

Sibele B. C. Pergher

Departamento de Química Inorgânica - Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS. Avd. Bento Gonçalves, 9500 - Campus do Vale - CP 15003 - 91501-970 - Porto Alegre - RS

Avelino Corma y Vicente Fornes

Instituto de Tecnología Química - Universidad Politécnica de Valencia - UPV - CSIC - Avd. de los Naranjos, s/n - 46022 - Valencia - España

Recebido em 15/6/98; aceito em 18/12/98

PILLARED LAYERED MATERIALS: PREPARATION AND PROPERTIES. The structure of several types of layered materials will be described. These include clays, layered double hydroxides, group IV metal phosphates and other layered materials. The preparation of the pillared materials and pillaring agents will be presented along with a description of the properties and applications of the products.

Keywords: pillared layered materials; pillared clays; clays; layered double hydroxides; group IV metal phosphates.

INTRODUCCIÓN

Los materiales con estructura laminar son sólidos bidimensionales que poseen átomos firmemente ligados entre sí en dos direcciones del espacio formando láminas (planos) y débilmente ligados en la dirección perpendicular a estas láminas. La región de interacción débil, entre las láminas, se conoce normalmente como región interlaminar o galería¹.

Cuando las láminas son eléctricamente neutras, como en el caso del grafito o del FeOCl, la región interlaminar se encuentra vacía y las láminas adyacentes están en contacto a través de interacciones del tipo Van der Waals. Moléculas neutras "huéspedes" pueden ser incorporadas entre las láminas "hospedadoras" formando un derivado regularmente intercalado. Esta incorporación es acompañada por una reacción de transferencia electrónica entre la molécula y la lámina.

En muchas clases de sólidos laminares, las láminas poseen carga eléctrica debido a sustituciones isomórficas de iones de distinta carga en la red. Entre estos últimos se incluyen diferentes tipos de arcillas, hidróxidos dobles laminares y fosfatos de metales en estado de oxidación (IV). Para alcanzar la neutralidad electrónica de la estructura, iones de carga contraria, normalmente solvatados por agua u otras moléculas polares, ocupan la región interlaminar y se conocen como iones de compensación.

Los sólidos laminares poseen áreas superficiales elevadas, entre 100 y 1000m²/g. En muchos casos, la superficie interlaminar es accesible solamente al agua y a otras moléculas polares pequeñas que son capaces de solvatar los iones de compensación.

La eliminación de las moléculas de solvatación por desgasificación a elevadas temperaturas da lugar a un colapso de la región interlaminar, especialmente si los iones compensadores de carga intercalados son pequeños en relación al espacio ocupado.

Si los iones compensadores de carga son relativamente grandes, pueden tener la función de pilares y prevenir el colapso de las regiones interlaminares cuando el medio de solvatación es eliminado, dando lugar a los sólidos llamados *sólidos laminares pilareados*.

Los sólidos laminares pilareados pueden ser descritos como compuestos intercalados que cumplen tres criterios importantes¹ (Figura 1):

- 1 Las especies interlaminares deben ser suficientemente robustas para promover la expansión vertical de las láminas (d_1) y prevenir el colapso de las mismas durante la calcinación.
- 2 Los pilares deben estar suficientemente separados (d_2) para permitir el acceso de moléculas. El simple hecho de expandir las láminas a dimensiones moleculares, por intercalación de pilares, no es significativo en relación a las propiedades de adsorción y comportamiento catalítico del sólido si la región interlaminar está totalmente ocupada por pilares.
- 3 Las láminas deben ser suficientemente rígidas para mantener la deseada separación entre pilares. De lo contrario, la flexibilidad de las láminas podría cerrar los espacios entre pilar y pilar.

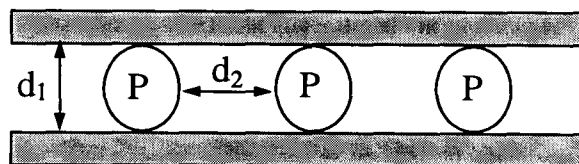


Figura 1. Ilustración esquemática de un sólido laminar pilareado, donde los poros son definidos por la altura del espacio interlaminar (d_1) y la separación lateral (d_2) entre los agentes pilareantes (P)¹.

ARCILLAS PILAREADAS

Estructura de las arcillas

Se define como arcilla² a una roca finamente dividida, constituida esencialmente por *minerales arcillosos* cristalinos, pero pudiendo contener también minerales que no son considerados minerales arcillosos (calcita, dolomita, cuarzo y otros), materia orgánica y otras impurezas.

Químicamente³ los minerales arcillosos son silicatos de aluminio/magnesio hidratados (pudiendo contener otros elementos como hierro, calcio, sodio, potasio y otros) de estructura cristalina laminar o fibrosa.

La Figura 2 ilustra las unidades estructurales de los minerales arcillosos. Los grupos tetraédricos SiO₄ de su estructura están unidos entre sí para formar capas continuas (capas tetraédricas).

Lo mismo pasa con los grupos octaédricos AlO_6 o MgO_6 (capas octaédricas).

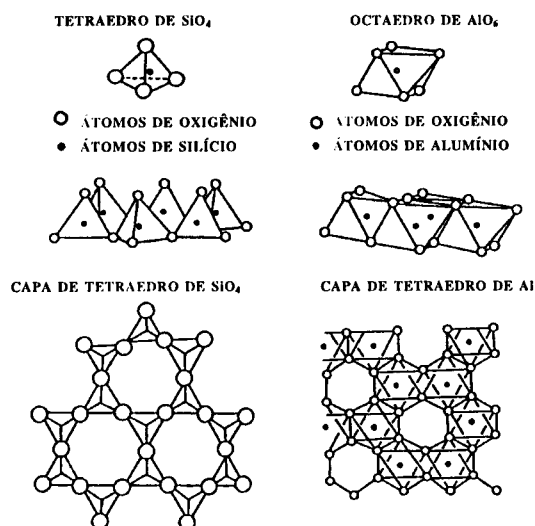


Figura 2. Unidades estructurales de los minerales arcillosos².

Se puede imaginar que la capa tetraédrica está constituida de hexágonos formados por unidades de 6 tetraedros unidos entre sí, conteniendo en sus vértices los oxígenos con las valencias libres, apuntados en el mismo sentido. Esta capa puede unirse a otra, generalmente de unidades octaédricas de hidróxidos metálicos que tengan las valencias libres apuntando en sentido contrario, en relación a la capa tetraédrica, formando la lámina 1:1 (p.e. caolín).

Cuando se unen dos capas tetraédricas con una central octaédrica, se obtiene una lámina 2:1. El grupo de las *esmeclitas* pertenece a la familia 2:1 y comprende a los minerales arcillosos: montmorillonita, nontronita, beidellita, saponita, hectorita y sauconita.

Dentro del grupo de minerales de la arcilla, las esmeclitas han sido las más utilizadas en la preparación de materiales pilareados.

La Figura 3 ilustra la estructura idealizada de una esmeclita, se observan las dos capas tetraédricas y la capa central octaédrica unidas entre sí por oxígenos comunes a las capas, formando la lámina 2:1. Las láminas crecen en las direcciones de los ejes *a* y *b*, y están apiladas con algún orden o no a lo largo del eje *c*. Entre las láminas se encuentran cationes interlaminares compensadores de carga hidratados.

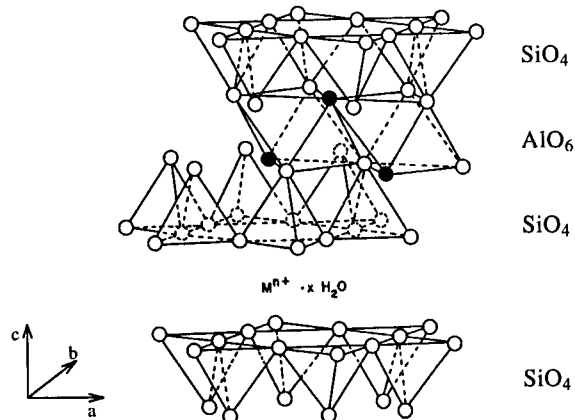
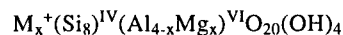


Figura 3. Estructura idealizada de una Esmectita (2:1)⁵. ○ - Átomos de Oxígeno; ● - Grupos -OH; ● - Átomo de Silicio y ○ - Átomo de Aluminio.

En las esmeclitas puede haber sustitución isomórfica en porcentaje moderado de silicio por aluminio en las posiciones tetraédricas (beidellitas), y la población de las posiciones octaédricas puede ser de aluminio (montmorillonita), hierro (nontronita), magnesio (hectorita) y otros, aisladamente o en combinación. Todas las posiciones octaédricas pueden estar llenas (formas trioctaédricas), o solamente dos tercios de ellas (formas dioctaédricas).

La población de posiciones catiónicas es tal que las láminas están desequilibradas eléctricamente con una deficiencia de carga positiva, que es compensada por cationes hidratados alojados entre las láminas estructurales. Según Mott⁴, la carga negativa del mineral arcilloso se define como *capacidad de intercambio catiónico* (CIC). Esta carga negativa puede estar en la capa octaédrica y/o tetraédrica del mineral arcilloso. Cuando un mineral arcilloso del tipo esmeclítico anhidro se pone en contacto con agua o en ambientes húmedos, los cationes se hidratan y el espaciado basal aumenta en un proceso llamado hinchamiento interlamilar. En esas condiciones, los cationes interlaminares son susceptibles de ser cambiados por otros cationes por una reacción química estequiométrica llamada de intercambio catiónico. El espaciado entre las láminas varía con la naturaleza del catión interlamilar, con la cantidad de agua disponible y con la presencia de otras moléculas polares.

La esmeclita más utilizada en la pilarización es la *montmorillonita* cuya fórmula teórica es:



donde M^+ es el catión intercambiable y x es la carga de la lámina ($0.6 < x < 1.2$)⁴

La capacidad de intercambio catiónico en las montmorillonitas varía de 80 a 150 meq/100g de arcilla.

Pilarización

La Figura 4 muestra esquemáticamente una arcilla 2:1 pilareada. Entre las láminas elementales 2:1 (A) aparecen los pilares (P) que mantienen estas láminas separadas a una distancia *D*. El espaciado basal (d_{001}) es la distancia entre las bases de dos láminas contiguas separadas por los pilares. Estos pilares son grandes cationes que fueron introducidos en la arcilla por intercambio catiónico con los cationes interlaminares naturales de la arcilla. Los cationes interlaminares de la arcilla que no son intercambiados continúan en el espacio interlamilar (B) y están representados en la figura como cationes de intercambio residuales (□). Los pilares poseen grupos funcionales (●) que les dan ciertas propiedades catalíticas y están separados por una distancia interpilar (E).

El proceso de pilarización consta de la preparación del agente pilareante (oligomerización) y de la pilarización propiamente dicha, que consiste en el intercambio catiónico de los cationes de la arcilla por los oligómeros preparados. Se producen arcillas pilareadas por la intercalación tanto de cationes organometálicos complejos como de polihidroxidaciones que por calentamiento posterior generan compuestos estables.

La preparación del agente pilareante puede ser realizada por síntesis interna o externa. En la *síntesis interna* el agente pilareante es preparado en el espacio interlamilar de la arcilla, la formación de la estructura laminar es gradual y puede ser considerada como un proceso natural simulado. En la *síntesis externa*, el agente pilareante es preparado separadamente, y a continuación esos cationes son cambiados con los que están presentes en la arcilla. La reacción de intercambio es rápida. Aunque se puedan utilizar ambas síntesis, externa e interna, para producir arcillas pilareadas, la síntesis externa es la más adecuada, ya que tiene gran versatilidad y admite la preparación del agente pilareante en un sistema puro, sobre condiciones controladas.

En la bibliografía aparecen arcillas pilareadas con hidróxidos

y compuestos organometálicos de los más diversos elementos químicos (Al⁽⁷⁻³⁰⁾, Fe⁽³¹⁾, Ni⁽³²⁾, Ti^(22, 26, 33-38), Cr^(30, 39, 40), Bi, Zr^(22, 26, 29, 30, 41-44), U, Mn, V, Nb) originando, después de la calcinación, óxidos estables del catión correspondiente.

En general, las variables del proceso de pilarización son⁶:

- Las propiedades de la arcilla, tales como composición y localización de la carga en la lámina.
- La solución oligomérica.
- El proceso de intercambio catiónico, la pilarización propiamente dicha.
- Tratamientos posteriores como: secado, lavado, etc.

Los materiales pilareados obtenidos en la bibliografía presentan espaciados basales que varían de 16.4 a 28.4 Å y áreas BET calculadas a través de análisis de adsorción de N₂ de 200 a 500 m²/g. Los resultados de estudios anteriores son variados, mostrando que las condiciones de preparación influyen en el producto final.

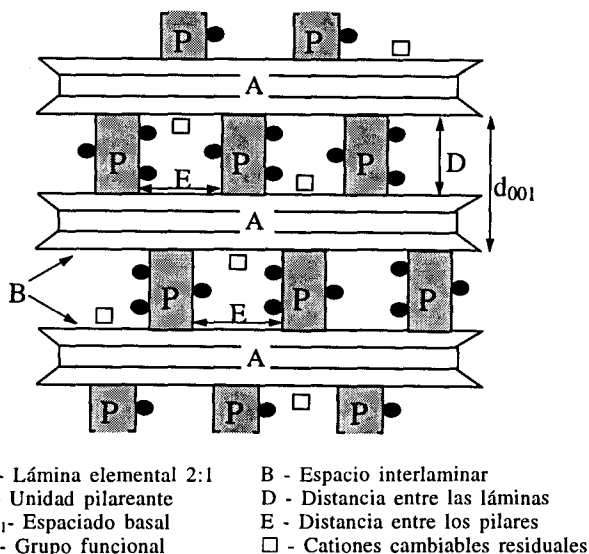


Figura 4. Esquema de una arcilla 2:1 expandible pilareada⁶.

Agentes pilareantes

Una gran variedad de cationes polinucleares han sido utilizados en la preparación de arcillas pilareadas. Los parámetros más importantes que afectan la formación y las propiedades de estos cationes polinucleares son⁴⁵:

- La concentración del ión metálico.
- La basicidad o grado de hidrólisis ($r = \text{OH}/\text{M}$).
- Temperatura de preparación.
- Tiempo y temperatura de envejecimiento.
- Método de preparación.

