



VNiVERSiDAD D SALAMANCA

Departamento de Química Inorgánica

**Montmorillonitas modificadas con
cationes metálicos de transición como
catalizadores en reacciones de interés
medioambiental**

Beatriz González Rodríguez

Salamanca, 2018



Departamento de Química Inorgánica

**Montmorillonitas modificadas con
cationes metálicos de transición como
catalizadores en reacciones de interés
medioambiental**

Memoria presentada por la Licenciada en Química **D^a Beatriz González Rodríguez** para optar al Grado de Doctora en Ciencias Químicas.

Salamanca, a 31 de Octubre de 2018

Beatriz González Rodríguez



VNiVERSiDAD
D SALAMANCA

Raquel Trujillano Hernández, Profesora Titular de Química Inorgánica de la Universidad de Salamanca, y Miguel Ángel Vicente Rodríguez, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Salamanca, como Directores del trabajo titulado "Montmorillonitas modificadas con cationes metálicos de transición como catalizadores en reacciones de interés medioambiental",

HACEN CONSTAR:

Dicho trabajo ha sido realizado por la Licenciada en Química **D^a Beatriz González Rodríguez** para optar al Grado de Doctora en Química, dentro del Programa de Doctorado "*Ciencia y Tecnología Químicas*".

Considerando que constituye un trabajo original de investigación, se encuentra concluido, y cumple todos los requisitos exigibles para su defensa pública, autorizan su presentación.

En Salamanca, a 31 de Octubre de 2018

Raquel Trujillano Hernández

Miguel Ángel Vicente Rodríguez

AUTORIZACIÓN DE LOS CODIRECTORES

La presente Tesis Doctoral se presenta en el formato de compendio de artículos/publicaciones. Los codirectores de esta Tesis Doctoral autorizamos su presentación en el formato de compendio de artículos/publicaciones.

Miguel Ángel Vicente Rodríguez

Raquel Trujillano Hernández

INFORME DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO

La Comisión Académica del Programa de Doctorado Ciencia y Tecnología Químicas emite informe positivo sobre el cambio de título y sobre la presentación en el formato de compendio de artículos/publicaciones de esta Tesis Doctoral.

Encarnación Rodríguez Gonzalo (Presidenta de la Comisión)

INFORME DE LA COMISIÓN DE DOCTORADO Y POSGRADO DE LA UNIVERSIDAD

La Comisión de Doctorado y Posgrado de la Universidad de Salamanca emite informe positivo sobre el cambio de título y sobre la presentación en el formato de compendio de artículos/publicaciones de esta Tesis Doctoral.

La presente memoria titulada “Montmorillonitas modificadas con cationes metálicos de transición como catalizadores en reacciones de interés medioambiental”, elaborada por la Licenciada Beatriz González Rodríguez y que constituye su Tesis Doctoral para optar al grado de Doctor en Química, ha sido redactada en el formato de compendio de artículos originales de investigación publicados en revistas científicas de prestigio e indexadas en la edición científica del *Journal Citation Reports*.

Y para que así conste se recogen a continuación los artículos originales requeridos, su título, autores y afiliación de los mismos, junto con la referencia completa de la revista científica donde fueron publicados:

Structural, textural and acidic properties of Cu-, Fe- and Cr-doped Ti-pillared montmorillonites

Applied Clay Science 118, 124–130 (2015). Doi: 10.1016/j.clay.2015.09.010

B. González-Rodríguez^a, R. Trujillano^a, V. Rives^a, M.A. Vicente^a, A. Gil^b, S.A. Korili^b
^a*GIR-QUESCAT, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca, Spain*
^b*Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra, 31006 Pamplona, Spain*

Doped Ti-pillared clays as effective adsorbents – Application to methylene blue and trimethoprim removal

Environmental Chemistry 14, 267–278 (2017). Doi: 10.1071/EN16192

Beatriz González^a, Raquel Trujillano^a, Miguel Ángel Vicente^a, Vicente Rives^a, Emerson H. de Faria^b, Katia J. Ciuffi^b, Sophia A. Korili^c and Antonio Gil^c
^a*Grupo de Investigación Reconocido Química del Estado Sólido, Materiales y Catálisis Heterogénea (GIR-QUESCAT), Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca, Spain.*
^b*Universidade de Franca, Avenida Dr Armando Salles Oliveira, Parque Universitário, 201, 14404-600, Franca/SP, Brazil.*
^c*Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía, E-31006-Pamplona, Spain.*

Photocatalytic degradation of trimethoprim on doped Ti-pillared montmorillonite.

Applied Clay Science 167C, 43-49 (2019). Doi: 10.1016/j.clay.2018.10.006

Beatriz González^a, Raquel Trujillano^a, Miguel Ángel Vicente^a, Vicente Rives^a, Sophia A. Korili^b, Antonio Gil^b.
^a*GIR-QUESCAT, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca, Spain*
^b*INAMAT-Departamento de Ciencias, Universidad Pública de Navarra, 31006 Pamplona, Spain*

Pd supported on Cu-doped Ti-pillared montmorillonite as catalyst for the Ullmann coupling reaction

Applied Clay Science 160, 125–130 (2018). Doi: 10.1016/j.clay.2017.12.037

Kannan Vellayan^a, Beatriz González^b, Raquel Trujillano^b, Miguel A. Vicente^b, Antonio Gil^c

^a Department of Chemistry, Government College Kattappana, Kerala 685508, India

^b GIR-QUESCAT, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, Salamanca 37008, Spain

^c Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra, Pamplona 31006, Spain

Photodegradation of 1,2,4-trichlorobenzene on montmorillonite–TiO₂ nanocomposites.

ChemEngineering, 2, 22 (2018). Doi: 10.3390/chemengineering2020022

Beatriz González^a, Bárbara Muñoz^a, Miguel Ángel Vicente^a, Raquel Trujillano^a, Vicente Rives^a, Antonio Gil^b, Sophia Korili^b.

^aGIR-QUESCAT, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca, Spain

^bINAMAT-Departamento de Ciencias, Universidad Pública de Navarra, 31006 Pamplona, Spain

Two synthesis approaches of Fe-containing intercalated montmorillonites: Differences as acid catalysts for the synthesis of 1,5-benzodeazepine from 1,2-phenylenediamine and acetone

Applied Clay Science 146, 388–396 (2017). Doi: 10.1016/j.clay.2017.06.028

Beatriz González^a, Raquel Trujillano^a, Miguel A. Vicente^a, Antonio Gil^b, Valentina N. Panchenko^{c, d}, Ekaterina A. Petrova^d, Maria N. Timofeeva^{c, d}

^aDepartamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, Salamanca, Spain

^bDepartamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra, 31006 Pamplona, Spain

^cBoreskov Institute of Catalysis SB RAS, Prospekt Akad. Lavrentieva 5, 630090 Novosibirsk, Russian Federation

^dNovosibirsk State Technical University, Prospekt K. Marksa 20, 630092 Novosibirsk, Russian Federation

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada al amparo de un contrato predoctoral de la Universidad de Salamanca, cofinanciado por el Banco Santander.

Este trabajo ha sido directamente financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad/Ministerio de Economía y Empresa, a través de la Agencia Estatal de Investigación, y por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) mediante los Proyectos de Investigación Coordinados con referencias MAT2013-47811-C2-2-R y MAT2016-78863-C2-2-R, ambos del Programa Estatal de Investigación, Desarrollo e Innovación Orientada a los Retos de la Sociedad.

La investigación plasmada en esta memoria se ha beneficiado de la colaboración con el Grupo Sol-Gel de la Universidade de Franca (Brasil), que ha sido posible gracias a la financiación del Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, a través del Programa Hispano-Brasileño de Cooperación Interuniversitaria (referencia PHBP14/00003), y de la Universidad de Salamanca mediante la convocatoria de Proyectos USAL-FAPESP 2016 (referencia FAPESP 2016/50322-2).

Parte de los resultados recogidos en esta Tesis Doctoral han sido obtenidos en colaboración con el Departamento de Ciencias y el Instituto de Investigación en Materiales Avanzados (InaMat) de la Universidad Pública de Navarra, mediante participación conjunta en los Proyectos Coordinados antes mencionados, así como mediante colaboraciones puntuales con el Departamento de Química del *Government College Kattappana-Mahatma Gandhi University* (India) y con el Instituto Borekov de Catálisis SB RAS - Universidad Técnica Estatal de Novosibirsk (Rusia).

Agradecemos muy sinceramente la financiación de nuestro trabajo por parte de los organismos indicados, así como la colaboración de todos los investigadores de la Universidad de Salamanca y de las demás entidades citadas que en algún momento han participado en su realización.

A mi abuelo

ÍNDICE

I. Introducción	1
I.1. Generalidades	3
I.2. Estructura y clasificación de las esmectitas	4
I.3. La montmorillonita como material arcilloso	7
I.4. Propiedades físico-químicas de las esmectitas	8
I.4.1. Superficie específica	9
I.4.2. Capacidad de intercambio catiónico, hidratación e hinchamiento	10
I.4.3. Plasticidad	11
I.4.4. Propiedades catalíticas	11
I.5. Intercalación y pilarización	13
I.6. Aplicaciones industriales	13
I.7. Intercalación con policationes de Titanio	16
I.8. Reacciones catalíticas de interés	18
I.9. Objetivos	22
I.10. Indicadores de calidad de las revistas	24
I.11. Bibliografía	27
II. Materiales de partida y métodos experimentales	37
II.1. Materiales de partida	39
II.2. Métodos experimentales	40
II.2.1. Análisis químico	40
II.2.2. Difracción de Rayos X	41
II.2.3. Análisis térmicos	41
II.2.4. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	42
II.2.5. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K	42
II.2.6. Determinación de centros ácidos	43
II.2.7. Otras medidas instrumentales	44
II.3. Bibliografía	47
III. Resultados y discusión	49
III.1. Propiedades estructurales, texturales y ácidas de montmorillonitas pilareadas con Ti y dopadas con Cu²⁺, Fe³⁺ y Cr³⁺	51
III.1.1. Objetivo	51
III.1.2. Procedimiento experimental	51

III.1.3. Resultados	52
III.1.4. Conclusiones	63
III.2. Arcillas dopadas pilareadas con Ti como adsorbentes - Aplicación a la eliminación de azul de metileno y trimetoprim.	64
III.2.1. Objetivo	64
III.2.2. Procedimiento experimental	64
III.2.3. Resultados	67
III.2.3.1. Caracterización de los sólidos	67
III.2.3.2. Eliminación de azul de metileno	78
III.2.3.3. Adsorción de trimetoprim	80
III.2.4. Conclusiones	84
III.3. Degradación fotocatalítica de trimetoprim usando montmorillonita pilareada con Ti y dopada con Fe- o Cr-	85
III.3.1. Objetivo	85
III.3.2. Procedimiento experimental	85
III.3.3. Resultados	86
III.3.4. Conclusiones	95
III.4. Paladio soportado en montmorillonita pilareada con Titano dopado con cobre como catalizador para la reacción de acoplamiento de Ullmann	96
III.4.1. Objetivo	96
III.4.2. Procedimiento experimental	96
III.4.3. Resultados	97
III.4.3.1. Caracterización del catalizador	97
III.4.3.2. Comportamiento catalítico	99
III.4.4. Conclusiones	103
III.5. Eliminación fotocatalítica de 1,2,4-triclorobenceno	104
III.5.1. Objetivo	104
III.5.2. Procedimiento experimental	104
III.5.3. Resultados	104
III.5.4. Conclusiones	117
III.6. Dos enfoques de síntesis de montmorillonitas intercaladas que contienen Fe: diferencias como catalizadores ácidos para la síntesis de 1,5-benzodeazepina a partir de 1,2-fenilendiamina y acetona	118
III.6.1. Objetivo	118

III.6.2. Procedimiento experimental	118
III.6.3. Resultados	119
III.6.3.1. Caracterización de los materiales	119
III.6.3.2. Propiedades catalíticas	131
III.6.4. Conclusiones	137
III.7. Bibliografía	139
IV. Conclusiones	147
IV.1. Materiales de partida y propiedades de los catalizadores	149
IV.2. Eliminación de contaminantes en aguas	152
IV.3. Reacción de acoplamiento de Ullmann	153
IV.4 Síntesis de 1,5-benzodiazepinas	153
V. Anexo: Trabajos publicados	155

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

I.1 GENERALIDADES.

Los minerales arcillosos son materiales abundantes en la naturaleza y poseen gran diversidad de propiedades y aplicaciones. Por ello, han sido utilizados por el hombre desde el comienzo de la Humanidad, en utensilios cotidianos, expresiones artísticas, escritura, construcción, etc.

El término arcilla puede resultar confuso, ya que se emplea tanto para denominar a la “roca” como para la porción de suelo extraída (material arcilloso), así como para la identificación de un tamaño de partícula en los análisis de rocas sedimentarias, suelos, etc. Cuando se refiere a una roca es difícil precisar su definición, debido a la gran cantidad de materiales que han sido identificados como arcillas. En general, en este aspecto, el término se refiere a un material natural de tamaño de grano fino que presenta plasticidad, es decir, capacidad para ser moldeado al mezclarse con la cantidad adecuada de agua.

Desde el punto de vista mineralógico, el término engloba a un grupo de minerales, filosilicatos en su mayor parte, cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura y de su tamaño de grano (inferior a 2 μm). Su morfología es únicamente visible al microscopio electrónico; su identificación se realiza por difracción de rayos X, y su caracterización puede completarse mediante análisis químicos y térmicos, entre otros. Según esto, la definición de minerales arcillosos atendería más al tamaño de partícula que a criterios mineralógicos.

De esto se deduce que pueden ser considerados como arcillas minerales no pertenecientes al grupo de los filosilicatos que estén presentes en los sedimentos y cuyo tamaño de partícula no supere los 2 μm .

Las arcillas se originan en la naturaleza como consecuencia de las interacciones de las rocas con el agua que hidrata los silicatos presentes en ellas. Las diferentes condiciones en las que puede tener lugar dicha interacción, así como las distintas proporciones de agua y roca que interaccionan, dan lugar a diferentes productos de reacción. La mayor parte de los minerales arcillosos naturales tiene su origen en procesos de meteorización. Mediante diagénesis y sedimentación se producen las transformaciones de la composición química original de los sólidos o de unas arcillas en otras, mientras que los procesos hidrotermales producen arcillas de elevada pureza, muy utilizadas en la industria [1,2].

La sepiolita y la montmorillonita son dos de los silicatos de mayor interés industrial en España, encontrándose en yacimientos que permiten obtener minerales de gran pureza a bajo coste, lo que las convierte en un habitual objeto de estudio para

los científicos españoles. La montmorillonita es un mineral arcilloso perteneciente al grupo de las esmectitas que presenta sus principales yacimientos en Upton y Clay Spurs (Wyoming, USA), Chambers y Cheto (Arizona, USA), Santa Rosa y Tatatila (México), Montmorillon (Francia), y diversos lugares de Rusia y Georgia. En España, se localiza un depósito importante en el Sureste de la Península, principalmente en la Sierra de Gádor (Almería), y también se explota el yacimiento de Tamame de Sayago (Zamora).

I.2. ESTRUCTURA Y CLASIFICACIÓN DE LAS ESMECTITAS.

Las esmectitas, como el resto de los filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones óxidos e hidroxilos. Se trata de filosilicatos de tipo 2:1, formados por dos capas tetraédricas y una octaédrica que constituyen una estructura tipo sándwich TOT.

La capa tetraédrica está formada por tetraedros de oxígenos coordinados a cationes Si^{4+} . Los tetraedros se unen entre sí compartiendo todos los vértices de sus bases, situando todas las bases en un mismo plano y formando anillos hexagonales, mientras que los vértices opuestos forman otro plano que se dirige a la capa octaédrica. De este modo, los tres aniones compartidos se conocen como oxígenos basales, y el cuarto, no compartido y situado en un plano paralelo, se denomina oxígeno apical (Figura 1). Si el átomo central del tetraedro es silicio, la estructura tetraédrica se mantiene eléctricamente neutra ya que el silicio interior aporta cuatro cargas positivas y los oxígenos, al compartirse con otros tetraedros (en el plano basal) y octaedros (plano apical) aportan sólo una de sus dos cargas, con lo que tendremos en los vértices cuatro cargas negativas.

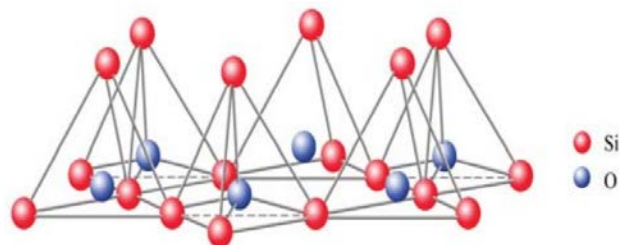


Fig 1. Combinación de los tetraedros para formar las capas tetraédricas [3].

Las capas octaédricas están formadas por dos planos paralelos de aniones OH^- , entre los que se encuentran las posiciones octaédricas, que pueden ser ocupadas por cationes divalentes, como el Mg^{2+} y el Fe^{2+} , o trivalentes, como el Al^{3+} y

el Fe^{3+} . Al formar la estructura, el octaedro se apoya sobre una de las caras triangulares, con el eje cuaternario principal inclinado, como se representa en la Figura 2. Los huecos octaédricos quedan en el plano central y son ocupados por los cationes. Si se trata de cationes divalentes se alcanza la electroneutralidad al ocuparse todas las posiciones, en cuyo caso la capa es llamada trioctaédrica. Sin embargo, si hay cationes octaédricos trivalentes, al poseer mayor carga, dejan posiciones vacantes en la red y, en el caso límite de que todos los cationes octaédricos sean trivalentes, se ocuparán dos de cada tres posiciones, por lo que la capa es denominada dioctaédrica [4].

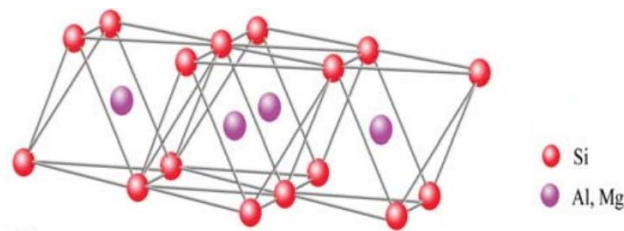


Fig 2. Unidades octaédricas y uniones entre ellas [3].

Al igual que en las capas tetraédricas, las octaédricas ideales también son eléctricamente neutras. De las dos cargas de los aniones óxido de los vértices sólo una se comparte con el catión octaédrico, la otra carga se comparte con el silicio tetraédrico de la capa inferior y, si no se une a este catión, en ese vértice en lugar de haber un anión óxido hay un grupo hidroxilo (por ejemplo, en el borde de las partículas). Si el catión octaédrico es divalente, los vértices del octaedro deben compensar un total de dos cargas negativas y para ello cada vértice se comparte entre tres cationes Mg^{2+} o Fe^{2+} (pertenece a tres octaedros). De esta manera, cada vértice aporta un tercio de carga y, como hay seis vértices, tendremos dos cargas negativas por octaedro. En el caso de Al^{3+} y Fe^{3+} se necesitan tres cargas negativas en el octaedro, por lo que los vértices se comparten entre sólo dos octaedros [5]. Así, dependiendo del tipo de catión que se encuentra ocupando los huecos octaédricos, la capa octaédrica puede ser de dos tipos: tipo *gibbsita* ($\text{Al}_2(\text{OH})_6$, donde los cationes trivalentes ocupan sólo 2/3 de las posiciones octaédricas) o *brucita* ($\text{Mg}_3(\text{OH})_6$, donde los cationes divalentes ocupan todos los huecos octaédricos). En ellas, algunos cationes Al^{3+} o Mg^{2+} pueden estar sustituidos por Fe^{2+} o Fe^{3+} , y más raramente por cationes de Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn.

Como se ha indicado, si todos los huecos octaédricos están ocupados, la lámina se denomina **trioctaédrica** (Mg^{2+} dominante en la capa octaédrica), es decir, son cationes divalentes los que ocupan todos los huecos octaédricos formando una capa octaédrica tipo brucita $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$. Se dividen en hectoritas, estevensitas (la carga

se origina en la capa octaédrica) y saponitas (la carga procede mayoritariamente de la capa tetraédrica). En el caso de la saponita, la fórmula ideal es $M_x^+ (Si_{8-x} Al_x)^{IV} (Mg)_6^{VI} O_{20} (OH)_4 \cdot nH_2O$, donde M es el catión de cambio (supuesto monovalente) y x la carga laminar, que varía entre 0.6 y 1.2 [6]. Mientras que si sólo están ocupados dos tercios de las posiciones octaédricas, la capa se denomina **dioctaédrica**, siendo el Al^{3+} el catión dominante, es decir, la capa es de tipo gibbsita $Al_2(OH)_6$ [4]. Se dividen químicamente en las variedades aluminicas (montmorillonita y beidellita) y la variedad rica en hierro (nontronita). Las montmorillonitas se diferencian de las beidellitas por la posición de la carga en las láminas. Para la montmorillonita la fórmula estructural ideal sería $M_{0.85} (Si_{8,00} (Al_{3,15} Mg_{0,85}) O_{20} (OH)_4 \cdot nH_2O$, donde la carga procede de los cationes divalentes (generalmente Mg^{2+} o Fe^{2+}) en los sitios octaédricos. La fórmula estructural ideal para una beidellita sería $M_{0,85} (Si_{7,15} Al_{0,85}) (Al_{4,00}) O_{20} (OH)_4 \cdot nH_2O$, donde la carga procede del Al^{3+} en los sitios tetraédricos. En todos los casos, M representa un catión interlaminar monovalente. Los minerales intermedios entre estos dos miembros extremos son habituales, de forma que se describen como montmorillonitas aquellos en los que más de la mitad de la carga se origina en sitios octaédricos, y como beidellitas aquellos minerales en los que predomina la carga tetraédrica.

La combinación sucesiva de las capas tetraédrica y octaédrica da lugar a la formación de las láminas que forman la estructura laminar de estos minerales. Éstas pueden estar formadas por una capa tetraédrica y una octaédrica, o bien por una octaédrica rodeada por dos tetraédricas, y se conocen como estructuras TO y TOT, o láminas 1:1 y 2:1, respectivamente (Figura 3). Esta nomenclatura indica el número de capas de cada tipo presentes en cada lámina.

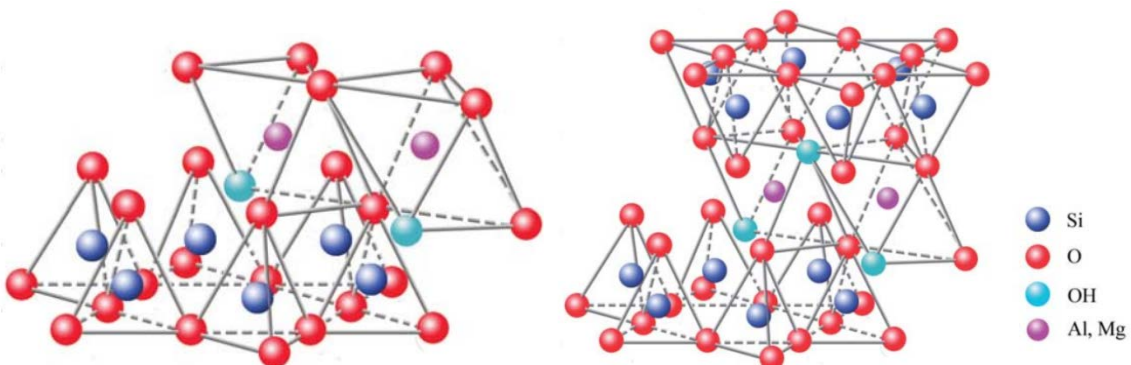


Fig 3. Uniones TO y TOT entre capas tetraédricas y octaédricas [3].

Las láminas con estructura TO tienen tres planos de aniones, una de las caras de la lámina queda constituida por los oxígenos basales de la capa tetraédrica,

mientras que la otra la constituyen los hidroxilos de la capa octaédrica, quedando el plano intermedio formado por ambos tipos de aniones. Por su parte, las estructuras TOT contienen cuatro planos de aniones, las dos caras exteriores están formadas por los oxígenos basales de las capas tetraédricas y las dos centrales por hidroxilos de la capa octaédrica y por oxígenos apicales de las tetraédricas.

La variedad de composiciones se debe a la posibilidad de sustituciones isomórficas que pueden producirse en ambas capas. En la capa tetraédrica, el Si^{4+} puede ser sustituido por Al^{3+} y, en menor medida, por Fe^{3+} (algunos autores sostienen que la sustitución por Fe es inviable). Mientras, los cationes Mg^{2+} y Al^{3+} de la capa octaédrica pueden ser sustituidos por Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} y Ti^{4+} . En esta capa, además, es frecuente que queden posiciones vacantes. Tanto las sustituciones isomórficas como las vacantes producen un defecto de carga en la lámina, que requiere la presencia de cationes (generalmente alcalinos y alcalinotérreos) en la interlámina, para compensarlo y conseguir un balance nulo. El número de cationes interlaminares es estequiométrico con respecto a la carga negativa laminar neta, y en condiciones de humedad y temperatura adecuada se encuentran hidratados y son fácilmente intercambiables. Los cationes interlaminares más comunes son Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y H^+ . El espaciado interlaminar (parámetro c) puede variar entre 10 y 23 Å dependiendo del catión y del grado de hidratación.

I.3. LA MONTMORILLONITA COMO MATERIAL ARCILLOSO.

El nombre montmorillonita fue propuesto por Damour y Salvétat en 1847 para designar al mineral procedente de Montmorillon (Francia). Otros nombres propuestos para este silicato fueron delanolita para el mineral de Millac (Francia), descrito por Kenngott en 1853, y confolensita para el de Confolens (Francia), descrito por Dufrénoy en 1856; ambos minerales resultaron ser montmorillonita.

La montmorillonita es una esmectita dioctaédrica que responde a la fórmula teórica antes indicada, que de forma más general suele escribirse como $[\text{Si}_{8-x} \text{Al}_x] [\text{Al}_{4-y} \text{Mg}_y] \text{O}_{20} (\text{OH})_4 \text{M}^+_{(x+y)}$, siendo M el conjunto de los cationes de cambio, expresados en forma de catión monovalente. La sustitución en la capa octaédrica de Al^{3+} por cationes de menor carga es elevada, lo que hace que la capa presente un elevado defecto de carga positiva, es decir, una elevada carga negativa, mientras que la sustitución tetraédrica es muy baja, y en muchas ocasiones nula. Por ello, su fórmula teórica puede también ser dada como $[\text{Si}_8] [\text{Al}_{4-y} \text{Mg}_y] \text{O}_{20} (\text{OH})_4 \text{M}^+_y$, mostrando que en una

fórmula límite no existe sustitución isomórfica en la capa tetraédrica, debiéndose toda la carga de la lámina a la capa octaédrica. Esta estructura límite es la que se deduce de la estructura de Hofmann para esta arcilla (Figura 4).

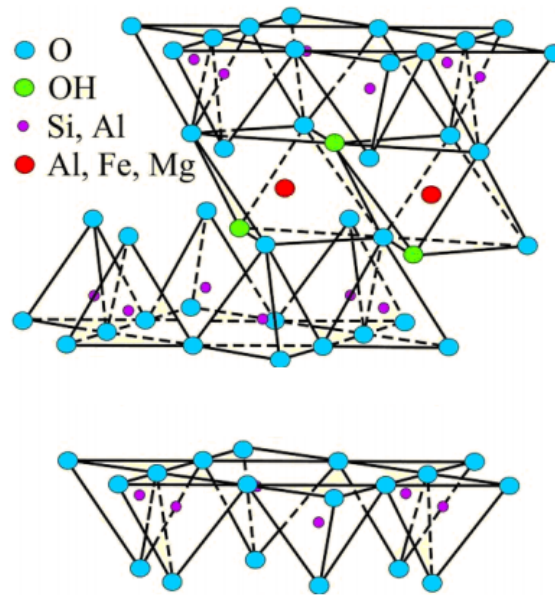


Fig 4. Estructura de la montmorillonita, según el modelo de Hofmann [7].

La capacidad de cambio de cationes de la montmorillonita varía entre 0.8 y 3.0 meq/g, dependiendo de la procedencia de la muestra.

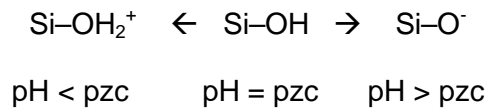
I.4. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LAS ESMECTITAS.

Las importantes aplicaciones industriales de estos minerales radican en sus propiedades físico-químicas, las cuales derivan de su composición química, su estructura y su morfología. Debido a todo esto, los minerales arcillosos presentan propiedades físico-químicas muy particulares: retención y liberación de moléculas orgánicas e inorgánicas, capacidad para mantenerse dispersas o reunirse en agregados voluminosos, hinchamiento, etc. Sus pequeñas dimensiones hacen que la arcilla se comporte como un sistema coloidal cuando entra en contacto con agua, mientras que la presencia de cargas le permite atraer sustancias ubicadas en la disolución en contacto con ellas. Estos minerales presentan cargas con dos orígenes diferentes: permanentes y dependientes de pH.

- * Las cargas permanentes, o estructurales, se generan a través de procesos geológicos, debido a sustituciones isomórficas en las estructuras cristalinas, generalmente negativas debido al reemplazo de cationes de la estructura por

otros de menor carga formal (Al^{3+} por Mg^{2+} , Si^{4+} por Al^{3+}). Estas cargas resultan independientes del entorno del mineral.

- * En los bordes, sin embargo, aparecen cargas que son dependientes del pH del medio y por lo tanto son variables, como consecuencia de la disociación de grupos superficiales:



La carga se neutraliza bajo ciertas condiciones de pH, en el denominado pzc (punto de carga cero, *point of zero charge*), el cual depende del tipo de enlace químico involucrado. Cuando el pH está por encima del pzc, es decir, en un medio más alcalinizado, la superficie de borde adquiere carga negativa mientras que al descender por debajo del pzc, en un medio más ácido, se vuelve positiva. Esto no implica que el valor de pzc sea neutro, pues dependiendo del grupo funcional implicado, puede oscilar entre valores ácidos y alcalinos.

Como consecuencia de estos factores, las arcillas presentan un valor elevado de área superficial y una gran cantidad de superficie activa con enlaces no saturados. Por ello pueden interactuar con diversas sustancias, en especial compuestos polares, por lo que tienen comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y son capaces de hincharse, con el desarrollo de propiedades reológicas en suspensiones acuosas.

Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa, como ya se ha citado, con la entrada en el espacio interlamilar de cationes débilmente ligados y con un grado de hidratación variable, que pueden ser intercambiados fácilmente mediante la puesta en contacto de la arcilla con una disolución saturada en otros cationes. Esta propiedad se denomina **capacidad de intercambio catiónico (CEC)** y es la base de multitud de aplicaciones industriales [8,9].

1.4.1. Superficie específica.

Las arcillas poseen una elevada superficie específica, muy importante para ciertos usos industriales en los que la interacción sólido-fluido depende directamente de esta propiedad. Las esmectitas presentan tanto superficie externa como interna. El área superficial externa es muy elevada, entre 50 y 250 m²/g, debido a su morfología laminar y al pequeño tamaño de los cristalitas. Mientras, la superficie interna está formada por la superficie basal de las láminas 2:1, en donde existe una carga

estructural permanente debida a las sustituciones isomórficas. La elevada superficie específica junto con la carga eléctrica confiere a las esmectitas una reactividad superficial considerable [10].

1.4.2. Capacidad de intercambio catiónico, hidratación e hinchamiento.

Las arcillas son capaces de cambiar fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de la estructura, por otros existentes en las disoluciones acuosas envolventes. La CEC se puede definir como la suma de las cargas de todos los cationes de cambio que un mineral puede intercambiar a un determinado pH, y es equivalente al total de cargas negativas del mineral. Los cationes orgánicos, que son atraídos a la superficie arcillosa por fuerzas electrostáticas y por fuerzas de van der Waals, generalmente son capaces de desplazar a los cationes inorgánicos que se encuentren en el sistema.

En general, las sustituciones isomórficas dentro de la estructura, suponen un 80% de la carga neta; la cual es independiente de las condiciones de pH y actividad iónica del medio. El 20% de carga restante corresponde a enlaces insaturados en los bordes y superficies externas y a la disociación de los grupos hidroxilo accesibles, variando en función del pH y de la actividad iónica.

Por su parte, aunque la **hidratación** y la **deshidratación** ocurren con independencia del tipo de catión de cambio, el grado de hidratación sí está ligado a la naturaleza del catión interlaminar y a la carga de la lámina. De esta forma, cuando un mineral arcilloso se pone en contacto con agua, se forma una dispersión coloidal cuyo comportamiento depende de las interacciones entre los diferentes componentes del sistema, es decir, entre partículas de arcilla, moléculas de agua, cationes y aniones.

En el proceso de hidratación, las moléculas de agua tienden a orientar sus dipolos negativos hacia el catión, lo que debilita la interacción electrostática entre las cargas permanentes de las láminas y los cationes interlaminares. Esto facilita el hinchamiento de la estructura al incorporarse progresivamente el agua en la esfera de solvatación de los cationes.

La absorción de agua en el espacio interlaminar tiene como consecuencia la separación de las láminas dando lugar al **hinchamiento**, proceso que depende del balance entre la atracción electrostática catión-lámina y la energía de hidratación del catión. A medida que se intercalan capas de agua y la separación entre las láminas aumenta, las fuerzas que predominan son de repulsión electrostática entre dichas

láminas, lo que contribuye a que el proceso de hinchamiento pueda llegar a disociar completamente las láminas. Cuando el catión interlaminar es el Na^+ , las esmectitas tienen una gran capacidad de hinchamiento, pudiendo llegar a producirse la completa disociación en cristales individuales de la esmectita, teniendo como resultado un alto grado de dispersión y un máximo desarrollo de las propiedades coloidales. Si, por el contrario, tienen Ca^{2+} o Mg^{2+} como cationes de cambio, su capacidad de hinchamiento será mucho más reducida debido a las mayores cargas implicadas en los enlaces electrostáticos.

1.4.3. Plasticidad.

Las arcillas son eminentemente plásticas, como consecuencia de la envuelta formada por el agua sobre las partículas laminares, lo que produce un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce un esfuerzo sobre ellas.

La elevada plasticidad de las arcillas es consecuencia, nuevamente, de su morfología laminar, tamaño de partícula extremadamente pequeño (elevada área superficial) y alta capacidad de hinchamiento [10].

1.4.4. Propiedades catalíticas.

Los minerales arcillosos son excelentes materiales para el desarrollo de catalizadores, al ser catalizadores en sí mismos y poder actuar como soportes de otras fases activas. Además, pueden aumentar la selectividad gracias a las restricciones de tamaño y de forma impuestas por las dimensiones de los poros [11].

Los primeros trabajos de investigación realizados en este campo se basaron en el tratamiento ácido o intercambio iónico para incrementar su acidez Brønsted o Lewis. Así, arcillas tratadas mediante activación ácida se han utilizado ampliamente en procesos catalíticos como el craqueo del petróleo. Hoy en día, los minerales arcillosos son reconocidos como catalizadores eficientes en reacciones que incluyen transformaciones redox, síntesis orgánica, Química Fina, etc. [12].

Las características de las arcillas que condicionan su actividad catalítica han sido analizadas por Adams y McCabe [11], haciendo hincapié en las siguientes propiedades:

1. **Baja dimensionalidad:** La bidimensionalidad de los canales porosos presentes en la estructura hace que las moléculas situadas en los mismos tengan más propensión a chocar entre ellas de lo que podrían hacer en tres dimensiones, dando lugar a una mayor reactividad.
2. **Características estructurales:** La presencia de especies de aluminio y/o hierro en los bordes de las láminas proporciona a los sólidos acidez tipo Lewis. Además, la disociación de moléculas de agua presentes en la interlámina y coordinadas a cationes de alta carga y bajo radio, como Al^{3+} , Fe^{3+} o Cr^{3+} , proporciona acidez tipo Brönsted. Ambos tipos de acidez permiten la catálisis de un buen número de reacciones. La actividad redox de las arcillas se puede lograr mediante la intercalación de cationes activos en el espacio interlaminar.
3. **Selectividad de tamaño y/o forma:** Las arcillas pilareadas, una importante familia de sólidos derivados de las esmectitas, fueron originalmente preparadas para intentar solventar las desventajas que presentaban las arcillas tratadas mediante intercambio iónico o activación ácida frente al uso catalítico de las zeolitas. La pilarización ofrece la ventaja adicional de que los pilares presentan centros catalíticamente activos y que, en función del tamaño y la distribución de los pilares, se forman canales moleculares que imponen selectividad de forma y tamaño en las reacciones que catalizan.
4. **Catálisis inorgánica:** Los minerales arcillosos son históricamente conocidos como catalizadores de reacciones orgánicas, sin embargo, se ha documentado su uso en catálisis inorgánica, como en el intercambio de ligandos en complejos sustitucionalmente inertes de Cr(III) y Co(III) , donde las arcillas parecen actuar como catalizadores básicos intercambiando protones desde la disolución reaccionante.
5. **Soportes catalíticos:** Dada su alta superficie específica, sobre todo en el caso de sólidos modificados, las arcillas pueden actuar como excelentes soportes de especies reactivas, proporcionando varios tipos de centros activos que pueden resultar co-activos con las especies soportadas.

Por todo esto, el estudio de las aplicaciones catalíticas y adsorbentes de las arcillas, tanto naturales como modificadas, se ha incrementado notablemente, como puede comprobarse en las revisiones bibliográficas publicadas en este campo, como las de Adams y McCabe [11], y Gil *et al.* [12-14], entre otras.

I.5. INTERCALACIÓN Y PILARIZACIÓN.

Las arcillas pilareadas, también denominadas arcillas intercaladas, apilaradas, pilarizadas, ancladas o PILC's, todos términos derivados del inglés "*Pillared clays*", constituyen una de las familias de sólidos microporosos desarrollados por ingeniería molecular más estudiadas en los últimos años. El proceso de intercalación fue descrito por Barrer a mediados de los 50 del siglo pasado, tras utilizar cationes orgánicos, amonio y quelatos metálicos, para obtener sólidos que, aunque resultaron térmicamente inestables, fueron el primer paso para el desarrollo de las arcillas pilareadas con cationes inorgánicos, preparadas a finales de los años 70. Las primeras esmectitas intercaladas con polioxocaciones de aluminio con espaciados basales entre 17 y 18 Å y térmicamente estables hasta 500°C fueron descritas de forma independiente por Lavah *et al.*, Brindley y Sempels, y Vaughan y Lussier [13,14].

La primera etapa de la preparación de estos materiales consiste en el intercambio de los cationes interlaminares de una esmectita por policationes inorgánicos voluminosos, lo que provoca un aumento considerable del espaciado interlaminar de la arcilla, por lo que se denominan "arcillas intercaladas". Los sólidos resultantes son calcinados a temperaturas relativamente altas para convertir los policationes en especies térmicamente estables; se trata de convertir los policationes en fases próximas a óxidos metálicos, denominadas "pilares", que quedan insertadas entre las láminas manteniéndolas separadas y evitando de esta manera el colapso de la estructura. El proceso debe dar lugar a un aumento del espaciado basal d_{001} , observable por difracción de rayos X, y a un incremento de la superficie específica, que deben producirse simultáneamente para que el sólido final pueda denominarse arcilla pilareada [13].

Dada la gran variedad de arcillas y de especies pilareantes que se pueden utilizar, la aplicación final que se vaya a dar al sólido pilareado puede estar influida por varios factores que afectan al proceso de preparación. Entre esos factores destacan la estabilidad térmica o hidrotérmica de las arcillas pilareadas, su distancia interlaminar, la densidad de los pilares incorporados, la naturaleza química de dichos pilares y su estabilidad química.

I.6. APLICACIONES INDUSTRIALES.

Los materiales arcillosos han sido muy empleados desde la antigüedad, principalmente en usos cerámicos y medicinales. En el último siglo han comenzado a ser utilizados industrialmente y a gran escala.

Desde el punto de vista medioambiental, las esmectitas juegan un papel muy determinante en la fertilidad de los suelos, debido a su elevada capacidad de cambio, siendo capaces de captar cationes procedentes de fertilizantes como K^+ o NH_4^+ , macronutrientes como Ca^{2+} y Mg^{2+} , y micronutrientes como Cu^{2+} y Zn^{2+} .

Los usos industriales de estos materiales son muy numerosos, tanto que resulta difícil enumerarlos; no obstante, los más importantes son [10]:

- 1. Industria cerámica:** Propiedades como la plasticidad y la capacidad de contracción y tamaño de poro hacen de las esmectitas una materia prima excelente en la industria de la cerámica. Además, se utilizan cantidades pequeñas de esmectitas con bajo contenido en hierro para aumentar la fuerza y las propiedades de contracción y vitrificación [15-17].
- 2. Arenas de moldeo:** A pesar de la evolución de la industria en las últimas décadas hacia la sustitución de las bentonitas por otros productos en la fabricación de moldes para fundición, éste sigue siendo su uso principal. Las arenas de moldeo están compuestas por arena y arcilla, generalmente bentonita, que proporciona cohesión y plasticidad a la mezcla, facilitando su moldeo y aportando resistencia suficiente para mantener la forma tras retirar el moldeo y mientras se vierte el material fundido. La proporción de bentonita en la mezcla varía entre el 5 y el 10%, pudiendo ser tanto sódica como cálcica, según el uso al que se destine el molde [18,19]. El reciclado, en la mayoría de los casos, no es posible, pues la mezcla alcanza temperaturas superiores a $650^{\circ}C$, y a esas temperaturas la arcilla pierde parte de su agua de constitución, proceso que es irreversible, y pierde con ello sus propiedades, no pudiendo ser recuperada.
- 3. Absorbentes:** La elevada superficie específica de las esmectitas les confiere gran capacidad de absorción y de adsorción. Debido a esto, se emplean en decoloración y clarificación de aceites, vinos, sidras, cervezas, etc. Tienen gran importancia en los procesos industriales de purificación de aguas que contengan diferentes tipos de aceites industriales y contaminantes orgánicos. Se utilizan además como soportes de productos químicos, como por ejemplo herbicidas, pesticidas e insecticidas, posibilitando una distribución homogénea del producto tóxico [20-24].
- 4. Material de sellado:** La preocupación por el medio ambiente ha favorecido el desarrollo del uso de esmectitas como materiales de sellado en depósitos de residuos tanto tóxicos y peligrosos, como radiactivos de baja y media actividad

[25], utilizándose en mezclas de suelos en torno a los vertederos, con el fin de disminuir la permeabilidad de los mismos, evitando el escape de gases o lixiviados generados en el depósito [26,27].

5. **Ingeniería Civil:** Las bentonitas se usan para cementar fisuras y grietas de rocas, absorbiendo la humedad para impedir que ésta produzca el derrumbamiento de túneles o excavaciones, para impermeabilizar trincheras, estabilizar charcas, etc. Para que puedan utilizarse, han de tener un marcado carácter tixotrópico, viscosidad, alta capacidad de hinchamiento y buena dispersabilidad. Las bentonitas sódicas o cálcicas activadas son las que mejores propiedades presentan para este uso [28].
6. **Alimentación animal:** Se utilizan en la fabricación de alimentos pelletizados para animales como pollos, cerdos, pavos, cabras, corderos y ganado vacuno, fundamentalmente, aunque también en alimentos para humanos. Actúan como ligantes y sirven de soporte de vitaminas, sales minerales, antibióticos y otros aditivos [29,30].
7. **Catálisis:** Son muchas las aplicaciones de las arcillas como catalizadores o soportes de catalizadores en diferentes procesos químicos. Así, son utilizadas en forma natural o activadas ácidas en reacciones de desulfuración de gasolina, isomerización de terpenos, polimerización de olefinas, craqueo de petróleo, reducción de óxidos de nitrógeno, epoxidación de cicloocteno, etc., utilizándose tanto arcillas naturales como activadas, pilareadas, o sometidas a otros tratamientos [31-35]. En los últimos años, se ha avanzado notablemente en la preparación de arcillas sintéticas, que permiten diseñar a medida algunas de las propiedades que más influyen en su comportamiento catalítico [36].
8. **Industria farmacéutica:** Desde hace tiempo las arcillas se vienen usando como excipientes en la industria farmacéutica. Debido a que no son tóxicas ni irritantes, y a que no pueden ser absorbidas por el cuerpo humano, se emplean para la elaboración de preparaciones tanto de uso tópico como oral, utilizándose como adsorbentes, estabilizantes, espesantes, y como modificadores de la viscosidad. Su principal uso es la preparación de suspensiones tópicas, geles y soluciones. Cuando se usan como parte de una preparación oral, su naturaleza adsorbente puede enmascarar el sabor de otros ingredientes, o puede ralentizar la liberación de ciertos fármacos catiónicos [37-41].

9. **Otros usos:** En los últimos años se está incrementando su uso en tratamientos dermatológicos y de belleza en *spa* y balnearios, cremas de protección solar [40,42,43] y obtención de membranas de ósmosis inversa para desalinización de aguas [37,44].

I.7. INTERCALACIÓN CON POLICATIONES DE TITANIO.

Aunque el polication de aluminio es, con diferencia, el agente intercalante más utilizado para la pilarización de las arcillas, existe un número elevado de trabajos dedicados a las síntesis de otros policationes metálicos. Los elementos más empleados son Zr, Ti, Fe, Cr, Ga y V [45,46].

Es bien conocido que el Ti(IV) precipita en forma de hidróxido incluso en disoluciones muy ácidas pero, en caso de que se den las condiciones adecuadas, pueden formarse especies solubles neutras como $\text{TiO}(\text{OH})_2$ o $\text{Ti}(\text{OH})_4$, y especies catiónicas mononucleares como $[\text{Ti}(\text{OH})]^{3+}$ o $[\text{TiO}(\text{OH})]^+$. Estudios cinéticos realizados por Ellis *et al.* han demostrado que el Ti(IV) está en la forma $[\text{TiO}]^{2+}$ y no $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{2+}$ en disoluciones acuosas ácidas [47]. También se han propuesto especies catiónicas polinucleares de la forma $[(\text{TiO})_q(\text{OH})_p]^{(2q-p)+}$, donde q es el número de átomos de Ti(IV) presentes en las especies hidrolizadas y p es el número de grupos OH^- (se ha omitido el agua de hidratación de todas las especies por simplicidad). Einaga, mediante tratamientos matemáticos, ha demostrado que la especie polinuclear predominante es $[(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}]^{4+}$ [48]. Klopogge [49] ha propuesto la siguiente estructura simplificada para los polímeros $[\text{TiO}(\text{OH})_4]_n$ (Figura 5):

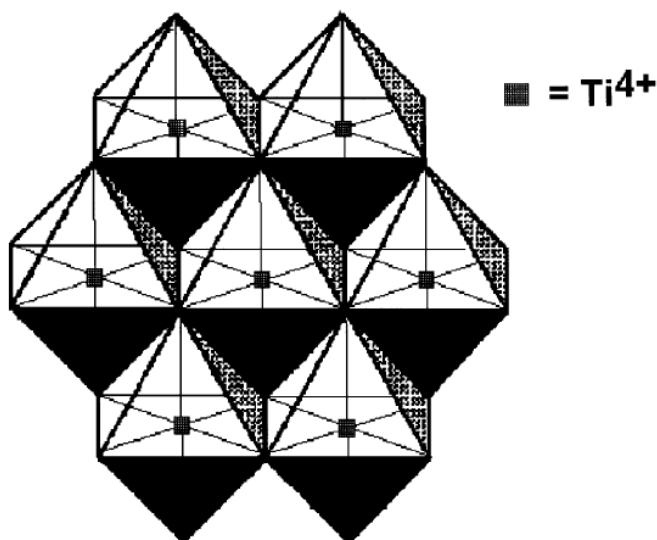


Fig 5. Modelo simplificado de parte del polímero $[\text{TiO}(\text{OH})_4]_n$.

Por su parte, Livage *et al.* [50] describieron una especie dímera partiendo de isopropóxido de titanio y ácido acético, determinando la fórmula $Ti_2(OAc)_2(OPr^i)_6$, formada por dos unidades octaédricas $Ti(OAc)(OPr^i)_3$ unidas por puentes (OAc) y (OPr^i) .

En general, existen dos métodos para la síntesis de complejos de titanio capaces de actuar como agentes intercalantes [51,52]. El primero consiste en la adición de $TiCl_4$ a una disolución de HCl, necesitando largos tiempos de envejecimiento para polimerizar. Este método tiene la desventaja de la elevada acidez de las disoluciones preparadas, capaces de atacar la estructura de las arcillas, particularmente de las trioctaédricas. El segundo método se basa en la hidrólisis de alcóxidos de titanio en disoluciones ácidas, empleando condiciones de pH mucho más suaves que en el método anterior. Los espaciados basales y las áreas superficiales de las arcillas pilareadas con titanio son considerablemente elevados, del orden de 13.8-24.9 Å y 250-350 m²/g, respectivamente, aunque dependen notablemente del método de síntesis empleado.

Estos sólidos, denominados Ti-PILC, presentan una aplicación catalítica adicional, comparados con otras arcillas pilareadas, que es su actividad fotocatalítica. Esta actividad es debida a las partículas de TiO_2 formadas en el espacio interlamilar durante la calcinación. La combinación de las mismas junto con las propiedades que aporta la arcilla puede hacer que los nanocomposites formados presenten incluso mejores actividades que el propio TiO_2 , como se ha mostrado en la descomposición fotoquímica de especies orgánicas como rodamina [53].

Por otro lado, el dopado de TiO_2 con diversos elementos ha sido objeto de estudios muy amplios. Este dopado confiere al TiO_2 propiedades fotoconductoras especiales, que pueden ser en cierta manera diseñadas en función del elemento incorporado; además, la incorporación de cantidades muy pequeñas de dopante puede traducirse en cambios importantes en las propiedades catalíticas [54,55].

Lógicamente, este dopado también puede intentarse sobre los pilares de titanio y, en principio, el mejor momento para la incorporación de los cationes dopantes parece la polimerización, es decir, poner los elementos dopantes en disolución junto con el precursor de titanio, y proceder a su polimerización conjunta. Los elementos dopantes pueden no tener tendencia a la polimerización, como es el caso del catión Cu^{2+} , estudiado en el presente trabajo, o ser a su vez capaces de polimerizar, como el Fe^{3+} y el Cr^{3+} , aunque las condiciones de polimerización de los elementos dopantes sean muy diferentes a las del titanio. Como se ha comentado, el Ti(IV) polimeriza a un

pH muy bajo, al cual la mayoría de los demás elementos continúan en disolución. Por ello, en principio resulta difícil predecir si estos elementos se incorporarán a los policonos de titanio.

Dado que el tamaño de los pilares en las Ti-PILC limita sus aplicaciones, Kocí et al. en 2011 ensayaron la síntesis de nanoestructuras basadas en TiO_2 y aluminosilicatos hinchables, para testarlas en la reducción fotocatalítica de CO_2 , obteniendo sólidos cuyas propiedades fotocatalíticas fueron incluso superiores a las del TiO_2 comercial Degussa P25 [56].

Las reacciones fotocatalíticas heterogéneas ocurren en la superficie de los catalizadores y por ello la adsorción del sustrato en las partículas de TiO_2 es la etapa que presenta mayor dificultad [56]. Para favorecer este proceso, se dispersa el TiO_2 a través de matrices que aumenten la cantidad de sitios activos de modo que se mejore la interacción con el contaminante.

Las arcillas están recibiendo cada vez más atención ya que, como se ha indicado, permiten adsorber sustancias orgánicas en su superficie externa y en su espacio interlaminar [20-24]. Por esto, se ha utilizado isopropóxido de titanio, el cual forma rápidamente partículas de TiO_2 entre las láminas y sobre la superficie de la arcilla, para la producción de nanocomposites arcilla- TiO_2 [57].

I.8 REACCIONES CATALÍTICAS DE INTERÉS.

Existe un consenso generalizado en que el desarrollo de procesos químicos dentro de los preceptos de la química verde puede garantizar la sostenibilidad del medio ambiente. Para cumplir estos preceptos, deben prepararse y estudiarse nuevos adsorbentes y catalizadores.

El agua es uno de los compuestos más abundantes en la naturaleza y cubre aproximadamente tres cuartas partes de la superficie terrestre. A pesar de su aparente abundancia, varios factores limitan la cantidad de agua potable disponible para el consumo humano. Las actividades humanas pueden afectar la calidad del agua de muchas maneras diferentes mediante la adición de contaminantes químicos y biológicos, causando enfermedades, discapacidad, muerte e incluso la desaparición de especies animales y vegetales [58]. Por lo tanto, la eliminación de contaminantes ambientales es esencial debido a sus efectos nocivos sobre los ecosistemas. En la actualidad, se proponen varios métodos para el tratamiento de aguas residuales contaminadas, como la extracción con disolventes, la ósmosis inversa, la oxidación

avanzada y la adsorción [57-62]. La adsorción en materiales porosos con una superficie específica alta ha sido el método predominante debido a su bajo coste, simplicidad, versatilidad, facilidad de operación e insensibilidad a las sustancias tóxicas [46,63,64].

La preocupación por la introducción y distribución de compuestos orgánicos en el medio ambiente es creciente, especialmente de aquellos de origen antropogénico. La existencia de este tipo de residuos suele conllevar su descarga en ríos o algún otro cuerpo de agua. Numerosas aguas potables, de recreo, irrigación y pesca están contaminadas con compuestos orgánicos ajenos a ellas. Entre estos compuestos se encuentran los hidrocarburos aromáticos polinucleares, compuestos sintéticos como los plaguicidas, detergentes, bifenilos policlorados, petroquímicos, colorantes, medicamentos e hidrocarburos halogenados.

Los colorantes constituyen uno de los mayores grupos de contaminantes liberados en las aguas residuales, principalmente, aunque no exclusivamente, por las industrias textiles. La toxicidad de estos colorantes para los organismos acuáticos afecta considerablemente el equilibrio natural, inhibiendo el proceso de fotosíntesis [65]. La percepción pública de la calidad del agua está muy influenciada por su color y la presencia de, incluso, cantidades muy pequeñas en el agua, menos de 1 mg/L para algunos tintes, es altamente visible e indeseable [66,67]. La velocidad de eliminación del color depende de la concentración de los reactivos, el pH, la fuerza iónica, la estabilidad del catalizador y su posibilidad de reutilización [68]. No obstante, debido a su baja biodegradabilidad, los procesos convencionales de tratamiento biológico no son demasiado eficientes, por lo que, como se ha mencionado, la adsorción sobre materiales porosos está despertando gran interés. Rida et al. encontraron una eficacia de eliminación del 98% para azul de metileno a pH 4 utilizando caolín y del 100% a pH 5 utilizando zeolita [69]. Por su parte, Miao et al. usaron montmorillonita con TiO_2 bajo irradiación UV, consiguiendo una eliminación del 95% [70].

El azul de metileno (MB) es un compuesto heterocíclico aromático (derivado de la fenotiazina) cuya fórmula química es $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ (Figura 6). Es un componente de un analgésico urinario, antiinfeccioso y antiespasmódico frecuentemente prescrito, conocido como Prosed®/DS; además, es un colorante muy utilizado para diversos estudios científicos, entre ellos, para probar la eficacia de catalizadores, como en los estudios de adsorción de Moreira et al. [71].

Por otro lado, Hughes et al. han encontrado más de 200 fármacos en aguas de río, por ejemplo, ciprofloxacina con concentraciones de hasta 6.5 mg/L [72], lo que

deriva en una creciente propagación en el medio de bacterias resistentes a los antibióticos [73].

El Trimetoprim ($C_{14}H_{18}N_4O_3$, TMP) es un antibiótico bacteriostático derivado de la trimetoxibencilpirimidina, utilizado casi exclusivamente en el tratamiento de infecciones del tracto urinario (Figura 6). El TMP pertenece a un grupo de agentes quimioterapéuticos conocidos como inhibidores de la dihidrofolato reductasa. Hirsch et al. detectaron concentraciones de TMP en aguas residuales del orden de 0.66-0.71 mg/L [74]. Por otra parte, concentraciones de 0.12-0.16 mg/L fueron detectados en efluentes de aguas residuales de East Aurora y Holland (USA) [75] por Batt et al. y concentraciones de 0.013-0.15 mg/L en corrientes de Estados Unidos por Kolpin et al. [76]. Mientras que Lindberg et al. encontraron 0.6-7.6 mg/L en aguas de hospitales de Suecia [77]. Además, un estudio llevado a cabo en Australia por Constanzo et al. detectó TMP a 50 m del lugar de descarga, encontrando bacterias de *Escherichia coli* resistentes a él [78]. Existen multitud de estudios científicos sobre adsorbentes, así, Kim et al. describieron una capacidad máxima de adsorción de 0.89-1.12 mmol/g en un carbón comercial [79], Lio et al. 0.41-1.19 mmol/g en tallos de loto pirolizados y activados [80], mientras que Nielsen et al., 0.31 mmol/g en lodos de aguas residuales y adsorbentes a base de residuos de pescado [81]. Por su parte, Bekçy et al., encontraron una adsorción de 0.14-0.44 mmol/g usando una montmorillonita [82].

Además, como se ha indicado, en las aguas, tanto subterráneas como superficiales, se encuentran otros muchos contaminantes. El 1,2,4-triclorobenceno (TCB) (Figura 6) es un compuesto organoclorado derivado del benceno con tres sustituyentes de cloro. Es un disolvente incoloro con un olor aromático característico, insoluble en agua y ligeramente soluble en etanol. El TCB se utiliza como disolvente en la industria química, para pigmentos, fluido dieléctrico, aceite sintético para transformadores, medios de transferencia de calor y en lubricantes e insecticidas. La exposición a él puede causar daños en el hígado, los riñones y las glándulas suprarrenales; el nivel máximo para este contaminante fijado por la EPA (Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos) en las aguas potables es de 0.07 ppm.

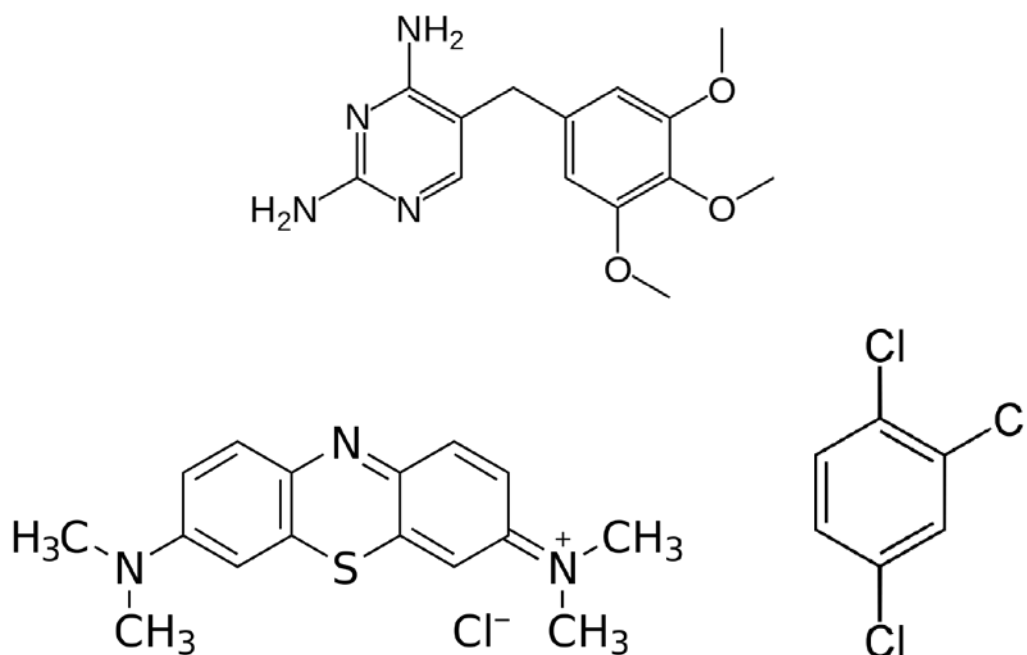


Fig 6. Estructuras moleculares del TMP (arriba), del MB (abajo izquierda) y del TCB (abajo derecha).

Por otro lado, las propiedades de los minerales arcillosos se pueden modular seleccionando el método de modificación y, en cada método, variando diferentes parámetros. La química de intercalación de esmectitas es un campo muy atractivo para preparar catalizadores o soportes de catalizadores alternativos a las zeolitas. La intercalación puede producir materiales con resistencia y estabilidad térmica mejoradas, desarrollo de microporosidad, alta área superficial y un mayor número de sitios ácidos de Brønsted y Lewis. Los sólidos resultantes pueden ser catalizadores atractivos para reacciones de Química Fina, aplicación para la que se han diseñado en este trabajo dos nuevas series de sólidos.

Las benzodiazepinas y sus derivados son una clase importante entre los compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno con actividad biológica, siendo ampliamente utilizados en medicina como antidepresivos, analgésicos y sedantes [83]. Además, pueden usarse como compuestos intermedios para la síntesis de otros compuestos biológicos, como derivados de oxadiazol [84,85] y triazol [86]. Una de las formas para la síntesis de 1,5-benzodiazepinas es la reacción de condensación de 1,2-fenilendiaminas con cetonas en presencia de ácidos Brønsted [87-89] y Lewis [90,91]. En este sentido, Chari y Syamasunder [92] demostraron que la reacción de 1,2-fenilendiaminas con cetonas a 1,5-benzodiazepina puede ser catalizada por FeCl_3 soportado sobre el polímero poli(4-vinilpiridina). Con estos antecedentes, las

montmorillonitas intercaladas que contienen Fe también pueden usarse como catalizadores debido a la existencia de sitios ácidos en su superficie [93,94].

