

# ANÁLISIS ESTRUCTURAL POR DRX DE UNA ARCILLA NATURAL COLOMBIANA MODIFICADA POR PILARIZACIÓN

## STRUCTURAL ANALYSIS BY DRX OF A MODIFIED COLOMBIAN NATURAL CLAY BY PILLARING

Néstor Javier Perales López<sup>1,2\*</sup>, Mario Barrera-Vargas<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Grupo de Aplicación Tecnológica de Materiales (ATEMA). Departamento de Química. Universidad de Córdoba.

<sup>2</sup> Programa de Maestría en Ciencias Químicas. Universidad de Córdoba.

Recibido: Agosto 10 de 2013

Aceptado: Agosto 21 de 2013

\*Correspondencia del autor. Universidad de Córdoba, Carrera 6 No 76-103, Montería-Colombia.

E-mail: perales1981@hotmail.com.

### RESUMEN

La muestra de mineral de arcilla usado en el presente trabajo, se extrajo de un depósito ubicado en Moñitos (Córdoba, Colombia), el cual fue modificado por pilarización utilizando especies polioxocatiónicas de aluminio  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ , aluminio-hierro y aluminio-cerio.

Los materiales obtenidos, denominados como Al-PILC, Al-Fe-PILC y Al-Ce-PILC fueron estudiados por Difracción de Rayos X (DRX) con el fin de determinar una serie de características tales como capacidad de hinchamiento, naturaleza de la arcilla, identificación de las fases minerales presentes, espaciado basal y el análisis de las variaciones observadas.

En los difractogramas tomados a las muestras pilarizadas, se observó un desplazamiento de la señal correspondiente al plano (001), como resultado del incremento en el espaciado interlaminar producto de la inserción de los pilares de Al, Al-Fe y Al-Ce en las láminas de arcilla.

**Palabras Clave:** esmectita, arcilla pilarizada, difracción de rayos x, espaciado basal.

### ABSTRACT

The clay mineral sample used in this study was extracted from a deposit located in Moñitos (Córdoba, Colombia), which was modified by pillaring using aluminum  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ , aluminum-iron and aluminum- cerium polioxocationic species.

The obtained materials, referred to as Al-PILC, Fe-Al-PILC and Al-Ce-PILC were studied by X-ray diffraction (XRD) in order to determine certain characteristics such as swelling capability, nature of clay, mineral phases, basal spacing and analysis of the observed variations.

The diffractograms of pillared samples denotes a shift of the signal corresponding to (001) plane, as a result of increase in the interlayer spacing, consequence of the inclusion of Al, Al-Fe and Al-Ce pillars in the sheets clay.

**Keywords:** smectite, pillared clay, x-ray diffraction, basal spacing.

## INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente las arcillas han sido consideradas como materia prima cerámica con una escasa valoración. Sin embargo, desde finales de la década de los 70's cuando se presentaron las primeras arcillas pilarizadas con óxidos de metales, comenzó a cambiar el interés que tenía la comunidad científica por estos materiales (1). Generalmente, las arcillas industriales no son purificadas o caracterizadas apropiadamente y se expenden con variaciones en sus componentes químicos, con impurezas que modifican la reactividad y reproducibilidad de cada lote. De ahí, se enfatiza la importancia de una caracterización apropiada de las arcillas naturales, para su uso en industria e investigación (2). Conocer la ubicación y características de este recurso en el Departamento de Córdoba, es fundamental para propiciar la explotación del mismo. Además, la purificación y determinación del tipo de arcilla predominante en una muestra de mineral arcilloso de la región, facilitará la implementación de procesos de pilarización con diferentes sistemas (Al, Al-Fe, Al-Ce), que buscan mejorar la resistencia y la estabilidad de este material, mejorando la accesibilidad de especies hacia sitios potencialmente activos en los espacios interlaminares de la arcilla modificada y su potencial aplicación en catálisis heterogénea (3).

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Selección y extracción de la muestra

Para escoger el lugar de extracción de la muestra, se tuvo en cuenta además de las zonas donde se producen artesanías en el Departamento, el Estudio General de Suelos y Zonificación de Tierras para el Departamento de Córdoba del "Instituto Geográfico Agustín Codazzi" año 2009 (4), con el fin obtener información de la composición mineralógica de los suelos en las diferentes zonas de extracción de arcillas de la región, denotando que la zona de la terraza marina que bordea la costa del Mar Caribe y que se extiende por los municipios de Puerto Escondido y Moñitos hasta San Antero, es zona propicia para extracción de muestras de suelos con altos contenidos de minerales arcillosos con importantes Capacidades de Intercambio Catiónico (CIC).

