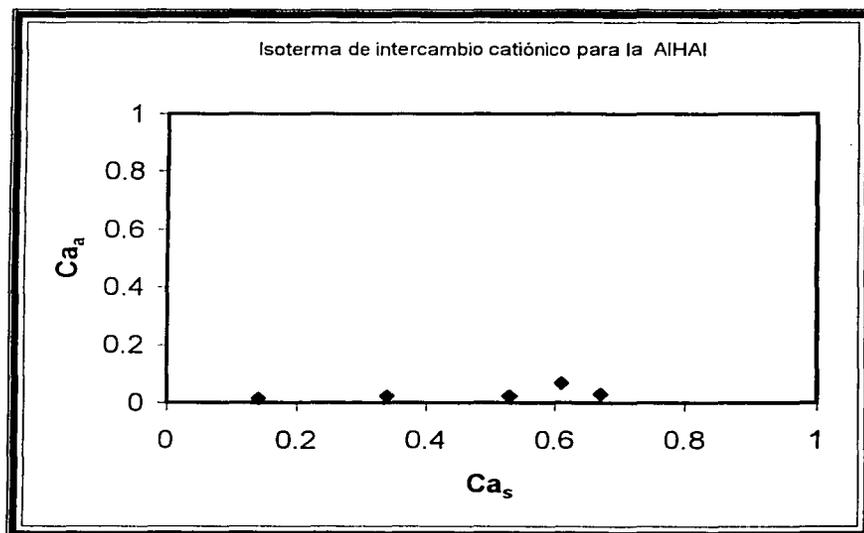


Figura 19.

## CONCLUSIONES

Se logró obtener las condiciones adecuadas para la síntesis de la arcilla intercalada con hidróxido de aluminio, con montmorillonita originaria del Estado de Durango, México, de manera reproducible y estable, con polímeros de hidróxido de aluminio, principalmente el ion  $Al_{13}$ , obteniendo una expansión máxima de 18.7 Å, y que proporcionó una estabilidad térmica de la AIHA hasta 700°C observando su destrucción a temperaturas altas (500-700°C por 14 h).

Las condiciones óptimas de síntesis encontradas son las siguientes: 1) se suspende 5 g de arcilla en 700 ml de agua destilada, 2) se añade 350 ml del oligómero de aluminio, previamente sometido a reflujo entre 90° C a 97°C por 12 h, 3) posteriormente se deja reposar a temperatura ambiente por 24 h, la adición del oligómero de Al se debe realizar a temperatura ambiente a una velocidad de 1 ml/min, obteniendo un  $pH_{final} = 4$ , seguido de reposo, decantación, filtración y secado al vacío.

La capacidad de intercambio catiónico, (CIC), mostró evidencia directa de que la intercalación se desarrolló exitosamente debido a que el valor de CIC para la montmorillonita sin modificar es de 140.4 meq/100 g de arcilla, mientras que para la intercalada se obtuvieron 2 meq/100 g, este valor se debe a que la arcilla no aceptó a los iones debido a que estaba anclado el pilar. Ambos valores caen dentro de los límites establecidos para las arcillas y arcillas intercaladas. Al restaurar la CIC de la AIHA con NaOH se obtuvo un valor de 66 meq/100 g de arcilla lo cual indica que se regeneró la CIC en un 47%. El comportamiento de las arcillas en las isoterms de intercambio confirman que sí se llevó a cabo la síntesis,

mientras que la arcilla sin modificar prefiere intercambiar el calcio, la AIHAJ prefiere hacerlo con el sodio.

Esta investigación es sólo una parte de un proyecto amplio que incluye la síntesis de la montmorillonita con otros hidróxidos y óxidos metálicos de Fe, Cr y Zr, así como el estudio de sus propiedades de intercambio catiónico, adsorción y textura. La investigación puede continuar para: definir la cantidad y distribución de los pilares que se albergan en la estructura de la arcilla, ya que se puede controlar la cantidad de pilares en ella; encontrar las condiciones óptimas de restauración para la CIC, sin destruir la arcilla intercalada con hidróxido de aluminio (AIHAJ) y hacer pruebas de sitios ácidos y de adsorción.