Óxidos de Aluminio

Según Pinnavaia⁴⁶, dos tipos de reactivos pilareantes a base de aluminio pueden ser utilizados en la pilarización de arcillas. El primero consiste en una solución conocida como clorhidrato de aluminio (ACH) que es un producto comercial preparado por reacción de AlCl₃ acuoso con Al metal, mientras que el segundo es una solución base/AlCl₃ hidrolizado preparado a relaciones molares OH/Al entre 1.0 y 2.5.

La forma exacta de estas especies no es conocida. Se sabe que la especie existente en mayor cantidad es el ión de Keggin^{28, 47, 48} [Al₁₃O₄(OH)₂₄.12H₂O]⁺⁷. La Figura 5 ilustra la estructura de este

ión donde un Al ocupa una posición central en un tetraedro con 4 oxígenos (AlO₄) y los doce restantes ocupan posiciones octaédricas definidas por grupos OH y moléculas de H₂O. El tamaño de este catión es compatible con la distancia de 8 a 10 Å, usualmente observada en los productos pilareados.

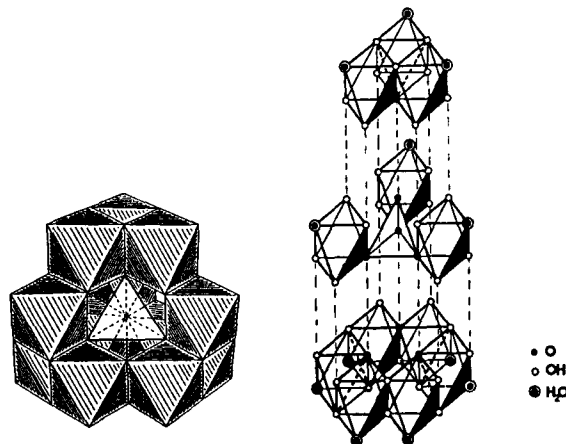


Figura 5. Esquema de la estructura del ión de Keggin (Al₁₃)^{28, 49}.

Sterte⁴⁵ estudió la formación de los oligómeros de aluminio, y observó que el Al⁺³ puede ser extensivamente hidrolizado sin precipitaciones hasta relaciones OH/Al de 2.5 por la adición de una base o por la disolución de Al metal en una solución sal - Al. En soluciones con basicidad igual o menor que 1.5 las especies en mayor cantidad son cationes monoméricos. El contenido en monómeros decrece gradualmente con el aumento de la basicidad.

El contenido de especies díméricas en soluciones básicas de Al depende mucho del método de preparación de la solución. Un contenido relativamente alto de dímeros fue encontrado en soluciones con basicidad superior a 1.0 preparadas por la adición de carbonato de sodio a una solución de AlCl₃. Por otro lado, para soluciones preparadas por adición de hidróxido de sodio a AlCl₃, el contenido de dímeros es muy bajo. El catión Al₁₃ aparece en todas las soluciones básicas de Al, independientemente del método de preparación, para basicidades por encima de 0.3.

La Figura 6 muestra la forma de distribución del Al en sus distintas especies con diferentes basicidades para soluciones preparadas por la hidrólisis del AlCl₃ a través de la adición de NaOH. Se observa que con el aumento de la basicidad tiene lugar una disminución de las especies monoméricas (Al_{mono}) y un aumento de las especies Al₁₃ (ión de Keggin). Para una basicidad igual a 2.0 se observa la mayor cantidad de la especie Al₁₃; para basicidades mayores tiene lugar una disminución de la especie Al₁₃ y la aparición de especies poliméricas de peso molecular mayor (Al_{poly}).

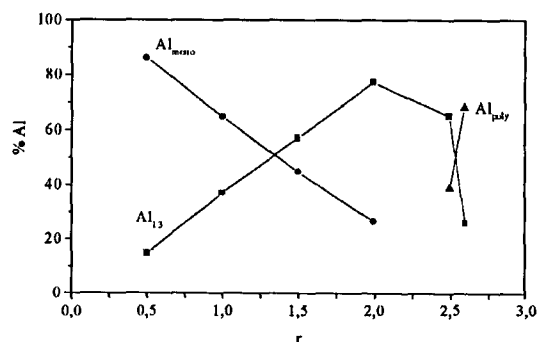


Figura 6. Composición del AlCl₃ hidrolizado en función de la basicidad (C_{Al}=0.10M)⁴⁵.

La distribución de aluminio en solución entre las diferentes especies depende de la temperatura de preparación. La Figura 7 muestra la distribución de las distintas especies de Al en función de la temperatura de preparación de una solución de clorhidrato de aluminio. Se observa que la formación de Al_{13} se ve favorecida por temperaturas bajas, puesto que las especies poliméricas (Al_{poly}) son formadas a altas temperaturas. La cantidad de especies monoméricas (Al_{mono}) se mantiene prácticamente constante, demostrando no depender de la temperatura de preparación.

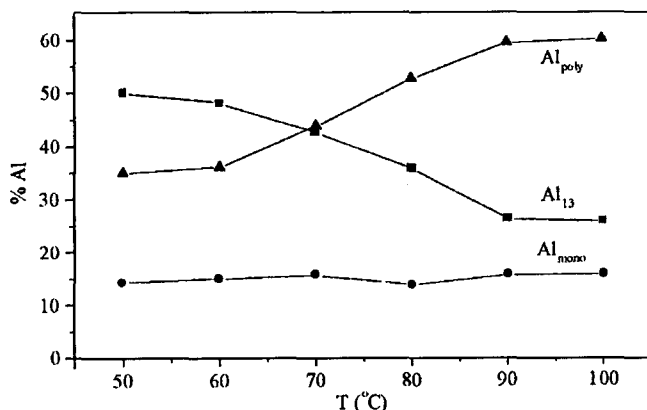


Figura 7. Dependencia de la composición del clorhidrato de aluminio con la temperatura de preparación ($r=2.15$; $C_{Al}=1.27M$)⁴⁵.

Óxidos de Circonio

Los agentes pilareantes a base de circonio pueden ser sintetizados por diferentes métodos: por la solvatación de cloruro de circonilo ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), por la adición de carbonato de sodio en una solución de Zr, o por burbujeo de CO_2 a una solución de Zr.

Se sabe que el ión circonilo está presente en el cloruro de circonio como un tetrámero $[(Zr(OH)_2 \cdot 4H_2O)_4]^{8+}$. La Figura 8 ilustra su estructura, donde 4 iones Zr están localizados en las esquinas de un cuadrado deformado y están unidos a través de grupos OH por encima y debajo del plano del cuadrado⁴¹.

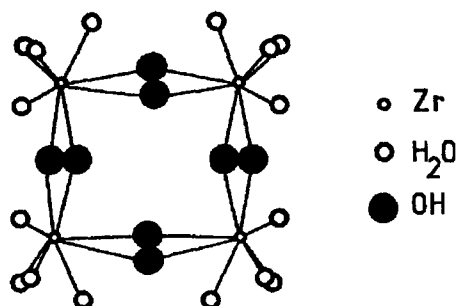


Figura 8. Estructura del $[(Zr(OH)_2 \cdot 4H_2O)_4]^{8+}$ Tetrámero⁴¹.

Varios parámetros experimentales tales como temperatura y tiempo de envejecimiento, pH y concentración pueden afectar el grado de polimerización de las especies hidróxido de circonio en la solución acuosa.

El aumento del pH de la solución, por la adición de NaOH por ejemplo, favorece la reacción de hidrólisis y aumenta el grado de polimerización. La precipitación de $Zr(OH)_4$ comienza a pH = 3. La concentración de la solución cloruro de circonilo

afecta al grado de polimerización y al pH. Una solución con menor concentración tendrá un pH más alto y un mayor grado de polimerización. Las concentraciones normalmente utilizadas varían de 0.1 a 0.33M.

Un aumento de la temperatura de envejecimiento de la solución y un aumento del tiempo de envejecimiento (a cualquier temperatura) proporcionarán un aumento en el grado de polimerización.

Con el aumento del grado de polimerización se producen arcillas pilareadas con mayores áreas superficiales.

Óxidos de Cromo

Muchos oligómeros pequeños de cromo, incluyendo dímeros, trímeros y tetrámeros han sido aislados e identificados en solución a distintos pH. Existen evidencias de la existencia de muchos polímeros grandes de cromo en soluciones acuosas, pero estas especies no fueron aún aisladas e identificadas³⁹.

Los primeros oligómeros de cromo incorporados en el espacio interlaminar de esmectitas se obtuvieron utilizando soluciones hidrolizadas a temperatura ambiente, que daban lugar a oligómeros pequeños. A temperaturas altas de hidrólisis se obtienen complejos de cromo voluminosos.

Los complejos de cromo se preparan por hidrólisis de soluciones de cromo usando NaOH como base. Para evitar la formación de hidróxido se utiliza Na_2CO_3 en lugar de NaOH como fuente básica. Auer y Hofmann³⁰ utilizaron una solución de $Cr(NO_3)_3$ a la que se adiciona Na_2CO_3 en una relación OH/Cr = 2.0.

Según Bradley y Kydd⁵⁰ los oligómeros de Cr serían el ión $Cr_{12}(OH)_{28}(H_2O)_{12}^{8+}$ con una estructura similar a la del ión Al_{13} , pero con la posición tetraédrica vacía.

Óxidos de Hierro

Se sabe que el comportamiento de hidrólisis del Fe^{3+} es similar al Al^{3+} y Cr^{3+} formando cationes poliméricos. Baksh y col⁵¹ llevaron a cabo la hidrólisis de $Fe(NO_3)_3$ por la adición de Na_2CO_3 .

Yamanaka y Hattori³¹ utilizaron el ión trinuclear acetato de hierro III $[Fe_3O(OCOCH_3)_7OH]^+$ como agente pilareante que está representado en la Figura 9.

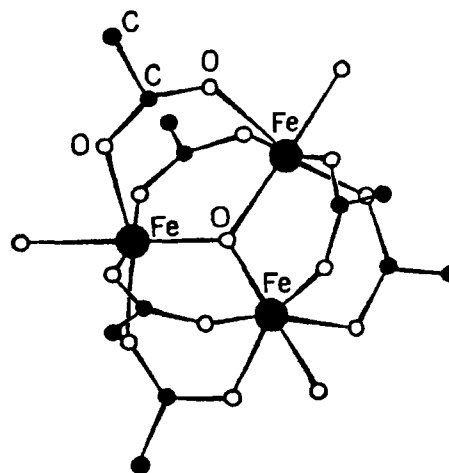


Figura 9. Esquema del ión trinuclear $[Fe_3O(OCOCH_3)_7OH]^+$ ⁽³¹⁾.

Óxidos de Titanio

Sterte en 1986³³ publicó por primera vez la preparación de arcillas pilareadas con titanio. Utilizó una solución $TiCl_4/HCl$ como agente pilareante. El espaciado basal de los productos a 200°C fue 28 Å.

Bernier y col³⁶ desarrollaron un estudio detallado de las condiciones experimentales con el mismo agente pilareante. Las condiciones de síntesis fueron críticas con respecto a la morfología y textura del producto final. El espaciado basal de las muestras varió de 24.9 a 13.8 Å.

Un método diferente fue descrito por Yamanaka y col^{52,53} que utilizaron un sol de óxido de titanio como agente pilareante, preparado por hidrólisis de tetraisopropilóxido de titanio seguido por peptización con HCl. Los productos resultantes tienen un espaciado basal de 27 Å. El tamaño del poro está relacionado con el tamaño de las partículas del sol que son dependientes de las condiciones de peptización.

Lin y col³⁷ desarrollaron un nuevo método de preparación de arcillas pilareadas con Ti en el cual prepararon el agente pilareante por la mezcla de una solución TiCl₄/etanol con una solución de glicerina y agua. Obtuvieron materiales con espaciado basal de 21.3 Å y área superficial de 379 m²/g. La presencia de glicerina fue esencial para obtener materiales con alta estabilidad térmica.

Castillo y Grange³⁸ prepararon arcillas pilareadas con Ti por la intercalación de 4 alcóxidos de titanio diferentes. Prepararon el agente pilareante por la adición de alcóxido de titanio en una solución HCl en agitación, variando la razón molar HCl/alcóxido. Los 4 alcóxidos utilizados fueron: tetraethóxido de titanio, tetra-n-propóxido de titanio, tetra-isopropóxido de titanio y tetra-n-butóxido de titanio. Estudiaron la estabilidad térmica y distribución de los pilares. Obtuvieron espaciados obtenidos a temperatura ambiente fueron de 14.9Å, y decrecen hasta 10Å a 600°C. Este procedimiento también fue descrito por Johnson y col⁵⁷ que alcanzó tamaños de poro de 23Å estables hasta temperaturas de 600°C. Encontraron en la solución de lavado, después de la intercalación, pequeñas partículas de TiO_x(OH)_{2x} (X=0,12) cuya estructura está representada en la Figura 10, lo que da una idea de la estructura de los pilares de Ti.

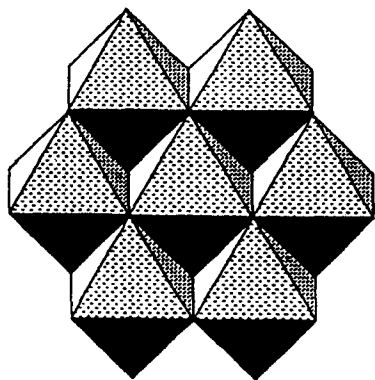


Figura 10. Estructura de partículas pequeñas del polímero de óxido de titanio³⁸.

Un procedimiento interesante fue el propuesto por Lewis y col⁵⁸ que consiste en usar compuestos de silicio tridimensionales conocidos como oligosilsesquioxanos⁵⁹ que son el resultado de la hidrólisis controlada de alquilclorosilanos. La arcilla pilareada obtenida por calcinación en aire a 550°C posee un espaciado basal de 19.2Å.

Fetter y col⁶⁰ utilizaron la hidrólisis del (2-(2-triclorosilil-etil)piridina como agente pilareante en una montmorillonita. El material pilareado obtenido por calcinación posee una mezcla de materiales con espaciados basales entre 15.6 y 18.6Å.