La muestra de material arcilloso se extrajo en el Municipio de Moñitos (9°15'0"N, 76°8'4"O); con ayuda de habitantes de la zona que la usan para la fabricación de artesanías y cerámicas. De acuerdo con (4), la zona corresponde a suelos *Vertic Haplustepts* (asociación

RWC), localizados en la zona media y baja de la terraza marina, estos suelos presentan una alta fertilidad, alta Capacidad de Intercambio Catiónico, bases totales medias, saturación de bases baja, carbón orgánico bajo y afectación moderada por sales después de 100 cm de profundidad.

La muestra de mineral arcilloso se extrajo a profundidad aproximada de 50 cm, esta presenta una tonalidad parda-amarillenta con veteados grisáceos y es suave al tacto.

### Limpieza y purificación de la muestra

La muestra del material arcilloso (2 Kg), se sumergió en agua destilada por 72 horas, con el fin de separar por decantación el sobrenadante que contiene restos de material vegetal, desechos y algunas sales disueltas del decantado que son partículas más pesadas y de mayor tamaño en donde se encuentra la fracción arcillosa que se quiere separar (5). Una vez se obtuvo el decantado, se centrifugó y secó a 40°C. Luego, 300 g de este material, se trituró, tamizó (malla No.60, ASTM), y separó por tamaño de partícula en suspensión acuosa (empleando la ley de Stokes), recogiendo la fracción  $\leq 2 \mu\text{m}$ . La fracción recogida se secó a 60°C, trituró y tamizó (malla No.80, ASTM) (6).

La purificación de la arcilla natural involucró la descomposición de carbonatos, que se adelantó de acuerdo con Ha Thuc et al. (7), para lo cual se pesó 200g de la muestra de arcilla lavada y se trató con 200 mL de una solución buffer de acetato de sodio, se centrifugó y el decantado se trató con 40 mL de solución de HCl al 10%V/V (Merck 37%) a temperatura de 40°C (digestión). Posteriormente, la mezcla se trató con 200 mL de solución de acetato por 12 horas con el fin de alcanzar la descomposición total de los carbonatos presentes en la muestra (ausencia de burbujas de dióxido de carbono en la suspensión). Al cabo de este tiempo, el líquido se descartó y se procedió a lavar 3 veces el decantado con 100 mL de solución de acetato.

La oxidación de la materia orgánica se adelantó de acuerdo al procedimiento descrito por Ha Thuc et al. (7), agregándose agua a razón de 1mL/g de arcilla. Este sistema se calentó a 75°C y se comenzó a agregar muy lentamente peróxido de hidrógeno al 30%, en porciones de 5 mL hasta que la efervescencia disminuyó considerablemente, suspendiéndose el calentamiento. En ese momento, se habían adicionado 160 mL de peróxido. La muestra se mantuvo en reposo por 12 horas a fin de

continuar con el siguiente tratamiento.

La remoción de óxidos de hierro en la muestra, se realizó según Ha Thuc et al. (7). A la muestra proveniente del tratamiento anterior se le adicionó 100 mL de una solución saturada de cloruro de sodio NaCl (Carlo Erba, 99,2%) y 900 mL de agua destilada, se agitó y centrifugó a 1500 rpm, desechándose el sobrenadante, entonces al precipitado se le agregó lentamente 1 L de solución de citrato de sodio amortiguado ( $\text{pH} \approx 7.3$ ), se agitó y calentó hasta alcanzar una temperatura constante de 80°C y se le añadió lentamente 50 g de ditionito de sodio (Merck, 98,5%). La agitación y el calentamiento se mantuvieron por 15 min. Al cabo de este tiempo la muestra se enfrió y centrifugó a 1500 rpm. Seguidamente se hicieron cuatro lavados empleando en cada uno 200 mL de la solución de citrato preparada. La muestra fue secada muy lentamente a 40°C, triturada y tamizada (malla No.80, ASTM).

Para determinar el grado de expansión de la arcilla, esta se sometió a tratamientos con etilenglicol y calcinación a 550°C.

