

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/229060214>

COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE UNA BENTONITA MODIFICADA CON MANGANESO EN LA OXIDACIÓN EN FASE HÚ....

Article · May 2009

CITATIONS

0

READS

246

6 authors, including:



Angela M. Delgado

2 PUBLICATIONS 0 CITATIONS

SEE PROFILE



Alfonso E. Ramírez

Universidad del Cauca

22 PUBLICATIONS 24 CITATIONS

SEE PROFILE



Miguel Angel Vicente

Universidad de Salamanca

192 PUBLICATIONS 4,144 CITATIONS

SEE PROFILE



Antonio Gil

Universidad Pública de Navarra

205 PUBLICATIONS 4,106 CITATIONS

SEE PROFILE

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Development and Application of the Advanced Oxidation Technology (CWPO) for enhancing drinking water quality in Nariño Province - Colombia" [View project](#)



Study of the natural organic matter and pathogens removal from drinking water by the advanced oxidation process CWPO [View project](#)

**COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE UNA BENTONITA MODIFICADA
CON MANGANESO EN LA OXIDACIÓN EN FASE HÚMEDA DE NARANJA
DE METILO CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO**

Ángela M. Delgado,* Alfonso E. Ramírez,** Luis A. Ramírez,** Miguel A.
Vicente,** Antonio Gil**** y Luis A. Galeano*¹

*Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis GIMFC, Departamento de Química – Universidad de Nariño. Calle 18 con Cra. 50 Campus Torobajo, Pasto – Colombia. **Laboratorio de Catálisis, Departamento de Química - Universidad del Cauca. Sede Tulcán, Popayán - Colombia. ***Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced, S/N 37008, Salamanca. ****Departamento de Química Aplicada. Universidad Pública de Navarra. Campus de Arrosadía s/n, 31006 Pamplona.

RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio comparativo en el que se introduce manganeso en una bentonita colombiana proveniente del Valle del Cauca (BVC) utilizando tres métodos: *i*) pilarización con Al_2O_3 y posterior impregnación húmeda con una disolución acuosa de manganeso, *ii*) co-intercalación con una disolución oligomérica mixta de Al-Mn seguida de una etapa de calcinación y *iii*) homoionización con Mn^{2+} y posterior formación *in-situ* de agregados tipo MnS. Los sólidos resultantes son caracterizados por espectroscopía de absorción atómica (EAA), capacidad de intercambio catiónico (CIC) y difracción de rayos X en polvo (DRX), y evaluados como catalizadores en la oxidación de naranja de metilo con peróxido de hidrógeno

¹ Correo electrónico de contacto: alejandrogaleano@udenar.edu.co

en medio acuoso. El método de formación *in-situ* de agregados tipo MnS presenta una mayor eficiencia en la inserción del metal sobre el aluminosilicato que los otros dos métodos, generando materiales estables a la lixiviación química del manganeso en el medio fuertemente oxidante de la reacción. Los catalizadores obtenidos son activos bajo condiciones muy suaves de reacción, temperatura ambiente (18°C) y presión atmosférica (0,7 atm). Los materiales pueden operar en condiciones de pH cercanas a la neutralidad (7,5), características de la mayoría de efluentes acuosos contaminados con compuestos orgánicos, en comparación con las condiciones de pH ácido que necesitan las arcillas modificadas con Fe o Cu como metales activos en la misma reacción.

Palabras clave: Arcilla pilarizada, Catalizadores soportados, Impregnación de manganeso, Oxidación catalítica de colorantes, Agregados tipo MnS.

INTRODUCCIÓN

La contaminación con compuestos orgánicos biorefractarios presentes en las aguas residuales, generadas principalmente en procesos industriales y actividades agrícolas, es un problema ambiental crítico que puede ser remediado mediante oxidación catalítica. Tecnologías como la oxidación catalítica con peróxido en fase húmeda, acrónimo en inglés *CWPO*, pueden lograr la oxidación de los contaminantes refractarios eliminándolos por completo. Alternativamente, estos compuestos pueden ser transformados en

un primer paso en subproductos menos tóxicos, sobre los cuales los métodos biológicos convencionales pueden operar de manera eficiente oxidándolos cuantitativamente hasta dióxido de carbono (1,2). Complejos de hierro, cobre y manganeso son utilizados como catalizadores muy activos en procesos de oxidación de interés ambiental basados en el mecanismo Fenton (3).

