

# MODIFICACIÓN DE UNA BENTONITA SÓDICA MEDIANTE INTERCALACIÓN-PILARIZACIÓN Y DELAMINACIÓN CON OLIGÓMERO DE CR O SN

Por

**M. N. Vanoy-Villamil<sup>1</sup>, J. G. Carriazo<sup>1</sup>\*, R. A. Molina<sup>1</sup>, S. Moreno<sup>1</sup>**

## Resumen

**Vanoy-Villamil M. N., J. G. Carriazo, R. A. Molina & S. Moreno:** Modificación de una bentonita sódica mediante intercalación-pilarización y delaminación con oligómeros de Cr O Sn. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **34** (132): 365-372, 2010. ISSN 0370-3908.

El presente trabajo muestra la modificación de una arcilla natural tipo bentonita sódica (proveniente del Valle del Cauca, Colombia) mediante pilarización y por delaminación, siguiendo un proceso tradicional de síntesis y uno asistido por microondas, empleando como agentes pilarizantes soluciones acuosas polihidroxocationicas de cromo (III) o estaño (IV). Los sólidos modificados se caracterizaron por difracción de rayos-X (DRX), reducción a temperatura programada (TPR) y fluorescencia de rayos-X (FRX). Los resultados indican que el material de partida fue efectivamente modificado mediante la intercalación de especies voluminosas (oligómeros) de cromo o estaño, obteniéndose sólidos delaminados en el último caso. Los análisis de TPR revelan la presencia de Cr (III) y Sn (IV) en los sólidos modificados, verificando la efectiva incorporación de las especies deseadas.

**Palabras clave:** arcillas pilarizadas, arcillas delaminadas, polihidroxocationes de cromo, polihidroxocationes de estaño.

## Abstract

This work shows the modification of a natural clay type sodium Bentonite (from Valle del Cauca, Colombia) by pillaring and delamination processes, following two different procedures of synthesis: traditional and assisted by microwaves; using polyhydroxocationic aqueous solutions of chromium(III) or tin(IV) as pillaring agents. The modified solids were characterized by X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR) and X-ray fluorescence. The results indicate that the starting material was effectively modified by means of the intercalation of

<sup>1</sup> ESCA, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá-Colombia.

\* Correo electrónico: jcarriazog@unal.edu.co.

voluminous chromium or tin species (oligomers), obtaining delaminated solids in the last case. The TPR analyses reveal the presence of Cr(III) and Sn(IV) in the modified solids, verifying the effective incorporation of the required species.

**Key words:** pillared clays, delaminated clays, chromium polyhydroxocations, tin polyhydroxocations.

## Introducción

La intercalación-pilarización de arcillas conlleva a un incremento considerable en el área superficial de los materiales naturales de partida aumentando considerablemente la porosidad de los sólidos, gracias a la separación de las láminas del mineral de arcilla debido a la incorporación de agentes pilarizantes (oligómeros o polioxocationes de metales) (Gil *et al.*, 2008; Gil *et al.*, 2000; Klopogge, 1998). Las arcillas pilarizadas son preparadas mediante intercambio iónico de los cationes interlaminares del mineral de arcilla por oligómeros o polihidroxocationes metálicos simples o mixtos, los cuales bajo un tratamiento térmico experimentan procesos de deshidratación/deshidroxilación, generando especies estables térmicamente (Gil *et al.*, 2000). La distribución de pilares en la superficie del mineral da como resultado una serie de sistemas de canales, que en dos dimensiones son comparables con las zeolitas (Gyftopoulou *et al.*, 2005); y en consecuencia, según las dimensiones de estos sistemas y debido a las propiedades químicas de la superficie, son materiales apropiados para ser empleados como catalizadores ácidos en la conversión o craqueo de moléculas de hidrocarburos pesados, ejerciendo un efecto de tipo selectivo, controlando las velocidades de difusión de reactantes y productos o también la formación de intermediarios.

