

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES POROSOS A PARTIR DE ARCILLAS MONTMORILLONÍICAS NATURALES

K. Sapag^{1*}, C. Solar¹, J. L. Riccardo¹, L. C. A. Oliveira² y R. M. Lago²

¹Laboratorio de Ciencias de Superficies y Medios Porosos, Departamento de Física, Universidad Nacional de San Luis, Chacabuco 917, 5700, San Luis, Argentina

²Departamento de Química- Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil

e-mail: sapag@unsl.edu.ar

Se presenta la síntesis y caracterización de materiales micro-mesoporosos a partir de arcillas naturales y de cationes de Al, Zr y Fe. Los materiales obtenidos son las denominadas "arcillas pilareadas", que presentan una textura porosa y una superficie específica estable a 500°C, adecuadas para procesos en Adsorción y Catálisis.

It is presented the synthesis and characterization of porous materials from natural clays and Al, Zr and Fe oligocations. These materials, denominated "pillared clays" present at 500°C a texture, given by their porosity and specific area, adequate to be used in different processes in Adsorption and Catalysis.

I. INTRODUCCIÓN

La investigación sobre materiales "hechos a medida" es de creciente interés para muchas aplicaciones. Especial énfasis se ha puesto en sólidos para ser utilizados en Adsorción y Catálisis, donde la textura, dada por la superficie específica y la porosidad, juega un papel importante. Los materiales sintéticos y naturales basados en la química del Al y del Si, son los más utilizados dentro de esta temática, ya que, además, presentan características estructurales adecuadas.

Entre los compuestos naturales utilizados en distintos procesos, las arcillas ocupan una posición preponderante.

De entre las arcillas, la montmorillonita, perteneciente a la familia de las bentonitas, es una arcilla laminar, que presenta cationes interlaminares débilmente ligados, que aparecen para compensar deficiencias de carga debida a sustituciones isomórficas presentes en las láminas. Estas arcillas son muy utilizadas en aplicaciones industriales^(1,2), donde el interés surge por sus propiedades ácidas y por su capacidad absorbente⁽³⁾. En industrias como la del vino o la de las pinturas, su absorción es la característica, en cambio en Catálisis lo que se aprovecha son sus propiedades ácidas, ya que su baja porosidad y superficie específica dan cuenta de la baja capacidad de adsorción. El advenimiento de las zeolitas, con mayor acidez, porosidad y cristalinidad hizo dejar de lado las arcillas en algunas aplicaciones.

En los años '70, por el fuerte incremento del precio del petróleo, hubo un fuerte estímulo en la búsqueda de nuevos materiales con texturas porosas mayores que las existentes y características catalíticas adecuadas para ser utilizadas en la industria del refino.

Basados en la facilidad de intercambio de los cationes laminares de las montmorillonitas, material catalíticamente reconocido, y en la hidrólisis de sales metálicas, se sintetizaron las llamadas arcillas pilareadas (PILCs)⁽⁴⁾, que poseían poros mayores que las zeolitas. Los cationes interlaminares son intercambiados por grandes oligocaciones, provenientes de la hidrólisis de sales metálicas, que después de un proceso de secado y calcinación, se transforman en "pilares"⁽⁵⁾, manteniendo las láminas separadas y creando una porosidad bidimensional⁽⁶⁾. Desde los trabajos preliminares de Vaughan et al.^(7,8), varios oligocaciones se han estudiado⁽⁹⁻¹³⁾, entre los que se encuentran el Al, Zr, Fe, Ti, entre otros, utilizando distintos materiales de partida, tanto naturales como sintéticos, pero no se ha llegado a conclusiones definitivas acerca de los procesos de incorporación ni sobre las condiciones de preparación, debido a la gran cantidad de parámetros que afectan la síntesis⁽¹⁴⁾. Los parámetros adecuados de síntesis están relacionados, principalmente, con el material de partida utilizado, lo que obliga a investigar el método adecuado, optimizando las condiciones de preparación. Las características de los materiales obtenidos son aprovechadas en distintos procesos catalíticos⁽¹⁵⁾, algunos con interesantes resultados⁽¹⁶⁾ y con la posibilidad de ampliar el campo de aplicación, aprovechando recursos naturales, económicos y existentes.