Entre los soportes de catalizadores metálicos más empleados en los últimos años para la obtención de materiales nanoestructurados activos se encuentran los minerales de arcilla, los cuales ofrecen una alta superficie específica y estabilidad a un bajo precio (4). A pesar de las interesantes propiedades catalíticas que presentan los óxidos de manganeso en procesos catalíticos que incluyen reacciones redox, son pocos los estudios de preparación y caracterización de arcillas modificadas por intercalación con Mn (5-7), y limitados los trabajos científicos en los que se describe su comportamiento catalítico en la reacción *CWPO* para la eliminación de contaminantes orgánicos en medio acuoso. Dada la aparente dificultad para estabilizar manganeso en arcillas por métodos convencionales de intercalación/pilarización (5-7), es necesario explorar estrategias alternativas como la estabilización de agregados o “clusters” de Mn en el espacio interlaminar de las arcillas. Recientemente se han publicado varios trabajos sobre la preparación *in-situ* de agregados de manganeso tipo MnS en los poros de una zeolita tipo laumontita, mediante un método de intercambio catiónico seguido de tratamiento con sulfuro de hidrógeno (8). Esta nueva ruta sintética podría permitir introducir el manganeso

en la estructura porosa de las arcillas. Éste es por tanto uno de los objetivos de este trabajo de investigación.

La inmovilización de agregados MnS en matrices inorgánicas ha sido repetidamente estudiada en la última década, por sus propiedades semiconductoras de gran interés para aplicaciones principalmente optoelectrónicas (8-10). Sin embargo, aunque se estudió hace algún tiempo el comportamiento catalítico de éste y otros sulfuros metálicos confinados en estructuras tipo zeolita en la oxidación de clorobenzenos a alta temperatura (11), hasta donde llega nuestro conocimiento, este tipo de materiales no han sido evaluados como catalizadores en la oxidación de contaminantes orgánicos en medio acuoso empleando peróxido de hidrógeno.

En el presente trabajo se compara la eficiencia de inserción y estabilización de manganeso en la estructura de una bentonita colombiana proveniente del Valle del Cauca (BVC), mediante tres estrategias orientadas hacia la obtención de materiales expandidos con alta estabilidad química del metal y alta actividad en la reacción de oxidación del naranja de metilo con peróxido de hidrógeno en medio acuoso.

MATERIALES Y MÉTODOS

Como material de partida se emplea una bentonita Colombiana proveniente del Valle del Cauca (BVC), caracterizada fisicoquímica y mineralógicamente en

trabajos anteriores (12,13). Con el fin de depurar las fases expansibles del material, la fracción de partículas con un diámetro menor a $2 \mu\text{m}$ se separa por sedimentación diferencial empleando la ley de Stokes. Su capacidad de intercambio de cationes (CIC) es 74 meq/100g.

Modificación de la arcilla

El primer método de modificación consistió en la impregnación con manganeso de la arcilla BVC previamente intercalada con aluminio. Para ello, la arcilla inicialmente se intercala con una disolución hidrolizada de Al^{3+} , preparada a partir de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, con una razón de $18 \text{ meq}_{\text{Al}^{3+}}/\text{g}_{\text{arcilla}}$, de acuerdo con el método propuesto por Barrault y *col.* (14). La arcilla se separa de la disolución de intercalación mediante centrifugación y se lava con agua destilada para eliminar los iones que quedan sobre el sólido. A continuación, se seca a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y se calcina en aire a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo de 2 h (sólido AIPBVC). Posteriormente, se impregna con la cantidad necesaria para alcanzar un contenido final de 2 % en peso de Mn, utilizando una disolución acuosa de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ al 1 % en peso. El sólido impregnado se seca a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y se calcina a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h (sólido Mn/AIPBVC).