Múltiples investigaciones se han realizado en arcillas pilarizadas con polihidroxocationes de metales como Cr (Yurdakoc *et al.*, 2008; Gyftopoulou *et al.*, 2005; Roulia, 2005; Volzone y Cesio, 2003; Volzone, 2001, Gil *et al.*, 2000), Sn (Gyftopoulou *et al.*, 2005; Gil *et al.*, 2000, Hannus, *et al.*, 1995), Al, Fe, Zr (Carriazo *et al.*, 2007-a; Carriazo *et al.*, 2005; Gil *et al.*, 2000, Klopogge, 1998), entre otros, y sobre arcillas pilarizadas con especies policationicas mixtas de Al/Cr, Fe/Cr, generando un gran volumen de literatura sobre el tema, con lo cual se conoce una serie de parámetros de control sobre el proceso de intercalación-pilarización de minerales de arcilla. Las arcillas pilarizadas y las arcillas delaminadas, en general, presentan enormes aplicaciones en procesos de catálisis heterogénea, como catalizadores o como soportes catalíticos, tanto en reacciones de importancia ambiental como en reacciones industriales de petroquímica o de química fina (Centi y Perathoner, 2008).

La importancia de las arcillas modificadas con cromo o estaño radica en su enorme potencial de aplicación en catálisis ácida, en un amplio rango de reacciones como: conversión (isomerización) catalítica de hidrocarburos (Gyftopoulou *et al.*, 2005; Storaro *et al.*, 1997), conversión de parafinas cíclicas en aromáticas (Pinnavaia *et al.*, 1987) que es un proceso importante en el reformado de combustibles, isomerización y polimerización de olefinas (Varma, 2002; Pinnavaia *et al.*, 1987) y conversión de etilbenceno a estireno (Varma, 2002; Vicente *et al.*, 2002), entre otras (Tomul y Balci, 2009, Sowmiya *et al.*, 2007).

El uso de cromo y estaño para producir polihidroxocationes radica en su carácter de ácidos duros con relación carga/radio-iónico ( $Z/r$ ) elevada, que permite catalogarlos como cationes fuertemente ácidos. Esta información, junto a su tendencia de formar estructuras voluminosas, hace atractivo el empleo de estos metales en procesos de intercalación de minerales de arcilla con el fin de ser empleados como catalizadores en reacciones de catálisis ácida.

Finalmente, el objetivo del presente trabajo es mostrar los resultados parciales de un proyecto de síntesis de sólidos con potencial catalítico, mediante la modificación de minerales de arcilla por intercalación con polihidroxocationes de cromo y de estaño, empleando una arcilla montmorillonita colombiana (bentonita del Valle del Cauca), con el propósito emplear posteriormente los sólidos modificados como catalizadores para la isomerización de hidrocarburos en una segunda fase del proyecto. Por tanto, en esta primera parte se presenta únicamente la síntesis y caracterización de los sólidos.

## Parte experimental

### Material de partida

Se partió de una bentonita sódica proveniente del Valle del Cauca-Colombia, comercializada por la empresa Bentocol, caracterizada a profundidad en trabajos anteriores (Carriazo *et al.*, 2007-b) y denominada "B" de ahora en adelante, la cual se sometió a separación por tamaño de partículas por sedimentación, siguiendo la ley de Stokes, para obtener la fracción  $\leq 2 \mu\text{m}$ . Posteriormente, el material

separado se trituró y se tamizó (malla No.100, ASTM), para luego ser homoionizado con una solución de NaCl 1M. El mineral homoionizado se lavó y centrifugó hasta que la conductividad fuera similar a la del agua destilada. El sólido resultante se secó a 60°C, se trituró, se tamizó (malla No.100) y se guardó para ser empleado posteriormente en el proceso de intercalación.

Por otra parte, una solución intercalante de cromo se preparó por goteo lento de una solución de NaOH 0.2M sobre una solución de  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.1M con agitación vigorosa, alcanzando una relación molar de OH/Cr igual a 2. La solución se dejó envejeciendo a 60°C durante un día (Volzone & Cesio, 2003; Volzone, 2001). De otro lado, una solución de estaño fue preparada a partir de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  disuelto en agua regia (para oxidar el Sn(II) a Sn(IV)), después se llevó a sequedad y se le adicionó lentamente una solución de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0.5M con agitación vigorosa, se llevó a sequedad nuevamente y se purificó vía recristalización, generando así el hexacloroestanato(IV) de amonio,  $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ , con el cual se preparó una solución acuosa de concentración 0.1M (solución intercalante de Sn).