Por otra parte, la formación de enlaces C-C constituye un importante reto en Química Orgánica para la preparación de compuestos de interés farmacéutico. Las esmectitas y sus formas modificadas se han utilizado como soportes para catalizadores en muchas reacciones tales como Diels-Alder, oxidación, reducción, acetilación... [12,13,95]. Por su parte, el paladio es el metal más efectivo en la construcción de enlaces C-C. La reacción de acoplamiento C-C catalizada por paladio que implica al haluro de arilo ha tenido un gran impacto en síntesis orgánica [96,97]. Estas reacciones de acoplamiento C-C catalizadas por Pd son comunes pero presentan inconvenientes como la formación de complejos con grupos de los catalizadores, la contaminación de los productos con Pd (que puede conducir a toxicidad), etc. La versión heterogénea de los catalizadores de Pd para estas reacciones es escasa, debido a la dificultad de síntesis, estabilidad, actividad, coste de los ligandos o dificultad en la separación de ligandos y productos de degradación. Por ejemplo, se ha descrito sobre un catalizador de paladio soportado en Fe_2O_3 cuya preparación implica reacciones en múltiples pasos y productos químicos costosos [98].

Las aplicaciones prácticas de los catalizadores de Pd sobre soportes arcillosos han aumentado gracias a la simplicidad del método de preparación, a su bajo coste y a su reutilizabilidad. Varadwaj et al. prepararon un catalizador de Pd soportado en arcilla organofuncionalizada, utilizándolo en reacciones de acoplamiento de Suzuki-Miyaura y Ullmann [99]. El Pd soportado en una montmorillonita previamente funcionalizada con el silano APTES se ha usado para la reacción carbonilativa de Sonogashira de diyoduros de arilo y para la síntesis de dibenzoilmetano [100], mientras que catalizadores compuestos por nanopartículas de Pd inmovilizadas sobre laponita se han empleado para la síntesis de resveratrol en la reacción de acoplamiento cruzado Heck-Mizoroki [101].

I.9. OBJETIVOS.

Como arcilla de partida para la preparación de todos los sólidos utilizados en este trabajo se ha elegido la montmorillonita. Al utilizarse un medio ácido para la polimerización del titanio, se requiere una arcilla dioctaédrica, mucho más resistente que las trioctaédricas en este medio, siendo la montmorillonita la esmectita dioctaédrica por excelencia. Se utilizará una montmorillonita internacional de referencia, la Cheto SAz-1, comercializada por la *Clay Minerals Society*, al objeto de

que los resultados obtenidos sean comparables con aquellos descritos por otros autores.

Los materiales obtenidos se caracterizarán completamente de modo que puedan evaluarse sus diferentes propiedades, además de ver la cantidad de TiO_2 incorporada, así como la de metales dopantes. Por otro lado, se pretende comprobar que se mantienen las propiedades superficiales y analizar la evolución de la matriz arcillosa.

Con la caracterización completa de todas las muestras, se pretende conocer las diferencias producidas por los distintos tratamientos, con el objetivo de que los mejores catalizadores puedan ser seleccionados para ser posteriormente evaluados.

Así, los objetivos centrales de este trabajo son:

1. El desarrollo de nuevos materiales y tecnologías para la eliminación de contaminantes emergentes orgánicos e inorgánicos (productos farmacéuticos, esteroides y hormonas, productos de cuidado personal, antisépticos, surfactantes...), ya que es un punto clave para la sostenibilidad del medio ambiente y para la salud humana. Así, en este trabajo se propondrán nuevos materiales basados en montmorillonita pilareada con Ti como fotocatalizadores. Para ello, se incorporarán cationes dopantes (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Nd^{3+} e In^{3+}) a la arcilla pilareada con titanio, estudiando los cambios en las propiedades estructurales, texturales, superficiales y fotocatalíticas en comparación con los de la arcilla sin dopar. En cuanto a la incorporación del metal dopante, se realizará en la disolución intercalante de titanio, pues se piensa que es el momento en el que dicha incorporación, aunque sea en bajas proporciones, puede ser más favorable. Además, también se han preparado sólidos mediante la formación de nanocomposites basados en la dispersión de las partículas de TiO_2 sobre la superficie del mineral arcilloso.

El comportamiento catalítico de estos materiales se ha evaluado en diversas reacciones, tales como la degradación en agua del antibiótico trimetoprim, del colorante azul de metileno o de 1,2,4-triclorobenceno.

2. La preparación de catalizadores para química fina, de modo que se consiga poner a punto un método de síntesis no contaminante de compuestos orgánicos de alto valor añadido, tales como benzodiazepinas, compuestos farmacéuticos que posean no sólo propiedades ampliamente usadas en medicina, sino que, además, se utilicen como intermedios en la síntesis de otros compuestos de interés biológico.

En este trabajo se han preparado dos series de muestras que contienen hierro en distintas proporciones, una basada en la formación de pilares de hierro y aluminio

entre las láminas de la arcilla y otra mediante organofuncionalización de la montmorillonita con especies de silicio y hierro.

Por último, se ha probado el uso de estos catalizadores en reacciones de interés en química orgánica, preparando un catalizador de Pd soportado en montmorillonita pilareada con titanio y dopada con Cu para catalizar la arilación de Ullmann de aminas y fenoles.

Este trabajo se engloba en una amplia línea de investigación sobre la preparación de catalizadores basados en arcilla eficaces en procesos catalíticos de oxidación de interés medioambiental. En este sentido, ha sido financiado por la Agencia Estatal de Investigación/Ministerio de Economía y Competitividad/Ministerio de Economía y Empresa, junto con el Fondo Europeo de Desarrollo Regional, a través del Programa Estatal de I+D+i Orientada a los Retos de la Sociedad, mediante los proyectos de referencia MAT2013-47811-C2-R y MAT2016-78863-C2-2-R, ambos desarrollados de forma coordinada con investigadores del Departamento de Ciencias de la Universidad Pública de Navarra. Por otra parte, este trabajo también ha estado relacionado con la colaboración que el Grupo de Investigación mantiene con investigadores de la Universidade de Franca (Brasil), a través del Programa Hispano-Brasileño de Cooperación Interuniversitaria del Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, a través del Proyecto PHBP14/00003, y del Programa de Colaboración entre la Universidad de Salamanca y la Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), a través del Proyecto 2016/50322-2.

Los resultados obtenidos en el desarrollo de estos objetivos han dado lugar a una serie de artículos de investigación publicados en revistas científicas de prestigio internacional, los cuales se incluyen en el **Anexo** de esta Memoria.

Un resumen en español de estos artículos, describiendo los principales resultados y las conclusiones obtenidas, se incluye en el **Capítulo 3. Resultados y discusión** de esta Memoria.

I.10. INDICADORES DE CALIDAD DE LAS REVISTAS EN LAS QUE SE HAN PUBLICADO LOS RESULTADOS DE ESTA TESIS DOCTORAL.

Como se ha indicado, los resultados obtenidos en las presente Tesis Doctoral han sido publicados en seis artículos científicos. A continuación, se comentan los indicadores de calidad de las revistas en las que se han publicado [102-107].

El criterio de calidad más utilizado por la comunidad científica internacional es el factor de impacto (FI). Este índice, elaborado anualmente, mide la frecuencia con la que un artículo de una revista ha sido citado en dicho año en el conjunto de las revistas, al comparar las pertenecientes al mismo campo científico. Numéricamente, se calcula como el cociente entre el número total de citas recibidas en ese año por los artículos publicados en la revista en los dos años anteriores al mismo.

De esta manera, *Thomson Reuters* elabora anualmente el *Journal Citation Reports®*, clasificando más de 8000 revistas en el área de Ciencia y Tecnología. Como se ha comentado anteriormente, estas revistas se sitúan en diferentes campos científicos, pudiendo estar una misma revista clasificada en varios campos científicos según sus líneas de investigación prioritarias.

Por su parte, el cuartil es un indicador que sirve para evaluar la importancia relativa de una revista dentro del total de revistas de su área, es decir, es una medida de posición de una revista en relación con todas las de su área. Si dividimos en 4 partes iguales un listado de revistas ordenadas de mayor a menor índice de impacto, cada una de estas partes será un cuartil, y las revistas serán clasificadas, según su posición, en Q1, Q2, Q3 ó Q4. En los últimos años se han introducido, de forma análoga, las clasificaciones por terciles y deciles, aunque hasta este momento ambas son mucho menos utilizadas que la clasificación por cuartiles.

En la Tabla 1 se presentan los factores de impacto de los últimos 5 años de dos de las revistas en las que se han publicado los resultados derivados de esta Tesis Doctoral, y sus posiciones dentro de las categorías en las que se encuentran clasificadas, así como el cuartil en el que se encuentran. No se ofrecen datos para la revista *ChemEngineering*, dado que, al haberse comenzado a publicar en 2017, no ha entrado aún en la clasificación del *Journal Citation Reports*.

Tabla 1. Factor de impacto de los últimos 5 años de las revistas en las que se han publicado los resultados de esta Tesis Doctoral, y su posición dentro de las categorías en las que se encuentran clasificadas, así como el cuartil en el que se encuentra.

Año	2013	2014	2015	2016	2017
<i>Applied Clay Science</i>					
Factor de impacto	2,703	2,467	2,586	3,101	3,641
Clasificación relativa:					
Química física	54/136	57/139	60/144	52/146	52/146
Ciencia de materiales	51/251	62/260	68/271	68/275	68/285
Mineralogía	6/27	7/28	7/29	5/29	5/29
Cuartil					
Química física	Q2	Q2	Q2	Q2	Q2
Ciencia de materiales	Q1	Q1	Q2	Q1	Q1
Mineralogía	Q1	Q1	Q1	Q1	Q1
<i>Environmental Chemistry</i>					
Factor de impacto	3,035	2,509	2,455	3,516	2,923
Clasificación relativa:					
Química analítica	18/76	24/74	28/75	13/76	19/80
Ciencias medioambientales	48/216	73/223	72/225	52/229	77/241
Cuartil					
Química analítica	Q1	Q2	Q2	Q1	Q1
Ciencias medioambientales	Q1	Q2	Q2	Q1	Q2

Del análisis de la calidad de estas revistas, puede deducirse que los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral han sido divulgados en revistas que presentan un alto factor de impacto y una categoría ampliamente reconocida en los ámbitos de la Catálisis, la Ciencia de los Materiales y las Ciencias Medioambientales.

I.11. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Gomes, C., *Argilas. O que são e para que servem*. Fundação Calouste Gulbenkian (1988).
- [2] Velde, B. (Ed.) *Origin and Mineralogy of clays: Clays and the Environment*. Springer (1995).
- [3] Franco Urquiza, EA., MasPOCH Rulduà, M.L., *Estructura general de las arcillas utilizadas en la preparación de nanocompuestos poliméricos*. Ingenierías XII, 35-41 (2009).
- [4] Brigatti, M.F., Galán, E., Theng, B.K.G., *Structure and Mineralogy of Clay Minerals*. Developments in Clay Science 5, 21-81 (2013).
- [5] Grim, R.E., *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill Book Company (1953).
- [6] Nesse, W.D., *Introduction to Mineralogy*. Oxford University Press (2000).
- [7] Sinha, R., Okamoto, M., *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Prog. Polym. Sci. 28, 1539–1641 (2003).
- [8] Hofmann, U., Endell, K., Wiem, D., *Struktur und quellung von montmorillonit, das tonmineral der bentonite*. Z. Kristallog. 86, 340-347 (1933).
- [9] De la Calle, C., Suquet, H. Vermiculite. *Hydrous phyllosilicates.*, Rev. Mineral. 19, 455-496 (1988).
- [10] Castañeda, R., Jordá, J.L., Díaz-Cabañas, M.J., Rives, V., Vicente, M.A., Puche, M., Primo, A., Quesada, M., Mifsud, M., Latorre-García, L., López-Gresa, M.P., *Materiales porosos y de alta superficie*. Pearson (2014).
- [11] Adams J.M., McCabe R.W. Clay Minerals as Catalysts. *Handbook of Clay Science*, Bergaya F., Theng B.K.G and Lagaly G., (Eds.). Developments in Clay Science. Elsevier Ltd. (2006).
- [12] Gil A., Korili S.A., Trujillano R., Vicente M.A. (Eds.), *Pillared Clays and Related Catalysts*. Springer (2010).
- [13] Vicente, M.A., Gil, A., Bergaya, F., *Pillared Clays and Clay Minerals. Handbook of Clay Science*, Second edition, Bergaya F. and Lagaly G. (Eds.). Elsevier Ltd. (2013).
- [14] Gil A., Gandía L.M., Vicente M.A., *Recent advances in the synthesis and catalytic applications of pillared clays*. Catal. Rev. 42, 145-212 (2000).

- [15] Celik, H., *Technological characterization and industrial application of two Turkish clays for the ceramic industry*. Appl. Clay Sci. 50, 245-254 (2010).
- [16] Alonso Santurde, R., Coz, A., Viguri, J.R., Andrés, A., *Recycling of foundry by-products in the ceramic industry: Green and core sand in clay bricks*. Constr. Build. Mater. 27, 97-106 (2012).
- [17] Singer, F., Singer, S.S., *Industrial Ceramics*. Springer (1963).
- [18] Clem, A.G., Doehler, R.W., *Industrial applications of Bentonite*. 10th National conference on clays and clay minerals. Illinois 272-283 (2010).
- [19] Uddin, F., *Clays, Nanoclays, and Montmorillonite Minerals*. Metal. Mat. Trans. A 39, 2804-2814 (2008).
- [20] Qu, X.Y., Chen, J.F., He, C.Q., Chi, F., Johnston, S.L., *Effects of modified montmorillonite adsorbent on performance, egg quality, serum biochemistry, oxidation status, and immune response of laying hens in late production*. Livest. Sci. 210, 15-20 (2018).
- [21] Wang, G., Lian, C., Xi, Y., Sun, Z., Zheng, S., *Evaluation of nonionic surfactant modified montmorillonite as mycotoxins adsorbent for aflatoxin B₁ and zearalenone*. J. Colloid Interf. Sci. 518, 48-56 (2018).
- [22] Almasri, D.A., Rhadfi, T., Atieh, M.A., McKay, G., Ahzi, S., *High performance hydroxyiron modified montmorillonite nanoclay adsorbent for arsenite removal*. Chem. Eng. J. 335, 1-12 (2018).
- [23] Xu, Y., Khan, M.A., Wang, F., Xia, M., Lei, W., *Novel multi amine-containing Gemini surfactant modified montmorillonite as adsorbents for removal of phenols*. Appl. Clay Sci. 162, 204-213 (2018).
- [24] An, Y., Zhang, X., Wang, X., Chen, Z., Wu, X., *Nano@lignocellulose intercalated montmorillonite as adsorbent for effective Mn(II) removal from aqueous solution*. Sci. Rep. 8, 1-11 (2018).
- [25] Cuevas, J., Pelayo, M., Rivas, P., Leguey, S., *Characterization of Mg-clays from the Neogene of the Madrid Basin and their potential as backfilling and sealing material in high level radioactive waste disposal*. Appl. Clay Sci. 7, 383-406 (1993).

- [26] Akgün, H., Koçkar, M.K., *Evaluation of a sand bentonite mixture as a shaft/borehole sealing material*. Appl. Clay Sci. 164, 34-43 (2018).
- [27] Kurihara, O., Tsuchida, T., Takahashi, G., Kang, G., Murakami, H., *Cesium-adsorption capacity and hydraulic conductivity of sealing geomaterial made with marine clay, bentonite, and zeolite*. Soils Fund. In Press (2018).
- [28] Singh, R., Kumar, R., Ranjan, N., Penna, R., Fraternali, F., *On the recyclability of polyamide for sustainable composite structures in civil engineering*. Compos. Struct. 184, 704-713 (2018).
- [29] Smallwood, N.J., Texas (US). *Use of edible-oil- processing spent bleaching earth in formulating poultry and livestock feed products*. Smallwood, N.J., US20180042268A1 (15-02-2018).
- [30] Kemin Industries Inc, *Application of beta zeolite as multi-toxin binder in animal feed and related methods*. Balakrishnan, U., Moorthy, R., In application: US20170156372A1 (08-06-2017). In grant: US9968116B2 (15-05-2018).
- [31] Zhansheng, W., Chun, L., Xifang, S., Xiaolin, X., Bin, D., Jin, L., Hongsheng, Z., *Characterization, acid activation and bleaching performance of bentonite from Xinjiang*, Chinese J. Chem. Eng. 14, 253-258 (2006).
- [32] Mata, G., *Preparación, caracterización y actividad catalítica de catalizadores cromo-saponita preparados por diferentes métodos*, Tesis de Licenciatura, Universidad de Salamanca (2005).
- [33] Mata, G., Trujillano, R., Vicente, M.A., Korili, S.A., Gil, A., Belver, C., Ciuffi, K.J., Nassar, E.J., Ricci, G.P., Cestari, A., *(Z)-cyclooctene epoxidation and cyclohexane oxidation on Ni/aluminapillared clay catalysts*, Micropor. Mesopor. Mat. 124, 218-226 (2009).
- [34] Borsella, E., Aguado, R., De Stefanis, A., Olazar, M., *Comparison of catalytic performance of an iron-alumina pillared montmorillonite and HZSM-5 zeolite on a spouted bed reactor*. J. Anal. Appl. Pyrol. 130, 320-331 (2018).
- [35] Jin, J., Xiao, T., Tan, Y., Zheng, J., Liu, R., Qian, G., Wei, H., Zhang, J., *Effects of TiO₂ pillared montmorillonite nanocomposites on the properties of asphalt with exhaust catalytic capacity*. J. Clean. Prod. 205, 339-349 (2018).
- [36] Baloyi, J., Ntho, T., Moma, J., *Synthesis and application of pillared clay heterogeneous catalysts for wastewater treatment: A review*. RCS Adv. 8, 5197-5211 (2018).

- [37] Carretero, M.I., *Clay minerals and their beneficial effects upon human health, A review*, Appl. Clay Sci. 21, 155-163 (2002).
- [38] Carretero, M.I., Pozo, M., *Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry: Part I. Excipients and medical applications*. Appl. Clay Sci. 46, 73-80 (2009).
- [39] Zhou, C.H., *An overview on strategies towards clay-based designer catalysts for green and sustainable catalysis*. Appl. Clay Sci. 53, 87-96 (2011).
- [40] Hoang-Minh, T., Le, T.L., Kasbohm, J., Gieré, R., *Substituting non-natural agents in UV protection cream by a mixture of clay with Ganoderma pfeifferi extract*. Appl. Clay Sci. 53, 66-72 (2011).
- [41] Mousa, M., Evans, N.D., Oreffo, R.O.C., Dawson, J.I., *Clay nanoparticles for regenerative medicine and biomaterial design: A review of clay bioactivity*. Biomaterials 159, 204-214 (2018).
- [42] Awad, M., *Pharmaceutical studies on egyptian kaolins for health-care uses*. Tesis Doctoral Universidad de Granada (2018).
- [43] Agrawal, S., Bhatt, M., Rai, S.K., Bhatt, A., Dangwal, P., Agrawal, P.K., *Silver nanoparticles and its potential applications: A review*. J. Pharmacogn. Phytochem. 7, 930-937 (2018).
- [44] Mouiya, M., Abourriche, A., Bouazizi, A., Benhammou, A., El Hafiane, Y., Abouliatim, Y., Nibou, L., Oumam, M., Ouammou, M., Smith, A., Hannache, H., *Flat ceramic microfiltration membrane based on natural clay and Moroccan phosphate for desalination and industrial wastewater treatment*. Desalination 427, 42-50 (2018).
- [45] Li, K., Lei, J., Yuan, G., Weerachanchai, P., Wang, J.Y., Zhao, J., Yang, Y., *Fe-, Ti-, Zr- and Al-pillared clays for efficient catalytic pyrolysis of mixed plastics*. Chem. Eng. J. 317, 800-809 (2017).
- [46] Crini, G., Lichtfouse, E., (Eds.) *Green Adsorbents for Pollutant Removal*. Innovative materials (2018).
- [47] Ellis, J.D., Thompson, G.A.K., Sykes, A.G., *The Cr²⁺ reduction of Titanium(IV). Comparisons with the Cr²⁺ reduction of VO²⁺ and evidence for a TiO²⁺ structure in aqueous solutions, pH≤1*. Inorg. Chem. 15, 3172-3174 (1976).
- [48] Einaga, H., *Hydrolysis of titanium (IV) in aqueous (Na,H)Cl solution*, J. Chem. Soc. Dalton 12, 1917-1919 (1979).

- [49] Klopogge, J.T., *Synthesis of smectites and porous pillared clays catalysts: A review*, J. Porous Mat. 5, 5-41 (1998).
- [50] Livage, J., Sánchez, C., Henry, M., Doeuff, S., *The chemistry of the sol-gel process*, Solid State Ionics, 32/33, 633-638 (1989).
- [51] Sychev, M., Kostoglod, N., Kosorukov, A., Goncharuk, V., Kashkovski, V., *Pillared clays: preparation and investigation of physicochemical and catalytic properties*. Polish-German zeolite colloquium. Nicholas Copernicus University Press (1992).
- [52] Sterte, J., *Synthesis and properties of titanium-oxide cross-linked montmorillonite*, Clays Clay Miner. 34, 658-664 (1986).
- [53] Martín, N., *Preparación de sistemas híbridos saponita-TiO₂*, Trabajo de Grado, Universidad de Salamanca (2013).
- [54] Khan, M., Cao, W., *Preparation of Y-doped TiO₂ by hydrothermal method and investigation of its visible light photocatalytic activity by the degradation of methylene blue*, J. Mol. Catal. A 376, 71-77 (2003).
- [55] Kim, T.H., Rodríguez-González, V., Gyawali, G., Cho, S.H., Sekino, T., Lee, S.W., *Synthesis of solar light responsive Fe, N co-doped TiO₂ photocatalyst by sonochemical method*, Catal. Today 212, 75-80 (2013).
- [56] Kocí, K., Matejka, V., Kovár, P., Lacny, Z., Obalová, L., *Comparison of the pure TiO₂ and kaolinite/TiO₂ composite as catalyst for CO₂ photocatalytic reduction*. Catal. Today 161, 105–109 (2011).
- [57] Ding, Z., Zhu, H.,Y., Greenfield. P.F., Lu, G.Q., *Characterization of Pore Structure and Coordination of Titanium in TiO₂ and SiO₂-TiO₂ Sol-Pillared Clays*. J. Colloid Interface Sci. 238, 267-272 (2001).
- [58] Qadir, M., Wichelns, D., Raschid-Sally, L., McCornick, P.G., Drechsel, P., Bahri, A., Minhas, P.S., *The challenges of wastewater irrigation in developing countries*. Agric. Water Manage. 97, 561-568 (2010).
- [59] Guadayol, J.M., Caixach, J., Ribé, J., Cabanas, J., *Extraction, separation and identification of volatile organic compounds from paprika oleoresin (Spanish type)*. J. Agric. Food Chem. 45, 1868-1872 (1997).
- [60] Park, H., Vecitis, C., Hoffmann, M.R., *Electrochemical water splitting coupled with organic compound oxidation: the role of active chlorine species*. J. Phys. Chem. C 113, 7935-7945 (2009).

- [61] Williams, M.E., Hestekin, J.A., Smothers, C.N., Bhattacharyya, D., *Separation of organic pollutants by reverse osmosis and nanofiltration membranes: mathematical models and experimental verification*. Ind. Eng. Chem. Res. 38, 3683-3695 (1999).
- [62] Khenniche, L., Aissani, F., *Preparation and characterization of carbons from coffee residue: adsorption of salicylic acid on the prepared carbons*. J. Chem. Eng. Data 55, 728-734 (2010).
- [63] Fernández, E., Hugi-Cleary, D., López-Ramón, M., Stoeckli, F., *Adsorption of phenol from dilute and concentrated aqueous solutions by activated carbons*. Langmuir 19, 9719-9723 (2003).
- [64] Efremenko, I., Sheintuch, M., *Predicting solute adsorption on activated carbon: phenol*. Langmuir 22, 3614-3621 (2006).
- [65] Ghaly, A.E., Ananthashankar, R., Alhattab, M., Ramakrishnan, V.V., *Production characterization and treatment of textile effluents: a critical review*. J. Chem. Eng. Process. Technol. 5, 2-18 (2014).
- [66] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., *Remediation of dyes in textiles effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*. Bioresour. Technol. 77, 247-255 (2001).
- [67] Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R., *Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review*. Bioresour. Technol. 58, 217-227 (1996).
- [68] Ferreira-Leitao, V.S., Andrade de Carvalho, M.E., Bon, E.P.S., *Lignin peroxidase efficiency for methylene blue decolouration: comparison to reported methods*. Dyes Pigments 74, 230-236 (2007).
- [69] Rida, K., Bouraoui, S., Hadnine, S., *Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite*. Appl. Clay Sci. 83–84, 99-105 (2013).
- [70] Miao, S., Liu, Z., Han, B., Zhang, J., Yu, X., Du, J., Sun, Z., *Synthesis and characterization of TiO₂-montmorillonite nanocomposites and their application for removal of methylene blue*. J. Mater. Chem. 16, 579-584 (2006).
- [71] Moreira, M.A., Ciuffi, K.J., Rives, V., Vicente, M.A., Trujillano, R., Gil, A., Korili, S.A., de Faria, E.H., *Effect of chemical modification of palygorskite and sepiolite by 3-aminopropyltriethoxysilane on adsorption of cationic and anionic dyes*. Appl. Clay Sci. 135, 394-404 (2017).

- [72] Hughes, S.R., Kay, P., Brown, L.E., *Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems*. Environ. Sci. Technol. 47, 661-677 (2013).
- [73] Marti, E., Variatza, E., Balcazar, J.L., *The role of aquatic ecosystems as reservoirs of antibiotic resistance*. Trends. Microbiol. 22, 36-41 (2014).
- [74] Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., Kratz, K.L., *Occurrence of antibiotics in the aquatic environment*. Sci. Total Environ. 225, 109-118 (1999).
- [75] Batt, A.L., Aga, D.S., *Simultaneous analysis of multiple classes of antibiotics by ion trap LC/MS/MS for assessing surface water and ground water contamination*. Anal. Chem. 77, 2940-2947 (2005).
- [76] Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T., *Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999–2000: a national reconnaissance*. Environ. Sci. Technol. 36, 1202-1211 (2002).
- [77] Lindberg, R., Jarnheimer, P.A., Olsen, B., Johansson, M., Tysklind, M., *Determination of antibiotic substances in hospital sewage water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards*. Chemosphere 57, 1479-1488 (2004).
- [78] Costanzo, S.D., Murby, J., Bates, J., *Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment*. Mar. Pollut. Bull. 51, 218-223 (2005).
- [79] Kim, S.H., Shon, H.K., Ngo, H.H., *Adsorption characteristics of antibiotics trimethoprim on powdered and granular activated carbon*. J. Ind. Eng. Chem. 16, 344-349 (2010).
- [80] Liu, H., Zhang, J., Bao, N., Cheng, C., Ren, L., Zhang, C., *Textural properties and surface chemistry of lotus stalk-derived activated carbons prepared using different phosphorus oxyacids: adsorption of trimethoprim*. J. Hazard. Mater. 235–236, 367-375 (2012).
- [81] Nielsen, L., Bandosz, T.J., *Analysis of sulfamethoxazole and trimethoprim adsorption on sewage sludge and fish waste derived adsorbents*. Micropor. Mesopor. Mater. 220, 58-72 (2016).
- [82] Bekçi, Z., Seki, Y., Yurdakoç, M.K., *Equilibrium studies for trimethoprim adsorption on montmorillonite KSF*. J. Hazard. Mater. 133, 233-242 (2006).

- [83] Schutz, H., *Benzodiazepines: A Handbook. Basic Data, Analytical Methods, Pharmacokinetics and Comprehensive Literature*. Springer (1982).
- [84] Xu, J.X., Wu, H.T., Jin, S., *Cycloaddition of benzoheteroazepine II. Reactions and conformations of cycloadducts on 1, 5-benzothiazepines and 1,5-benzodiazepines with nitrile imine and nitrile oxides*. *Chin. J. Chem.* 17, 84–91 (1999).
- [85] Nabih, K., Baouid, A., Hasnaoui, A., Kenz, A., *Highly regio- and diastereoselective 1,3-dipolar cycloaddition of nitrile oxides to 2,4-dimethyl-3H-1,5-benzodiazepines: synthesis of bis[1,2,4-oxadiazolo][1,5]benzodiazepine derivatives*. *Synth. Commun.* 34, 3565–3572 (2004).
- [86] Bennamane, N., Kaoua, R., Hammal, L., Nedjar-Kolli, B., *Synthesis of new amino-1,5-benzodiazepine and benzotriazole derivatives from dimedone*. *Org. Commun.* 1, 62–68 (2008).
- [87] Reddy, B.M., Sreekanth, P.M., *An efficient synthesis of 1,5-benzodiazepine derivatives catalyzed by a solid superacid sulfated zirconia*. *Tetrahedron Lett.* 44, 4447–4449 (2003).
- [88] Tajbakhsh, M., Heravi, M.M., Mohajerani, B., Ahmadi, A.N., *Solid acid catalytic synthesis of 1,5-benzodiazepines: a highly improved protocol*. *J. Mol. Catal. A* 247, 213–215 (2006).
- [89] Kaur, R.J., Gagandeep, K., *Silicotungstic acid in organic synthesis: synthesis of 1,5-benzodiazepines and β -amino carbonyl compounds*. *Res. J. Chem. Sci.* 3, 59–64 (2013).
- [90] Yadav, J.S., Reddy, B.V.S., Praveenkumar, S., Nagaiah, K., *Indium (III) bromide: a novel and efficient reagent for the rapid synthesis of 1,5-benzodiazepines under solvent-free conditions*. *Synthesis* 3, 480–484 (2005).
- [91] Pasha, M.A., Jayashankara, V.P., *Synthesis of 1,5-benzodiazepine derivatives catalysed by zinc chloride*. *Heterocycles* 68, 1017–1023 (2006).
- [92] Chari, M.A., Syamasunder, K., *Polymer (PVP) supported ferric chloride: an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for high yield synthesis of 1,5-benzodiazepine derivatives under solvent free conditions and microwave irradiation*. *Catal. Commun.* 6, 67–70 (2005).
- [93] Timofeeva, M.N., Mel'gunov, M.S., *Design and application of iron-containing Mesoporous molecular sieves for peroxide oxidation of pollutants: effect of iron environment on textural, physicochemical and catalytic properties*. Burness, L.T. (Ed.), *Mesoporous Materials*. Nova Science Publishers (2009).

- [94] Timofeeva, M.N., Malyshev, M.E., Panchenko, V.N., Shmakov, A.N., Potapov, A.G., Mel'gunov, M.S., *FeAl₁₂-Keggin type cation as an active site source for Fe,Al silica mesoporous catalysts*. Appl. Catal. B 95, 110–119 (2010).
- [95] Bergaya, F., Lagaly, G., (Eds.) *Handbook of Clay Science*, Second Edition. Elsevier (2013).
- [96] Sarkar, S.M., Rhaman, M.L., Chong, K.F., Yusoff, M.M., *Poly(Hydroxamic acid) palladium catalyst for heck reactions and application in the synthesis of Ozagrel*. J. Catal. 350, 103–110 (2017).
- [97] Tian, L., Yanjun, L., Feng-Shou, L., *Efficient preparation and application of palladium loaded montmorillonite as a reusable and effective heterogeneous catalyst for Suzuki cross-coupling reaction*. Appl. Clay Sci. 136, 18–25 (2017).
- [98] Heidari, F., Hekmati, M., Veisi, H., *Magnetically separable and recyclable Fe₂O₃@SiO₂/isoniazide/Pd nanocatalyst for highly efficient synthesis of biaryls by Suzuki coupling reactions*. J. Colloid Interf. Sci. 501, 175–184 (2017).
- [99] Varadwaj, G.B., Rana, S., Parida, K., *Pd(0) Nanoparticles supported organofunctionalized clay driving C-C coupling reactions under benign conditions through a Pd(0)/Pd(II) redox interplay*. J. Phys. Chem. C 118, 1640–1651 (2014).
- [100] Chavan, S.P., Varadwaj, G.B.B., Parida, K., Bhanage, B.M., *Palladium anchored on amine-functionalized K10 as an efficient, heterogeneous and reusable catalyst for carbonylative Sonogashira reaction*. Appl. Catal. A 506, 237–245 (2015).
- [101] Martínez, A.V., García, J.I., Mayoral, J.A., *An expedient synthesis of resveratrol through a highly recoverable palladium catalyst*. Tetrahedron, 76, 5563-5730 (2016).
- [102] González-Rodríguez, B., Trujillano, R., Rives, V., Vicente, M.A., Gil, A., Korili, S.A., *Structural, textural and acidic properties of Cu-, Fe- and Cr-doped Ti-pillared montmorillonites*. Appl. Clay Sci. 118, 124–130 (2015).
- [103] González, B., Trujillano, R., Vicente, M.A., Rives, V., de Faria, E.H., Ciuffi, K.J., Korili, S.A., Gil, A., *Doped Ti-pillared clays as effective adsorbents – Application to methylene blue and trimethoprim removal*. Environ. Chem. 14, 267–278 (2017).
- [104] González, B., Trujillano, R., Vicente, M.A., Rives, V., Korili, S.A., Gil, A., *Photocatalytic degradation of trimethoprim on doped Ti-pillared montmorillonite*. Appl. Clay Sci. 167C, 43-49 (2019).

- [105] Vellayan, K., González, B., Trujillano, R., Vicente, M.A., Gil, A., *Pd supported on Cu-doped Ti-pillared montmorillonite as catalyst for the Ullmann coupling reaction*. Appl. Clay Sci. 160, 126-131 (2018).
- [106] González, B., Muñoz, B., Vicente, M.A., Trujillano, R., Rives, V., Gil, A., Korili, S.A., *Photodegradation of 1,2,4-Trichlorobenzene on montmorillonite-TiO₂ nanocomposites*, ChemEngineering 2, 22-34 (2018).
- [107] González, B., Trujillano, R., Vicente, M.A., Gil, A., Panchenko, V.N., Petrova, E., Timofeeva, M.N., *Two synthesis approaches of Fe-containing intercalated montmorillonites: Differences as acid catalysts for the synthesis of 1,5-benzodeazepine from 1,2-phenylenediamine and acetone*. Appl. Clay Sci. 146, 388-396 (2017).

**CAPÍTULO II:
MATERIALES DE PARTIDA Y
MÉTODOS EXPERIMENTALES**

II.1. MATERIALES DE PARTIDA.

La arcilla utilizada para realizar este trabajo es la montmorillonita Cheto, de origen natural, designada por la *Clay Minerals Society* como SAz-1, procedente de un yacimiento de Arizona (USA). Dado que se trata de una muestra natural, debemos considerar la existencia de diversas impurezas mineralógicas identificables mediante difracción de rayos X, como cuarzo, por lo que antes de su utilización la muestra fue purificada.

La purificación del material de partida se llevó a cabo por decantación atendiendo a la definición de arcilla como fracción del suelo con tamaño de partícula menor de dos micrómetros. Dado que las partículas arcillosas constituyen la fracción más pequeña y menos densa de cualquier suelo, se puede aprovechar esta propiedad para extraerlas y realizar así la purificación. Para llevar a cabo la separación, se tiene en cuenta la diferente velocidad de caída de las partículas dispersadas en el seno de un fluido, en función de su tamaño y densidad. Matemáticamente, esta velocidad viene dada por la ley de Stokes (Ecuación II.1):

$$v = \frac{2}{9\eta} r^2 g (\rho_p - \rho_s)$$

Ecuación II.1. Ley de Stokes (v = velocidad de sedimentación de una partícula en el seno de un líquido; r = radio de la partícula; η = viscosidad de la suspensión; g = aceleración de la gravedad; ρ_p y ρ_s = densidad de la partícula y de la suspensión, respectivamente). Al trabajar con una suspensión diluida de arcilla en agua, los valores de η y ρ_s se asimilan a los del líquido.

Según esta ecuación las partículas descenderán en el seno de la suspensión en función de sus propiedades físicas, las de mayor tamaño y densidad caen al fondo del fluido en un tiempo menor que las pequeñas y ligeras. Al aplicar dicha ecuación a partículas arcillosas suspendidas en agua, con un diámetro de 2 μm y densidad de 2,2 g/cm^3 (densidad típica de las partículas arcillosas), se obtiene una velocidad de sedimentación de 1,25 cm/hora . Con esta velocidad podemos calcular qué altura de columna de suspensión se ve enriquecida en la fracción arcilla para un tiempo determinado, dicha altura de columna puede extraerse realizando así la purificación del material de partida.

Experimentalmente, esta purificación se lleva a cabo preparando una suspensión de material arcilloso dispersando unos 50 g de arcilla en 800 mL de agua, se agita y se observa su dispersabilidad. Debido a la presencia de pequeñas cantidades de materia orgánica, es necesario añadir unas gotas de amoníaco y una disolución de polifosfato sódico al 5% como agentes dispersantes para que la dispersión sea correcta. Una vez que se consigue una correcta dispersión de la muestra, la suspensión se mantiene en agitación durante una noche, tras la cual se deja decantar para que la parte superior de la columna se enriquezca en fracción arcilla, y poder proceder a su extracción mediante sifonado. En nuestro caso, se dejó un tiempo de decantación de ocho horas, que, según la mencionada ley de Stokes, asegura que todas las partículas de tamaño mayor a dos micrómetros han caído más de 10 cm, mientras que los 10 cm superiores de la columna de fluido estarán constituidos únicamente por la fracción arcillosa, por lo que se extrae esta parte de la columna.

La suspensión obtenida se centrifuga, la arcilla purificada se seca en estufa a 70°C y se muele en mortero de ágata. Se comprueba la purificación de la muestra mediante difracción de rayos X, quedando el sólido listo para su posterior utilización.

II.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES.

A continuación se presentan las diferentes técnicas de caracterización empleadas en la caracterización de las muestras obtenidas y sus condiciones de análisis.

II.2.1. Análisis químico.

El análisis químico de las arcillas de partida y de los sólidos preparados por los distintos métodos fue realizado por los laboratorios *Activation Laboratories Ltd.*, en Ancaster, Ontario, Canadá. La técnica utilizada para el análisis fue la Espectrometría de Absorción de Plasma Inductivamente Acoplado (ICPS). Para llevar a cabo el proceso, las muestras se mezclan previamente con metaborato y tetraborato de litio y se funden en un horno de inducción. La mezcla fundida se introduce en una disolución que contiene un 5% de ácido nítrico hasta su total disolución. Las composiciones obtenidas son garantizadas por el análisis simultáneo de varios patrones habitualmente usados por dicho laboratorio.

II.2.2. Difracción de rayos X (PXRD).

Los estudios de difracción de rayos X fueron realizados sobre muestras en polvo no orientadas (DRXP) en un difractómetro Siemens D500 provisto de un sistema de control Difract-AT y como almacenador de datos un microprocesador DACO-MP. El equipo utiliza un tubo de cobre para la obtención de la radiación, y un filtro de níquel, así como un sistema de rendijas consecutivas, para su colimación, por lo que los análisis se realizan empleando radiación $\text{CuK}\alpha$ filtrada ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Las condiciones de trabajo fueron 30 mA de intensidad, 40 kV de voltaje y velocidad de barrido de 2° de ángulos de Bragg (2θ) por minuto. El análisis de todos los sólidos se realizó entre 2 y 65° de 2θ sobre muestras en polvo.

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente empleada en el estudio de compuestos laminares. En este trabajo se utiliza para caracterizar las distintas muestras, estudiando las reflexiones basales que permiten determinar si ha habido o no una correcta intercalación en la arcilla de partida. Además permite analizar la posible presencia de otras fases, tales como óxidos e hidróxidos metálicos cristalinos.

Los difractogramas obtenidos fueron analizados utilizando el programa EVA (Graphics EVALuation Program) y, en los casos necesarios, comparados con los patrones del fichero Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data (JCPDS-ICDD) [1], así como los datos encontrados en la bibliografía.

II.2.3. Análisis térmicos (ATG-ATD).

Con el fin de comprender el comportamiento de las muestras durante el proceso de calcinación se realizaron análisis térmicos, en concreto, análisis térmico diferencial (ATD) y análisis termogravimétrico (ATG).

Se realizaron en un aparato SDT Q600 que realiza simultáneamente ambos análisis. La cantidad de muestra utilizada es, aproximadamente, 10 mg. El análisis se lleva a cabo con flujo continuo de O_2 (20 mL/min) y una rampa de temperatura de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en un intervalo desde la temperatura ambiente a 1000°C .

El análisis térmico diferencial (ATD) consiste en la detección de las variaciones de temperatura que tienen lugar entre la muestra y una referencia que no experimentará ningún cambio en el intervalo de temperatura objeto de estudio, en este caso se ha utilizado como referencia α -alúmina. De esta forma, se detecta fácilmente

cualquier efecto endotérmico o exotérmico producido durante dicho calentamiento (evaporación, deshidratación, combustión, reacciones redox, etc.).

Por su parte, el análisis termogravimétrico (ATG) se basa en la variación de masa que tiene lugar cuando la muestra se somete a un calentamiento controlado. La eliminación del agua y de otros compuestos volátiles lleva asociada una pérdida de masa que tiene lugar a distintas temperaturas según la sustancia de que se trate y las condiciones de calentamiento.

II.2.4. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos con un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum-One, en el intervalo comprendido entre 4000 y 450 cm^{-1} . El equipo consta de una fuente de radiación infrarroja estándar (filamento incandescente), espejos colimadores, divisor de haz y un espejo fijo y otro móvil. El sistema de referencia de franjas láser consta de un láser He/Ne ($\lambda=632,8 \text{ nm}$), que proporciona intervalos de muestreo muy reproducibles y regularmente espaciados.

Se realizan los espectros de las muestras en bromuro potásico de uso espectroscópico. Esta técnica consiste en diluir la muestra en bromuro potásico, en una relación de masa 1/300, aproximadamente. El KBr debe estar previamente molido y seco en estufa a 110°C. Una vez mezclado con la muestra, se obtiene una pastilla por prensado a 8 T/ cm^2 y se registra el espectro entre 4000 y 450 cm^{-1} . Los espectros registrados son el resultado de un promedio de 50 barridos, con una resolución nominal de 4 cm^{-1} .

Previamente se debe registrar un fondo de la atmósfera. Como consecuencia de que las condiciones de la atmósfera circundante no son exactamente iguales durante dicho registro, la cancelación de la banda correspondiente a la vibración de tensión antisimétrica del CO_2 atmosférico (próxima a 2400-2300 cm^{-1}) no es perfecta, registrándose en ocasiones pequeñas absorciones o emisiones de energía en esta parte del espectro.

II.2.5. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K.

Los estudios de área superficial específica y porosidad de los distintos sólidos se realizaron a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C (77 K). Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 se llevaron a cabo en un

analizador Micromeritics Gemini VII 2390t, *Surface Area and Porosity*. En dicho aparato se realiza la isoterma completa de adsorción/desorción. Los análisis se editan y ordenan mediante el programa Micromeritics Gemini VII Windows® software, suministrado por la casa Micromeritics.

Previamente, los sólidos son desgasificados aplicando calor y flujo de un gas inerte, en nuestro caso 110°C y corriente de N₂ durante 2 horas, en un Micromeritics FlowPrep 060 Sample Degass System.

Aplicando el método de B.E.T. [2], es posible la determinación del área superficial específica. Asimismo, se utiliza el método empírico de la *recta t* de Lippens y de Boer para la determinación del área superficial externa, así como del volumen total y del área superficial de los microporos [3].

II.2.6. Determinación de centros ácidos.

La cantidad de centros ácidos (tanto tipo Brønsted como tipo Lewis) de los sólidos fue obtenida mediante espectroscopia infrarroja de muestras previamente expuestas a vapor de piridina. Los espectros se registraron en el espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum-One descrito en el apartado II.2.4 de este mismo capítulo. Los espectros se han registrado en el intervalo comprendido entre 4000 y 450 cm⁻¹, aunque el intervalo de interés en este caso particular va desde 1650 a 1300 cm⁻¹.

La adsorción de piridina se realizó situando 20 mg de muestra y 1 mL de piridina en un desecador, haciendo vacío y dejando en reposo durante 1 hora. La muestra se encuentra pulverizada y extendida en un vidrio de reloj, mientras la piridina se sitúa en un vaso de precipitados pequeño, con lo que la piridina se evapora y cierta cantidad de la misma se adsorbe sobre la muestra. Tras el tiempo de contacto indicado, se prepara una pastilla para espectroscopia infrarroja de la forma anteriormente descrita, pero utilizando en esta ocasión una dilución muestra/KBr de 5/300. A continuación, se registra el espectro infrarrojo, tras haber registrado previamente el espectro de la atmósfera circundante como blanco.

Además del espectro de la muestra tras la adsorción de piridina, también se realizaron los espectros tras calentamiento a diferentes temperaturas. Para ello, se calienta la pastilla de infrarrojo a 100°C en estufa y durante 1 hora, y pasado este tiempo, se registra su espectro. A continuación, se somete a calentamiento a 200°C en un horno, durante 1 hora, se registra el espectro correspondiente a esta temperatura, y se repite el proceso sucesivamente.

Los valores de las áreas de los efectos a 1380 y 1490 cm^{-1} , característicos de la interacción de la piridina con los sitios ácidos de Lewis y Brönsted, respectivamente, fueron usados para cuantificar cada tipo de centros ácidos. Para ello, se utilizó la siguiente ecuación, propuesta por *Barzetti et al.* [4] y utilizada con éxito para materiales arcillosos por Poncelet y Del Rey Pérez-Caballero [5]:

$$q_{B,L} = (A_{B,L} \pi D^2) (4wE_{B,L})^{-1}$$

en la que D es el diámetro de la pastilla (cm); w la masa de la muestra (g); A el área de las bandas características (absorbancia) obtenida con ayuda del *software* del equipo tras optimizar la línea base, y E el coeficiente de extinción de la interacción de la piridina con los sitios ácidos de Brönsted ($1,67 \pm 0,12 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$) y de Lewis ($2,22 \pm 0,21 \text{ cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$), respectivamente.

II.2.7. Otras medidas instrumentales.

A continuación se describen las técnicas instrumentales que se han empleado puntualmente en la realización de los diferentes artículos:

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizó en el Centro de Láseres Pulsados (CLPU, Salamanca, España) usando un microscopio Carl Zeiss SEM EVO HD25; previo recubrimiento de las muestras con una fina capa de oro por evaporación.

Las mediciones de dispersión Raman se llevaron a cabo a temperatura ambiente con un espectrómetro Micro-Raman LabRAM HR Evolución Horiba Jobin-Yvon, equipado con un láser de estado sólido que funciona a 532 nm y un objetivo 50x. El tiempo de adquisición fue de 2 segundos en cada punto, con una resolución espectral de 2 cm^{-1} ; se promediaron diez espectros y la potencia de excitación del láser se mantuvo por debajo de 1 mW para evitar el calentamiento inducido por el láser. La luz dispersa se analizó utilizando una rejilla de difracción (600 gr/mm) y una cámara CCD.

Para las reacciones de fotodegradación de las muestras usadas en la descontaminación de aguas, se utilizó un sistema MPDS-Basic de Peschl Ultraviolet, con un reactor PhotoLAB Batch-L y una lámpara TQ150-Z0 (potencia 150 W). El espectro es continuo, con los picos principales a 366 nm (flujo de radiación, ϕ 6,4 W) y 313 nm (ϕ 4,3 W). En ambas reacciones, se añadieron 750 mg de catalizador a una disolución de contaminante de 25 ppm en EtOH/H₂O (1:1 v/v). La concentración de contaminante se determinó mediante espectroscopia UV-visible, usando un

espectrofotómetro Thermo Electron Helios Gamma. Para identificar los subproductos generados durante la degradación UV, las disoluciones se analizaron tras varios tiempos de tratamiento mediante espectrometría de masas. El equipo utilizado fue un Agilent 1100 HPLC acoplado a un detector ultravioleta y un espectrómetro de masas Agilent Trap XCT. Estos análisis se llevaron a cabo en el Servicio Central de Análisis Elemental, Cromatografía y Masas de la Universidad de Salamanca.

En el estudio de la reacción de acoplamiento de Ullmann, la espectroscopia FT-IR se registró usando un espectrómetro JASCO FT-IR, mientras que los espectros de RMN de ^1H se registraron en un instrumento Bruker de 400 MHz usando TMS como patrón interno. Los puntos de fusión se determinaron usando un aparato digital de punto de fusión.

Por último, en la síntesis de benzodiazepinas, los espectros DR-UV-Vis se registraron en un espectrómetro UV-2501 PC Shimadzu con un accesorio IRS-250A en el rango de 190-900 nm con una resolución de 2 nm, en muestras en polvo colocadas en una celda especial para DR-UV-vis. Se utilizó BaSO_4 como estándar. Los espectros DR-UV-Vis se presentan en forma de función Kubelka-Munk [6]

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$
, donde R es el coeficiente de reflexión. Para los estudios de acidez superficial, las muestras se pretrataron en oxígeno a 400°C durante 1 h. Luego, las muestras se cargaron en la celda DR-IR y se calentaron a 400°C bajo vacío durante otra hora. Después de esta activación, las muestras se expusieron a vapores de piridina saturados a temperatura ambiente durante 10 minutos y bajo vacío durante 15 minutos a 150°C. Posteriormente, la piridina se desorbió hasta una presión de 10^{-6} mbar, cuando ya no había más piridina fisisorbida en las pastillas. Los espectros DRIFT se registraron con un espectrómetro FTIR-8400S Shimadzu equipado con una celda de reflectancia difusa DRS-8000 en el rango de 6000-400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . La fuerza de los sitios ácidos de Brønsted (BAS) se caracterizó por los valores de afinidad hacia los protones (PA) [7].

Se utilizó un cromatógrafo de gases (Agilent 7820) con un detector de ionización de llama y la columna capilar HP-5 para analizar los productos de forma cuantitativa. El análisis GCMS de la fase orgánica se realizó con un espectrómetro de masas GCMS-QP2010 Ultra Gas Chromatography. Las condiciones de análisis fueron las siguientes: GC: temperatura del puerto de inyección 250°C; columna capilar GsBP1-MS 30 m x 0,32 mm; calentamiento programado: 50°C (7.5 min), velocidad de calentamiento 20°C/min, 300°C (10 min); gas portador: He (velocidad lineal de 50

cm/s); MS: Determinación de m/z 35-500, voltaje del detector 0,8 kV, corriente de emisión 60 μA , temperatura de la fuente de iones 250°C. El contenido de hierro en los sólidos después de la reacción se determinó mediante análisis de absorción atómica (espectrómetro AAS SolaarM6).

II.3. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards. JCPDS File. International Centre for Diffraction Data, Philadelphia (1977).
- [2] Brunauer, S., Emmet, P.H.E., Teller, E., *Adsorption of gases in multimolecular layers*. J. Am. Chem. Soc. 20, 1553-1564 (1938).
- [3] Lippens, B.C., De Boer, J.H., *Studies on pore systems in catalysis*. J. Catal. 4, 319-323 (1965).
- [4] Barzetti, T., Selli, E., Moscotti, D., Forni, L., *Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 92, 1401-1407 (1996).
- [5] Del Rey-Pérez-Caballero, F.J., Poncelet, G., *Microporous 18 Å Al-pillared vermiculites: preparation and characterization*, Micropor. Mesopor. Mat. 37, 313-327 (1998).
- [6] Kustov, L.M., *New trends in IR-spectroscopic characterization of acid and basic sites in zeolites and oxide catalysts*. Top. Catal. 4, 131–144 (1997).
- [7] Davydov, A.A., *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*. Wiley (2003).

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En todos los casos, la arcilla utilizada en este trabajo fue una montmorillonita de Cheto, Arizona, EE.UU. (Repositorio Clay Minerals, SAz-1). Se purificó antes de su uso por dispersión-decantación, separando la fracción de tamaño $\leq 2 \mu\text{m}$. En el presente trabajo, esta arcilla se designa como "Mt". Su capacidad de intercambio catiónico es de 0.67 meq/g, su espaciado basal de 13.60 Å y su área superficial específica BET de 49 m²/g.

III.1. Propiedades estructurales, texturales y ácidas de montmorillonitas pilareadas con Ti y dopadas con Cu²⁺, Fe³⁺ y Cr³⁺.

III.1.1. Objetivo

El objetivo de este trabajo es incorporar cationes dopantes (Fe³⁺, Cr³⁺ y Cu²⁺) en montmorillonita pilareada con titanio y estudiar los cambios en las propiedades estructurales, texturales y superficiales en comparación con la montmorillonita pilareada pero sin dopar.

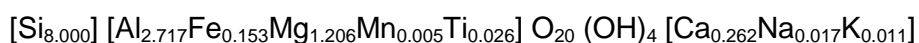
III.1.2. Procedimiento experimental

La preparación de las arcillas pilareadas se llevó a cabo adaptando el método propuesto por Lin et al. [1]. La disolución del policationo de Ti se preparó por adición lenta, bajo agitación vigorosa, de 11 mL de TiCl₄ (Sigma-Aldrich) a 22 mL de etanol absoluto (Panreac), hasta que se obtuvo una disolución amarillenta homogénea. Luego se añadió una porción de 8 mL de la disolución resultante a una previamente preparada de 25 mL de glicerina (Panreac) en 25 mL de agua destilada. La nueva mezcla se mantuvo bajo agitación durante 3 h. Bajo estas condiciones, se puede asumir que [(TiO)₈(OH)₁₂]⁴⁺ es la especie policationica formada [2]. Esta disolución de intercalación se añadió gota a gota a una suspensión de arcilla previamente preparada, con una relación Ti/arcilla de 40 mmol/g, envejeciendo la nueva suspensión bajo agitación magnética durante 18 h. Por último, el sólido se separó por centrifugación, se lavó por diálisis durante 2 días, se secó durante la noche a 70°C y se calcinó a 500°C durante 2 h, a una velocidad de calentamiento de 1°C/min. Este sólido fue designado como MtTi. Para fines comparativos, MtTi también se calcinó a 300°C; cuando sea necesario estos sólidos se identificarán añadiendo la temperatura de calcinación a sus nombres.

En el caso de las disoluciones dopadas, la cantidad apropiada de cationes dopantes, Fe^{3+} , Cr^{3+} o Cu^{2+} , se añadieron a la disolución de TiCl_4 , utilizando dos relaciones entre Ti^{4+} y los cationes, concretamente, 90:10 y 95:5. Las sales precursoras utilizadas fueron $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{FeO}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (citrato férrico) y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. El resto del procedimiento de preparación fue el mismo que el descrito para MtTi. Los sólidos se designaron añadiendo el símbolo del catión dopante y su cantidad porcentual, es decir, MtTiCr10 es la montmorillonita tratada con una disolución que contiene 10% de Cr^{3+} y 90% de Ti^{4+} .

III.1.3. Resultados

La composición química de la montmorillonita sin procesar se da en la Tabla 1, siendo una composición típica para esta arcilla. A partir de esta composición, se puede calcular la siguiente fórmula estructural:



Las composiciones químicas de las montmorillonitas pilareadas también se dan en la Tabla 1. La cantidad fijada de Ti fue cercana al 15%, expresada como TiO_2 , mientras que de los elementos dopantes se fijaron porcentajes bajos en todos los casos. La incorporación de los policationes se llevó a cabo por intercambio catiónico de Ca^{2+} , que casi desapareció de los sólidos, y en mucha menor medida, de Na^+ y K^+ , que se encontraban en cantidades muy bajas en la Mt original. La incorporación de estos elementos produjo una disminución relativa importante en la cantidad de los otros componentes. La cantidad de TiO_2 fijado mostró diferencias importantes entre las muestras, y aunque los sólidos se almacenaron en condiciones similares, la cantidad de agua en ellos era muy diferente, de modo que la suma de los óxidos metálicos variaba entre 56 y 81%. Para evidenciar las modificaciones causadas en la composición química por la fijación de Ti, se llevó a cabo una doble normalización. Primero, la cantidad de óxidos metálicos se normalizó a un total de 100%, evitando así la presencia de cantidades diferentes de agua. En segundo lugar, las composiciones se refirieron a la cantidad de SiO_2 en la arcilla original, suponiendo que su lámina tetraédrica no fue alterada por los tratamientos llevados a cabo y que el SiO_2 puede usarse como una especie de "patrón interno". Las composiciones así normalizadas se dan en la Tabla 2.

Al comparar las composiciones así normalizadas, se puede observar que la cantidad de TiO_2 fijada por los sólidos fue muy similar, siendo, una vez restada la cantidad de TiO_2 presente en la Mt de partida, entre el 23.60 y el 26.01%

(aproximadamente el 9-10% del titanio existente en la disolución inicial). Las cantidades de Al_2O_3 y Fe_2O_3 se mantuvieron prácticamente constantes, mientras que las de MgO disminuyeron ligeramente, del 6.91 al 6.70%. Estos resultados sugieren que la incorporación de TiO_2 tuvo lugar sin modificar la composición química de las láminas arcillosas; a pesar de las condiciones relativamente fuertes necesarias para la polimerización del titanio. El Al^{3+} y el Fe^{3+} no se disolvieron en absoluto y el Mg^{2+} se disolvió en una cantidad muy pequeña (incluso parte del Mg^{2+} disuelto debería estar en el sólido original como catión intercambiable). Casi todo el Ca^{2+} y una pequeña cantidad del Na^+ , presentes como cationes intercambiables, se eliminaron, mientras que el K^+ se mantuvo constante, probablemente asociado a una impureza insoluble, como el feldespato.

Tabla 1. Composición química de los sólidos, expresada en porcentaje de óxidos metálicos.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	Cr_2O_3	CuO	Total
Mt	55.8	15.92	1.41	0.043	5.58	1.69	0.06	0.06	0.21	-	-	80.78
MtTi	43.72	12.70	1.13	0.004	4.25	0.03	0.03	0.04	15.10	-	-	77.00
MtTiFe5	43.84	12.65	1.17	0.004	4.24	0.03	0.02	0.04	15.43	-	-	77.42
MtTiFe10	33.27	9.78	0.95	0.004	3.23	0.06	0.02	0.03	12.63	-	-	59.97
MtTiCu5	43.48	12.41	1.12	0.004	4.22	0.03	0.02	0.05	15.43	-	0.02	76.78
MtTiCu10	33.58	9.66	0.87	0.004	3.25	0.06	0.02	0.03	12.77	-	0.25	60.49
MtTiCr5	31.15	9.10	0.82	0.014	3.04	0.07	0.02	0.03	11.56	0.09	-	55.89
MtTiCr10	34.11	9.89	0.88	0.019	3.32	0.06	0.02	0.03	12.30	0.15	-	60.78

Tabla 2. Composición química referida a muestra seca y normalizada respecto al contenido de SiO_2 en la montmorillonita de partida.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	Cr_2O_3	CuO
Mt	69.08	19.71	1.75	0.05	6.91	2.09	0.07	0.07	0.26	-	-
MtTi	69.08	20.07	1.79	0.01	6.72	0.05	0.05	0.06	23.86	-	-
MtTiFe5	69.08	19.93	1.84	0.01	6.68	0.05	0.03	0.06	24.31	-	-
MtTiFe10	69.08	20.31	1.97	0.01	6.71	0.12	0.04	0.06	26.22	-	-
MtTiCu5	69.08	19.72	1.78	0.01	6.70	0.05	0.03	0.08	24.51	-	0.03
MtTiCu10	69.08	19.87	1.79	0.01	6.69	0.12	0.04	0.06	26.27	-	0.51
MtTiCr5	69.08	20.18	1.82	0.03	6.74	0.16	0.04	0.07	25.64	0.20	-
MtTiCr10	69.08	20.03	1.78	0.04	6.72	0.12	0.04	0.06	24.91	0.30	-

Como se ha indicado anteriormente, se ha propuesto que $[(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}]^{4+}$ se forma mediante la polimerización del Ti^{4+} . En esta especie cada átomo de Ti tiene una carga formal de +0.5 [2], por lo que si todo el titanio incorporado en la arcilla estuviera en esta forma, el número de policationes en el sólido MtTi sería de 0.27 por fórmula unidad, compensando 1.08 cargas, casi el doble de la CEC de la arcilla. Sin embargo, suponiendo que el Ti incorporado a la arcilla compensa la carga de los cationes Ca^{2+} y Na^+ intercambiados, la carga promedio de cada átomo de Ti sería de +0.24, lo que sugiere que la polimerización del titanio conduce a especies con mayor grado de polimerización o, alternativamente, considerando la difícil polimerización de este elemento, parte del Ti puede incorporarse al sólido como pequeñas partículas precipitadas de TiO_2 amorfo.

La composición de los sólidos pilareados que contienen elementos dopantes también se resume en la Tabla 1, y después de la normalización del contenido de SiO_2 , en la Tabla 2. En primer lugar, se puede observar que la presencia de un elemento dopante aumentó, en todos los casos, la cantidad de titanio fijado a los sólidos, entre un 0.3 y un 2.4% mayor que en MtTi. Al mismo tiempo, la cantidad de elementos dopantes fijados en los sólidos es baja; en los casos de Cr y Cu, la cantidad fijada se observó directamente en los análisis químicos, mientras que en el caso de Fe, se obtuvo tras restar la cantidad de este elemento en la arcilla original, siendo las cantidades fijadas de 0.09 y 0.22% de Fe_2O_3 para las muestras MtTiFe5 y MtTiFe10, respectivamente. La cantidad de metales dopantes incorporados en los sólidos aumentó al aumentar su cantidad en las disoluciones precursoras. Sin embargo, la cantidad fijada siempre estuvo muy lejos de la cantidad existente en dicha disolución.