La segunda metodología para la inserción del manganeso fue la intercalación de la arcilla con una disolución oligomérica mixta Al-Mn, es decir, el manganeso se incorpora a la disolución intercalante antes de proceder a su hidrólisis. Se utilizó la misma razón Al/arcilla que en el método anterior, $18 \text{ meq}_{\text{Al}^{3+}}/\text{g}_{\text{arcilla}}$, añadiendo $2 \text{ meq}_{\text{Mn}^{2+}}/\text{g}_{\text{arcilla}}$, utilizando como sal de partida

$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, por lo que la razón total Metal/arcilla es 20 meq/g y el porcentaje atómico de Mn en la disolución de intercalación es 10 %. La disolución resultante se hidroliza con NaOH 0,2 M, con una razón molar OH^- /Metal de 2,0, valor comúnmente empleado en la modificación de arcillas con pilares mixtos basados en Al (12,14,15). La disolución intercalante se deja durante 2 h a 70 °C sin agitación, se enfría y se adiciona lentamente a temperatura ambiente sobre una suspensión de arcilla al 2 % en peso en agua, manteniendo agitación constante. El sólido obtenido se seca a 60 °C y se calcina a 400 °C, denominándose Mn-AIPBVC.

El tercer método de incorporación de manganeso a la arcilla se basó en la formación *in-situ* de agregados tipo MnS, adaptando el procedimiento propuesto por Iacomí y col. (8) para sintetizar agregados tipo MnS en zeolitas. Como primer paso se homoioniza repetidamente la arcilla con una disolución 1,0 M de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La forma *manganesica* (Mn-BVC) de la bentonita se expone a un exceso de H_2S mediante flujo constante de 40 cm^3/min a 77 °C ó 100 °C durante 12 h, en un horno cilíndrico provisto con control de temperatura. Una fracción de los sólidos obtenidos se trata a 200 °C y otra a 400 °C durante 2 h. Los sólidos se denominan MnS-77BVC/200°C, MnS-77BVC/400°C, MnS-100BVC/200°C y MnS-100BVC/400°C, respectivamente, dependiendo de las temperaturas de tratamiento y de calcinación. De esta forma se puede estudiar el efecto de estas dos temperaturas de tratamiento sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los materiales resultantes.

Caracterización fisicoquímica

La capacidad de intercambio catiónico del material de partida y de los sólidos modificados se determina por intercambio extensivo con acetato de amonio seguido de análisis micro-Kjeldahl empleando una metodología previamente estandarizada (12). El análisis elemental por espectroscopía de absorción atómica se lleva a cabo en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 2380, cuantificando Al, Si, Mn, Fe, Na y Mg, previa disolución de los sólidos por digestión con HF. Los difractogramas de rayos X se realizaron en un equipo Rigaku modelo D-MAX-III/B a 40 kV y 20 mA empleando radiación $\text{CuK}\alpha$. Los difractogramas de los materiales modificados fueron registrados entre 2 y $20^\circ 2\theta$ a una velocidad de barrido de $2^\circ 2\theta/\text{min}$.

Evaluación catalítica

El comportamiento catalítico de los materiales se evalúa en un reactor de vidrio de una capacidad de 250 cm^3 a temperatura y presión ambiente del laboratorio (18°C y $0,7 \text{ atm}$). En todos los casos se utilizan 100 cm^3 de una disolución de 100 mg/L de naranja de metilo (NM) y $0,5 \text{ g}$ de catalizador, con burbujeo de aire y agitación magnética constante (200 rpm). El tiempo cero de la reacción se considera como el inicio de la adición de una disolución $0,1 \text{ M}$ de H_2O_2 como agente oxidante, a razón de $2 \text{ cm}^3/\text{h}$ hasta alcanzar 4 h totales de reacción. Teniendo en cuenta que las condiciones de pH del medio tienen una marcada influencia sobre la velocidad y el porcentaje de degradación final del