Pilares Mixtos

La estructura química del pilar puede ser modificada⁶¹ por la síntesis de los llamados pilares mixtos. Esto se efectúa por

hidrólisis de soluciones ácidas conteniendo dos o más cationes metálicos. Un sistema interesante es el formado por Al³⁺ y Ga³⁺(62, 63, 64), donde se ha comprobado por RMN la formación del catión tridecámero con estructura Keggin, estando situado el Ga³⁺ en la posición central (tetraédrica). Debido a que el Ga³⁺ tiene un radio iónico mayor que el Al³⁺, la estructura global es más estable ya que se reducen las tensiones existentes en el Al¹³.

Otros materiales estudiados incluyen mezclas Al-Cu, Al-Ni, Al-Si⁶⁵, Al-Mg, Al-Fe^(66, 67), Al-Cr⁽⁶⁸⁾, Al-Zr⁽⁶⁹⁾ y Si-Ti⁽⁷⁰⁾, además de sistemas que contienen cationes trivalentes de tierras raras como La³⁺ y Ce³⁺(12, 18, 21, 23, 24).

Otros Agentes Pilareantes

Como se ha visto hasta ahora, las arcillas pueden ser pilareadas con policones de diversos metales que originarán óxidos metálicos durante la calcinación.

Estos agentes pilareantes tienen una variedad de tamaños que originan poros de tamaños diferentes. Varios investigadores^{1, 72, 73} reconocieron la posibilidad de preparar arcillas pilareadas directamente por la intercalación de soles de óxidos metálicos. Éstos son comercialmente accesibles a un tamaño medio de partícula de 20 - 40Å y una distribución de tamaño de partícula de ±5 Å. Tales partículas pueden funcionar como pilares formando poros con tamaños más uniformes.

El mineral *imogolita*^{1,74} (SiAl₂O₃(OH)₄) es una partícula de sol de estructura tubular. Los diámetros externo e interno del "tubo" son aproximadamente 24 y 8 Å respectivamente y de largo puede alcanzar varios centenares de nanómetros⁷⁵. Estudios de separación molecular demostraron que en el canal interno del "tubo" puede adsorber moléculas con diámetros cinéticos de hasta 10 Å⁷⁶.

Imogolita intercalada en arcillas esmectitas, como Na⁺-montmorillonita⁵⁷, dan lugar a un nuevo tipo de material (TSLs - "Tubular-Silicate-Layered-Silicate") con espaciado basal de 34.0 ± 1.0 Å que puede ser visto como un nuevo tipo de arcilla pilareada donde los pilares son microporosos.

En la Figura 11 se ilustra la estructura del complejo TSLs. Este posee un área superficial BET de 580 m²/g y un comportamiento bimodal de la adsorción del N₂ que sugiere que el N₂ es accesible para ambos poros intra e intertubos. Los "tubos" intercalados son estables térmicamente hasta aproximadamente 450°C.

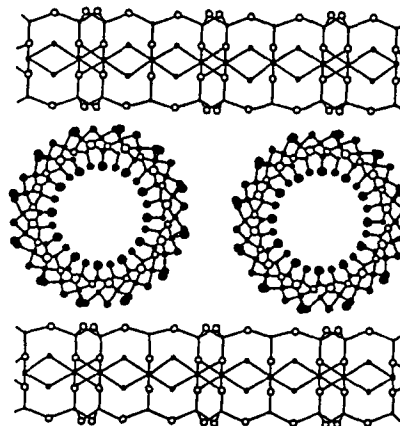


Figura 11. Na⁺ Montmorillonita intercalada con Imogolita tubular¹.

Propiedades

Las propiedades de los materiales pilareados dependen en gran parte de la metodología utilizada, del material pilareante

y de la arcilla utilizada. Hasta aquí solo hemos tratado de propiedades como el área superficial y el espaciado basal. Cabe resaltar que propiedades como la estabilidad térmica y la acidez son muy importantes desde el punto de vista de la aplicación de estos materiales.

Estabilidad Térmica

Dado que las arcillas pilareadas son materiales compuestos, su estabilidad global está limitada por aquella que sea menor dentro de los elementos que forman la estructura. De manera general podemos indicar que los factores que deben considerarse al analizar la estabilidad de las arcillas pilareadas son⁶¹:

- Estabilidad de las láminas.
- Estabilidad del pilar.
- Estabilidad de la unión pilar-lámina.
- Densidad de los pilares en el espacio interlaminar.

a) Estabilidad de las láminas

Cada arcilla tiene una estabilidad máxima asociada a los cambios estructurales de sus propias láminas. Esto da lugar a que los límites de estabilidad sean diferentes si se utiliza montmorillonita (500 - 700°C), beidellita (700 - 800°C) o rectorita (>800°C). Este último material ha recibido particular atención, ya que se ha encontrado una alta estabilidad bajo condiciones hidrotérmicas⁷⁷. La rectorita posee láminas de esmectitas alternadas con láminas de micas, por eso la expansión sólo ocurre cada dos láminas. La presencia de la lámina de mica proporciona rigidez y estabilidad a la estructura, por lo que se retardan los cambios estructurales a altas temperaturas. Al₁₃-rectorita retiene su estructura después de calcinar en aire a 800°C, o después de tratamiento con vapor de agua a 760°C⁷⁸.

b) Estabilidad del pilar

Los pilares son estables a temperaturas superiores a 500°C, esta estabilidad puede ser modificada por la utilización de pilares mixtos, como en el caso del Al⁺³ y Ga⁺³. Como el Ga⁺³ tiene un radio iónico mayor que el Al⁺³, la estructura global es más estable ya que se reducen los esfuerzos existentes en el Al⁺³. La estabilidad sigue el siguiente orden: Ga₁₃<<Al₁₃<<GaAl₁₂⁶².

c) Estabilidad de la unión pilar-lámina

Depende de las características de la preparación y las características propias de la arcilla utilizada, por ejemplo, densidad de carga basal.

Es difícil indicar a priori lo que sucede en un caso específico, dado el conocimiento parcial que se tiene de la unión pilar-lámina.

d) Densidad de los pilares en el espacio interlaminar

Se ha demostrado que arcillas pilareadas obtenidas a partir de partículas de arcilla de tamaño pequeño tienen mayor estabilidad que aquellas formadas por partículas grandes⁷⁹, atribuyéndose este aumento a la densidad de pilares en el material final. Parece ser que las restricciones difusionales juegan un papel importante en este caso por lo que los pilares se concentran cerca de los bordes de las partículas grandes, dejando libres las zonas centrales y con la consiguiente debilidad de la estructura. Figueras⁷⁹ menciona que el uso de un ión competidor, por ejemplo Ce⁺³, durante el proceso de intercambio iónico da lugar a una mejor distribución de pilares, ya que los macrocationes pueden entonces difundir hacia el interior de las partículas, mejorando la estabilidad final del material.

Otra estrategia que ha permitido aumentar la estabilidad térmica, modificando la densidad de pilares, consiste en la

utilización de surfactantes neutros de fórmula general C₁₂₋₁₄H₂₅₋₂₉O(CH₂CH₂O)₅^(80, 81) o de alcohol polivinílico en la solución pilareante^{16, 82}. Estos compuestos actúan como agentes hinchantes, separando las láminas de la arcilla y permitiendo de esta manera una mejor difusión de los macrocationes.

Acidez

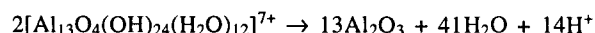
Las arcillas en general poseen acidez del tipo Brønsted y del tipo Lewis. La acidez Brønsted esencialmente resulta de la disociación de las moléculas de agua adsorbidas. Esta disociación es inducida por el campo eléctrico de los cationes de intercambio con los cuales las moléculas de agua están asociadas⁸³. También contribuye a la acidez Brønsted la presencia de grupos silanoles (≡Si-OH) superficiales provenientes de la ruptura de uniones ≡Si-O-Si≡ de la capa tetraédrica. La acidez de Lewis resulta de la baja coordinación de átomos de Al o Mg en el borde del cristal y de la presencia de cationes de intercambio ácidos.

Las arcillas pilareadas poseen a su vez acidez del tipo Brønsted y Lewis⁹, y ésta es superior a la de las arcillas originales.

Generalmente se admite que los pilares son la mayor fuente de acidez Lewis. Ming-Yuan y col⁸⁴ observaron que la acidez Lewis varía significativamente con el tipo de hidroxilación utilizado^{22, 30}. Materiales pilareados con distintos hidróxidos mostraron el siguiente orden decreciente de acidez Lewis: Ti>Zr>Al>Fe y Ni. Además, el número de centros ácidos aumenta con la cantidad de pilares, pero decrece con el aumento de la temperatura de calcinación.

La acidez Brønsted está relacionada con los grupos OH^{13, 84}. Con el aumento de la temperatura tiene lugar una disminución de la acidez Brønsted. Entre 300 - 500°C ocurre prácticamente la desaparición de la misma⁸⁵, esto puede ser debido a la deshidroxilación de la superficie y/o a la pérdida total de las moléculas de agua.

Vaughan y col⁸⁶ y Occeci y col⁹ indicaron que la reacción de deshidratación-deshidroxilación de los cationes poliméricos interlaminares viene dada por la ecuación:



La deshidratación-deshidroxilación de los pilares libera protones que podrían aumentar la acidez de Brønsted. Pero ello no ocurre pues a altas temperaturas los protones del espacio interlaminar migran hacia la capa octaédrica donde no están accesibles, desestabilizando la estructura⁸⁷. Por lo tanto, las muestras calcinadas poseen principalmente acidez Lewis.

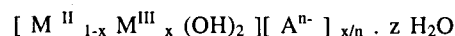
Aplicaciones

En la Tabla 1 se presentan algunas reacciones catalíticas empleando arcillas pilareadas.

HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES

Estructura

Los hidróxidos dobles laminares (LDHs) poseen estructuras complementarias a las arcillas. Las láminas "hospedadoras" de un LDHs son polihidroxilaciones bidimensionales y las especies interlaminares son aniones hidratados. También son conocidos como arcillas aniónicas y compuestos tipo hidrotalcita¹³⁸ que es el más conocido de estos materiales. La composición de los LDHs está representada por la fórmula general:



donde: Aⁿ⁻ es un anión de carga negativa n

M^{II} y M^{III} son metales di y trivalentes respectivamente

La estructura de estos materiales puede ser descrita¹³⁹ como

Tabla 1. Reacciones catalíticas utilizando arcillas pilareadas.

Reacción	Arcilla Pilareada	Referencia
Craqueo de gasoil	Al - Montmorillonita Al - Laponita Al-,ZrAl-,Al-Hectorita Al - Rectorita	(9) (10) (41) (69) (88) (89) (90) (91) (92)(93)
Craqueo	Al , Ce/Al - Montmorillonita	(13) (23) (25) (34) (50)
Craqueo de cumeno	Ga,Ga/Al,Cr - Montmotillonita	(84) (92) (94) (95) (96)
Craqueo de n-parafinas	Al - Beidellita	(97) (98) (99)
Craqueo de trimetilpentanos	Ti , Al- Bentonita, Mont. Al - Rectorita Ni/Al, Al - Saponita	
Desproporciónación de 1,2,4-trimetilbenceno	Al , Zr - Montmorillonita	(30) (84) (94) (100) (101)
Desproporciónación de m-xileno	Al - Saponita	(102) (103) (104) (105)
Desproporciónación de tolueno	Al - Laponita	(106) (107) (108)
Desproporciónación de alquilsilanos	Al - Bentonita Al - Hectorita Al - Beidellita	
Dealquilación de p-isopropilnaftaleno	Al - Montmorillonita Al - Laponita	(28)
Isomerización de m-xileno	Al , Ga - Montmorillonita	(13) (23) (109) (110)
Isomerización de 2,2,4 -trimetilpentano	Al, Ga - Beidellita	
Isomerización de n-parafinas	Al - Bentonita	
Oligomerización de propileno	Al - Montmorillonita	(84)
Conversión de ciclohexano a benceno	Cr - Montmorillonita	(39)
Síntesis Fisher - Tropsch	Fe - Montmorillonita	(31) (111)
Hidroxilación de fenol y éterfenol	Al - Bentonita Ti - Montmorillonita	(112) (113) (114)
Formación de eterglicol a partir del epóxido y alcohol	Al - Montmorillonita	(115)
Alquilación de tolueno con metanol	Al - Montmorillonita	(84) (93) (116) (117)
Alquilación de aromáticos con olefinas	Al - Bentonita	(118) (119) (120) (121)
Alquilación de bifenilo con propeno	Fe - Montmorillonita	(126)
Alquilación de benceno por dodec-1-eno		
Alquilación de benceno con propeno		
Conversión de metanol	La-, La/Ni - Montmorillonita	(38) (41) (122) (123)
Descomposición de etanol	Cr, Ti, - Montmorillonita	(124) (125) (126) (127)
Descomposición de isopropanol	Zr, Al - Montmorillonita	
Deshidratación de 1-butanol	Si - Rectorita	
Deshidratación de 1-pentanol		
Acilación de tio-butilo o tio-fenilo ciclo alquenos	Al - Montmorillonita	(128)
Reducción catalítica selectiva de NO con NH ₃	Cr, Fe, Ti, Zr, Al - Bentonita V/Ti - Montmorillonita	(129) (130) (131) (132)
Oxidación de propeno a acetona	Al ,Al/Fe, Al/Re - Bentonita	(133) (134)
Oxidación de sulfuros a sulfóxidos	Ti - Montmorillonita	
Deshidratación de glucosa a ácidos orgánicos	Fe ,Cr , Al - Montmorillonita	(135) (136)
Metatese del propeno	Mo/Al - Montmorillonita	(137)

derivada de la brucita (Mg(OH)₂) en la que los átomos de magnesio divalentes están octaédricamente coordinados por grupos OH. Las unidades octaédricas así construidas comparten vértices con tres octaedros contiguos formando una lámina bidimensional infinita (Figura 12a). Los iones divalentes de la lámina pueden ser sustituidos por metales trivalentes (Fe³⁺, Al³⁺, etc) generando un exceso de carga positiva que ha de ser

compensada por los aniones (CO₃²⁻, Cl⁻, OH⁻ y etc) que se sitúan en el espacio interlaminar (Figura 12 b y c).

Un gran número de composiciones son posibles dependiendo de la elección de M^{II}, M^{III}, Aⁿ⁻ y la estequiometría del catión laminar, que típicamente está entre x=0.17 - 0.33.

La Tabla 2 indica algunas composiciones naturales posibles y sus correspondientes nombres mineralógicos.