En este trabajo, se presenta las condiciones de síntesis, acompañada por la caracterización, de materiales porosos a partir de arcillas laminares naturales de la zona de San Juan, Argentina, destacando las propiedades estructurales y texturales de interés para sus posibles aplicaciones.

* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

II. EXPERIMENTAL

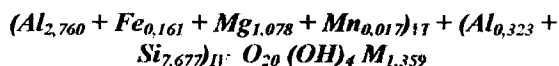
II.1 Métodos y Técnicas

El análisis químico de las muestras previamente desintegradas mediante métodos ácidos, fue realizado mediante Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA), con un equipo Metrolab 315 aa/ae, y por Inducción Acoplada de Plasma (ICP) con un equipo Baird ICP 2070. Los análisis termogravimétricos (ATG) y los análisis térmico-diferenciales (ATD), se realizaron en un equipo Shimadzu con las estaciones TGA 51 y DTA 50. El estudio de los cambios producidos en la estructura y en la composición mineralógica se obtuvo por la técnica de difracción de Rayos-X (DRX) en un difractómetro RIGAKU GEIGERFLEX con un ánodo de Cu y un filtro de Ni. Se utilizó el método del polvo y se obtuvieron difractogramas del tipo $\theta:2\theta$ con pasos de 0.02° y tiempos de retención de 1 segundo en cada ángulo. Para el análisis de la textura de las muestras, se utilizó el método BET. Las isothermas de nitrógeno se obtuvieron con un sorptómetro Micromeritics® ASAP-2000. Los datos correspondientes a la región de microporos se calcularon utilizando la ecuación de Harkins & Jura, y para el volumen total de poros (V_{Tp}), se utilizó la regla de Gursvitch (aplicada a $p/p^0=0,98$). Las muestras (0.3 a 0.8 g) fueron previamente desgasificadas a 300°C durante 18 horas aproximadamente y luego estudiadas a -196°C .

II.2 Preparación de las Muestras

II.2.1 Material de Partida

Se eligió un material proveniente de Minas Santa Gema de la provincia de San Juan, cuya composición mineralógica aproximada, estudiada por DRX es: montmorillonita (85%), cuarzo (10%) y feldespato (5%). Después de un proceso de separación por tamaño de partículas, método de Stokes, la arcilla denominada SG permanece libre de cuarzo. Las principales características de la muestra SG son: Capacidad de Intercambio Catiónico=1.60 meq g^{-1} (CEC), Espaciado Basal (por DRX)= 12.4 Å; Superficie Específica por el método BET= 40 m^2/g ; Volumen de Microporos (de la Isotherma de Adsorción de N_2) $V_{\mu p}=0.006137\text{cc/g}$; Volumen total de poros (V_{Tp})=0.091cc/g y una fórmula estructural aproximada, calculada a partir de los análisis químicos:



donde VI y IV se refieren al número de coordinación en las posiciones octaédrica y tetraédrica, respectivamente, y M corresponde a los cationes intercambiables: Ca, Na, K, and Mg en este caso.

II.2.2 Preparación de PILCs

a) PILCs de Aluminio:

Los oligocaciones de Al se prepararon a partir de una solución 0.2M de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ y una solución 0.5M de NaOH, con diferentes relaciones de basicidad $OH/Al= 1; 1.5; 2$ y 2.5 . Para todos los oligocaciones, la solución de hidróxido de sodio fue incorporada en la solución de cloruro de Al gota a gota y fue mantenida en agitación a 50°C . Las soluciones resultantes fueron envejecidas durante 16 h. Esta solución polimérica fue incorporada gota a gota en una suspensión de la arcilla natural preparada al 5% en peso en agua desionizada. Para ello, se realizó un estudio previo para encontrar la concentración adecuada, evitando la delaminación o gelificación y optimizando el rendimiento. La cantidad de oligocación incorporada cumple con la relación de 20 meq de Al por gramo de arcilla, cantidad que supera ampliamente la CEC. Luego de la incorporación del oligocación, las muestras fueron lavadas en membranas de diálisis para la eliminación de cloruros, luego secadas en aire a 60°C y calcinadas a 500°C por 1 hora.