La homoionización de la muestra se desarrolló de acuerdo con Carrado et al. (8). Para esto, se pesaron 60 g de la arcilla natural purificada y adicionaron en un vaso de precipitados de 2 L de capacidad, mezclándose lentamente con 800 mL de solución 1M de cloruro de sodio. Una vez se adicionó toda la solución, se agitó suavemente el sistema a 80 rpm por 12 horas, y se decantó 12 horas. Se eliminó el sobrenadante y al decantado se le añadieron 200 mL de agua destilada y se agitó por 30 minutos, para nuevamente decantar por 12 horas.

El lavado de la arcilla con agua destilada, se repitió 5 veces, buscando eliminar la gran mayoría de los iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) presentes. Este proceso se monitoreó a través de mediciones de conductividad a los sobrenadantes, y a través del ensayo de precipitación con solución de Nitrato de Plata al 1% m/v, para lo cual, se tomaron aproximadamente 10 mL de cada sobrenadante y se le agregó 1 mL de solución de Nitrato con el fin de observar la cantidad de precipitado formado y compararla con la del día anterior. Al finalizar el proceso de lavado, se secó la muestra de arcilla a 48°C por 48 horas, obteniéndose 48,2 g de material seco (arcilla homoionizada).

### Intercalación y pilarización de la arcilla

Se llevó a cabo mediante aplicación del método de pilarización con dispersiones diluidas (9,10), que involucra intercambio iónico de la arcilla purificada y homoionizada con las soluciones polihidroxocatiónicas (pilarizantes) de Al, Al-Fe y Al-Ce previamente envejecidas (método ex-situ), conservando la relación de 20 meq/g arcilla.

La solución oligomérica de aluminio se preparó a partir de una solución 0,1M de nitrato aluminio (Merck, 99,3%), a la que se le adicionó un volumen de solución 0,2M de NaOH (Merck, 99,25%), obteniendo una relación molar de OH/Al igual a 2.

Las soluciones pilarizantes de Al-Fe y Al-Ce, se prepararon por mezcla de soluciones 0,05M de nitrato de hierro (Merck, 99,8%) y cerio (Merck, 99,0%), respectivamente, con solución 0,1M de nitrato de aluminio hasta alcanzar una proporción molar de estos metales igual al 10% en ambos casos. Estas soluciones se hidrolizaron con solución 0,2M de NaOH, hasta alcanzar una relación molar OH/metal de 2. Luego, las soluciones se calentaron a 60°C por 2 horas y se enfriaron hasta temperatura ambiente (28°C).

Las tres muestras de arcilla purificada y homoionizada, luego de ser pesadas, se hidrataron (2% m/v), por 24 horas antes del tratamiento con las soluciones pilarizantes de Al, Al-Fe y Al-Ce.

Cada una de las soluciones oligoméricas (Al, Al-Fe y Al-Ce) se agregó lentamente (goteo), a una suspensión de arcilla en agua (2% m/v) y se agitó por 3 horas a temperatura ambiente. Los sólidos intercambiados, se lavaron por centrifugación con el fin de eliminar iones nitrato, se secaron en estufa a una temperatura de 60°C durante 5 horas, se trituraron y calcinaron usando una rampa de calentamiento de 2°C/min, desde 28°C hasta 400°C, temperatura que se mantuvo constante por 2 horas y dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

Los sólidos obtenidos luego de la calcinación denominados como Al-PILC, Al-Fe-PILC y Al-Ce-PILC, se trituraron, tamizaron (malla No.80, ASTM), pesaron y empacaron.

**Caracterización de los sólidos**

El análisis químico de la arcilla natural se hizo por Absorción Atómica por llama en un espectrofotómetro Perkin Elmer 5000, mientras que la humedad y las pérdidas por calcinación, fueron determinadas por gravimetría. La Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC),

se determinó por el método del acetato (11).