Los iones Cr^{3+} y Fe^{3+} pueden polimerizarse formando especies policationicas [3,4], mientras que, hasta donde sabemos, no se ha publicado ningún resultado sobre polimerización de Cu^{2+} . Sin embargo, las condiciones necesarias para la polimerización de Cr^{3+} y Fe^{3+} están lejos de las utilizadas aquí para favorecer la polimerización del Ti^{4+} , de modo que estos cationes pueden incorporarse a las especies policationicas de titanio, ya que sus radios iónicos son sólo un poco más altos que los del Ti^{4+} [5]. Sin embargo, esto no ha sido encontrado ni en la literatura ni en el presente trabajo, pudiéndose proponer también la formación de especies segregadas. Es importante señalar que aunque su grado de fijación fue muy bajo, la presencia de los elementos dopantes afectó significativamente la polimerización de Ti^{4+} , lo que conduce al mencionado aumento en la cantidad de este elemento incorporado a los sólidos.

Como se ha indicado, todos los sólidos de la serie dopada contenían aproximadamente un 25% de TiO_2 y pequeñas cantidades de los elementos dopantes, por lo que están formados por aproximadamente tres partes de arcilla y una de (M)- TiO_2 .

Los difractogramas de rayos X de algunos sólidos se muestran en la Fig. 1 y el espaciado basal de todos ellos se recoge en la Tabla 3. El sólido de partida es una montmorillonita bien ordenada con un espaciado basal de 13.60 Å. El tratamiento con las disoluciones intercalantes siempre condujo a la expansión de la región interlaminar, variando el espaciado basal entre 18.9 y 22.9 Å para los sólidos secos. Los sólidos intercalados estaban bien ordenados y su reflexión 002 se observó claramente, con alta intensidad, en algunos de los sólidos. MtTi mostró un espaciado basal alto, 18.80 Å, lo que indicó que los policationes de Ti se intercalaron en la región interlaminar en forma catiónica mediante un mecanismo de intercambio, aunque no se puede descartar la incorporación de algunas especies neutras o partículas dispersas. La reflexión 001 fue menos intensa para MtTi que para el sólido Mt, lo que indica que el proceso de intercalación disminuyó el orden de las láminas, estando MtTi casi completamente deslaminado. Los picos pertenecientes a las reflexiones de la lámina, independientes del apilamiento en el eje *c*, se registraron en las mismas posiciones para todos los sólidos, lo que indica que las láminas no se modificaron durante el proceso. El grado de apilamiento disminuyó a medida que aumentaba la temperatura de calcinación, pero los espaciados basales se mantuvieron casi constantes. El sólido calcinado a 300°C era de color gris, color que desapareció al calcinar a 500°C, siendo esta temperatura necesaria para la eliminación completa de los residuos orgánicos de los reactivos intercalantes. No se observó ninguna reflexión perteneciente a fases cristalinas de TiO_2 o de otros óxidos metálicos que contengan Ti.

En la mayoría de los sólidos dopados, el espaciado basal es mayor que el de MtTi, hasta 3.2 Å superior. En todos los casos, el espaciado basal aumentó cuando la cantidad del elemento dopante aumentó del 5 al 10%, y en este último caso, el ordenamiento del eje *c* mejoró en gran medida, observándose claramente la reflexión 002 en los difractogramas de todos ellos. Todos los sólidos permanecieron ordenados cuando se calcinaron a 300°C, pero la estructura se colapsó en todos ellos en la serie del 5% cuando se calcinó a 500°C, mientras que permanecieron ordenados cuando dopamos con un 10% de metal. Sin embargo, estos sólidos tenían espaciados basales entre 16.03 y 16.99 Å, siempre más bajos que el espaciado de MtTi-500 (18.60 Å). No se detectaron por difracción de rayos X fases simples o mixtas que involucren a los elementos dopantes en los sólidos finales.

Estos efectos sobre las propiedades finales de los sólidos se pueden atribuir a los cambios en la polimerización del titanio. Obviamente, un aumento de 3.2 Å en el tamaño de los policationes no puede explicarse por la incorporación isomorfa de los elementos dopantes, ni siquiera aunque sean ligeramente más grandes que el Ti^{4+} . Los espaciados basales más grandes sugieren que la presencia de Fe^{3+} , Cr^{3+} o Cu^{2+} , menos ácidos que el Ti^{4+} , puede afectar significativamente a su polimerización, dando lugar a policationes más grandes que cuando el Ti^{4+} polimeriza por sí mismo. El tamaño más grande de los policationes también puede estar relacionado con la presencia de un alto contenido de agua, que se elimina fácilmente en la etapa de calcinación, dando lugar a pilares más pequeños que cuando el Ti^{4+} polimeriza solo. Además del tamaño de los policationes, su resistencia térmica también fue notable, ya que si bien era muy baja en la serie del 5%, era más alta que la de MtTi en la serie del 10%.

Tabla 3. Espaciado basal (Å) para las muestras intercaladas y calcinadas.

	Intercaladas	300°C	500°C
Mt	13.60	-	9.57
MtTi	16.63	19.20	18.60
MtTiFe5	19.64	18.33	-
MtTiFe10	21.19	17.19	16.99
MtTiCu5	18.92	18.29	-
MtTiCu10	21.14	16.57	16.49
MtTiCr5	22.03	16.57	-
MtTiCr10	22.88	17.39	16.03

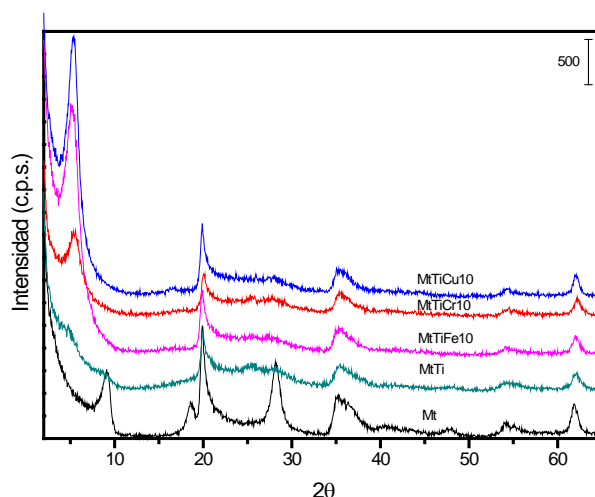


Fig. 1. Difractogramas de rayos X de los sólidos calcinados a 500°C.

Los espectros FT-IR de MtTi y de las muestras dopadas fueron bastante similares al de la Mt natural, como era de esperar (Fig. 2). Los modos vibracionales de tensión O-H y flexión H-O-H se registraron alrededor de 3426 y 1627 cm^{-1} , respectivamente. Las bandas correspondientes a las vibraciones de Si-O-Si y Si-O-Al en la capa se registraron a 1050 y 473 cm^{-1} . No se observaron bandas M-O (M = Ti, Fe, Cu o Cr) para las arcillas intercaladas. Algunas de las vibraciones características de la arcilla mostraron cambios significativos durante la intercalación. La intensidad del modo de tensión O-H de los hidroxilos unidos a los metales, registrado alrededor de 3600 cm^{-1} , aumentó tras la intercalación, mostrando la interacción de estos grupos con los policationes. La banda característica de la capa tetraédrica se desplazó ligeramente, alrededor de 10 cm^{-1} , hacia números de onda mayores, lo que puede atribuirse a la eliminación de algunos cationes octaédricos, especialmente Mg^{2+} , en las condiciones ácidas utilizadas para la intercalación. De hecho, este cambio es típico de la activación ácida de las arcillas, donde se han encontrado desplazamientos de hasta 100 cm^{-1} cuando el tratamiento es severo, e implica un cambio en la secuencia atómica de Si-O-M-O-Si (M = Mg, Al o Fe), característicos de la arcilla, a Si-O-Si-O-Si, típica de la sílice amorfa [6]. Para las muestras calcinadas a 500°C, las intensidades de las vibraciones relacionadas con el agua y los hidroxilos disminuyeron fuertemente, el Al-OH desapareció, y la banda de Si-O-Mg a 473 cm^{-1} estaba bien definida. No se detectaron bandas que involucraran a los cationes dopantes.

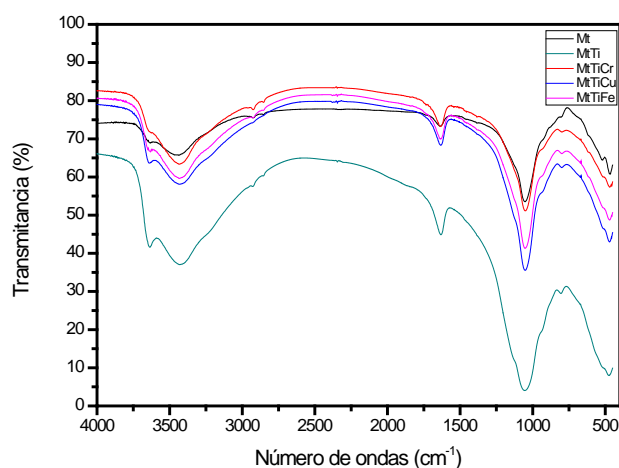


Fig. 2. Espectro FT-IR de los sólidos calcinados a 500°C.

La curva termogravimétrica para el sólido MtTi mostró una pérdida de masa del 7% a baja temperatura, asociada a un efecto endotérmico centrado a 50°C en la curva

ATD. Este efecto se atribuyó a la eliminación del agua de la región interlaminar o adsorbida en la superficie de las láminas. En el tramo central de temperaturas se observó un efecto de pérdida de masa significativo (10%), con tres inflexiones leves, asociado a un efecto exotérmico centrado a 270°C y con un hombro a 370°C, y atribuido a la combustión de la cadena orgánica del precursor. La eliminación de hidroxilos estructurales y el cambio de fase a mullita se observaron cerca de 860°C. La pérdida de masa total fue aproximadamente del 20%. Las curvas ATD y ATG para los sólidos dopados fueron muy similares a ésta; la incorporación de pequeñas cantidades de elementos dopantes no produjo cambios significativos en las curvas (Fig. 3).

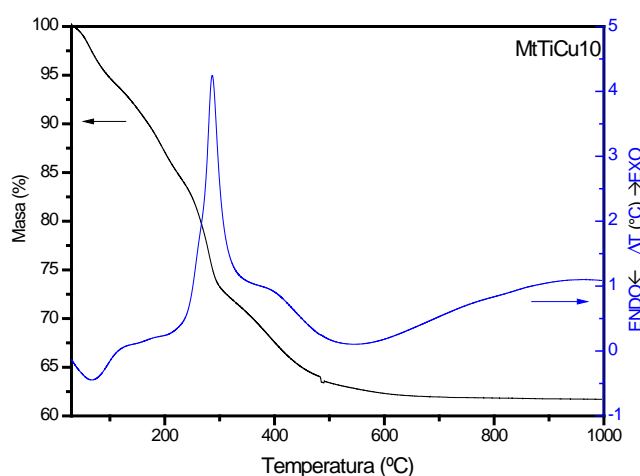


Fig. 3. Curvas ATG y ATD del sólido MtTiCu10.

Las propiedades texturales de los sólidos se estudiaron mediante isothermas de adsorción-desorción de N_2 . Las isothermas pertenecían al tipo II según la clasificación de la IUPAC, con un ciclo de histéresis tipo H4 a presiones relativas altas, que está asociado a poros con forma de rendija (Fig. 4). El ciclo tenía una inflexión a una presión relativa de 0.4, siendo irreversible a bajos valores de p/p^0 para los sólidos no calcinados, lo que indica que los poros no eran rígidos sino flexibles, y se vuelven prácticamente reversibles para los sólidos calcinados. Las curvas t de los sólidos dopados calcinados tenían dos regiones bien diferenciadas, la primera mostraba una intersección positiva con el eje de adsorción cuando se extrapolaba a $t = 0$, mientras que la segunda tenía una pendiente menor. La curvatura entre las dos porciones lineales indicó una amplia distribución del tamaño de microporos.

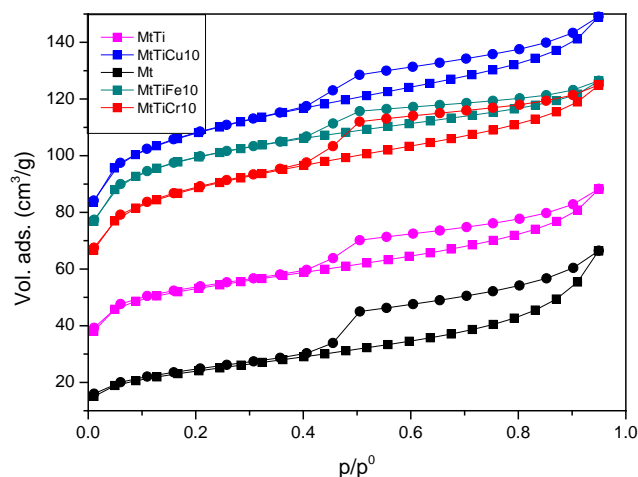


Fig. 4. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los sólidos calcinados a 500°C .

La superficie específica BET (S_{BET}), la superficie externa (S_{ext}) y el volumen de microporos se resumen en la Tabla 4. La arcilla natural tenía un bajo valor de superficie, $49 \text{ m}^2/\text{g}$. Este sólido se calcinó a 500°C , en las mismas condiciones utilizadas para la preparación de los sólidos pilareados, y su valor aumentó a $80 \text{ m}^2/\text{g}$. En el caso de MtTi, la evolución de S_{BET} se analizó en función de la temperatura. El sólido intercalado tenía una superficie de $97 \text{ m}^2/\text{g}$, lo que indica que aunque el espaciado basal aumentaba fuertemente por la incorporación de los policationes, la mayor parte de este espacio estaba ocupado por los propios policationes. Este hecho, junto con la evolución térmica ya discutida, sugiere la presencia de restos orgánicos en los policationes. Como se indicó anteriormente, se ha propuesto la formación de $[(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}]^{4+}$ como la especie policationica intercalante de Ti, pero esta especie se propuso inicialmente para la hidrólisis de TiCl_4 con HCl , sin la presencia de compuestos orgánicos. Posteriormente, se ha descrito la hidrólisis de otros compuestos de Ti, principalmente alcóxidos, y se ha sugerido la incorporación de restos orgánicos a los policationes (aunque sin proponer otras fórmulas) [7,8]. La calcinación de este sólido condujo a un aumento de la S_{BET} alcanzando un valor de $164 \text{ m}^2/\text{g}$ para MtTi-500. Este aumento puede estar relacionado con la eliminación de dichos restos orgánicos, junto con la eliminación de agua durante la transformación de los policationes a pilares. A efectos comparativos, este sólido también se calcinó a 300°C , mostrando a esta temperatura una S_{BET} de $115 \text{ m}^2/\text{g}$, consistente con una eliminación parcial de los restos orgánicos.

Tabla 4. Área superficial específica (S_{BET}), superficie externa (S_{ext}) y volumen de microporos (V_m) de la montmorillonita natural y de los sólidos pilareados.

	S_{BET} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	V_m (cm^3/g)
Mt	49	49	0.001
Mt-500	80	64	0.009
MtTi	97	55	0.023
MtTi-300	115	52	0.035
MtTi-500	164	80	0.047
MtTiFe10-500	300	114	0.103
MtTiCu10-500	329	135	0.108
MtTiCr10-500	272	124	0.082

Curiosamente, la S_{BET} de los sólidos dopados fue notablemente más alta que la del sólido pilareado sólo con Ti, alcanzando un valor máximo de $329 \text{ m}^2/\text{g}$ para el sólido dopado con Cu, con el aumento paralelo de la porosidad. Obviamente, esta alta superficie no puede atribuirse solo a la pequeña incorporación de este elemento (0.51% expresado como CuO y referido a sólido seco), sino que puede estar relacionado con los cambios que la presencia de este elemento indujo en la polimerización del Ti(IV), como se comentó anteriormente. Con esto, la incorporación de los cationes dopantes indujo un aumento importante en las propiedades texturales, haciendo que estos sólidos sean potencialmente más aplicables.

La acidez se evaluó por adsorción de piridina y calentamiento adicional a temperaturas crecientes, siguiendo el proceso por espectroscopia FT-IR. Típicamente, las bandas de piridina eran intensas después de la adsorción y tras calentar a 100, 200 y 300°C , desapareciendo casi por completo tras la calcinación a 400°C (Fig. 5). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.

Para la montmorillonita de partida, el número de sitios Brönsted y Lewis es similar (antes de la adsorción de piridina, este sólido se calcinó a 500°C , la misma temperatura de calcinación de los sólidos pilareados). Comparando con la arcilla natural, la concentración de ambos sitios ácidos aumentó fuertemente en los sólidos pilareados. En estos sólidos, los sitios Brönsted están principalmente asociados a los pilares y a los grupos silanol de la arcilla, mientras que la acidez de Lewis está asociada a cationes intercambiables y a Al^{3+} con coordinación incompleta.

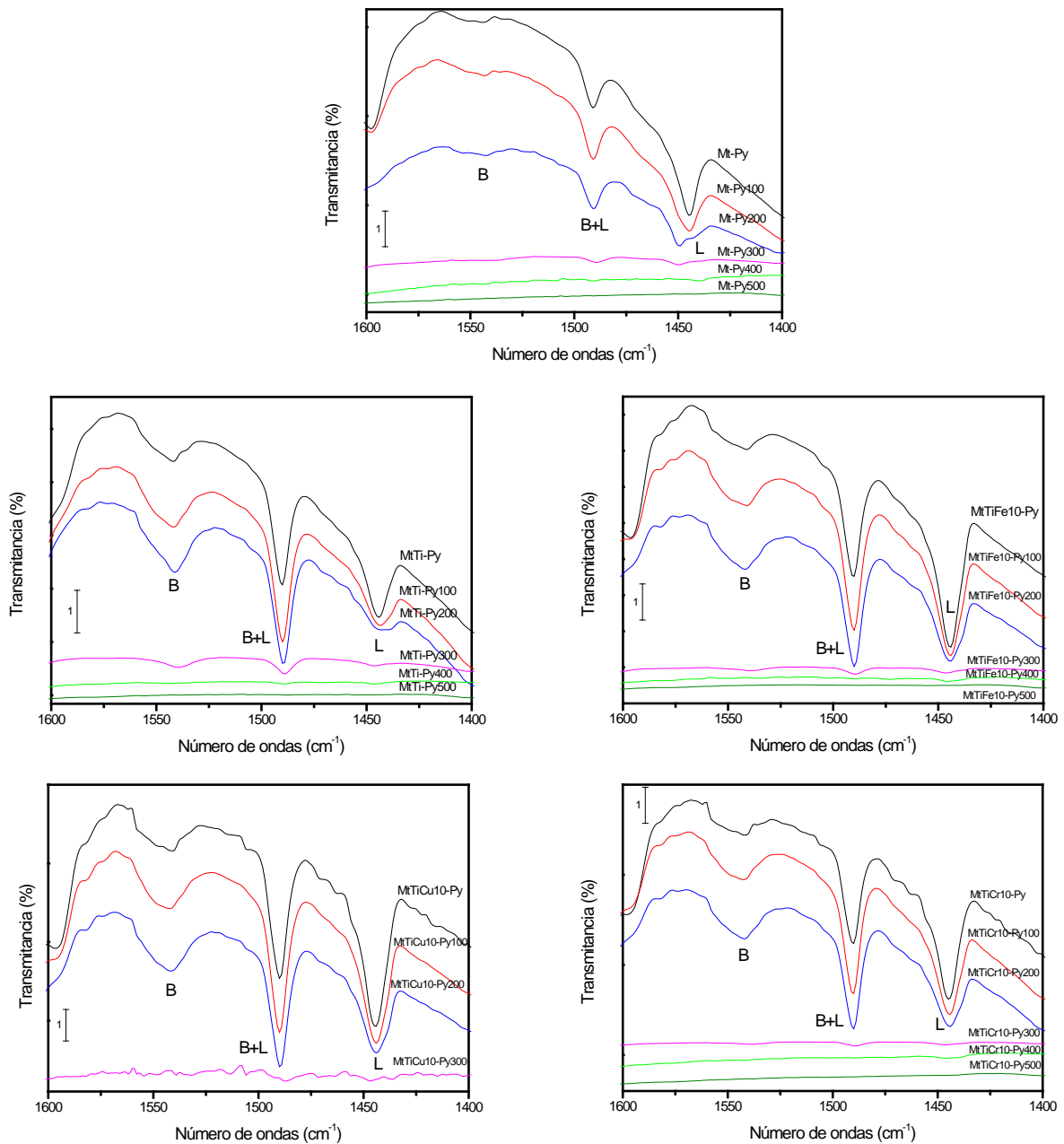


Fig. 5. Espectros de infrarrojo de los sólidos pilareados tras adsorción de piridina y calentamiento a las temperaturas indicadas.

Como se ha indicado, la acidez de Lewis aumentó al pilarear los sólidos. Los sitios de Lewis asociados a los cationes intercambiables de la arcilla original podrían haber disminuido con este proceso, ya que una gran cantidad de estos cationes, aunque no todos, se reemplazan por policationes, haciendo que estos sitios desaparezcan. Sin embargo, la formación de pilares aumenta la cantidad de cationes Al^{3+} con coordinación incompleta ubicados en el borde de las láminas, que se vuelven accesibles a la piridina debido a la separación de las láminas durante la formación de

pilares. Por el contrario, la acidez de Brönsted aumentó notoriamente, incluso superando el valor de 100 $\mu\text{mol/g}$. Tal aumento puede deberse a dos razones: en primer lugar, la separación de las láminas durante la intercalación hará que haya un mayor número de grupos silanoles de las láminas arcillosas que resulten accesibles a la piridina y, en segundo lugar, habrá un importante número de centros ácidos debidos a los policationes. Teniendo en cuenta la temperatura de calcinación que se ha utilizado para la pilarización de la arcilla, 500°C, es lógico que quede un alto número de grupos –OH sobre la superficie de los mismos, originando este aumento de la acidez.

Tabla 5. Acidez de Brönsted y Lewis ($\mu\text{mol/g}$) de la montmorillonita natural y de los sólidos pilareados tras la adsorción de piridina y el calentamiento a diferentes temperaturas. Entre paréntesis, el número de centros ácidos por unidad de superficie específica ($\mu\text{mol/m}^2$).

	Temperatura ambiente		100°C		200°C		300°C		400°C	
	B	L	B	L	B	L	B	L	B	L
Mt	4.2 (0.053)	22.7 (0.284)	4.1 (0.051)	20.8 (0.260)	4.5 (0.056)	12.1 (0.151)	4.2 (0.053)	11.8 (0.148)	0	7.0 (0.088)
MtTi	29.0 (0.177)	32.5 (0.198)	47.5 (0.290)	27.5 (0.168)	66.5 (0.405)	19.5 (0.119)	71.3 (0.435)	16.8 (0.102)	20.8 (0.127)	15.2 (0.093)
MtTiFe10	30.9 (0.103)	102.0 (0.340)	49.3 (0.164)	89.7 (0.299)	60.5 (0.202)	78.9 (0.263)	83.1 (0.277)	62.7 (0.209)	0	35.4 (0.118)
MtTiCu10	38.1 (0.116)	85.4 (0.260)	86.2 (0.262)	148.1 (0.450)	114.0 (0.347)	126.9 (0.386)	0	0	0	0
MtTiCr10	18.5 (0.068)	42.9 (0.158)	35.6 (0.131)	54.1 (0.199)	43.4 (0.160)	46.5 (0.171)	67.9 (0.250)	46.2 (0.170)	0	20.6 (0.076)

Al comparar los sólidos pilareados dopados con el sólido que sólo tiene Ti, se observó que la incorporación de Fe produjo un aumento notable de la acidez, mientras que el Cr no tuvo efectos significativos. En el caso de Cu, produjo un aumento significativo para el sólido seco, y para los calentados a 100 y 200°C, pero desapareció completamente tras el calentamiento a 300°C. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la acidez es una propiedad superficial y debe estar relacionada con la masa total del sólido. Al calcular el número de centros ácidos por m^2 , la presencia de elementos dopantes en ocasiones no generó nuevos centros ácidos, pero modificó la fuerza de los ya existentes. No obstante, al calcinar, el número de centros ácidos por metro cuadrado (valores dados entre paréntesis en la Tabla 5) fue más alto para los sólidos dopados que para el sólido sin dopar. Por lo tanto, el aumento en la cantidad de centros ácidos no solo depende de la mayor área superficial accesible de estos sólidos, sino del desarrollo de centros ácidos específicos asociados con los cationes de dopaje.

III.1.4. Conclusiones

Los cationes Cu^{2+} , Fe^{3+} o Cr^{3+} se han incorporado eficazmente al pilarear montmorillonita con policationes de Ti, añadiendo dichos cationes a las disoluciones de Ti antes de la polimerización. La presencia de los elementos dopantes afectó fuertemente a la polimerización del Ti, y aunque su cantidad en los sólidos finales fue baja, hasta 0.5%, las propiedades de los sólidos finales se vieron fuertemente afectadas por su presencia: el espaciado basal de las muestras dopadas y calcinadas fue de 16-17 Å, más bajo que el espaciado del sólido sin dopar (18.60 Å), pero mientras que MtTi estaba casi deslaminado, los sólidos dopados estaban muy bien ordenados. La cantidad fijada de Ti fue mayor en los sólidos dopados, probablemente por la influencia de estos cationes dopantes durante la polimerización de las especies de titanio. El área superficial específica también fue mucho mayor para los sólidos dopados que para los no dopados (272-329 m^2/g frente a 164 m^2/g para sólidos calcinados a 500°C). La incorporación de Fe o Cu produjo un aumento de la acidez, aunque en el caso del Cu disminuyó rápidamente con la temperatura.

III.2. Arcillas dopadas pilareadas con Ti como adsorbentes - Aplicación a la eliminación de azul de metileno y trimetoprim.

III.2.1. Objetivo

El objetivo de este trabajo es estudiar la adsorción de azul de metileno y trimetoprim usando montmorillonita pilareada con titanio y dopada con diferentes cationes (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Nd^{3+} e In^{3+}), estudiando, además, los cambios en las propiedades estructurales, texturales y fotocatalíticas en comparación con las de la arcilla sin dopar.

III.2.2. Procedimiento experimental

Preparación de los sólidos

La preparación de las arcillas pilareadas se llevó a cabo adaptando el método propuesto por Lin et al. [1]. La disolución del policationo de Ti se preparó por adición lenta, bajo agitación vigorosa, de 11 mL de TiCl_4 (Sigma-Aldrich) a 22 mL de etanol absoluto (Panreac), hasta que se obtuvo una disolución amarillenta homogénea. Luego se añadió una porción de 8 mL de la disolución resultante a una previamente preparada de 25 mL de glicerina (Panreac) en 25 mL de agua destilada. La nueva mezcla se mantuvo bajo agitación durante 3 h. Esta disolución se añadió gota a gota a una suspensión de arcilla previamente preparada, con una relación Ti/arcilla de 40 mmol/g, envejeciendo la nueva suspensión bajo agitación magnética durante 18 h. Por último, el sólido se separó por centrifugación, se lavó por diálisis durante 2 días, se secó durante la noche a 70°C y se calcinó a 500°C durante 2 h, a una velocidad de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ [9]. El sólido se designó como MtTi. En el caso de las disoluciones dopadas, se añadieron las cantidades apropiadas de los cationes dopantes a la disolución de TiCl_4 , utilizando dos relaciones entre Ti^{4+} y los cationes, concretamente, 90:10 y 95:5. Las sales precursoras fueron $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, citrato férrico, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 , $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. El resto del procedimiento de preparación fue el mismo que el descrito para MtTi. Los sólidos se designaron añadiendo el símbolo del catión dopante y su cantidad porcentual; así, por ejemplo, MtTiNd10 es la Mt tratada con una disolución que contiene 10% de Nd^{3+} y 90% de Ti^{4+} .

Eliminación de azul de metileno (MB).

Los estudios de eliminación se llevaron a cabo determinando la cantidad de MB que se eliminó tras 24 h mediante experimentos con 5.0 mL de una disolución de 500 mg/L de MB y 50 mg del adsorbente bajo agitación constante. El pH inicial de las disoluciones fue 5.7 y no se controló durante el proceso. Los experimentos se llevaron a cabo bajo radiación UV ($\lambda = 365$ nm, potencia = 30 W) o sin luz, utilizando la misma cámara, pero completamente en la oscuridad. Posteriormente, la arcilla se separó del sobrenadante por centrifugación y la concentración de MB se determinó midiendo la absorbancia de las disoluciones a 665 nm, la longitud de onda de máxima absorbancia para el compuesto. Después de finalizar el proceso, los sólidos se filtraron, se lavaron con agua destilada 5-6 veces, se secaron y se usaron en un segundo ciclo de adsorción bajo las mismas condiciones. Todos los experimentos se llevaron a cabo por duplicado y los valores dados son el promedio de ambas mediciones.

Adsorción de trimetoprim (TMP).

Los experimentos de cinética de adsorción se llevaron a cabo en viales de vidrio agitando 50 mg de adsorbente con 5.0 mL de una disolución de TMP en etanol/agua (1:1) (100 mg/L). Las suspensiones se agitaron a temperatura ambiente y en la oscuridad durante un período de tiempo predeterminado (entre 1 y 90 minutos para las muestras intercaladas, y entre 1 y 270 minutos para la arcilla natural). La arcilla se separó del líquido sobrenadante por centrifugación. La espectroscopia UV-visible se usó para determinar la concentración del fármaco en las disoluciones a partir de su absorbancia a 289 nm, la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción. La calibración se había llevado a cabo previamente con disoluciones cuyas concentraciones variaban entre 1 y 50 mg/L, el intervalo utilizado en los experimentos de adsorción y en el que la absorbancia muestra una respuesta lineal respecto a la concentración siguiendo la ley de Beer-Lambert. Después de determinar la concentración de TMP en el líquido sobrenadante, la cantidad adsorbida sobre el sólido se calculó de acuerdo con la ecuación 1:

$$q_t = \frac{V(C_i - C_t)}{m} \quad (1)$$

donde q_t (mg/g) es la cantidad de TMP adsorbido a un tiempo t (min), C_i (mg/mL) la concentración inicial de la disolución, C_t (mg/mL) la concentración a un tiempo t , V (mL) el volumen de la disolución y m (g) la cantidad de adsorbente.

Los experimentos de equilibrio se llevaron a cabo en viales a temperatura ambiente agitando 50 mg del adsorbente con 5.0 mL de disolución acuosa de TMP a la concentración seleccionada, entre 1 y 400 mg/L (aunque la concentración inicial era de hasta 400 mg/L, la concentración de equilibrio siempre estuvo dentro del intervalo de calibración). Los viales se agitaron durante 5 ó 10 minutos para los fotocatalizadores MtTiFe y MtTiCr y 150 minutos para la arcilla natural. La cantidad de colorante adsorbido se calculó de acuerdo con la ecuación 2:

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \quad (2)$$

donde q_e (mg/g) es la cantidad de trimetoprim adsorbido y C_e (mg/mL) es la concentración en el equilibrio de fase líquida.

Planteamiento teórico

Para estudiar la adsorción en el equilibrio de las montmorillonitas pilareadas, se probaron los modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich y Toth. La isoterma de Langmuir describe los procesos de adsorción como resultado de la formación de monocapas en superficies homogéneas. Se produce en sitios de adsorción específicos del adsorbente [10]. La isoterma se puede expresar matemáticamente según la Ecuación 3:

$$q_e = \frac{q_L b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

donde q_L (mg/g) es una constante relacionada con la capacidad de adsorción de la monocapa y b (mL/mg) es la constante de Langmuir.

La teoría de Langmuir indica una disminución relativamente rápida de las fuerzas de atracción al aumentar la distancia entre adsorbente y adsorbato. Por esto, se define una constante adimensional conocida como el factor de separación, R_L , definido por Webber y Chakkravorti mediante la siguiente ecuación:

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_o} \quad (4)$$

donde b (L/mg) es la constante de Langmuir y C_o (mg/L), es la concentración inicial del adsorbato. El valor de R_L indica si la adsorción es favorable o desfavorable de la siguiente manera: $R_L > 1$: Desfavorable; $R_L = 1$: Lineal; $0 < R_L < 1$: Favorable y $R_L = 0$: Irreversible.

La ecuación de Freundlich es una ecuación empírica utilizada para describir la adsorción en sistemas heterogéneos [11]. Se puede escribir como:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

donde k_F y n son constantes empíricas que representan el grado de adsorción y su eficacia, respectivamente.

Al observar la ecuación se puede comprobar que no conduce a una capacidad finita de adsorción: conforme aumente C_e , lo hará q_e sin límite. El modelo describe una adsorción no ideal, reversible y heterogénea. Se puede aplicar este modelo para una adsorción en multicapa sin una distribución uniforme de entalpía o afinidad de adsorción sobre una superficie heterogénea.

La isoterma de Toth se usa en la evaluación de datos de equilibrio para adsorbentes no homogéneos. En esta ecuación, q_L tiene el mismo significado que en la isoterma de Langmuir y n es un parámetro que mide la heterogeneidad del sistema ($0 < n < 1$) [12]. Cuando $n = 1$, la isoterma de Toth se vuelve idéntica a la isoterma de Langmuir. Los parámetros b y n permiten el ajuste independiente de la pendiente inicial y la curvatura de la isoterma [13,14]. Por lo general, se escribe como:

$$q_e = \frac{q_T b C}{[1 + (b C)^n]^{1/n}} \quad (6)$$

donde q_T (mg/g) es la constante de Toth, que representa la capacidad de adsorción de la monocapa.

III.2.3. Resultados

III.2.3.1. Caracterización de los sólidos

Los sólidos dopados con Cr^{3+} , Fe^{3+} y Cu^{2+} se han descrito en el apartado anterior, por lo que solo se aportan los datos de caracterización de los sólidos dopados con In^{3+} , Ag^+ y Nd^{3+} .

Las composiciones químicas elementales de todas las muestras dopadas se dan en la Tabla 6. La cantidad de Ti fijada fue en todos los casos cercana al 14% (expresada como TiO_2), similar a los valores encontrados en los sólidos dopados con Cr^{3+} , Fe^{3+} y Cu^{2+} [9], aunque la cantidad de elementos dopantes fue claramente menor cuando se usaron In^{3+} , Ag^+ y Nd^{3+} . Los policationes se incorporan a la estructura de la arcilla por intercambio catiónico de Ca^{2+} , su principal catión intercambiable, y en menor medida de Na^+ y K^+ , que existen en cantidades muy bajas en la arcilla original [9]. El

agua es la única especie volátil esperada en los sólidos, y su contenido varió entre 23 y 30%, por lo que para una fácil comprensión de los cambios en la composición de los sólidos tras la incorporación de los policationes de Ti, se llevó a cabo una doble normalización.

Primero, la composición se dio para sólidos secos, es decir, la suma del contenido de óxidos metálicos se normalizó para sumar el 100%. Luego, las composiciones se refirieron al contenido de SiO₂ en la Mt original, ya que la lámina tetraédrica de la arcilla probablemente no se vea afectada por el tratamiento de intercalación y pilarización, por lo que la cantidad de SiO₂ permanece constante y puede usarse como una especie de “patrón interno”. Las composiciones así normalizadas se dan en la Tabla 7.

La cantidad de TiO₂ fijado, una vez que se restó la cantidad existente en la original, fue muy similar en todos los sólidos, entre 21.63 y 26.01%. Las cantidades de Al₂O₃ y Fe₂O₃ permanecieron esencialmente constantes y la de MgO disminuyó ligeramente, lo que sugiere que el Al³⁺ octaédrico y el Fe³⁺ no se disolvieron, mientras que el Mg²⁺ apenas lo hizo. El Ca²⁺ se eliminó casi por completo y el Na⁺ se retiró parcialmente, mientras que el contenido de K⁺ se mantuvo constante, lo que sugiere que estaba en la arcilla como feldespato, pero no como catión intercambiable. Por lo tanto, aunque la polimerización de especies de Ti requiere condiciones ácidas fuertes, la incorporación de los policationes no alteró la composición de las láminas de la arcilla.

Tabla 6. Composición química de los sólidos, expresada en porcentaje de óxidos metálicos.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MO _x *	LOI**
Mt	55.80	15.92	1.41	0.043	5.58	1.69	0.06	0.06	0.21	-	19.22
MtTi	43.72	12.7	1.13	0.004	4.25	0.03	0.03	0.04	15.10	-	23.00
MtTiAg5	43.31	11.86	1.09	0.004	3.95	0.03	0.02	0.04	14.18	0.000064	25.52
MtTiAg10	41.65	11.88	1.08	0.005	3.96	0.03	0.02	0.04	13.40	0.053	27.89
MtTiNd5	44.22	12.43	1.13	0.010	4.11	0.03	0.02	0.04	14.01	0.016	23.98
MtTiNd10	40.47	11.61	1.07	0.015	3.91	0.03	0.02	0.03	13.10	0.031	29.71
MtTiIn5	44.97	12.47	1.15	0.003	4.17	0.03	0.02	0.04	14.26	0.057	22.84
MtTiIn10	39.89	11.35	1.06	0.004	3.78	0.04	0.01	0.03	13.71	0.102	30.03

* MO_x: Ag₂O, Nd₂O₃ o In₂O₃. ** LOI, pérdida por ignición, suma de compuestos volátiles

Tabla 7. Composición química referida a muestra seca y normalizada respecto al contenido de SiO₂ en la montmorillonita de partida.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MO _x ^A
Mt	69.08	19.71	1.75	0.05	6.91	2.09	0.07	0.07	0.26	-
MtTi	69.08	20.07	1.79	0.01	6.72	0.05	0.05	0.06	23.86	-
MtTiAg5	69.08	18.91	1.73	0.01	6.30	0.05	0.04	0.06	22.62	0.0001
MtTiAg10	69.08	19.70	1.79	0.01	6.57	0.05	0.04	0.07	22.22	0.08
MtTiNd5	69.08	19.42	1.77	0.02	6.43	0.05	0.04	0.06	21.89	0.02
MtTiNd10	69.08	19.82	1.82	0.03	6.67	0.05	0.04	0.05	22.36	0.05
MtTiIn5	69.08	19.15	1.77	0.01	6.40	0.05	0.04	0.06	21.90	0.08
MtTiIn10	69.08	19.65	1.83	0.01	6.54	0.07	0.01	0.05	23.74	0.18
MTiFe5	69.08	19.93	1.84	0.01	6.68	0.05	0.03	0.06	24.31	0.09
MTiFe10	69.08	20.31	1.97	0.01	6.71	0.12	0.04	0.06	26.22	0.22
MTiCu5	69.08	19.72	1.78	0.01	6.70	0.05	0.03	0.08	24.51	0.03
MTiCu10	69.08	19.87	1.79	0.01	6.69	0.12	0.04	0.06	26.27	0.51
MTiCr5	69.08	20.18	1.82	0.03	6.74	0.16	0.04	0.07	25.64	0.20
MTiCr10	69.08	20.03	1.78	0.04	6.72	0.12	0.04	0.06	24.91	0.30

* MO_x: Ag₂O, Nd₂O₃, In₂O₃, Fe₂O₃, CuO o Cr₂O₃.

La presencia de cationes metálicos dopantes en las disoluciones de Ti condujo en todos los casos a menores cantidades de TiO₂ que en el sólido MtTi no dopado. En cualquier caso, la cantidad de elementos dopantes fijados en los sólidos era baja. Además, en todos los casos, la cantidad fijada en los sólidos era mayor cuando se usaba una concentración mayor del catión metálico en la disolución inicial, y la relación M/Ti siempre era menor que la relación existente en la disolución inicial. Las cantidades fijadas para In³⁺, Ag⁺ y Nd³⁺ también fueron inferiores a las de Cr³⁺, Fe³⁺ y Cu²⁺ [9], lo que puede estar relacionado con el comportamiento de los diferentes cationes en las condiciones de polimerización utilizadas, necesariamente muy ácidas para obtener la polimerización del Ti⁴⁺. Sin embargo, la cantidad de elementos dopantes fijada debería ser suficiente para modificar el comportamiento de los sólidos finales. Al observar las composiciones generales de los sólidos finales, vemos que se asemejan a nanocompuestos formados por aproximadamente tres partes (en masa) de arcilla y una de TiO₂-(dopado).

La intercalación con policationes de Ti siempre condujo al hinchamiento de la región interlamilar. La arcilla natural tenía un espaciado basal de 13.60 Å, que colapsó a 9.57 Å tras la calcinación a 500°C (Fig. 6) [9]. La reflexión 001 mostró una baja intensidad para todos los sólidos intercalados, lo que indica que la intercalación tuvo un efecto perjudicial para el orden de las láminas. El espaciado basal de los sólidos dopados fue siempre menor que para el sólido que contiene Ti⁴⁺ solamente (17.23-18.60 Å vs. 19.63 Å, Tabla 8), lo que sugiere que se alcanzó un menor grado de polimerización. Tras la calcinación a 500°C, el orden de las láminas continuó siendo bajo, pero fue ligeramente mejor que en el sólido no dopado (Fig. 7).

Sorprendentemente, el espaciado basal aumentó ligeramente en la calcinación, lo cual es inusual, porque la calcinación implica la deshidratación-deshidroxilación de los policationes para formar los pilares finales, generalmente disminuyendo el espaciado de los sólidos. En el caso actual, este hallazgo sugiere fuertes modificaciones en los policationes durante el proceso de calentamiento, lo que probablemente implica cambios en el grado de polimerización durante los primeros pasos de calentamiento. Debido a que los cationes dopantes no se polimerizan por sí mismos, se pueden incorporar a las especies policationicas de Ti, ya que sus radios iónicos son solo ligeramente mayores que los del Ti^{4+} , o pueden formar especies segregadas. Los cationes dopantes pueden alterar fuertemente el mecanismo de polimerización del Ti^{4+} en las disoluciones intercalantes y las especies policationicas incorporadas pueden continuar su polimerización durante las etapas de secado y calentamiento, conduciendo finalmente a espaciados basales más altos. Dichos espaciados fueron muy similares al comparar una concentración del 5 o 10% del elemento dopante, excepto en el caso del In^{3+} , para el cual un aumento en la concentración del elemento provocó un fuerte aumento en el espaciado basal del sólido pilareado. Sin embargo, los efectos debidos a las reflexiones en la lámina, independientes del eje c , se registraron en las mismas posiciones para todos los materiales, lo que indica que no se modificaron, a pesar del fuerte carácter ácido de las disoluciones. No se observaron efectos de difracción atribuibles a las fases cristalinas del TiO_2 , ni a los elementos dopantes ni a fases mixtas de elementos dopantes con Ti.

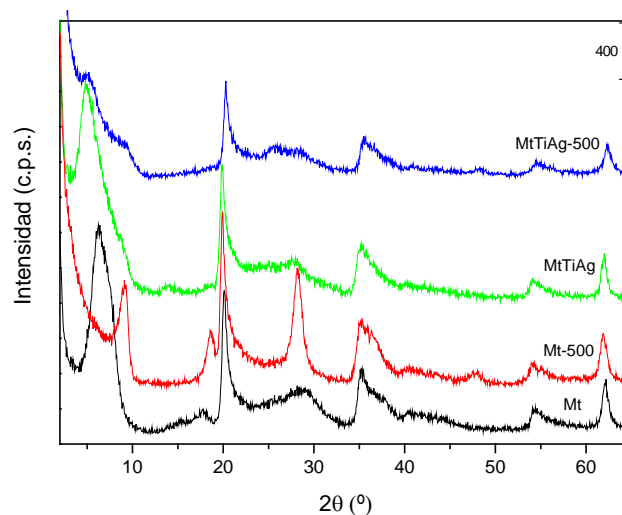
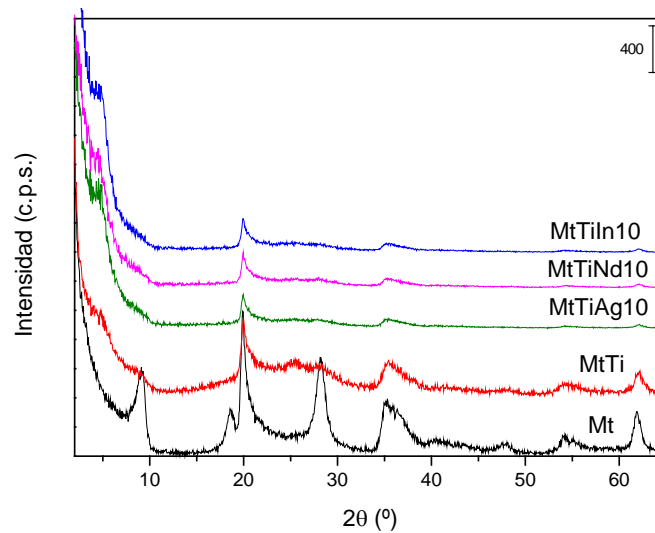


Fig. 6. Difractogramas de rayos X de la arcilla natural y de los sólidos intercalados con plata.

Tabla 8. Espaciado basal (Å) para muestras intercaladas y calcinadas.

Muestra	Intercalada	500°C
Mt	13.60	9.57
MtTi	19.63	18.60
MtTiAg5	18.30	18.67
MtTiAg10	17.27	17.94
MtTiNd5	17.94	19.03
MtTiNd10	17.89	19.38
MtTiIn5	17.23	17.23
MtTiIn10	18.60	20.46
MTiFe5	19.64	–
MTiFe10	21.19	16.99
MTiCu5	18.92	–
MTiCu10	21.14	16.49
MTiCr5	22.03	–
MTiCr10	22.88	16.03

**Fig. 7.** Diffractogramas de rayos X en polvo de los sólidos pilareados calcinados a 500°C.

Los espectros FT-IR (Fig. 8) fueron similares para todos los sólidos. La banda de tensión O-H se registró cerca de 3443 cm^{-1} y el modo de vibración de flexión H-O-H a $\approx 1635\text{ cm}^{-1}$. Las bandas correspondientes a las vibraciones Si-O-Si y Si-O-Al se registraron a 1042 y 474 cm^{-1} , mientras que no se registraron bandas M-O ($M = \text{Ti, Ag, Nd o In}$) en los espectros de las arcillas pilareadas. El modo de tensión O-H a 3600 cm^{-1} aumentó en intensidad y se desplazó a números de ondas más altos tras la intercalación, principalmente para los sólidos dopados con Ag^+ y Nd^{3+} , mostrando la interacción de estos grupos con los policationes. La banda característica de la capa tetraédrica a 1042 cm^{-1} también se desplazó hacia números de ondas mayores, lo que es compatible con la eliminación de cationes octaédricos bajo las condiciones ácidas utilizadas para la intercalación, ya que este cambio es muy típico para la activación

ácida de minerales arcillosos [15]. En este caso, aunque la alteración de las capas no fue observable por difracción de rayos X, la eliminación de una pequeña proporción del Mg^{2+} fue evidenciada por los resultados del análisis químico elemental, como se discutió anteriormente, y ahora se confirma por espectroscopia FT-IR.

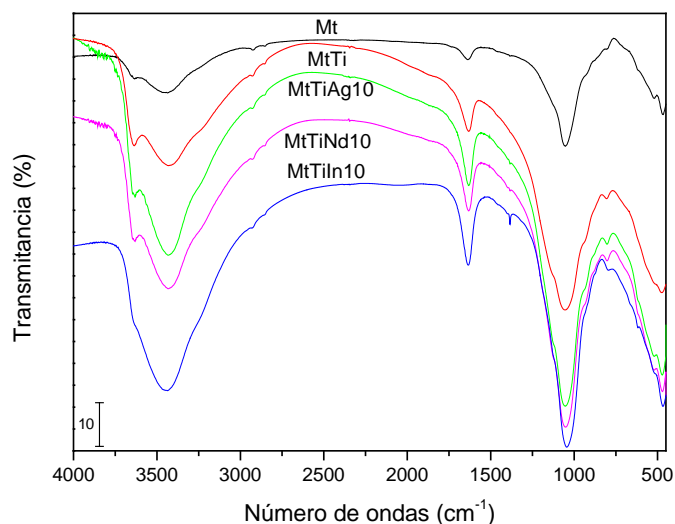


Fig. 8. Espectros de FT-IR de los sólidos pilareados calcinados a 500°C.

Las curvas termogravimétricas (Fig. 9) mostraron pérdidas de masa de $\approx 12\%$ hasta $\approx 250^\circ\text{C}$ asociadas con un efecto endotérmico centrado cerca de 80°C en la curva de análisis térmico diferencial (ATD), que puede atribuirse a la eliminación de agua ubicada en la región interlaminar, unida a los policationes o adsorbida en la superficie externa de las láminas. A temperaturas medias, se observó un efecto de pérdida de masa del 7% asociado a varios efectos en la curva ATD. El más importante causó una clara pérdida de masa y se asoció con un efecto exotérmico centrado a 280°C con un hombro a 400°C , que puede atribuirse a la combustión de restos orgánicos de los policationes. El polication de Ti propuesto habitualmente durante la polimerización de TiCl_4 con HCl es $[(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}]^{4+}$ [2], mientras que para la polimerización de otros precursores de Ti, principalmente alcóxidos, se ha propuesto la incorporación de restos orgánicos en los policationes [7,8], aunque no se han propuesto nuevas fórmulas completas para éstos. Por lo tanto, bajo las condiciones usadas, con etanol y glicerina en el medio de reacción, las especies orgánicas podrían coordinarse con los cationes de titanio, que son parte de los policationes. La eliminación de los hidroxilos estructurales y el cambio de fase a mullita se observaron como un efecto muy débil cerca de 890°C . No se observaron posibles efectos

atribuibles a los elementos dopantes, como cabía esperar por la baja cantidad de estos elementos en los sólidos.

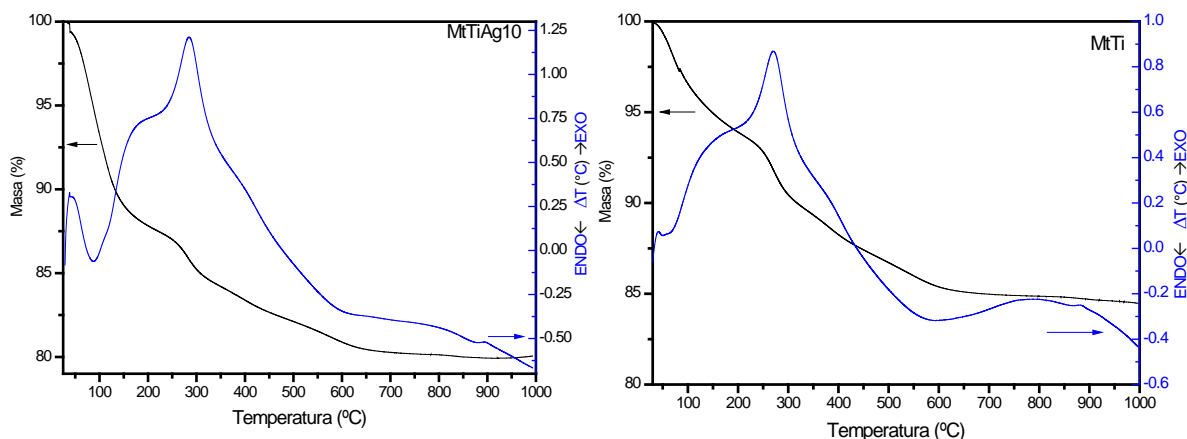


Fig. 9. Curvas térmicas (termogravimetría y análisis térmico diferencial) de los sólidos MtTiAg10 (izquierda) y MtTi (derecha).

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los sólidos (Fig. 10) corresponden al tipo II (clasificación IUPAC), con un ciclo de histéresis tipo H4 a valores de presión relativa alta (p/p^0), típico para sólidos con poros en forma de rendija [16]. El ciclo se cerró a una presión relativa inferior a 0.4, siendo la isoterma reversible por debajo de esta presión relativa. El área superficial específica BET (Tabla 9) alcanzó valores entre 211 y 235 m^2/g para los sólidos tratados con un 10% de los cationes dopantes después de la calcinación a 500°C, siendo significativamente mayor que la S_{BET} de la muestra de Ti no dopada, 164 m^2/g , tras la calcinación a la misma temperatura. Este efecto debería estar relacionado con la diferente polimerización de los precursores de Ti^{4+} en presencia de los cationes dopantes. Las curvas t (no mostradas) presentan dos regiones, lo que sugiere una amplia distribución del tamaño de los microporos. La extrapolación de la primera parte de la curva indicó que el área superficial equivalente a microporos representaba en todos los sólidos cerca de la mitad (44-49%) de la superficie específica total. El volumen total de poros fue de 0.06-0.07 cm^3/g para los sólidos dopados con Ag^+ , Nd^{3+} e In^{3+} . Todas estas magnitudes eran claramente mayores en los sólidos dopados que en el sólido con pilares de titanio sin dopar y, por supuesto, mucho mayores que para la Mt natural calcinada a la misma temperatura.

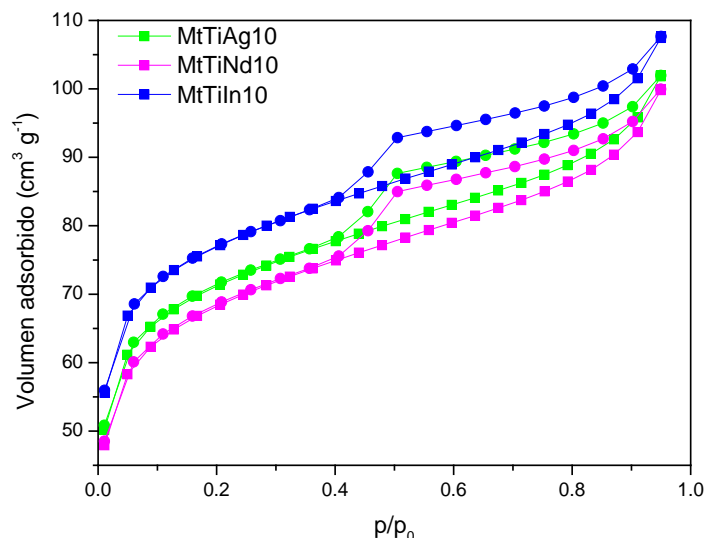


Fig. 10. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los sólidos pilareados calcinados a 500°C.

Tabla 9. Área superficial específica (S_{BET}), superficie externa (S_{ext}) y volumen de microporos (V_m) de la montmorillonita natural y de los sólidos pilareados calcinados a 500°C.

	S_{BET} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	V_m (mL/g)
Mt500	80	64	0.009
MtTi500	164	80	0.047
MtTiAg10-500	219	104	0.064
MtTiNd10-500	211	104	0.059
MtTiIn10-500	235	105	0.072
MTiFe10-500	300	114	0.103
MTiCu10-500	329	135	0.108
MTiCr10-500	272	124	0.082

La acidez superficial de los sólidos se evaluó por espectroscopia FT-IR, mediante adsorción de piridina y posterior desorción bajo calentamiento a temperaturas crecientes. Las bandas debidas a piridina adsorbida fueron intensas tras el proceso de adsorción (antes de calentar los sólidos) y también después de calentar a 100, 200 y, en menor medida, a 300°C, sus intensidades disminuyeron fuertemente tras calentar a 400°C y desaparecieron completamente a 500°C (Fig. 11). La integración del área de los picos permitió cuantificar la acidez (Tabla 10). La acidez de Brönsted aumentó fuertemente con la pilarización, es decir, fue mucho más alta en los sólidos pilareados que en la arcilla natural. Los valores máximos de acidez de Brönsted correspondieron a los sólidos calcinados a 300°C, mientras que la acidez de Lewis también fue mucho mayor para estos sólidos que para la Mt natural, y disminuyó progresivamente con el calentamiento.

La acidez de Brønsted aparece en estos sólidos principalmente asociada con los pilares y con los grupos silanol de arcilla. La acidez de Brønsted fue claramente más pronunciada para los sólidos pilareados que para la Mt de partida y, hasta 200°C, fue similar para la Ti-PILC y para los sólidos dopados. Sin embargo, a 300 y 400°C, los sólidos dopados mostraron una acidez mayor que la MtTi no dopada, en particular a 300°C, más de 120 mmol/g. Es decir, la presencia de los dopantes modificó la fuerza de los centros ácidos. Esta evolución de la acidez con la temperatura puede estar relacionada con el área superficial específica BET, también claramente más alta para los sólidos dopados, como se discutió anteriormente. Pero también puede estar relacionada con el comportamiento térmico de los policationes inducido por los cationes dopantes. En este sentido, fue significativo que la muestra dopada con Cu presentó su valor más alto de acidez tras la calcinación a 200°C, llegando a desaparecer totalmente a 300°C [9]. Ningún sólido mostró acidez a 500°C, la disminución repentina de la acidez del sólido dopado con Ag cuando la temperatura de calcinación se incrementó de 300 a 400°C también fue notable.

La acidez de Lewis está asociada con cationes intercambiables y cationes Al^{3+} con coordinación incompleta. La intercalación elimina los cationes intercambiables, y la posterior calcinación de los sólidos a 500°C conduce a la deshidroxilación de los policationes con un aumento en el número de Al^{3+} insaturados, lo que aumenta esta acidez. La presencia de los cationes dopantes aumentó la acidez con respecto al sólido sin dopar, sugiriendo que estos cationes también pueden contribuir a la acidez, lo que además sugiere que éstos se adsorben en la superficie de la arcilla, siendo accesibles a la piridina. Esto también concuerda con el hecho de que los sólidos que contienen Ag o Nd mostraron una acidez menor que los sólidos similares que contienen Fe y Cu [9], pues la acidez está relacionada con la cantidad de cationes fijados.

Debido a que la acidez es una propiedad superficial, es apropiado relacionarla con el área superficial específica de los sólidos. El número de centros ácidos por metro cuadrado (valores dados entre paréntesis en la Tabla 5) fue más alto para los sólidos dopados que para el sólido sin dopar. Por lo tanto, el aumento en la cantidad de centros ácidos no solo depende del área superficial accesible más grande de estos sólidos, sino del verdadero desarrollo de centros ácidos específicos asociados con los cationes de dopaje, que pueden estar relacionados con puentes oxo entre los cationes y el Ti, o entre los cationes y el Si o el Al de la arcilla.

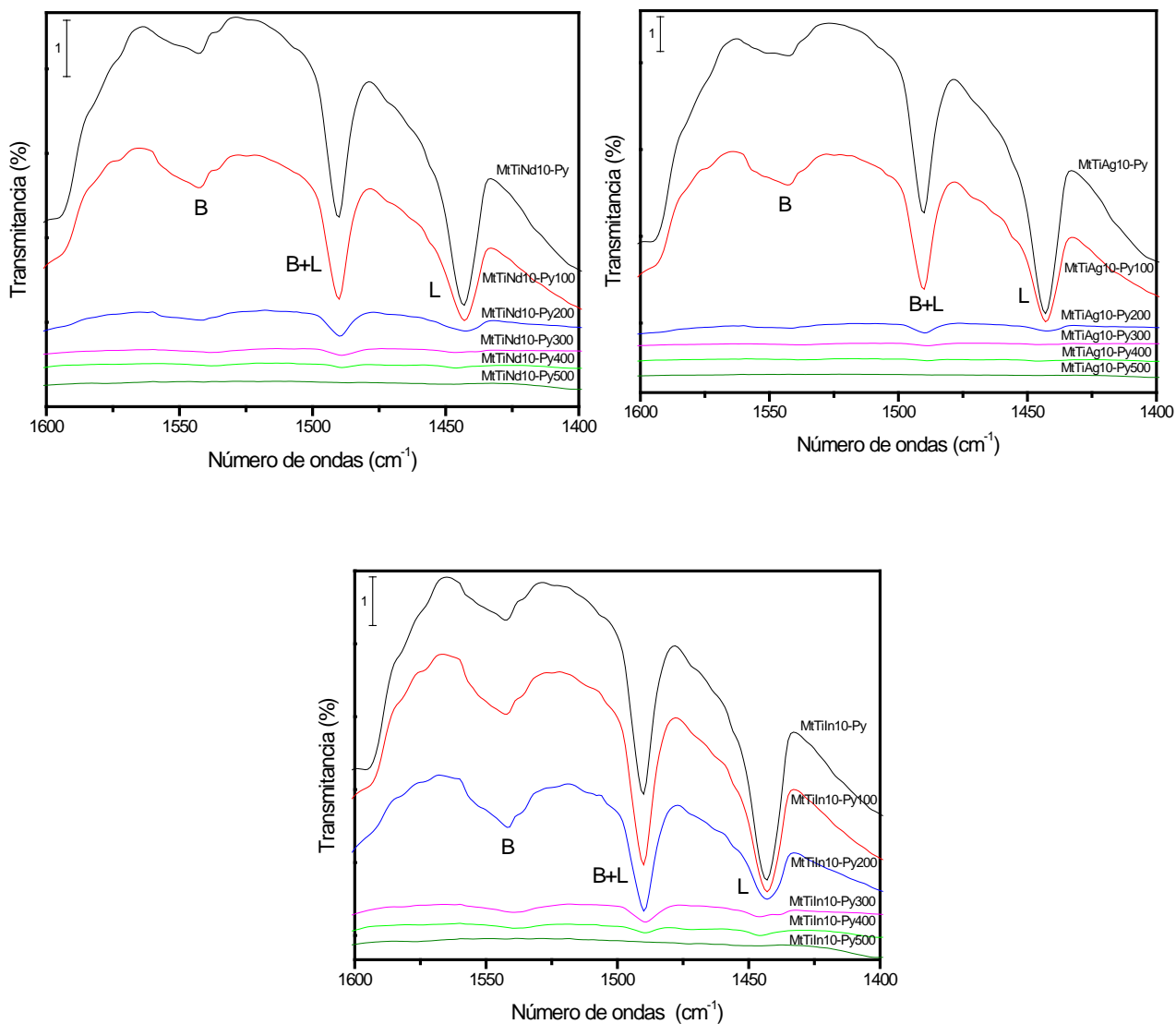


Fig. 11. Espectros de FT-IR de los sólidos pilareados tras la adsorción de piridina (py) y el calentamiento a temperaturas crecientes. Los sólidos examinados fueron (a) MtTiNd10, (b) MtTiIn10 y (c) MtTiAg10. Para cada muestra, el sufijo "-Py" se refiere al sólido tras la adsorción de piridina y el número subsiguiente indica la temperatura a la que fue desorbida. B indica sitios ácidos de Brönsted y L indica sitios ácidos de Lewis.