Los materiales resultantes fueron denominados: Al20-1; Al20-1.5; Al20-2 y Al20-2.5.

b) PILCs de Zirconio.

Los oligocaciones de Zr se prepararon a partir de una solución 0.1M de $ZrClO_2 \cdot 8H_2O$, la que inmediatamente después de preparada se incorporó gota a gota a una suspensión de arcilla natural al 5% en peso en agua desionizada, la cual se mantuvo en agitación a 25°C . Se prepararon diferentes muestras con relaciones de 1; 2.5; 5 y 10 meq. de Zr por cada gramo de arcilla, incorporando distintas cantidades de solución. Después de lavadas en membrana de diálisis, las muestras se secaron a 60°C y se calcinaron a 500°C .

Los materiales obtenidos se denominaron: Zr1; Zr2,5; Zr5 y Zr10.

c) PILCs de Hierro

Dado que las sales de Fe más comunes, cloruro y nitrato de Fe, presentan una elevada acidez en solución, lo que afecta fuertemente a la arcilla, los oligocaciones de Fe se prepararon a partir de una solución 0.04 M de $[Fe_3(OCOCH_3)_7OH \cdot 2H_2O]NO_3$, Trinuclear Nitrato-Acetato de Hierro III (TNAFe). El TNAFe fue preparado siguiendo el procedimiento descrito por Yamanaka et al.⁽¹⁷⁾. La solución del TNAFe fue incorporada gota a gota en una suspensión al 5% de arcilla natural en agua desionizada. La suspensión fue posteriormente filtrada y los residuos secados a 60°C y luego calcinados a 500°C por 1 hora. Se prepararon diferentes muestras con: 5; 10 y 15meq de Fe por gramo de arcilla.

Los materiales obtenidos se denominaron Fe5; Fe10 y Fe15.

III Resultados y Discusión

Por análisis termogravimétrico y térmico diferencial se estudiaron las variaciones ocurridas, en función de la temperatura, en los materiales precursores de los PILCs y en la arcilla natural, para dilucidar los cambios provocados después de las incorporaciones.

En la Fig. 1 se muestra los estudios de ATG, curvas superiores, y ATD, curvas inferiores, correspondientes a la arcilla natural SG, y a dos de las muestras intercambiadas con los oligocaciones de Al, sin ser calcinadas. Las muestras de Al elegidas son las correspondientes a los extremos de la serie preparada, ya que las demás presentan un comportamiento intermedio entre éstas.

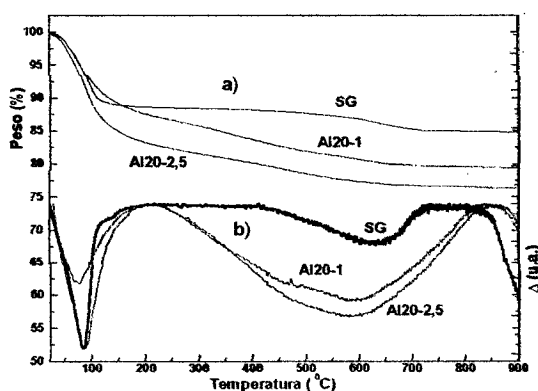


Fig. 1. a) ATG y b) ATD para SG y los Al-PILCs.

En el ATG, las características que aparecen se conciben con el comportamiento general de este tipo de arcillas. Para la muestra SG, aparece una primera pérdida de masa hasta aproximadamente 120°C, correspondiente al agua adsorbida y al agua interlamina coordinada a los cationes de cambio. La segunda pérdida, hasta aproximadamente 700°C, está relacionada con el agua que proviene de la condensación de los OH⁻ superficiales (deshidroxilación). La tercera pérdida de masa, a partir de temperaturas del orden de 750°C está relacionada con la pérdida de OH⁻ estructurales. Por ATD, y comparando con la bibliografía⁽¹⁸⁾, la muestra SG presenta un primer pico (menos ancho y similar al de la Al20-2,5) asociado al agua correspondiente a los cationes mono y divalente. El pico endotérmico correspondiente a la deshidroxilación está centrado en aproximadamente 640°C y el pico correspondiente a la destrucción de la red cristalina aparece a los 850°C aproximadamente. Para las muestras con Al, en el ATG, se observan variaciones con respecto a la curva homóloga de la SG, dando cuenta de la diferente capacidad de hidratación de los cationes de Al, en comparación con los cationes interlaminares. A pesar