Los perfiles de difracción de rayos X (DRX) fueron obtenidos en un difractómetro Panalytical X'Pert Pro MPD, con ánodo de cobre (radiación  $K\alpha$ ,  $\lambda=1,54060\text{\AA}$ ) en geometría  $2\theta$  y configuración Bragg-Brentano, sobre las muestras a  $25^\circ\text{C}$  y empleando la técnica de placa orientada, con tamaño de paso de  $0,0260^\circ 2\theta$  y tiempo de paso de 18,6860s. Los espaciados interplanares ( $d$ ), se determinaron mediante la ecuación de Bragg y la modificación mediante intercalación-pilarización del mineral de arcilla, se evaluó por incremento del espaciado basal ( $d_{001}$ ) (3).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Capacidad de Intercambio Catiónico y expandibilidad de la arcilla natural

La CIC de la arcilla natural fue de  $94\text{mEq}/100\text{g}$ , valor que se encuentra dentro del intervalo para arcillas esmectíticas expandibles tipo 2:1 (11). Se realizaron experimentos para determinar la capacidad de hinchamiento de la arcilla cuando se trató con etilenglicol y

lo que ocurrió cuando la muestra se calcinó a  $550^\circ\text{C}$ , además de analizar el desplazamiento de la señal correspondiente al plano ( $d_{001}$ ) con el fin de calcular el incremento de la misma de  $13,29\text{\AA}$  en la arcilla natural cruda (AC) a  $16,60\text{\AA}$  en la arcilla natural tratada con etilenglicol (ATE) y una reducción de la misma en la arcilla natural cruda calcinada (ACC) hasta  $11,80\text{\AA}$  (Fig. 1), lo que permitió confirmar la presencia del mineral esmectita en la muestra debido al aumento del espaciado interlaminar (12).

### Composición química y fórmula de la arcilla natural

La composición química de la arcilla natural obtenida por Absorción Atómica aparece en la tabla 1. Con base en estos resultados y teniendo en cuenta la CIC, se determinó de acuerdo con Gallaga et al. (13), la fórmula idealizada (Ecuación 1), que concuerda con una arcilla tipo esmectita.

De esta fórmula (Ec. 1), se derivan tres aspectos significativos que concuerdan con los parámetros característicos de esmectitas: en la capa octaédrica, la relación del número de cationes es 1.92, hecho que ubica al mineral