### Intercalación de la bentonita

Volúmenes adecuados de cada una de las soluciones intercalantes preparadas anteriormente (dos porciones de solución de Cr y dos de solución de Sn) se adicionan gota a gota (por separado) sobre cuatro recipientes con la arcilla en dispersión acuosa al 2% p/v, bajo agitación vigorosa, a temperatura ambiente y conservando la relación de 20 miliequivalentes de metal (Cr o Sn) por cada gramo de arcilla. Luego de la adición se continuó con la agitación por 1h a temperatura ambiente. Una de las dos porciones de arcilla intercalada con cada metal fue puesta en reflujo por varias horas (método tradicional) y la otra se irradió con microondas (método asistido por microondas). La Tabla 1 resume las condiciones empleadas en la síntesis.

Finalmente, después del proceso de intercalación, el material resultante fue centrifugado y lavado con agua destilada, varias veces hasta que la conductividad fuera cercana a la del agua destilada inicial. Posteriormente los sólidos se calcinaron a 400°C, con rampa de calentamiento, empleando atmósfera de aire estática para los materiales modificados con Sn, y un flujo lento de  $\text{N}_{2(\text{g})}$  para los materiales modificados con Cr.

### Caracterización de los sólidos

Todos los sólidos se trituraron y tamizaron (malla No. 100, ASTM) antes de las caracterizaciones físicas o químicas.

**Fluorescencia de Rayos-X (FRX).** Los elementos mayoritarios presentes en los sólidos se determinaron en un espectrómetro de rayos X Phillips MagiX Pro PW 2440 equipado con un tubo de Rodio, con una potencia máxima de 4 kW. Las muestras fueron homogeneizadas y preparadas en forma de perlas fundidas (discos de 37mm de diámetro) con relación muestra/fundente de 1/10. Como fundente se utilizó una mezcla de tetraborato de litio y metaborato de litio; como antiadherente se añadió yoduro de litio.

**Difracción de Rayos-X (DRX).** Los perfiles de difracción de rayos X y los espaciados basales (reflexión  $d_{001}$ ) fueron obtenidos en un equipo SIETRONICS XRD SCA, (radiación Ka de Cu,  $\lambda=1,54056\text{\AA}$ ), con geometría 2q, en un rango de 2-20 °2q, con una velocidad de barrido de 1°/min. Los análisis se realizaron a temperatura ambiente.

**Reducción a Temperatura Programada (TPR).** Los ensayos de reducción a temperatura programada (TPR) se realizaron en un equipo Chembet 300 (Quantachrome), con detector de conductividad térmica (TCD) y usando un reactor de cuarzo. Se empleó hidrógeno (99,995% de pureza, Agafano-Colombia) como gas reductor y argón (99,998%

Tabla 1. Condiciones para la intercalación de la arcilla\*

Sólido	Relación OH/metal	Meq. Metal/g de arcilla.	% arcilla (p/v)	Tiempo microondas (160Watts)	Tiempo de reflujo
BCr1	2	20	2	-	40h
BCr2	2	20	2	10min	-
BSn1	-	20	2	-	20h
BSn2	-	20	2	10min	-

\* BCr1: bentonita intercalada con especies de cromo por el método tradicional; BCr2: intercalada con especies de cromo por el método con microondas. BSn1 y BSn2: bentonita intercalada con especies de estaño mediante método tradicional y por microondas, respectivamente.

de pureza, Agafano-Colombia) como gas de purga y arrastre. La muestra fue previamente desgasificada a 400°C durante 1 h en flujo de Ar. El análisis se desarrolló con velocidad de calentamiento de 10°C/minuto, con mezcla de H<sub>2</sub>/Ar 10%v/v (3,1 mmol H<sub>2</sub>/cm<sup>3</sup>) y velocidad de flujo de 0,27mL (STP)/s (**Carriazo et al.**, 2007-b).