de que la cantidad de Al incorporado es la misma, la diferencia en las basicidades de las soluciones de Al preparadas da como resultado diferentes oligocaciones de Al. La muestra Al20-2,5 muestra la mayor hidratación y enlaces más débiles en el agua hidratada, resultando en grandes pérdidas a bajas temperatura (ATD). Comparando con el termograma correspondiente a la SG, es notorio que en las muestras de Al la pérdida del agua de composición debida a los procesos de deshidratación de los cationes de Al, es más suave y continua. Comparando las muestra Al20-2,5 con la SG en el ATD, el pico endotérmico correspondiente a la pérdida de agua fisisorbida es más ancha para la muestra de Al, indicando la importante solvatación de los cationes pilareantes y la presencia de cationes polivalentes, en cambio la Al20-1, presenta un pico menos hidratado, dando cuenta de la presencia de cationes de Al diferentes en Al20-2,5 y en Al20-1.

En la Fig. 2 se presenta el resultado del análisis térmico de la SG comparado con el de las muestras Zr5 y de Fe5, como representativas del comportamiento de las series de circonio y de hierro, respectivamente. En el ATG, la muestra con Zr presenta menos agua fisisorbida que la SG, en cambio la de Fe está más hidratada en esta región. En el ATD, la muestra con Fe presenta un pico exotérmico correspondiente a la combustión del ión acetato a CO₂, lo que se corrobora con el ATG. Las variaciones endotérmicas no son muy importantes, y son similares para las tres muestras, consecuencia de la baja hidratación de los iones formados.

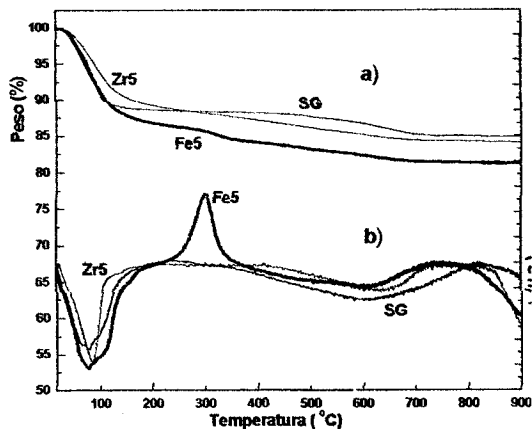


Fig.2 a) ATG y b) ATD para las muestras con Fe y Zr y SG

Como una consecuencia de los análisis térmicos realizados, para asegurar el anclaje de los cationes que harán de "pilares", sin llegar a perderlos por posterior deshidroxilación, las muestras tienen que ser calcinadas entre los 300°C y 500°C. Se eligió el valor extremo superior asegurando estabilidad hasta esa temperatura.

Por la técnica de DRX podemos seguir el proceso de "pilarización" complementado por sorptometría de nitrógeno⁽¹⁹⁾. En la Fig. 3 se muestra los difractogramas obtenidos para las Al-PILCs y la arcilla natural. En cada pico se señala el espaciado d en Å.