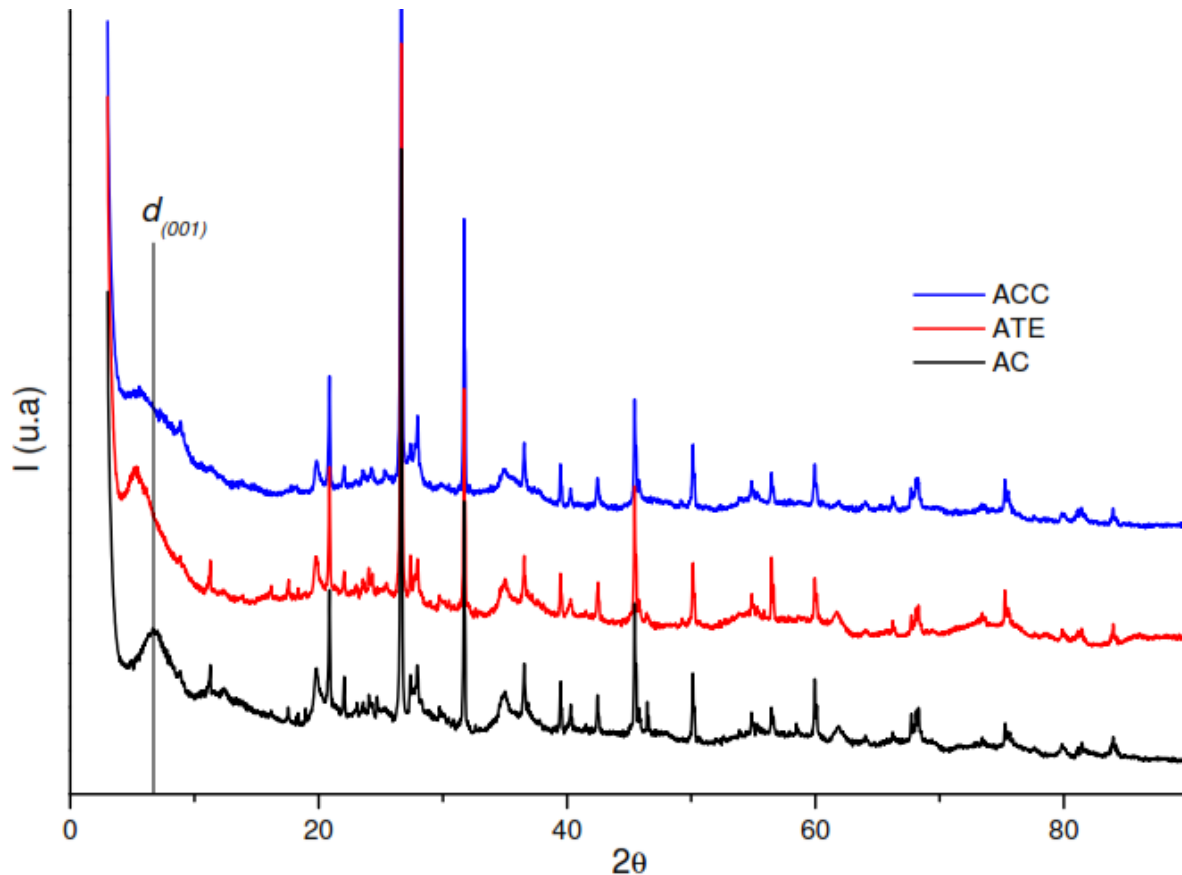


Figura 1. Patrones DRX para AC, ATE y ACC.

**Tabla 1.** Composición química de la arcilla natural

Parámetros	Resultado (g/100g)
SiO <sub>2</sub>	48.67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.1
MgO	1.9
CaO	0.28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.8
Na <sub>2</sub> O	1.85
K <sub>2</sub> O	1.14
Humedad a 105°C	2.66
PxC 105 a 1000°C	12.0
Relación Si/Al	3.8

muy cerca de los valores para estructuras dioctaédricas. El valor de la carga de la lámina que se obtuvo por el cálculo fue de 0.46, valor que se encuentra dentro del intervalo para minerales esmectíticos (0.2-0.6). La carga de la lámina surge principalmente de la capa octaédrica, lo que conlleva a decir que efectivamente se trata de una arcilla montmorillonita.

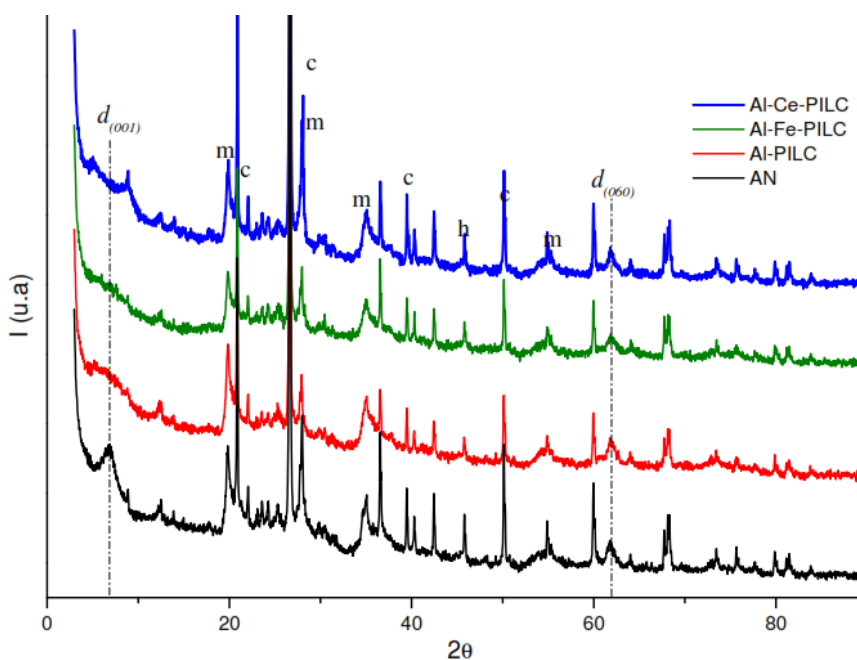
(Ca<sub>0.02</sub>Na<sub>0.30</sub>K<sub>0.12</sub>)I(Al<sub>1.27</sub>Mg<sub>0.23</sub>Fe<sub>0.42</sub>)O(Si<sub>4.00</sub>O<sub>8.00</sub>)T(OH)<sub>2.00</sub>(Ec.1)

**Análisis mineralógico y comparación de perfiles de difracción**

Los difractogramas tomados a las muestras (fig. 2), señalan la presencia de tres fases cristalinas principales que son: montmorillonita, cuarzo y halita (2), aspecto que concuerda con los resultados del informe del IGAC

(4), para la zona de extracción de la muestra, donde se reporta en el análisis mineralógico de la fracción arcillosa, que el mineral dominante es la Montmorillonita y en pequeñas cantidades se encuentran caolinita, micas, interstratificados y feldespatos. En la fracción arena, el cuarzo domina con mínimo el 54% y pequeñas cantidades de feldespatos, granos alterados y fitolitos.