Tabla 10. Acidez Brönsted (B) y Lewis (L) ($\mu\text{mol/g}$) de la montmorillonita natural y de los sólidos pilareados tras la adsorción de piridina y el calentamiento a diferentes temperaturas. Entre paréntesis, el número de centros ácidos por unidad de área superficial ($\mu\text{mol/m}^2$).

	Temperatura ambiente		100°C		200°C		300°C		400°C	
	B	L	B	L	B	L	B	L	B	L
Mt	4.2 (0.053)	22.7 (0.284)	4.1 (0.051)	20.8 (0.260)	4.5 (0.056)	12.1 (0.151)	4.2 (0.053)	11.8 (0.148)	0	7.0 (0.088)
MtTi	29.0 (0.177)	32.5 (0.198)	47.5 (0.290)	27.5 (0.168)	66.5 (0.405)	19.5 (0.119)	71.3 (0.435)	16.8 (0.102)	20.8 (0.127)	15.2 (0.093)
MtTiAg10	22.3 (0.102)	75.8 (0.346)	38.9 (0.178)	65.4 (0.299)	70.7 (0.323)	60.4 (0.276)	134.5 (0.614)	60.2 (0.275)	33.9 (0.155)	29.0 (0.132)
MtTiNd10	23.5 (0.111)	76.9 (0.364)	47.8 (0.227)	75.0 (0.355)	84.3 (0.400)	71.5 (0.339)	86.7 (0.411)	63.2 (0.300)	70.8 (0.336)	58.0 (0.275)
MtTiIn10	33.1 (0.141)	119.7 (0.509)	58.0 (0.247)	102.0 (0.434)	79.8 (0.340)	80.7 (0.343)	128.2 (0.546)	52.8 (0.225)	71.3 (0.303)	52.2 (0.222)

Las micrografías electrónicas de barrido de las arcillas pilareadas mostraron que las partículas de arcilla tenían una superficie uniformemente muy áspera, que se mantuvo en los sólidos dopados (Fig. 12). Sin embargo, aunque el sólido MtTi tenía una apariencia más globular, los sólidos dopados eran más esponjosos, lo que coincide con la evolución de la superficie específica y del volumen de poros.

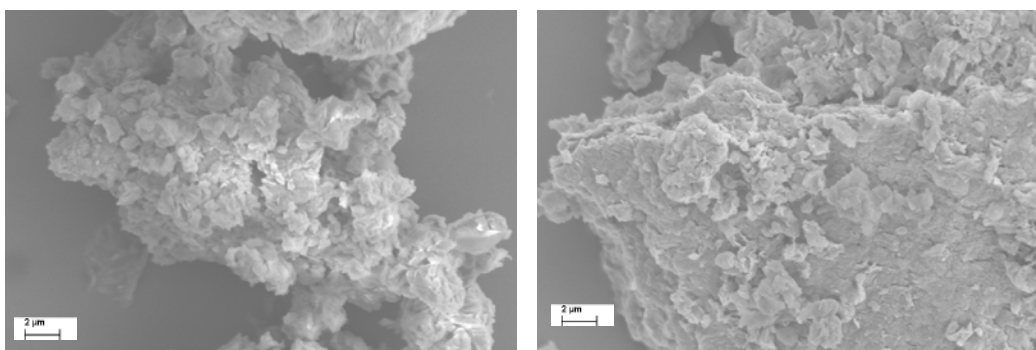


Fig. 12. Micrografías SEM de MtTi (izquierda) y MtTiIn10 (derecha).

Los valores de band gap del TiO_2 se estimaron usando la aproximación de Tauc [17], que permite determinar su valor usando la siguiente ecuación [18]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (7)$$

donde α , h , ν , E_g y A representan el coeficiente de adsorción, la constante de Planck, la frecuencia de la radiación, la energía del *band gap* y una constante, respectivamente.

El gráfico de Tauc, obtenido al representar $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ [18], muestra una región lineal justo por encima del borde de absorción cuya extrapolación al eje de energía del fotón ($h\nu$) proporciona el valor del *band gap*. Los valores calculados (Tabla

11) fueron, en todos los casos, más bajos que el de la anatasa, disminuyendo con el aumento de catión dopante y al calcinar, y disminuyendo también cuando los otros sólidos se compararon con MtTi-500. Por ello, tanto la cantidad como el tipo de catión dopante y la temperatura de calcinación influyeron en el *band gap*, lo cual implica cambios en las propiedades fotocatalíticas.

Tabla 11. Valores de *band gap* (eV) para muestras intercaladas y calcinadas

	Intercaladas	Pilareadas 500°C
TiO₂ (rutilo)	3.05	-
TiO₂ (anatasa)	3.20	-
MtTi	-	3.03
MtTiCu5	3.16	-
MtTiCu10	2.97	2.71
MtTiCr5	2.99	-
MtTiCr10	2.97	2.62
MtTiIn5	3.16	-
MtTiIn10	3.16	3.04

III.2.3.2. Eliminación de azul de metileno

Para esta aplicación, se utilizaron los sólidos con las mayores cantidades de elementos dopantes, es decir, con un 10% de catión dopante. Los porcentajes de eliminación de MB después de 24 h se resumen en la Tabla 12.

Todos los catalizadores exhibieron actividades muy altas cuando los experimentos se llevaron a cabo bajo luz ultravioleta. De hecho, en el primer ciclo, el MB fue eliminado casi por completo, alcanzando valores entre 99.7 y 99.9%, e impidiendo cualquier comparación válida entre el comportamiento de estos catalizadores. Los sólidos se probaron en un segundo ciclo y, aunque la actividad disminuyó, esta disminución fue solo de ≈1%, por lo que los valores pueden considerarse prácticamente constantes dentro del error experimental.

Tabla 12. Porcentaje de eliminación de azul de metileno tras 24 h.

	Primer ciclo		Segundo ciclo	
	Con luz	Sin luz	Con luz	Sin luz
Mt	99.8	30.9	98.7	7.8
MtTi	99.8	31.8	98.7	0.0
MtTiFe10	99.7	32.8	99.2	10.7
MtTiCu10	99.8	58.2	99.6	2.0
MtTiCr10	99.9	23.6	99.4	11.7
MtTiAg10	99.8	39.3	98.8	0.0
MtTiNd10	99.8	45.2	98.8	0.0
MtTiIn10	99.8	32.8	99.3	3.5

La eficacia del proceso fue notablemente menor cuando los experimentos se llevaron a cabo en la oscuridad, circunstancia que permitió la comparación de los diferentes sólidos. Mt mostró una eficiencia de eliminación bastante alta, cercana al 31%, un valor similar e incluso mayor que el mostrado por algunos de los sólidos pilareados. Los sólidos dopados con Ag, Nd, y particularmente con Cu, mostraron mejores eficiencias de eliminación. La muestra de Cu tenía la superficie específica más alta, pero aunque esta magnitud puede influir en la eficiencia, no parece ser un factor determinante, y lo mismo puede decirse de la acidez, porque los sólidos con diferencias notables en estas magnitudes mostraron una eliminación muy similar. Se obtuvieron resultados bastante sorprendentes cuando los materiales se probaron en un segundo ciclo dado que los sólidos que eran muy activos en el primero disminuyeron fuertemente en el segundo ciclo, llegando a cero para los sólidos con Ag y Nd, y al 2% en el caso del Cu. En contraste, otros sólidos mantuvieron una eficiencia razonable: los sólidos dopados con Fe y Cr, y también la arcilla de partida. Este comportamiento parece estar relacionado con la interacción entre los sólidos y el MB, el colorante se adsorbió fuertemente en los sólidos (eran ligeramente azules incluso después de un lavado cuidadoso para su reutilización), por lo que la eliminación se debió principalmente a la adsorción y, en menor medida, a la degradación. Por lo tanto, los sólidos que se unieron más fuertemente al colorante en el primer ciclo deben retener parte de este colorante tras el procedimiento de reciclado, bloqueando esas posiciones para el nuevo ciclo de adsorción. Por el contrario, el colorante débilmente unido puede lavarse con más éxito durante el reciclado. Se puede considerar que el MB está cargado positivamente y que la adsorción está por debajo de la capacidad de intercambio catiónico (CEC) de la arcilla, y muy por debajo de los valores de adsorción publicados en la literatura [19], lo que sugiere que el intercambio catiónico debería ser el mecanismo de adsorción predominante. Los resultados en la Tabla 12 sugieren que los elementos dopantes contribuyen a la degradación, y también a la adsorción, durante los experimentos en la oscuridad. La posible lixiviación de estos cationes de transición no se evaluó, pero se debe considerar que las arcillas pilareadas que incorporan cationes de transición se han utilizado como catalizadores en diferentes reacciones de oxidación y la lixiviación de los metales de transición suele ser muy baja, incluso insignificante [20].

Comparando la eficiencia de eliminación cuando los experimentos se llevaron a cabo bajo iluminación o en la oscuridad, se puede suponer que la cantidad de colorante eliminado en la oscuridad se debió a la adsorción, mientras que la cantidad eliminada en presencia de luz puede deberse a la suma de la eliminada por adsorción más la eliminada por degradación, siendo todos los catalizadores efectivos para la

fotodegradación del colorante, favorecidos por el fácil acceso de las moléculas del colorante a la gran área superficial de los sólidos. Los espectros de las disoluciones después de finalizar el proceso solo mostraron la banda correspondiente a la presencia residual de MB. Sin embargo, no se registraron nuevas bandas relacionadas con especies intermedias de la degradación. Este hallazgo sugirió la mineralización completa del MB, lo que confirma la fuerte eficiencia de degradación de los catalizadores.

III.2.3.3. Adsorción de trimetoprim

Estudios cinéticos

La Mt natural y los sólidos MtTiFe10 y MtTiCr10 se eligieron para este estudio, ya que mostraron el mejor comportamiento en la adsorción de MB. En primer lugar, se determinó el tiempo requerido para que estos sólidos alcanzasen el equilibrio en los experimentos de adsorción, obteniéndose porcentajes de eliminación cercanos al 75% después de solo 5 ó 10 minutos usando los sólidos pilareados como adsorbentes, y 150 min para alcanzar el mismo porcentaje al usarse la arcilla original.

La degradación del TMP se observó después de 15 minutos, aunque los subproductos resultantes no pudieron identificarse. Ambas arcillas pilareadas mantuvieron la misma eficacia de degradación, confirmando su alta actividad. Las arcillas pilareadas mostraron cambios en las intensidades y posiciones de las bandas UV-Vis, confirmando la oxidación de TMP, mientras que la Mt mostró decoloración, pero no degradación, porque no se observaron cambios en las posiciones de las bandas UV-Vis, sino solo una reducción de las intensidades de las mismas. Por lo tanto, la eliminación se debió principalmente a la adsorción, probablemente a través de enlaces de hidrógeno entre los grupos $-NH_2$ del TMP y los sitios ácidos de Brønsted de los sólidos.

Con respecto a los experimentos llevados a cabo en la oscuridad, se usaron modelos cinéticos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden para ajustar los datos experimentales, con el fin de examinar el mecanismo que controlaba la adsorción de TMP sobre estos adsorbentes [21]. La ecuación de Largengren o pseudo primer orden obedece a la siguiente expresión [22]:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (8)$$

donde k_1 (min⁻¹) es una constante de primer orden, q_t (mg/g) es la cantidad de TMP adsorbida a un tiempo t (min) y q_e (mg/g) es la cantidad de TMP adsorbida una vez

que el equilibrio ha sido alcanzado. El modelo de pseudo-segundo orden sigue la Ecuación 8 [23]:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (9)$$

donde k_2 (g/mg·min) es una constante de adsorción de segundo orden y las otras variables tienen el mismo significado que en el caso anterior. La ecuación de pseudo-segundo orden ajustó mejor los datos experimentales (Tabla 13), confirmando que el proceso fue controlado por adsorción química. Esto sugirió que había una fuerte interacción adsorbente-adsorbato y que había más de un tipo de sitio activo para la adsorción de las moléculas. La constante mostró un valor muy bajo para la Mt natural, aumentando para las arcillas pilareadas, lo que indica que la intercalación de los policationes favoreció la adsorción de TMP.

Tabla 13. Parámetros cinéticos obtenidos ajustando a modelos matemáticos de pseudo-primero orden y pseudo-segundo orden.

Adsorbentes	q_e (mg/g)	Pseudo-primero orden			Pseudo-segundo orden		
		q_1 (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	r^2	q_2 (mg/g)	k_2 (g/mg·min)	r^2
Mt	7.39	5.44	1.57	0.54	7.87	0.01	0.992
MtTiCr	7.15	6.68	0.30	0.36	6.61	0.32	0.98
MtTiFe	7.47	6.82	0.33	0.51	7.19	0.24	0.998

Experimentos de equilibrio

De acuerdo con Giles et al. [24], las isothermas de adsorción se pueden clasificar en 4 tipos principales, en función de la pendiente del tramo inicial de la curva (Fig. 13):

- **Isoterma tipo S:** La curvatura inicial indica que la adsorción es baja y se incrementa a elevadas concentraciones de adsorbato. Suele darse cuando existe una interacción específica adsorbato-adsorbente, cuando existe una moderada atracción entre las moléculas adsorbidas o cuando las moléculas de adsorbato y las de disolvente compiten por sitios específicos de adsorción.
- **Isoterma tipo L:** Es la más común, la curvatura inicial indica que a medida que transcurre la adsorción aumenta la dificultad para que las moléculas de adsorbato encuentren un lugar de adsorción vacante, hasta llegar a un punto donde el sólido ya no puede retener más adsorbato, lo que implica que no se

dan fenómenos de competencia entre adsorbato y disolvente por los lugares de adsorción.

- **Isoterma tipo H:** Se trata de un caso especial dentro de la isoterma tipo L. Este tipo de isoterma, se presenta cuando el adsorbente tiene gran afinidad por el adsorbato, de modo que incluso a bajas concentraciones se adsorbe todo.
- **Isoterma tipo C:** Presenta una relación lineal entre la cantidad de adsorbato adsorbida y su concentración en la disolución de equilibrio. También se llama isoterma de reparto constante y muestra un comportamiento intermedio entre los tipos S y L. Se encuentra en sistemas donde el adsorbato penetra en el sólido más fácilmente que el disolvente.

En la figura 13 se puede ver la clasificación de las isotermas de adsorción en fase líquida propuesta por Giles [24]. Los subgrupos indican la extensión en la que ha tenido lugar la adsorción. Las isotermas del subgrupo 1 están claramente incompletas: la saturación de la superficie no se ha completado. El subgrupo 2 indica que la superficie está completa. Las mesetas amplias indican que existe una barrera energética que se debe vencer antes de que se pueda producir la adsorción en nuevos sitios; el soluto tiene mucha afinidad por el disolvente pero poca por las moléculas de adsorbato ya retenidas sobre la superficie del sólido. La segunda subida y la segunda meseta (Subgrupos 3 y 4) se atribuyen al desarrollo de una nueva superficie susceptible de causar adsorción; puede ser debida a la capa de moléculas ya adsorbidas o bien a regiones cristalinas del sustrato en las que el soluto comienza a penetrar.

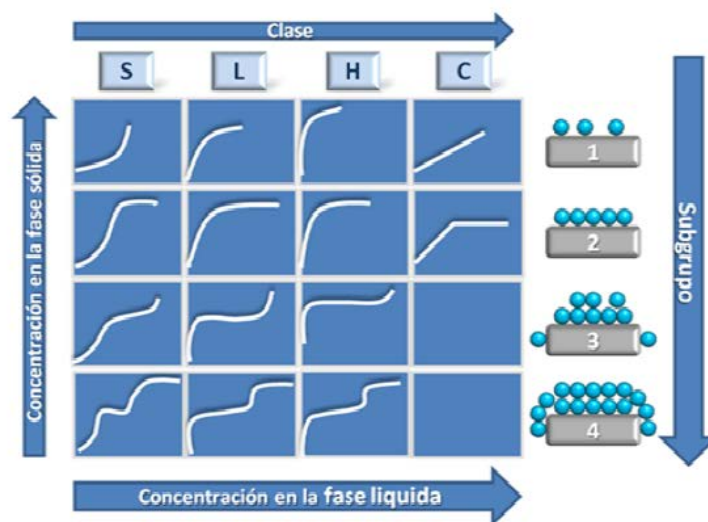


Fig. 13. Clasificación de las isotermas de adsorción propuesta por Giles.

Para evaluar la eficacia de los adsorbentes, se estudió la adsorción tras alcanzar el equilibrio en función de la concentración de equilibrio (Fig. 14). En todos los casos, la capacidad de adsorción de los adsorbentes aumentó al aumentar la concentración de TMP inicial. De acuerdo con la clasificación de Giles, las formas de las isothermas correspondían a un comportamiento tipo L2 para Mt y MtTiFe10 y tipo L4 para MtTiCr10 [24]. Las isothermas de tipo L o Langmuir tienen una pendiente convexa no lineal. En este caso, la disponibilidad de los sitios de adsorción disminuyó al aumentar la concentración de la disolución. De acuerdo con esta clasificación, las curvas tipo L2 indicaban una saturación de la superficie donde el adsorbato tiene más afinidad por el disolvente que por las moléculas adsorbidas, mientras que los adsorbentes que muestran curvas tipo L4 deben tener capas completas de TMP adsorbido, confirmado por el hecho de que las isothermas alcanzaron una meseta [25].

Los coeficientes de regresión para las ecuaciones de Freundlich, Langmuir y Toth siempre fueron superiores a 0.93 (Tabla 14). El mejor ajuste se observó para el modelo de Langmuir, lo que sugiere que la adsorción se produjo en sitios idénticos y equivalentes formando una monocapa, siendo esto favorable en todos los casos ya que el parámetro de equilibrio R_L es menor que la unidad.

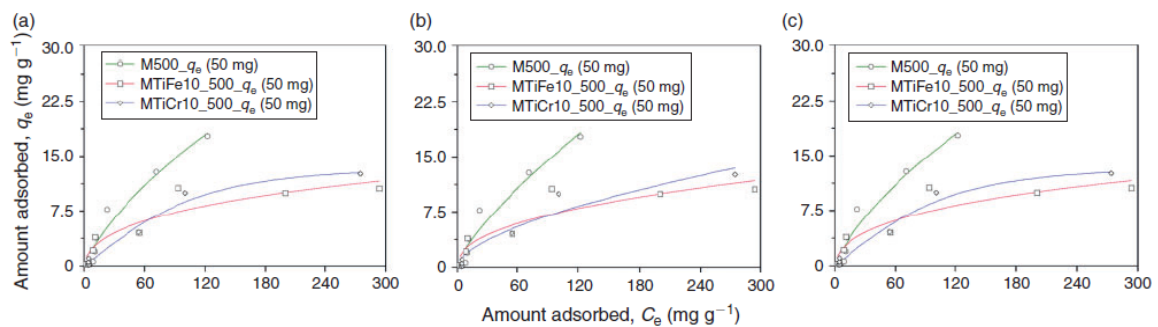


Fig. 14. Modelos matemáticos de (a) Langmuir. (b) Freundlich y (c) Toth para la adsorción de trimetoprim.

Tabla 14. Parámetros calculados para el estudio de equilibrio de TMP usando las isothermas de Langmuir, Freundlich y Toth.

	Langmuir				Freundlich			Toth			
	b (mL/mg)	q_L (mg/g)	r^2	R_L	n	k_F ($\text{mg}^{n+1}/\text{g}\cdot\text{mL}$)	r^{2A}	q_T (mg/g)	b (mL/mg)	n	r^2
MtTiCr	0.008	18.67	0.98	0.96	1.70	0.49	0.97	13.80	0.008	2.20	0.99
MtTiFe	0.022	12.51	0.95	0.90	2.33	1.03	0.93	256.95	0.128	0.15	0.94
Mt	0.009	34.51	0.98	0.92	1.34	0.51	0.97	1068.6	0.0006	0.28	0.97

III.2.4. Conclusiones

La montmorillonita natural fue eficazmente pilareada con policationes de Ti que incorporan pequeñas cantidades de cationes dopantes. Los sólidos finales tenían gran espaciado basal, área superficial específica, porosidad y acidez. Los patrones de difracción de rayos X en polvo mostraron las reflexiones típicas de la arcilla. En presencia de luz, los sólidos mostraron una alta actividad fotocatalítica para la eliminación de MB. Sin luz, la adsorción de TMP alcanzó porcentajes de $\approx 75\%$ después de 5 ó 10 minutos, en comparación con los 150 minutos necesarios para que la arcilla natural alcance el mismo porcentaje de adsorción. El modelo cinético de pseudo-segundo orden describió adecuadamente la adsorción, mientras que la isoterma de Langmuir fue la mejor para describir el mecanismo de adsorción.

III.3 Degradación fotocatalítica de trimetoprim usando montmorillonita pilareada con Ti y dopada con Fe o Cr.

III.3.1 Objetivo

En este trabajo, se estudia la degradación fotocatalítica de trimetoprim en disolución acuosa, catalizada por montmorillonita pilareada con titanio y dopada con Cr^{3+} o Fe^{3+} .

III.3.2 Procedimiento experimental

La preparación de las muestras se llevó a cabo modificando el método propuesto por Lin et al. [1] dopando con Cr y Fe mediante la adición de estos elementos, como cationes trivalentes, a la disolución de Ti antes de la polimerización [9]. Estos sólidos se denominan MtTiCr y MtTiFe, respectivamente. Estos catalizadores se seleccionaron a partir de una serie de sólidos dopados con pilares de Ti en función de sus propiedades fisicoquímicas. La montmorillonita original se usó como referencia con fines comparativos. Su caracterización y la adsorción de TMP por estos materiales también ha sido explicada en los apartados anteriores [9, 26].

Fotocatálisis y espectrometría de masas

En cada ensayo, se añadieron 750 mg de catalizador a 750 mL de una disolución de TMP (25 mg/L) en EtOH/H₂O (1:1 v/v) (este disolvente se usó debido a la baja solubilidad del TMP en agua, y no se espera que la presencia de etanol interfiera en la reacción catalítica). La concentración de TMP en las disoluciones se determinó mediante espectroscopia UV-visible. La absorción se midió a 288 nm, la longitud de onda correspondiente a la absorbancia máxima del fármaco. La calibración a esta longitud de onda mostró que la absorbancia tenía una respuesta lineal, de acuerdo con la ley de Lambert-Beer, en el intervalo de concentración de 1 a 50 mg/L. Con el fin de determinar los subproductos generados durante la degradación UV, las disoluciones se analizaron después de varios tiempos de tratamiento por espectrometría de masas.

III.3.3 Resultados

Fotodegradación

Los experimentos de degradación se llevaron a cabo en diferentes condiciones. Primero, bajo luz ultravioleta pero en ausencia de cualquier catalizador (fotólisis). Como se muestra en la figura 15, donde la relación C/C_0 (C = concentración a un tiempo t , C_0 = concentración inicial) se ha trazado frente al tiempo de reacción, la luz UV degrada hasta el 37% del antibiótico tras 240 min de reacción.

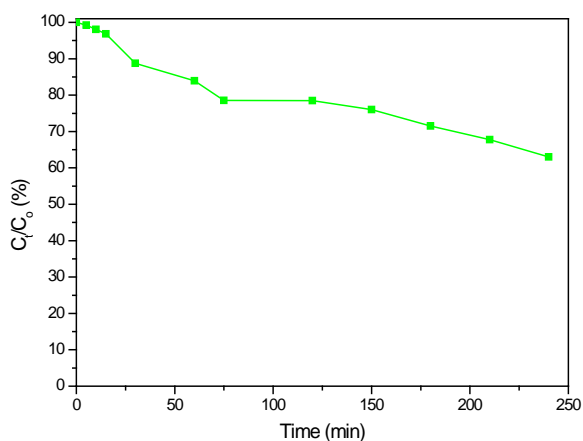


Fig. 15. Fotólisis del TMP (degradación en presencia de luz UV y ausencia de catalizador).

Los resultados obtenidos para la degradación del TMP en presencia de la arcilla de partida y de las dos muestras dopadas se muestran en la Fig. 16. La degradación se estudió en la oscuridad (Figura de la izquierda) y en presencia de luz UV (Figura de la derecha). En la oscuridad, la disminución en la concentración de TMP debe ser producida por la adsorción en los sólidos, permitiendo comparar con la verdadera degradación causada por la presencia de luz UV.

Con respecto a los experimentos llevados a cabo en la oscuridad (Fig. 16, izquierda), se observó una eliminación de aproximadamente el 50% después de 120 minutos, valor que se mantuvo durante tiempos de reacción más largos, para la muestra MtTiCr. Este resultado es bastante diferente del obtenido cuando se utiliza la arcilla natural, que mostró una eliminación de apenas el 2-3% incluso tras los 240 min de reacción, lo que demuestra que el tratamiento de la arcilla y, especialmente, la presencia de Cr son factores clave para la degradación. En el caso del sólido dopado con hierro, la adsorción también puede dominar el proceso, aunque la eliminación de TMP aumentó en los tiempos más largos (180 minutos), lo que sugiere que la degradación también tuvo lugar. La adsorción de TMP puede estar condicionada por

los enlaces de hidrógeno entre sus grupos $-NH_2$ y los sitios ácidos de Brönsted de los sólidos, o incluso la coordinación entre dichos grupos $-NH_2$ y los cationes de transición, aunque el diferente comportamiento observado para los sólidos fue difícil de explicar ya que su superficie y acidez fueron similares.

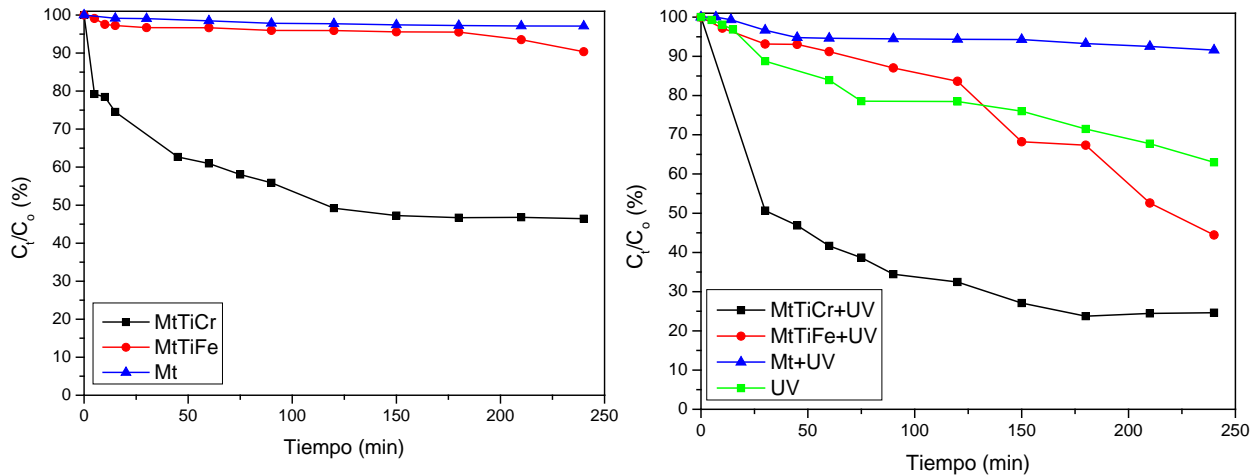


Fig. 16. Degradación de TMP en la oscuridad (izquierda) y bajo irradiación ultravioleta (derecha). Los resultados de la fotólisis (sin catalizador) se incluyen en la Figura de la derecha para facilitar la comparación.

Para los experimentos fotocatalíticos, la degradación observada usando la arcilla natural fue menor que en el experimento de fotólisis. Esto puede explicarse por la turbidez de la suspensión inducida por la presencia del catalizador. Es decir, la presencia de la arcilla dificulta el acceso completo de la luz a las partículas dispersas, y esto provoca que la degradación del antibiótico sea menor que en ausencia de catalizador. La muestra dopada con hierro degrada el TMP en una cantidad menor que la fotólisis hasta los 125 min, también probablemente debido a un efecto de turbidez, pero la degradación supera la fotólisis en tiempos más largos, alcanzando el 50% tras 240 min. De nuevo en estas condiciones, la muestra dopada con cromo muestra el mejor comportamiento, alcanzando una degradación del 76.3% tras 180 minutos y manteniéndose constante durante el resto del experimento.

Para una mejor observación de la degradación del TMP, los experimentos llevados a cabo con cada catalizador se comparan en la Fig. 17.

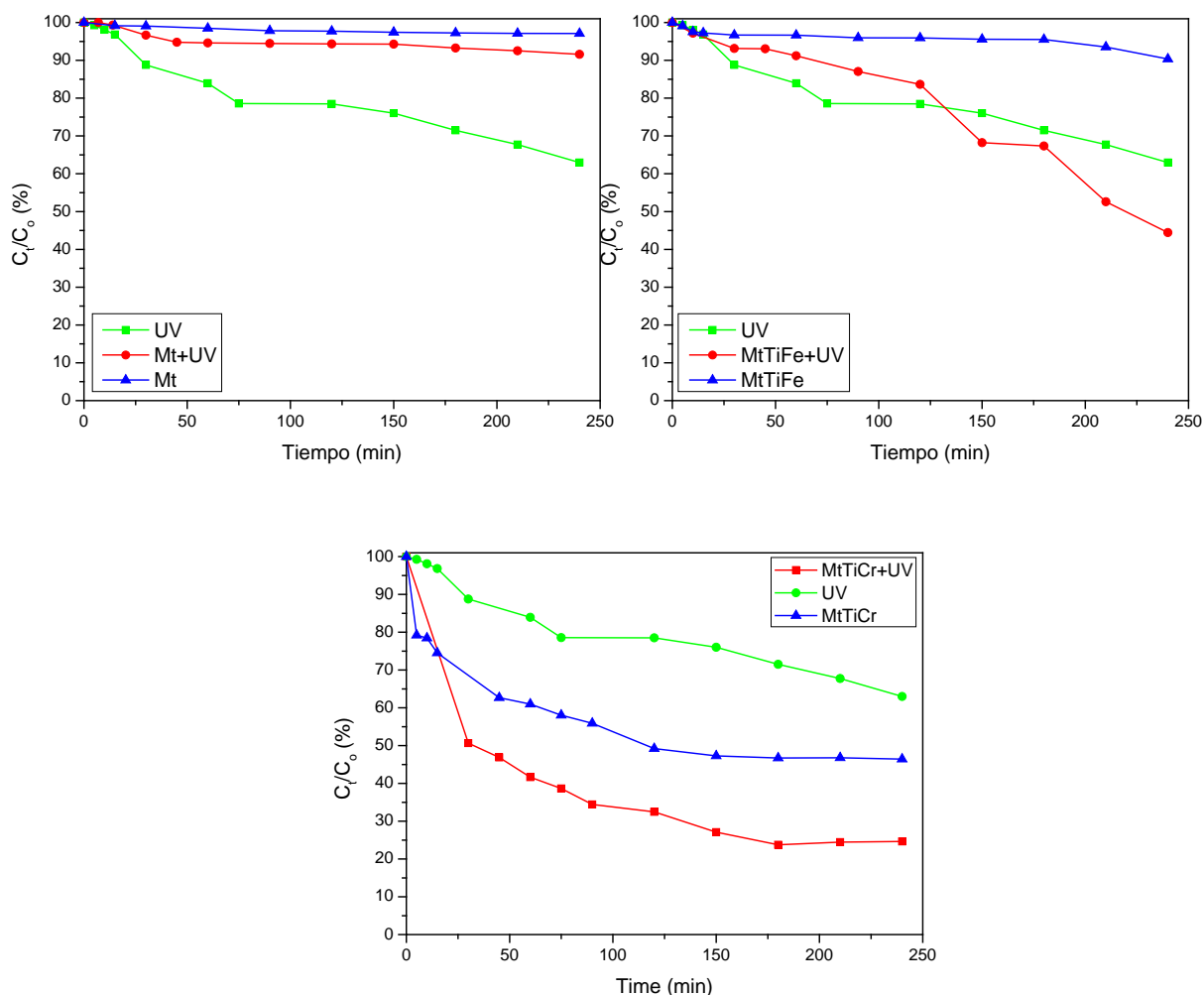


Fig. 17. Fotodegradación de TMP para cada uno de los catalizadores en las diferentes condiciones probadas: fotólisis, en presencia de catalizador pero en ausencia de luz UV, y en presencia de catalizador y de luz UV.

En estos catalizadores, la montmorillonita actúa como soporte para la dispersión de las partículas de TiO_2 formadas durante el pilareado y proporciona acidez para la reacción. Los cationes de cromo y hierro cambiaron el band gap con respecto a las especies de TiO_2 formadas en la montmorillonita pilareada pero sin dopar, de 3,03 eV para MtTi a 2,62 eV para MtTiCr, mientras que el espectro no permitió calcular el valor para MtTiFe [26]. La composición y estructura de los catalizadores así formados favoreció su comportamiento catalítico. La posible lixiviación de los cationes de transición no se evaluó, pero se debe considerar que las arcillas pilareadas que incorporan cationes de metales de transición se han utilizado como catalizadores en diferentes reacciones de oxidación bajo condiciones fuertes y su lixiviación es generalmente muy baja, incluso insignificante [20].

Martínez-Costa et al. obtuvieron recientemente una fotodegradación del 55.1% para una disolución que contenía 40 ppm de TMP usando 10 mg de bentonita [27]. Cai

y Hu, 98% y 84% de degradación en disoluciones de 300 ppb y 1 ppm, respectivamente, usando 0.05 g/L de TiO₂-P25 en un fotorreactor continuo (y solo un 12% cuando el experimento se realizó en la oscuridad) [28]. Oros-Ruiz et al. depositaron nanopartículas de Au en TiO₂-P25 obteniendo un 81% de degradación después de 300 minutos (54% si suprimían la irradiación UV) [29]. Incluso con las dificultades obvias para comparar condiciones de reacción muy diferentes, se puede concluir que los resultados obtenidos con el catalizador que contiene Cr son comparables con los mejores resultados publicados previamente.

Espectrometría de masas

La medición de la degradación del TMP por los catalizadores puede verse afectada por la presencia en disolución de los subproductos formados, es decir, la degradación puede dar lugar a intermedios orgánicos que pueden absorber en el mismo intervalo que el TMP o muy cerca de él. Para comprobar esto, la naturaleza de los posibles subproductos se investigó mediante espectrometría de masas.

El espectro de masas del TMP original se muestra en la Fig. 18. El intenso pico a una relación m/z de 291.3 corresponde al trimetoprim protonado (C₁₄H₁₉N₄O₃⁺) [30]. Debe indicarse que la muestra de trimetoprim usada en este estudio es extremadamente pura; Barbarin et al. encontraron en su estudio un análogo de bromo que debería formarse durante la síntesis del antibiótico; el pico que implica la presencia de bromo está ausente en nuestro espectro [31].

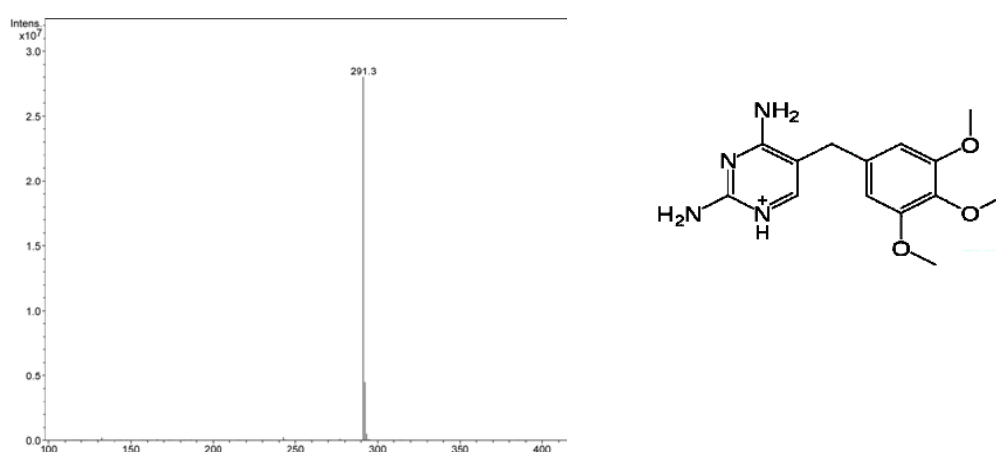


Fig. 18. Espectro de masas del TMP (izquierda) y fórmula del TMP protonado (derecha).

Los espectros registrados después de diferentes tiempos de degradación utilizando el mejor catalizador (MtTiCr) se incluyen en la Fig. 19. En ellos se puede

observar el desarrollo de nuevos picos debidos a los productos de degradación. Tras la degradación, el pico molecular todavía se registra, y además se desarrollan nuevos picos con relaciones m/z de 110, 185, 215, 242, 260, 277, 315, 337, 353, 381 y 433. La evolución de la intensidad de los picos con el tiempo de fotorreacción es interesante (Fig. 20). Para tiempos cortos, el pico molecular continúa siendo el más intenso, y además, se forma un pico relativamente intenso a m/z 242, seguido de picos de baja intensidad a valores de m/z mayores que el pico molecular. Posteriormente, aparecen los nuevos picos a los valores arriba indicados y sus intensidades aumentan progresivamente, mientras que la intensidad del pico molecular disminuye un orden de magnitud.

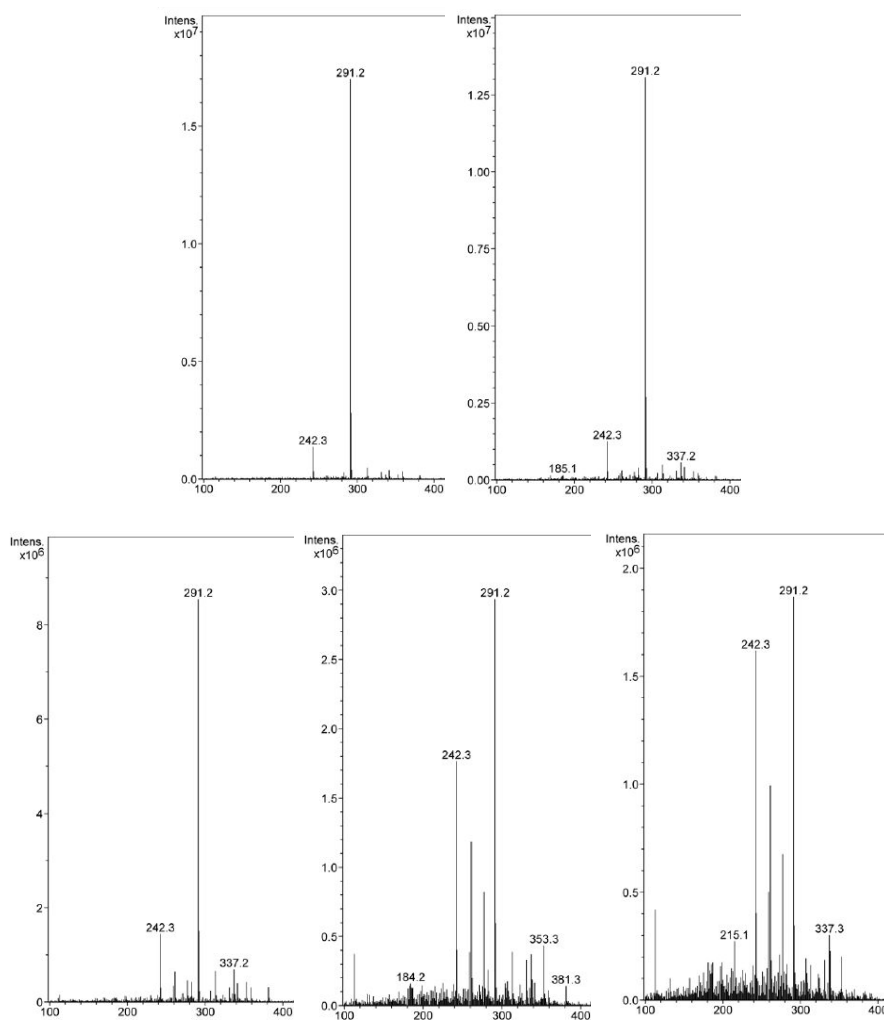


Fig. 19. Espectros de masas de la disolución después de diferentes tiempos de degradación (15 (arriba, izquierda), 30 (arriba, derecha), 75 (abajo, izquierda), 180 (abajo, centro) y 210 (abajo, derecha) minutos, respectivamente) usando MtTiCr como catalizador.

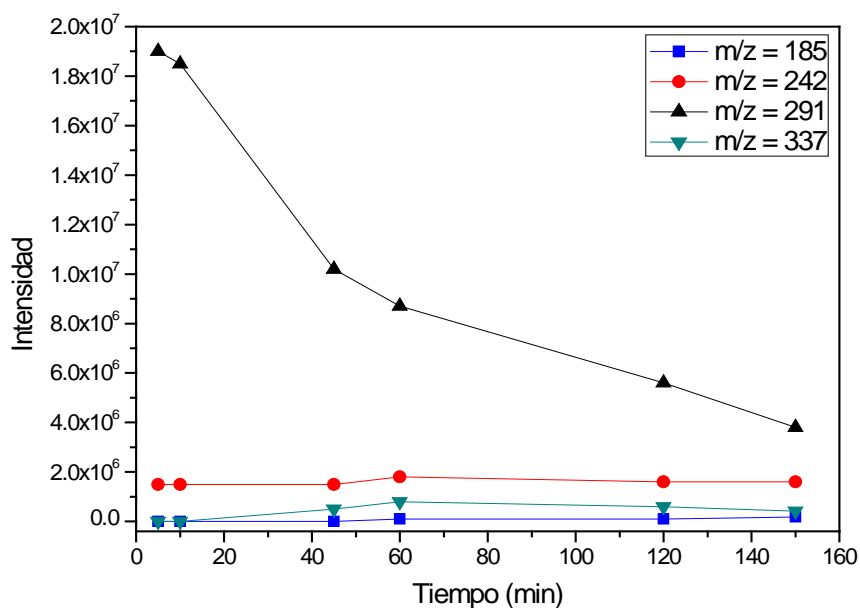


Fig. 20. Evolución temporal de las intensidades de las señales más significativas en los espectros de masas.

Para analizar las posibles rutas de degradación, la estructura molecular del fármaco se puede dividir en dos subestructuras análogas correspondientes a 2,4-diaminopirimidina (DAPD) y 1,2,3-trimetoxibenceno (TMBz) [32], Fig. 21. El fragmento TMBz, incluido el grupo puente CH_2 , aparece a una relación m/z de 181 mientras que el fragmento DAPD es responsable de una señal a 110.

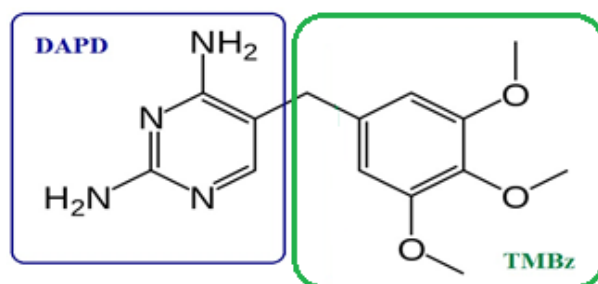


Fig. 21. Fragmentación de la estructura molecular del TMP en dos subestructuras.

A partir del desarrollo y los cambios en las intensidades de los diferentes picos, es evidente que el primer efecto causado por la fotocatalisis es la formación de un fragmento responsable del pico a m/z 242 y casi simultáneamente se desarrolla el pico a m/z 337. El primero puede corresponder a la condensación entre dos grupos metoxi adyacentes para formar el éter (epóxido), que puede transcurrir con la eliminación de C_2H_6 , o más probablemente, de radicales $\bullet\text{CH}_3$ o $\text{CH}_3\text{O}\bullet$ [31,33].

La pérdida de masa por la eliminación de un grupo metoxi (30 uma) y de un fragmento $-OH$ (16 uma) coincidió con la masa ganada por el fragmento que aparece a m/z 337 (46 uma) con respecto al pico molecular. Esto sugiere que los grupos inicialmente separados de la molécula de TMP pueden recombinarse con moléculas nuevas antes de degradarse más. Los grupos etoxi e hidroxilo del agua y el etanol usados como medio de reacción también pueden participar en las reacciones. El grupo metoxi puede ser sustituido por grupos más grandes, tales como CH_3CH_2COO- , CH_3COCH_2O- o $CH_3CH_2CH_2CH_2O-$, todos ellos dando lugar a aumentos de masa compatibles con los valores encontrados [31]. Estas rutas son esperadas, ya que los radicales hidroxilo reaccionan preferentemente por adición a dobles enlaces carbono-carbono o por abstracción de un protón a unidades C-H, N-H u O-H [34,35]. Además, el fragmento TMBz es más reactivo para los radicales OH que el fragmento DAPD [36].

En tiempos de tratamiento más largos, aparecen fragmentos más pequeños, principalmente a m/z 184 y 110, así como fragmentos más grandes, a m/z 315, 337, 353 y 381. El pico a 110 se ha asignado al fragmento DAPD de la molécula original [31,33]. El pico a 184 está cerca del pico a 182 asignado al fragmento TMBz de la molécula que contiene el grupo puente CH_2 ($m/z = 183$). Otra posibilidad sería la sustitución del grupo $-CH_3$ terminal de la molécula (una vez roto) por un grupo $-OH$, lo que lleva a una masa de 184, de acuerdo con la m/z 185, también detectada en los espectros. La presencia de fragmentos a m/z 315, 337, 353 y 381 sugiere la incorporación de nuevos grupos a la molécula, probablemente cadenas previamente rotas de otras moléculas, siendo los grupos metoxi nuevamente las posiciones más reactivas de la molécula y/o grupos de los disolventes, los cuales pueden incorporarse a los grupos metoxi reactivos del TMP. Otros fragmentos, como aquellos con m/z 277 o 215, también se han encontrado en trabajos previos, suponiendo que el fragmento DAPD de la molécula, más estable, tiene diferentes sustituyentes [31,33]. Las posibles estructuras para estos fragmentos se incluyeron en la Tabla 15. Se ha encontrado una discrepancia de 1-3 uma en algunos casos entre los picos encontrados y los de la bibliografía.

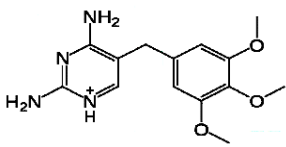
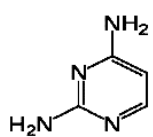
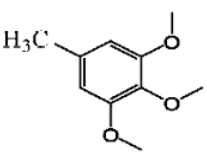
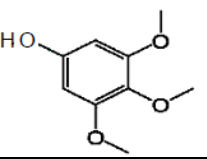
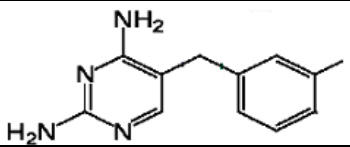
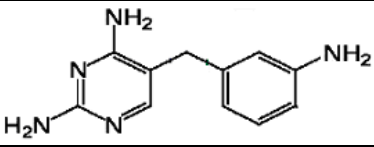

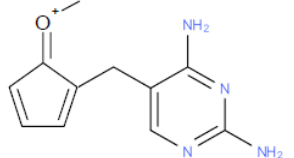
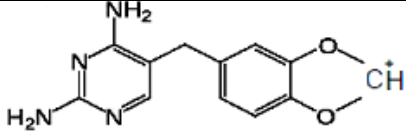
Los estudios más completos sobre la fragmentación del TMP son los de Barbarin et al. y Eckers et al. [31,33]. Barbarin et al. caracterizaron las impurezas y los productos de degradación existentes en tres muestras comerciales de TMP, mientras que Eckers et al. estudiaron el comportamiento del trimetoprim y de compuestos con estructura similar que contienen grupos alcoxi-fenilo. Eckers et al. encontraron fragmentos a m/z 275, 261, 257 y 230 relacionados con la reacción que involucra

grupos metoxi y/o su eliminación [33]. El fragmento DAPD dio lugar a picos con m/z 110 (el propio fragmento de DAPD) y 123 (que contiene adicionalmente el grupo CH_2) [33]. Barbarin et al. encontraron dos impurezas significativas en la composición del trimetoprim: en uno de ellos, uno de los grupos metoxi se sustituye por un grupo etoxi, lo que conduce a un pico molecular de m/z 304, mientras que en el otro caso uno de los grupos metoxi se sustituye por un átomo de bromo, apareciendo el pico molecular a 338 y 340, de acuerdo con los isótopos de este elemento (también el cloro puede sustituir a los grupos metoxi) [31]. Estos autores sugieren que el fragmento DAPD es bastante estable, solo se plantea una ruta de degradación, con la eliminación de H_2NCN y la formación de un anillo de cuatro miembros (m/z 81), mientras que el fragmento TMBz muestra un gran número de rutas de degradación, que incluyen la reacción de grupos metoxi adyacentes para formar un ciclo, la transformación de los grupos metoxi en grupos OH, la eliminación total de estos grupos, o su reacción con otros fragmentos, entre otras posibilidades.

Comparando nuestros resultados con esta información, algunos de los fragmentos generados tras la fotocatalisis son similares a los publicados previamente, mientras que en otros casos, son diferentes. Teniendo en cuenta los fragmentos encontrados por espectrometría de masas y la evolución de las intensidades de sus picos con el tiempo, se puede proponer que la fotodegradación del TMP sigue una ruta similar a la encontrada por Eckers et al. o Barbarin et al., aunque la fotocatalisis también produce nuevos fragmentos no encontrados en estos estudios previos. El procedimiento general parece ser la rotura de fragmentos en la mitad TMBz de la molécula, con una reacción adicional de estos fragmentos con la propia molécula, principalmente con los grupos metoxi muy reactivos, lo que lleva a especies mayores que la molécula inicial, para posteriormente, continuar la degradación. Este mecanismo, y también la toxicidad de las especies intermedias, merecerían estudios más detallados.

Tabla 15. Estructuras propuestas para el pico molecular y para diferentes fragmentos.

* Cuando en la bibliografía se han encontrado las formas protonadas, se dan los valores de m/z. Si no, se da la masa de los fragmentos moleculares, los valores m/z correspondientes deben ser una unidad más alta. Por otro lado, si se consideran las masas reales de los átomos, y no los enteros redondeados, los valores generalmente aumentan en 0.2-0.4 uma, lo que introduce algún tipo de incertidumbre en los valores mostrados.

m/z*	Fragmento	Referencia
291		[30]
110		[31] [33]
182		Este trabajo
184		Este trabajo
214		Este trabajo
215		Este trabajo
216		[31] [33]
217		[31] [33]
243		Este trabajo

245		[31] [33]
277		[33]
315		Este trabajo
334		[31]
336		Este trabajo
352		Este trabajo
380		Este trabajo

III.3.4 Conclusiones

Se ha utilizado montmorillonita pilareada con titanio y dopada con Cr^{3+} o Fe^{3+} como catalizador para la fotodegradación del antibiótico trimetoprim. El sólido dopado con Cr^{3+} mostró el mejor comportamiento, con una fotodegradación cercana al 76% tras 180 minutos de reacción. El mecanismo de degradación fue investigado por espectrometría de masas. El proceso pareció incluir la rotura de la molécula en sus dos fragmentos, trimetoxibenceno y diaminopiridina, la rotura de pequeños fragmentos principalmente procedentes de la mitad de tetrimetoxibenceno, la reacción de estos fragmentos con los grupos metoxi de otras moléculas dando lugar a especies más grandes que la molécula inicial, y la posterior ruptura a nuevos fragmentos.

III.4. Paladio soportado sobre montmorillonita pilareada con titanio y dopada con cobre como catalizador para la reacción de acoplamiento de Ullmann.

III.4.1. Objetivo

El objetivo de este trabajo es preparar un catalizador de Pd soportado sobre una montmorillonita pilareada con Ti y dopada con Cu para investigar su actividad catalítica sobre la arilación de Ullmann de O-, N- y S- en aminas y fenoles.

III.4.2. Procedimiento experimental

La preparación del sólido pilareado con Ti y dopado con Cu se ha descrito en los apartados anteriores [9]. Entre los sólidos de montmorillonita pilareada con policaciones de Ti dopados con diversos elementos, se seleccionó la dopada con Cu debido a su baja acidez y a la presencia de Cu, un elemento atractivo para la catálisis de reacciones orgánicas. Tanto la arcilla natural como el sólido pilareado y dopado se usaron como soportes. Éstos se impregnaron con paladio (al 5%), usando acetato de Pd(II) como precursor, disolviéndolo en acetona e impregnando los sólidos mediante el método de humedad incipiente. Posteriormente, los sólidos se secaron y se calcinaron a 500°C durante 2 h. Estos sólidos se denominaron MtPd500 y MtTiCuPd500.

Procedimiento general de reacción de arilación

Se dispuso la mezcla de diversos sustratos, tales como fenol, amina o pirrol (1.2 mmol), 4-nitroclorobenceno (1 mmol), K_2CO_3 (1.2 mmol) y DMF (3 mL) en un matraz de 25 mL. Se añadieron 20 mg de catalizador a la mezcla de reacción y se calentó hasta 110°C durante 2 ó 3 h. El progreso de la reacción se controló mediante cromatografía de capa fina (TLC). Una vez completada la reacción, el catalizador se filtró y se lavó con diclorometano. El filtrado se diluyó con agua y nuevamente se extrajo con diclorometano y la capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La purificación adicional del producto se llevó a cabo mediante cromatografía en columna usando éter de petróleo y acetato de etilo como disolventes. Los productos formados fueron confirmados mediante FT-IR y 1H NMR.

III.4.3. Resultados

III.4.3.1. Caracterización del catalizador

La composición química libre de agua de la arcilla natural fue la dada en [9]: SiO₂: 69.08%; Al₂O₃: 19.71%; Fe₂O₃: 1.75%; MnO: 0.05%; MgO: 6.91%; CaO: 2.09%; Na₂O: 0.07%; K₂O: 0.07% y TiO₂: 0.26%, mientras que la del soporte pilareado fue: SiO₂: 55.53%; Al₂O₃: 1.97%; Fe₂O₃: 1.44%; MnO: 0.01%; MgO: 5.34%; CaO: 0.10%; Na₂O: 0.03%; K₂O: 0.04%; TiO₂: 21.12% y CuO: 0.41%, mostrando claramente la incorporación de Ti como especie pilareante, la de Cu como especie dopante (aunque en menor cantidad que la puesta en la disolución) y la eliminación de Ca como principal catión intercambiable [9]. Para los catalizadores de Pd, ya que se prepararon mediante un método que no implicaba etapas de filtración, se asumió la incorporación de 5% de Pd.

La estructura de la arcilla se mantuvo tras la impregnación y la calcinación (Fig. 22), observándose todos sus picos característicos tras el tratamiento. El espaciado basal del sólido Mt500 fue de 9.57 Å, mientras que para MtTiCu500 fue 16.49 Å. Los sólidos impregnados mostraron espaciados basales similares. No se detectaron en ningún caso picos de especies de Pd. Además, los sólidos con Pd derivados de la arcilla natural mostraron reflexiones menos intensas, pero cuando se usó como soporte el sólido dopado, la impregnación claramente favoreció el orden de las láminas, volviéndose la reflexión 001 más intensa, probablemente el sólido se ordenó durante la impregnación y, aunque luego fue calcinado, mantuvo un mejor orden que el soporte.

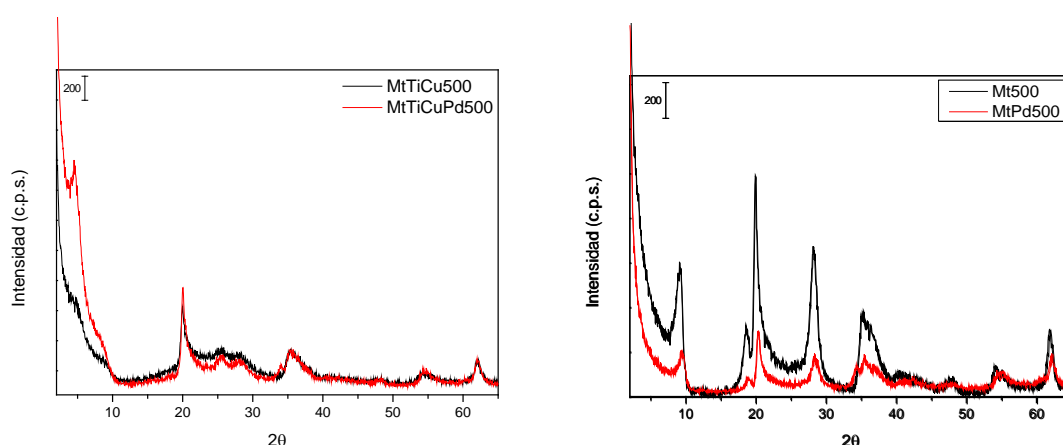


Fig. 22. Difractogramas de rayos X de los soportes y de los sólidos impregnados, calcinados a 500°C.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (Fig. 23) son típicas de sólidos laminares, correspondientes al tipo II (clasificación IUPAC), con un ciclo de histéresis tipo H4 a valores de presión relativa alta (p/p^0), típico para sólidos con poros en forma de rendija [16]. El ciclo se cerró a una presión relativa menor de 0.4, siendo reversible por debajo de ésta. Ambos catalizadores mostraron valores similares de área superficial específica BET, 80 y 89 m^2/g , volumen de microporos, 0.009 y 0.012 cm^3/g , y volumen total de poros, 0.104 y 0.158 cm^3/g (Tabla 16). La impregnación causó una fuerte disminución de la superficie y la porosidad de la arcilla pilareada, asociada con la ocupación de la porosidad por especies de Pd. Sin embargo, en comparación con el caso del sólido original, las propiedades texturales se desarrollaron ligeramente durante la impregnación, probablemente debido a la eliminación al calcinar de los aniones acetato del precursor y eventualmente de algunas moléculas de acetona retenidas tras el proceso de impregnación. En cualquier caso, ambos sólidos soportados con Pd mostraron una superficie específica BET aceptable, lo que refuerza su potencialidad como catalizadores.

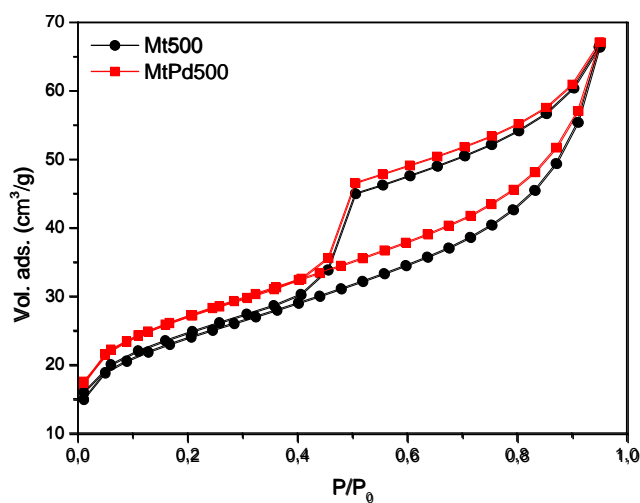


Fig. 23. Isothermas de adsorción - desorción de nitrógeno del soporte Mt500 y del sólido impregnado, calcinados a 500°C.

Tabla 16. Propiedades texturales de los soportes y de los catalizadores, calcinados a 500°C.

	S_{BET} (m^2/g)	S_t (m^2/g)	V_μ (cm^3/g)	V_Σ (cm^3/g)
Mt500	49	49	0.009	0.103
MtTiCu500	329	135	0.108	0.136
MtPd500	80	64	0.009	0.104
MtTiCuPd500	89	69	0.012	0.158

Los espectros FT-IR de los soportes y del sólido impregnado fueron similares (Figura 24), pero se observaron dos diferencias importantes: la desaparición tras la impregnación de la banda de los hidroxilos cerca de 3600 cm^{-1} , lo que sugiere su interacción con el precursor de Pd durante el proceso, y la presencia de la vibración de tensión C-H del precursor, cerca de 2900 cm^{-1} y de un pico del grupo acetato cerca de 1400 cm^{-1} , lo que indicó la permanencia de estos aniones incluso después de la calcinación a 500°C , aunque en cantidades muy pequeñas.

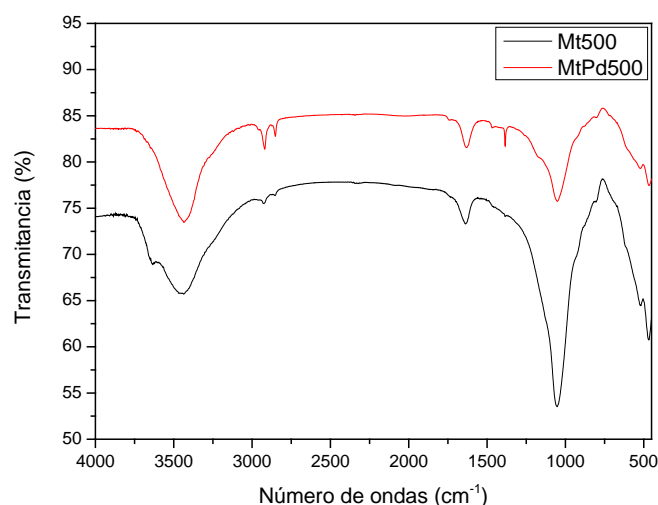


Fig. 24. Espectros FT-IR del soporte Mt500 y del sólido impregnado, calcinados a 500°C

III.4.3.2. Comportamiento catalítico

Se analizaron tres sólidos para la O-arilación de fenol y 4-nitroclorobenceno (Fig. 25), es decir, el catalizador MtTiCuPd500 y las dos referencias, MtPd500 y MtTiCu500 (Tabla 17), en la que también se incluyen algunos resultados bibliográficos.