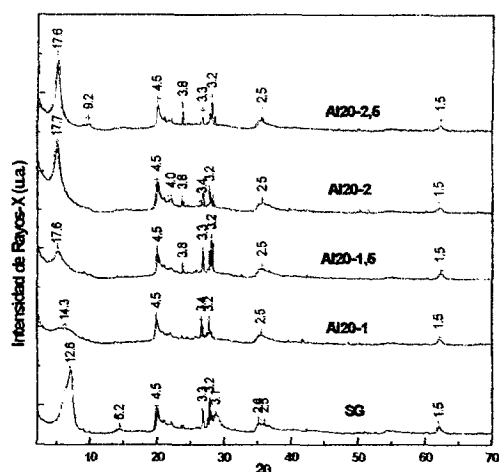


Fig 3. DRX de las muestras con Al y la arcilla natural

De esta figura se deduce que la incorporación de Al y posterior calcinación, produce un incremento en la distancia entre los planos 001 (d_{001}), correspondiente al primer pico, mientras que el resto de estructura no es apreciablemente afectada. Ésta es una de las características de la formación de "pilares", ya que los planos 001 están en la dirección de las láminas de la arcilla y las muestras están calcinadas a 500°C. Se detecta que el incremento en el espaciado basal sigue al incremento en la basicidad hasta $\text{OH}/\text{Al}=2$. En Al20-2 y Al20-2.5 se han obtenido características de un buen "pilaramiento" donde el espaciado basal y la intensidad del pico correspondiente son similares. Varios cationes de Al son factible de formarse, pero el con mayor probabilidad para estas basicidades es el catión de Al tipo Keggin⁽²⁰⁾, cuyo tamaño está de acuerdo con el incremento en el espaciado basal obtenido.

De estos resultados podemos asegurar que a partir de la arcilla natural escogida y para relaciones de basicidad del oligocati3n de Al entre 1,5 y 2,5 hemos obtenido un material intercalado estable a 500°C, característico de las arcillas pilareadas.

Cabe aclarar que la SG calcinada, no mostrada, presenta un $d_{001}=9,8$ Å aproximadamente, por lo que el aumento real a 500°C es de aproximadamente 8 Å

En la Fig. 4, se presenta los difractogramas correspondientes a las muestras preparadas con los oligocati3nes de Zr. Para esta serie de muestras, el aumento en la separación entre los planos, como

consecuencia de la introducción del oligocati3n y posterior anclaje, se produce a partir de la relación de 2.5 meq de Zr por gramo de arcilla. Es de notar como a medida que va aumentando el espaciado debido al "pilaramiento", va disminuyendo, relativamente, el espaciado correspondiente a la arcilla natural. El pico que representa al espaciado basal no aparece tan definido como para las muestras de Al, mostrando la falta de homogeneidad en el tamaño de los cationes de Zr que actúan como pilares. Se prepararon dos series con Zr, una en la que la incorporación se hizo inmediatamente después de preparar el oligocati3n, que es la que se presenta, y otra dejando envejecerlo por 24 horas, donde no se obtuvo un pico definido para el d_{001} . Quizá algún envejecimiento intermedio mejore la homogeneidad de los cationes incorporados. Dado que la presencia del pico correspondiente a la arcilla sigue apareciendo, dando cuenta que permanecen cationes de cambio no intercambiados, quizá un aumento en la cantidad de Zr incorporado mejore el proceso.

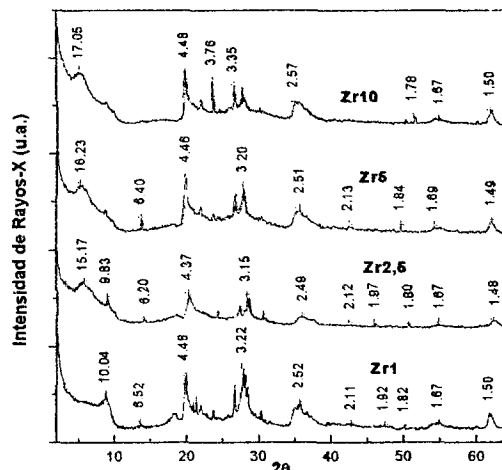


Fig 4 DRX de las muestras de Zr

En la Figura 5 se presenta los análisis por difracción de Rayos-X de las muestras preparadas a partir del TNAFe. De estos difractogramas se puede notar que recién para una incorporación de 15 meq. de Fe por gramo de arcilla, aparece un pico alrededor de 18,5 Å que correspondería al proceso de la pilarización. Dado que para las muestras en cuestión se utilizó la misma concentración de sal en solución, el oligocati3n se debe haber formado en la preparación, pero sólo se ha incorporado en el espacio interlamilar cuando la cantidad de Fe supera los 15 meq por gramo de arcilla. Parte del Fe también queda en la superficie expuesta de la arcilla, comprobado por la presencia de picos característicos del Fe_2O_3 en el difractograma de la muestra Fe15.