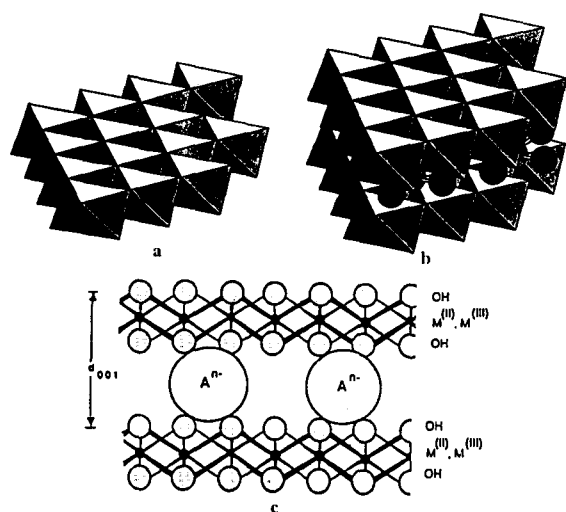


Figura 12. Estructura de un LDH del tipo $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot zH_2O$. (a) Red tipo brucita, (b) Red tipo hidrotalcita y (c) Esquema de la red de hidrotalcita¹³⁹.

Tabla 2. Minerales naturales y su composición^{139,140}.

Cationes		Aniones	Nombre del Mineral	
M^{II}	M^{III}	A^{n-}	Romboédrico	Hexagonal
Mg	Al	CO_3^{2-}	Hidrotalcita	Manasita
Mg	Al	OH^-	Meixnerita	-
Mg	Cr	CO_3^{2-}	Stichita	Barbertonita
Mg	Fe	CO_3^{2-}	Piroaurita	Sjogrenita
Mg	Fe	Cl^-	Iowaita	-
Mg	Mn	CO_3^{2-}	Desautelsita	-
Mg,Fe	Al	Cl^-	Cloromagaluminita	-
Ni	Al	CO_3^{2-}	Eardliyita	Takovita
Ni	Fe	CO_3^{2-}	Reevesita	Honesita

Cavani¹³⁸ (1990) han revisado los diferentes métodos de síntesis de los hidróxidos dobles laminares. Zikmund¹⁴¹ (1997) y Crepaldi¹⁴² (1998) han echo recientemente una revisión cuanto a la síntesis, propiedades y aplicaciones de los LDHs. Algunos factores que son relevantes para la aplicación potencial de estos materiales son¹⁴⁰:

- Condiciones de síntesis requeridas para la generación de productos en fase pura (ej. pH, temperatura, atmósfera).
- La estabilidad térmica de las estructuras obtenidas y la influencia de la naturaleza de los sustituyentes octaédricos y de los aniones compensadores de carga.
- La morfología y tamaño de los cristales del producto, factores que influyen en la accesibilidad, área superficial y porosidad.

Pilarización

A pesar de su estructura complementaria a las arcillas esmectitas, los LDHs no son fácilmente pilarizados. Los aniones polioxometalatos (POMs) con alta carga pueden ser agentes pilareantes efectivos para los LDHs.

Tres métodos fueron desarrollados para la inserción de aniones polioxometalatos en la región interlaminares de los LDHs^{138, 143}:

- Intercambio directo¹⁴⁴.
- Intercambio en el material preexpandido^{145, 146}.
- Recristalización de la estructura del precursor en presencia del anión polioxometalato¹⁴⁷.

La pilarización de LDH con POMs por intercambio directo

es complicada por el hecho de que LDH es básico y los aniones POMs son ácidos. Reacciones de hidrólisis de LDH y POM pueden dar lugar a productos que están pobremente ordenados o que contienen fases multicristalinas. Esto puede ser evitado expandiendo el LDH antes del intercambio con POM. El LDH puede ser intercalado por grandes aniones orgánicos tales como p-toluensulfonato o terftalato¹⁴⁵, o con glicerol¹⁴⁶.

Agentes pilareantes

Los agentes pilareantes empleados en los LDHs son básicamente aniones polioxometalatos y aniones orgánicos, tales como: vanadatos y molibdatos, iones de Keggin, y complejos falocianina.

Vanadatos y Molibdatos

El decavanadato $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ (ver Figura13) fue utilizado como agente pilareante¹⁴⁴ en hidróxidos dobles laminares de Zn_2Al , Zn_2Cr y Ni_3Al , obteniendo la primera forma cristalina de LDHs pilareados con POM. El espaciado basal de los productos pilareados fue de $\sim 11.9\text{\AA}$, correspondiendo a una altura de la galería de 7.1\AA , y el área superficial fue de $35 - 41\text{ m}^2/\text{g}$.

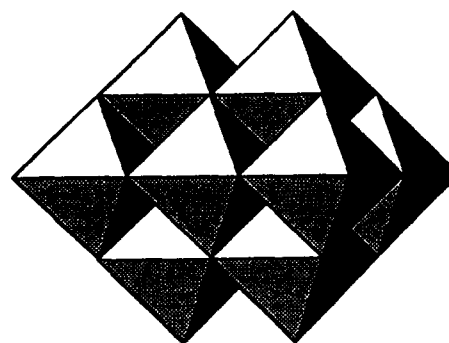


Figura 13. Estructura del anión decavanadato $[V_{10}O_{28}]^{6-}$.

La bibliografía presenta diferentes LDHs pilareados con $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ y $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ empleando varios métodos: por intercambio directo¹⁴⁴ o un preintercambio con Cl^- que facilita el intercambio posterior con el POM¹⁴⁸⁻¹⁵⁰, partiendo del LDH intercalado con compuestos orgánicos (preexpandido)^{145, 146, 151-153} (Figura14); por calcinación del precursor antes de la incorporación^{148, 152, 154-156}, y por coprecipitación directa^{157, 158}.

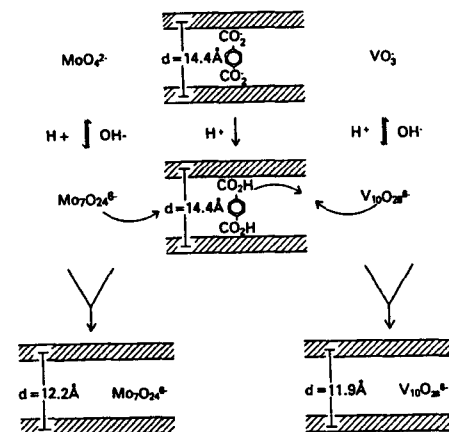


Figura 14. Representación esquemática del intercambio de terftalato con $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ y $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ en hidrotalcitas⁽¹⁴⁵⁾.

Iones de Keggin

Los iones de Keggin del tipo α - $[xM_{12}O_{40}]^{n-}$ (Ver Figura 15) también son eficientes agentes pilareantes de estructuras Zn_2Al -LDH⁽¹⁵⁹⁻¹⁶²⁾. Kwon y col¹⁶³ observaron que el intercambio con el ion de Keggin era completo para valores de $n \leq 6$, tales como: $[SiV_3W_9O_{40}]^{7-}$ ⁽¹⁶⁴⁾, $[BV^{IV}W_{11}O_{40}]^{7-}$ ⁽¹⁶⁵⁾, $[PV_3W_9O_{40}]^{6-}$ ⁽¹⁶⁴⁾ y $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ ⁽¹⁶⁶⁾. Obtuvieron materiales pilareados con espaciado basal de $\sim 14.5 \text{ \AA}$ correspondiente a una altura de galería de $\sim 9.8 \text{ \AA}$ que es consistente con el tamaño de ion de Keggin intercalado. Curiosamente no tiene lugar el intercambio iónico para los iones de Keggin con $n=4$, tales como $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ y $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$, y solamente un intercambio parcial fue observado con $[PCuW_{11}O_{39}(H_2O)]^{5-}$.

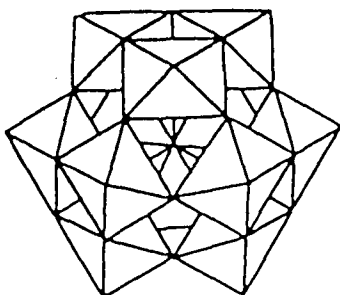


Figura 15. Estructura de ion de Keggin del tipo α - $[xM_{12}O_{40}]^{n-}$ ⁽¹⁴⁵⁾.

Estos resultados sugieren que la accesibilidad de las galerías del LDH dependen en parte de la carga del POM. Suponiendo una disposición triangular de los iones de Keggin, con un diámetro de 9.8 \AA en las galerías del LDH, el área necesaria para acomodar cada ion es de 83 \AA^2 . Puesto que para el $Zn_2Al[NO_3]$ el área por unidad de carga de lámina es solamente de 16.6 \AA^2 , iones de Keggin con carga menor que 5^- deberán ser espacialmente incapaces de compensar la carga de la lámina, por lo menos en el caso de la formación de una monocapa¹⁵⁹.

Complejos de Ftalocianina

La ftalocianina tetrasulfonato de cobalto II, $[CoPcTs]^{4-}$ (Figura 16), fue utilizada como agente pilareante de Mg, Al-LDH¹⁶⁷, obteniendo un espaciado basal de 23.3 \AA correspondiente a una altura de galería de 18.5 \AA . Otros complejos, tales como: $CoPc(COONa)_4$, $CoPc(SO_3Na)_4$, $CuPc(COONa)_4$ y $CuPc(SO_3Na)_4$ fueron utilizados como agentes pilareantes de Mg, Al-LDH, obteniendo un espaciado basal de 22.7 \AA y una altura de galería de 17.9 \AA ¹⁶⁸. En estos materiales la denominación correcta sería materiales *intercalados* y no *pilareados*, una vez que la microporosidad no está presente.

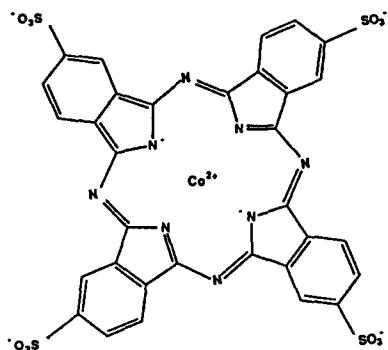


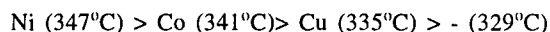
Figura 16. Estructura del ion $[CoPcTs]^{4-}$ ¹⁶⁷.

Propiedades

Los hidróxidos dobles laminares pilareados (PLDH) poseen espaciados basales que varían entre 12 y 23 \AA que corresponden aproximadamente a alturas de galería de 7 a 18 \AA . El área superficial varía de 30 a $160 \text{ m}^2/\text{g}$. La estabilidad térmica es problemática ya que estas estructuras laminares se descomponen a 400°C produciendo óxidos mixtos deshidroxilados¹⁶⁹.

Kwon y col¹⁶³ observaron que la estabilidad térmica de Zn_2Al -LDH pilareado con $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ era poco dependiente de la naturaleza del ion de Keggin. Observaron que entre 200 - 350°C ocurre la deshidratación y deshidroxilación de la estructura, acompañada de pérdida de cristalinidad y formación de una fase amorfa. Una vez perdida la estructura laminar, no es posible reconstruir la fase amorfa en PLDH por simple rehidratación. Los iones de Keggin pueden ser estables hasta 700°C , mientras que para LDH intercalados parece ser que el óxido mixto Zn_2Al , formado por la deshidroxilación de las láminas, reacciona con los iones de Keggin para formar nuevos oxoaniones, presumiblemente de reducida nuclearidad. Esto explica que la reedición de agua a la fase amorfa no da lugar a la reconstrucción de la estructura pilareada.

Hu y col¹⁶² observaron que la destrucción de Zn, Al-(NO₃)-LDH ocurría entre 267 y 290°C . Para los materiales pilareados con $[SiW_{11}O_{39}Z(H_2O)]^{6-}$ donde $Z = Co, Ni, Cu$, observaron el siguiente orden decreciente de temperaturas de descomposición para los diferentes Z:



Aplicaciones

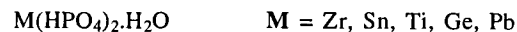
Han sido descritas^{138, 170, 171} una gran variedad de aplicaciones para los PLDHs, estas incluyen: catálisis básica, intercambiadores aniónicos, estabilizadores en la producción de polímeros, medicina (ej. como un antiácido y como receptor de aniones de materiales activos fisiológicamente) y como adsorbentes.

A continuación en la Tabla 3 se incluyen algunas reacciones en las que se aplican estos materiales.

FOSFATOS DE METALES EN ESTADO DE OXIDACIÓN (IV)

Estructura

Los fosfatos de metales en estado de oxidación IV (PM(IV)) poseen una estructura laminar y su fórmula general es^{176, 177}



La estructura del α -Zr(PO₄H).H₂O (α -ZrP) fue establecida por Troup y Clearfield en 1977¹⁷⁸. Esta estructura forma la base de las estructuras de fosfatos de circonio y otros metales. Como ilustra la Figura 17, las láminas están formadas por capas del metal coordinado octaédricamente entre dos capas de fosfato tetraédrico. A diferencia de las arcillas, los grupos fosfato están invertidos. Cada uno de los tres oxígenos del grupo fosfato se coordina a un metal distinto y el cuarto oxígeno apunta hacia la región interlamina.

Cada lámina puede ser considerada como una macromolécula planar en la cual grupos ácidos P-OH están presentes. Estos grupos están dispuestos en la superficie de las láminas en vértices alternados de una estructura hexagonal con una distancia de 5.3 \AA entre ellos. El número de grupos ácidos P-OH en cada lado es $4.17 \times 10^{14}/\text{cm}^2$, y el "área libre" asociada a cada grupo es de 24 \AA^2 ¹⁸⁶.

La molécula de agua interacciona con estos grupos POH, pero las láminas no forman entre sí enlaces de hidrógeno, sino que están unidas únicamente por fuerzas de Van der Waals.

Tabla 3. Utilización de hidróxidos dobles laminares pilareados en reacciones específicas.