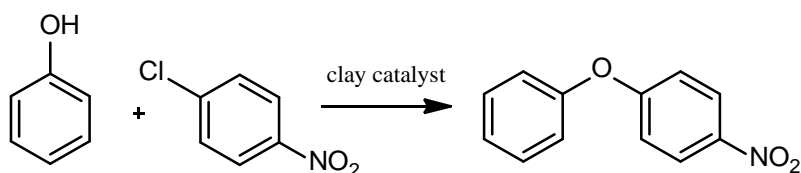


Figura 25. O-arilación de fenol con 4-nitroclorobenceno.

El sólido MtTiCuPd500 mostró el mejor comportamiento, con un mayor rendimiento. Los resultados indicaron que tanto el procedimiento de pilarización como la incorporación de Pd ejercen un efecto positivo sobre el comportamiento catalítico.

En comparación con los resultados bibliográficos disponibles para los catalizadores de óxidos metálicos comunes, MtPd500 también mostró una mayor actividad catalítica y el CeO₂ es el único óxido con un comportamiento relativamente próximo, usando DMSO como disolvente y KOH como base. Choudhary y col. han publicado que los catalizadores bimetalicos presentan una mejor actividad que los monometálicos en la reacción de acoplamiento C–C [37], y esta conclusión también fue válida para los catalizadores actuales, el sistema compuesto por Pd-Cu-Ti-montmorillonita era mucho más activo que los demás sistemas. El rendimiento catalítico mejorado debe atribuirse a la participación de Ti y Cu para ayudar al Pd en las etapas de adición oxidativa y eliminación reductiva.

Tabla 17. Rendimientos obtenidos para la O-arilación de fenol y 4-nitroclorobenceno.

Catalizador	Rendimiento (%)
MtTiCuPd500	97
MtTiCu500	48
MtPd500	76
SiO ₂	48 ^a
ZnO	45 ^a
TiO ₂	47 ^a
CeO ₂	87 ^a

^a Referencia [38].

Efecto del disolvente

El efecto del disolvente se estudió seleccionando fenol y 4-nitroclorobenceno como sustratos, a 100°C, y usando MtPd500 como catalizador. Se consideraron varios disolventes con varias propiedades (Tabla 18). Los mejores resultados se obtuvieron para DMF, que se seleccionó como el disolvente para los estudios posteriores. Se sabe que el DMF es un buen agente reductor de metales [39], lo que parece influir en el rendimiento más que otras propiedades de los disolventes. Fue significativo que la reacción no se produjo en agua, el disolvente más polar utilizado, lo que sugirió una posible influencia de la polaridad, aunque no se observó una tendencia en el rendimiento frente a la polaridad para otros disolventes.

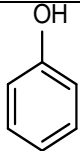
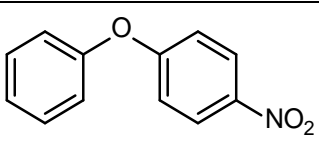
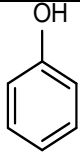
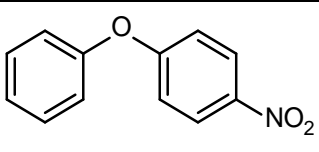
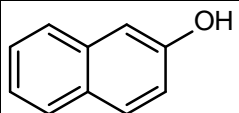
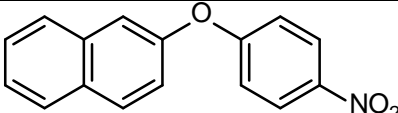
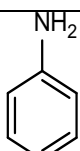
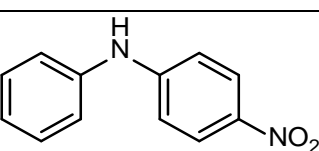
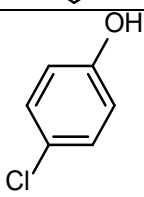
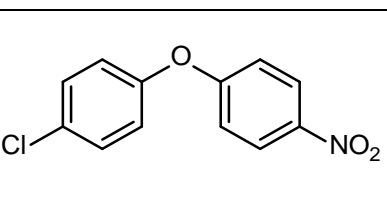
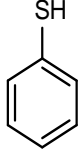
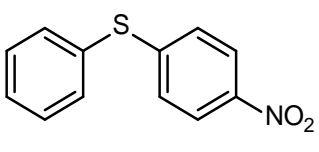
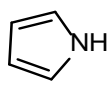
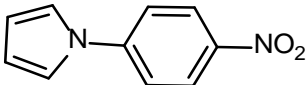
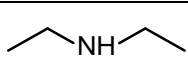
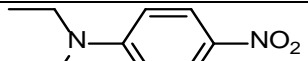
Tabla 18. Efecto del disolvente para la O-arilación de fenol.

Disolvente	Rendimiento (%)
DMF	97
DMSO	92
Dioxano	76
Tolueno	48
Agua	-

Efecto del sustrato

Se consideró la arilación de 4-nitroclorobenceno con diversos sustratos, tales como fenol, naftol, anilina o tiofenol, que contienen átomos de O, N y S (Tabla 19).

Tabla 19. Rendimiento de la arilación de diversos sustratos con 4-nitroclorobenceno.^a

Substrato	Producto	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
		2	97
		3	94
		4.5	76
		4	62
		2	86
		2.5	76
		7	78
		10	40

^a En la Entrada 2, se usó 4-nitroiodobenceno en lugar de 4-nitroclorobenceno.

Tanto los grupos donadores de electrones como los receptores en el anillo de fenol proporcionaron buenos rendimientos de arilación. La O-arilación mostró mejores rendimientos que las reacciones N- y S-, aunque los rendimientos obtenidos para tiofenol y pirrol fueron satisfactorios. Los grupos aceptores de electrones en las posiciones orto y para aumentaron la magnitud de la reacción de sustitución aromática

nucleofílica, encontrándose que el grupo nitro en la posición para de 4-nitroclorobenceno influye en el rendimiento de la reacción para todos los sustratos. Las diferencias en el rendimiento se pueden atribuir a las diferencias en la estabilidad del fenóxido formado por los diferentes sustratos.

Con estos resultados, se puede proponer un mecanismo para la reacción (Fig. 26). En primer lugar, la molécula nitrohalogenada se adsorbió en la superficie del catalizador que interacciona con partículas de Pd y Cu formando un intermedio nucleófilo-catalizador. El DMF actuó como disolvente, mientras que los metales presentes en la superficie de la montmorillonita pueden participar en la reacción, las partículas de Cu y Pd que participan en el ciclo redox y los pilares de Ti probablemente asumieron un efecto cooperativo proporcionando acidez, aunque no se encontraron evidencias de tales roles. La adición oxidativa del fenol se produjo en el segundo paso, que tras la eliminación reductiva dio como resultado el producto final.

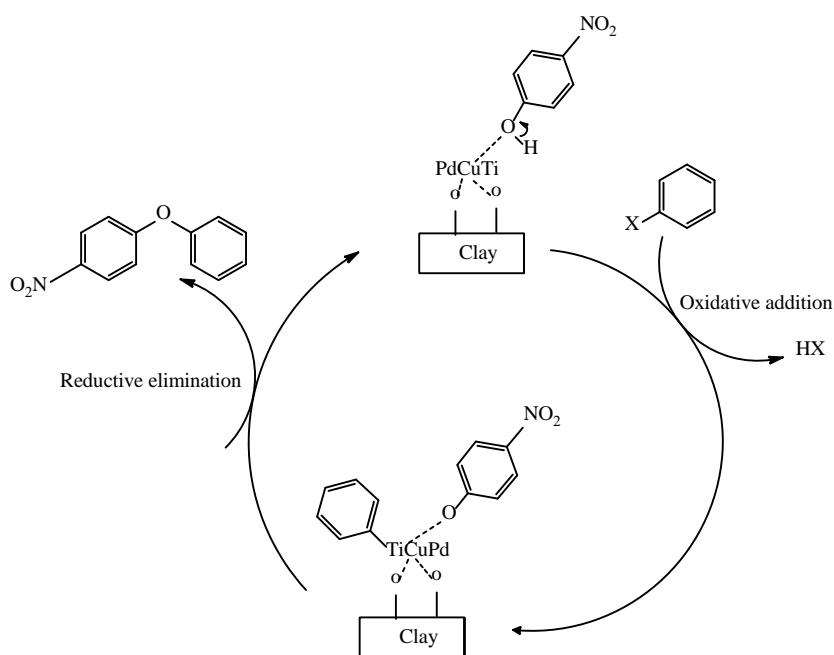


Figura 26. Mecanismo propuesto para la reacción de O-arilación sobre el catalizador.

Estudios de reutilización

La reciclabilidad del catalizador se estudió durante tres ciclos. Después de la reacción, el catalizador se separó por filtración, seguida de un lavado con diclorometano, se secó en una estufa a 40°C y se usó para el siguiente ciclo. Se observó una pérdida moderada de actividad durante cada ciclo (Fig. 27), lo que sugirió que el catalizador puede reutilizarse, aunque la etapa de regeneración debería

mejorarse, ya que el lavado con diclorometano y las etapas de secado parecen dañarlo.

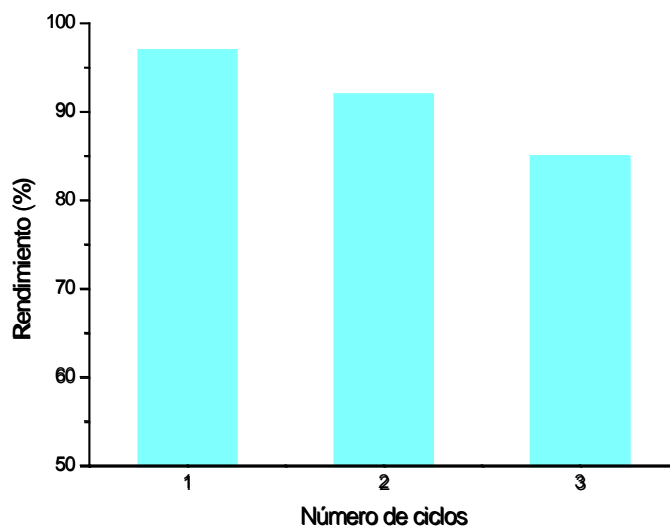


Fig. 27. Reciclabilidad del catalizador MtTiCuPd500 en la reacción de acoplamiento de Ullmann.

III.4.4. Conclusiones

Se han preparado catalizadores reutilizables formados por Pd soportado sobre montmorillonita o montmorillonita pilareada con Ti y dopada con Cu, activos para la arilación de fenol. Se encontró que el catalizador basado en arcilla pilareada era reutilizable con una pérdida moderada de la actividad. El mecanismo propuesto para la reacción implicó tanto al Pd como al Cu del soporte.

III.5. Eliminación fotocatalítica de 1,2,4-triclorobenceno.

III.5.1. Objetivo

El objetivo es preparar nanocomposites montmorillonita-TiO₂, mediante métodos de preparación simples, como el método ultrasónico o la agitación tradicional, comparar las características estructurales y texturales de los sólidos obtenidos por ambos métodos y, realizar estudios preliminares sobre su comportamiento catalítico en la fotodegradación del 1,2,4-triclorobenceno.

III.5.2. Procedimiento experimental

Se sintetizaron dos muestras de nanocomposites, variando el método de preparación: mediante ultrasonidos o agitación magnética (denominados MtTi1 y MtTi2, respectivamente). Se añadió una cantidad de 2 mL de isopropóxido de titanio(IV) a una dispersión de 2 g de arcilla en 200 mL de agua. En el método convencional, la dispersión se agitó magnéticamente durante la noche a temperatura ambiente; mientras que en el método ultrasónico, la dispersión se agitó durante 12 h y se sometió a seis períodos de 15 minutos cada uno bajo tratamiento ultrasónico. En ambos casos, los sólidos se separaron por centrifugación, se lavaron con agua destilada, se secaron a 70°C y finalmente se calcinaron a 500°C durante 2 h.

La arcilla utilizada se calcinó a 500°C durante 2 h para ser utilizada en la reacción fotocatalítica para la comparación con los nanocomposites.

Estudios de reactividad

En cada reacción, se añadieron 750 mg de catalizador a una disolución de 25 ppm de 1,2,4-triclorobenceno en EtOH/H₂O (1:1 v/v), sometiéndolo a degradación fotocatalítica. La concentración de TCB se determinó mediante espectroscopía UV-visible. Para identificar los subproductos generados, las disoluciones se analizaron tras varios tiempos de tratamiento mediante espectrometría de masas.

III.5.3. Resultados

Los resultados del análisis químico de la montmorillonita de partida y de los nanocomposites se incluyen en la Tabla 20. Debido al diferente grado de hidratación de cada sólido, y con el fin de poder compararlos se llevó a cabo una doble

normalización: primero, la composición de Mt se calculó suponiendo que la suma de los óxidos era del 100% ("composición libre de agua") y, en segundo lugar, se usó el SiO₂ como "patrón interno", ya que los cationes Si(IV) localizados en la capa tetraédrica no sufrieron alteración durante el tratamiento. La composición de los sólidos referida a la cantidad de SiO₂ en la arcilla de partida se muestra en la Tabla 21.

Tabla 20. Composición química de la arcilla natural de partida y de los sólidos sintetizados, expresada como porcentaje de óxidos para cada elemento (% en peso).

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Total
Mt	55.80	15.92	1.41	0.04	5.58	1.69	0.06	0.06	0.21	80.77
MtTi1	42.65	11.48	0.98	0.04	4.08	1.18	0.17	0.07	22.71	83.36
MtTi2	49.51	13.57	1.17	0.04	4.80	1.40	0.11	0.08	14.16	84.84

Tabla 21. Composición química de las muestras, normalizada a composición libre de agua y al contenido de SiO₂ en la montmorillonita de partida (% en peso).

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Mt	69.09	19.71	1.75	0.05	6.91	2.09	0.07	0.07	0.26
MtTi1	69.09	18.60	1.59	0.06	6.61	1.91	0.28	0.11	36.79
MtTi2	69.09	18.94	1.63	0.06	6.70	1.95	0.15	0.11	19.76

Como se esperaba, hubo un aumento notable en el contenido de TiO₂ en los sólidos tratados, desde 0.26% en la montmorillonita natural hasta 19.76% en la muestra MTi2 y 36.79% en la muestra MtTi1. También se observó una ligera disminución (aproximadamente 10% para los valores normalizados) en el contenido de CaO, lo que indica que los cationes Ca²⁺ han sido intercambiados parcialmente por las especies de Ti. Sin embargo, anteriormente se ha encontrado el total intercambio de estos cationes durante la pilarización de esta arcilla [9], lo que sugiere que la deposición del TiO₂ es muy rápida, es decir, que la precipitación se produce antes de que la especie de Ti pueda polimerizar e incorporarse al sólido mediante intercambio iónico. Este resultado no es sorprendente, debido a la fuerte acidez de este catión y a las estrictas condiciones necesarias para su polimerización, condiciones que no se han mantenido en el presente procedimiento. Los contenidos de MgO y Fe₂O₃ disminuyeron ligeramente, ya que estos cationes se encuentran en la capa octaédrica y pueden disolverse durante los tratamientos bajo las condiciones ácidas dadas por la disolución de Ti [40].

Obviamente, el aumento en el contenido de TiO₂ dio lugar a una disminución relativa en la cantidad de los otros óxidos, pero tras la segunda normalización dichos porcentajes se mantuvieron prácticamente constantes.

Los difractogramas de la arcilla de partida y de los nanocomposites preparados, secados a 70°C y calcinados a 500°C, se muestran en la Fig. 28, y los valores de su espaciado basal se resumen en la Tabla 22. El espaciado basal de la arcilla natural fue 13.60 Å, lo que indica un alto grado de hidratación. El espaciado para la reflexión 06,33 fue de 1.50 Å, lo que corresponde a una esmectita dioctaédrica, como es el caso de la montmorillonita utilizada. Tras la calcinación, la estructura en capas se mantuvo, pero el espaciado de la reflexión 001 disminuyó hasta 9.57 Å, con una notable disminución de la intensidad, como consecuencia de la eliminación de agua y un menor orden en el apilamiento del eje c [9].

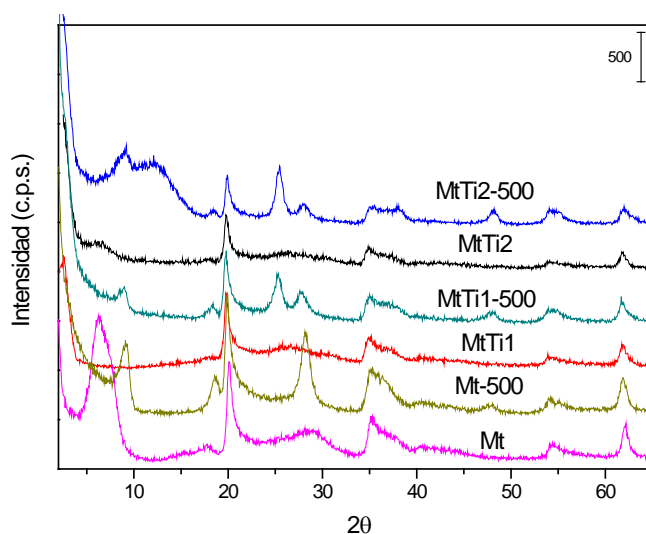


Fig. 28. Difractogramas de rayos X de la montmorillonita precursora y de los catalizadores sintetizados, secos y calcinados (denominados "-500").

La incorporación de Ti dio lugar a un aumento en el espaciado basal de la muestra MtTi1 (preparada por el método ultrasónico), hasta 34.37 Å, lo que sugiere que especies voluminosas que contienen Ti han entrado en el espacio interlaminar. Esto no ocurrió por el método convencional (muestra MtTi2), sugiriendo que la precipitación puede ser muy rápida en tales condiciones. Tras la calcinación, el espaciado disminuyó a aproximadamente 9.7-9.9 Å para ambas muestras, con una disminución paralela de la intensidad, de acuerdo con el colapso parcial de la estructura laminar. En el sólido preparado por el método convencional y calcinado (MtTi2-500) apareció una banda ancha en torno a 8-18°, sugiriendo la presencia de una fase amorfa de TiO₂, mientras que no se observaron picos de ningún polimorfo cristalino de este compuesto, probablemente porque la temperatura de calcinación no fue suficiente para su cristalización [41,42]. El resto de los picos permanecieron en las

mismas posiciones y con intensidades similares a las del sólido precursor, lo que indica que los tratamientos no alteraron la estructura de las láminas.

Tabla 22. Espaciado basal (\AA) para las muestras secas y calcinadas.

Muestra	Seca	Calcinada
Mt	13.60	9.57
MtTi1	34.37	9.87
MtTi2	14.01	9.66

Como la difracción de rayos X no proporcionó información concluyente sobre la naturaleza de las especies de titanio existentes en los sólidos, éstas se estudiaron mediante espectroscopia Raman. Los espectros (Fig. 29) mostraron que la muestra MtTi1 estaba compuesta por fases anatasa y rutilo, mientras que la muestra MtTi2 contenía solo anatasa [43,44]. Teniendo en cuenta que ambas muestras se calcinaron en condiciones idénticas, estos resultados sugieren que la cristalización de las fases de TiO_2 depende de la forma en la que el precursor de titanio reaccionó con la montmorillonita.

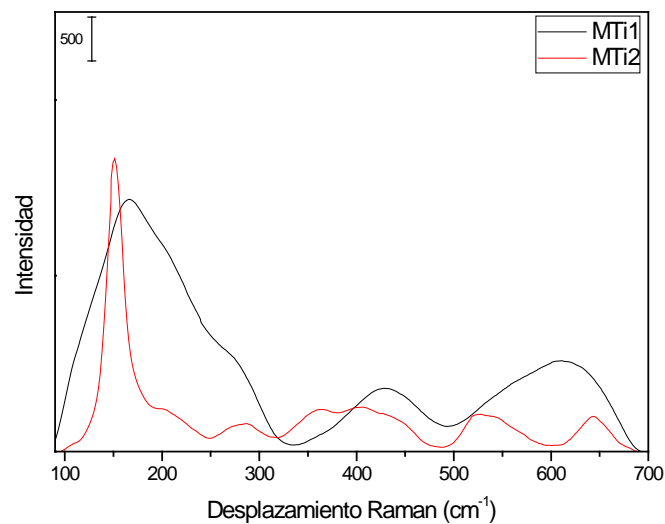


Fig. 29. Espectros Raman de las muestras MtTi1 y MtTi2.

La Fig. 30 muestra los espectros FT-IR de la arcilla natural y de los catalizadores secados a 70°C . Se observaron bandas similares para los tres sólidos, lo que demuestra que la estructura de la montmorillonita no se alteró significativamente, y que la incorporación de Ti no produjo nuevas bandas. Sin embargo, se observaron algunas pequeñas diferencias: la banda alrededor de 1000 cm^{-1} , característica de los

enlaces Si-O-M-O-Si en la capa de silicato (donde M es un catión octaédrico), se ensanchó tras el tratamiento y mostró un hombro a altos números de ondas para ambos sólidos, lo cual concuerda con la ligera disminución del contenido de Mg y Fe tras el mismo, que hizo que una pequeña fracción de la arcilla evolucionara a sílice [40]. Por otro lado, las intensidades de las bandas M-O (a bajos números de ondas, $620, 518\text{ cm}^{-1}$) aumentaron, probablemente debido a la contribución de las vibraciones Ti-O tras la incorporación de Ti. Este aumento fue especialmente significativo para la muestra MtTi2. La vibración O-H a 3609 cm^{-1} desapareció en la muestra MtTi1 y permaneció en MtTi2, sugiriendo que la especie de Ti reaccionó con estos grupos OH en MtTi1 pero precipitó rápidamente en MtTi2, sin interactuar con estos grupos, como se ha sugerido antes. Además, se observaron pequeños efectos debidos a los enlaces C-H alrededor de 3000 cm^{-1} , más intensos en MtTi1, lo que sugiere la probable presencia de grupos isopropóxido residuales en la especie de Ti [8].

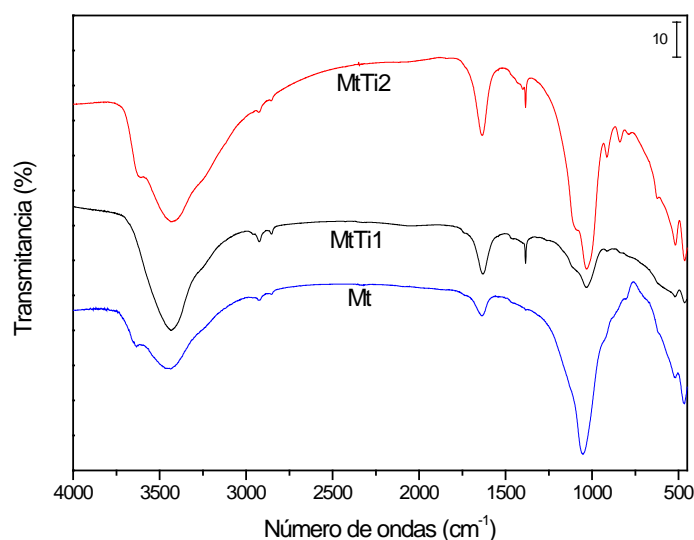


Fig. 30. Espectros FT-IR para los sólidos secos.

Las curvas termogravimétricas de las muestras MtTi1 y MtTi2 (Fig. 31) mostraron un comportamiento similar al de la montmorillonita natural. Se registró una primera pérdida de masa de $\sim 12\%$ a baja temperatura, asociada a un efecto endotérmico centrado a $\sim 100^\circ\text{C}$, con un hombro a 185°C . Este efecto se debe a la eliminación del agua adsorbida en la superficie y en el espacio interlaminar, y también a la de las especies de Ti. El hombro sugirió que una fracción de las moléculas se retuvo más fuertemente, y su eliminación fue más difícil, probablemente correspondiendo a las moléculas en el espacio interlaminar. En la región central de

temperatura (200-600°C), se observó una pérdida de masa suave, ~6%, debida a la eliminación de las moléculas de agua restantes unidas a la superficie y a la deshidroxilación de la arcilla y de las especies de Ti. Se registró un ligero efecto exotérmico alrededor de 450°C, que puede corresponder a la combustión de algunos grupos isopropóxido fijados durante la preparación o, con menos probabilidad, a un cambio de fase de las especies de Ti. La incorporación de TiO₂ no produjo otros efectos térmicos apreciables. La pérdida total de masa hasta 900°C fue del 18%. A 500°C, se han eliminado el agua adsorbida y el isopropóxido, pero la deshidroxilación no se ha completado, siendo una temperatura adecuada para la calcinación de los sólidos para el estudio fotocatalítico.

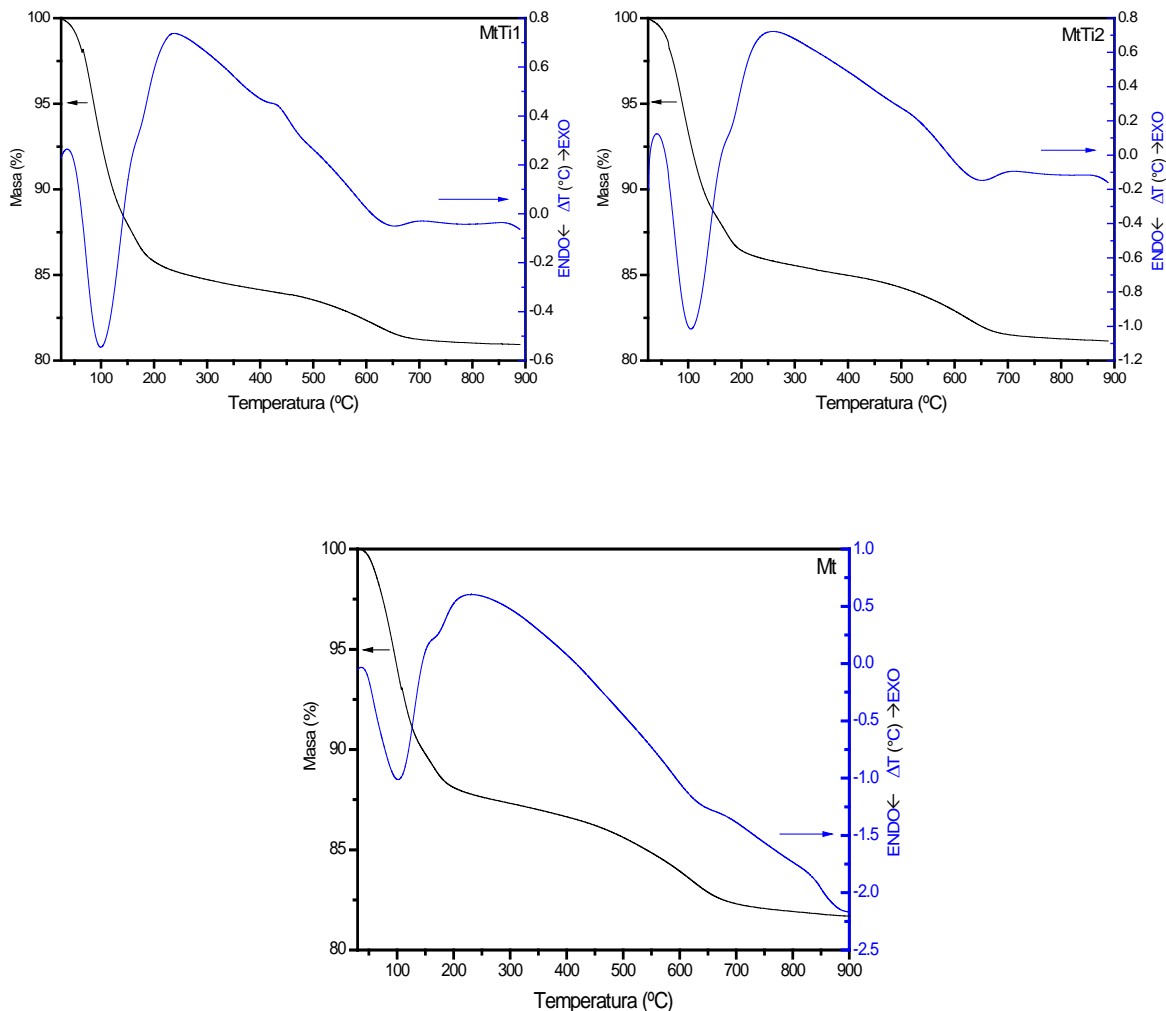


Fig. 31. Curvas térmicas, en atmósfera de oxígeno, para las diferentes muestras.

Las propiedades texturales de los sólidos se estudiaron mediante adsorción-desorción de N_2 a -196°C . Las isothermas para los sólidos calcinados (Fig. 32) pertenecen al tipo II según la clasificación IUPAC, con ciclos de histéresis H4, característicos de sólidos con poros en forma de rendija, con un punto de inflexión a una presión relativa de 0.4 [16].

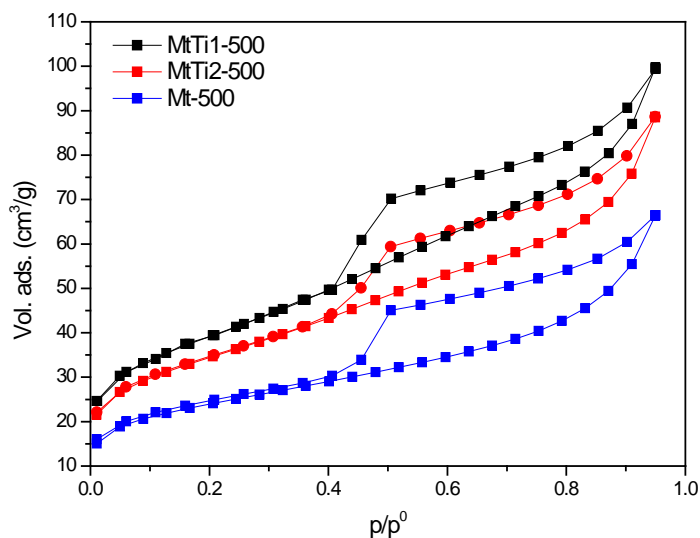


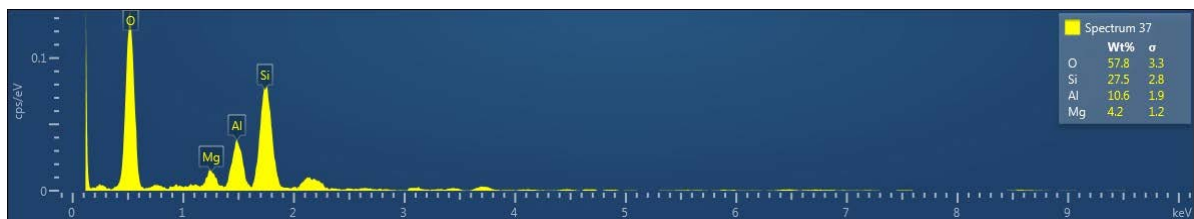
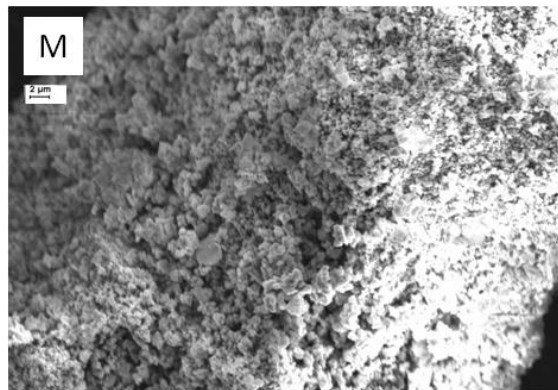
Fig. 32. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los sólidos calcinados.

El área superficial específica, la superficie externa y el volumen de microporos de los diferentes sólidos se resumen en la Tabla 23. El área superficial específica aumentó para los sólidos secos, alcanzando valores de 233 y 193 m^2/g para MtTi1 y MtTi2, respectivamente, de acuerdo con la incorporación de especies de Ti. Debe tenerse en cuenta que antes de registrar las isothermas los sólidos se desgasificaron a una temperatura superior a la de secado, por lo que las áreas superficiales específicas de los sólidos secos corresponden realmente a los sólidos tratados a la temperatura de desgasificación. Tras la calcinación, el área superficial aumentó en la montmorillonita natural de 49 a 80 m^2/g , debido a la "activación térmica" causada por la calcinación, con la eliminación de agua. Para los catalizadores, el área superficial disminuyó durante la calcinación, como se esperaba para la transformación de las especies iniciales de Ti a fases próximas a TiO_2 . En todos los casos, la mayor parte del área superficial BET corresponde al área superficial externa y, por consiguiente, el volumen de microporos es pequeño.

Tabla 23. Área superficial específica (S_{BET}), área superficial externa (S_{ext}) y volumen de microporos (V_m) de la montmorillonita natural [9] y de los catalizadores.

Muestra	Seca			Calcinada		
	S_{BET} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	V_m (cm^3/g)	S_{BET} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	V_m (cm^3/g)
Mt	49	49	0.001	80	64	0.009
MtTi1	233	226	0.007	134	118	0.009
MtTi2	193	173	0.012	117	103	0.008

Las micrografías SEM (Fig. 33) confirmaron los cambios en las propiedades texturales desde la arcilla precursora hasta los sólidos tratados, y entre ambos sólidos tratados. La montmorillonita natural tenía un aspecto más esponjoso, mientras que la incorporación de especies de titanio daba como resultado una morfología más compacta. Los análisis químicos superficiales de las partículas mostraron concordancia con los análisis químicos obtenidos por ICP.



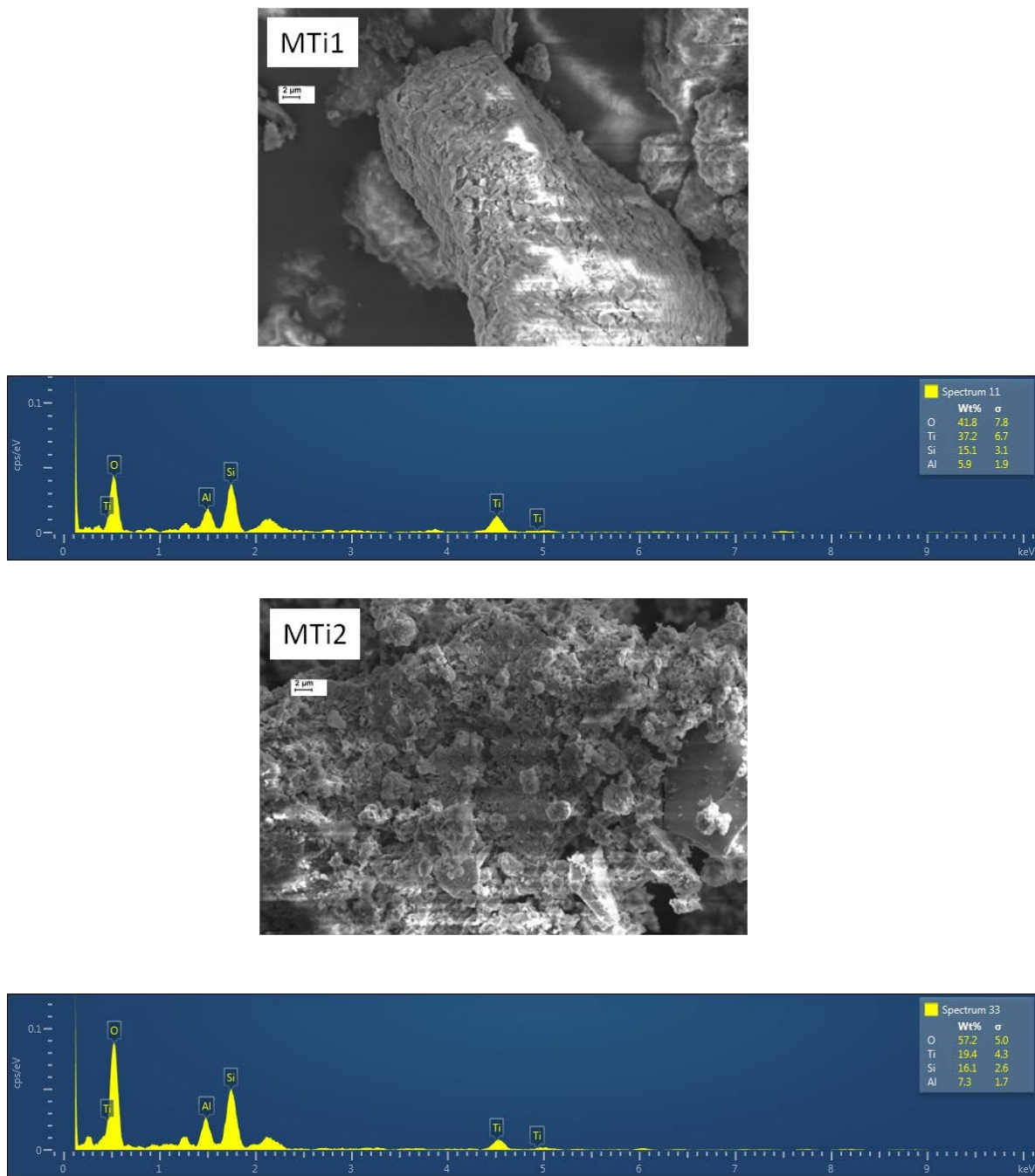


Fig. 33. Micrografías SEM de la montmorillonita precursora y de los nanocomposites preparados.

Estos sólidos se usaron como catalizadores en la fotodegradación de 1,2,4-triclorobenceno (TCB), en las condiciones detalladas anteriormente. La degradación del compuesto en presencia de luz UV (fotólisis) también se investigó. Tras 50 min de tratamiento, aproximadamente el 85% del TCB se había degradado, alcanzando el 90% después de 150 min. Esto sugirió una fuerte sensibilidad del TCB a la luz ultravioleta, aunque este resultado se refiere solo a la desaparición de TCB, sin aportar información sobre los posibles subproductos de degradación.

Para comparar la efectividad de los dos nanocomposites y de la arcilla natural se realizaron experimentos usando estas muestras en la oscuridad y bajo radiación UV, como se recoge en la Fig. 34. Considerando los experimentos llevados a cabo en la oscuridad, la montmorillonita natural solo eliminó ~ 5% del contaminante tras los 240 min de tratamiento. La eliminación producida por la muestra MtTi2 fue inicialmente cero, y subió a ~ 10% tras 90 minutos de reacción, mientras que la muestra MtTi1 produjo inmediatamente la eliminación del 35% del TCB, permaneciendo este valor constante a lo largo del tiempo. En estas condiciones, no se esperaba que el TCB se degradara, por lo que su eliminación podría deberse a su adsorción sobre los sólidos, lo que hará que no sea detectado mediante espectroscopia UV-Vis. Las diferentes propiedades de ambos nanocomposites, discutidas anteriormente, deberían ser responsables de su diferente comportamiento, y como las diferencias en las propiedades texturales eran pequeñas, parece más probable que su comportamiento esté más influenciado por la diferente naturaleza de las especies de titanio fijadas.

Al aplicar radiación UV, la eliminación aumentó fuertemente con respecto a los experimentos llevados a cabo en la oscuridad, alcanzando casi el 50% en la arcilla natural tras 210 min. La eliminación alcanzó el 90% tras 45 min de reacción para la muestra MtTi1, permaneciendo constante con el tiempo, mientras que la muestra MtTi2 mostró un comportamiento similar, pero alcanzando una eliminación del 80%. La fotodegradación debe ser el proceso responsable de esta eliminación. El mejor comportamiento de los nanocomposites puede estar relacionado con su capacidad de adsorción del TCB, claramente evidenciado en el experimento llevado a cabo en la oscuridad, ya que una vez adsorbido puede degradarse más fácilmente en la muestra MtTi1.

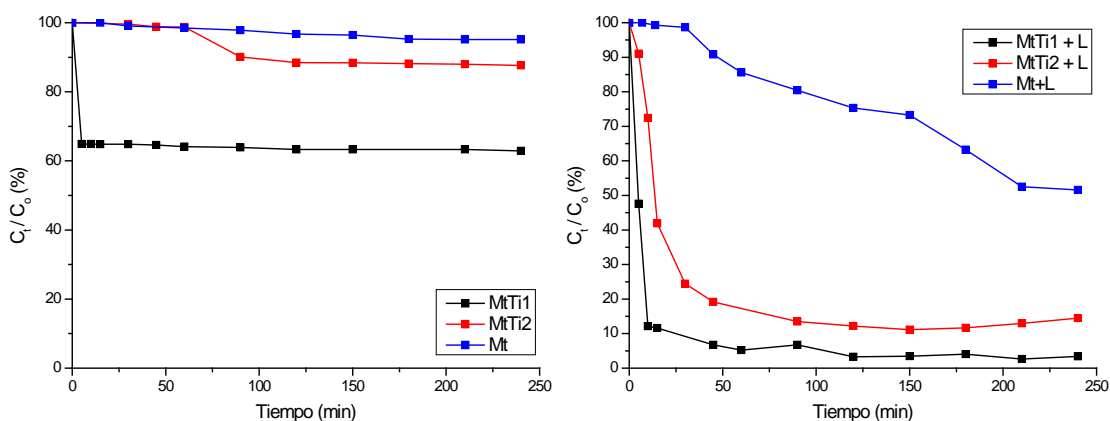


Fig. 34. Degradación de TCB en la oscuridad (izquierda) y bajo irradiación ultravioleta (derecha).

Por lo tanto, los nanocomposites mostraron un mejor rendimiento que la montmorillonita original, lo que demuestra la importancia de la incorporación de Ti, y el catalizador preparado mediante ultrasonidos mostró un mejor comportamiento que el preparado por el método tradicional. Se sabe que el comportamiento catalítico de los catalizadores basados en TiO_2 -arcilla está fuertemente condicionado por la buena dispersión de las partículas de TiO_2 en la superficie del mineral arcilloso [45-48], sugiriendo que la dispersión obtenida por el método ultrasónico fue mejor que la lograda por el método tradicional. Además, es bien sabido que la fase anatasa es más activa que el rutilo. Como se muestra en los estudios de espectroscopia Raman, la muestra MtTi1 contenía fases anatasa y rutilo, mientras que la muestra MtTi2 mostró solamente la formación de anatasa, lo que puede sugerir que MtTi2 debería ser más activa. Sin embargo, debe observarse que la muestra MtTi1 fijó una mayor cantidad de TiO_2 que la muestra MtTi2 (Tabla 21) y, por lo tanto, incluso en presencia de rutilo, la cantidad de anatasa en la muestra MtTi1 debería ser mayor que en la muestra MtTi2. Por otro lado, algunos estudios han demostrado que las mezclas de anatasa-rutilo son beneficiosas para el proceso de transferencia de carga durante la fotocatalisis [49,50]. Por último, la presencia de fases amorfas en ambos sólidos no puede descartarse, lo que dificulta aún más cualquier comparación cuantitativa de la cantidad de cada fase cristalina. En cualquier caso, está claro que el sólido preparado bajo ultrasonidos fue más activo en la reacción fotocatalítica.

Como se comentó anteriormente, la determinación de la concentración de TCB mediante espectroscopia UV-visible permite evaluar la eliminación de este compuesto, pero no proporciona ninguna información sobre la ruta de degradación, la generación de subproductos, etc. Para obtener información sobre la naturaleza de estos subproductos, las disoluciones se estudiaron por espectrometría de masas. Los espectros representativos se muestran en la Fig. 35. Ambos catalizadores produjeron una degradación rápida del TCB; de hecho, el pico molecular solo apareció en la disolución tratada con MtTi1 durante 5 min o con MtTi2 durante 5 y 15 min. El pico molecular apareció entre m/z 180 y 183 uma, de acuerdo con la presencia de los diferentes isótopos del cloro. Los tratamientos más largos con cualquiera de los catalizadores produjeron la desaparición completa del pico molecular.

Además del pico molecular, todos los espectros mostraron picos con relaciones m/z de 145-147, 109-110 y 74-75, fácilmente atribuibles a la especie resultante de la pérdida de uno, dos o los tres átomos de cloro presentes en la molécula, respectivamente. En los tratamientos llevados a cabo con ambos catalizadores durante 5 minutos, el pico molecular fue aún el más intenso, mientras que los picos

correspondientes a los fragmentos tras la pérdida de cloro mostraron intensidades progresivamente decrecientes. Esto sugirió que los átomos de cloro se liberaron consecutivamente, no simultáneamente. En el espectro de la muestra tratada con MtTi2 durante 15 minutos, la intensidad del pico molecular disminuyó notablemente, lo que indica el avance de la degradación, y la intensidad de los picos de los subproductos mostró que en estas condiciones, la pérdida de los tres los átomos de cloro fue predominante.

También se registraron otros picos significativos en los espectros (50, 59, 265, 293 uma), especialmente después de los tratamientos más largos, lo que indica la presencia de numerosos fragmentos de distintas masas, sugiriendo que el anillo de benceno podría romperse en diferentes posiciones, y lo mismo ocurriría con los subproductos resultantes. Es llamativo que tras el tratamiento con MtTi1 durante 5 min aparecieron nuevos picos a m/z 265 y 293 uma, mayores que el pico molecular. El segundo pico se puede asignar tentativamente a la fórmula $C_{12}H_7Cl_4^+$, es decir, el resultado de protonar el dímero que resultaría de la unión de dos entidades de diclorobenceno. Esto sugirió que después de la pérdida inicial de un átomo de cloro de la molécula, dos fragmentos reaccionaron para formar el dímero, que posteriormente se descompondría y continuaría su degradación. El pico a m/z 265 uma podría derivar de la degradación del dímero, que implicaría la apertura de uno de los anillos y la eliminación de átomos de carbono de la cadena resultante, o la unión de la molécula de TCB a algunos de los fragmentos previamente obtenidos durante la degradación. En cualquier caso, aunque se formaron estos compuestos intermedios, su degradación continuó posteriormente. Sin embargo, se puede considerar que estos compuestos intermedios probablemente mostrarían picos de absorción en la región UV, lo que condicionaría la determinación de la eliminación de TCB por espectroscopia UV.

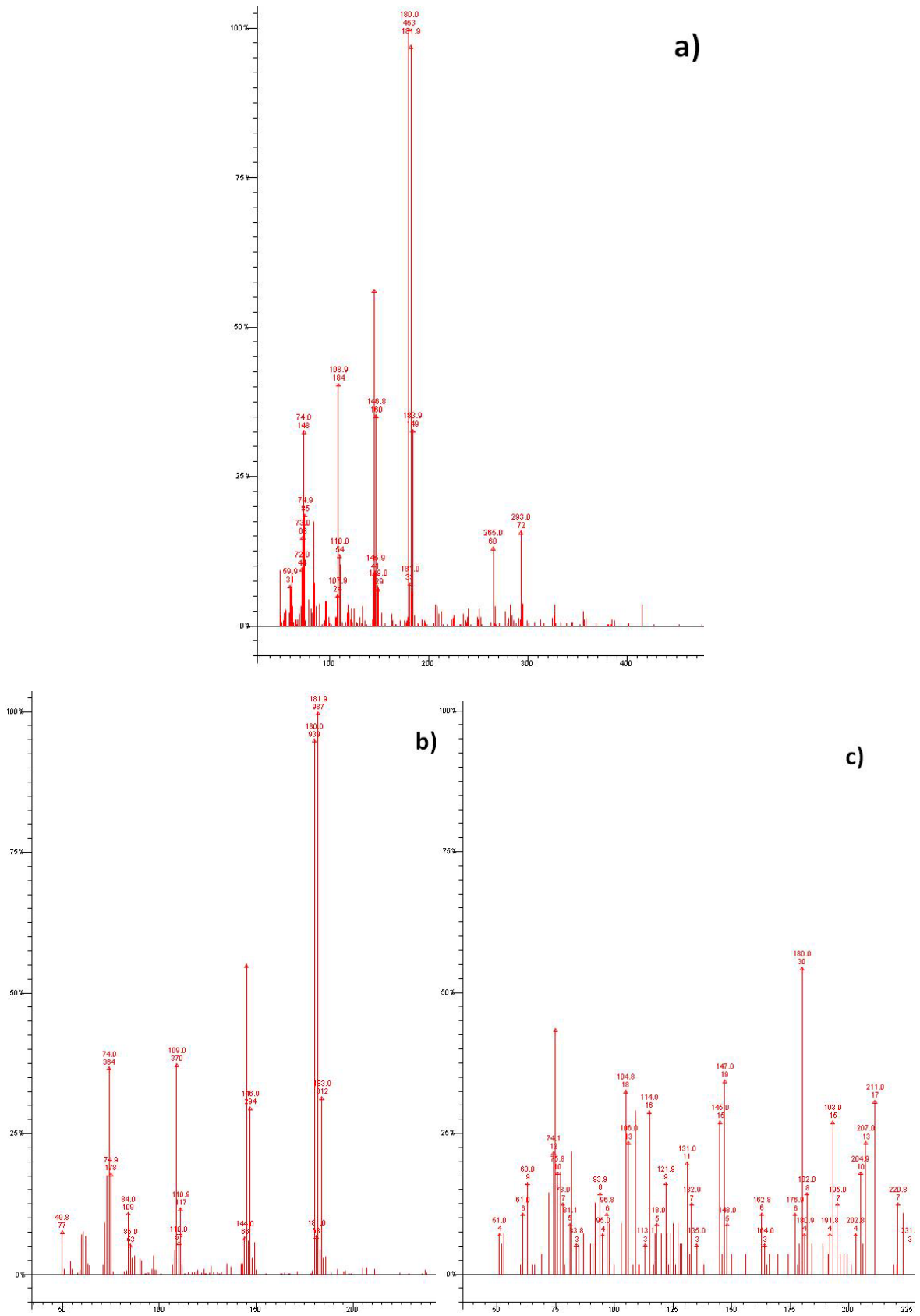


Fig. 35. Espectros de masas de las disoluciones obtenidas tras el tratamiento fotocatalítico de TCB usando como catalizador MtTi1 durante 5 minutos (a) y MtTi2 durante 5 (b) o 15 (c) minutos.

III.5.4. Conclusiones

Se han preparado nanocomposites montmorillonita-TiO₂, con gran espaciado basal y altos valores de área superficial específica, que presentan propiedades diferentes en función del método de preparación (agitación simple o irradiación ultrasónica). Ambos sólidos fueron activos en la fotodegradación de 1,2,4-triclorobenceno, mostrando un mejor rendimiento el preparado bajo irradiación con ultrasonidos. La degradación del TCB fue muy rápida y comenzó por la eliminación de los átomos de cloro, lo cual también implica la dimerización del anillo de benceno, así como la unión al anillo de fragmentos previamente eliminados de otras moléculas.

III.6. Dos enfoques de síntesis de montmorillonitas intercaladas que contienen Fe: diferencias como catalizadores ácidos para la síntesis de 1,5-benzodiazepina a partir de 1,2-fenilendiamina y acetona.

III.6.1. Objetivo

El objetivo es preparar dos series de montmorillonitas intercaladas que contienen Fe, la primera serie (Si,Fe-Mt) mediante polimerización sol-gel y la segunda (Al,Fe-Mt) mediante pilarización, y estudiar sus propiedades catalíticas en la ciclocondensación de 1,2-fenilendiamina con acetona a 2,3-dihidro-2,2,4-trimetil-1H-1,5-benzodiazepina.

III.6.2. Procedimiento experimental

Síntesis de materiales Si,Fe_x-Mt

La preparación de estos materiales se llevó a cabo adaptando el método propuesto por Avila et al. [51]. Se colocaron 6.0 g de montmorillonita purificada y 120 mL de agua destilada en un matraz con agitación, durante 1 h. A continuación, se añadieron 10.26 mmol de 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) y la cantidad de FeCl₃·6H₂O necesaria para alcanzar relaciones atómicas Fe/Si de 6:94, 18:82 y 30:70, respectivamente. Las dispersiones se agitaron a temperatura ambiente durante 48 h. Los sólidos se filtraron, se lavaron con tolueno, se secaron a vacío a 110°C durante 14 h y se calcinaron a 400 o 500°C. Los sólidos secos se designaron como Si,Fe₆-Mt, Si,Fe₁₈-Mt y Si,Fe₃₀-Mt, respectivamente.

Síntesis de materiales Al,Fe_x-Mt

La preparación de estos sólidos se llevó a cabo mediante pilarización, adaptando el método propuesto por Timofeeva et al. [52]. Se agitó una dispersión al 1% de la arcilla en agua destilada durante aproximadamente 24 horas, a 20°C. Al mismo tiempo, las disoluciones de Fe/Al se prepararon disolviendo mezclas de AlCl₃·6H₂O y FeCl₃·6H₂O (relaciones catiónicas Al/Fe de 12:1 y 11:2) y se hidrolizaron hasta pH = 4.3 usando una disolución de Na₂CO₃. Cada disolución hidrolizada se añadió a la suspensión de arcilla a 80°C, y la suspensión resultante se mantuvo toda la noche a temperatura ambiente. Los sólidos se lavaron por centrifugación, se

secaron a 70°C y se calcinaron a 400 ó 500°C. Los sólidos secos se designaron como Al₁₂Fe₁-Mt y Al₁₁Fe₂-Mt, respectivamente.

Ensayos catalíticos

La reacción de 1,2-fenilendiamina con acetona se llevó a cabo a 50°C en un reactor de vidrio equipado con un agitador magnético. Se consideraron como disolventes metanol, acetonitrilo y 1,2-dicloroetano y, tras un estudio preliminar, se seleccionó el metanol para otros experimentos. Antes de la reacción, todos los catalizadores se activaron a 200°C durante 2 h en aire para eliminar el agua adsorbida. El procedimiento estándar fue el siguiente: se añadieron al reactor 0.1 mmol de 1,2-fenilendiamina, 4 mL de disolvente, 2.5-4 mmol de acetona y 5-20 mg de catalizador; se tomaron alícuotas de las mezclas tras varios tiempos de reacción y se analizaron por GC y GCMS.

III.6.3. Resultados

III.6.3.1. Caracterización de los materiales

Análisis químico

El análisis químico de los materiales se llevó a cabo tras calcinar a 500°C para eliminar la materia orgánica. La cantidad de agua en cada sólido era bastante diferente, la suma de los óxidos metálicos variaba entre 75 y 81%, evitando una comparación directa de las cantidades de Al₂O₃ y Fe₂O₃ fijadas. Por ello, se realizó una doble normalización: primero, la cantidad de los óxidos metálicos se normalizó a un total de 100%, evitando así la presencia de agua, y en segundo lugar se mantuvo constante una referencia interna: para los sólidos de Al,Fe_x-Mt, se usó SiO₂, suponiendo que la lámina tetraédrica no se alteró, mientras que para la serie Si,Fe_x-Mt, al producirse la incorporación de SiO₂ del silano, se usó Al₂O₃.

La incorporación de Si, Al y Fe a los sólidos se llevó a cabo por intercambio catiónico del Ca²⁺ intercambiable. La cantidad normalizada de SiO₂ incorporado fue 10.8-12.7% (Tabla 24); estas cantidades correspondieron al 74-100% de los valores teóricos. La cantidad de Fe₂O₃ aumentó de 2.60 a 5.49%. Se puede sugerir que la intercalación por APTES se debió principalmente a la interacción de los grupos -OH superficiales de la arcilla con el reactivo. Al mismo tiempo, la incorporación de Fe₂O₃ ocurrió vía (a) intercambio catiónico, es decir, mediante la eliminación de Ca²⁺ intercambiable y (b) formación de complejos con grupos -NH₂ del APTES. La

estimación de la contribución de cada proceso sugiere que ambos ocurrieron simultáneamente. La contribución de la formación del complejo aumentó cuando todos los cationes Ca^{2+} intercambiables fueron sustituidos por Fe^{3+} . Al mismo tiempo, el Fe^{3+} también podría unirse a la superficie de partículas de sílice [53-56]. El aumento de Fe^{3+} en las disoluciones favoreció la formación de partículas cargadas de $\text{Fe}^{3+}\text{-SiO}_2$, lo que favorece su incorporación al sólido por intercambio de Ca^{2+} .

Tabla 24. Composición química y porcentaje fijado de los distintos metales en los materiales $\text{Si,Fe}_x\text{-Mt}$ y $\text{Al,Fe}_x\text{-Mt}$.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2
Mt	69.08	19.71	1.75	0.05	6.91	2.09	0.07	0.07	0.26
Si,Fe₆-Mt	79.91	19.71	2.68	0.07	6.68	1.16	0.03	0.06	0.25
Si,Fe₁₈-Mt	79.90	19.71	4.22	0.08	6.47	0.52	0.03	0.05	0.26
Si,Fe₃₀-Mt	81.78	19.71	5.49	0.08	6.57	0.31	0.03	0.06	0.25
Al₁₂,Fe₁-Mt	69.08	34.71	4.56	0.04	6.28	0.03	0.03	0.06	0.27
Al₁₁,Fe₂-Mt	69.08	39.50	9.22	0.04	6.36	0.02	0.05	0.05	0.26

	ΔSiO_2 (wt.%)	$\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$ (wt.%)
Si,Fe₆-Mt	10.89	1.53
Si,Fe₁₈-Mt	10.88	2.47
Si,Fe₃₀-Mt	12.70	3.74
	$\Delta\text{Al}_2\text{O}_3$ (wt.%)	$\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$ (wt.%)
Al₁₂,Fe₁-Mt	15.00	2.81
Al₁₁,Fe₂-Mt	19.79	7.47

En el caso de los sólidos pilareados, las cantidades de Al_2O_3 fijadas fueron del 15 y 20% en peso para $\text{Al}_{12}\text{,Fe}_1\text{-Mt}$ y $\text{Al}_{11}\text{,Fe}_2\text{-Mt}$, respectivamente, mientras que la cantidad de Fe_2O_3 aumentó en 2.8 y 7.5% para los mismos sólidos. Si se consideran estos policationes derivados del Al_{13} -Keggin puro, $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, la incorporación de Fe^{3+} al polication debería ocurrir con una disminución de la cantidad de Al^{3+} , y la misma tendencia debería mantenerse cuando los policationes se incorporaron a los sólidos. Sin embargo, la presencia de Fe^{3+} debería alterar la polimerización de Al^{3+} , muy sensible a la variación del pH, cambiando su grado de polimerización y, en consecuencia, el número de policationes necesarios para compensar la carga intercambiable, mientras que el Fe^{3+} debería polimerizar al mismo tiempo, lo que dificulta correlacionar la cantidad de ambos elementos. En estos sólidos, la incorporación de los policationes por intercambio catiónico eliminó completamente el Ca^{2+} , e incluso produjo una pequeña disminución (aproximadamente

0.6%) en la cantidad del Mg^{2+} , lo que sugirió que una pequeña cantidad de este elemento también debería ser intercambiable, o más probablemente, que fue lixiviado de la lámina octaédrica por las disoluciones intercalantes (aunque la disolución era ligeramente ácida, pH 4.3, el Mg^{2+} octaédrico es muy sensible a las condiciones ácidas) [15].

Difracción de rayos X

Para los materiales Si,Fe_x -Mt, los sólidos secos estaban altamente ordenados (Fig. 36), y sus espaciados basales fueron de 13.5-13.9 Å (Tabla 25), no dependiendo de la cantidad de Fe en las disoluciones de tratamiento. Las calcinaciones a 400 ó 500°C produjeron una fuerte disminución en la intensidad de la reflexión 001, mostrando una pérdida en el ordenamiento, pero manteniendo prácticamente constante el espaciado basal, sugiriendo que la altura de las partículas Fe^{3+} - SiO_2 incorporadas no cambió apreciablemente. No se produjeron diferencias significativas en el espaciado basal al aumentar la temperatura de calcinación de 400 a 500°C, aunque los difractogramas mostraron más ruido de fondo, lo que sugiere un deterioro de la estructura.

Para los materiales $Al_{13-x}Fe_x$ -Mt (Fig. 36, Tabla 25), los sólidos secos mostraron espaciados basales de 15.26 y 14.44 Å, menores que los valores habituales para las montmorillonitas intercaladas con Al_{13} -Keggin, por lo que la presencia de Fe^{3+} debería afectar significativamente al proceso de polimerización en las condiciones utilizadas. La calcinación disminuyó el orden de los sólidos pero no modificó significativamente el espaciado basal para $Al_{12}Fe_1$ -Mt, mientras que se observó una disminución lenta con la temperatura de calcinación para $Al_{11}Fe_2$ -Mt, de acuerdo con la menor resistencia térmica de los pilares de Fe en comparación con los de Al.

Los picos pertenecientes a las reflexiones en la lámina, independientes del apilamiento en el eje *c*, se registraron en las mismas posiciones para todos los sólidos, lo que indica que las láminas no fueron modificadas. No hay reflexiones diferentes de las de la montmorillonita que pudieran ser debidas a fases cristalinas de Si, Al y/o Fe, por lo que no se detecta la formación de fases que involucren a estos elementos.