El producto obtenido puede tener varias aplicaciones dependiendo de sus características. Se podría utilizar en procesos donde fuera el responsable de adsorber moléculas orgánicas en medio gaseoso, también en medio líquido extrayendo o funcionando como un filtro para ciertas especies en específico, por ejemplo: con el tamaño interlaminar  $d(001)$  obtenido en este trabajo de 7-8 Å aproximadamente, se puede experimentar en la adsorción con moléculas de mesitileno e isodureno, las cuales tienen diámetros cinéticos de 7.6 a 8 Å, respectivamente o simplemente eliminando cationes.

## Glosario

**Albita.** Feldespato sódico de fórmula  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ . Es un mineral petrogénico abundante, perteneciente a las plagioclasas, aparece en pegmatitas, granitos y otros.

**Alteración hidrotermal.** Modificación de las propiedades mecánicas y químicas de una roca por transformación química de todos o parte de los elementos que la constituyen debida a las aguas minerales cálidas.

**A. S. T. M.** American Society for Testing Materials.

**Beidelita.** Es una arcilla que se encuentra en los suelos y sedimentos, es un isomorfo de la misma serie de la montmorillonita.

**Bentonitas.** Rocas arcillosas procedentes de tobas volcánicas compuestas fundamentalmente de montmorillonita. Es materia prima para obtener arcillas resistentes al fuego; sirve asimismo para impermeabilizar suelos permeables.

**Caolín.** Tierra de porcelana, roca compuesta esencialmente de caolinita, utilizada sobre todo para la fabricación de objetos de porcelana.

**Caolines.** Rocas compuestas esencialmente de caolinita, utilizadas sobre todo para la fabricación de porcelana.

**Caolinita.** Silicato de aluminio  $[\text{Al}_4[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]_2]$ , principal componente del caolín; debe su origen a la meteorización de silicatos de arcilla; abunda en los yacimientos de caolín.

**Cementación.** Proceso de unión sólida de fragmentos clásticos sueltos mediante un cemento o pasta pétreas generalmente arcillosa, calcárea o silice, que une los elementos halógenos de las rocas clásticas.

**Ciclo sedimentario.** Es una serie de transformaciones sucesivas que experimenta la roca madre hasta constituir una roca sedimentaria.

**Cloritas.** Miembros del grupo de minerales hojosos (clasificación (2:1)1), generalmente de coloración verdosa, son silicatos compuestos fundamentalmente de los grupos Mg(Fe), Al y OH.

**Componentes accesorios.** Aquellos que son fundamentales en la composición de una roca (también se les denomina esenciales o principales).

**Componente orgánico.** Se refiere a los materiales de origen orgánico como: plantas, animales en putrefacción, estiércol, etc.

**Componente primario.** Son los componentes principales de una roca.

**Componente secundario.** Aquellos componentes que a diferencia de los accesorios no forman parte fundamental de la composición de una roca.

**Cristobalita.** Polimorfo de la sílice ( $\text{SiO}_2$ ) a temperaturas elevadas.

**Cuarzo.** Polimorfo de la sílice; mineral incoloro o coloreado de fórmula  $\text{SiO}_2$ , resistente a la meteorización, constituye uno de los principales componentes de arena, areniscas y arcillas.

**Desilicifican.** Proceso mediante el cual las rocas ígneas en una alteración de tipo hidrotermal a ciertas condiciones se degradan y generan minerales arcillosos.

**Diagénesis.** Consolidación de una roca sedimentaria tras la deposición sea por: presión, recristalización o cementación, llevada a cabo por los aglutinantes contenidos en las soluciones químicas.

**Edafólogo.** Científico que se dedica al estudio de la ciencia del suelo, las relaciones entre el mismo y sus condiciones para el cultivo

**Esmectita.** Palabra con la que se puede llamar a las montmorillonitas o a las arcillas tipo 2:1.

**Feldespatos.** Importante grupo de minerales petrogénicos de la corteza terrestre. Los feldespatos calizos y sódicos constituyen una serie de mezcla isomorfa, también existen potásicos. De la alteración de los feldespatos resulta carbonato de calcio, minerales arcillosos y caolinita.

**Filosilicatos.** Son aluminosilicatos hidratados, los cuales forman una estructura en capas y éstas están compuestas por hojas tetraédricas de óxido de silicio y por hojas octaédricas de óxido de aluminio. Sustituciones isomórficas generan carga negativa de más en las capas que es compensada con cationes que se encuentran en el espacio interlaminar.

**Granitos.** Son las rocas profundas más conocidas, se componen de cuarzo feldespato y mica, principalmente, aunque también contienen otros minerales.

**Hidromicas.** Son arcillas consideradas como minerales intermediarios o de transición entre micas verdaderas y montmorillonita.