Dado que el pico característico de la arcilla natural calcinada, que aparece a 2θ aproximadamente igual 9° , sigue apareciendo en todas las muestras, se puede pensar que la apertura de las láminas no ha sido la suficiente como para que los oligocaciones de Fe formados se puedan introducir con facilidad. Al aumentar la cantidad de Fe a incorporar, como se mantiene constante la concentración, hay mayor cantidad de moléculas de agua que pueden ayudar con la apertura de las láminas, facilitando la introducción del oligocación.

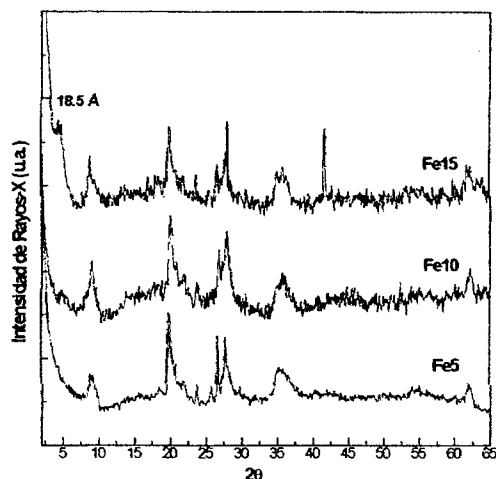


Fig. 5 DRX de las muestras de Fe.

Para asegurar la existencia del pilareado en los materiales obtenidos, se analizó su textura investigando la isoterma de adsorción-desorción de N_2 .

En la Fig 6 se presentan las curvas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras de Al. Estas isotermas corresponden a las del tipo I y IV en la clasificación BDDT con un ciclo de histéresis H4, según la IUPAC, característico de poros entre placas paralelas. En esta figura se detecta las variaciones en el área superficial, principalmente por la variación de adsorción en la zona microporosa, destacando que el resto de la textura no es fuertemente afectada, manteniendo la forma de la isoterma del material de partida. Las especies poliméricas de Al que se pueden formar en los oligocaciones incorporados, diferirían principalmente por su relación metal/carga, consecuentemente, se incorporarían en forma diferente entre las láminas, generando diferentes texturas. El incremento en el área superficial, corresponde al incremento en la microporosidad, sigue al incremento en la basicidad. El aumento de la microporosidad corresponde a la presencia de PILCs, ya que justamente los poros que se forman entre los pilares son poros en el rango de los microporos. Las muestras Al20-1, Al20-1,5 y Al20-2 presentan una textura mesoporosa similar, variando un

poco para la Al20-2,5, observado en los ciclos de histéresis.

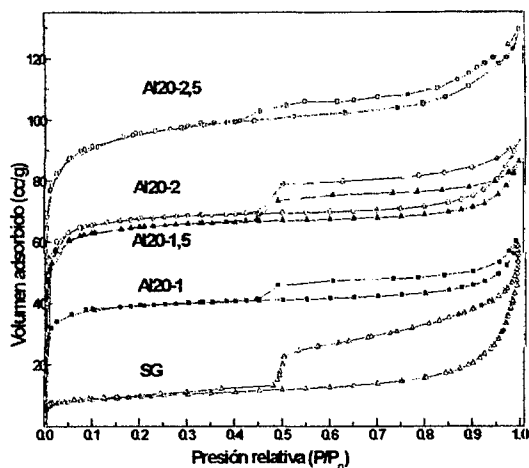


Fig. 6. Isotermas de Adsorción-desorción de N_2 para las muestras de Al, en comparación con la SG.

En la tabla 1 se muestran los datos obtenidos por difracción de Rayos-X (d_{001}) y los calculados (S_{BET} , V_{MP} , V_{TP}) a partir de la isoterma obtenida por Adsorción-desorción de N_2 para las muestras intercaladas con Al en comparación con la arcilla natural.