## Resultados y discusión

### Fluorescencia de Rayos-X (FRX):

La tabla 2 muestra la modificación efectiva de los sólidos mediante la incorporación de Cr y de Sn. El ligero aumento en la relación Si/Al en los sólidos sintetizados, con respecto a la bentonita de partida, probablemente esté relacionado con la posible pérdida de Al (dealuminización) del sólido inicial durante el tratamiento de síntesis, un efecto que ya es conocido en el campo de investigación sobre arcillas o zeolitas.

**Tabla 2.** Resultados de análisis químico por FRX de la arcilla natural y los sólidos modificados.

Sólido	Relación Si/Al	Cr/Si	Sn/Si
B	2.3	-	-
BCr1	2.5	0,34	-
BCr2	2.5	0,30	-
BSn1	3.1	-	1,7
BSn2	3.1	-	-

### Difracción de Rayos-X (DRX)

El difractograma obtenido para la bentonita sódica (B-natural, figura 1) verifica las señales características de una esmectita (montmorillonita), con un espaciado basal d<sub>001</sub> de 13.5Å y otras señales menores, en acuerdo con lo reportado en literatura (**Carriazo et al.**, 2007-b).

La Figura 1 muestra los difractogramas de la bentonita modificada con cromo, en los cuales se aprecia el desplazamiento de la señal d<sub>001</sub> (13.5Å para la arcilla natural) hacia espaciados basales mayores en los sólidos calcinados (14.5Å y 17.9Å), lo que indica que el material fue efectivamente modificado por pilarización. Es importante resaltar que en la bentonita modificada con cromo por el método tradicional, no calcinada (BCr1\*), no está presente la señal esmectítica característica, mostrando una línea suave y continua típica de minerales de arcilla delaminados. Esto revela la presencia de especies bastante voluminosas en el sólido BCr1\*, que separan enormemente las láminas del mineral. Sin embargo, después de calcinar este sólido para

formar el sólido BCr1, se observa un reordenamiento de la estructura, formando una arcilla pilarizada y generando espaciados del orden de 14.5Å y 17.9Å

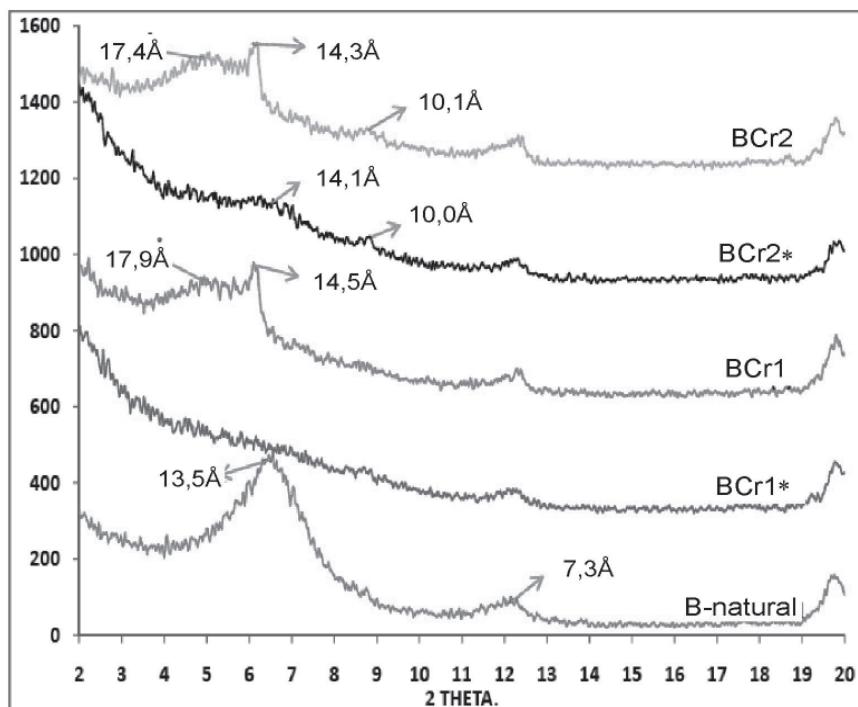
Debido a la forma ancha y asimétrica de la señal en 4.9°2 $\theta$  (17.9Å) para BCr1 y BCr2, puede asumirse la inserción, vía pilarización, de una serie de especies voluminosas de cromo con tamaño variado. En efecto, la literatura reporta que las soluciones de OH/Cr contienen especies triméricas (Cr<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>5+</sup>) principalmente, seguido por tetra (Cr<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub><sup>6+</sup>), mono (Cr(H<sub>2</sub>O)<sup>3+</sup>) y dímeros (Cr<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup>) (**Volzone**, 2001), y algunos sugieren que controlando muy rigurosamente las condiciones de síntesis, se puede generar el crecimiento de los polihidroxocationes de cromo a tamaños muy superiores (**Drljaca y Spiccia**, 1996), y en efecto se han reportado espaciados interlaminares de hasta 23.4Å (**Gyftopoulou et al.**, 2005).