contaminante, el pH se ajusta a 7,5 según valor establecido previamente como el de mayor actividad-estabilidad para el manganeso en fases tipo perovskita aplicadas en la misma reacción (10). Se toman muestras de la disolución hasta los 240 minutos de reacción, haciendo un seguimiento de la concentración de NM a 486 nm en un espectrofotómetro HACH 2010. Al final del ensayo, el catalizador se separa mediante filtración a vacío y se determina la concentración de manganeso en el sobrenadante mediante EAA. De esta forma se hace un seguimiento de la estabilidad del metal bajo las condiciones de reacción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en el análisis químico mediante EAA, así como la CIC del material de partida y los sólidos modificados se presentan en la tabla 1. El análisis químico evidencia que en todos los casos se logró incorporar manganeso en diferentes cantidades. No obstante, para el material cointercalado (Mn-ALPBVC) se confirman las muy bajas proporciones de manganeso que se pueden estabilizar mediante cohidrólisis en disoluciones mixtas con aluminio empleando el método convencional de intercalación/pilarización, en concordancia con resultados bibliográficos (6). El contenido en manganeso en este sólido resulta bastante inferior al del sólido impregnado, cuyo contenido en Mn, 1,9%, es lógicamente muy próximo al valor planeado, diferenciándose del mismo únicamente por el distinto grado de hidratación del sólido arcilloso en las distintas etapas de la síntesis. Por su

parte, los materiales homoionizados y tratados con H₂S logran alcanzar eficiencias de inserción del metal muy altas y comparables con las obtenidas por impregnación. El porcentaje de carga compensada (%CC), expresado como la proporción de la CIC inicial que logró ser compensada con policiones metálicas, permite hacer correlaciones interesantes con el análisis químico elemental.

Tabla 1. Contenido de manganeso en cada sólido, porcentaje de la cantidad de manganeso utilizada en cada tratamiento que ha sido incorporada a los sólidos, porcentaje de la capacidad de intercambio catiónico inicial compensada durante los distintos tratamientos (%CC), y porcentaje de depuración de naranja de metilo (NM) para los sólidos obtenidos.

Sólido	Mn (%)	Eficiencia de incorporación de Mn (%)	% CC	Depuración de NM**
AIPBVC	0,02	-	n.d.*	10
Mn/AIPBVC	1,90	-	36	42
Mn-AIPBVC	0,04	1,7	72	37
MnS77-BVC/200°C	1,60	80,3	66	72
MnS77-BVC/400°C	1,70	84,0	44	70
MnS100-BVC/200°C	1,50	74,7	72	69
MnS100-BVC/400°C	1,70	82,1	38	78

* No determinado. **Tiempo de reacción = 4h.

Pese a que en el material preparado por cohidrólisis Al-Mn se fija muy poca cantidad de manganeso, se observa una mayor eficiencia en la compensación de carga respecto al intercalado seguido de impregnación húmeda. Esto sugiere una naturaleza diferente de los policiones de intercalación en ambos casos, la presencia de manganeso puede variar las condiciones de formación

de los policationes, que pueden presentar diferente carga y así compensar distinto número de cationes de cambio. Por otro lado, aunque el proceso de intercalación es idéntico para ambos sólidos, con la única diferencia de la presencia de manganeso en la disolución de intercalación del primero de ellos, debe tenerse en cuenta que el segundo sólido ha sufrido un tratamiento adicional en su preparación, la impregnación con el nitrato de manganeso y posterior calcinación a 400 °C. La presencia de las especies de manganeso impregnadas puede bloquear parcialmente el acceso a la interlámina de la arcilla, impidiendo el intercambio de los cationes de cambio situados en su interior por amonio en el posterior proceso de determinación de la CIC. En los materiales modificados con MnS, ambos sólidos calcinados a 400 °C presentan valores de CIC compensada muy similares, y a su vez similares al del sólido impregnado. Cuando la temperatura de calcinación es 200 °C, la carga compensada es mayor, probablemente porque los agregados de MnS no sean aún estables y el tratamiento con acetato amónico sea capaz de disolverlos, al menos parcialmente, mientras que la calcinación a mayor temperatura los estabiliza impidiendo su disolución. Debe también remarcarse que el tratamiento para la formación de estos agregados a 100 °C parece compensar la CIC de forma ligeramente más eficaz que cuando este tratamiento se realiza a 77 °C, aunque las diferencias no son demasiado grandes, puesto que apenas superan el error del método de determinación.