LDH	Pilar	Reacción	Referencia
Zn ₂ Al	V ₁₀ O ₂₈ ⁶⁻	Fotooxidación del isopropanol a acetona	(144)
Zn ₂ Cr			(163)
Ni ₃ Al			
Mg _{2,5} Al	[CoPcTs] ⁴⁻	Autooxidación del 1-decanetiol (acuoso)	(167)
Mg _{1,8} Al	[Mo ₇ O ₂₄] ⁶⁻ [W ₁₂ O ₄₁] ¹⁰⁻	Epoxidación de alquenos con H ₂ O ₂	(172)
Mg _{2,3} Al			(173)
Mg _{2,5} Al	CoPc(XNa) ₄	Oxidación de 2-mercaptoetanol	(168)
	CuPc(XNa) ₄ X = COO o SO ₃		
Mg ₄ Al	α- H ₂ W ₁₂ O ₄₀ ⁶⁻ TEOS	Disproporción y deshidratación de 2-metil-3-butin-2-ol	(161)
			(174)
ZnAl	SiW ₁₁ O ₃₉ X ⁶⁻ X = Co, Ni, Cu, -	Oxidación de benzaldehído a ácido benzoico usando H ₂ O ₂	(162)
Zn ₂ Al	[Mo ₇ O ₂₄] ⁶⁻ [W ₇ O ₂₄] ⁶⁻	Oxidación Selectiva de Olefinas	(175)

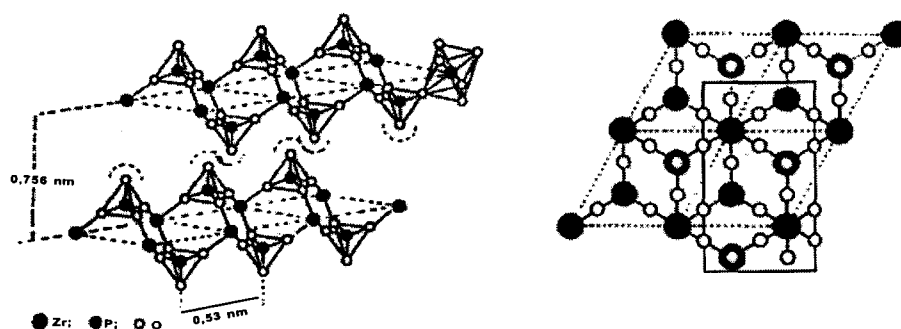


Figura 17. Esquema de la estructura del α-ZrP y de una sección idealizada de lámina⁽¹⁷⁷⁾.

Estos sólidos contienen un grupo ácido por cada átomo de fósforo, el cual se puede cambiar por otros cationes, por lo que dichos sólidos son cambiadores catiónicos con elevada capacidad de intercambio.

Pilarización

Los PM(IV) pueden ser pilareados de varias formas:

- Un polication es insertado y el material resultante se calcina: el polication es entonces convertido a óxido que mantendrá las láminas separadas¹⁷⁹.
- Un ligando L es insertado, después un ión metal es intercambiado dentro del material y subsecuentemente se coordina a L^{180, 181} (ver Figura 18).

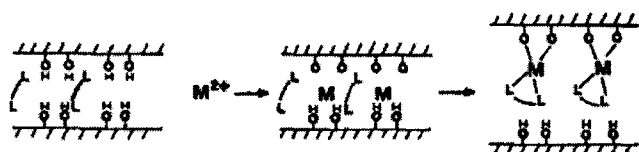


Figura 18. Formación del complejo-pilar por intercambio seguido de coordinación¹⁸⁵.

- Grupos individuales de láminas se hacen reaccionar con compuestos orgánicos, usualmente grupos arilos suficientemente grandes para mantener las láminas separadas¹⁸².

La intercalación de oligómeros voluminosos (Pilares) en fosfatos laminares presenta una primera dificultad como consecuencia del elevado número de grupos ácidos superficiales cambiables (POH), que originan una fuerte interacción entre láminas exigiendo una gran energía de expansión.

Para conseguirlo se puede recurrir a expandir previamente el fosfato: por ejemplo, mediante intercalación de n-butilamina, molécula que se intercala por reacción ácido-base formando una bicapa de moléculas y dando un alto espaciado laminar (18.5Å). Sin embargo, los resultados obtenidos con este material preexpandido revelan que la intercalación de oligómeros no es completa y, por tanto, no origina buenos materiales pilareados¹⁷⁹.

Utilizando moléculas básicas de radical alquilo corto, como n-propilamina, se consiguen suspensiones coloidales (en α-SnP y α-ZrP) estables durante largos periodos de tiempo¹⁸³. No obstante, debido a que la acidez de estos fosfatos es baja, a la hora de cambiar los iones n-propilamonio por los oligómeros (Pilares) ocurre que en los grupos menos ácidos sólo se extrae la n-propilamina y queda el protón retenido en el fosfato, por lo que no sólo no se intercalan oligómeros sino que esta amina provoca incluso la hidrólisis del fosfato. Sin embargo, si se sustituyen los iones n-propilamonio por (CH₃)₄N⁺, por intercambio catiónico, se evita este problema y es posible la intercalación de los oligómeros al intercambiarse fácilmente los iones (CH₃)₄N⁺ por agentes pilareantes¹⁸⁴.

El principal obstáculo de una buena pilarización de fosfatos laminares parece estar relacionada con su alta densidad de carga fija (cerca de 10 veces más que las arcillas), que hace llenar de pilares la región interlaminar.

Para decrecer la densidad de carga fija, se utilizan dos estrategias diferentes^{186, 187}:

- Eliminación de algunos grupos P-OH por ataque hidrolítico
- Reemplazo parcial con grupos P-OR neutros

Agentes pilareantes

Los posibles agentes pilareantes para los fosfatos laminares son los mismos que se emplean para las arcillas¹⁸⁸⁻¹⁹³ y sus propiedades ya han sido descritas previamente. Solo hablaremos, por tanto, de dos tipos de pilares descritos exclusivamente para los fosfatos: siloxano octamérico y fosfonatos difuncionales.

Siloxano Octamérico

La inserción de siloxano octamérico $[ZSiO_{1.5}]_8$ ⁽¹⁹⁴⁾, donde Z es una función alquilamina, en fosfatos de metales (IV) laminares es una ruta alternativa en la pilarización de fosfatos. El "template" orgánico permite distribuir uniformemente los cationes inorgánicos y controlar el tamaño del poro, una vez que son eliminados por calcinación. La porosidad de los materiales varía con el fosfato y con la función alquilamino utilizados, como puede ver en la Figura 19.

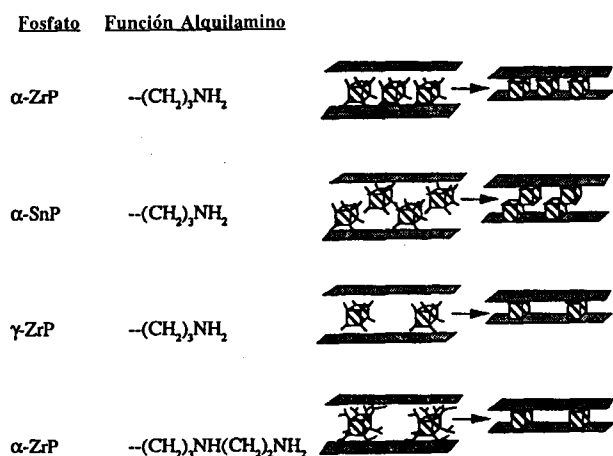


Figura 19. Representación esquemática de fosfatos pilareados antes y después de la calcinación¹⁹⁴.

Grupos Fosfonatos Difuncionales

Dines y col¹⁹⁵ demostraron por primera vez que los grupos P-OH pueden ser reemplazados por grupos fosfonatos difuncionales formando puentes de unión entre láminas adyacentes dando lugar a materiales llamados MELS, "Molecularly Engineered Layered Structures"(Figura 20). Desde entonces, un gran número de fosfatos de Zr pilareados con diferentes grupos fosfonatos difuncionales han sido preparados (Figura 21).

Para evitar que la región interlaminar esté completamente llena de pilares se puede reemplazar algunos difosfonatos $O_3P-R-PO_3$ por pequeños grupos O_3P-H , proporcionando así microporosidad^{196, 197} (Figura 22).

Propiedades

Los fosfatos laminares de metal (IV) poseen espaciados basales y áreas superficiales similares a las arcillas pilareadas, aunque son más estables térmicamente y frente a ataques ácidos⁽¹⁷⁷⁾. El fosfato de circonio representa el más estable de los fosfatos a la hidrólisis⁽¹⁸⁶⁾. El orden decreciente es: ZrP >> TiP > SnP > PbP >> GeP.

Un estudio por espectroscopia infrarroja de fosfatos laminares

del tipo α -SnP y α -ZrP con piridina adsorbida detectó²⁰² la presencia de centros ácidos del tipo Lewis y Brönsted, donde los centros Lewis están probablemente asociados a iones metálicos de baja coordinación situados en la superficie externa. La pilarización con polihidroxycationes aumenta la acidez Lewis y Brönsted, debido en parte a la mayor accesibilidad a la superficie interna y también a la presencia del pilar¹⁷⁷.

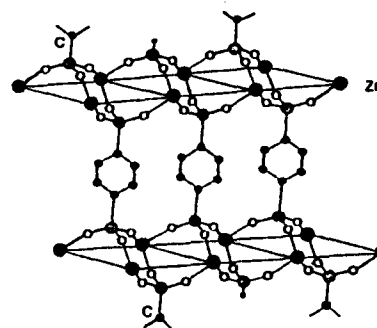


Figura 20. Estructura idealizada de un difosfato de circonio pilareado $[Zr(O_3PC_6H_4PO_3)]_n$ ¹⁸⁶.

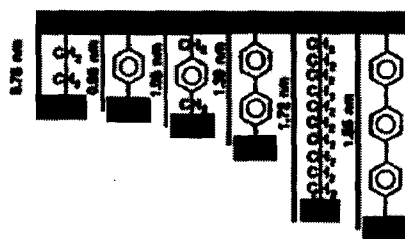


Figura 21. Distancia interlaminar de algunos difosfonatos de circonio en función del grupo pilareante R¹⁸⁶.

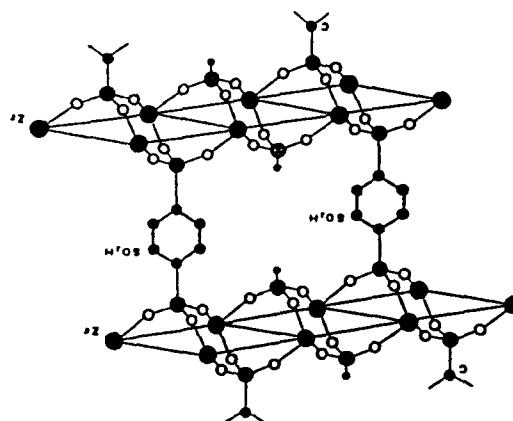


Figura 22. Representación idealizada de una cavidad de difosfato de circonio pilareado en el cual el 50% de los grupos difosfonatos fueron reemplazados por pequeños grupos fosfito. Para aplicaciones en catálisis se pueden insertar grupos funcionales ácidos (ej. SO_3H) en los pilares¹⁸⁶.

Aplicaciones

Los fosfatos laminares pilareados han sido utilizados como: cambiadores catiónicos, adsorbentes, catalizadores de reacciones ácidas y, dependiendo de la naturaleza de las nanopartículas del óxido que actúan como pilar, pueden ser también catalizadores de reacciones específicas como oxidaciones.

A continuación en la Tabla 4 se resumen algunas de sus aplicaciones:

Tabla 4. Aplicaciones de los fosfatos de metales (IV) laminares pilareados.

Fosfato laminar	Pilar	Aplicación	Referencia
α -ZrP Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ (Cu ⁺)	Polimerización de moléculas (Polipirrol)	(198) (199)
α -SnP	Al ₂ O ₃ Cr ₂ O ₃	Retención de cationes	(200) (201)
α -SnP α -ZrP	Cr ₂ O ₃	Reacción de descomposición del isopropanol	(202)
α -SnP	Al ₂ O ₃ (Li ⁺)	Conductividad eléctrica	(203)
α -SnP	Al ₂ O ₃	Retención de agua tritiada	(203)
α -ZrP	Cr ₂ O ₃	Deshidrogenación oxidativa del etano a eteno	(204)
α -ZrP	SiO ₂ (Ni ²⁺)	Hidrogenación del benceno	(205)

OTROS MATERIALES LAMINARES

Muchos otros compuestos laminares son susceptibles a ser pilareados, incluido titanatos laminares²⁰⁶, silicatos²⁰⁷, niobiatos²⁰⁸ y otros.

Silicatos laminares

Los silicatos laminares son compuestos laminares formados por óxidos de silicio y entre ellos están²⁰⁹:

- * ilerita Na₂Si₈O₁₇·nH₂O
- * magadiita Na₂Si₁₄O₂₉·9H₂O
- * kenyaita Na₂Si₂₀O₄₁·10H₂O
- * kanemita NaHSi₂O₅·3H₂O
- * makaita Na₂Si₄O₉·5H₂O

Estos materiales laminares mediante intercambio de sodio por protones forman ácidos silícicos laminares que, a través de los grupos silanoles, podrán formar materiales pilareados.

Los grupos silanoles están orientados en una forma cristalográficamente regular en la superficie interlaminar, y son suficientemente ácidos para permitir la transferencia del protón a un grupo amina. Consecuentemente, tales grupos proveerán fácilmente un material poroso con alto grado de uniformidad para la formación de los pilares. El método generalmente utilizado para pilarear silicatos laminares consiste en expandir el material laminar por la intercalación de un agente hinchante (ej. octilamina) y posteriormente incorporar pilares inorgánicos, como se ilustra en la Figura 23.

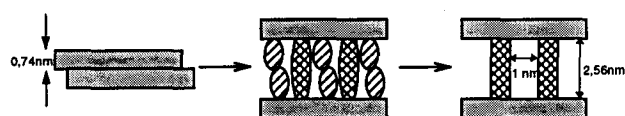


Figura 23. Esquema del proceso de formación de un material poroso utilizando octilamina y TEOS en H-ilerita²¹⁰.

Los silicatos laminares pilareados así preparados poseen poros que varían desde 20.7 hasta 36 Å, proporcionando áreas superficiales desde 480 a 1150 m²/g. Estas propiedades varían con la cantidad y tamaño de los pilares introducidos²⁰⁹⁻²¹¹.

Estos materiales pueden ser pilareados con especies que contienen Al, introduciendo así acidez en los mismos²¹².

Titanatos laminares

Los titanatos laminares son pilareados utilizando el mismo método empleado en los silicatos laminares: se expande el material a través de la intercalación de una sal organoamónica o amina de cadena larga y, posteriormente, se incorpora los pilares.