Los resultados anteriores revelan perfiles de DRX similares para los sólidos pilarizados con cromo mediante los dos métodos empleados en el presente trabajo. En suma, los resultados indican que las intercalaciones vía método tradicional y vía método asistido por microondas no presentan diferencias apreciables, aparte del menor tiempo empleado en el proceso asistido, lo cual constituye una ventaja enorme sobre el método tradicional.

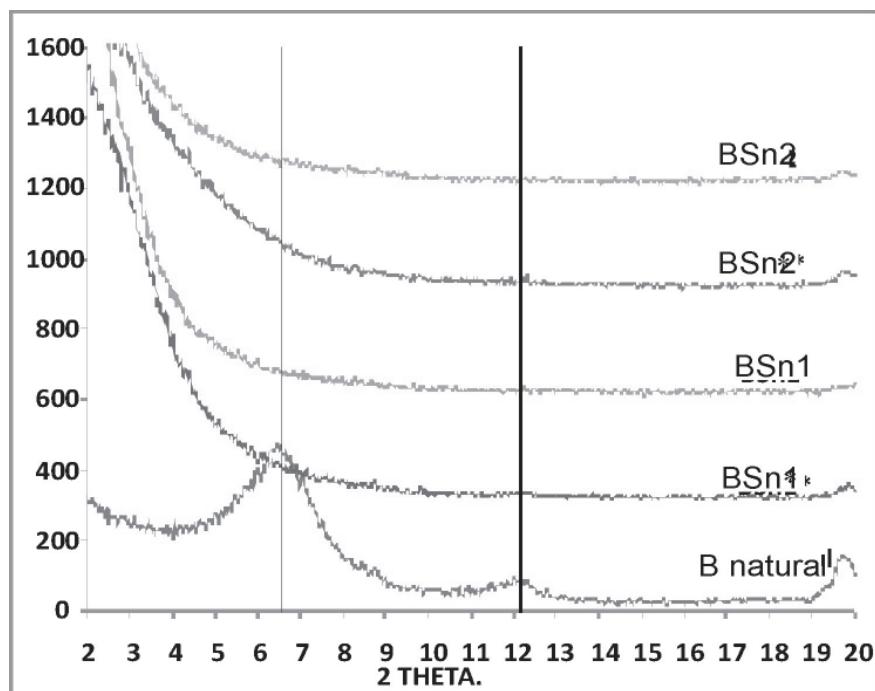
Por otra parte, las arcillas modificadas con estaño muestran perfiles típicos de delaminación (Figura 2), en donde desaparecen las señales fundamentales del mineral de arcilla y se muestra una señal con caída suave y continua que deriva en la línea base. Esto se debe a que en el proceso de intercalación se introducen especies muy grandes, lo cual genera una gran separación de las láminas del mineral de forma permanente.

### Reducción a temperatura programada (TPR)

En general, el análisis por TPR permite, mediante el consumo de hidrógeno a determinadas temperaturas, obtener información sobre los estados de oxidación de las especies metálicas presentes en la muestra y sobre la posible interacción de dichas especies con el soporte. La Figura 3 muestra los perfiles de TPR para los sólidos modificados con oligómeros de estaño, en los cuales se observa una mayor intensidad de los picos de reducción de las arcillas modificadas con respecto a la bentonita natural, lo que indica un mayor consumo de H<sub>2</sub> como fuente reductora, probablemente debido a la introducción de cantidades considerables de estaño (la Tabla 2 indica la incorporación de cantidades mayores de este metal), como también a su estado de oxidación mayor (IV) y a que, como consecuencia de la delaminación, hay una mayor cantidad de óxidos



**Figura 1.** Difractogramas de rayos-X de la bentonita natural (sódica) y de los sólidos intercalados con cromo (el \* indica que el material no está calcinado).