**litas.** Minerales que aparecen en masas escamosas, blancas y grasosas; están unidas frecuentemente a la caolinita.

**Isomorfa.** Término que se aplica a los minerales de diferente composición química e igual forma cristalina.

**J. C. P. D. S.** Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

**Meteorización.** Destrucción de las rocas y minerales cercanos a la superficie por fuerzas exógenas. Depende del clima y de la naturaleza de las rocas (meteorización preferentemente mecánica en climas áridos y nivales, preferentemente química en regiones húmedas).

**Pegmatitas.** Rocas formadas a partir de magma rico en gases. Contienen cuarzo, feldespato y mica, además de piedras preciosas, metales ligeros y de tierras raras.

**Petrogénico.** Se refiere a los minerales que constituyen las rocas, pueden ser esenciales cuando su presencia sirve para determinar la especie de la roca y accesorios, cuando determinan las variedades.

**Plagioclasas.** Son feldespatos sódicocalizas de las mezclas isomorfas de feldespato sódico (álbita:  $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ ) y feldespato calizo (anortita:  $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ ).

**Piroxenos.** El grupo de los piroxenos lo forman un importante grupo de minerales petrogénicos; químicamente silicatos cálcinomagnésicos con contenido variable de álcalis, aluminio y hierro, o carentes de los mismos. Su color es negro y verdoso.

**Polimórficas.** Cuando un mineral se presenta en distintas formas cristalinas.

**Proceso metamórfico.** Proceso mediante el cual se crean nuevas rocas o minerales por medio de una transformación natural después de su consolidación primitiva.

**Producto de meteorización.** Son los compuestos o minerales que se originan a través de un proceso de meteorización.

**Rocas clásticas.** Se le llama así a la roca formada por elementos grandes y aún con arena, procedentes de la destrucción de rocas más antiguas.

**Rocas ígneas.** También llamadas endógenas, magmáticas o eruptivas, se forman por enfriamiento y solidificación de una masa silícica, fluida y caliente llamada magma

**Rocas metamórficas.** Si las Rocas ígneas o sedimentarias cuyas cualidades originales de textura y estructura, composición mineralógica y densidad, se alteran al someterse a procesos de presión y temperatura se les asigna este nombre.

**Rutilo.** Mineral petrogénico de titanio ( $TiO_2$ ) que aparece en forma de pequeñas agujas en rocas metamórficas y granitos.

**Sauconita.** Las sauconita es una arcilla de composición química compleja, donde el aluminio octaédrico se encuentra reemplazado por Zn, pero incluye Mg y Fe.

**Sustitución isomórfica.** Intercambio que se lleva a cabo en algunas estructuras minerales, en donde cationes externos de similar tamaño sustituyen a los cationes de la estructura, sin modificar su estructura considerablemente.

**Vermiculita.** Es un mineral de arcilla que se encuentra en suelos y sedimentos, se le consideraba como mica y a menudo se le reconocía como producto de alteración de biotitas, pero hoy en día se le clasifica como filosilicato, contiene tres capas en su estructura.

## Bibliografía

- Akitt, J. W. y Elders, J. M., 1988. Multinuclear magnetic resonance studies of hydrolysis of aluminum (III). Part 8. Base hydrolysis monitored at very high magnetic field. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1347-1355.
- Akitt, J. W. Elders, J. M., Fontaine, X. L. R., y Kundu, A. K., 1989. Multinuclear magnetic resonance studies of hydrolysis of aluminum (III). Part 9. Prolonged hydrolysis with aluminum metal monitored at very high magnetic field. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1889-1895.
- Bandosz, T. J., Jagiello, J., Putyera, K., y Schwarz, J. A., 1994. Characterization of acidity of pillared clays by proton affinity distribution and DRIFT spectroscopy. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**:3573-3578.
- Barrer, R. M. Y Viilliger, 1969. *H. Z. Krist.*, **128**:352.
- Barrer, R. M., 1989. Clay minerals as selective and shape-selective sorbents. *Pure and Appl. Chem.*, **61**:1903-1912.
- Bermejo Martínez, F. 1991. Química analítica general, cuantitativa e instrumental, España, Paraninfo, pp. 816-818.
- Besoain, E. 1985. Mineralogía de arcillas de suelos, Costa Rica, Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura.
- Bohn, H. L. 1993. Química del suelo. México, México, Limusa, pp. 127-142.