Titanatos alcalinos (Na₂Ti₃O₇) y metal sustituidos (Cs_{0,7}(Ni_{0,35}Ti_{1,65})O₄) fueron incorporados con pilares de Si (TEOS)⁽²¹¹⁾, produciendo espaciados basales de 20-22 Å y áreas superficiales de 280-300 m²/g. Variando el tamaño de la cadena del agente hinchante se observa una variación en el espaciado basal y área superficial, como muestra la Tabla 5.

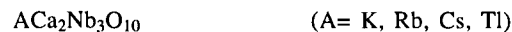
Tabla 5. Propiedades de titanatos alcalinos pilareados⁽²¹¹⁾.

Agente Hinchante	Espaciado Basal (Å)	Área superficial (m ² /g)
Material de partida Na ₂ Ti ₃ O ₇	8,4	<5
Propilamonio	10 - 11	50
Hexilamonio	17	200
Octilamonio	20	280
Dodecilamonio	29	470

Por otro lado, titanatos laminares pilareados con el ión de Keggin Al₁₃, por intercambio directo, presentaron espaciados basales de aproximadamente 10 Å y áreas superficiales de 56 m²/g. Estos materiales fueron soportados con Pd y utilizados en la hidrogenación de pireno y 1-hexeno²⁰⁶:

Niobiatos laminares

En 1991 Dion y col²¹³ sintetizaron una nueva familia de óxidos laminares con la fórmula general:

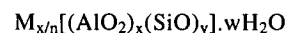


Las láminas consisten en capas de *perovskita* (óxido mixto) separadas por iones A⁺ como se muestra en la Figura 24. Posteriormente, Jacobson y col²¹⁴ fueron capaces de aumentar el espesor de la lámina por sustituciones del tipo K[Ca₂Na₃Nb_nO_{3n+1}], 3 ≤ n ≤ 7. El espesor de la lámina aumenta aproximadamente 3.9 Å para cada incremento en el valor de n. Estos compuestos fueron convertidos en sólidos ácidos empleando HCl 6M e intercalándolos con aminas. Este comportamiento los hace excelentes candidatos para la pilarización.

Estos materiales fueron pilareados con óxidos de Al¹⁷⁶, Si, Ti o Zr²¹⁵. Se observaron mayores áreas y espaciados basales en los materiales pilareados con Si (25 Å y 105 m²/g) que en los materiales pilareados con Al, Ti o Zr (~12 Å y ~20 m²/g). Este comportamiento se explica a través del proceso de intercalación ilustrado en la Figura 25; observamos que los pilares de Si están distribuidos de tal forma que originan porosidad, mientras que en el otro caso no.

Precusores zeolíticos laminares

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con una estructura formada por la combinación tridimensional de tetraedros TO₄ (T = Si, Al) unidos entre sí a través de átomos de oxígeno. La fórmula estructural de las zeolitas puede ser expresada como²¹⁶:



donde: **M**: catión intercambiable

n: valencia del catión

(x+y): número total de tetraedros por celda de unidad

w: número de moléculas de agua

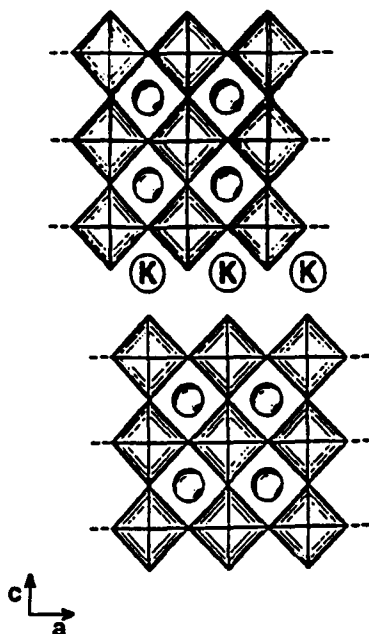


Figura 24. Representación esquemática de la estructura de $KCa_2Nb_3O_{10}$ ⁽²¹³⁾.

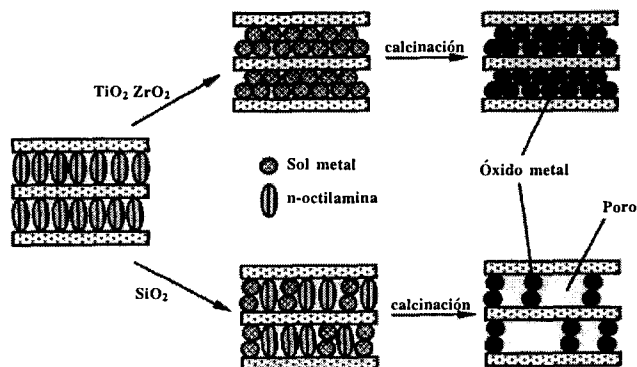


Figura 25. Esquema del proceso de intercalación ²¹⁵.

La estructura de las zeolitas presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares, en los cuales se encuentran moléculas de agua, adsorbatos y cationes compensadores de carga (carga negativa creada por la presencia de AlO_4^- en la estructura). Los canales y cavidades confieren a las zeolitas una estructura porosa, la cual permite que estos materiales tengan una superficie interna muy grande comparada con la externa.

Algunos materiales zeolíticos pasan por un intermedio laminar durante su formación, evidenciados por su difractograma de rayos-X. Picos de difracción a bajos ángulos ($2\theta < 10^\circ$), observados en algunas zeolitas recién sintetizadas ("as-synthesized"), cambian a ángulos más altos (bajos espaciados) durante la calcinación, lo que es consistente con la condensación de las láminas formando así una estructura tridimensional.

Estos precursores zeolíticos laminares son candidatos atractivos para hinchamiento y pilarización, y podrán tener características muy interesantes como láminas microporosas y actividad tipo zeolita, unido a sus propiedades como adsorbentes mesoporosos.

Entre las zeolitas que poseen un precursor laminar, están las siguientes: ferrierita, MCM-22 y probablemente la zeolita beta.

La MCM-22 es una zeolita sintetizada en 1990 por Mobil ²¹⁷. Posee estructura similar a las zeolitas PSH-3 ⁽²¹⁸⁾ y SSZ-25 ⁽²¹⁹⁾. Hexametilénimina (HMI) fue el template orgánico utilizado

para cristalizar MCM-22 y PSH-3, mientras que el N, N, N-trimetil-1-adamantamonio fue utilizado en la SSZ-25. Zeolitas relacionadas estructuralmente con la MCM-22 son la MCM-49 ^(220, 221) y la MCM-56 ²²².

Lenowicz y col ²²³ propusieron dos sistemas de poros independientes para la zeolita MCM-22, ambos accesibles por anillos de diez miembros (10MR). Uno de los sistemas de poros es definido por canales de diez miembros sinusoidales y bidireccionales. El otro consiste en grandes supercavidades con un diámetro interno libre de 7.1 Å (anillo de 12 miembros, 12MR) y una altura interna de 18.2 Å. Las supercavidades están interconectadas a través de anillos dobles de 6 miembros (D6R).

La Figura 26 ilustra esquemáticamente la estructura de la MCM-22, donde pueden observarse los dos sistemas de poros.

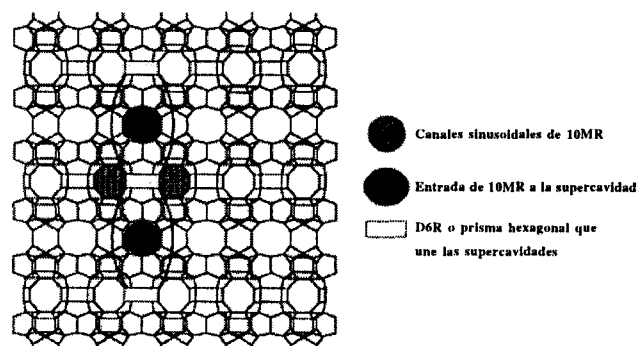


Figura 26. Esquema de la estructura de la MCM-22.

Millini y col ²²⁴ demostraron que el ERB-1 (borosilicato cristalino isoestructural con la MCM-22) recién sintetizado posee estructura laminar y que después de calcinado forma una estructura tridimensional.

El proceso es el siguiente: el precursor de la MCM-22 es un material formado por láminas de 25 Å de espesor con un único canal sinusoidal de 10MR, durante la calcinación del precursor, el "template" orgánico es eliminado y las láminas condensan formando una estructura tridimensional que constituye la MCM-22. Al condensar las láminas se formará el segundo sistema de canales, las supercavidades.

El material MCM-36 calcinado está constituido por láminas (precursor de la MCM-22) de ~25 Å de espesor separadas por pilares de sílice. La Figura 27 ilustra un esquema de la estructura de la MCM-36. Se observa que el sistema de canales de 10MR sinusoidales se mantiene, que las supercavidades (MCM-22) no se forman, y que en la región interlaminar se forma un sistema de canales mesoporosos formados entre láminas y pilares.

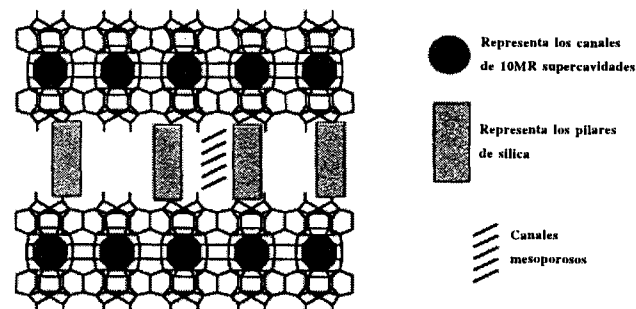


Figura 27. Esquema de la estructura del material MCM-36.

Su preparación ^{225, 226} consiste en intercambiar los cationes interlaminares del precursor laminar de la MCM-22 con una molécula hinchante ($C_{16}TMA-OH$). El material hinchado

obtenido es pilareado con tetraetilortosilicato, hidrolizado con agua y calcinado. Otro agente pilareante utilizado es una solución de silicato de tetrametilamonio. Los materiales pilareados obtenidos²²⁵ poseen como mínimo un espaciado basal de 32.2 Å y un área superficial mayor que 500 m²/g.

CONSIDERACIONES FINALES

La pilarización de arcillas pilareadas estableció la técnica de preparación de una nueva clase de materiales. Las arcillas pilareadas fueron extensivamente estudiadas y empleadas en los más diversos procesos.

La técnica de pilarización fue extendida a los más diversos materiales laminares, los cuales incluyen: hidróxidos dobles laminares, fosfatos de metales en estado de oxidación (IV), titanatos laminares, silicatos, niobiatos y precursores zeolíticos laminares.

Esta extensión origina un nuevo y amplio campo de trabajo donde se puede escoger el grado de acidez o basicidad, la estructura (porosidad y área superficial) y composición requeridas para un proceso catalítico específico.