Por otra parte, al analizar los perfiles de difracción tanto para la arcilla natural (AN) y las pilarizadas con Al, Al-Fe y Al-Ce, se observa un desplazamiento de la señal correspondiente al espaciado basal ( $d_{001}$ ) de la AN hacia valores menores de ángulo  $2\theta$  (izquierda), que señala un incremento en la intensidad de dicho pico de ( $d_{001}=12,97\text{Å}$ ) en la AN, a ( $d_{001}=17,03\text{Å}$ ) para el sistema



**Figura 2.** Perfiles DRX para AN y pilarizadas. Fases: m: montmorillonita, c: cuarzo, h: halita.



Al-PILC; 18,02Å para el sistema Al-Fe-PILC y 17,56Å para el sistema Al-Ce-PILC), evidenciando la incorporación de pilares en los espacios interlaminares del mineral (arcilla pilarizada) (4,6,10). El cual de acuerdo a Mahboub et al, (14), cuando es cercano a 17Å luego de la calcinación a 400°C, como es en este caso, es consecuencia de la deshidratación de las especies polihidroxidatónicas hasta formar óxidos “nanoclusters” del metal (pilar).

La pérdida de intensidad y ensanchamiento del pico de espaciado basal en los materiales pilarizados con respecto al natural, se fundamenta en que la estructura de los pilares es heterogénea, posiblemente como consecuencia directa de las restricciones que imponen los metales en los diferentes sistemas, en especial los mixtos (15).

En todos los perfiles de difracción se observa el plano ( $d_{060}$ ), que indica que los materiales pilarizados no ven alterada su naturaleza dioctaédrica por la inserción de los pilares a la estructura (12).

Se observa en todos los difractogramas (fig. 2), la aparición de un pico en ángulo de  $2\theta = 8,88^\circ$  ( $d = 9,99\text{Å}$ ) para AN y en el caso de las arcillas pilareadas:  $2\theta = 8,77^\circ$  ( $d=10,06\text{Å}$ ) para Al-PILC;  $2\theta = 8,85^\circ$  ( $d=9,98\text{Å}$ ) para Al-Fe-PILC y  $2\theta = 8,88^\circ$  ( $d=9,95\text{Å}$ ) para Al-Ce-PILC, que de acuerdo a algunos autores (12, 15-17), corresponde a la fase colapsada illita, aunque hoy se discute que la aparición de dicha señal en materiales que han sido sometidos a procesos de pilarización, revela una pequeña fracción no pilarizada o colapsada en los mismos (6). Por lo tanto, no debería aparecer esta señal en el material natural, como si ocurre en este caso, lo que sugiere que esta fase está presente en una cantidad muy pequeña, por lo que se obvia en la mayoría de los estudios de DRX (18).

## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este estudio evidencian el potencial de las arcillas naturales colombianas en la implementación de procesos de síntesis de arcillas modificadas y/o pilarizadas con polihidroxidaciones simples y mixtos tipo Keggin. La implementación de procesos de purificación de arcillas naturales aunque ha sufrido algunas variaciones, en general es muy similar en todas las investigaciones.

La pilarización permitió incrementar y fijar el espacia-

do interlaminar de la arcilla, indicando la formación de un material con sus láminas separadas por pilares, con lo que se buscó mejorar la accesibilidad de moléculas de gran tamaño como las orgánicas hacia sitios potencialmente activos, para la catálisis de ciertas reacciones, como por ejemplo oxidaciones y/o reducciones en estudios posteriores.

Una buena pilarización no afecta la cristalinidad de los sólidos, por el contrario incrementa la cantidad de la fracción arcillosa en una muestra de suelo, luego de la implementación de un buen proceso de purificación.

La Difracción de rayos X (DRX) es una técnica fundamental para el estudio de los minerales, en especial aquellos en que se encuentran presentes diferentes fases cristalinas como las arcillas naturales.

La identificación de los picos de espaciado basal ( $d_{001}$ ) y del pico ( $d_{060}$ ) en los difractogramas tomados a arcillas naturales, son fundamentales debido a que el primero indica la capacidad de hinchamiento, el éxito o fracaso en el proceso de pilarización y el segundo señala la naturaleza de la arcilla que se tiene (di- o trioctaédrica).