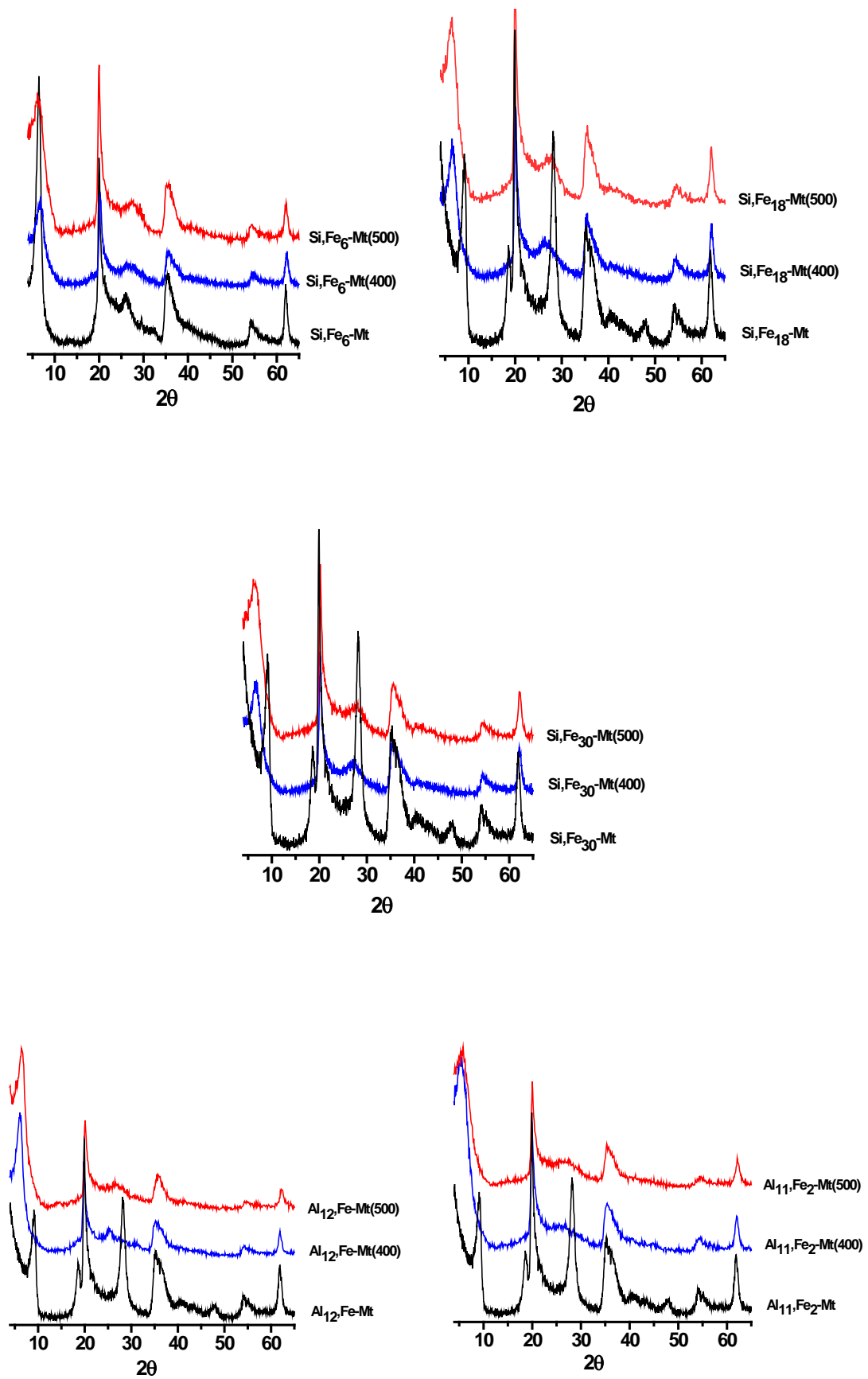


Fig. 36. Difractogramas de rayos X de los materiales Si, Fe_x-Mt y Al, Fe_x-Mt.

Tabla 25. Propiedades texturales de los materiales.

	d_{001} (Å)	S_{BET} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	V_{Σ} (cm ³ /g)	V_{μ} (cm ³ /g)
Mt	13.60	49	49	0.070	0.001
Mt(500)	9.57	80	64	0.103	0.009
Si,Fe₆-Mt	13.69	1	0	-	-
Si,Fe₆-Mt(400)	12.93	9	8	0.015	0.001
Si,Fe₆-Mt(500)	13.89	138	49	0.103	0.049
Si,Fe₁₈-Mt	13.49	16	16	0.027	-
Si,Fe₁₈-Mt(400)	13.49	21	18	0.037	0.002
Si,Fe₁₈-Mt(500)	13.69	152	55	0.117	0.054
Si,Fe₃₀-Mt	13.89	18	18	0.031	-
Si,Fe₃₀-Mt(400)	13.30	35	27	0.049	0.005
Si,Fe₃₀-Mt(500)	13.69	171	58	0.129	0.063
Al₁₂,Fe₁-Mt	15.26	181	72	0.134	0.060
Al₁₂,Fe₁-Mt(400)	16.04	176	82	0.137	0.053
Al₁₂,Fe₁-Mt(500)	15.26	167	80	0.133	0.049
Al₁₁,Fe₂-Mt	14.44	141	77	0.137	0.036
Al₁₁,Fe₂-Mt(400)	14.32	151	88	0.157	0.035
Al₁₁,Fe₂-Mt(500)	13.89	134	77	0.147	0.031

Estudio DR-UV-vis

La intercalación con APTES, FeCl₃ y APTES-FeCl₃ fue investigada mediante espectroscopia DR-UV-Vis. El espectro DR-UV-Vis de Mt mostró una fuerte banda de absorción a 255 nm y dos bandas débiles a 360 y 503 nm, que pueden asignarse a bandas de transferencia de carga (TC) del oxígeno al metal y a transiciones d-d de cationes de la arcilla, como Fe³⁺, Ti⁴⁺, etc. [57-59]. La intercalación de APTES, FeCl₃ y su mezcla a 25°C (Fig. 37) condujo al aumento de la intensidad de las bandas a 360 y 503 nm, y a la aparición de una nueva banda débil a 648 nm, atribuida a transiciones d-d. Se observaron tendencias similares en los espectros DR-UV-Vis de la arcilla modificada a 70°C. En ambos casos, la intensidad de la banda a 503 nm en el espectro de Mt/APTES-FeCl₃ fue menor que la de Mt/FeCl₃, lo que puede ser una evidencia circunstancial de la interacción entre FeCl₃ y APTES. De acuerdo con Jitianu et al., la banda a 503-525 nm (transferencia prohibida por el espín a ⁴T_{2g}) se detecta en menor medida que otra transición prohibida por el espín a ⁴T_{1g}, alrededor de 650 nm, en los espectros de materiales que contienen Fe preparados con TEOS [59]. Estas bandas y el desplazamiento de la banda de TC se usaron como evidencias del estado de los cationes de hierro implicados en cadenas -O-Si-O-Fe-O-Si-O-. Los datos experimentales señalaron que la modificación de la montmorillonita a alta temperatura condujo al desplazamiento de la banda de TC de 225 a 272 nm. El espectro DR-UV-Vis de Mt/APTES-FeCl₃ calcinado a 500°C es similar al espectro de Si,Fe₃₀-Mt, como se observa en la Figura 37. La intensidad de la banda a 648 nm aumentó con el aumento de la temperatura de preparación de Mt/APTES-FeCl₃. Todos estos cambios

en los espectros pueden indicar la inserción de los reactivos en el espaciado interlaminar de la arcilla.

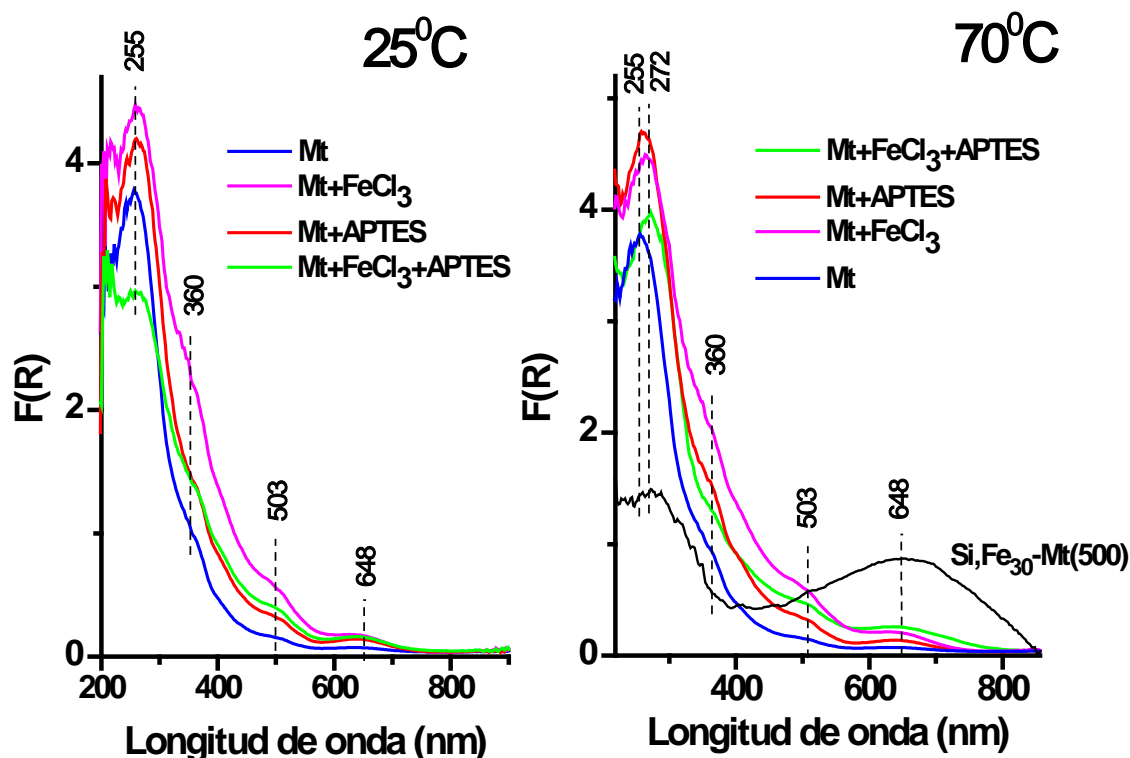


Fig. 37. Espectros DR-UV-Vis de la Mt modificada por FeCl_3 , APTES y una mezcla de ambos a 25 y 70°C durante 24 h.

El estado del hierro en los materiales $\text{Si,Fe}_x\text{-Mt}$ y $\text{Al}_{13-x}\text{Fe}_x\text{-Mt}$ se estudió mediante espectroscopia DR-UV-Vis (Fig. 38). Para todas las muestras, los espectros mostraron dos fuertes absorciones con bandas en un intervalo de longitud de onda de 220 a 800 nm. Las bandas en la región por debajo de 300 nm se atribuyeron a sitios Fe^{3+} aislados en posiciones tetraédricas (228 nm) y coordinación superior (290 nm) [60,61]. Las bandas entre 300 y 400 nm se han asignado en la bibliografía a Fe^{3+} octaédrico en pequeños grupos oligoméricos Fe_xO_y , mientras que las bandas superiores a 450 nm se pueden atribuir a partículas grandes de Fe_2O_3 [58,62].

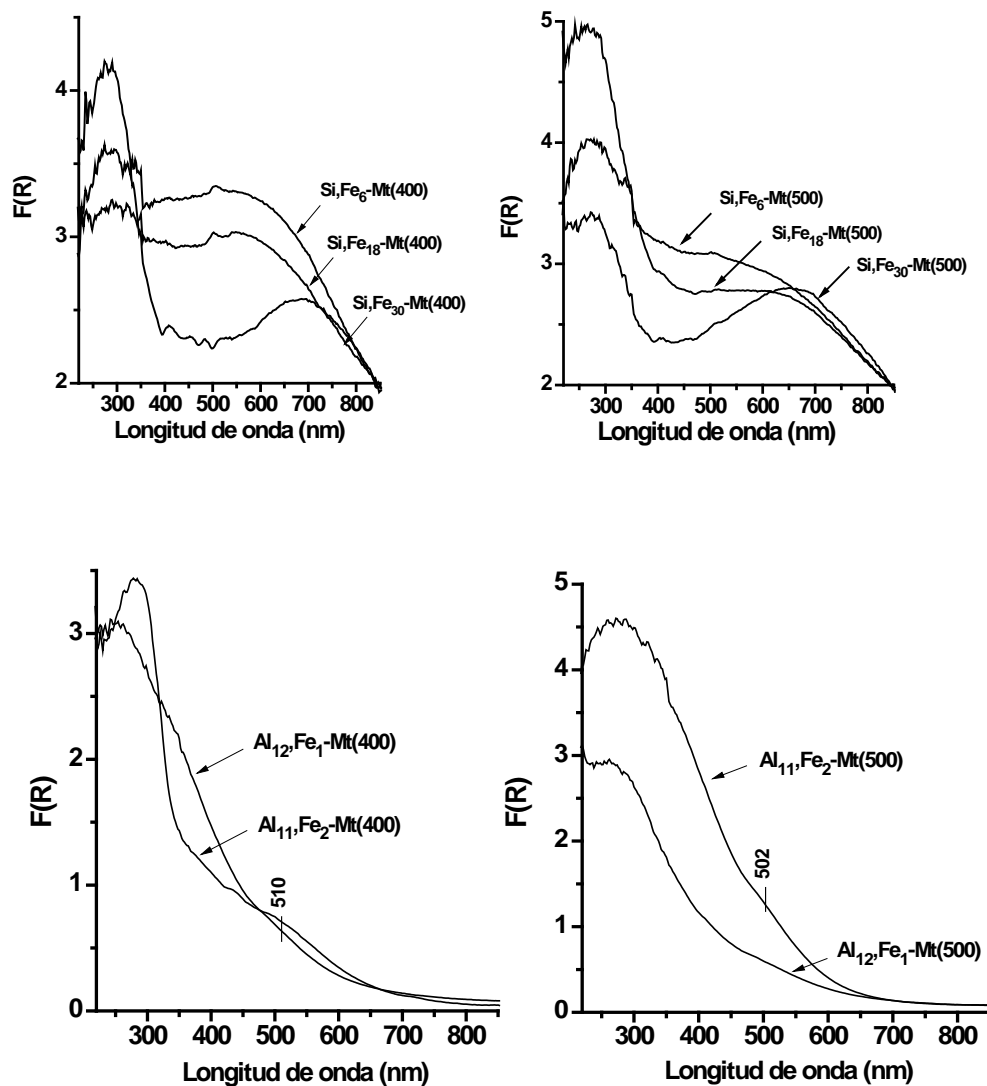


Fig. 38. Espectros DR-UV-Vis de los materiales $\text{Si,Fe}_x\text{-Mt}$ y $\text{Al,Fe}_x\text{-Mt}$.

Para las muestras de $\text{Si,Fe}_x\text{-Mt}$, el estado del hierro se determinó por el contenido de Fe en los sólidos (Fig. 38); la intensidad de las bandas en la región de 300-450 nm disminuyó fuertemente al aumentar el contenido de Fe de 1.88 a 3.87%. Este fenómeno puede estar relacionado con la cantidad creciente de partículas grandes de Fe_2O_3 . El estado del hierro también depende de la cantidad de este elemento en las series $\text{Al,Fe}_x\text{-Mt}$ (Fig. 38). Sin embargo, a diferencia de los materiales $\text{Si,Fe}_x\text{-Mt}$, la intensidad de las bandas en la región de 250-450 nm fue muy superior a la de las bandas por encima de 450 nm. Esta diferencia indicó la mayor cantidad de sitios Fe^{3+} aislados y Fe^{3+} en pequeños grupos oligoméricos Fe_xO_y en comparación con partículas grandes de Fe_2O_3 .

Estudio IR

Los espectros IR de las muestras tratadas (Fig. 39) fueron bastante similares a los de la montmorillonita natural. Los modos de vibración de tensión O-H y de flexión H-O-H se registraron alrededor de 3433 y 1636 cm^{-1} , respectivamente, mientras que la vibración de tensión de la banda tetraédrica de Si-O, $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$, se observó a 1111 cm^{-1} , con un hombro a 1036 cm^{-1} . Por otro lado, la banda de flexión $\nu(\text{Si-O})$ y las vibraciones de tensión $\nu(\text{M-O})$ se observaron a 519 cm^{-1} [63,64]. La intensidad del modo de tensión de los grupos hidroxilos unidos a los metales, registrados alrededor de 3621 y 3438 cm^{-1} , aumentó tras los tratamientos, mostrando la creación de estos grupos en la superficie de los pilares Al/Fe y de las partículas Fe-SiO₂. Tres bandas débiles en 914, 843 y 795 cm^{-1} , relacionadas con las vibraciones de tensión de M-O (M = Al, Fe, Mg), se hicieron más nítidas en los sólidos tratados que en el de partida. En la serie Si-Fe, los sólidos sin calcinar mostraron vibraciones C-H claras cercanas a 2852 y 2928 cm^{-1} y una banda de grupos NH₂ a 1512 cm^{-1} , que desaparecieron después de calcinar.

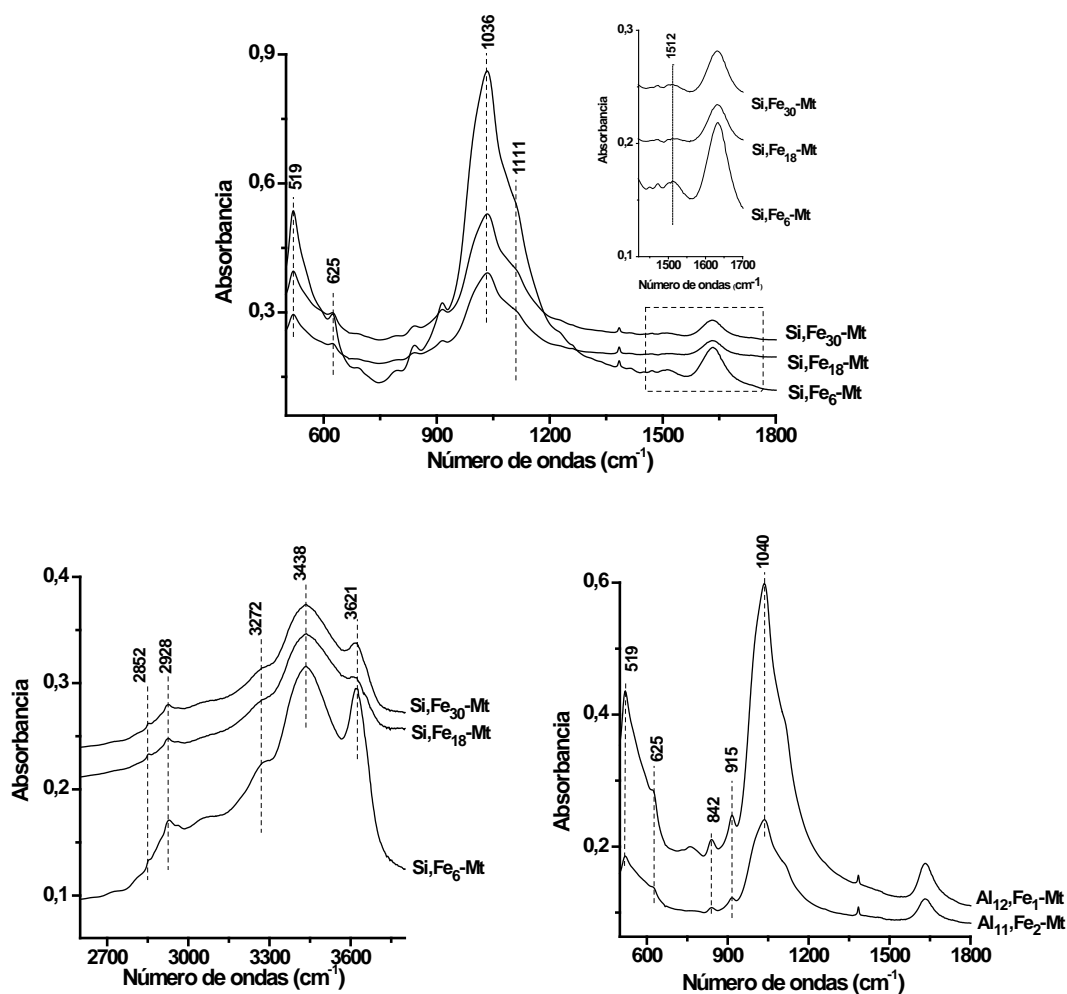


Fig. 39. Espectros FT-IR de los materiales Si,Fe_x-Mt and Al,Fe_x-Mt antes de la calcinación.

Análisis térmicos

Las curvas termogravimétricas de los sólidos de la serie $\text{Al}_x\text{Fe}_x\text{-Mt}$ fueron similares a las de la montmorillonita de partida, con pequeñas diferencias debido al mayor contenido de agua en los sólidos intercalados, asociada a los policationes (Fig. 40). La arcilla presentaba curvas térmicas simples, con dos efectos principales, la pérdida a baja temperatura del agua adsorbida en superficie y coordinada con los cationes de intercambio (12% de masa) y la deshidroxilación a alta temperatura (6% de masa). Para la serie $\text{Si}_x\text{Fe}_x\text{-Mt}$ (las curvas de $\text{Si}_6\text{Fe}_6\text{-Mt}$ se dan como ejemplo en la Figura 40), la pérdida de masa debida a la deshidratación se observó como dos efectos superpuestos en la curva TG, asociada a un efecto endotérmico centrado en 61°C , con un hombro cerca de 180°C . En la curva TG, la pérdida de masa suma alrededor del 9%. Se encontró una pérdida de masa importante en la región central, asociada a un efecto exotérmico centrado a 390°C , debido a la eliminación de la materia orgánica del silano que permanecía en el sólido. La pérdida total de masa en estos sólidos está en torno al 20%.

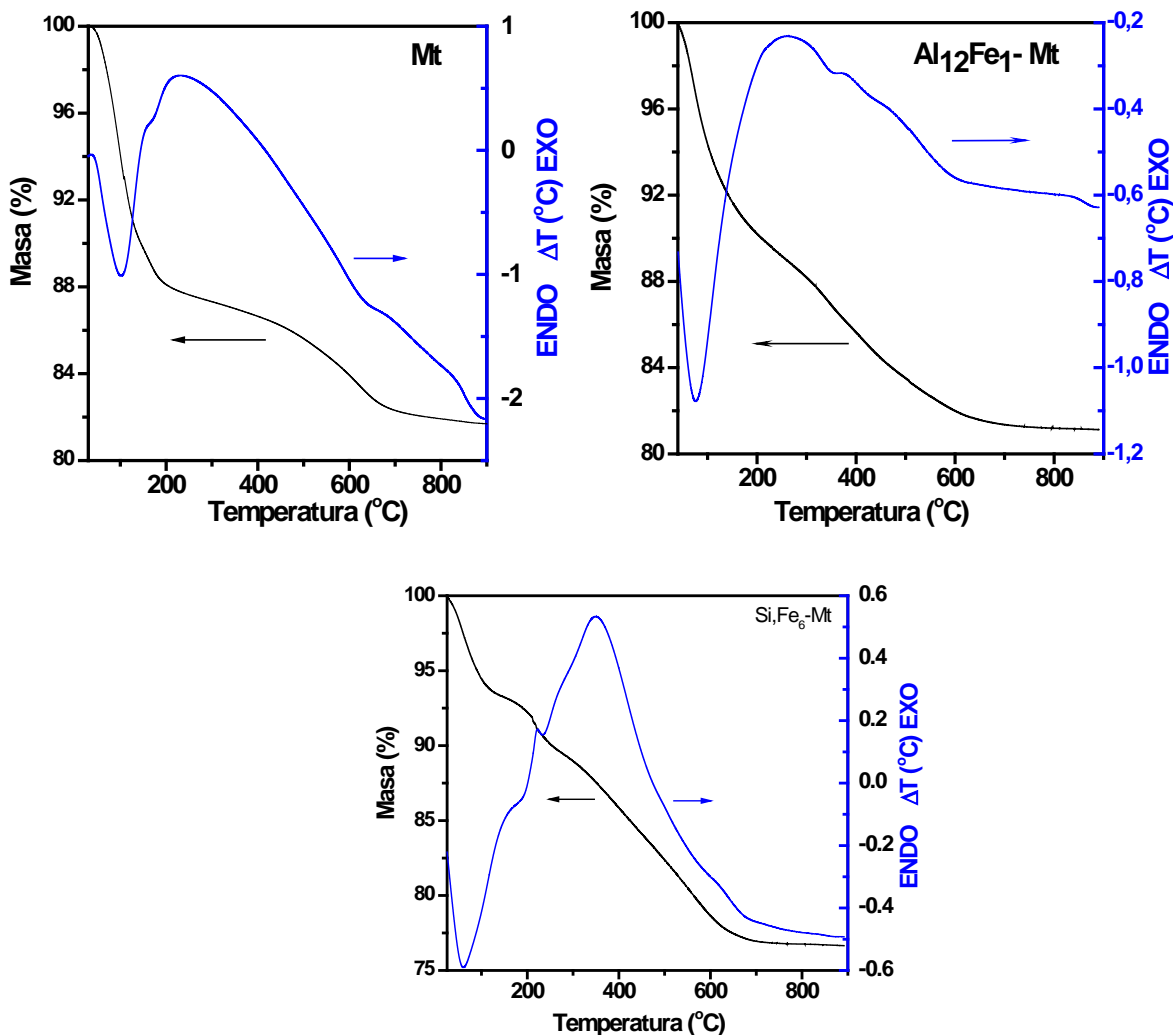


Fig. 40. Curvas térmicas (TG y ATD) de los sólidos Mt, $\text{Si}_6\text{Fe}_6\text{-Mt}$ y $\text{Al}_{12}\text{Fe}_1\text{-Mt}$.

Propiedades texturales

Las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno (Fig. 41) pertenecen al tipo II según la clasificación de la IUPAC, con un ciclo de histéresis tipo H4 a altas presiones relativas, que está asociado a poros en forma de rendija [65]. El ciclo tiene una inflexión a un valor de presión relativa de 0.4, siendo reversible a bajos valores de p/p^0 para todos los sólidos. La arcilla de partida tenía un valor S_{BET} bajo, 49 m²/g (Tabla 25). Este sólido se calcinó a 500°C, bajo las mismas condiciones utilizadas para la preparación de los sólidos y el valor aumentó a 80 m²/g. Este aumento, puede atribuirse a la "limpieza" y activación térmica del sólido durante la calcinación.

En la serie SiFe_x-Mt, los sólidos secos mostraron valores de S_{BET} muy bajos, entre 1 y 18 m²/g (Tabla 25), siendo toda ella superficie externa, lo que sugiere que el espacio interlaminar está casi completamente ocupado por las partículas de Fe-Si, que antes de la calcinación mantenían restos orgánicos derivados del APTES. La calcinación a 400°C produjo un pequeño aumento de la S_{BET} . A esta temperatura parte de la materia orgánica puede permanecer aún en los sólidos, bloqueando el acceso del adsorbato a dicho espacio interlaminar. Tras calcinar a 500°C, la materia orgánica se elimina completamente, dando lugar a una S_{BET} notablemente mayor, con valores entre 138 y 171 m²/g, siendo aproximadamente 2/3 de la S_{BET} debida a microporos, alcanzando el volumen de microporos valores de 0.05-0.06 cm³/g y el volumen total de poros 0.10-0.13 cm³/g. Es interesante observar que si las magnitudes se comparan entre los tres sólidos tratados a la misma temperatura, aumentan paralelamente a la cantidad de Fe incorporado a los sólidos.

En la serie Al-Fe, la S_{BET} fue muy similar en todos los sólidos (Tabla 25). Como se indicó en la discusión de DRX, el espaciado basal de los sólidos no cambió significativamente, por lo que el acceso al espacio interlaminar ya era posible para los sólidos secos, y no varió significativamente con la calcinación, ya sea a 400 o a 500°C. Aunque se esperaba que la calcinación disminuyera el tamaño de las especies intercaladas, transformándolas de policationes en pilares y aumentando el espacio interlaminar accesible, esto se compensó por la menor estabilidad del pilar inducida por la presencia de Fe. Por lo tanto, aunque la estructura de la montmorillonita no colapsó, su ordenación en la interlámina fue menor, dificultando el acceso a esta región. La S_{BET} alcanzó valores de 134-176 m²/g, siendo la mitad superficie externa, mientras que la porosidad total fue de 0.13-0.16 cm³/g.

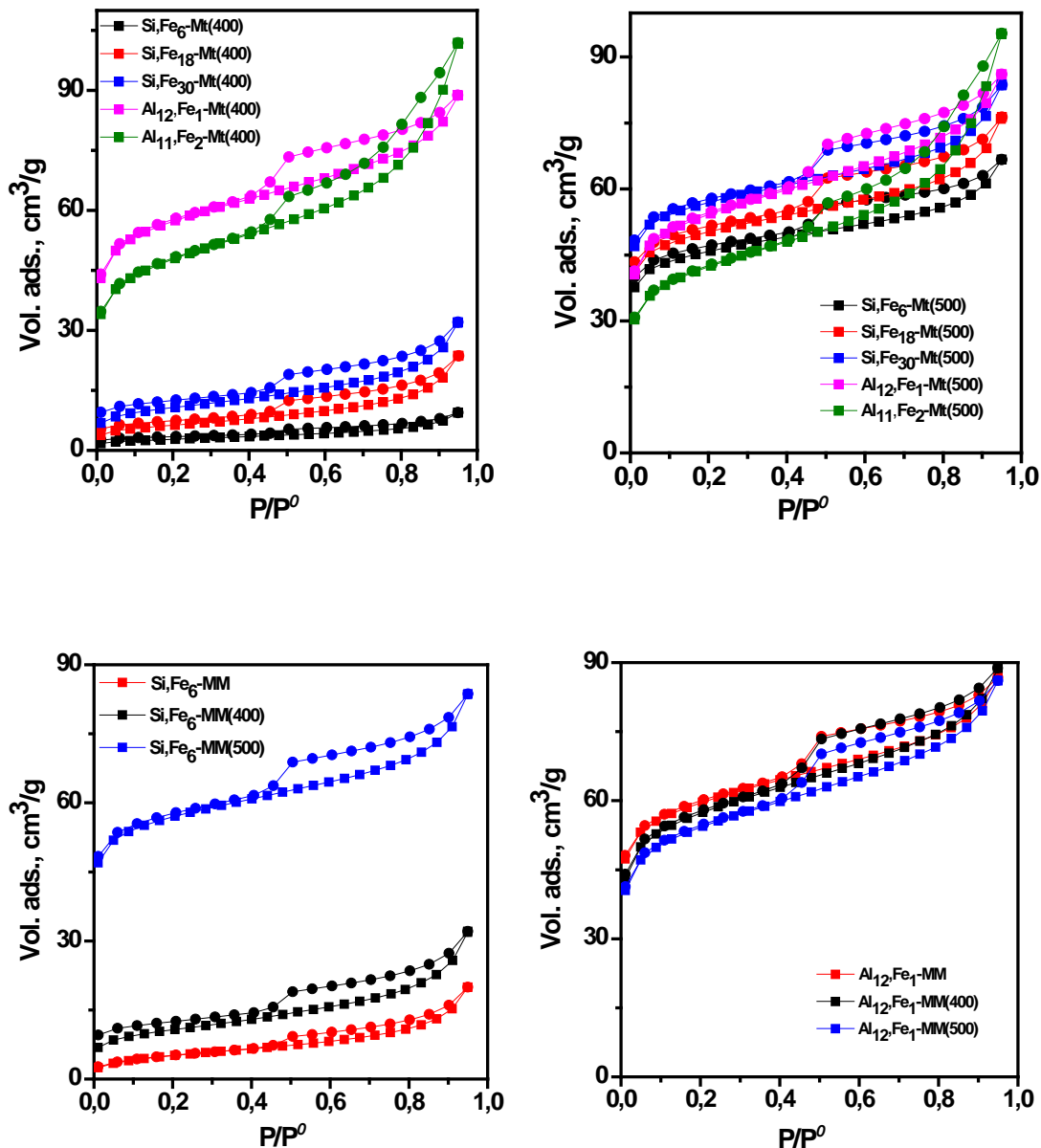


Fig. 41. Isothermas de adsorción–desorción de nitrógeno de los distintos materiales

Acidez superficial

La acidez superficial de los materiales de $\text{Si,Fe}_x\text{-Mt}$ y $\text{Al}_{12}\text{,Fe}_1\text{-Mt}$ se analizó mediante espectroscopia IR usando piridina como molécula sonda. La molécula de piridina puede interactuar tanto con centros ácidos de Lewis (LAS) como de Brönsted (BAS) [53,54]. Con ello, la adsorción de piridina en LAS conduce a la aparición de una banda de absorción a 1445 cm^{-1} , mientras que la banda a $1540\text{-}1545\text{ cm}^{-1}$ se atribuye tradicionalmente a BAS debido a la formación de cationes piridinio. Las bandas de absorción a 1545 y 1445 cm^{-1} en los espectros tras la adsorción de piridina (Fig. 42)

señalaron la existencia de BAS (sitios donadores de enlaces H formados principalmente por grupos -OH aislados en la superficie) y LAS (sitios formados por cationes Fe^{3+} y $\text{Fe}^{3+}/\text{Al}^{3+}$), respectivamente. Se observó una banda a 1490 cm^{-1} , asignada a piridina adsorbida en ambos sitios ácidos simultáneamente [66].

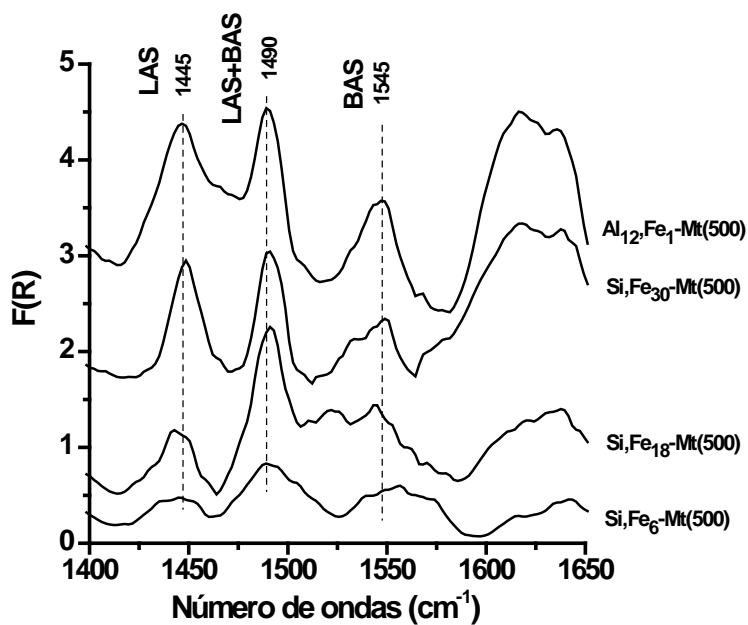


Fig. 42. Espectros DRIFT de piridina adsorbida en los diferentes materiales.

Con esto, la relación de las intensidades de I_{1455}/I_{1490} puede proporcionar información sobre el cambio en la cantidad de LAS en los sólidos. Para la serie $\text{Si},\text{Fe}_x\text{-Mt}$, la relación I_{1455}/I_{1490} aumentó con el aumento del contenido de Fe (Fig. 43), lo que también concuerda con la intensidad creciente de la banda situada a 1445 cm^{-1} . La intensidad integral de la banda a 1540 cm^{-1} fue mayor en $\text{Al}_{12},\text{Fe}_1\text{-Mt}$ que en $\text{Si},\text{Fe}_x\text{-Mt}$, lo que puede indicar la mayor cantidad de BAS en este sólido en comparación con la serie $\text{Si},\text{Fe}_x\text{-Mt}$. La fuerza de los BAS se estimó utilizando el método sugerido por Paukshtis y Urchenko [67]. La variación del contenido de Fe afectó ligeramente el valor de la afinidad por los protones (PA) (Tabla 26). Los valores para $\text{Si},\text{Fe}_{30}\text{-Mt}$ y $\text{Al}_{12},\text{Fe}_1\text{-Mt}$ fueron similares, por lo que estas muestras poseían BAS con una fuerza similar.

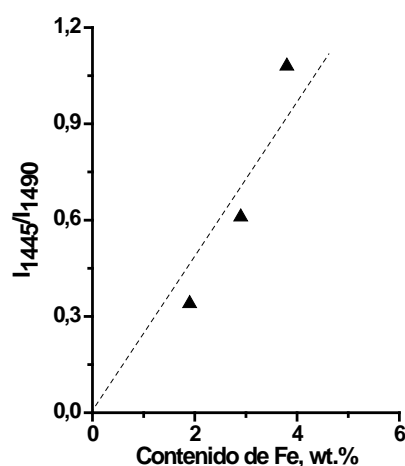


Fig. 43. Correlación entre la relación I_{1445}/I_{1490} (LAS/(LAS+BAS)) y el contenido en hierro en los sólidos $\text{Si,Fe}_x\text{-Mt}$ y $\text{Al}_{12},\text{Fe}_1\text{-Mt}$ calcinados a 500°C (\blacktriangle - $\text{Si,Fe}_x\text{-Mt}$; \bullet - $\text{Al}_{12},\text{Fe}_1\text{-Mt}$).

Tabla 26. Acidez superficial de los materiales.

	PA (kJ/mol)	LAS/(LAS+BAS) (a.u./a.u.)
$\text{Si,Fe}_6\text{-Mt}$	1199	0.34
$\text{Si,Fe}_{18}\text{-Mt}$	1185	0.61
$\text{Si,Fe}_{30}\text{-Mt}$	1180	1.08
$\text{Al,Fe}_x\text{-Mt}$	1180	1.12

III.6.3.2. Propiedades catalíticas

Las propiedades catalíticas se estudiaron en la reacción de condensación de 1,2-fenilendiamina (I) con acetona (Fig. 44), en una relación molar de acetona/(I) de 2.5 a 50°C . Las propiedades catalíticas de $\text{Si,Fe}_{30}\text{-Mt}(500)$ se investigaron en metanol, acetonitrilo y 1,2-dicloroetano, debido a que la velocidad de reacción y el rendimiento de 1,5-benzodiazepina (III) pueden depender de la polaridad del disolvente [68,69]. La disminución de la polaridad del disolvente (polaridad relativa [70]) condujo a la disminución de la conversión de (I) y del rendimiento de (III) (Tabla 27). Se observó un rendimiento máximo de (III) (52.9%) en metanol, con gran polaridad relativa (0.672). El efecto de la polaridad del disolvente parece estar relacionado con la formación y la disposición espacial de los intermedios; por lo tanto, se seleccionó el metanol como medio de reacción para los siguientes experimentos.

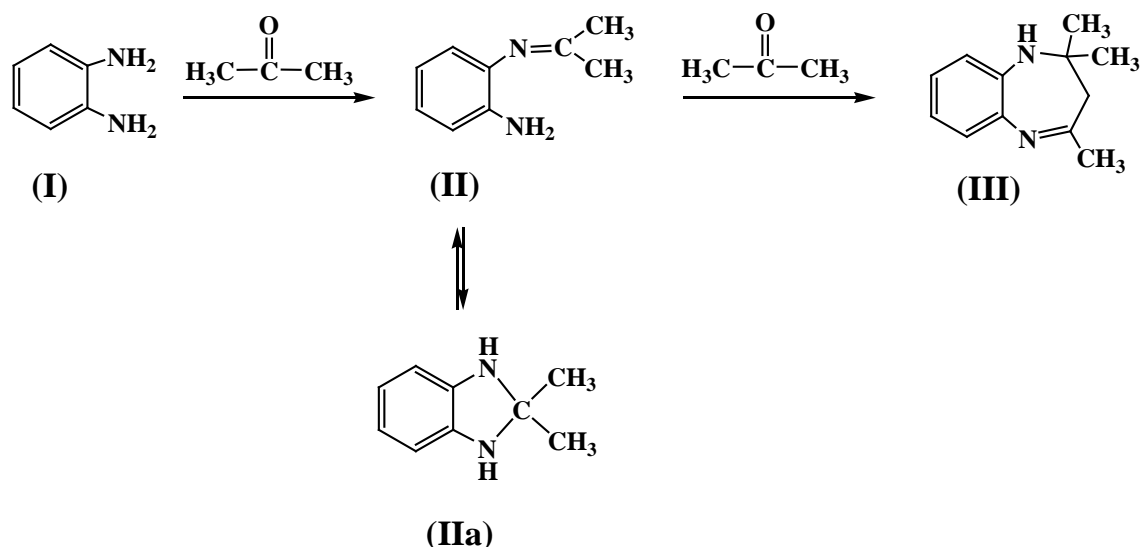


Fig. 44. Ciclocondensación de 1,2-fenilenediamina (I) con acetona.

Tabla 27. Efecto del disolvente en la reacción de (I) con acetona en presencia de $\text{Si,Fe}_{30}\text{-Mt}(500)$.^a

Disolvente	Polaridad relativa ^b	Conversión de (I) (%)	Selectividad (%)		
			(II)	(III)	(Otros)
Metanol	0.672	90.2	33.7	58.6	7.7
Acetonitrilo	0.460	44.4	81.5	3.8	14.7
1,2-Dicloroetano	0.269	36.3	87.3	2.5	10.2

^a Condiciones de reacción: 0.1 mmol de (I), 0.25 mmol de acetona, 0.015 g de catalizador, 4 mL de disolvente, 50°C, 90 minutos. ^b Referencia [70].

Todos los materiales mostraron una alta actividad catalítica (Tabla 28). La reacción tiene carácter heterogéneo en presencia de los materiales calcinados a 500°C, como se confirmó mediante los experimentos tras la eliminación de los catalizadores por filtración. Para ello, la muestra $\text{Si,Fe}_6\text{-Mt}$ se separó por filtración después de 15 minutos de reacción, obteniéndose una conversión de (I) de 42.6%. Posteriormente, el filtrado sin el catalizador se agitó a 50°C durante 30 minutos logrando una conversión de (I) de 43.8%. Este resultado sugirió que la reacción no podría continuar en ausencia de un catalizador. Además, no se detectó mediante análisis de absorción atómica la lixiviación del Fe a partir de muestras de $\text{Si,Fe}_x\text{-Mt}$. Por el contrario, la lixiviación de Fe de los sólidos al medio de reacción sí se observó al utilizar ambas series de materiales calcinados a 400°C, lo que sugirió que la estabilización de especies de Fe no era completa después de calcar a esta temperatura. La presencia de Fe en la mezcla de reacción parecía ser responsable de

la mayor conversión de (I) y de la mayor selectividad hacia (III) de las muestras calcinadas a 400°C frente a las calcinadas a 500°C. Por lo tanto, se prefirieron los materiales calcinados a 500°C para los siguientes experimentos.

Tabla 28. Propiedades catalíticas en la ciclocondensación de (I) con acetona.^a

	Tiempo (min)	Lixiviación de Fe (wt%) ^b	Conversión de (I) (%)	Selectividad (%)		
				(II)	(IIa)	(III)
Sin catalizador	90	-	<1	100	n.d.	n.d.
Mt(500)	90	-	5.2	91.2	8.8	n.d.
Si,Fe ₆ -Mt(400)	10		14.7	85.8	13.1	1.1
	90	13.8	93.2	35.2	8.7	56.1
Si,Fe ₁₈ -Mt(400)	10		34.9	80.8	17.8	2.0
	90	13.9	96.9	20.2	7.6	72.2
Si,Fe ₃₀ -Mt(400)	10		44.3	79.7	16.8	3.3
	90	15.3	97.1	20.0	6.9	73.1
Al ₁₂ ,Fe ₁ -Mt(400)	10		56.6	78.9	15.1	6.0
	90	3.5	95.6	32.0	0.1	67.9
Si,Fe ₆ -Mt(500)	10		18.3	94.9	0.1	5.0
	90	n.d.	75.1	53.2	10.3	36.5
Si,Fe ₁₈ -Mt(500)	10		30.9	97.5	0.0	2.5
	90	n.d.	89.1	32.2	7.1	60.7
Si,Fe ₃₀ -Mt(500)	10		40.0	84.8	12.2	3.0
	90	n.d.	90.2	33.7	7.7	58.6
Al ₁₂ ,Fe ₁ -Mt(500)	10		52.7	76.4	17.4	6.2
	90	n.d.	93.1	32.0	7.6	60.4

^a Condiciones de reacción: 0.1 mmol de (I), 0.25 mmol de acetona, 0.015 g de catalizador, 4 mL de MeOH, 50°C. ^b Lixiviación de Fe basada en el contenido de este elemento en cada sólido.

Las curvas cinéticas en presencia de los materiales calcinados a 500°C (Fig. 45) indicaron que la reacción se produjo en dos etapas (Fig. 44). Por lo tanto, el producto (II) se formó a partir de (I) y de una molécula de acetona en la primera etapa, y la reacción posterior entre (II) y una segunda molécula de acetona condujo a la formación del producto (III).

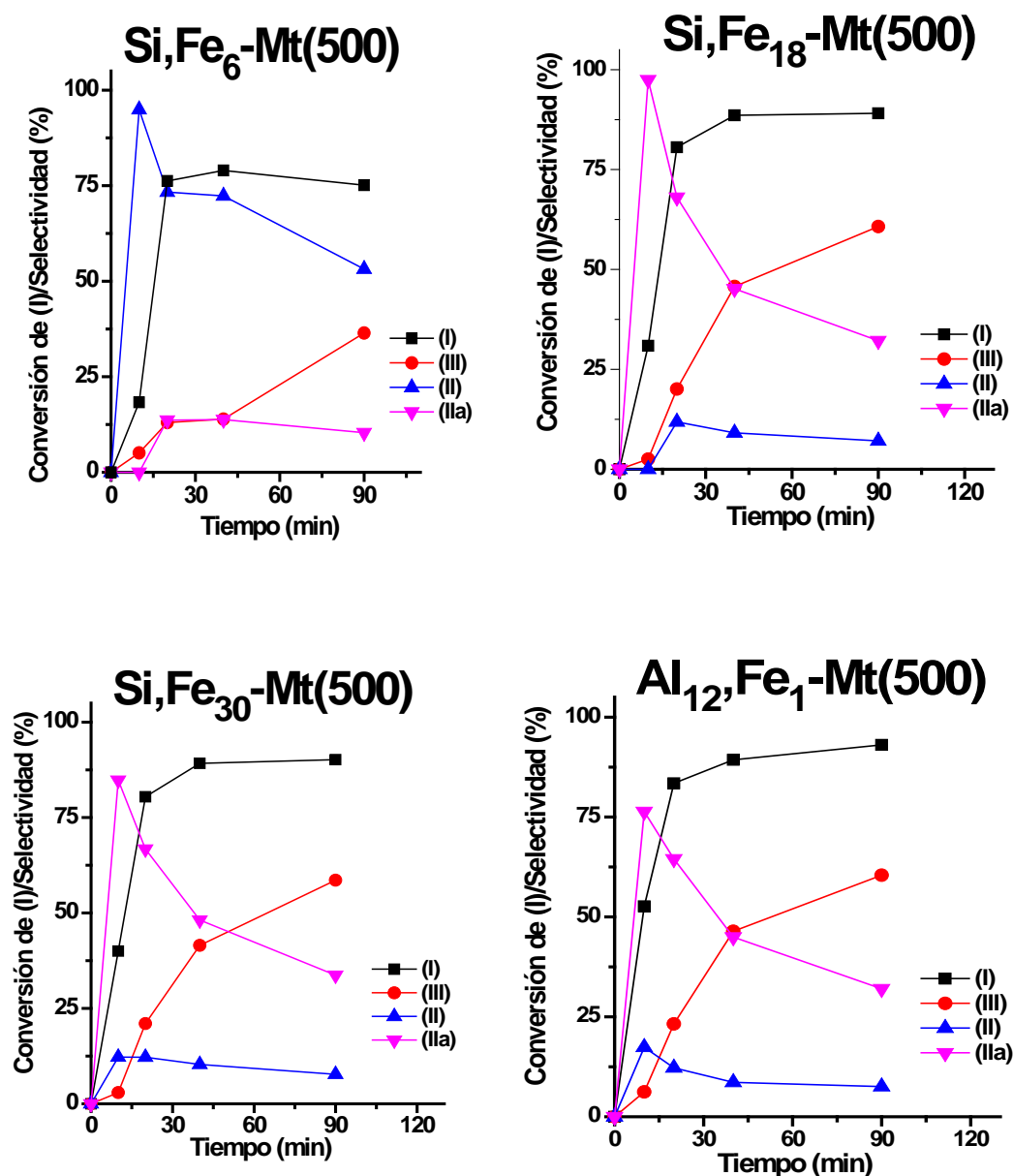


Fig. 45. Curvas cinéticas de la ciclocondensación de (I) con acetona en presencia de los catalizadores que contienen Fe calcinados a 500°C. (Condiciones de reacción: 0.1 mmol de (I), 0.25 mmol de acetona, 0.015 g de catalizador, 4 mL de disolvente, 50°C).

La conversión de (I) y los rendimientos de (II) y (III) dependieron del contenido de Fe en los sólidos (Fig. 46). La velocidad de reacción y los rendimientos de (II) y (III) aumentaron linealmente con el aumento del contenido de Fe en la serie Si,Fe_x-Mt. La comparación de las propiedades catalíticas de los sólidos con contenido de Fe similar, es decir, Si,Fe₃₀-Mt(500) y Al₁₂,Fe₁-Mt(500), demostró que la eficacia del sólido pilareado es mayor. El mayor rendimiento de Al₁₂,Fe₁-Mt(500) se puede explicar por la cantidad creciente de sitios ácidos de Lewis.

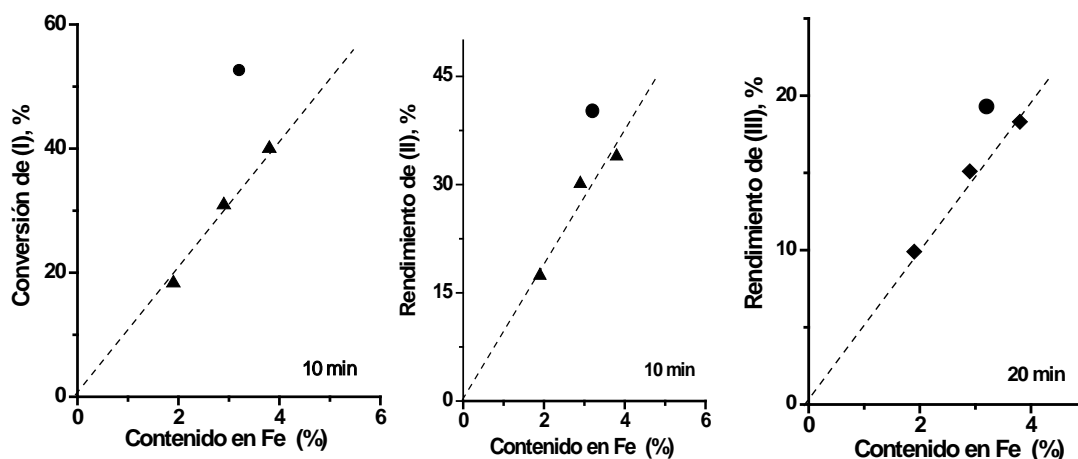


Fig. 46. Efecto del contenido de Fe de los materiales calcinados a 500°C en la conversión de (I) y en el rendimiento de (II) tras 10 minutos de reacción y de (III) tras 20 minutos de reacción, en la ciclocondensación de (I) con acetona (Condiciones de reacción: 0.1 mmol de (I), 0.25 mmol de acetona, 0.015 g de catalizador, 4 mL de disolvente, 50°C) (▲ - Si,Fe_x-Mt(500); ● - Al₁₂,Fe₁-Mt(500)).

La conversión de (I) y los rendimientos de (II) y (III) siguieron tendencias lineales con respecto a la relación I_{1455}/I_{1490} (Fig. 48). Las curvas cinéticas y el efecto del contenido de Fe en la reacción estuvieron de acuerdo con el mecanismo de reacción de la ciclocondensación de 1,2-fenilendiamina con cetonas [71-73]. Se puede suponer que tanto la acetona como (I) se coordinan en sitios de Lewis simultáneamente, y la interacción de la acetona con ellos conduce a la activación del grupo carbonilo. Entonces, los grupos NH₂ de (I) atacan el grupo carbonilo de la acetona, dando el intermedio (1) (Fig.47), que puede atacar al grupo carbonilo de una segunda molécula de acetona activada obteniendo la diimina (2) (Fig.47), que después de la ciclación intramolecular imina/enamina forma el anillo 1,5 de la benzodiazepina. Además, el intermedio 1 puede transformarse en dihidrobenzoimidazol (IIa) mediante ciclación interna.

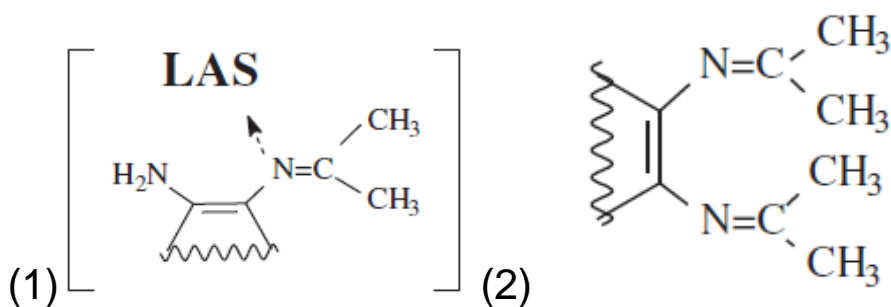


Fig. 47. Intermedios de reacción formados en la ciclocondensación de 1,2-fenilenediamina con acetona.

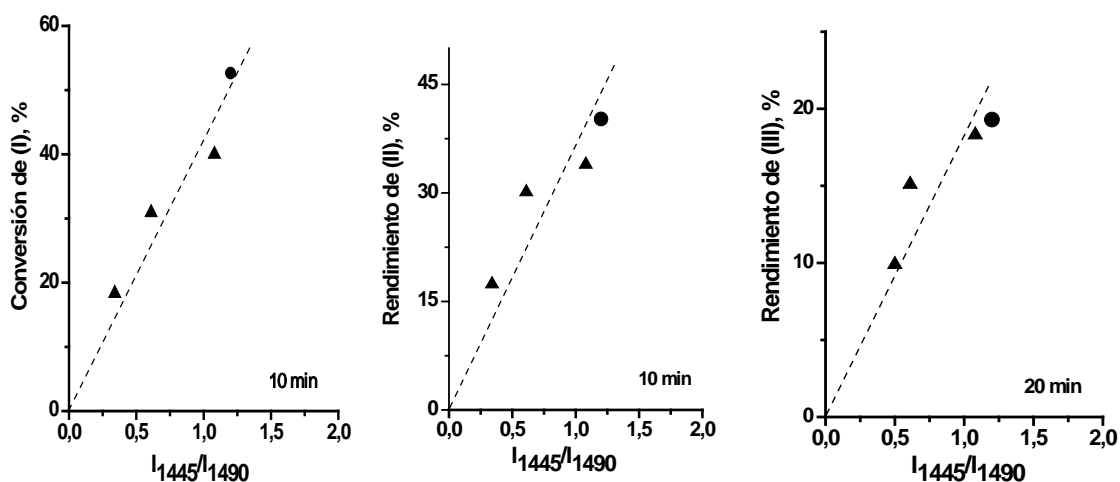


Fig. 48. Efecto de la relación LAS/(LAS + BAS) en los materiales Si,Fe_x-Mt y Al₁₂,Fe₁-Mt calcinados a 500°C en la conversión de (I) y en el rendimiento de (II) tras 10 minutos de reacción y de (III) tras 20 minutos de reacción, en la ciclocondensación de (I) con acetona (Condiciones de reacción: 0.1 mmol de (I), 0.25 mmol de acetona, 0.015 g de catalizador, 4 mL de disolvente, 50°C) (▲ - Si,Fe_x-Mt(500); ● - Al₁₂,Fe₁-Mt(500)).

La eficiencia de los materiales Si,Fe₃₀-Mt y Al₁₂,Fe₁-Mt se comparó con la de otros materiales que contienen Fe, como se puede ver en la Tabla 29. Después de 300 min, ambos tipos de materiales condujeron a rendimientos de (III) más altos que los obtenidos en presencia de otros materiales que contienen hierro como tamices moleculares de fosfato de níquel microporoso (6.5%Fe-VSB-5). Al mismo tiempo, las eficiencias de materiales de mesofase mesoporosa que contienen hierro (1.7%Fe-MMM), de Fe-bencenotricarboxilato poroso isoestructural (MIL-100(Fe)) y de la zeolita HY fueron más altas que las de nuestros materiales, lo que puede estar relacionado con la diferencia en el acceso a los sitios activos para los reactivos. Probablemente, la alta microporosidad de Si,Fe₃₀-Mt y Al₁₂,Fe₁-Mt obstruyó el paso libre de (I) y de los productos de reacción. Sorprendentemente, las eficiencias de estos materiales fueron mayores que las de H-ZSM-5 y β-zeolita. La alta acidez superficial de Al₁₂,Fe₁-Mt contribuyó al alto rendimiento de (III), que fue similar al encontrado en presencia de heulandita.

Tabla 29. Reacción de 1,2-fenilendiamina con acetona en presencia de varios sistemas catalíticos.

Catalizador	Tiempo (min)	Rendimiento de (III) (%)	Referencia
Si,Fe₃₀-Mt(500)	210	65	Este trabajo
	300	73	Este trabajo
Al₁₂,Fe₁-Mt(500)	210	72	Este trabajo
	300	80	Este trabajo
6.5%Fe-VSB-5	300	64	[74]
1.7%Fe-MMM	300	86	[74]
MIL-100(Fe)	180	76	[75]
HY	180	82	[76]
Heulandita	300	81	[76]
β-zeolita	300	39	[74]
H-ZSM-5	300	32	[74]
H-ZSM-5	420	52	[76]

III.6.4. Conclusiones

Se prepararon dos series de materiales basados en montmorillonita que contienen Fe, mediante el método de pilarización con policationes tipo Keggin Al_{13-x}Fe_x (x = 1, 2), y la polimerización sol-gel utilizando 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) y FeCl₃ como fuentes de Si y Fe, con porcentajes atómicos de Fe del 6, 18 y 30%, en medio acuoso. En el procedimiento sol-gel, la incorporación de Fe y Si en el espacio interlamilar se realizó mediante (a) intercambio catiónico del Ca²⁺ intercambiable, (b) formación de complejos con grupos -NH₂ del silano y (c) formación de partículas cargadas de Fe³⁺-SiO₂. El área superficial específica de las muestras de esta serie dependió de la temperatura de calcinación y fue alta (138-171 m²/g) tras calcinar a 500°C. El contenido de Fe en las muestras afectó a su área superficial específica y a su espaciado interlamilar, aumentando de 138 a 171 m²/g con el aumento del contenido de Fe de 1.9 a 3.8%.

Las propiedades catalíticas de los materiales se investigaron en la ciclocondensación de 1,2-fenilendiamina (I) con acetona hasta 1,5-benzodiazepina a 50°C, con una relación molar acetona/(I) de 2.5 en diferentes disolventes (metanol, acetonitrilo, 1,2-dicloroetano) y bajo condiciones libres de disolvente. El rendimiento de 1,5-benzodiazepina disminuyó en el orden: metanol > acetonitrilo > 1,2-dicloroetano, de acuerdo con la disminución de la polaridad del disolvente.

Las muestras de Si,Fe_x-Mt calcinadas a 400°C poseen baja estabilidad frente a la lixiviación de Fe, ya que las especies de Fe no se estabilizaron completamente a esta temperatura. La velocidad de reacción y el rendimiento de (III) dependieron del

contenido de Fe en Si,Fe_x-Mt(500), aumentando éstos al aumentar el contenido de Fe. El rendimiento catalítico de Al₁₂,Fe₁-Mt con 3.2% de Fe fue mayor que el de Si,Fe₃₀-Mt con 3.8%, debido a la diferencia en la acidez superficial. Las eficiencias de Al₁₂,Fe₁-Mt fueron menores que las de otros materiales mesoporosos, y más altas que las de otros materiales microporosos.

III.7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Lin, J.T., Jong, S.J., Cheng, S., *A new method for preparing microporous titanium pillared clays*. *Microporous Mater.* 1, 287–290 (1993).
- [2] Einaga, H., *Hydrolysis of titanium (IV) in aqueous (Na,H)Cl solution*. *J. Chem. Soc. Dalton* 1917–1919 (1979).
- [3] Stünzi, H., Marty, W., *Early stage of the hydrolysis of chromium(III) in aqueous solution. Characterization of a tetrameric species*. *Inorg. Chem.* 22, 2145–2150 (1983).
- [4] Rightor, E.G., Tzou, M.S., Pinnavaia, T.J., *Iron oxide pillared clay with large gallery height: synthesis and properties as a Fischer–Tropsch catalyst*. *J. Catal.* 130, 29–40 (1991).
- [5] Greenwood, N.N., Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements*. Butterworth–Heinemann (2012).
- [6] Suárez Barrios, M., Flores González, L., Vicente-Rodríguez, M.A., Martín Pozas, J.M., *Acid activation of a palygorskite with HCl: Development of physico-chemical, textural and surface properties*. *Appl. Clay Sci.* 10, 247–258 (1995)
- [7] Del Castillo, H.L., Gil, A., Grange, P., *Influence of the nature of titanium alkoxide and of the acid of hydrolysis in the preparation of titanium–pillared montmorillonites*. *J. Phys. Chem. Solids* 58, 1053–1062 (1997).
- [8] Vicente, M.A., Bañares–Muñoz, M.A., Toranzo, R., Gandía, L.M., Gil, A., *Influence of the Ti precursor on the properties of Ti–pillared smectites*. *Clay Miner.* 36, 125–138 (2001).
- [9] González–Rodríguez, B., Trujillano, R., Rives, V., Vicente, M.A., Gil, A., Korili, S.A., *Structural, textural and acidic properties of Cu–, Fe– and Cr–doped Ti–pillared montmorillonites*. *Appl. Clay Sci.* 118, 124–130 (2015).
- [10] Langmuir, I., *The constitution and fundamental properties of solids and liquids*. *J. Am. Chem. Soc.* 38, 2221–2295 (1916).
- [11] Freundlich, H.M.F., *Over the adsorption in solution*. *Z. Phys. Chem.* 57, 385–471 (1906).
- [12] Toth, J., *State equation of the solid–gas interface layers*. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 69, 311–317 (1971).
- [13] Guan, H., Guiochon, G., *Properties of some C18 stationary phases for preparative liquid chromatography: II. Column efficacy*. *J. Chromatogr. A* 687, 201–212 (1994).