- Bottero, J. Y., Cases, J. M., Flessinger, F., y Poirier, J. E., 1980. Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. I. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, **84**:2933-2939.
- Bottero, J. Y., Axelos, M., Tchoubar, D., Cases, J. M., Fripiat, J. J., y Flessinger, F., 1987. Mechanism of formation of aluminum trihydroxide from Keggin  $Al_{13}$  polymers. *J. of Colloid and Interface Science*, **117**:47–57.
- Breck, D. W. 1974. Zeolite, molecular sieves. New York, Wiley.
- Brémard, C. y Bougeard, D. 1995. Raman Scattering in Zeolites and Molecular Sieves. *Adv. Mater.*, **7**:10-25.
- De Pablo Galán, L. 1964. Las arcillas. 1. Clasificación, identificación, usos y especificaciones industriales. México, Boletín Sociedad Geológica Mexicana, pp. 49-92, Tomo XXVII, No. 2.
- De Pablo Galán, L. 1990. Diagenesis of oligocene-miocene vitric tuffs to montmorillonite and K-feldspar deposits, Durango, Mexico. *Clays and Clay Minerals*, **38**:426-436.
- Donald, B. F., 1994. Crystallography and Crystal Chemistry, s.l., Mineralogical Society of America. pp. 258-282, Cap. 9.
- Drezdson, M. A., 1988. Synthesis of isopolymetalate-pillared hydratalcite via organic-anion-pillared precursors. *Inorg. Chem.*, **27**:4628-4632.
- Fripiat, J.J., 1988. High resolution solid state NMR study of pillared clays. *Catalysis Today*, **2**:281-295.

- Fu, G., Nazar., 1991. Aging processes of alumina sol gels: characterization of new aluminum polyoxocations by  $^{27}\text{Al}$  NMR spectroscopy. *Chem. Mater.*, **3**:602 – 610.
- Gómez, S. A., Bosch, A. J. y Fuentes, G. A. 1992. Comparación entre arcillas pilareadas y zeolitas-Y (propiedades estructurales y catalíticas). *Rev. Soc. Quím. Méx.*, **36**:64-71.
- Grim, Rlph E. 1953. Clay Mineralogy. USA, N. Y., McGraw-Hill, pp.43-64
- Haderlein, S. B. And Schwarzenbach, R. P. 1993. Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces. *Environmental Science and Technology*, **27**:316-326.
- Hawley, R. 1993. Diccionario de química y de productos químicos. Barcelona, Ediciones Omega, S. A.
- He, J. Z., Cristofaro, A. y Violante, A. 1999. Comparison of adsorption of phosphate, tartrate, and oxalate on hydroxy aluminum montmorillonite complexes. *Clays and Clay Minerals*, **47**:226-233.
- Huheey, J. E. 1981. Química inorgánica. Principios de estructura y reactividad. México, Editorial Harla, pp. 249-278, Cap. 6, segunda edición.
- Johansson, G. 1960. *Acta Chem. Scand.*, **14**:15-23.
- Jones, S. L. 1988. The preparation and solution chemistry of Al (III) and Zr (IV) pillaring species. *Catalysis Today*, **2**:209-217.
- Jones, W. 1988. The structure and properties of pillared clays. *Catalysis Today*, **2**:357-367.

- Jubstmann, H. y Balwant, S. 2001. Cadmium sorption by hydroxy-aluminum interlayered montmorillonite. *Water, Air and Soil Pollution*, **131**(1/4):203-215.
- Karamanis, D. T., Aslanoglou, X. A., Assimakopoulos, P. A., Gangas, N. H., Pakou, A. A. y Papayannakos, N. G. 1997. An aluminum pillared montmorillonite with fast uptake of strontium and cesium from aqueous solutions. *Clays and Clay Minerals*, **45**:709-717.
- Kloprogge, J. T., Komorneni, S. y Amonette, E. J., 1999. Synthesis of smectite clay minerals: a critical review. *Clays and Clay Minerals*, **47**:529-554.
- Lahav, N., Shani, U., Shabtai, J. 1978. Cross linked smectites. I: Synthesis and properties of hydroxy-aluminum-montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, **26**:107-115.
- Laird, D. A., Barriuso, E., Dowdy, R. H. y Koskinen, W. C. 1992. Sorption of atrazine on soil clay components. *Environmental Science and Technology*, **28**:1054-1061.
- Matthes, W. y Kahr, G. 2000. Sorption of organic compounds by Al and Zr-hydroxy-intercalated and pillared bentonite. *Clays and Clay Minerals*, **48**:593-602.
- Matthes, W., Madsen, F. T. y Kahr, G. 1999. Sorption of heavy-metal cations by Al and Zr-hydroxy-intercalated and pillared bentonite. *Clays and Clay Minerals*, **47**:617-629.
- The Merck Index, an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals. E. U. A., Merck and CO., Inc. 1996, 12ª edición.
- Mott, C. J. B. 1988. Clay minerals-an introduction. *Catalysis Today*, **2**:199-208.
- Newman, A. C. D. 1987. Chemistry of clays and clay minerals. Londres, Longman Scientific and Technichal Mineralogical Society.