REFERÊNCIAS

1. Pinnavaia, T. J.; *ACS Adv. Chem. Ser.* **1995**, *245*, 283.
2. Souza Santos, P.; *Tecnologia de Argilas Vol.1 - Fundamentos*; Ed. da USP - Ed. Edgard Blücher Ltda.; São Paulo, **1975**.
3. Souza Santos, P.; Vieira Coelho, A. C.; *Revista Brasileira de Engenharia Quim.* **1988**, *11*, 35.
4. Mott, C. J. B.; *Pillared Clays*; Burch, R.(Ed); *Catalysis Today* **1988**, *2*, 199.
5. Pinnavaia, T. J.; *Science* **1983**, *220*, 365.
6. Souza Santos, P.; Vieira Coelho, A. C.; *B. Técnico da Petrobrás* **1988**, *31*, 143.
7. Brindley, G. W.; Semples, R. E.; *Clay Miner.* **1977**, *12*, 229.
8. Lahav, N.; Shani, U.; *Clays and Clay Miner.* **1978**, *26*, 107.
9. Occelli, M. L.; Tindwa, R. M.; *Clays and Clay Miner.* **1983**, *31*, 22.
10. Occelli, M. L.; Landau, S. D.; Pinnavaia, T. J.; *J. Catal* **1984**, *90*, 256.
11. Shabtai, J.; Rosell, M.; Tozarz, M.; *Clays and Clay Miner.* **1984**, *32*, 99.
12. Tokarz, M.; Shabatai, J.; *Clays and Clay Miner.* **1985**, *33*, 89.
13. Poncelet, G.; Schultz, A.; *Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems*; Setton, R. (Ed), 1986, 165.
14. Plee, D.; Gatineau, L.; Fripiat, J. J.; *Clays and Clay Miner.* **1987**, *35*, 81.
15. Singh, S. S.; Kodama, H.; *Clays and Clay Miner.* **1988**, *36*, 397.
16. Suzuki, K.; Mori, T.; Kawase, K.; Sakamo, H.; Jida, S.; *Clays and Clay Miner.* **1988**, *36*, 147.
17. Figueras, F.; Klapysa, Z.; Massiani, P.; Mountassir, Z.; Tichit, D.; Fajula, F.; Gueguen, C.; Bousquet, J.; Aurox, A.; *Clays and Clay Miner.* **1990**, *38*, 257.
18. Leyva, J. M. T. de; Carranza, M. D. A.; Arroyo, M. A. C.; Ferrera, J. P.; Vilches, M. M. T.; Gordon, J. A. O.; *12° Simp. Iberoamer. Catal* **1990**, 473.
19. Malla, P. B.; Komarneni, S.; *Clays and Clay Miner.* **1990**, *38*, 363.
20. Pesquera, C.; Gonzalez, F.; Benito, I.; Mendioroz, S.; Pajares, J. A.; *Appl. Catal.* **1991**, *69*, 97.
21. Sterte, J.; *Preparation of Catalysis V*, Pocalet, G.; *Stud Surf. Sci. Catal* **1991**, 301.
22. Bagshaw, S. A.; Cooney, R. P.; *Chem. Mat.* **1993**, *5*, 1101.
23. Mendioroz, S.; Gonzalez, F.; Pesquera, C.; Benito, I.; Blanco, C.; Poncelet, G.; *New Frontiers in Catalysis*; Gucci, L.; Ed; *Proc. of the 10th Inter. Cong. Catal* **1993**, 1637.
24. Trillo, J. M.; Alba, M. D.; Alvero, R.; Castro, M. A.; Muñoz, A.; Poyato, J.; Tobías, M. M.; *Solid State Ionics* **1993**, *63-65*, 457.
25. Chevalier, S.; Franck, R.; Lambert, J. F.; Barthomeuf, D.; Suquet, H.; *Appl. Catal. A-Gen.* **1994**, *110*, 153.
26. Gil, A.; Massinon, A.; Grange, P.; *Microp. Mat.* **1995**, *4*, 369.
27. Mokaya, R.; Jones, W.; *J. Catal* **1995**, *153*, 76.
28. Pinnavaia, T. J.; Tzou, M. S.; Landau, S. D.; Raythatha, R. H.; *J. Mol. Catal* **1984**, *27*, 195.
29. Tichit, D.; Figueras, F.; *Pillared Layered Structures - Current Trends and Applications*; Mitchell, I.V. (Ed) **1990**, 149.
30. Auer, H.; Hofmann, H.; *Appl. Catal A: Gen.* **1993**, *97*, 23.
31. Yamanaka, S.; Hattori, M.; *Pillared Clays*, Burch, R. Ed; *Catalysis Today* **1988**, *2*, 261.
32. Yamanaka, S.; Brindley, G. W.; *Clays and Clay Miner.* **1978**, *26*, 21.
33. Sterte, J.; *Clays and Clay Miner.* **1986**, *34*, 658.
34. Sun Gida; Yan Fushan; Zhu Huihua; Liu Zhonghui; *Preparation of Catalysts IV*, Delmon, B.; Ed; **1987**, 649.
35. Admaia, F.; Bernier, A.; Grange, P.; *New frontiers in Catalysis - Proc. of the 10th Inter. Cong. Catal.* **1993**, 1629.
36. Bernier, A.; Admaia, L. F.; Grange, P.; *Appl. Catal.* **1991**, *77*, 269.
37. Lin, J. T.; Jong, S. J.; Cheng, S.; *Microp. Mat.* **1993**, *1*, 287.
38. Castillo, H. L. del; Grange, P.; *Appl. Catal. A: Gen.* **1993**, *103*, 23.
39. Tzou, M. S.; Pinnavaia, T. J.; *Pillared Clays*, Burch, R. Ed; *Catalysis Today* **1988**, *2*, 243.
40. Sychev, M.; Kotoglod, N.; Van Oers, E. M.; De Beer, V. A. J.; Van Santen, R. A.; Kornatowski, J.; Rozwadowski, M.; *Catalysis by Microporous Materials*; Beyer, H. K. Ed; *Stud. in Surf. Sci. Catal.* **1995**, *94*, 39.
41. Bartley, G. J. J.; *Pillared Clays*, Burch, R. Ed; *Catalysis Today* **1988**, *2*, 233.
42. Figueras, F.; Mattrod-Bashi, A.; Fetter, G.; Thrierr, A.; Zanchetta, J. V.; *J. Catal.* **1989**, *119*, 91.
43. Torres, E. M. F.; Grange, P.; *Chemistry of Microporous Crystals*; Invi, T.; Ed; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 97.
44. Torres, E. M. F.; Sham, E.; Grange, P.; *Catalysis Today* **1992**, *15*, 515.
45. Sterte, J.; *Pillared Clays*; Burch, R. Ed; *Catalysis Today* **1988**, *2*, 219.
46. Pinnavaia, T. J.; *Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems*; Setton, R. Ed 1986, 151.
47. Bottero, J. Y.; Cases, J. M.; Flessinger, F.; Poirier, J. E.; *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2933.
48. Johansson, G.; *Acta Chem. Scand* **1960**, *14*, 771.
49. Plee, D.; Borg, F.; Gatineau, L.; Fripiat, J. J.; *J. Am. Chem. Soc* **1985**, *107*, 2362.
50. Bradley, S. M.; Kydd, R. A.; *J. Catal* **1993**, *141*, 239.
51. Baksh, M. S.; Kikkinides, E. S.; Yang, R. T.; *Ing. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 2181.
52. Yamanaka, S.; Nishihara, T.; Hattori, M.; Suzuki, Y.; *Mat. Chem. Phys* **1987**, *17*, 87.
53. Yamanaka, S.; Hattori, M.; *Chemistry of Microporous Crystals*; Invi, T.; Ed; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *60*, 89.
54. Endo, T.; Mortland, M. M.; Pinnavaia, T. J.; *Clays Clay Miner.* **1980**, *28*, 105.
55. Pinnavaia, T. J.; Mortland, M. M.; Endo, T.; *U. S. Patente* **1983**, 4367163.
56. Torres, E. M. F.; Grange, P.; *XI Simp. Ibero Amer.*

- Catalysis*; Delmon, B.; Guanajuat, Mexico **1988**; *1*, 271.
57. Johnson, I. D.; Werpy, T. A.; Pinnavaia, T. J.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8545.
 58. Lewis, R. M.; Ott, K. C.; Van Santen, R. C.; *U. S. Patente* **1987**, 4510257.
 59. Voronkov, A. G.; *Topics in Current Chemistry*; Berlin **1982**; 199.
 60. Fetter, G.; Tichit, D.; Massiani, P.; Dutartre, R.; Figueras, F.; *12° Simp. Iberoamer. Catal.* 1990, 448.
 61. Fuentes, G. A.; *1^{er} curso Iberoamericano sobre Tamices Moleculares; Caracas, Venezuela* **1993**.
 62. Bradley, S. M.; Kydd, R. A.; *Catal. Lett.* **1991**, *8*, 185.
 63. Coelho, A. V.; Poncelet, G.; *Appl. Catal.* **1991**, *77*, 303.
 64. González, F.; Pesquera, C.; Benito, I.; Mendioroz, S.; *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.* **1991**, 587.
 65. Sterte, J.; Shabtai, J.; *Clays and Clay Miner.* **1987**, *35*, 429.
 66. Lee, W. Y.; Raythatha, R. H.; Tatrchuk, B. J.; *J. Catal.* **1989**, *115*, 159.
 67. Bergaya, F.; Barrault, J.; *Pillared Layered Structures - Current Trends and Applications*; Mitchell, I.V. Ed.; 1990, 167.
 68. Zhao, D.; Yang, Y.; Guo, X.; *Zeolites* **1995**, *15*, 58.
 69. Occelli, M. L.; Finseth, D. H.; *J. Catal.* **1986**, *99*, 316.
 70. Yamanaka, S.; Takahama, K.; *Multifuncional Mesoporous Inorganic Solids*; Sequeira, C. A. C.; Hudson, M. J. Ed 1993, 237.
 71. Moini, A.; Pinnavaia, T. J.; *Solid State Ionics* **1988**, *26*, 119.
 72. Lewis, R. M.; Van Santen, R. A.; *U. S. Patente* **1987**, 4637992.
 73. Yamanaka, S.; Tatsoo, N.; Hattori, M.; *Mater. Chem. Phys.* **1987**, *17*, 87.
 74. Pinnavaia, T. J.; Kwon, T.; Yun, S. K.; *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity* **1992**, 91.
 75. Farmer, V. C.; Adams, M. J.; Fraser, A. R.; Palmieri, F.; *Clay Miner.* **1983**, *18*, 459.
 76. Adams, M. J.; *J. Chromatogr.* **1983**, *188*, 97.
 77. Jie, G. J.; Ze, M. E.; Zhiquing, Y.; *Eur. Pat. Appl.* **1986**, 197012.
 78. Occelli, M.; *Scientific Basis for the Preparation of Catalysts, 5th Int. Symp.*; Louvain-la Neuve, Belgium 1990.
 79. Figueras, F.; *Catal. Rev. - Sci. Eng* **1988**, *30*, 457.
 80. Michot, L. J.; Pinnavaia, T. J.; *Clays Clay Miner.* **1991**, *31*, 634.
 81. Michot, L. J.; Pinnavaia, T. J.; *Chem. Mat.* **1992**, *4*, 1433.
 82. Suzuki, K.; Mori, T.; Kawase, K.; Sakami, H.; Lida, S.; *J. Chem.Soc.; Chem. Commun.* **1988**, 122.
 83. Fripiat, J. J.; *Trans. 9th Int. Congr. Soil Sci.*; Adelaide **1968**, *1*, 691.
 84. Ming-Yuan, H.; Zhonghui, L.; Enze, M.; *Pillared Clays*; Burch, R.; Ed; *Catalysis Today* **1988**, *2*, 321.
 85. Tichit, D.; Fajula, F.; Figueras, F.; Bousquet, J.; Gueguen, C.; *Catalysis by Acids and Bases*; Imerlik, B.; Ed; 1985, 351.
 86. Vaughan, D. E. W.; Lussier, R. J.; Magee, J. S.; *U. S. Patente* **1981**, 4248739.
 87. Tichit, D.; Fajula, F.; Figueras, F.; Ducourant, B.; Mascherpa, G.; Gueguen, C.; Bousquet, J.; *Clays Clay Miner.* **1988**, *36* 369.
 88. Occelli, M. L.; *Pillared Clays*, Burch, R. Ed; *Catalysis Today* **1988**, *2*, 339.
 89. Kikuchi, E.; Seki, H.; Matsuda, T.; *Preparation of Catalysis V*; Poncelet, G.; Ed, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *63*, 311.
 90. Wenyang, X.; Yizhao, Y.; Xianmei, X.; Shizheng, L.; Taoying, Z.; *Appl Catal.* **1991**, *75*, 33.
 91. Monnier, J.; Charland, J. P.; Brown, J. R.; Wilson, M. F.; *New Frontiers in Catalysis*; Guzzi, L. Ed *Proc. 10th Inter. Cong. Catal.* **1993**, 1943.
 92. Guan, J.; Yu, Z.; Fu, Y.; Lee, C.; Wang, X.; *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* **1994**, *39*, 384.
 93. Min, E.; *Zeolites and Microporous Crystals*; Hattori, T. y Yashima, T.; Ed; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *83*, 443.
 94. Kikuchi, E.; Matsuda, T.; *Pillared Clays*; Burch, R. Ed; *Catalysis Today* **1988**, *2*, 297.
 95. Occelli, M. L.; *Preparation of Catalysts V*, Poncelet Ed; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 287.
 96. Gonzalez, F.; Pesquera, C. Benito, I.; Mendioroz, S.; Poncelet, G.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun* **1992**, 491.
 97. Jiang, D.; Sun, T.; Min, E.; He, M.; *Proc. 9th Inter. Zeolite Conf.*; Ballmoos Ed; USA 1993, 631.
 98. Doblin, C.; Mathews, J. F.; Turney, T. W.; *Catal. Lett.* **1994**, *23*, 151.
 99. Swarnakar, R.; Brandt, K. B.; Kydd, R. A.; *Appl. Catal. A- Gen.* **1996**, *142*, 61.
 100. Kikuchi, E.; Matsuda, T.; Fujiki, H.; Morita, Y.; *Appl. Catal.* **1984**, *11*, 331.
 101. Matsuda, T.; Nagashima, H.; Kikuchi, E.; *Appl. Catal.* **1988**, *45*, 171.
 102. Kikuchi, E.; Matsuda, T.; *Chemistry of Microporous Crystals*; Invi, T.; Ed; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 377.
 103. Kojima, M.; Hartford, R.; O'connor; *J. Catal.* **1991**, *128* 487.
 104. Kikuchi, E.; Matsuda, T.; *New Aspects of the Spillover Effects in Catalysis*; Inui, T.; Ed; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, 77.
 105. Kikuchi, E.; Matsuda, T.; Ueda, J.; Morita, Y.; *Appl. Catal.* **1985**, *16*, 401.
 106. Mori, T.; Suzuki, K.; *Chem. Lett.* **1989**, 2165.
 107. Bouchet, F.; Fijisama, H.; Kato, M.; Yamaguchi, T.; *Zeolites and Related Microporous Materials*; Weikamp, J.; Ed; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 267.
 108. Molina, R.; Schütz, A.; Poncelet, G.; *J. Catal.* **1994**, *145*, 79.
 109. Doblin, C.; Mathews, J.; Turney, T. W.; *Appl. Catal.* **1991**, *70*, 197.
 110. Molina, R.; Moreno, S.; Coelho, A. V.; Martens, J. A.; Jacobs, P. A.; Poncelet, G.; *J. Catal.* **1994**, *148*, 304.
 111. Rightor, E. G.; Tzou, M. S.; Pinnavaia, T. J.; *J. Catal.* **1991**, *130*, 29.
 112. Constatini, M.; Popa, J. M.; *Patente Europea* **1994**, 299893.
 113. Del Castillo, H. L.; Gil, A.; Grange, P.; *Clays and Clay Miner.* **1996**, *44*, 706.
 114. Del Castillo, H. L.; Gil, A.; Grange, P.; *Catal. Lett.* **1996**, *36*, 237.
 115. Atkins, M. P.; *Pillared Layered Structures - Current Trends and Applications*; Mitchell, I.V. Ed; 1990, 159.
 116. Horio, M.; Suzuki, K.; Matsuda, H.; Mori, T.; *Appl. Catal.* **1991**, *72*, 109.
 117. Kokal, J.; *U. S. Patente* **1991**, 5034564.
 118. Butruille, J. R.; Pinnavaia, T. J.; *Catal. Lett.* **1992**, *12*, 187.
 119. Butruille, J. R.; Pinnavaia, T. J.; *Catalysis Today* **1992**, *14*, 141.
 120. Choudary, B. M.; Kantam, M. L.; Sateesh, M.; Rao, K. K.; Santhi, P. L.; *Appl. Catal. A- Gen.* **1997**, *149*, 257.
 121. Geatti, A.; Lenarda, M.; Storaro, L.; Ganzerla, R.; Perissinotto, M.; *J. Mol. Catal. A - Chem.* **1997**, *121*, 111.
 122. Ladavos, A. K.; Pomonis, P. J.; *Preparation of catalysis V*; Poncelet, G.; Ed; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *63*, 319.
 123. Sychev, M.; De Beer, V. H. J.; Van Santen, R. A.; Prihoko, R.; Goncharuk, V.; *Zeolites and Related Materials*; Weikamp, J.; Ed; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 267.
 124. Hao, Y.; Tao, D.; Zheng, J.; *Appl. Catal.* **1994**, *115*, 219.