Tabla1: Datos de caracterización para las muestras de Al comparadas con el material de partida

Muestra	d_{001} (Å)	S_{BET} (m^2/g)	V_{MP} (m^3/g)	V_{TP} (cc/g)
SG	12.6	34	0.0061	0.0908
Al20-1	14.3	144	0.0483	0.0933
Al20-1,5	17.6	239	0.0836	0.1336
Al20-2	17.7	250	0.0885	0.1556
Al20-2,5	17.6	345	0.0938	0.1955

Es de destacar que en relación al material de partida SG, el proceso de pilaramiento con Al ha incrementado, hasta alrededor de diez veces, el área superficial (S_{BET}) y encima de quince veces el volumen de microporos (V_{MP}). Estos valores aumentan con el aumento de la basicidad. El espaciado basal (d_{001}), se incrementa de 12 a 18 Å aproximadamente, independientemente de la relación de basicidad, excepto para $OH/Al=1$ donde sólo se ha llegado a un espaciado basal de 14,3 Å. A partir de estos datos, estamos en condiciones de afirmar que se ha obtenido un proceso de pilarización para todas las relaciones de basicidad, y con un estabilidad asegurada hasta los $500^\circ C$.

En la Fig. 7, se muestra las isoterms de adsorción-desorción de N_2 para muestras intercaladas con Zr y con Fe, en comparación con la arcilla natural. Se presenta solamente las muestras que han mostrado un grado de intercalación, ya visualizado a través de DRX. Para las muestras de circonio, el aumento de Zr, dado por el aumento de solución incorporada, permite un mayor intercambio catiónico, lo que se traduce en la mayor presencia de pilares, correspondiente con una mayor adsorción de N_2 a bajas presiones relativas. O sea que el aumento del Zr incorporado produce un aumento en la superficie específica. Además de la variación en la región microporosa aparece una variación en la zona mesoporosa. Dado que esta última región no está relacionada con la zona de pilaramiento, el Zr debe estar incorporado, en este caso, en posiciones tales que contribuya a una variación del tamaño de los mesoporos. Dado que la zona mesoporosa es debida fundamentalmente al espacio presente entre láminas que se han abierto y no están paralelas (tipo casa de cartas), el Zr puede haber permitido, incluso, un ordenamiento de láminas.

La muestra de Fe presenta características similares a la de mayor porcentaje de Zr pero, además, una importante adsorción a presiones relativas altas, dando cuenta de la presencia de poros cercanos a los macroporos. Éstos se pueden deber a la presencia de agregados formados por óxidos de Fe, que han sido identificados por DRX.

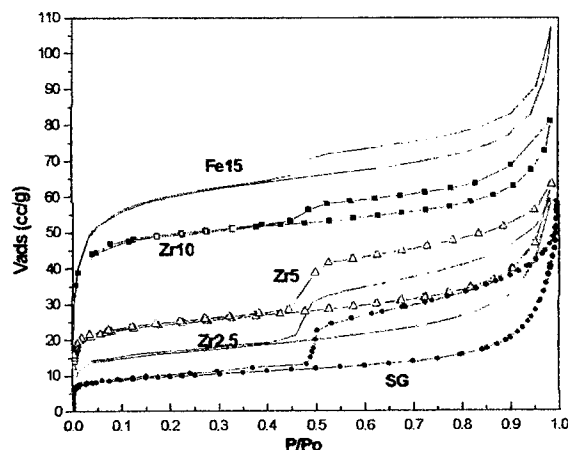


Fig. 7. Isotherms de Adsorción-desorción de N_2 para la muestras de Zr y Fe en comparación con la SG.

En la Tabla 2 se muestran los datos de caracterización obtenidos por difracción de rayos-X (d_{001}) y de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno (superficie específica: S_{BET} , volumen de microporos: $V_{\mu p}$ y volumen total de poros: V_{Tp}) de las muestras intercaladas con Zr y Fe, en comparación con la arcilla natural.

Tabla 2: Datos de caracterización para las muestras de Zr y de Fe pilareadas, comparadas con el material de partida

Muestr	d_{001} (Å)	S_{BET} (m^2/g)	$V_{\mu p}$ (m^3/g)	V_{Tp} (cc/g)
SG	12,6	34	0,0061	0,0908
Zr2,5	15,2	59	0,0089	0,0923
Zr5	16,2	91	0,0126	0,0986
Zr10	17,1	182	0,0675	0,146
Fe15	18,5	223	0,0826	0,1675

El aumento en la superficie específica, el espaciado basal y la microporosidad, dan cuenta del grado de pilaramiento, siendo mayor en la muestra de Fe y en la Zr con mayor relación de metal incorporado.