- [14] Gritti, F., Gotmar, G., Stanley, B.J., Guiochon, G., *Determination of single component isotherms and affinity energy distribution by chromatography*. J. Chromatogr. A 988, 185–203 (2003).
- [15] Vicente-Rodríguez, M.A., Suárez Barrios, M., Bañares Muñoz, M.A., López González, J.D., *Comparative FT-IR study of the removal of octahedral cations and structural modifications during acid treatment of several silicates*. Spectrochim. Acta A 52, 1685–1694 (1996).
- [16] Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T., *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*. Pure Appl. Chem. 57, 603–619 (1985).
- [17] Tauc, J., *Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors*. Mater. Res. Bull. 5, 721–729 (1970).
- [18] Butler, M.A., *Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO₂*. J. Appl. Phys. 48, 1914–1920 (1977).
- [19] Rytwo, G., Nir, S., Margulies, L., *Interactions of monovalent organic cations with montmorillonite: adsorption studies and model calculations*. Soil Sci. Soc. Am. J. 59, 554–564 (1995).
- [20] Galeano, L.A., Vicente, M.A., Gil, A., *Catalytic degradation of organic pollutants in aqueous streams by mixed Al/M-pillared clays (M = Fe, Cu, Mn)*. Catal. Rev. 56, 239–287 (2014).
- [21] Xi, Y., Mallavarapu, M., Naidu, R., *Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption*. Appl. Clay Sci. 48, 92–96 (2010).
- [22] Lagergren, S., *About the theory of so-called adsorption of soluble substances*. K. Sven. Vetensk. Akad. Handl. 24, 1–39 (1898).
- [23] Ho, Y.S., McKay, G., *Pseudo-second order model for sorption processes*. Process Biochem. 34, 451–465 (1999).
- [24] Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D., *Studies in adsorption. Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area of solids*. Chem. Soc., 111, 3973–3993 (1960).
- [25] Falone, S.Z., Vieira, E.M., *Adsorption/desorption of the explosive tetryl in peat and yellow-red argissol*. Quim. Nova 27, 849–854 (2004).

- [26] González, B., Trujillano, R., Vicente, M.A., Rives, V., de Faria, E.H., Ciuffi, K.J., Korili, S.A., Gil, A., *Doped Ti-pillared clays as effective adsorbents – Application to methylene blue and trimethoprim removal*. Environ. Chem. 14, 267–278 (2017).
- [27] Martínez–Costa, J.I., Rivera–Utrilla, J., Leyva–Ramos, R., Sánchez–Polo, M., Velo–Gala, I., *Individual and simultaneous degradation of antibiotics sulfamethoxazole and trimethoprim by UV and solar radiation in aqueous solution using bentonite and vermiculite as photocatalysts*. Appl. Clay Sci. 160, 217–225 (2018).
- [28] Cai, Q., Hu, J., *Decomposition of sulfamethoxazole and trimethoprim by continuous UVA/LED/TiO₂ photocatalysis: Decomposition pathways, residual antibacterial activity and toxicity*. J. Hazard. Mater. 323, 527–536 (2017).
- [29] Oros–Ruiz, S., Zanella, R., Prado, B., *Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticles supported on TiO₂–P25*. J. Hazard. Mater. 263, 28–35 (2013).
- [30] Zhang, Y., Wang, A., Tian, X., Wen, Z., Lu, H., Li, D., Li, J., *Efficient mineralization of the antibiotic trimethoprim by solar assisted photoelectro–Fenton process driven by a photovoltaic cell*. J. Hazard. Mater. 318, 319–328 (2016).
- [31] Barbarin, N., Henion, J.D., Wu, Y., *Comparison between liquid chromatography–UV detection and liquid chromatography–mass spectrometry for the characterization of impurities and/or degradants present in trimethoprim tablets*. J. Chromatogr. A 970, 141–154 (2002).
- [32] Ji, Y., Xie, W., Fan, Y., Shi, Y., Kong, D., Lu, J., *Degradation of trimethoprim by thermo–activated persulfate oxidation: Reaction kinetics and transformation mechanisms*. Chem. Eng. J. 286, 16–24 (2016).
- [33] Eckers, C., Monaghan, J.J., Wolff, J.C., *Fragmentation of Trimethoprim and other compounds containing a alkoxy–phenyl groups*. Eur. J. Mass. Spectrom. 11, 73–82 (2005).
- [34] Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., *Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O^-) in aqueous solution*. J. Phys. Chem. Ref. Data 17, 513–886 (1988).
- [35] Pignatello, J.J., Oliveros, E., MacKay, A., *Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry*. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 36, 1–84 (2006).
- [36] Dodd, M.C., Buffle, M.O., von Gunten, U., *Oxidation of antibacterial molecules by aqueous ozone: moiety-specific reaction kinetics and application to ozone based wastewater treatment*. Environ. Sci. Technol. 40, 1969–1977 (2006).

- [37] Choudhary, B.M., Sharma, R.M., Rao, K.K., *A highly active and stereoselective montmorillonite catalyst for arylation of conjugated alkenes*. *Tetrahedron* 48, 719–721 (1992).
- [38] Agawane, S.M., Nagarkar, J.M., *Nano ceria catalysed Ullmann type coupling reactions*. *Tetrahedron Lett.* 52, 5220–5223 (2011).
- [39] Layek, K., Maheshwaran, H., Lakshmi Kantam, M., *Ullmann coupling of aryl iodides catalyzed by gold nanoparticles stabilized on nanocrystalline magnesium oxide*. *Catal. Sci. Tech.* 3, 1147–1150 (2013).
- [40] Vicente, M.A., Belver, C., Trujillano, R., Suárez, M., Bañares, M.A., Rives, V., *Improvement of the properties of natural clays by acid activation*, In: *Applied Study of Cultural Heritage and Clays*, Pérez Rodríguez, J.L., Eds.; Biblioteca de Ciencias nº 13, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 519–535 (2003).
- [41] Hanaor, D.A.H., Sorrell C.C., *Review of the anatase to rutile phase transformation*. *J. Mater. Sci.* 46, 855–874 (2011).
- [42] Ranade, M.R., Navrotsky, A., Zhang, H.Z., Banfield, J.F., Elder, S.H., Zaban, A., Borse, P.H., Kulkarni, S.K., Doran, G.S., Whitfield, H.J., *Energetics of nanocrystalline TiO₂*. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 99, 6476–6481 (2002).
- [43] Porto, S.P.S., Fleury, P.A., Damen, T.C., *Raman Spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂, and MnF₂*. *Phys. Rev.* 154, 522–526 (1967).
- [44] Beattie, I.R., Gilson, T.R., *Single crystal laser Raman spectroscopy*. *Proc. R. Soc. Lond. A* 307, 407–429 (1968).
- [45] Mathew, R., Khan, S.U., *Photodegradation of Metolachlor in Water in the Presence of Soil Mineral and Organic Constituents*. *J. Agric. Food Chem.* 44, 3996–4000 (1996).
- [46] Barbosa, L.V., Marçal, L., Nassar, E.J., Calefi, P.S., Vicente, M.A., Trujillano, R., Rives, V., Gil, A., Korili, S., Ciuffi, K.J., de Faria, E.H., *Kaolinite–titanium oxide nanocomposites prepared via sol–gel as heterogeneous photocatalysts for dyes degradation*. *Catal. Today* 246, 133–142 (2015).
- [47] Papoulis, D., Komarneni, S., Panagiotaras, D., Stathatos, E., Toli, D., Christoforidis, K.C., Fernandez Garcia, M., Li, H., Yin, S., Sato, T., Katsuki, H., *Halloysite–TiO₂ nanocomposites: Synthesis, characterization and photocatalytic activity*. *Appl. Catal. B* 132–133, 416–422 (2013).
- [48] Papoulis, D., Komarneni, S., Nikolopoulou, A., Tsois–Katagas, P., Panagiotaras, D., Kacandes, H.G., Zhang, P., Yin, S., Satog, T., Katsuki, H., *Palygorskite–and*

- Halloysite–TiO₂ nanocomposites: Synthesis and photocatalytic activity.* Appl. Clay Sci. 50, 118–124 (2010).
- [49] Lei, S., Duan, W., *Highly active mixed–phase TiO₂ photocatalysts fabricated at low temperature and the correlation between phase composition and photocatalytic activity.* J. Environ. Sci. 20, 1263–1267 (2008).
- [50] Rives, V., *Preparation of titania nanoparticles and relationships between procedures and properties.* Chapter 1–New Developments in Metal Oxides Research; Nagy, I. Balogh, A. Eds.; Nova Science Publishers (2013).
- [51] Avila, L.R., de Faria, E.H., Ciuffi, K.J., Nassar, E.J., Calefi, P.S., Vicente, M.A., Trujillano, R., *New synthesis strategies for effective functionalization of kaolinite and saponite with silylating agents.* J. Coll. Interf. Sci. 341, 186–193 (2010).
- [52] Timofeeva, M.N., Khankhasaeva, S.Ts., Badmaeva, S.V., Chuvilin, A.L., Burgina, E.B., Ayupov, A.B., Panchenko, V.N., Kulikova, A.V., *Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of iron–containing clays.* Appl. Catal. B 59, 243–248 (2005).
- [53] Kustov, L.M., 1997. *New trends in IR–spectroscopic characterization of acid and basic sites in zeolites and oxide catalysts.* Topics Catal. 4, 131–144 (1997).
- [54] Davydov, A.A., *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces.* Wiley (2003)
- [55] Han, Y.S., Yamanaka, S., *Preparation and adsorption properties of mesoporous pillared clays with silica sol.* J. Porous. Mater. 5, 111–119 (1998).
- [56] Han, Y.S., Matsumoto, H., Yamanaka, S., *Preparation of new silica sol–based pillared clays with high surface area and high thermal stability.* Chem. Mater. 9, 2013–2018 (1997).
- [57] Lever, A.B.P., *Inorganic Electronic Spectroscopy* 480 Elsevier (1984).
- [58] Jitianu, A., Crisan, M., Meghea, A., Rau, I., Zaharescu, M., *Influence of the silica based matrix on the formation of iron oxide nanoparticles in the Fe₂O₃–SiO₂ system, obtained by sol–gel method.* J. Mater. Chem. 12, 1401–1407 (2002).
- [59] Shafia, E., Esposito, S., Manzoli, M., Chiesa, M., Tiberto, P., Barrera, G., Bonelli, B., *Al/Fe isomorphic substitution versus Fe₂O₃ clusters formation in Fe–doped aluminosilicate nanotubes (imogolite).* J. Nanopart. Res. 17, 336–350 (2015).
- [60] Prieto, M.C., Amores, J.M.G., Escribano, V.S., Busca, G., *Characterization of coprecipitated Fe₂O₃–Al₂O₃ powders.* J. Mater. Chem. 4, 1123–1130 (1994).

- [61] Fabrizioli, P., Bürgi, T., Burgener, M., Doorslaer, S.V., Baiker, A., *Synthesis, structural and chemical properties of iron oxide–silica aerogels*. *J. Mater. Chem.* 12, 619–630 (2002).
- [62] Sherman, D.M., *The electronic structures of Fe³⁺ coordination sites in iron oxides: Applications to spectra, bonding, and magnetism*. *Phys. Chem. Miner.* 12, 161–175 (1985).
- [63] Kim, G.J., Ahn, W.S., *Direct synthesis and characterization of high–SiO₂–content mordenites*. *Zeolites* 11, 745–750 (1991).
- [64] Wu, P., Komatsu, T., Yashima, T., *Isomorphous substitution of Fe³⁺ in the framework of aluminosilicate mordenite by hydrothermal synthesis*. *Micropor. Mesopor. Mater.* 20, 139–147 (1998).
- [65] Lowell, S., Shields, J., Thomas, M.A., Thommes, M., *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Springer (2010).
- [66] Parry, E.P., *An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity*. *J. Catal.* 2, 371–379 (1963).
- [67] Paukshtis, E.A., Urchenko, E.N., *Study of the acid–base properties of heterogeneous catalysts by infrared spectroscopy*. *Russ. Chem. Rev.* 52, 242–258 (1983).
- [68] Pawar, S.S., Shingare, M.S., Thore, S.N., *Novel, efficient, and green procedure for the synthesis of 1,5–benzodiazepines catalyzed by MgBr₂ in aqueous media*. *Chin. Chem. Lett.* 20, 32–36 (2009).
- [69] Sagar, A.D., Tigote, R.M., Haval, K.P., Sarnikar, Y.P., Khapate, S., *Mild and efficient phosphonitrilic chloride mediated synthesis for 1,5–benzodiazepines*. *IJSRP* 3, 2250–3153 (2013).
- [70] Reichardt, C., *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3rd ed. Wiley (2003).
- [71] Fazaeli, R., Aliyan, H., *Clay (KSF and K10)–supported heteropoly acids: friendly, efficient, reusable and heterogeneous catalysts for high yield synthesis of 1,5–benzodiazepine derivatives both in solution and under solvent–free conditions*. *Appl. Catal. A* 331, 78–83 (2007).
- [72] Climent, M.J., Corma, A., Iborra, S., Santos, L.L., *Multisite solid catalyst for cascade reactions: the direct synthesis of benzodiazepines from nitro compounds*. *Chem. Eur. J.* 15, 8834–8841 (2009).

- [73] Yadav, G.D., Yadav, A.R., *Selective green synthesis of 1,5-benzodiazepine over modified heteropolyacid as nanocatalyst: kinetics and mechanism*. Ind. Eng. Chem. Res. 52, 17812–17820 (2013).
- [74] Timofeeva, M.N., Prikhod'ko, S.A., Makarova, K.O., Malyshev, M.E., Panchenko, V.N., Ayupov, A.B., Jhung, S.H., *Iron-containing materials as catalysts for synthesis of 1,5-benzodiazepine from 1,2-phenylenediamine and acetone*. React. Kinet. Mech. Catal. 121, 689–699 (2017).
- [75] Timofeeva, M.N., Panchenko, V.N., Prikhod'ko, S.A., Ayupov, A.B., Larichev Y.V., Khan, N.A., Jhung, S.H., *Metal-organic frameworks as efficient catalytic systems for the synthesis of 1,5-benzodiazepines from 1,2-phenylenediamine and ketones*. J. Catal. 354, 128–137 (2017).
- [76] Tajbakhsh, M., Heravi, M.M., Mohajerani, B., Ahmadi, A.N., *Solid acid catalytic synthesis of 1,5-benzodiazepines: a highly improved protocol*. J. Mol. Catal. A 247, 213–215 (2006).

**CAPÍTULO IV.
CONCLUSIONES**

En este trabajo, se han preparado y caracterizado los siguientes catalizadores mediante la modificación de una montmorillonita natural procedente de Arizona (USA):

1. Sólidos intercalados y pilareados con policationes basados en titanio, y dopados con diversos cationes, en concreto, hierro (III), cromo (III), cobre (II), plata (I), neodimio (III) e indio (III).
2. Nanocomposites montmorillonita-TiO₂ basados en el tratamiento de una suspensión de arcilla con isopropóxido de titanio. Para la preparación de estas muestras, se han empleado dos métodos de síntesis diferentes: agitación simple o irradiación ultrasónica.
3. Sólidos basados en Pd (II) soportado sobre montmorillonita o sobre montmorillonita pilareada con Ti y dopada con Cu.
4. Muestras de montmorillonita pilareada con Fe y Al en distintas proporciones basadas en la formación de pilares de hierro y aluminio entre las láminas de la arcilla.
5. Sólidos obtenidos mediante polimerización sol-gel utilizando especies de silicio y hierro.

En este último Capítulo se resumen los resultados más relevantes que se han descrito en cada uno de los apartados anteriores.

IV.1. Materiales de partida y propiedades de los catalizadores.

1. La arcilla empleada como material de partida se purifica eficazmente mediante suspensión, decantación en agua y extracción de la fracción menor de dos micras. Aunque se trata de una muestra de referencia del *Clay Minerals Repository*, contiene pequeñas cantidades de cuarzo y feldespatos como impurezas. La purificación elimina estas impurezas mineralógicas, y permite obtener arcilla de gran pureza.

2. Los análisis químicos de la montmorillonita dan lugar a una fórmula química que refleja su carácter dioctaédrico, así como el origen octaédrico de la carga laminar, que es compensada por cationes alcalinos y alcalinotérreos. En los sólidos pilareados, la incorporación de TiO₂ es elevada, y la composición de éstos es, aproximadamente, cuatro partes de arcilla y una de TiO₂, con la incorporación de pequeñas cantidades de

los elementos dopantes. La cantidad de TiO_2 fijada en las muestras dopadas es ligeramente superior a la de la muestra intercalada con titanio, lo que sugiere que la presencia de los cationes dopantes altera el proceso de polimerización del titanio, probablemente modificando el grado de polimerización, y con ello la fórmula del polímero final. Esta modificación conlleva la fijación de un mayor número de polimerizaciones para compensar la carga de los cationes cambiados.

3. Los difractogramas de rayos X de todos los sólidos preparados demuestran que el proceso de intercalación empleado es correcto. El espaciado basal de la arcilla natural intercalada aumenta hasta un máximo de 22.88 Å en la muestra con mayor contenido en cromo. Por otra parte, la disminución de la intensidad del pico debido a la reflexión 001, indica una disminución del orden de las láminas a lo largo del eje de apilamiento. No se observa ningún pico de difracción asignable a especies cristalinas de titanio, por lo que éste debe estar en el sólido formando alguna fase amorfa.

4. Todos los espectros FT-IR de los sólidos obtenidos presentan las bandas características de la montmorillonita. En ningún espectro se registran bandas asignables a especies de titanio.

5. Se propone la formación de $[(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}]^{4+}$ como especie intercalante. Al calcinar los sólidos intercalados, deben formarse pilares constituidos por una fase próxima a TiO_2 , mediante una reacción del tipo $[(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}]^{4+} \rightarrow 8\text{TiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$, proceso que conlleva la eliminación de agua y grupos hidroxilo. La eliminación de agua implica un efecto endotérmico que no se observa en la curva ATD, dado que se enmascara por el fuerte efecto exotérmico debido a la combustión de pequeñas cantidades de materia orgánica que proviene del glicerol utilizado en la preparación.

6. Los sólidos intercalados presentan bajos valores de superficie específica, que es casi exclusivamente superficie externa. Esto es probablemente debido al taponamiento prácticamente total de los poros. La calcinación a 500°C provoca un aumento de dichos valores.

7. Debido a la flexibilidad de los poros, el ciclo de histéresis permanece abierto en las muestras secas y tras calcinación a 200 y 300°C, mientras que al calcinar a 500°C se logra la reversibilidad de la parte inferior de la isoterma, lo que indica que los poros se vuelven totalmente rígidos.

8. En lo que respecta a la acidez superficial, ésta aumentó fuertemente con el dopado, es decir, fue mucho más alta en los sólidos pilareados dopados que en la arcilla natural y que en la muestra pilareada no dopada. Por tanto, la presencia de los dopantes modificó la fuerza de los centros ácidos. Los sólidos que contienen Ag, Nd o In mostraron una acidez menor que los sólidos similares que contienen Fe, Cu y Cr, pues esta propiedad está relacionada con la cantidad de cationes fijados. No obstante en el caso del Cu, la acidez desapareció a baja temperatura.

9. Aunque estos elementos se fijan en pequeñas cantidades en los sólidos finales, su presencia en la disolución inicial altera notablemente la polimerización del titanio y la estructura de los policationes como ha quedado demostrado por las diversas técnicas de caracterización.

10. La estructura de la montmorillonita se mantuvo tras la impregnación con el precursor de Pd y la calcinación, manteniéndose todos los picos característicos en el difractograma de rayos X de dicha muestra. La impregnación causó una fuerte disminución de la superficie y la porosidad, asociadas a la ocupación de los poros por especies de Pd.

11. Se han preparado nanocomposites montmorillonita-TiO₂, con gran espaciado basal y altos valores de área superficial específica, cuyas propiedades dependen del método de preparación (agitación simple o irradiación ultrasónica).

12. La incorporación del Ti en los nanocomposites puede observarse en los difractogramas de rayos X y mediante análisis químico, ya que aumenta tanto el espaciado basal como el porcentaje de TiO₂ desde 0.26% hasta 36.79% o 19.76%, según el método de preparación.

13. La espectroscopia IR de los nanocomposites confirma, como se vio en RX, que no se produjeron alteraciones notables entre las láminas arcillosas.

14. Los difractogramas confirman la correcta intercalación de las especies de Al/Fe y Si/Fe en las dos últimas series de sólidos, así como el mantenimiento de la estructura laminar de la arcilla. El área superficial específica de las muestras con Si/Fe dependió de la temperatura de calcinación y fue alta tras calcinar a 500°C. El aumento del contenido en Fe dio lugar a un aumento del área superficial específica. Por su parte, los sólidos pilareados con Al/Fe se comportaron de manera opuesta, disminuyendo la superficie al calcinar y al aumentar el contenido de Fe.

IV.2. Eliminación de contaminantes en aguas.

1. En presencia de luz, todos los sólidos pilareados mostraron una alta actividad fotocatalítica para la eliminación de azul de metileno.

2. Sin luz, la adsorción de trimetoprim alcanzó porcentajes de $\approx 75\%$ tras 5 ó 10 minutos para las muestras pilareadas y dopadas, en comparación con los 150 minutos necesarios para que la arcilla natural alcance el mismo porcentaje de adsorción.

3. El modelo cinético de pseudo-segundo orden describió la adsorción del trimetoprim, mientras que la isoterma de Langmuir fue la mejor para describir su mecanismo de adsorción.

4. El sólido pilareado con titanio y dopado con Cr mostró el mejor comportamiento en la fotodegradación de trimetoprim, con una fotodegradación cercana al 76% tras 180 minutos de reacción.

5. El mecanismo de degradación del trimetoprim comenzó con la rotura de pequeños fragmentos procedentes de la fracción de trimetoxibenceno de la molécula, que reaccionaron con los grupos metoxi de otras moléculas y dieron lugar a especies más

grandes que la inicial. El proceso continuó con la rotura de la molécula en sus dos mitades y la subsiguiente rotura de los nuevos fragmentos.

6. Ambos nanocomposites montmorillonita-TiO₂ fueron activos en la fotodegradación de 1,2,4-triclorobenceno, mostrando un mejor rendimiento el preparado bajo irradiación con ultrasonidos.

7. La degradación del 1,2,4-triclorobenceno fue muy rápida, y comenzó por la eliminación de los átomos de cloro, lo cual también implica la dimerización del anillo de benceno, así como la unión al mismo de fragmentos previamente eliminados.

IV.3. Reacción de acoplamiento de Ullmann.

1. Se analizaron tres sólidos para la O-arilación de fenol y 4-nitroclorobenceno, la montmorillonita impregnada con Pd, la montmorillonita pilareada con Ti y dopada con Cu y el sólido anterior impregnado con Pd, obteniendo los mejores resultados con el sólido pilareado que contiene Pd. El comportamiento catalítico debe atribuirse a la participación de Ti y Cu para ayudar al Pd en las etapas de adición oxidativa y eliminación reductiva.

2. La reciclabilidad del catalizador basado en arcilla pilareada se ha estudiado durante tres ciclos, observándose una pérdida moderada de actividad. Por lo que el catalizador puede reutilizarse aunque la etapa de regeneración debe mejorarse.

3. El mecanismo propuesto para la reacción implicó tanto al Pd impregnado como al Cu contenido en el soporte.

IV.4. Síntesis de 1,5-benzodiazepinas.

1. Las propiedades catalíticas de los materiales basados en montmorillonita y hierro se investigaron en la ciclocondensación de 1,2-fenilendiamina (I) con acetona hasta 1,5-benzodiazepina a 50°C, con una relación molar acetona/(I) de 2,5 en diferentes

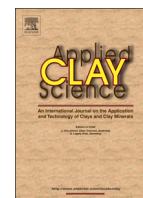
disolventes (metanol, acetonitrilo, 1,2-dicloroetano) y bajo condiciones libres de disolvente. El rendimiento de 1,5-benzodiazepina disminuyó en el orden: metanol > acetonitrilo > 1,2-dicloroetano, de acuerdo con la disminución de la polaridad del disolvente.

2. Las muestras tratadas con Si-Fe por el método sol-gel calcinadas a 400°C presentaron baja estabilidad frente a la lixiviación de Fe, ya que las especies de Fe no se estabilizaron completamente a esta temperatura.

3. El contenido creciente de Fe condujo al aumento de la velocidad de reacción y del rendimiento de 1,5-benzodiazepina.

4. El rendimiento catalítico de la arcilla copilareada con una relación $Al_{12}Fe_1$, con 3,2% de Fe, fue mayor que el de una muestra preparada por sol-gel con un contenido de Fe comparable (3,8%), debido a la diferencia en la acidez superficial. La eficiencia del sólido pilareado fue más alta que la de otros materiales microporosos, aunque menor que la de algunos materiales mesoporosos descritos en la bibliografía.

**ANEXO:
TRABAJOS PUBLICADOS**



Structural, textural and acidic properties of Cu-, Fe- and Cr-doped Ti-pillared montmorillonites



B. González-Rodríguez^a, R. Trujillano^a, V. Rives^a, M.A. Vicente^{a,*}, A. Gil^b, S.A. Korili^b

^a GIR-QUESCAT, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca, Spain

^b Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra, 31006 Pamplona, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 July 2015

Received in revised form 10 September 2015

Accepted 11 September 2015

Available online xxxx

Keywords:

Montmorillonite

Titanium

Ti-PILC

Doped pillared clays

ABSTRACT

Montmorillonite has been treated with Ti-based solutions, alone or doped with Cu²⁺, Fe³⁺ or Cr³⁺ cations, yielding new intercalated solids, which have been calcined at various temperatures to test the stability of the formed pillars. The solids calcined at 500 °C were fully characterized by chemical analysis, X-ray diffraction, FT-IR spectroscopy, thermal analyses, nitrogen adsorption and acidity evaluation. The evolution of the specific surface area, porosity and acidic properties is discussed, analysing the effect of pillaring and doping procedures on these properties.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Montmorillonite (Mt) a layered clay mineral behaving to the smectite group is able to absorb or exchange cations or molecules between the layers and on the external surface. This is favoured by the easy swelling of this clay mineral. The applicability of the smectites modified by different treatments in the chemical industry and environmental protection has been largely studied and reported in the literature (Harvey and Galaly, 2013; McCabe and Adams, 2013; Yuan et al., 2013).

An important disadvantage of smectites is the difficulty of controlling a permanent interlayer space, as their dehydration at 250 °C gives rise to the collapse of the layers, which makes the interlayer space inaccessible, limiting their applicability. The intercalation of large polyoxometalates and the subsequent calcination of the intercalated solids thus obtained give rise to stable structures with constant interlayer space up to high temperatures. This process, called pillaring, allows one to obtain solids with the adequate porosity to be used in catalysis applications (Gil et al., 2010; Vicente et al., 2013). It has been shown that the pillars constitute the most active phase in these solids, while the layers mainly act as supports for this ultradispersed phase.

TiO₂ is the most popular photocatalyst, showing optimum properties, as high performance, low cost, chemical inertness, photostability, and biocompatibility (Schneider et al., 2014), being largely used in the degradation of pollutants by photocatalysis (Nakata and Fujishima, 2012; Barbosa et al., 2015). TiO₂ can be incorporated to smectites by pillaring, and in some cases higher activity has been reported for

Ti-pillared clays than for TiO₂ powder particles, as pillared clays stabilize TiO₂ particles and allow the reactant molecules to access to the surface of TiO₂ crystals (Koci et al., 2011). Recently, incorporation of Ti to clays forming porous clay heterostructures, PCH, has been reported (Chmielarz et al., 2009), while it can be expected that the addition of small amounts of doping cations may enhance the activity of titania-pillared materials.

The aim of this work is to incorporate doping cations into titanium-pillared montmorillonite, and to study the changes in the structural, textural and surface properties compared to the undoped titanium-pillared montmorillonite. In order to reach this target, Ti-solutions were doped with Fe³⁺, Cr³⁺ and Cu²⁺ before the polymerization step, allowing a later incorporation of these metals to the final titanium-Mt pillared nanocomposite. The incorporation of these metals and their influence on the properties of the final solids is discussed.

2. Synthesis procedure and characterization techniques

The clay mineral used in this work was a raw montmorillonite from Cheto, Arizona, USA (The Clay Minerals Repository, where this sample is denoted as SAz-1). The natural clay mineral was purified before its use by dispersion–decantation, separating the ≤2 μm fraction. In the present work, this clay is designated as “Mt”. Its cation exchange capacity was 0.67 meq/g, its basal spacing 13.60 Å and its BET specific surface area 49 m²/g.

The preparation of the Ti-pillared Mt was carried out adapting the method proposed by Lin et al. (Lin et al., 1993). The Ti-polycation solution was prepared by slow addition, under vigorous stirring, of 11 mL of TiCl₄ (Sigma-Aldrich) to 22 mL of absolute ethanol (Panreac), until a

* Corresponding author.

E-mail address: mavicente@usal.es (M.A. Vicente).

homogeneous yellowish solution was obtained. A portion of 8 mL of the resulting solution was then added to a previously prepared solution of 25 mL of glycerine (Panreac) in 25 mL of distilled water. The new mixture was maintained under stirring for 3 h. Under these conditions, $[(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}]^{4+}$ is claimed to be the titanium polycationic species formed (Einaga, 1979). This intercalating solution was added dropwise to a previously prepared clay suspension, with a Ti/clay ratio of 40 mmol/g, ageing the new suspension under magnetic stirring for 18 h. Then, the solid was separated by centrifugation, washed by dialysis for 2 days, dried overnight at 70 °C and finally calcined at 500 °C for 2 h, at a heating rate of 1 °C/min. This solid was designated as MtTi. For comparative purposes, the intercalated Mt was also calcined at 300 °C, when necessary these solids will be identified by adding the temperature of calcination to their names.

In the case of the doped solutions, the appropriate amount of doping cations, Fe^{3+} , Cr^{3+} and Cu^{2+} , were added to the TiCl_4 solution, using two ratios between Ti^{4+} and the doping cations, namely, 90:10 and 95:5. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ferric citrate and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ were used as precursor salts. The rest of the preparation procedure was the same described for the Ti-solid. The solids were designated adding the symbol of the doping cation and its percent amount, i.e., MtTiCr10 is the Mt treated with a solution containing 10% Cr^{3+} and 90% Ti^{4+} .

Element chemical analyses were carried out at Activation Laboratories Ltd., in Ancaster, Ontario, Canada, using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES). X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded between 2 and 70° (2 θ) over non-oriented powder samples, at a scanning speed of 2°/min, by using a Siemens D-500 diffractometer, operating at 40 kV and 30 mA, and filtered Cu K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). FT-IR spectra were recorded in the 450–4000 cm^{-1} range in a PerkinElmer Spectrum-One spectrometer by the KBr pellet method (sample: KBr ratio 1:300). Thermal analyses were performed on a SDT Q600 TA instrument, both analyses were carried out simultaneously; all measurements were carried out under a flow of 20 mL/min of oxygen (L'Air Liquide, Spain, 99.999%) and a temperature heating rate of 10 °C/min from room temperature to 900 °C. Textural properties were determined from nitrogen (L'Air Liquide, 99.999%) adsorption–desorption data, obtained at –196 °C using a Micrometrics Gemini VII 2390 t, Surface Area and Porosity apparatus. Specific surface area (SSA) was obtained by the BET method, external surface area and micropore volume by means of the t-method, and the total pore volume from the nitrogen adsorbed at a relative pressure of 0.95 (Brunauer et al., 1938; Lippens and de Boer, 1965; Rouquerol et al., 1998).

The acidity of the solids was evaluated by adsorption of pyridine and further heating at increasing temperatures, following the process by FTIR spectroscopy. The solids (20 mg) were exposed to pyridine vapour in a desiccator, under vacuum for one hour. Then, wafers for FTIR were prepared using a sample: KBr ratio of 10:600. The spectra were recorded after outgassing under vacuum at room temperature, and after heatings for 1 h at 100, 200 and 300 °C, in each case followed by cooling under vacuum. The spectra were recorded using the spectrometer above described. The number of Brönsted and Lewis acid sites was evaluated by means of the following equation, proposed by Barzetti et al. and successfully applied to clay materials by Del Rey Pérez-Caballero and Poncelet (Barzetti et al., 1996; Del Rey-Pérez-Caballero and Poncelet, 2000):

$$q_{B,L} = \frac{A_{B,L} \pi R^2}{\omega \epsilon_{B,L}}$$

where $q_{B,L}$ is the concentration ($\mu\text{mol/g}$) of Brönsted or Lewis acid sites, R is the radius of the wafer (cm), ω is the wafer mass (g), and $A_{B,L}$ is the integrated area of the bands at 1545 cm^{-1} (for Brönsted sites) and 1450 cm^{-1} (for Lewis sites). For the extinction coefficients, $\epsilon_{B,L}$, the values reported by Emeis were used, $1.67 \pm 0.12 \text{ cm}^2/\mu\text{mol}$ and $2.22 \pm 0.21 \text{ cm}^2/\mu\text{mol}$, for Brönsted and Lewis sites, respectively (Emeis, 1993).

3. Results and discussion

The chemical composition of the raw Mt. is given in Table 1, being a composition typical for this clay mineral. From this composition, the following structural formula can be calculated:



The chemical compositions of the Ti pillared Mt are also given in Table 1. Some points may be highlighted about the composition of the treated solids. Thus, the amount of Ti fixed was close to 15%, expressed as TiO_2 , while the doping elements were fixed in all cases in low extent. The incorporation of the pillaring elements was carried out by cationic exchange of Ca^{2+} , which almost disappeared from the solids, and in much lower extent, of Na^+ and K^+ , which were in very low amounts in the original Mt. The incorporation of the pillaring elements produced an important relative decrease in the amount of the other components. The amount of TiO_2 fixed showed important differences between the samples, and although the solids were stored under similar conditions, the amount of water in them was very different, the sum of the metal oxides varying between 56 and 81%. To evidence the modifications caused in the chemical composition by the fixation of Ti, a double normalization was carried out. First, the amount of the metal oxides was normalized to a total of 100%, thus avoiding the presence of several amounts of water (water-free solids). Secondly, the compositions were referred to the amount of SiO_2 in the original Mt, assuming that the tetrahedral sheet of the Mt was not altered by the treatments carried out and that SiO_2 can be used as a sort of “internal standard”. The compositions thus normalized are given in Table 2.

When comparing the normalized compositions, it can be observed that the amount of TiO_2 fixed by the solids was very similar, being, once subtracted the amount of TiO_2 present in the raw Mt., between 23.60 and 26.01% (about 9–10% of the titanium existing in the initial solution). The amounts of Al_2O_3 and Fe_2O_3 remained practically constant, while that of MgO slightly decreased, from 6.91 to 6.70%. These results strongly suggested that the incorporation of TiO_2 took place without modifying the chemical composition of the Mt. layers; in spite of the relatively strong conditions needed for Ti-polymerization, octahedral Al^{3+} and Fe^{3+} were not at all dissolved, and Mg^{2+} was dissolved in a very small amount (even, part of the dissolved Mg^{2+} should be in the original solid as exchangeable cation). Almost all Ca^{2+} and a small amount of Na^+ , present as exchangeable cations, were removed, while K^+ remained constant, probably it was associated to an insoluble impurity, as feldspar.

As indicated above, $[(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}]^{4+}$ has been proposed to be formed upon polymerization of Ti^{4+} , in this species each Ti atom has a formal charge of +0.5 (Einaga, 1979). If all the titanium incorporated into the clay was in this form, the number of polycations in MtTi solid would be 0.27 per formula unit, balancing 1.08 charges, almost double of the CEC of the clay. More precisely, assuming that the Ti incorporated to the clay balances the charge of the cations Ca^{2+} and Na^+ effectively exchanged, the average charge of each Ti atom would be +0.24. This suggested that the polymerization of titanium lead to species with higher polymerization degree or, alternatively, considering the difficult polymerization of this element, that part of Ti may be incorporated to the solid as small precipitated particles of amorphous TiO_2 .

The composition of the pillared solids containing doping elements is also summarized in Table 1, and after normalization to the content of SiO_2 , in Table 2. First of all, it may be remarked that the presence of a doping element increased, in all cases, the amount of titanium fixed to the solids, between 0.3 and 2.4% higher in the doped solids than in MtTi. At the same time, the amount of the doping elements fixed in the solids was low; in the cases of Cr and Cu, the amount fixed was directly observed in the chemical analyses, while in the case of Fe, it may be obtained after subtracting the amount of this element in the raw clay, the amounts fixed being 0.09 and 0.22% of Fe_2O_3 for samples

Table 1
Chemical composition of the solids, expressed in content of their metallic oxides (mass percentage).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	CuO	Total
Mt	55.8	15.92	1.41	0.043	5.58	1.69	0.06	0.06	0.21			80.78
MtTi	43.72	12.7	1.13	0.004	4.25	0.03	0.03	0.04	15.10			77.00
MtTiFe5	43.84	12.65	1.17	0.004	4.24	0.03	0.02	0.04	15.43			77.42
MtTiFe10	33.27	9.78	0.95	0.004	3.23	0.06	0.02	0.03	12.63			59.97
MtTiCu5	43.48	12.41	1.12	0.004	4.22	0.03	0.02	0.05	15.43		0.02	76.78
MtTiCu10	33.58	9.66	0.87	0.004	3.25	0.06	0.02	0.03	12.77		0.25	60.49
MtTiCr5	31.15	9.1	0.82	0.014	3.04	0.07	0.02	0.03	11.56	0.09		55.89
MtTiCr10	34.11	9.89	0.88	0.019	3.32	0.06	0.02	0.03	12.30	0.15		60.78

MtTiFe5 and MtTiFe10, respectively. The amount of the doping metals incorporated into the solids increased when their amount in the precursor solutions also increased. However, the amount fixed was always very far from the amount existing in solution.

Ions Cr³⁺ and Fe³⁺ can polymerize themselves forming polycationic species (Stünzi and Marty, 1983; Rightor et al., 1991), while, up to our best knowledge, polymerization of Cu²⁺ has not been reported. However, the conditions needed for the polymerization of Cr³⁺ and Fe³⁺ are far from those here used for favouring polymerization of Ti⁴⁺. These cations may be incorporated into the Ti-polycationic species, as their ionic radii are only slightly higher than that of Ti⁴⁺ (Greenwood and Earnshaw, 2012). However, this has not been reported in the literature and no evidence has been found in the present work, and the formation of segregated species may also be proposed. It is remarkable that although their fixation degree was very low, the presence of the doping elements significantly affected the polymerization of Ti⁴⁺, leading to the mentioned increase in the amount of this element incorporated to the solids.

As indicated, all the solids contained ca. 25% of TiO₂, and small amounts of the doping elements in the solids from the doped series. So, the solids are formed by ca. three parts of clay and one of (doped)-TiO₂.

The powder X-ray diffractograms of some representative solids are shown in Fig. 1, and the basal spacing of all the solids are summarized in Table 3. The raw solid was a well-ordered Mt with a basal spacing of 13.60 Å. The treatment with the intercalating solutions always led to the expansion of the interlayer region, the basal spacing varying between 18.9 and 22.9 Å for the intercalated, dried solids. The intercalated solids were well ordered, and their 002 reflection was clearly observed, with high intensity, in some of the solids. MtTi showed high basal spacing, 18.80 Å, which indicated that Ti-polycations were intercalated in the interlayer region in a cationic form by an exchange mechanism, although the incorporation of some neutral species or disperse particles cannot be ruled out. The 001 reflection was less intense for MtTi than for the M solid, indicating that the intercalation process decreased the layer ordering, MtTi being almost completely delaminated. Reflections belonging to the in-layer reflections, independent of *c*-stacking, were recorded at the same positions for all the solids, indicating that the layers were not modified. The stacking degree decreased as the calcination temperature increased but the basal spacings remained almost constant. The solid calcined at 300 °C was grey in colour, this colour disappeared when calcining at 500 °C, this temperature being necessary for

the complete removal of the organic residues from the intercalation reactants. No reflection belonging to crystalline TiO₂ or other metal oxides containing Ti was observed.

For the doped solids, some interesting effects were observed. In most of the cases, the basal spacing of the co-intercalated solids is higher than that of MtTi, up to 3.2 Å higher. In all cases, the basal spacing of the intercalated solids increased when the amount of the doping element increased from 5 to 10%, and in this last case, the *c*-axis ordering was largely improved, and 002 reflections were clearly observed in the XRD diagrams of all solids. All the solids remained ordered when calcined at 300 °C, but the structure collapsed in all the solids belonging to 5% series when calcined at 500 °C, while remained ordered at this temperature for the solids belonging to 10%-doping metal series (it may be taken into account that although 5 and 10% were the nominal contents of the doping metals in the intercalating solutions, the amount fixed by the solids was always much smaller). However, these solids had basal spacing between 16.03 and 16.99 Å, always lower than the spacing of the Ti-PILC (18.60 Å). It may be remarked that not simple or mixed phases involving the doping elements were detected in the final solids by X-ray diffraction.

These significant effects on the final properties of the pillared solids may reasonably be attributed to changes in the polymerization of Ti. Obviously, an increase of 3.2 Å in the size of the polycations cannot be explained by the isomorphous incorporation of the doping elements, even if they are slightly larger than Ti⁴⁺. The larger basal spacings of the intercalated solids in these series suggested that the presence of Fe³⁺, Cr³⁺ or Cu²⁺, less acidic than Ti⁴⁺, may significantly affect its polymerization, giving rise to larger polycations that when Ti⁴⁺ polymerized by itself. The larger size of the polycations may also be related to the presence of high water content, easily removed in the calcination step, giving rise to smaller pillar heights than when Ti⁴⁺ polymerized alone. Besides of the size of the polycations, their thermal resistance was also remarkable, as while it was very low in the 5% series, it was higher than that of only-containing Ti solutions for 10% series.

The FT-IR spectra of MtTi and the doped samples were rather similar to that of natural Mt, as it could be expected (Figure S1). Stretching O–H and bending H–O–H vibrational modes were recorded around 3426 and 1627 cm⁻¹, respectively. Bands corresponding to the in-layer Si–O–Si and Si–O–Al vibrations were recorded at 1050 and 473 cm⁻¹. No M–O (M = Ti, Fe, Cu or Cr) bands were observed for the intercalated clays. Some of the characteristic vibrations of the clay showed significant changes during intercalation. The intensity of the O–H stretching

Table 2
Chemical composition of the water-free solids, normalized to the SiO₂ content in the raw montmorillonite (mass percentage).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	CuO
Mt	69.08	19.71	1.75	0.05	6.91	2.09	0.07	0.07	0.26		
MtTi	69.08	20.07	1.79	0.01	6.72	0.05	0.05	0.06	23.86		
MtTiFe5	69.08	19.93	1.84	0.01	6.68	0.05	0.03	0.06	24.31		
MtTiFe10	69.08	20.31	1.97	0.01	6.71	0.12	0.04	0.06	26.22		
MtTiCu5	69.08	19.72	1.78	0.01	6.70	0.05	0.03	0.08	24.51		0.03
MtTiCu10	69.08	19.87	1.79	0.01	6.69	0.12	0.04	0.06	26.27		0.51
MtTiCr5	69.08	20.18	1.82	0.03	6.74	0.16	0.04	0.07	25.64	0.20	
MtTiCr10	69.08	20.03	1.78	0.04	6.72	0.12	0.04	0.06	24.91	0.30	

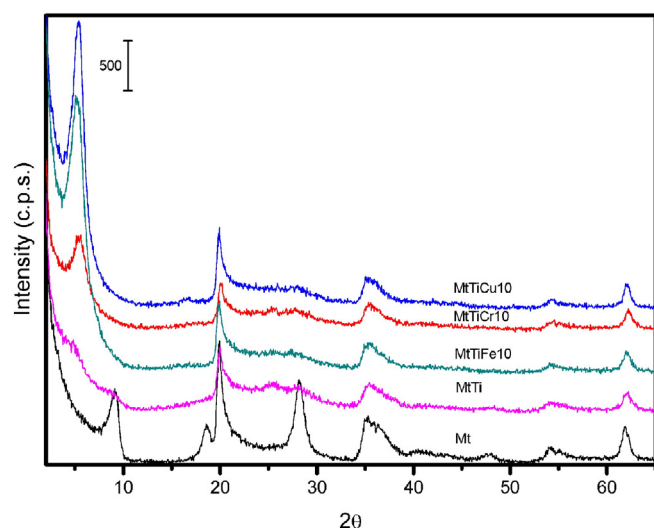


Fig. 1. X-ray diffractograms of the pillared solids calcined at 500 °C.

mode of the hydroxyls bonded to the metals, recorded around 3600 cm^{-1} , increased after intercalation, showing the interaction of these groups with the polycations. The band characteristic of the tetrahedral layer slightly shifted about 10 cm^{-1} towards larger wavenumbers, which can be attributed to the removal of some octahedral cations, especially Mg^{2+} , under the acidic conditions used for intercalation. In fact, this shift is typical of acid activation of clays, where displacements of up to 100 cm^{-1} have been reported when the treatment is severe, and implies a change in the atomic sequence from Si–O–M–O–Si ($M = \text{Mg, Al or Fe}$), characteristic of the clay, to Si–O–Si–O–Si, typical of amorphous silica (Vicente Rodríguez et al., 1996). For the samples calcined at 500 °C, the intensities of water and hydroxyl related vibrations strongly decreased, the Al–OH disappeared, and the Si–O–Mg band at 473 cm^{-1} was well defined. No bands involving the doping cations were detected.

The thermogravimetric curve for MtTi solid showed a 7% mass loss at low temperature, associated to an endothermic effect centred at 50 °C in the DTA curve. This effect was attributed to the removal of interlayer water or that adsorbed on the surface of the sheets. In the central temperature range, a significant mass loss effect (10%) was observed, with three slight inflexions, associated to an exothermic effect centred at 270 °C and a shoulder at 370 °C, and attributed to the combustion of the organic chain of the precursor. Removal of structural hydroxyls and the phase change to form mullite was observed close to 860 °C. The total mass loss is close to 20%. DTA and TG curves for doped solids were very similar to those for the MtTi solid; the incorporation of the small amounts of the doping elements did not produce significant changes in the curves (Figure S2).

The textural properties of the solids were studied by means of N_2 adsorption–desorption isotherms. The isotherms belonged to type II from IUPAC classification, with a H4 type hysteresis loop at high relative pressures, which is associated to narrow slit pores (Fig. 2). The loop

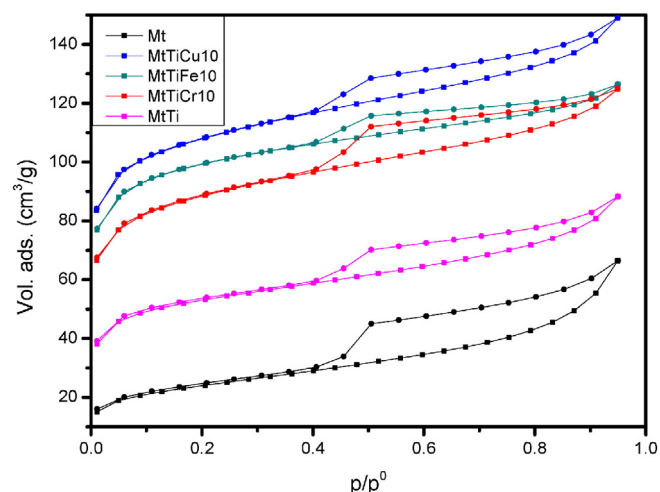


Fig. 2. Nitrogen adsorption–desorption isotherms of the pillared solids calcined at 500 °C.

had an inflexion at a relative pressure value of 0.4, being reversible at low p/p^0 values for the non-calcined solids, indicate that pores were not rigid but flexible, and become practically reversible for the calcined solids. t -plots of the calcined doped solids had two well differentiated regions, the first one showed a positive intercept with the adsorption axis when extrapolated to $t = 0$, while the second portion had a lower slope. The curvature between the two linear portions indicated a broad distribution of micropore size.

BET specific surface area, external surface area and micropore volume data are summarized in Table 4. Natural Mt had a low SSA value, $49\text{ m}^2/\text{g}$. This solid was calcined at 500 °C, under the same conditions used for the preparation of the pillared solids, and SSA value increased to $80\text{ m}^2/\text{g}$. In the case of the MtTi solid, the evolution of SSA was analysed as a function of the temperature. The as-intercalated solid had a SSA of $97\text{ m}^2/\text{g}$, indicating that although the basal spacing strongly increased by the incorporation of the polycations, most of this space was occupied by the polycations themselves. This fact, together with the thermal evolution discussed above, strongly suggested the presence of organic moieties in the polycations. As indicated before, $[(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}]^{4+}$ has been frequently claimed as the intercalating polycationic Ti species, but this species was initially proposed for the hydrolysis of TiCl_4 with HCl, without the presence of organic compounds. Later, the hydrolysis of other Ti-compounds, mainly alkoxides, has been reported, and the incorporation of organic moieties to the polycations has been suggested (although without proposing other formulas) (Del Castillo et al., 1997; Vicente et al., 2001). The calcination of this solid led to an increase in SSA, reaching a value of $164\text{ m}^2/\text{g}$ for the pillared solid. This increase may be related to removal of such organic moieties, together with the elimination of water during the transformation from polycations to pillars. For comparative purposes, this solid was also calcined at 300 °C, showing at this temperature a S_{BET} of $115\text{ m}^2/\text{g}$, consistent with a partial removal of the organic moieties.

Table 3

Basal spacing (Å) for intercalated and calcined samples.

	Intercalated	300 °C	500 °C
Mt	13.60	–	9.57
MtTi	19.63	19.20	18.60
MtTiFe5	19.64	18.33	–
MtTiFe10	21.19	17.19	16.99
MtTiCu5	18.92	18.29	–
MtTiCu10	21.14	16.57	16.49
MtTiCr5	22.03	16.57	–
MtTiCr10	22.88	17.39	16.03

Table 4

BET specific surface area (S_{BET}), external surface area (S_{ext}) and micropore volume (V_m) of natural montmorillonite and of the pillared solids.

	S_{BET} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	V_m (cm^3/g)
Mt	49	49	0.000
M-500	80	64	0.009
MtTi	97	55	0.023
MtTi-300	115	52	0.035
MtTi-500	164	80	0.047
MtTiFe10-500	300	114	0.103
MtTiCu10-500	329	135	0.108
MtTiCr10-500	272	124	0.082

Interestingly, the SSA of the doped-, PILC solids were remarkably higher than that of the solid pillared with only Ti, reaching a maximum value of $329 \text{ m}^2/\text{g}$ for the solid doped with Cu, with the parallel increase in the porosity. Obviously, this high SSA cannot be only ascribed to the small incorporation of this element (0.51% expressed as CuO and referred to dried solid), but may be related to the changes that the presence of this element induced in the polymerization of Ti(IV), as commented above. So, the incorporation of the dopant cations induced an important increase in the textural properties, making these solids more potentially applicable.

The acidity of the solids was evaluated by adsorption of pyridine and further heating at increasing temperatures, following the process by FTIR spectroscopy. Typically, the pyridine bands were intense after adsorption and after heating at 100 and 200 °C, disappearing almost completely after calcination at 300 °C (Fig. 3). The results obtained are shown in Table 5.

For the parent Mt, the number of Brønsted and Lewis sites is similar (before pyridine adsorption, this solid was calcined at 500 °C, the same calcination temperature of the pillared solids). Compared to the natural clay, Brønsted sites concentration strongly increased in PILC, while that

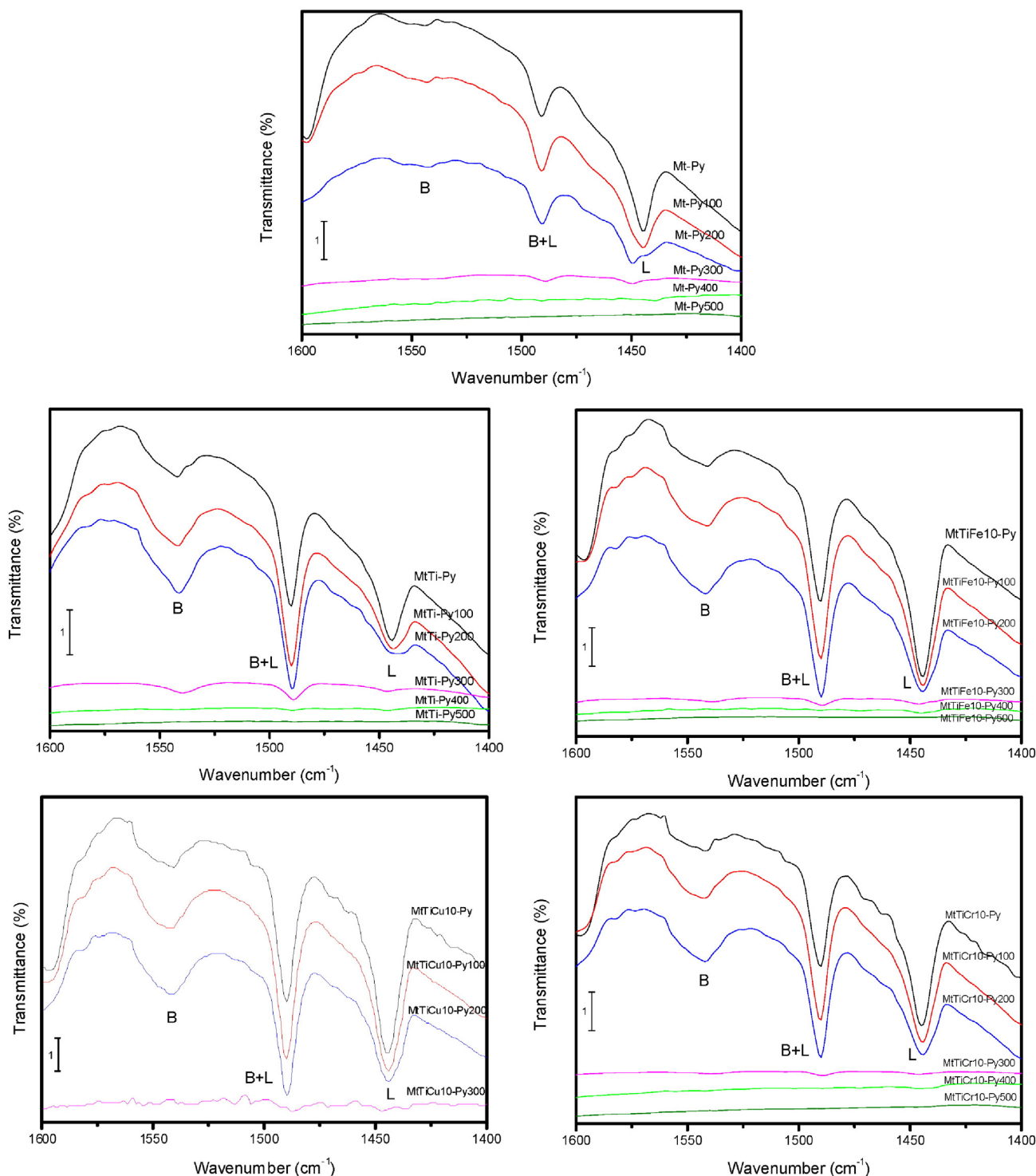


Fig. 3. FTIR spectra of the pillared solids after adsorption of pyridine and heating at increasing temperatures.

Table 5

Brønsted and Lewis acidity ($\mu\text{mol/g}$) of natural montmorillonite and of the pillared solids after adsorption of pyridine and heating at different temperatures. Between brackets, the number of acid centres per specific surface area unit ($\mu\text{mol/m}^2$).

	Room Temperature		100 °C		200 °C		300 °C	
	B	L	B	L	B	L	B	L
Mt	13.9 (0.174)	19.2 (0.240)	18.1 (0.226)	24.1 (0.301)	19.7 (0.246)	23.8 (0.297)	19.4 (0.243)	20.1 (0.251)
MtTi	58.2 (0.355)	1.9 (0.012)	76.3 (0.465)	2.4 (0.015)	87.4 (0.533)	2.6 (0.016)	82.3 (0.502)	2.1 (0.013)
MtTiFe	78.6 (0.262)	0	105.5 (0.352)	4.6 (0.015)	122.1 (0.407)	4.7 (0.016)	90.0 (0.300)	3.6 (0.012)
MtTiCu	70.0 (0.213)	0	168.3 (0.512)	4.8 (0.015)	184.0 (0.559)	5.7 (0.017)	0	0
MtTiCr	35.3 (0.130)	2.3 (0.008)	72.1 (0.265)	6.5 (0.024)	82.7 (0.304)	7.0 (0.026)	81.6 (0.300)	6.4 (0.024)

of Lewis sites strongly decreased. In PILC, Brønsted sites are mainly associated to the pillars and to clay silanol groups, while Lewis sites are associated to exchangeable cations and Al^{3+} cations with incomplete coordination. In the PILC solids, the Brønsted sites bands were much more intense than those from Lewis sites, and consequently the number of sites was clearly higher.

As indicated, Lewis acidity decreased upon pillaring. Lewis sites associated to the exchangeable cations of the original clay must decrease with pillaring because a large amount of these cations, although not all, are replaced by polycations, making these sites to disappear, although pillaring may increase the number of Al^{3+} cations with incomplete coordination located in the layers edge, which become accessible to pyridine because of the layer separation during pillaring. In opposite, Brønsted acidity increased by a factor of 4–6, even surpassing the 150 $\mu\text{mol/g}$ value. Such an increase can be due to two reasons, the increase in the number of silanol groups that became accessible to pyridine by the layer separation during pillaring, and the presence of this type of acidity in the pillars.

When analysing the effect of the doping elements, comparing the doped pillared solids to that pillared with only Ti, it was observed that the incorporation of Fe produced a remarkable increase of Brønsted acidity, while Cr had no significant effects. In the case of Cu, it produced a significant increase for the dried solid, and for those heated at 100 and 200 °C, but the complete disappearance of the acidity after heating at 300 °C. However, it should be taken into account that acidity is a surface property, and then it should be hardly related to the total mass of solid and instead, it should be referred to the surface area of the solid. On calculating the number of acid centres per m^2 , the presence of the cationic dopants did not generate new acid centres but modified the strength of those already existing; in fact, sample MtTi showed the largest values of acidity per m^2 (Table 5). Doping with Fe^{3+} and Cr^{3+} produced a decrease of the acidity evaluable by pyridine adsorption, probably because pyridine cannot access to the micropores developed in the doped solids. However, in the case of Cu^{2+} , Brønsted acidity increased, although it disappeared at low temperature. This increase in Brønsted acidity can be tentatively assigned to undetectable by XRD particles of copper oxides present in the surface of the pillared clay.

4. Conclusions

Cations Cu^{2+} , Fe^{3+} or Cr^{3+} have been effectively incorporated into Ti-pillared Mt by adding these cations to the Ti solutions before polymerization. The presence of the doping elements strongly affected the polymerization of Ti, and although their amount in the final solids was low, up to 0.5%, the properties of the final pillared solids were strongly affected by their presence: the basal spacing of the doped Ti-PILC was 16–17 Å, lower than the spacing of the undoped Ti-pillared solid (18.60 Å), but while undoped Ti-PILC was almost delaminated, the doped solids were very well ordered. The amount of Ti fixed was higher in the doped solids, probably by the influence of the doping cations during the polymerization of titanium species. The specific surface area was also strongly larger for the doped solids than for the undoped one (272–329 m^2/g vs. 164 m^2/g for solids calcined at 500 °C). The

incorporation of Fe or Cu produced an increase of the acidity, although in the Cu-solid it rapidly decreased with temperature.

Acknowledgements

The authors thank the support from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) and the European Regional Development Fund (FEDER) (grant MAT2013-47811-C2-R). BGR thanks a pre-doctoral grant from Universidad de Salamanca.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.09.010>.

References

- Barbosa, L.V., Marçal, L., Nassar, E.J., Calefi, P.S., Vicente, M.A., Trujillano, R., Rives, V., Gil, A., Korili, S., Ciuffi, K.J., de Faria, E.H., 2015. Kaolinite–titanium oxide nanocomposites prepared via sol–gel as heterogeneous photocatalysts for dyes degradation. *Catal. Today* 246, 133–142.
- Barzetti, T., Selli, E., Moscotti, D., Forni, L., 1996. Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 92*, 1401–1407.
- Brunauer, S., Emmet, P.H.E., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 20, 1553–1564.
- Chmielarz, L., Kuśtrowski, P., Piwowarska, Z., Dudek, B., Gil, B., Michalik, M., 2009. Montmorillonite, vermiculite and saponite based porous clay heterostructures modified with transition metals as catalysts for the DeNOx process. *Appl. Catal. B Environ.* 88, 331–340.
- Del Castillo, H.L., Gil, A., Grange, P., 1997. Influence of the nature of titanium alkoxide and of the acid of hydrolysis in the preparation of titanium-pillared montmorillonites. *J. Phys. Chem. Solids* 58 (1053), 1062.
- Del Rey-Pérez-Caballero, F.J., Poncet, G., 2000. Microporous 18 Å Al-pillared vermiculites: preparation and characterization. *Microporous Mesoporous Mater.* 37, 313–327.
- Einaga, H., 1979. Hydrolysis of titanium(IV) in aqueous (Na,H)Cl solution. *J. Chem. Soc. Dalton* 1917–1919.
- Emeis, C.A., 1993. Determination of integrated molar extinction coefficients for absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *J. Catal.* 141, 347–353.
- Gil, A., Vicente, M.A., Korili, S.A., Trujillano, R., 2010. Pillared Clays and Related Catalysts. Springer.
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A., 2012. Chemistry of the Elements. Butterworth–Heinemann.
- Harvey, C.C., Lagaly, G., 2013. Industrial applications. In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science, Second Edition, Part B: Techniques and Applications*. Elsevier, Amsterdam, pp. 451–490.
- Kocí, K., Matejka, V., Kovár, P., Lacny, Z., Obalová, L., 2011. Comparison of the pure TiO_2 and kaolinite/ TiO_2 composite as catalyst for CO_2 photocatalytic reduction. *Catal. Today* 161, 105–109.
- Lin, J.T., Jong, S.J., Cheng, S., 1993. A new method for preparing microporous titanium pillared clays. *Microporous Mater.* 1, 287–290.
- Lippens, B.C., De Boer, J.H., 1965. Studies on pore systems in catalysis. *J. Catal.* 4, 319–323.
- McCabe, R.W., Adams, J.M., 2013. Clay minerals as catalysts. In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science, Second Edition, Part B: Techniques and Applications*. Elsevier, Amsterdam, pp. 491–538.
- Nakata, K., Fujishima, A., 2012. TiO_2 photocatalysis: design and applications. *J. Photochem. Photobiol. C* 13, 169–189.
- Rightor, E.G., Tzou, M.S., Pinnavaia, T.J., 1991. Iron oxide pillared clay with large gallery height: synthesis and properties as a Fischer–Tropsch catalyst. *J. Catal.* 130, 29–40.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., 1998. Adsorption by Powders and Porous Solids – Principles, Methodology and Applications. Academic Press.
- Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., Bahnemann, D.W., 2014. Understanding TiO_2 photocatalysis: mechanisms and materials. *Chem. Rev.* 114, 9919–9986.