**Figura 2.** Difractogramas de rayos-X de la bentonita natural y los sólidos modificados con estaño (el \* indica que el material no está calcinado).

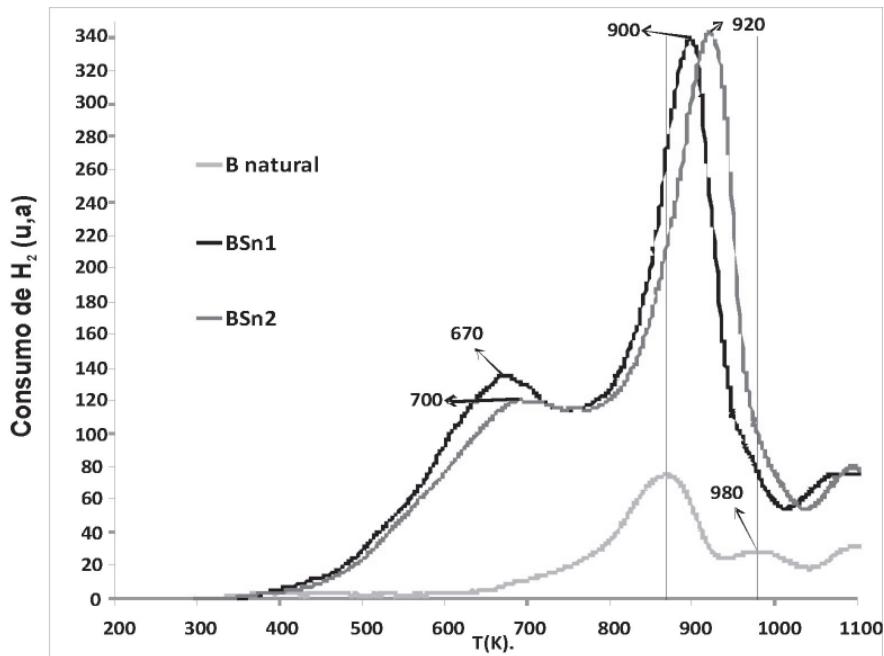


Figura 3. Perfiles de TPR para bentonitas modificadas con estaño.

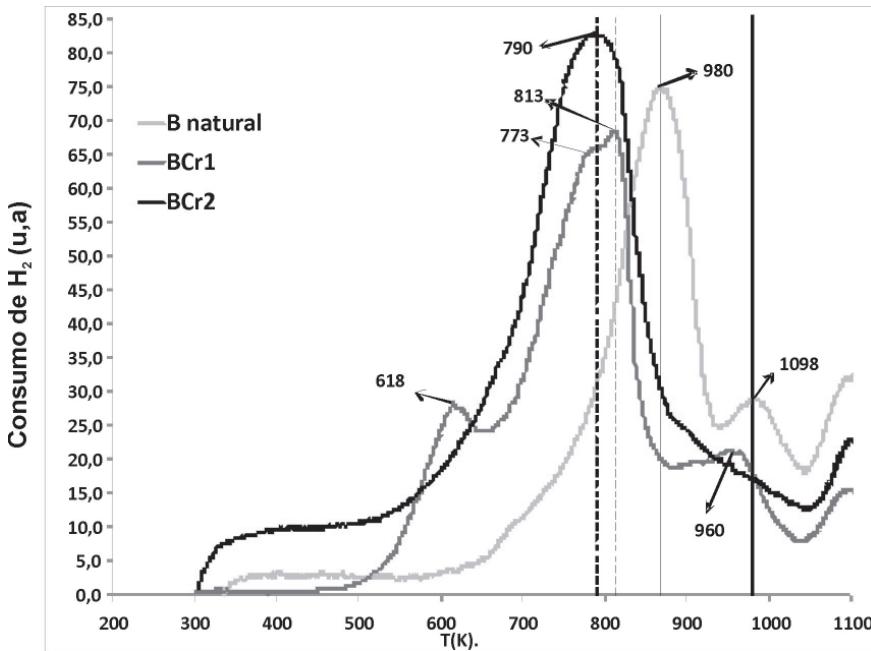


Figura 4. Perfiles de TPR para bentonitas modificadas con cromo.