El desplazamiento de la reflexión d_{001} hacia ángulos más bajos que se observa por DRX es una evidencia directa de la expansión del espacio interlaminar en

la fracción esmectita de las bentonitas (Figura 1). La muestra de partida presenta un espaciado basal de 13,7 Å, que aumenta hasta 17,2 Å en el sólido co-intercalado Mn-AIPBVC. En el caso del sólido impregnado, conserva su espaciado basal a 19,9 Å, aunque con una señal poco nítida, debido al tratamiento de impregnación y posterior calcinación al que se somete a este sólido. Por su parte, el análisis difractométrico de los materiales modificados con agregados MnS muestra que los sólidos calcinados a 200 °C presentan espaciados basales del orden de 15,2 Å, evidenciando la expansión de la arcilla. Este espaciado basal es muy similar al valor de 14,8 Å, que ha sido publicado recientemente para un sólido preparado por formación *in situ* de agregados tipo MnS en una montmorillonita, mediante reacción en estado sólido durante 4 meses a temperatura ambiente (10). El efecto de la reflexión (001) aparece con mucha menor nitidez en los sólidos calcinados a 400 °C, posiblemente por un colapso parcial de las láminas al calcinar a mayor temperatura, inducido por la desagregación de los clusters durante el calentamiento con eventual oxidación de parte de ellos hasta sulfatos o incluso óxidos superficiales de Mn. De hecho, el difractograma que se obtiene es similar al de una arcilla colapsada, aunque debe tenerse en cuenta que en las arcillas naturales este colapso no ocurre hasta temperaturas más elevadas, con lo que parece que la presencia de los clusters de Mn induce que este colapso se produzca más fácilmente. Posiblemente este efecto de desestabilización se pueda evitar llevando a cabo la calcinación en atmósfera inerte, o en presencia del mismo flujo de H₂S empleado en la etapa previa.

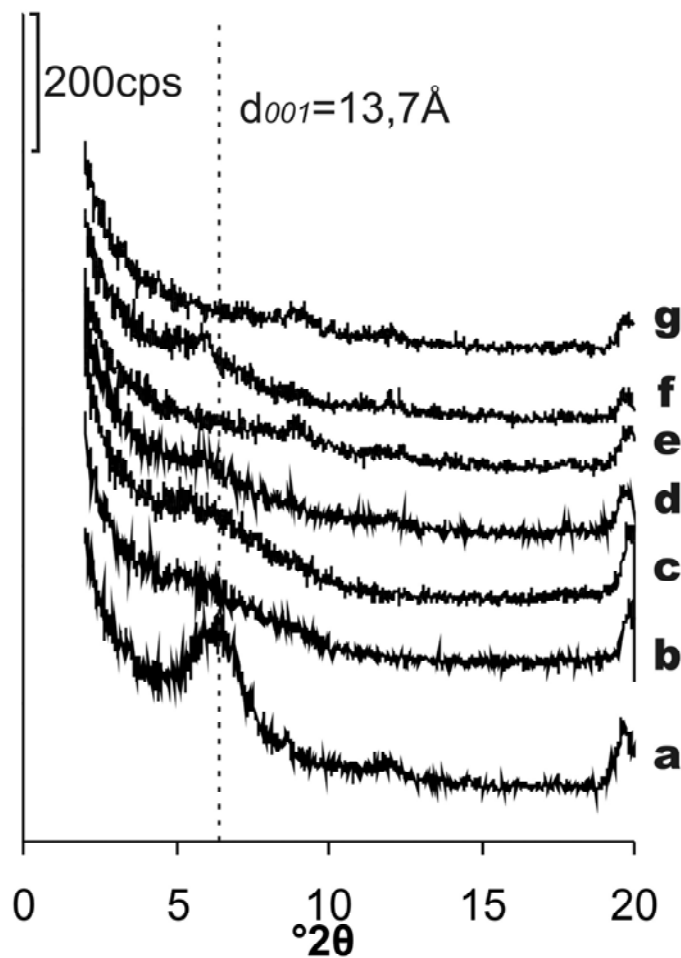


Figura 1. Difractogramas de rayos X en polvo, de los siguientes sólidos: a) BVC, b) Mn/AIPBVC, c) Mn-AIPBVC, d) MnS77-BVC/200°C, e) MnS77-BVC/400°C, f) MnS100-BVC/200°C, g) MnS100-BVC/400°C.