125. Jones, J. R.; Purnell, J. H.; *Catal. Lett.* **1994**, *28*, 283.
126. Mokaya, R.; Jones, W.; *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.* **1994**, 929.
127. Ladavos, A. K.; Trikalitis, P. N.; Pomonis, P. J.; *J. Mol. Catal. A - Chem.* **1996**, *106*, 241.
128. Villemain, D.; Labiad, B.; *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 3181.
129. Yang, R. T.; Chen, J. P.; Kikkiniades, E. S.; Cheng, L. S.; Cichannowicz, J. E.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 1440.
130. Cheng, L. S.; Yang, R. T.; Chen, N.; *J. Catal.* **1996**, *164*, 70.
131. Chen, J. P.; Yang, R. T.; *Chem. Eng. Comm* **1996**, *153*, 161.
132. Bahrnowski, K.; Janas, J.; Machej, T.; Serwicka, E. M.; Vartikian, L. A.; *Clay Miner.* **1997**, *32*, 665.
133. Lenardo, M.; Ganzerla, R.; Stopraro, L.; Enzo, S.; Zaroni, R.; *J. Mol. Catal.* **1994**, 201.
134. Choudary, B. M.; Shobha Rani, S.; Subba Rao, Y. V.; *New Frontiers in Catalysis*; Gucci, L.; Ed; - *Proc. 10th Inter. Cong. Catal.* **1993**, 1247.
135. Lourvanij, K.; Rorrer, G. L.; *Appl. Catal. A - Gen.* **1994**, *109*, 147.
136. Lourvanij, K.; Rorrer, G. L.; *J. Chem. Tec. Biotech.* **1997**, *69*, 35.
137. Gil, A.; Montes, M.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1431.
138. Cavani, F.; Trifiró, F.; Vaccari, A.; *Catalysis Today* **1991**, *11*.
139. Rey García, F.; Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias 1992.
140. Chibwe, M.; Valim, J. B.; Jones, W.; *Multifunctional Mesoporous Inorganic Solids*; Sequeira, C. A. C. y Hudson, M. J. Ed; *NATO ASI Series - C400* **1993**, 191.
141. Zikmund, M.; Hrciarova, K.; *Chem. Listy* **1997**, *91*, 169.
142. Crepaldi, E. L.; Valim, J. B.; *Quím. Nova* **1998**, *21*, 300.
143. Lagaly, G.; Benneke, L.; *Colloid Polym. Sci.* **1991**, *269*, 1198.
144. Kwon, T.; Tsigdinos, G. A.; Pinnavaia, T. J.; *J. Am. Chem Soc.* **1988**, *110*, 3653.
145. Drezdzon, M. A.; *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4628.
146. Dimotakis, E. D.; Pinnavaia, T. J.; *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2393.
147. Narita, E.; Kaviratna, P.; Pinnavaia, T. J.; *Chem. Lett.* **1991**, 805.
148. Kooli, F.; Rives, V.; Ulibarri, M. A.; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5114.
149. Kooli, F.; Rives, V.; Ulibarri, M. A.; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5122.
150. Arco, M. del; Galiano, M. V. G.; Rives, V.; Trujillano, R.; Malet, P.; *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6362.
151. Twu, J.; Dutta, P. K.; *J. Catal.* **1990**, *124*, 503.
152. Ulibarri, M. A.; Labajos, F. M.; Rives, V.; Kagunya, W.; Jones, W.; Trujillano; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *244*, 167.
153. Depege, C.; Bigey, L.; Forano, C.; Roy, A.; Besse, J. P.; *J. Solid State Chem.* **1996**, *126*, 314.
154. Chibwe, K.; Jones, W.; *J. Chem. Soc.; Chem. Comm.* **1989**, 926.
155. Chibwe, K.; Jones, W.; *Chem. Mat.* **1989**, *1*, 489.
156. Levin, D.; Soled, S. L.; Ying, J. Y.; *Nanotechnology* **1996**, *16*, 237.
157. Kooli, F.; Jones, W.; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6237.
158. Bhattacharyya, A.; Hall, D. B.; Barnes, T. J.; *Appl. Clay Sci.* **1995**, *10*, 57.
159. Kwon, T.; Pinnavaia, T. J.; *Chem. Mat.* **1989**, *1*, 381.
160. Weber, R. S.; Gallezot, P.; Lefebvre, F.; Suib, S. L.; *Microp. Mat.* **1993**, *1*, 223.
161. Yun, S. K.; Constantino, V. R. L.; Pinnavaia, T. J.; *Microp. Mat.* **1995**, *4*, 21.
162. Hu, C.; He, Q.; Zhang, Y.; Wang, E.; Okuhara, T.; Misono, M.; *Catalysis Today* **1996**, *30*, 141.
163. Kwon, T.; Pinnavaia, T. J.; *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, 23.
164. Dommaille, P. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7677.
165. Altenau, J. J.; Pope, M. T.; Prados, R. A.; So, H.; *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 417.
166. Mooney, R. W.; Chiola, V.; Hoffman, C. W. W.; Vanderpool, C. D.; *J. Electrochem. Soc.* **1962**, *109*, 1179.
167. Bernal, M. E. P.; Casero, R. R.; Pinnavaia, T. J.; *Catal. Lett.* **1991**, *11*, 55.
168. Iliev, V. I.; Ileva, A.; Dimitrov, L. D.; *Appl. Catal. A - Gen.* **1995**, *126*, 333.
169. Labajos, F. M.; Rives, V.; Ulibarri, M. A.; *Multifunctional Mesoporous Inorganic Solids*, Sequeira, C. A. C. y Hudson, M. J. Ed; *NATO ASI Series - C400* 1993, 207.
170. Reichle, W. T.; *Chem. Tech* **1986**, 58.
171. Chibwe, M.; Jones, W.; *Pillared Layered Solids*; IV Mitchell (Ed) 1990, 67.
172. Tatsumi, T.; Yamamoto, K.; Tajima, H.; Tominaga, H.; *Chem. Lett.* **1992**, 815.
173. Tatsumi, T.; Tajima, H.; Yamamoto, K.; Tominaga, H.; *New Frontiers in Catalysis*; Gucci, L.; Ed Proc. 10th Inter. Cong. Catal. 1993, 1703.
174. Yun, S. K.; Constantino, V. R. L.; Pinnavaia, T. J.; *Clays and Clay Miner.* **1995**, *43*, 503.
175. Gardner, E.; Pinnavaia, T. J.; *Appl. Catal. A - Gen.* **1998**, *167*, 65.
176. Clearfield, A.; Kuchenmeister, M.; *ACS Symposium Series* **1992**, *499*, 128.
177. López, A. J.; Castellón, E. R.; Pastor, P. O.; *Composición, Propiedades y Aplicaciones de Sólidos Nanoestructurados*; Espinós, Ed; *ICMSE Sevilla*, 1995, 83.
178. Troup, J. M.; Clearfield, A.; *Inorg. Chem.* **1997**, *16*, 3311.
179. Clearfield, A.; Roberts, B. D.; *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3237.
180. Ferragina, C.; Massucci, M. A.; Patrono, P.; La Ginestra, A.; Tomlinson, A. A. G.; *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.* **1986**, 265.
181. Massucci, M. A.; La Ginestra, A.; Tomlinson, A. A. G.; Ferragina, C.; Patrono, P.; Cafarelli, P.; *Pillared Layered Structures - Current Trends and Applications*; Mitchell, I.V.; Ed 1990, 127.
182. Alberti, G.; Constantino, U.; Allulli, S.; Tomassini, N.; *J. Inorg. Nucl. Chem* **1978**, *40*, 1113.
183. Alberti, G.; Casciola, M.; Constantino, U.; *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *107*, 256.
184. Pastor, P. O.; López, A. J.; Torres, P. M.; Castellón, E. R.; Tomlinson, A. A. G.; *J. Chem. Soc.; Chem. Comm.* **1989**, 751.
185. Tomlinson, A. A. G.; *Pillared Layered Structures- Current Trends and Applications*; Mitchell, I.V.; Ed 1990, 91.
186. Alberti, G.; *Multifunctional Mesoporous Inorganic Solids*; Sequeira, C. A. C. y Hudson, M. J. Ed; *NATO ASI Series - C400* 1993, 179.
187. Alberti, G.; Constantino, U.; Marmottini, F.; Vivani, R.; Zappelli, P.; *Pillared Layered Structures- Current Trends and Applications*; Mitchell, I.V.; Ed 1990, 119.
188. Torres, P. M.; Pastor, P. O.; Castellon, E. R.; Lopez, A. J.; Tomlinson, A. A. G.; *Pillared Layered Structures- Current Trends and Applications*; Mitchell, I.V.; Ed 1990, 137.
189. Clearfield, A.; *Multifunctional Mesoporous Inorganic Solids*; Sequeira, C. A. C. y Hudson, M. J. Ed; *NATO ASI Series - C400* 1993, 159.
190. Farfán, E. M.; Rodríguez, J. M.; Lara, M. M.; López, A. J.; *Solid State Ionic* **1993**, *506*, 63.
191. Lopez, A. J.; Torres, P. M.; Pastor, P. O.; Castellon, E. R.; Tomlinson, A. A. G.; *Multifunctional Mesoporous Inorganic Solids*; Sequeira, C. A. C. y Hudson, M. J. Ed; *NATO ASI Series - C400* 1993, 273.
192. Pastor, P. O.; Rodríguez, J. M.; Torres, P. M.; Castellon, E. R.; López, A. J.; *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 179.
193. González, J. S.; López, A. J.; Lara, M. M.; *J. Solid State Chem.* **1995**, *120*, 381.

194. Jones, D. J.; Cassagneau, T.; Roziere, J.; *Multifuncional Mesoporous Inorganic Solids*; Sequeira, C. A. C. y Hudson, M. J. Ed; *NATO ASI Series - C400* 1993, 289.
195. Dines, M. B.; Cooksey, R. E.; Griffith, P. C.; Lane, R. H.; *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1003.
196. Dines, M.; Griffith, P. C.; *Polyhedron* **1983**, 2, 607.
197. Dines, M.; Di Giacomo, P. D.; Griffith, P. C.; Cooksey, R. E.; Callahan, K. P.; Lane, R. H.; *Chemically Modified in Catalysis - ACS Symp. Sez.* **1982**, 192, 223.
198. Bein, T.; Enzel, P.; *Electron Transfer in Biology and the Solid State, ACS series*, 1991.
199. Jimenez Lopez, A.; Maza Rodriguez, J.; Rodriguez Castellon, E.; *J. Mol. Catal. A - Chem.* **1996**, 108, 175.
200. Torres, P. M.; Pastor, P. O.; Castellón, E. R.; López, A. J.; Tomlinson, A. A. G.; *J. Mat. Chem.* **1991**, 1, 319.
201. Torres, P. M.; Pastor, P. O. Castellón, E. R.; López, A. J.; Tomlinson, A. A. G.; *J. Solid State Chem.* **1991**, 94, 368.
202. Ruiz, A. G.; Ramos, T. R.; Fierro, J. L. G.; López, A. J.; Pastor, P. O.; Torres, P. M.; *Appl. Catal.* **1992**, 92, 81.
203. Criado, C.; Barrado, J. R. R.; Torres, P. M.; Pastor, P. O.; Castellón, E. R.; López, A. J.; *Solid State Ionics* **1993**, 61, 139.
204. Pastor, P. O.; Rodriguez, J. M.; López, A. J.; Ramos, J. R.; Ruiz, A. G.; Fierro, J. L. G.; *Proc. IV European Workshop Meeting "New Developments in Selective Oxidation"* 1993.
205. Santamaria Gonzalez, J.; Martinez Lara, M.; Jimenez Lopez, A.; *J. Chem. Soc. - Faraday Trans.* **1997**, 93, 493.
206. Anthony, R. G.; Dosch, R. G.; *Preparation of Catalysts V*; Poncelet Ed; *Stud. Surf Sci. Catal.* **1991**, 637.
207. Schwieger, W.; Heidemann, D.; Bergk, K. H.; *Rev. Chim. Miner.* **1985**, 22, 639.
208. Treacy, M. M.; Rice, S. B.; Jacobson, A. J.; Lewandowski, J. T.; *Chem. Mat.* **1990**, 2, 279.
209. Dailey, J. S.; Pinnavaia, T. J.; *Chemi. Mat.* **1992**, 4, 855.
210. Kosuge, K.; Tsunashima A.; *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.* **1995**, 2427.
211. Landis, M. E.; Aufdembrik, B. A.; Chu, P.; Johnson, I. D.; Kirker, G. W.; Rubin, M. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3189.
212. Inagaki, S.; Fukoshima, Y.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kuroda, K.; Kato, C.; *Proc. of the 9th Inte. Zeolite Conf.*; Ballmoos, R. V.; Ed; Montreal 1992, 395.
213. Dion, M.; Ganne, M.; Tournaux, M.; *Mat. Res. Bull* **1981**, 16, 1429.
214. Jacobson, A. J.; Johnson, J. W.; Lewandowski, J. T.; *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3727.
215. Matsuda, T.; Udagawa, M.; Kunou, I.; *Catalysis by Microporous Materials* Beyer, H. K.; Ed.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, 94, 71.
216. Breck, D.; *Zeolite Molecular Sieves. Structure, Chemistry and Use*; J.Wiley, New York 1974.
217. Rubin, M. K.; Chu, P.; *U. S. Patent* **1990**, 4954325.
218. Puppee, L.; Weissner, J.; *U. S. Patente* **1984**, 4439409.
219. Zones, S. I.; Holtermann, D. I.; Innes, R. A.; Pecoraro, T. A.; Santilli, D. S.; Ziemer, J. N.; *U. S. Patente* **1989**, 4826667.
220. Bennett, J. M.; Chang, C. D.; Lawton, S. L.; Leonowicz, M. E.; Lissy, D. N.; Rubin, M. K.; *U. S Patente* **1993**, 5236575.
221. Lawton, S. L; Fung, A. S.; Kennedy, G. J.; Alemany, L. B.; Chang, C. D.; Hatzikos, G. H.; Lissy, D. N.; Rubin, M. K.; Timken, H. K. C.; Steuernagel, S.; Woessner, D. E.; *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 3788.
222. Fung, A. S.; Lawton, S. L; Roth, W. J.; *U. S. Patente* **1994**, 5362697.
223. Leonowicz, M. E.; Lawton, J. A.; Lawton, S. L.; Rubin, M. K.; *Science* **1994**, 264, 1910.
224. Millini, R.; Perego, G.; Parker, W. O.; Bellussi, G.; Carluccio, L.; *Microp. Mat.* **1995**, 4, 221.
225. Kresge, C. T.; Roth, W. L.; Simons, K. G.; Vartuli, J. C.; *Patente Mundial*, WO92/11934.
226. Roth, W. J.; Kresge, C. T.; Vartulli, J. C.; Lenowicz, M. E.; Fung, A. S.; Mc Cullen, S. B.; *Catalysis by Microporous Materials* Beyer H. K.; Ed; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, 94.