de metales propios de la bentonita expuestos y accesibles a ser reducidos. En la bentonita natural la señal en 869K probablemente corresponde a la reducción de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) a wüstita (FeO), mientras que la señal a 980K, podría ser el resultado de la reducción de wüstita (FeO) hasta

hierro metálico ( $Fe^0$ ) (Carriazo *et al.*, 2007-b). En las arcillas modificadas con estaño (BSn1 y BSn2) se observa una señal en 670K, la cual puede asignarse a la reducción de estaño (IV) a estaño (II) (Jones y McNicol, 1996). El pico observado entre 900 y 920K, con mayores consumos de

$H_2$ , probablemente sea el resultado de las contribuciones de la reducción de Sn(II) a estaño metálico (Sn<sup>0</sup>), sumado a los consumos de hidrógeno por parte de las especies propias de la superficie de la arcilla, principalmente especies de hierro.

Los perfiles de TRP para las arcillas modificadas con cromo (BCr1 y BCr2) (figura 4), muestran un corrimiento de las señales de reducción de las especies de hierro provenientes de la arcilla (situadas en 869K y 980K en la bentonita natural) hacia menores valores de temperatura (alrededor de 790K y 960K, respectivamente), lo que indica una mayor facilidad para reducir las especies de hierro, como consecuencia de la pilarización de los sólidos que, como es de total conocimiento, conduce al aumento de microporosidad debido a la separación de las láminas por la inserción de pilares (Gil *et al.*, 2008; Gil *et al.*, 2000). Por otra parte, la señal que aparece en 618K para el sólido BCr1, corresponde a la posible reducción de Cr<sup>3+</sup> a Cr<sup>2+</sup> y la señal en 773K posiblemente a la reducción de Cr<sup>2+</sup> a Cr<sup>+</sup> (Jones y McNicol, 1996). En el sólido BCr2 no se aprecian las señales que indican la posible reducción de las especies de cromo, debido probablemente al solapamiento de éstas con la señal de reducción de la magnetita. Adicionalmente, la reducción de Cr<sup>3+</sup> a Cr<sup>2+</sup> para este sólido podría presentarse con menor consumo de  $H_2$ , con lo cual se podría suponer que existe mayor dificultad para reducir estas especies de cromo, indicando así posibles diferencias, probablemente en cuanto a textura de los materiales o en cuanto al tipo de interacción entre el Cr<sup>3+</sup> y las demás especies del mineral soporte, lo cual realmente es difícil de comprobar en el presente trabajo.

Finalmente, tanto para la síntesis de los sólidos con Cr como para la de los sólidos con Sn, se observan perfiles similares de TPR para los materiales preparados por el método tradicional y para los materiales obtenidos mediante irradiación con microondas, lo cual indica que este último método de síntesis efectivamente provee una ruta altamente favorable con disminución enorme de tiempo (10 minutos en vez de 20 ó 40 horas, tabla 1), proporcionando sólidos con características semejantes en procesos de oxidoreducción.

## Conclusión

Los resultados del presente trabajo verifican la modificación efectiva de una arcilla colombiana mediante la intercalación-pilarización con especies polioxocatiónicas de cromo, y la modificación por delaminación del mismo mineral mediante la inserción de especies polioxocatiónicas voluminosas de estaño. Adicionalmente, los perfi-

les de DRX y de TPR indican que los dos métodos empleados para la síntesis llevan a la obtención de sólidos con características similares, poniendo en evidencia la ventaja del empleo de microondas con enorme disminución del tiempo requerido, tanto para la modificación con especies de Cr como para la modificación con especies de estaño. Finalmente, los ensayos de TPR evidencian los posibles estados de oxidación de Cr(III) y Sn(IV) en los sólidos finales.