Por último, el pico correspondiente al espaciado basal se desplaza hacia un ángulo más bajo y presenta mayor intensidad en el caso del tratamiento con sulfuro de hidrógeno a 100 °C que a 77 °C, mostrando que se puede lograr una mejor condensación de los agregados a mayor temperatura.

Los resultados de depuración porcentual de naranja de metilo en presencia de los materiales obtenidos, a las 4 h de reacción, se incluyen en la tabla 1. Muestran, en primer lugar, que los materiales obtenidos por intercalación *in-situ* de agregados tipo MnS resultaron significativamente más activos que los demás, lo cual no se puede atribuir solo al contenido de metal activo fijado en cada caso, ya que los valores alcanzados para esta serie de sólidos son comparables con el del sólido impregnado, sino también a que se logra la inserción altamente localizada del metal de manera preferencial en la región interlaminar de la arcilla, como lo sugiere el análisis por DRX. Es necesario llevar a cabo un estudio más detallado para establecer si el comportamiento catalítico observado para estos materiales en la reacción *CWPO* obedece al manganeso ocupando sitios estructurales de agregados MnS, o por el contrario se debe a las especies producidas por la oxidación parcial que pueden experimentar estos agregados ante el tratamiento a alta temperatura.

El porcentaje de eliminación de NM alcanzado por los materiales Mn/AIPBVC y Mn-AIPBVC es comparable, pese a que la cantidad de manganeso fijada en el segundo caso es unas 50 veces menor a la fijada en el primero. Este resultado puede sugerir que aunque la formación de oligocaciones de Al sustituidos con Mn no está muy favorecida, una pequeña cantidad del metal logra entrar en la región interlaminar junto con los oligocaciones de Al y se estabiliza fuertemente en el sólido final, en una forma que resulta muy activa para la reacción tipo Fenton. Respecto a la formación *in-situ* de agregados tipo MnS, esta estrategia constituye una alternativa muy interesante de incorporación de manganeso en

arcillas tipo esmectita, produciendo materiales con el metal igualmente estable y activo en la reacción de oxidación tipo Fenton de contaminantes orgánicos, pero con una eficiencia de inserción significativamente mayor a la observada aplicando el procedimiento convencional de intercalación con soluciones mixtas Al-Mn. Entre estos materiales la eficacia catalítica, al igual que las demás propiedades fisicoquímicas estudiadas, parece verse favorecida por altas temperaturas de tratamiento con sulfuro de hidrógeno pero bajas temperaturas de calcinación. No obstante, esta última variable parece no afectar tan significativamente al comportamiento catalítico como al espaciado basal o a la compensación de carga de la arcilla, probablemente por una mayor actividad intrínseca de las especies de Mn formadas durante la calcinación al aire, respecto a la del metal estabilizado en los agregados tipo MnS. La totalidad de los sólidos exhiben concentraciones de Mn lixiviado en el medio de reacción inferiores a 0,6 mg/L una vez finalizado el ensayo catalítico, lo cual permite deducir que la intercalación de agregados tipo MnS logra incrementar significativamente la eficiencia de inserción del metal en la región interlaminar de la arcilla, sin disminuir su estabilidad ante las condiciones fuertemente oxidantes del medio en la reacción CWPO de eliminación de contaminantes orgánicos en fase acuosa.

CONCLUSIONES

La inserción de manganeso como metal activo en catalizadores basados en arcillas tipo esmectita como las bentonitas se puede mejorar significativamente

mediante la pilarización previa con Al seguida de impregnación húmeda con una sal de manganeso, respecto al método de cointercalación con Al. No obstante, una estrategia que permite igualmente incrementar la eficiencia de inserción del metal pero con un mayor grado de localización en la región interlaminar del sólido, generando al mismo tiempo sólidos más activos en la depuración de contaminantes orgánicos en fase húmeda mediante la reacción CWPO, es la formación *in-situ* de agregados tipo MnS sobre la arcilla previamente homoionizada con Mn²⁺. Cabe destacar que en el éxito de esta estrategia, la temperatura de tratamiento con sulfuro de hidrógeno juega un papel fundamental en la formación de materiales expandidos y activos en la reacción de oxidación. La obtención de arcillas expandidas con manganeso puede viabilizar la aplicación de la tecnología CWPO en condiciones de pH neutro, lo cual es de gran interés para extender la aplicación de esta tecnología en el tratamiento de un amplio rango de efluentes acuosos contaminantes.