IV. Conclusiones

Se han sintetizado y caracterizado diferentes materiales porosos a partir de la incorporación de "pilares" en una arcilla natural laminar de la provincia de San Juan, Argentina, utilizando sales de Al, Zr y de Fe para preparar los oligocaciones pilareantes.

Es de destacar que la arcilla utilizada es totalmente apropiada para la preparación de PILCs, hecho de importancia ya que no es fácil ubicar un material natural con las características del utilizado, aunque se presentan diferencias para cada metal.

Los oligocaciones de Al son los que producen una mejor pilarización de la arcilla, ya que todos los poros formados corresponden a microporos, además del claro aumento del espaciado basal. El aumento de la relación OH/Al, da materiales con mayor densidad de pilares, ya que aumenta la microporosidad para el mismo espaciado basal.

Los materiales con Zr, presentan pilarización pero son menos homogéneos, ya que no presentan un definido d_{001} . Estudios sobre la formación de los oligocaciones podría mejorar los resultados.

Los intercalados con Fe son los más difícil de pilarar, principalmente por el tamaño del oligocación, aunque una vez logrado, se obtiene el mayor espaciado basal de todas la muestras.

En todos los casos quedan líneas de investigación futura, con posibilidad de mejorar los materiales.

Como conclusión final, podemos decir que partiendo de un material natural, de baja porosidad, como lo es la arcilla montomorillonítica SG obtuvimos materiales porosos, estables hasta 500°C y con características adecuadas para su utilización en procesos de Adsorción y Catálisis.

V. Agradecimientos

Los autores agradecen a la ANPCyT por el otorgamiento de un subsidio para realizar estas investigaciones, y a la SETCIP de la Argentina y CAPES de Brasil, por el proyecto bilateral otorgado.

Referencias

- 1-N. Lahav, D. White and S. Chang. *Science* 201 (1978) 67.
- 2-L. B. Ryland, M. W. Tanale and J. N. Wilson. "Catalysis", P. H. Emmett Ed., N.Y. 7:1 (1960).
- 3-J. Shabtai. *Chem. Ind.* 61 (1979) 734.
- 4-R. Burch, editor. "Pillared Clays" in *Cat. Today* 3 (1988).
- 5-K. Sapag. Ph.D. Thesis. Universidad Autónoma de Madrid. Madrid, Spain, 1997.
- 6- T. J. Pinnavia. *Science*, 220 N4595 (1983).
- 7-D. E. W. Vaughan, P. K. Maher, E.W. Alberx. *Z.I.S. Patent* 3.775.345 (1973).
- 8-D. E. W. Vaughan, R. J. Lussier and J. S. Magee. *U. S. Patent* 4,176,090 (1979).
- 9-G. W. Brindley and R. E. Sempels. *Clay Minerals* 12 (1977) 229.
- 10-N. Lahav, V. Shani and J. Shabtai. *Clays and Clay Minerals* 26 (1978) 107.
- 11-S. Yamanaka and G.W. Brindley. *Clays and Clay Minerals* 26 (1978) 21.
- 12-K. Sapag and S. Mendioroz. *Colloids and Surfaces A: Physicochem and Eng. Aspects*, Vol. 188 No 3, 2001, P. 141-149.
- 13-K. Sapag, R. L. Girón and S. Mendioroz, *Granular Matter* 3 (2001) 1/2, p.131-135.
- 14- A. Gil, L. Gandía, y M.A. Vicente. *Catl. Rev. Sci. Eng.* 42 (2000) 145.
- 15-F. Figueras. *Cat. Rev. Sci. Eng.* 30 (1988) 3.
- 16-K. Sapag, S. Rojas, M. López Granados, J.L.G. Fierro and S. Mendioroz. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 167, No. 1-2, 2001, p. 81-89.
- 17-S. Yamanaka, T. Doi, S. Sako and M. Hattori. *Mat. Res. Bull.* 19 (1984) 161-168.
- 18-S. B. Hendricks, R. A. Nelson and L. T. Alexander. *J. Amer. Chem. Soc.* 62:1 (1940)457.
- 19-*Pure and Applied Chem.* 71,12 (1999) 2367-2371.
- 20-J. Sterte. *Catalysis Today* 2 (1988) 219-231.