## Agradecimientos

Los autores del presente artículo agradecen a la Universidad Nacional de Colombia por el soporte financiero a través del proyecto VRI-DIB 20201007579.

## Referencias

- Carriazo J., Centeno M. A., Odriozola J. A., Moreno S., Molina R. (2007-a) Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions. *Applied Catalysis A*, 317, 120-128.
- , Molina R., Moreno S. (2007-b). Caracterización estructural y textural de una bentonita colombiana. *Revista Colombiana de Química*, 36(2), 213-225.
- , Guélou E., Barrault J., Tatibouët J-M., Molina R., Moreno S. (2005). Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: characterization and catalytic activity. *Catalysis Today*, 107-108, 126-132.
- Centi G., Perathoner S. (2008). Catalysis by layered materials: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 107, 3-15.
- Drljaca A., Spiccia L. (1996). Early stages of the hydrolysis of chromium (III) in aqueous solution-XI. Kinetics of formation of hexamer from trimer and tetramer from monomer and trimer *Polyhedron*, 15, 2875-2886.
- Gil A., Korili S. A., Vicente M. A. (2008). Recent advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalysts. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 50, 153-221.
- , Gandía L., Vicente M. A. (2000). Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 42, 145-212.
- Gyftopoulou M.E., Millan M., Bridgwater A.V., Dugwell D., Kandiyoti R., Hriljac J.A. (2005). Pillared clays as catalysts for hydrocracking of heavy liquid fuels. *Applied Catalysis A*: 282, 205-214.
- Hannus I., Palinko I., Lazar K., Nagy J.B., Kiricsi I. (1995). The chemical state of Sn in Sn-montmorillonite; A multinuclear MAS NMR and <sup>119</sup>Sn Mössbauer spectroscopic study. *Journal of Molecular Structure*, 349, 179-182.
- Jones A., McNicol B. (1996). Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization. New York, Marcel Dekker, Inc., p. 101, 144.

- Kloprogge J. T.** (1998). Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: A review. *Journal of Porous Materials*, 5, 5-41.
- Pinnavaia T. J., Tzou M. S., Landau S. D.** (1987). US Patent 4'665.045.
- Roulia M.** (2005). Synthesis and characterization of novel chromium pillared clays. *Materials Chemistry and Physics*, 91, 281-288.
- Sowmiya M., Sharma A., Parsodkar S., Mishra B. G., Dubey A.** (2007). Nanosized sulfated  $\text{SnO}_2$  dispersed in the micropores of Al-pillared clay as an efficient catalyst for the synthesis of some biologically important molecules. *Applied Catalysis A*, 333, 272-280.
- Storaro L., Ganzerla R., Lenarda M., Zanoni R., López A. H., Olivera-Pastor P., Castellón E.** (1997). Catalytic behavior of chromia and chromium-doped alumina pillared clay materials for the vapor phase deep oxidation of chlorinated hydrocarbons. *Journal of Molecular Catalysis A*, 115, 329-338.
- Tomul F., Balcı S.** (2009). Characterization of Al, Cr-pillared clays and CO oxidation. *Applied Clay Science*, 43, 13-20.
- Varma, R. S.** (2002). Clay and clay-supported reagents in organic synthesis. *Tetrahedron*, 58, 1235-1255.
- Vicente M. A., Meyer A., González E., Bañares -Muñoz M. A., Gandía L. M., Gil A.** (2002). Dehydrogenation of ethylbenzene on alumina-cromia pillared saponitas. *Catalysis Letters*, 78, 99-103.
- Volzone C., Cesio A. M.** (2003). Changes in OH-Cr-montmorillonite after heating in air and nitrogen atmospheres. *Materials Chemistry and Physics*, 79, 98-102.
- Volzone C.** (2001). Pillaring of different smectite members by chromium species (Cr-PILCs). *Microporous and Mesoporous Materials*, 49, 197-202.
- Yurdakoç M., Akçay M., Tonbul Y., Ok F., Yurdakoç K.** (2008). Preparation and characterization of Cr- and Fe-pillared bentonites by using  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  and  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  as precursors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 111, 211-218.

Recibido: septiembre 15 de 2009.

Aceptado para su publicación: septiembre 12 de 2010.