AGRADECIMIENTOS

Los autores colombianos agradecen a la Vicerrectoría de Investigaciones, Postgrados y Relaciones Internacionales de la Universidad de Nariño (VIPRI), por brindar el soporte financiero para esta investigación, en el marco de la convocatoria investigación docente 2006-2008. Los autores españoles agradecen la financiación por parte del Ministerio de Educación y Ciencia (MEC) y los fondos FEDER (MAT2007-66439-C02).

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Centi G. and Perathoner S. Catalysis by layered materials: A review. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2008. **107**: 3-15.
2. Liotta L.F.; Gruttadauria M.; Di Carlo G.; Perrini G.; Librando V. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalysts activity. *J. Hazard. Mater.* 2009. **162**: 588-606.
3. Sawyer D.T.; Metal [Fe(II), Cu(I), Co(II), Mn(III)]/hydroperoxide-induced activation of dioxygen (O₂) for the ketonization of hydrocarbons: Oxygenated Fenton Chemistry. *Coord. Chem. Rev.* 1997. **165**: 297-313.
4. Gil A.; Korili S.A.; Vicente M.A. Recent advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clay catalysts. *Catal. Rev.* 2008. **50**: 153-221.
5. Gandía L.M.; Vicente M.A. and Gil A. Complete oxidation of acetone over manganese oxide catalysts supported on alumina- and zirconia-pillared clays. *Appl. Catal. B.* 2002. **38**: 295-307.
6. Vicente M.A.; Belver C.; Trujillano R.; Rives V.; Alvarez A.C.; Lambert J.-F.; Korili S.A.; Gandía L.M. and Gil A. Preparation and characterisation of Mn- and Co-supported catalysts derived from Al-pillared clays and Mn- and Co-complexes. *Appl. Catal. A.* 2004. **267**: 47-58.
7. Gil A.; Vicente M.A. and Korili S.A. Effect of the nature and structure of pillared clays in the catalytic behaviour of supported manganese oxide. *Catal. Today.* 2006. **112**: 117-120.
8. Iacomí F.; Vasilescu M. and Simon S. Studies of MnS cluster formation in laumontite zeolite. *Surf. Sci.* 2006. **600**: 4323-4327.

9. Iacomí F.; Vasile A.; Polychroniadis E.K. MnS clusters in natural zeolites *Mater. Sci. Eng.* 2003. **B101**: 275-278.
10. Khaorapapong N.; Ontam A.; Ogawa M. Formation of MnS particles in the interlayer space of montmorillonite. *Mater. Lett.* 2008. **62**: 3722-3723.
11. Halász J.; Hegedüs M.; Kun É.; Méhn D.; Kiricsi I. Destruction of chlorobenzenes by catalytic oxidation over transition metal containing ZSM-5 and Y(FAU) zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1999. **125**: 793-800.
12. Galeano L.A. y Moreno S. Modificación de Arcillas Colombianas con Pilares Mixtos de Al - Fe, y su Evaluación en la Oxidación Catalítica de Fenol en Solución Acuosa Diluida. *Rev. Col. Quím.* 2002. **31**: 57-69.
13. Carriazo J.; Molina R. y Moreno S. Caracterización estructural y textural de una bentonita colombiana. *Rev. Col. Quím.* 2007. **36**: 213-225.
14. Barrault J.; Abdellaoui M.; Bouchoule C.; Majesté A.; Tatibouet J.M.; Louloudi A.; Papayannakos N. and Gangas N.H. Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. *Appl. Catal. B* 2000. **27**: L225-230.
15. Carriazo J.G.; Guelou E.; Barrault J.; Tatibouet J.-M.; Moreno, S. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu o Al-Fe modified clays. *Appl. Clay Sci.* 2003. **22**: 303-308.