## BIBLIOGRAFÍA

1. Gil, A. Korili, S. y Vicente, M. A. “Recent advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalysts”. *Catalysis Review. Science and Engineering*, 2008; 50(2), 153-221.
2. Vargas, Y. Gómez, V. Vásquez, E. García, A. Aguilar, G. Murrieta, H. y Salmón, M. “Caracterización espectroscópica, química y morfológica y propiedades superficiales de una montmorillonita mexicana”. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 2008; 25(1), 135-144.
3. Carriazo, J. Saavedra, M. y Molina, M. “XRD study on the intercalation-pillaring of a 2:1 clay mineral with aluminium polioxoanionic species”. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 2009; 8(3), 299-305.
4. VV.AA. “Descripción de las Unidades Cartográficas de Suelos”. Estudio general de suelos y zonificación de tierras del Departamento de Córdoba; 2009; (147-392). Bogotá: Instituto Geográfico Agustín Codazzi.
5. Srodon, J. “Identification and quantitative analysis of clay minerals”. Bergaya, F. Theng, B. y Lagaly, G. *Handbook of Clay Science*. 2006; (765-787). Elsevier Ltd.
6. Ñungo, J. Carriazo, J. Moreno, S. y Molina, R. “Degradación fotocatalítica de fenol empleando arcillas pilarizadas con Al-Fe y Al-Cu”. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas*, 2011; (35), 295-302.

7. Ha Thuc, C. Grillet, A. Reinert, L. Ohashi, F. Ha Thuc, H. y Duclaux, L. "Separation and purification of montmorillonite and polyethylene oxide modified montmorillonite from vietnamese bentonites". *Applied Clay Science*, 2010; (49), 229-238.
8. Carrado, K. Decarreau, A. Petit, S. Bergaya, F. y Lagaly, G. "Synthetic clay minerals and purification of natural clays". Bergaya, F., Theng, B., y Lagaly, G. *Handbook of Clay Science*. 2006; (115-139). Elsevier Ltd.
9. Carriazo, J. Centeno, M. Odriozola, J. Moreno, S. y Molina, R. "Effect of Fe and Ce on Al-pillared bentonite and their performance in catalytic oxidation reactions". *Applied Catalysis A: General*, 2007; (317), 120-128.
10. Carriazo, J. Martínez, L. Odriozola, J. Moreno, S. Molina, R. Centeno, M. "Gold supported on Fe, Ce, and Al pillared bentonites for CO oxidation reaction". *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007; (72), 157-165.
11. Meunier, A. *Clays*. Berlín: Springer-Verlag. 2005.
12. Laguna, O. Molina, C. Moreno, S. y Molina, R. "Naturaleza mineralógica de esmectitas provenientes de la formación Honda (Noreste del Tolima-Colombia)". *Boletín de Ciencias de la Tierra*, 2008; (23), 55-68.
13. Gallaga, Y. Aguilar, S. y Ramos, E. "Determinación y análisis de fórmulas estructurales de esmectitas del estado de Guanajuato". *Acta Universitaria*, 2002; (3), 70-75.
14. Mahboub, R. El Mouzdahir, Y. Elmchaouri, A. Carvalho, A. Pinto, M. y Pires, J. "Characterization of a delaminated clay and pillared clays by adsorption of probe molecules". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006; (280), 81-87.
15. Galeano, L. y Moreno, S. "Modificación de arcillas colombianas con pilares mixtos Al-Fe y su evaluación en la oxidación catalítica de fenol en solución acuosa diluida". *Revista Colombiana de Química*, 2002; (31), 57-69.
16. Carriazo, J. Molina, R. y Moreno, S. "Caracterización estructural y textural de una bentonita colombiana". *Revista Colombiana de Química*, 2007; (36), 213-225.
17. Eloussaief, M. Sdiri, A. y Benzina, M. "Modelling the adsorption of mercury onto natural and aluminium pillared clays". *Environmental Science and Pollution Research*, 2013; (20), 469-479.
18. Pergher, S. Corma, A. y Fornés, V. "Preparation and properties of a montmorillonite clay pillared with aluminium polyhydroxycations". *Química Nova*. 1999; 22(5), 649-653.