- Occelli, M. L. y Tindwa, R. M. 1983. Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars. *Clays and Clay Minerals*, **31**:22-28.
- Ohtsuka, K. 1997. Preparation and properties of two-dimensional microporous pillared interlayered solids. *Chem. Mater.*, **9**:2039-2050.
- Patterson, J. H. y Tytee, S. Y. 1973. A light scattering study of the hydrolytic polymerization of aluminum. *J. Colloid Interface Sci.*, **43**:389-398.
- Plee, D., Bor, F., Gataineau, L., y Fripiat, J. J. 1985. High resolution solid state  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  nuclear magnetic resonance study of pillared clays. *J. Amer. Chem. Soc.* **107**:2362-2369.
- Plee, D., Gataineau, L. y Fripiat, J.J. 1987. Pillaring processes of smectites with and without tetrahedral substitution. *Clays and Clay Minerals*, **35**:81-87. Si el catión A es preferido por la arcilla alfa es mayor que la unidad
- Pinnavaia, T. J. 1983. Intercalated clay catalysts. *Science*, **220**:365-371.
- Pinnavaia, T. J., Landau, S. D., Tzou, M. S., Johanson, I. D. Y Lipsicas, M. 1985. *J. Amer. Chem. Soc.*, **107**:7222.
- Sagredo, J. 1985. Diccionario Rioduero. Geología y Mineralogía. España, Ediciones Rioduero, tercera edición.
- Schoonheydt, R., Leeman, H., Scorpion, A., Lenotte, Y., y Grobet, P. 1994. The Al pillaring of clays. Part II. Pillaring with  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ . *Clays and Clay Minerals*, **42**:518-525.

- Shabtai, J., Rosell, M. y Tokarz, M. 1984. Cross-linked smectites. III. Synthesis and properties of hydroxy-aluminum hectorites and fluorhectorites. *Clays and Clay Minerals*, **32**:99-107.
- Smith, J. V. y Dytrych, W. J. 1984. *Nature*. **309**:607.
- Sohn, J. R. y Lee, S. Y. 2000. Adsorption study of acetylacetone on cation-exchanged montmorillonite by infrared spectroscopy. *Langmuir*, **16**:5024-5028.
- Sterte, J. And Shabtai, J. 1987. Cross-linked smectites. V. Synthesis and properties of hydroxy-silicoaluminum montmorillonites and fluorhectorites. *Clays and Clay Minerals*, **35**:429-439.
- Stubican, V. y Roy, R. 1961. Isomorphous substitution and infrared spectra of the layer lattice silicates. *Am. Mineralogist*, **46**:32-51.
- Suzuki, K. y Mori, T. 1989. Synthesis of alumina-pillared clay with desired pillar population using Na-montmorillonite having controlled cation exchange capacity. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **12**:7-8.
- Tanabe, K., Sumiyoshi, K., Shibata, K., Kiyoura, T. y Kitygawa, J. 1974. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**:1064.
- Tennakoon, D., Jones, W. and Thomas J. M. 1987. Characterization of clay and pillared clay catalysts. *Solid State Ionics*, **24**:205-212.
- Tokarz, M. y Shabtai, J. 1985. Cross-linked smectites. IV. Preparation and properties of hydroxyaluminum-pillared Ce- and La-montmorillonites and fluorinated  $\text{NH}_4^+$ -montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, **33**:89-98.

Vaughan, D. E. W. 1988. Pillared clays-a historical perspective. *Catalysis Today*, 2:187-198.

Wilson, M. J. 1994. Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods. Gran Bretaña, Chapman and Hall, Cap.11.

Zussman, J. 1997. Physical methods in determinative mineralogy. London, Academic Press, pp. 371-403, Cap. 8.