- Stünzi, H., Marty, W., 1983. Early stage of the hydrolysis of chromium (III) in aqueous solution. Characterization of a tetrameric species. *Inorg. Chem.* 22, 2145–2150.
- Vicente Rodríguez, M.A., Suárez Barrios, M., Bañares Muñoz, M.A., López González, J.D., 1996. Comparative FT-IR study of the removal of octahedral cations and structural modifications during acid treatment of several silicates. *Spectrochim. Acta A* 52, 1685–1694.
- Vicente, M.A., Bañares-Muñoz, M.A., Toranzo, R., Gandía, L.M., Gil, A., 2001. Influence of the Ti precursor on the properties of Ti-pillared smectites. *Clay Miner.* 36, 125–138.
- Vicente, M.A., Gil, A., Bergaya, F., 2013. Pillared clays and clay minerals. In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science, Second Edition, Part A: Fundamentals*. Elsevier, Amsterdam, pp. 523–557.
- Yuan, G.D., Theng, B.K.G., Churchman, G.J., Gates, W.P., 2013. Clays and clay minerals for pollution control. In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science, Second Edition, Part B: Techniques and Applications*. Elsevier, Amsterdam, pp. 587–644.

Structural, textural and acidic properties of Cu-, Fe- and Cr-doped Ti-pillared montmorillonites

B. González-Rodríguez^a, R. Trujillano^a, V. Rives^a, M.A. Vicente^a, A. Gil^b, S.A. Korili^b

^a *GIR-QUESCAT, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008, Salamanca, Spain.*

^b *Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra, 31006 Pamplona, Spain*

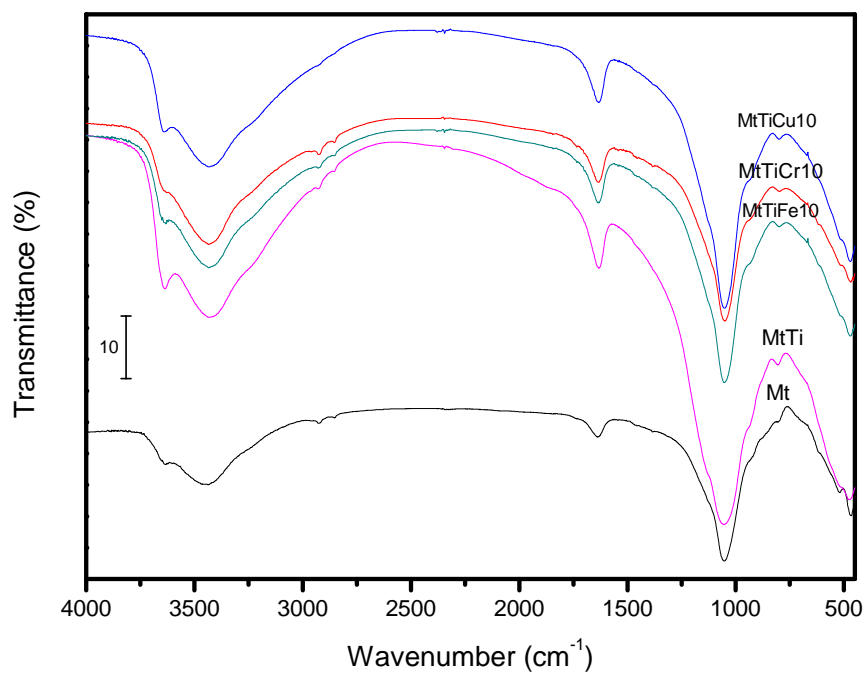


Fig. S1. FT-IR spectra of the pillared solids calcined at 500°C.

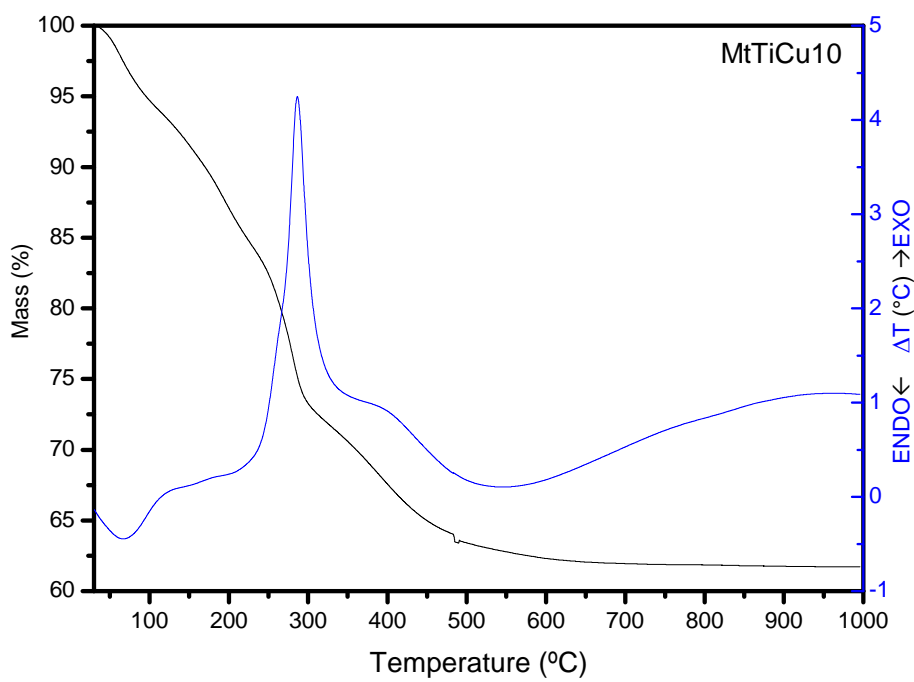


Fig. S2. Thermal curves (TG and DTA) of MtTiCu10 solid.

Doped Ti-pillared clays as effective adsorbents – Application to methylene blue and trimethoprim removal

Beatriz González,^A Raquel Trujillano,^A Miguel A. Vicente,^{A,D} Vicente Rives,^A Emerson H. de Faria,^B Katia J. Ciuffi,^B Sophia A. Korili,^C and Antonio Gil^C

^AGrupo de Investigación Reconocido Química del Estado Sólido, Materiales y Catálisis Heterogénea (GIR-QUESCAT), Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca, Spain.

^BUniversidade de Franca, Avenida Dr Armando Salles Oliveira, Parque Universitário, 201, 14404-600, Franca/SP, Brazil.

^CDepartamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía, E-31006-Pamplona, Spain.

^DCorresponding author. Email: mavicente@usal.es

Environmental context. Water is an essential compound for life; however, several factors limit the amount available for human consumption. Every day, thousands of pollutants are discharged into drinking water. Here, new materials that are efficient as adsorbents and photocatalysts for pollutants are reported.

Abstract. Montmorillonite was treated with Ti-based solutions doped with various transition metal cations, leading after calcination at 500 °C to new doped Ti-pillared montmorillonite solids. These solids were characterised by elemental chemical analysis, powder X-ray diffraction, Fourier-transform (FT)-IR spectroscopy, thermal analyses, nitrogen adsorption, acidity evaluation and electron microscopy. The performance of these solids in the degradation of methylene blue and the adsorption of trimethoprim was evaluated.

Additional keywords: montmorillonite, Ti-PILC, trimethoprim adsorption.

Received 25 November 2016, accepted 18 February 2017, published online 9 March 2017

Introduction

Water is one of the most abundant compounds in Nature, covering approximately three-quarters of the Earth's surface. Despite its apparent abundance, several factors limit the amount of drinkable water available for human consumption. Human activities can affect water quality in many different ways by addition of chemical and biological pollutants and biodegradable and non-biodegradable substances, causing illness, disability, death and even disappearance of animal and plant species.^[1] So, removal of environmental pollutants is essential because of their harmful effects on ecosystems. There are now several methods proposed for the treatment of contaminated wastewater such as solvent extraction, reverse osmosis, advanced oxidation and adsorption.^[2–5] Adsorption on porous materials with a high specific surface area has been the predominant method owing to its low initial cost, simplicity of design, versatility, ease of operation, and insensitivity to toxic substances.^[6,7] However, adsorption implies the change of the pollutant from the liquid to the solid phase, but not its degradation, which is highly desirable.

Development of new materials and technologies for removal of organic and inorganic emerging contaminants (EC) is a key point for sustainability of the environment and also for human health. A large number of non-regulated ECs has been detected, mainly in the nanogram per litre to microgram per litre range, in surface waters across Europe. Recently, more than 200 different

pharmaceuticals were reported in river waters, with concentrations up to a maximum of 6.5 mg L⁻¹ for ciprofloxacin.^[8] The increasing spread in the environment of antibiotic-resistant bacteria caused by the presence of antibacterial drugs is a crucial health concern.^[9]

The use of sunlight as a source of energy for the removal of pollutants in wastewater has aroused great interest. Emerging contaminants (pharmaceuticals, steroids and hormones, personal-care products, antiseptics, surfactants...) have to be removed in wastewater treatment plant effluents.^[10] New efficient materials based on titanium-pillared montmorillonite efficient as photocatalysts for and adsorbents of pollutants are reported in the present paper. These solids have been tested for removal of methylene blue and trimethoprim. Methylene blue (MB) is a heterocyclic aromatic chemical compound (a phenothiazine derivative) with the chemical formula C₁₆H₁₈N₃SCl. It is a component of a frequently prescribed urinary analgesic, anti-infective and antispasmodic known as Prosed®/DS. Trimethoprim (C₁₄H₁₈N₄O₃, TMP) is a bacteriostatic antibiotic derived from trimethoxybenzylpyrimidine and almost exclusively used in the treatment of urinary tract infections. Trimethoprim belongs to a group of chemotherapeutic agents known as dihydrofolate reductase inhibitors.

The concentration of TMP in wastewater has been reported to be in the microgram per litre range. Thus, values of

0.66–0.71 $\mu\text{g L}^{-1}$,^[11] 0.6–7.6 $\mu\text{g L}^{-1}$ in Swedish hospital sewage water,^[12] 0.12–0.16 $\mu\text{g L}^{-1}$ in East Aurora and Holland wastewater effluents,^[13] and 0.013–0.15 $\mu\text{g L}^{-1}$ in US streams^[14] have been found. Additionally, a study carried out in Australia showed that TMP was detected 50 m from a site of discharge, even finding bacteria (*Escherichia coli*) resistance to TMP.^[15] Adsorption has been used by some authors for removal of TMP. A maximum adsorption capacity of 0.89–1.12 mmol g^{-1} of TMP on a commercial carbon was reported, dependent on the particle size,^[16] whereas 0.41–1.19 mmol g^{-1} was adsorbed by pyrolysed and activated lotus stalks^[17] and 0.31 mmol g^{-1} by sewage sludge and fish waste-based adsorbents.^[18] Using a montmorillonite clay, adsorption of 0.14–0.44 mmol g^{-1} was found.^[19]

It is estimated that more than 100 000 commercially available dyes with over 7×10^5 tonnes of dyestuff are produced annually.^[20] Public perception of water quality is greatly influenced by its colour. The presence of even very small amounts of dyes in water – less than 1 mg L^{-1} for some dyes – is highly visible and undesirable.^[21,22] The rate of colour removal depends on the concentration of reactants, pH, ionic strength and surfactant concentration; it is also important for the supported catalysts to be very stable and reusable.^[23] So, a removal efficiency of 98 % for MB at pH 4 using kaolin and 100 % at pH 5 using zeolite has been reported,^[24] and 100 % at natural pH 6.9 and with an adsorbent dose of 600 mg per 50 mL of 10-mg L^{-1} dye concentration for coir pith carbon.^[25] Using TiO_2 -montmorillonite under UV irradiation, 95 % removal has been found.^[26]

Montmorillonite (Mt) is a layered clay mineral belonging to the smectite group, able to absorb or exchange molecules or cations between its layers and to adsorb them on the external surface. An important disadvantage of smectites is the difficulty in controlling a permanent interlayer space, as the layers collapse on dehydration at 250 °C, hindering access to the interlayer space and limiting their applicability. The intercalation of large polyoxocations and the subsequent calcination of the solids thus obtained give rise to stable structures with constant interlayer spaces up to high temperatures. This process, called pillaring, allows solids (pillared clays, PILC) with an adequate porosity to be used as catalysts and adsorbents to be obtained.^[27,28] The pillars constitute the most active phase in these solids, while the layers mainly act as supports for this ultradispersed phase. TiO_2 is the most popular photocatalyst, owing to its high performance, low cost, chemical inertness, photostability and biocompatibility,^[29] being largely used in the degradation of pollutants by photocatalysis.^[30,31] TiO_2 can be incorporated into smectites by pillaring, and in some cases, higher activity has been reported for Ti-pillared clays than for TiO_2 powder particles.^[32] Incorporation of Ti into clays forming porous clay heterostructures (PCHs) has recently been reported,^[33] and the addition of small concentrations of doping cations is expected to enhance the activity of titania pillared materials.

In the present paper, the use of titanium-pillared Mt to adsorb MB or TMP from aqueous solutions is reported. To this end, doping cations were incorporated into titanium-pillared Mt, studying the changes in the structural, textural and surface properties compared with those for the undoped titanium pillared clay, and also the change in photocatalytic properties by changing the band gap of TiO_2 . In order to reach this target, Ti solutions were doped with a series of different cations, namely Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Nd^{3+} and In^{3+} before the polymerisation step, in order to attain a later incorporation of these metal

cations into the final titanium-Mt pillared nanocomposite; how clay functionalisation affected the capacity of Mt to adsorb MB or TMP was also studied. The incorporation of these metal cations and their influence on the properties of the final solids are discussed.

Materials and methods

Source material

The clay mineral used in this work was a raw Mt from Cheto, Arizona, USA (The Clay Minerals Repository, reference code SAZ-1). The natural clay mineral was purified before its use by dispersion–decantation, separating the ≤ 2 - μm fraction. Its cation exchange capacity was 0.67 mequiv. g^{-1} , its basal spacing 13.60 Å and its Brunauer–Emmett–Teller (BET) specific surface area (S_{BET}) 49 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.^[34]

Preparation of the solids

The preparation of the Ti-pillared Mt was carried out adapting the method proposed by Lin et al.^[35] A titanium polycation solution, $[(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}]^{4+}$,^[36] was prepared by slow addition, under vigorous stirring, of 11 mL of TiCl_4 (Sigma-Aldrich, Madrid, Spain) to 22 mL of absolute ethanol (Panreac, Madrid, Spain), until a homogeneous yellowish solution was obtained. This solution was added to a previously prepared solution of 25 mL of glycerine (Panreac) in 25 mL of distilled water. The new mixture stirred for 3 h, and then a portion of 8 mL was added dropwise to a previously prepared Mt aqueous suspension with a Ti/clay ratio of 40 mmol g^{-1} , aging the new suspension under magnetic stirring for 18 h. Then, the solid was separated by centrifugation, washed by dialysis for 2 days, dried overnight at 70 °C and calcined at 500 °C for 2 h at a heating rate of 1 °C min^{-1} . For the doped solids, an appropriate amount of the dopant cations was added to the TiCl_4 solution, using two Ti^{4+} /doping cation atomic ratios, namely, 90:10 and 95:5. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ferric citrate, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 , $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ were used as precursor salts (salts of silver and copper were supplied by Panreac, and all the other reagents by Sigma-Aldrich, having the higher purity degree available and were used without any treatment). The preparation procedure was the same as described for the Ti solid. The solid pillared with only Ti is designated MtTi, and the doped pillared solids are designated by adding the symbol of the doping cation and its atomic percentage content; for instance, MtTiCr10 corresponds to the solid obtained by treatment of Mt with a solution containing 10 mol-% Cr^{3+} and 90 mol-% Ti^{4+} .

Characterisation techniques

Elemental chemical analyses were carried out by inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry (ICP-AES) at Activation Laboratories Ltd (Ancaster, ON). The powder X-ray diffraction patterns were obtained over non-oriented powder samples, in the 2θ range from 2 to 65°, at a scanning speed of 2° min^{-1} . The instrument used was a Siemens D-500 diffractometer, operating at 40 kV and 30 mA, with filtered Cu K α radiation ($\lambda = 1.5418$ Å). Fourier-transform (FT)-IR spectra were recorded in the 450–4000 cm^{-1} range on a PerkinElmer Spectrum-One spectrometer. Approximately 1 mg of sample and 300 mg of KBr were used in the preparation of the pellets. Thermal analyses were conducted on a SDT Q600 TA instrument. All measurements were carried out under a flow of 20 mL min^{-1} of oxygen (99.999 %, Air Liquide, Madrid, Spain) and a heating rate of 10 °C min^{-1} from room temperature up to

900 °C. The textural properties were determined from the nitrogen (Air Liquide, 99.999 %) adsorption–desorption isotherms at –196 °C using a Micrometrics Gemini VII 2390 surface area and porosity apparatus. The samples (0.1 g) were degassed at 110 °C for 2 h. The specific surface area was calculated by the BET method, the external surface area and micropore volume by the *t*-method, and the total pore volume from the amount of nitrogen adsorbed at a relative pressure of 0.95.^[37–39]

The acidity was determined by adsorption of pyridine and heating at increasing temperatures, following the process by FT-IR spectroscopy. Solids (20 mg) were exposed to pyridine vapour in a desiccator for 1 h. Then, FT-IR wafers were prepared using a sample/KBr mass ratio of 10:600. The spectra were recorded after outgassing the wafers under vacuum at room temperature, and after heating them for 1 h at 100, 200, 300, 400 and 500 °C in an open system, in each case followed by cooling under vacuum. The spectra were recorded using the spectrometer mentioned above. The number of Brönsted and Lewis acid sites was evaluated using Eqn 1, proposed by Barzetti et al. and successfully applied to clay materials by Del Rey Pérez-Caballero and Poncelet.^[40,41]

$$q_{B,L} = \frac{A_{B,L} \pi R^2}{\omega \varepsilon_{B,L}} \quad (1)$$

where $q_{B,L}$ is the concentration ($\mu\text{mol g}^{-1}$) of Brönsted or Lewis acid sites, R is the radius of the wafer (cm), ω is the wafer mass (g), $A_{B,L}$ is the integrated area of the bands at 1545 cm^{-1} (for Brönsted sites) and 1450 cm^{-1} (for Lewis sites), and $\varepsilon_{B,L}$ is the extinction coefficient, for which the values reported by Emeis were used, 1.67 ± 0.12 and $2.22 \pm 0.21 \text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$ for Brönsted and Lewis sites respectively.^[42]

The study of the samples by scanning electron microscopy (SEM) of the solids was performed at the Pulsed Laser Centre (CLPU, Salamanca, Spain) using a Carl Zeiss SEM EVO HD25 microscope. The samples were coated with a thin gold layer using a Bio-Rad ES100 SEN coating system.

Removal of methylene blue

Removal studies were carried out by determining the amount of MB that was eliminated after 24 h by means of experiments using 5.0 mL of a 500-mg L^{-1} MB (Sigma-Aldrich) solution and 50 mg of the adsorbent under constant stirring (initial pH of the solutions was 5.7, not controlled during the experiments). The experiments were carried out under exposure to UV radiation ($\lambda = 365 \text{ nm}$, power = 30 W) or without light, using the same chamber but maintained completely in darkness. Then, the clay was separated from the supernatant liquid by centrifugation at 1650 g for 10 min at room temperature, and MB concentration was determined by measuring the absorbance of the solutions at 665 nm, the wavelength of maximum absorbance for MB. After finishing the process, the solids were filtered, washed with distilled water 5–6 times, dried, and used in a second adsorption cycle, both with or without light and under the same conditions. All experiments were carried out in duplicate, and the values given are the average of both measurements.

Adsorption of trimethoprim

The adsorption kinetics experiments were carried out in glass vials by shaking a known amount of the adsorbent, typically 50 mg, with 5.0 mL of an ethanol/water (1:1) trimethoprim ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich) solution (100 mg L^{-1}). The suspensions

were stirred at room temperature in the dark for a predetermined period of time (between 1 and 90 min for intercalated samples and between 1 and 270 min for the natural clay). Then, the clay was separated from the supernatant liquid by centrifugation at 1650 g for 10 min at room temperature. UV-visible spectroscopy (Thermo Electron Helios Gamma spectrophotometer) was used to determine the concentration of trimethoprim in the solutions from their absorbance at 289 nm, the wavelength corresponding to the maximum absorbance of TMP. Calibration had been previously carried out with TMP solutions at concentrations ranging between 1 and 50 mg L^{-1} , the range used in the adsorption experiments and in which absorbance shows a linear response with concentration, following the Beer–Lambert law. After determining the TMP concentration in the supernatant liquid, the amount adsorbed onto the solid was calculated according to Eqn 2:

$$q_t = \frac{V(C_i - C_t)}{m} \quad (2)$$

where q_t (mg g^{-1}) is the amount of TMP adsorbed at time t (min), C_i (mg mL^{-1}) the initial concentration in the solution, C_t (mg mL^{-1}) the concentration at time t , V (mL) the volume of the solution, and m (g) the amount of adsorbent.

The adsorption equilibrium experiments were carried out in glass vials at room temperature by shaking 50 mg of the adsorbent with 5.0 mL of TMP aqueous solution at the selected concentration, between 1 and 400 mg L^{-1} (although the initial concentration was up to 400 mg L^{-1} , the equilibrium concentration was always within the calibration range). The vials containing the TMP solution and the adsorbent were shaken for 5 or 10 min for MtTiFe and MtTiCr photocatalysts or 150 min for the natural clay. The amount of adsorbed dye was calculated according to Eqn 3:

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{m} \quad (3)$$

where q_e is the amount of trimethoprim adsorbed (mg g^{-1}) and C_e (mg mL^{-1}) is the equilibrium liquid-phase concentration of TMP.

Theoretical approach

To study the adsorption at equilibrium onto the pillared monmorillonites, the Langmuir, Freundlich and Toth isotherm models were tested.

The Langmuir isotherm describes the adsorption processes as a result of the formation of monolayers on homogeneous surfaces, which occurs on specific adsorption sites of the adsorbent.^[43] The isotherm can be mathematically expressed as Eqn 4:

$$q_e = \frac{q_L b C_e}{1 + b C_e} \quad (4)$$

where q_L (mg g^{-1}) is a constant related to the monolayer adsorption capacity and b (mL mg^{-1}) is the Langmuir constant.

The Freundlich equation is an empirical equation used to describe adsorption on heterogeneous systems.^[44] It can be written as:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

where k_F and n are empirical constants that represent the extent of adsorption and its efficacy respectively.

The Toth isotherm is used to evaluate equilibrium data for inhomogeneous adsorbents. In this equation, q_L has the same meaning as in the Langmuir isotherm, and n is a parameter that measures the heterogeneity of the system ($0 < n < 1$).^[45] When $n = 1$, the Toth isotherm becomes identical to the Langmuir isotherm. Parameters b and n allow independent adjustment of the initial slope and curvature of the isotherm.^[46,47] It is usually written as:

$$q_e = \frac{q_T b C}{[1 + (bC)^n]^{1/n}} \quad (6)$$

where q_T (mg/g) is a Toth constant, representing the monolayer adsorption capacity.

Results and discussion

Characterisation of the solids

Solids composed of Mt pillared with Ti polycations and doped with Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} have been reported and characterised elsewhere,^[34] so only the characterisation data for the In^{3+} , Ag^+ and Nd^{3+} -doped solids are reported here.

The elemental chemical compositions of all the doped Ti-PILC samples are given in Table 1. The amount of Ti fixed was in all cases close to 14% (expressed as TiO_2), similar to the values found in the solids doped with Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} ,^[34]

although the amount of the doping elements was clearly lower when using In^{3+} , Ag^+ and Nd^{3+} . The polycations are incorporated into the clay structure by cationic exchange of Ca^{2+} , its main exchangeable cation, and to a lesser extent of Na^+ and K^+ existing in very low amounts in the original Mt.^[34] Water is the only volatile species expected in the solids, and its content ranged between 23 and 30%, so for easy understanding of the changes in the composition of the solids on incorporation of the Ti polycations, a double normalisation was carried out.

First, the composition was given as for water-free solids, that is, the sum of the metal oxides content was normalised to add up to 100%. Then, the compositions were referred to the content of SiO_2 in the original Mt, as the tetrahedral sheet of the clay is probably not affected by the intercalation and pillaring treatment, the amount of SiO_2 thus remaining constant, and it can be used as a sort of 'internal standard'. The compositions thus normalised are given in Table 2.

The amount of TiO_2 fixed, once the amount existing in the raw Mt was subtracted, was very similar in all the solids, between 21.63 and 26.01%. The amounts of Al_2O_3 and Fe_2O_3 remained essentially constant, and that of MgO slightly decreased, thus suggesting that octahedral Al^{3+} and Fe^{3+} were not dissolved, whereas Mg^{2+} was scarcely dissolved. Ca^{2+} was almost completely removed and Na^+ was partially removed, whereas the K^+ content remained constant, suggesting that it was in the clay as feldspar, but not as exchangeable cations in Mt. Thus, although the polymerisation of Ti species required

Table 1. Chemical composition of the solids, expressed as content of their metallic oxides (mass percentage)

MO_x : Ag_2O , Nd_2O_3 or In_2O_3 . LOI, loss on ignition, sum of volatile compounds

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	MO_x	LOI
Mt	55.80	15.92	1.41	0.043	5.58	1.69	0.06	0.06	0.21	–	19.22
MtTi	43.72	12.7	1.13	0.004	4.25	0.03	0.03	0.04	15.10	–	23.00
MtTiAg5	43.31	11.86	1.09	0.004	3.95	0.03	0.02	0.04	14.18	0.000064	25.52
MtTiAg10	41.65	11.88	1.08	0.005	3.96	0.03	0.02	0.04	13.40	0.053	27.89
MtTiNd5	44.22	12.43	1.13	0.010	4.11	0.03	0.02	0.04	14.01	0.016	23.98
MtTiNd10	40.47	11.61	1.07	0.015	3.91	0.03	0.02	0.03	13.10	0.031	29.71
MtTiIn5	44.97	12.47	1.15	0.003	4.17	0.03	0.02	0.04	14.26	0.057	22.84
MtTiIn10	39.89	11.35	1.06	0.004	3.78	0.04	0.01	0.03	13.71	0.102	30.03

Table 2. Chemical composition of the water-free solids, normalised to the SiO_2 content in the raw montmorillonite (mass percentage)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	MO_x^A
Mt	69.08	19.71	1.75	0.05	6.91	2.09	0.07	0.07	0.26	–
MtTi	69.08	20.07	1.79	0.01	6.72	0.05	0.05	0.06	23.86	–
MtTiAg5	69.08	18.91	1.73	0.01	6.30	0.05	0.04	0.06	22.62	0.0001
MtTiAg10	69.08	19.70	1.79	0.01	6.57	0.05	0.04	0.07	22.22	0.08
MtTiNd5	69.08	19.42	1.77	0.02	6.43	0.05	0.04	0.06	21.89	0.02
MtTiNd10	69.08	19.82	1.82	0.03	6.67	0.05	0.04	0.05	22.36	0.05
MtTiIn5	69.08	19.15	1.77	0.01	6.40	0.05	0.04	0.06	21.90	0.08
MtTiIn10	69.08	19.65	1.83	0.01	6.54	0.07	0.01	0.05	23.74	0.18
MTiFe5 ^B	69.08	19.93	1.84	0.01	6.68	0.05	0.03	0.06	24.31	0.09
MTiFe10 ^B	69.08	20.31	1.97	0.01	6.71	0.12	0.04	0.06	26.22	0.22
MTiCu5 ^B	69.08	19.72	1.78	0.01	6.70	0.05	0.03	0.08	24.51	0.03
MTiCu10 ^B	69.08	19.87	1.79	0.01	6.69	0.12	0.04	0.06	26.27	0.51
MTiCr5 ^B	69.08	20.18	1.82	0.03	6.74	0.16	0.04	0.07	25.64	0.20
MTiCr10 ^B	69.08	20.03	1.78	0.04	6.72	0.12	0.04	0.06	24.91	0.30

^A MO_x : Ag_2O , Nd_2O_3 , In_2O_3 , Fe_2O_3 , CuO or Cr_2O_3 .

^BFrom ref. 34.

strong acid conditions, the incorporation of the polycations did not alter the composition of the Mt layers.

The presence of doping metal cations in the Ti solutions led in all cases to lower TiO₂ loadings than in the non-doped MtTi solid. In any case, the amount of doping elements fixed in the solids was low. Moreover, in all cases, the amount fixed in the solids was larger when a larger concentration of the doping metal cation was used in the initial solution, and the M/Ti ratio was always lower than the ratio existing in the initial solution. The amounts fixed for In³⁺, Ag⁺ and Nd³⁺ were also lower than those reported for Cr³⁺, Fe³⁺ and Cu²⁺ solids,^[34] which may be related to the behaviour of the different cations under the polymerisation conditions used, necessarily very acidic to obtain polymerisation of Ti⁴⁺. However, the amount of doping elements fixed should still be enough to modify the behaviour of the final solids. Looking at the overall compositions of the final solids, they resembled nanocomposites formed by approximately three parts (by mass) of Mt and one of (doped) TiO₂ pillars.

Intercalation with Ti polycations always led to swelling of the interlayer region. The natural Mt had a well-defined basal spacing of 13.60 Å, which collapsed to 9.57 Å after calcination at 500 °C (Fig. 1).^[34] The 001 reflection showed a low intensity for all the intercalated solids, indicating that intercalation had a deleterious effect on the ordering of the layers. The basal spacing of the doped solids was always lower than for the solid containing pure Ti⁴⁺ (17.23–18.60 Å v. 19.63 Å, Table 3), suggesting that a lower degree of polymerisation was reached. After calcination at 500 °C, the ordering of the layers continued to be low, but it was slightly better than in the non-doped solid (Fig. 2). Surprisingly, the basal spacing slightly increased on calcination, which is unusual, because calcination implies the dehydration–dehydroxylation of the polycations to form the final pillars, usually decreasing the basal spacing of the solids. In the current case, this finding suggests strong modifications in the polycations during the heating process, probably implying changes in the degree of polymerisation during the first steps of heating. Because the doping cations do not polymerise themselves, they may be incorporated into the Ti polycationic species, because their ionic radii are only slightly greater than that of Ti⁴⁺, or they may form segregated species; it should be noted that the amount of doping species incorporated is low. The doping cations may strongly alter the polymerisation mechanism of Ti⁴⁺ in the

intercalating solutions and the polycationic species incorporated into the solids may continue their polymerisation during the drying and heating steps, leading finally to higher basal spacings. The basal spacings were very similar when 5 or 10 % concentration of the doping element were compared, except for the case of In³⁺, for which an increase in the concentration of the doping element caused a strong increase in the basal spacing of the pillared clays.

However, the effects due to the in-layer reflections, independent of *c*-stacking, were recorded at the same positions for all the materials, indicating that the layers were not modified, in spite of the strong acidic character of the intercalating solutions. No diffraction effects were observed attributable to crystalline TiO₂ phases, or to the doping elements or mixed Ti-doping element phases.

The FT-IR spectra (Fig. 3) were similar for all solids. The O–H stretching band was recorded close to 3443 cm⁻¹ and the H–O–H bending vibrational mode at ~1635 cm⁻¹. Bands corresponding to the Si–O–Si and Si–O–Al vibrations were recorded at 1042 and 474 cm⁻¹, while no M–O (M = Ti, Ag, Nd or In) bands were recorded in the spectra of the pillared clays. The O–H stretching mode at 3600 cm⁻¹ increased in intensity

Table 3. Basal spacing (Å) for intercalated and calcined samples

Sample	Intercalated	500 °C
Mt	13.60	9.57
MtTi	19.63	18.60
MtTiAg5	18.30	18.67
MtTiAg10	17.27	17.94
MtTiNd5	17.94	19.03
MtTiNd10	17.89	19.38
MtTiIn5	17.23	17.23
MtTiIn10	18.60	20.46
MTiFe5 ^A	19.64	–
MTiFe10 ^A	21.19	16.99
MTiCu5 ^A	18.92	–
MTiCu10 ^A	21.14	16.49
MTiCr5 ^A	22.03	–
MTiCr10 ^A	22.88	16.03

^AFrom ref. 34.

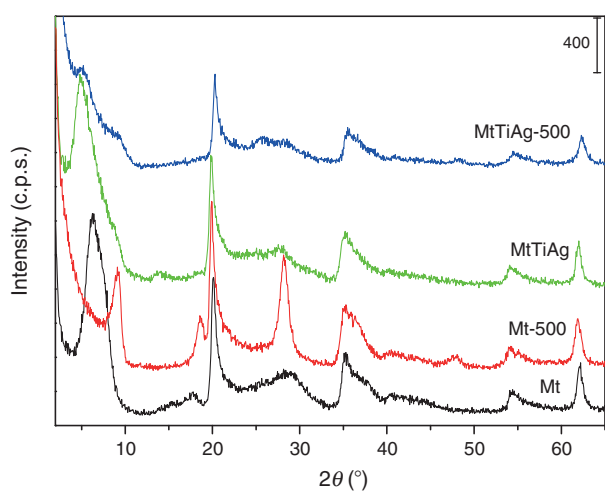


Fig. 1. Powder X-ray diffractograms of the natural clay and of the solids intercalated with silver.

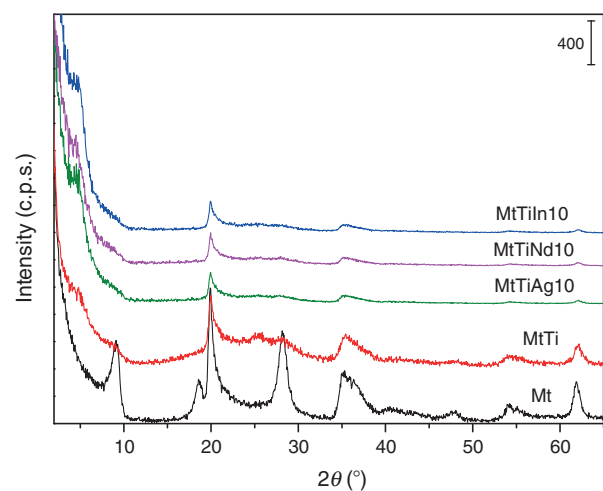


Fig. 2. Powder X-ray diffractograms of the pillared solids calcined at 500 °C.

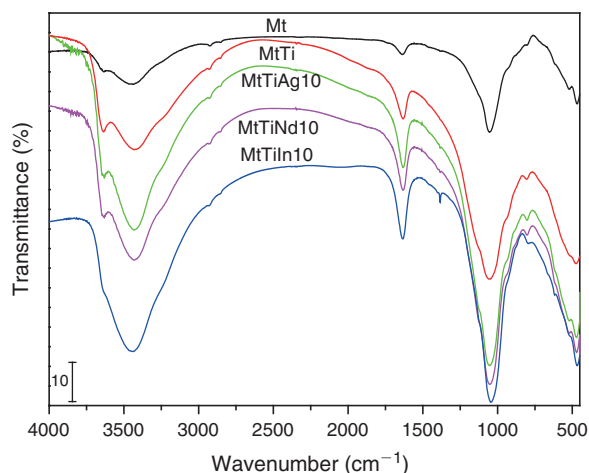


Fig. 3. Fourier-transform (FT)-IR spectra of the pillared solids calcined at 500 °C.

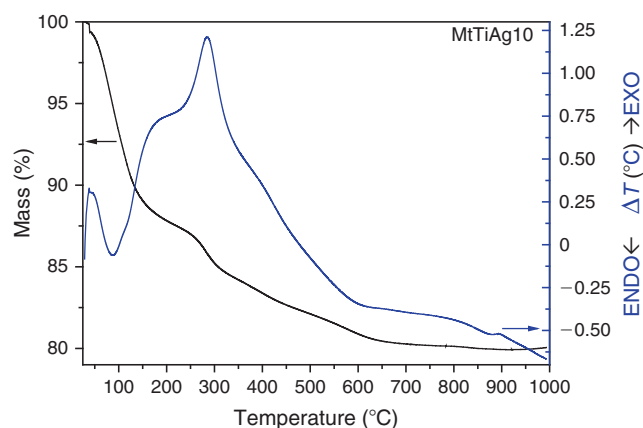


Fig. 4. Thermal curves (Thermogravimetry and Differential Thermal Analysis) of MtTiAg10 solid.

and shifted to higher wavenumbers after intercalation, mainly for the Ag^+ and Nd^{3+} -doped solids, showing the interaction of these groups with the polycations. The band characteristic of the tetrahedral layer at 1042 cm^{-1} shifted slightly towards larger wavenumbers too, which is compatible with the removal of octahedral cations under the acidic conditions used for intercalation, because this shift is very typical for acid activation of clay minerals.^[48] In the present case, although alteration of the layers was not observable by X-ray diffraction, the removal of a small proportion of the Mg^{2+} was evidenced by the elemental chemical analysis results, as discussed above, and is now confirmed by FT-IR spectroscopy.

The thermogravimetric curves (that for MtTiAg10 is included in Fig. 4 as an example; for comparison, the curves for the MtTi sample are given in Fig. S1) showed mass losses of $\sim 12\%$ up to $\sim 250\text{ °C}$ associated with an endothermic effect centred close to 80 °C in the differential thermal analysis (DTA) curve, which can be attributed to the removal of water located in the interlayer region, bonded to the polycations or adsorbed on the external surface of the sheets. In the central temperature band, a 7% mass loss effect was observed associated with several effects in the DTA curve. The most important one caused a clear mass loss and was associated with an exothermic effect

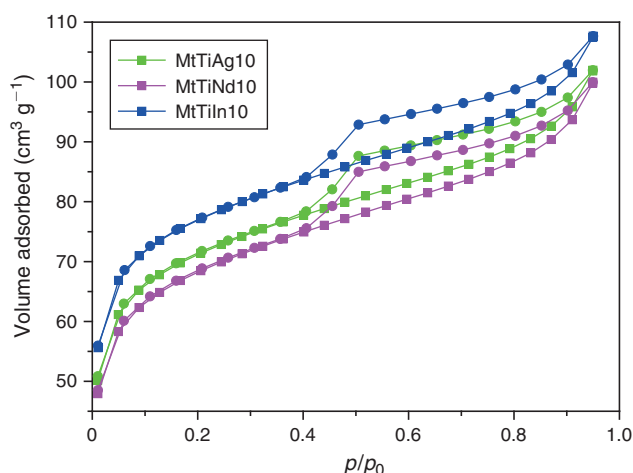


Fig. 5. Nitrogen adsorption–desorption isotherms of the pillared solids calcined at 500 °C.

Table 4. Brunauer–Emmet–Teller specific surface area (S_{BET}), external surface area (S_{ext}) and micropore volume (V_{m}) of natural montmorillonite and of the pillared solids calcined at 500 °C

	S_{BET} ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	S_{ext} ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$)	V_{m} (mL g^{-1})
Mt500	80	64	0.009
MtTi500	164	80	0.047
MtTiAg10–500	219	104	0.064
MtTiNd10–500	211	104	0.059
MtTiIn10–500	235	105	0.072
MTiFe10–500 ^A	300	114	0.103
MTiCu10–500 ^A	329	135	0.108
MTiCr10–500 ^A	272	124	0.082

^AFrom ref. 34.

centred at 280 °C with a shoulder at 400 °C , which can be attributed to the combustion of organic moieties from the polycations. The Ti polycation usually proposed during polymerisation of TiCl_4 with HCl is $[(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}]^{4+}$,^[36] whereas for polymerisation of other Ti precursors, mainly alkoxides, the incorporation of organic moieties into the polycations has been claimed,^[49,50] although no new complete formulae have been proposed for the polycations. Thus, under the conditions used in the current work, with ethanol and glycerine in the reaction medium, organic species might be coordinated to titanium cations, being a part of the polycations. The removal of structural hydroxyls and a phase change from Mt to mullite was observed as a very weak effect close to 890 °C . No possible effects attributable to the doping elements were observed, as expected from the low amount of these elements fixed in the solids.

The N_2 adsorption–desorption isotherms of the solids (Fig. 5) corresponded to type II (IUPAC classification), with a type H4 hysteresis loop at high relative pressure (p/p_0) values, typical for solids with narrow slit pores.^[51] The loop closed at a relative pressure lower than 0.4, the isotherm being reversible below this relative pressure. The BET specific surface area (Table 4) reached values between 211 and $235\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ for the solids treated with 10% of the doping cations after calcination at 500 °C , being significantly higher than the S_{BET} of the undoped Ti counterpart, $164\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, after calcination at the same

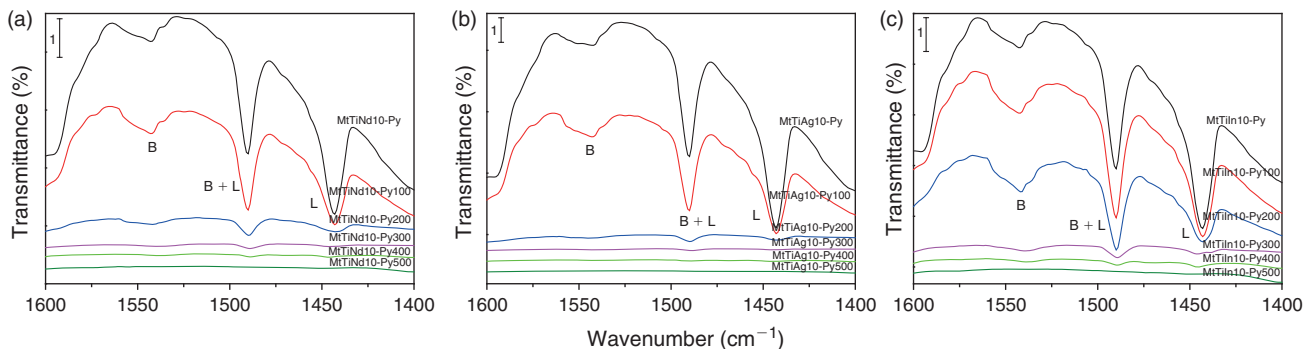


Fig. 6. Fourier-transform (FT)-IR spectra of the pillared solids after adsorption of pyridine (py) and heating at increasing temperatures. The solids examined were (a) MtTiNd10, (b) MtTiIn10 and (c) MtTiAg10. For each sample, suffix “-Py” refers to the solid after adsorption of py and the subsequent number indicates the temperature at which py was desorbed. B denotes Brønsted acid sites and L denotes Lewis acid sites.

temperature. This effect should be related to the higher basal spacing of the doped solids, tentatively related to the different polymerisation of Ti^{4+} precursors in the presence of the dopants. The t -plots (not shown) had two regions, suggesting a broad distribution of the size of the micropores. Extrapolation of the first part of the curve indicated that the micropore equivalent surface area was in all the solids close to one-half (44–49 %) of the total specific surface area. Accordingly, the pore volume was 0.06–0.07 $cm^3 g^{-1}$ for the doped solids. All these magnitudes were clearly larger in the doped pillared solids than in the solid pillared with undoped titanium and, of course, much larger than the value for natural Mt calcined at the same temperature.

The surface acidity of the solids was evaluated by FT-IR spectroscopy, by adsorption of pyridine and subsequent desorption under heating at increasing temperatures. The bands due to adsorbed pyridine were intense after the adsorption process (before heating the solids) and also after heating at 100, 200 and, to a lower extent, at 300 °C, their intensities strongly decreasing after calcination at 400 °C and completely disappearing at 500 °C (Fig. 6). Integration of the area of the peaks allowed the acidity to be quantified (Table 5). Brønsted acidity strongly increased on pillaring, that is, it was much higher in the pillared solids than in natural Mt. The maximum values of Brønsted acidity corresponded to the solids calcined at 300 °C. However, Lewis acidity was also much higher for the pillared solids than for the natural Mt, and decreased progressively on heating.

Brønsted acidity appears in these solids mainly associated with the pillars and with the clay silanol groups. Brønsted acidity was clearly more pronounced for the pillared solids than for the parent Mt and, up to 200 °C, it was similar for the Ti-PILC and for the doped solids. However, at 300 and 400 °C, the doped solids showed a larger acidity than the undoped Ti-PILC, in particular at 300 °C, more than 120 $\mu mol g^{-1}$. That is, the presence of the dopants modified the strength of the acid centres. This evolution of acidity with temperature may be related to the BET specific surface area, also clearly higher for the doped solids, as discussed above. But it may also be related to the thermal behaviour of the polycations induced by the doping cations. In this sense, it was significant that Fe-, Cu- and Cr-doped Ti-PILC showed their highest acidity values after calcination at 200 °C.^[34] All the solids showed no acidity at 500 °C, the sudden decrease of acidity of the Ag-doped solid when the calcination temperature was increased from 300 to 400 °C also being remarkable.

Lewis acidity in PILC is associated with exchangeable cations and Al^{3+} cations with incomplete coordination.

Intercalation removes exchangeable cations, and further calcination of the solids at 500 °C leads to the dehydroxylation of the polycations with an increase in the number of unsaturated Al^{3+} , increasing this acidity. The presence of the doping cations made acidity increase with respect to the solid treated with pure Ti solution, suggesting that these cations may also contribute to the acidity, which also suggests that these cations are adsorbed on the surface of the clay, being accessible to pyridine. This also agrees with the fact that the solids containing Ag, Nd or In showed lower acidity than the similar solids containing Fe, Cu and Cr,^[34] the acidity being related to the amount of the doping cations fixed.

Because acidity is a surface property, it is appropriate to relate it to the specific surface area of the solids. The number of acid centres per square metre, values given in parentheses in Table 5, were higher for the doped solids than for the solid pillared with pure Ti. Thus, the increase in the amount of acid centres did not only depend on the larger accessible surface area of these solids, but on the true development of specific acid centres associated with the doping cations, which may be related to oxo bridges between the doping cations and Ti from the pillars, or between the doping cations and Si or Al from the clay.

The scanning electron micrographs of the pillared clays showed that the clay particles had a uniformly very rough surface, which was maintained in the doped solids (Fig. S2). However, although the solid pillared with Ti pillars had a more globular appearance, the doped solids were spongier, which agreed with the evolution of the specific surface area and the pore volume of the solids.

Band gap values of TiO_2 were estimated using the Tauc plot approximation.^[52] This method allows determination of the band edge by using the following equation:^[53]

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^{1/2}$$

where α , h , ν , E_g and A stand for the adsorption coefficient, Planck constant, radiation frequency, band gap energy and a constant respectively.

From this equation, a plot of $(\alpha hv)^{1/2}$ v. hv , the so-called Tauc Plot,^[53] shows a linear region just above the absorption edge whose extrapolation to the photon energy axis (hv) yields the semiconductor band gap value. The values calculated (Table S1) were in all cases lower than the band gap reported for anatase, decreasing with increase in the amount of dopant cation and when the solids were calcined, and decreasing as well when the

Table 5. Brönsted (B) and Lewis (L) acidity ($\mu\text{mol g}^{-1}$) of natural montmorillonite and of the pillared solids after adsorption of pyridine and heating at different temperatures

In parentheses, number of acid centres per surface area unit ($\mu\text{mol m}^{-2}$)

	Room temperature		100 °C		200 °C		300 °C		400 °C		500 °C	
	B	L	B	L	B	L	B	L	B	L	B	L
Mt	4.2 (0.053)	22.7 (0.284)	4.1 (0.051)	20.8 (0.260)	4.5 (0.056)	12.1 (0.151)	4.2 (0.053)	11.8 (0.148)	0	7.0 (0.088)	0	0
MtTi	29.0 (0.177)	32.5 (0.198)	47.5 (0.290)	27.5 (0.168)	66.5 (0.405)	19.5 (0.119)	71.3 (0.435)	16.8 (0.102)	20.8 (0.127)	15.2 (0.093)	0	0
MtTiAg10	22.3 (0.102)	75.8 (0.346)	38.9 (0.178)	65.4 (0.299)	70.7 (0.323)	60.4 (0.276)	134.5 (0.614)	60.2 (0.275)	33.9 (0.155)	29.0 (0.132)	0	0
MtTiNd10	23.5 (0.111)	76.9 (0.364)	47.8 (0.227)	75.0 (0.355)	84.3 (0.400)	71.5 (0.339)	86.7 (0.411)	63.2 (0.300)	70.8 (0.336)	58.0 (0.275)	0	0
MtTiIn10	33.1 (0.141)	119.7 (0.509)	58.0 (0.247)	102.0 (0.434)	79.8 (0.340)	80.7 (0.343)	128.2 (0.546)	52.8 (0.225)	71.3 (0.303)	52.2 (0.222)	0	0

Table 6. Percentage elimination of methylene blue after 24 h

	First cycle		Second cycle	
	With light	Without light	With light	Without light
Mt	99.8	30.9	98.7	7.8
MtTi	99.8	31.8	98.7	0.0
MtTiFe10	99.7	32.8	99.2	10.7
MtTiCu10	99.8	58.2	99.6	2.0
MtTiCr10	99.9	23.6	99.4	11.7
MtTiAg10	99.8	39.3	98.8	0.0
MtTiNd10	99.8	45.2	98.8	0.0
MtTiIn10	99.8	32.8	99.3	3.5

other solids were compared with the MtTi-500 sample. So, both the amount and type of dopant cation, and the calcination temperature influenced the band gap, which reflects changes in the photocatalytic properties.

Removal of methylene blue

The amount of methylene blue removed in adsorption experiments with sunlight or in the dark was evaluated using 5.0 mL of MB solutions and 50 mg of the adsorbents. The solids with higher amounts of doping elements, so those prepared from solutions containing 10% of the dopants, were used. The MB elimination percentages after 24 h are summarised in Table 6.

It is remarkable that all the catalysts exhibited very high activities when the experiments were carried out under UV light. If fact, in the first cycle, MB was almost completely removed, reaching values between 99.7 and 99.9%, and preventing any valid comparisons with the behaviour of these catalysts. The solids were tested in a second catalytic cycle, and although the activity decreased, this decrease was only $\sim 1\%$, so the values may be considered practically constant within experimental error.

The removal efficiency was noticeably lower when the experiments were carried out in the dark, circumstances that allowed comparison of the different solids. The parent Mt showed a rather high removal efficiency, close to 31%, a value similar, and even higher, than those shown by some of the pillared solids. The solids doped with Ag, Nd, and particularly with Cu, showed enhanced removal efficiencies. The Cu sample had the highest BET specific surface area, but although this magnitude can influence the removal efficiency, it did not seem to be a determining factor, and the same can be said for the acidity, because solids with notable differences in these magnitudes showed very similar removal efficiencies. Quite surprising results were obtained when the materials were tested in a second cycle because solids that were very active in the first one strongly decreased in activity, which was zero in the second cycle for the Ag and Nd solids, and $\sim 2\%$ in the case of the Cu solid. In contrast, other solids maintained a fair efficiency: the solids doped with Fe and Cr, and also the parent Mt. This behaviour seemed to be related to the interaction between the solids and MB, because the dye was strongly adsorbed on the solids (the solids were slightly blue even after careful washing for reuse), so removal was mainly due to adsorption, and to a much lesser extent to true degradation. So, the solids that more strongly bonded the dye in the first cycle must retain part of this dye after the recycling procedure, those positions being consequently blocked for the new adsorption cycle. In contrast, the dye weakly bonded to the other solids may be more successfully washed off during the recycling procedure. It may be considered

Table 7. Kinetic study parameters obtained by fitting to mathematic models of pseudo-first order and pseudo-second order

Adsorbents	q_e (mg g ⁻¹)	Pseudo-first order			Pseudo-second order		
		q_1 (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	r^{2A}	q_2 (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	r^{2A}
Mt	7.39	5.44	1.57	0.54	7.87	0.01	0.992
MtTiCr	7.15	6.68	0.30	0.36	6.61	0.32	0.98
MtTiFe	7.47	6.82	0.33	0.51	7.19	0.24	0.998

^AStatistical coefficient of determination.

that MB is positively charged and that adsorption is below the cation exchange capacity (CEC) of the clay, and largely below the adsorption values reported in the literature,^[54] which suggests that cationic exchange should be the predominant adsorption mechanism. Results in Table 6 suggest that the dopant elements contribute to the degradation, and also to adsorption during the experiments in the dark. The possible leaching of these transition cations was not evaluated, but it should be considered that pillared clays incorporating transition cations have been used as catalysts in different oxidation reactions, and the leaching of the transition metals is usually very low, even negligible.^[55]

Comparing the removal efficiency when the experiments were carried out under illumination or in the dark, it can be assumed that the amount of dye removed in the dark was due to adsorption, whereas the amount removed in the presence of light may be due to the sum of that removed by adsorption plus that removed by degradation, all the solids being effective catalysts for photodegradation of the dye, favoured by the easy access of dye molecules to the large surface area of the solids. The spectra of the solutions after finishing the process only showed the band corresponding to the residual presence of MB. However, new bands relating to intermediate degradation species were not recorded. This finding suggested the complete mineralisation of the dye, confirming the strong degradation efficiency of the catalysts.

Adsorption of trimethoprim

Kinetic studies

Natural Mt and the solids MtTiFe10 and MtTiCr10 were chosen for this study, because these are the solids that showed the best behaviour in MB adsorption. First, the time required for these solids to reach equilibrium in TMP adsorption experiments was determined. Removal percentages close to 75 % were obtained after only 5 or 10 min using the pillared solids as adsorbents, whereas 150 min was needed to reach the same adsorption percentage when using the original clay.

Degradation of TMP was evaluated on the natural Mt and on the pillared solids TiCr and TiFe in the dark. Degradation was observed after 15 min, although the resulting by-products could not be identified (the characteristic band from TMP decreased in intensity and shifted to a lower wavelength, Fig. S3). Both pillared clays maintained the same degradation effectiveness using natural sunlight, confirming their high activity. Pillared clays showed clear changes in the intensities and positions of the UV-vis bands, confirming the oxidation of TMP, whereas the parent Mt showed decolourisation, but not degradation, because no changes in the positions of the UV-vis bands were observed, but only a reduction of the intensities of the TMP bands. So, the removal was mainly due to adsorption, probably through hydrogen bonding between -NH₂ groups in TMP and Brønsted acidic sites in the solids.

Concerning the experiments carried out in the dark, pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models were used to fit the experimental data, in order to examine the mechanism that controlled TMP adsorption onto these adsorbents.^[56] The Lagergren or pseudo-first-order equation obeys the following equation:^[57]

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (7)$$

where k_1 (min⁻¹) is a first-order constant, q_t (mg g⁻¹) is the amount of TMP adsorbed at time t (min), and q_e (mg g⁻¹) is the amount of TMP adsorbed once the equilibrium has been reached. The pseudo-second-order model follows Eqn 8:^[58]

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (8)$$

where k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) is a second-order adsorption constant and the other variables have the same meaning as above.

The pseudo-second-order equation fitted the experimental data better (Table 7), confirming that the process was controlled by chemical adsorption. This suggested that there was a strong adsorbent-adsorbate interaction, and that there was more than one type of active site for the adsorption of the molecules. The constant showed a very low value for the natural Mt, increasing for the pillared clays, indicating that the intercalation of the polycations favoured the adsorption of TMP.

Equilibrium experiments

To evaluate the efficiency of the adsorbents, equilibrium adsorption was studied as a function of the equilibrium concentration (Fig. 7). In all cases, the adsorption capacity of the adsorbents increased when increasing the initial TMP concentration. According to the Giles classification, the shapes of the isotherms corresponded to L2-type behaviour for Mt and MtTiFe10 and L4-type behaviour for MtTiCr10.^[59] L-type or Langmuir isotherms have a convex, non-linear slope. In this case, the availability of the adsorption sites decreased when increasing the solution concentration. According to this classification, the L2-type curves indicated a saturation of the surface where the adsorbate has more affinity for the solvent than for the adsorbed molecules, whereas the adsorbents showing L4-type curves should have complete layers of adsorbed TMP, as confirmed by the fact that the isotherms reached a plateau.^[60]

The regression coefficients for the Freundlich, Langmuir and Toth equations were always higher than 0.93 (Table 8). The best fitting was observed for the Langmuir model, suggesting that the adsorption occurred at identical and equivalent sites forming a monolayer, this being favourable in all cases because the equilibrium parameter R_L is less than the unity.

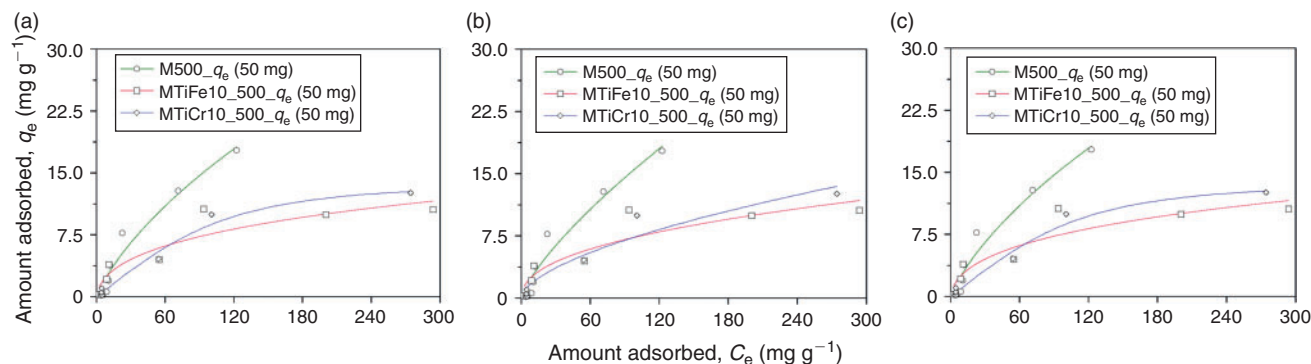


Fig. 7. Mathematical models of (a) Langmuir, (b) Freundlich and (c) Toth for adsorption of trimethoprim.

Table 8. Parameters calculated for the equilibrium study of trimethoprim using the isotherms of Langmuir, Freundlich and Toth

	Langmuir				Freundlich			Toth			
	b (mL mg ⁻¹)	q_L (mg g ⁻¹)	r^{2A}	R_L	n	k_F (mg ⁿ⁺¹ g ⁻¹ mL ⁻¹)	r^{2A}	q_T (mg g ⁻¹)	b (mL mg ⁻¹)	n	R^2
MtTiCr	0.008 ± 0.003	18.67 ± 3.11	0.98	0.96	1.70 ± 0.31	0.49 ± 0.28	0.97	13.80 ± 3.25	0.008 ± 0.002	2.20 ± 2.48	0.991
MtTiFe	0.022 ± 0.012	12.51 ± 1.91	0.95	0.90	2.33 ± 0.56	1.03 ± 0.54	0.93	256.95 ± 4137.8	0.128 ± 1.159	0.15 ± 0.64	0.935
Mt	0.009 ± 0.004	34.51 ± 10.61	0.98	0.92	1.34 ± 0.20	0.51 ± 0.26	0.97	1068.6 ± 30839	0.0006 ± 0.01	0.28 ± 1.69	0.974

^AStatistical coefficient of determination.

Conclusions

Mt was effectively pillared with Ti polycations incorporating small amounts of dopant cations. The final solids had large basal spacing, specific surface area, porosity and acidity. Powder X-ray diffraction patterns showed the typical reflections of expanded Mt. In the presence of light, the solids showed high photocatalytic activity for the removal of MB. Without light, the adsorption of TMP reached percentages of ~75% after 5 or 10 min, compared with the 150 min needed for the natural clay to reach the same adsorption percentage. The pseudo-second-order kinetics model described the adsorption well, whereas the equilibrium Langmuir isotherm was the best for describing the adsorption mechanism.

Supplementary material

Additional characterisation data for the solids are available from the Journal's website.

Acknowledgements

The Spanish authors thank the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) and the European Regional Development Fund (ERDF) (grant MAT2013-47811-C2-R) for financial support. The Brazilian group acknowledges support from Brazilian research funding agencies Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (311767/2015-0 and 2016/01501-1), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Both groups thank the Spain-Brazil Interuniversity Cooperation Grant, funded by the Spanish Ministry of Education, Science and Sports (PHBP14/00003) and CAPES (317/15).

References

- [1] M. Qadir, D. Wichelns, L. Raschid-Sally, P. G. McCornick, P. Drechsel, A. Bahri, P. S. Minhas, The challenges of wastewater irrigation in developing countries. *Agric. Water Manage.* **2010**, *97*, 561. doi:10.1016/J.AGWAT.2008.11.004
- [2] J. M. Guadayol, J. Caixach, J. Ribé, J. Cabanas, Extraction, separation and identification of volatile organic compounds from paprika oleoresin (Spanish type). *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45*, 1868. doi:10.1021/JF9602661
- [3] H. Park, C. Vecitis, M. R. Hoffmann, Electrochemical water splitting coupled with organic compound oxidation: the role of active chlorine species. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7935. doi:10.1021/JP810331W
- [4] M. E. Williams, J. A. Hestekin, C. N. Smothers, D. Bhattacharyya, Separation of organic pollutants by reverse osmosis and nanofiltration membranes: mathematical models and experimental verification. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 3683. doi:10.1021/IE990140L
- [5] L. Khenniche, F. Aissani, Preparation and characterization of carbons from coffee residue: adsorption of salicylic acid on the prepared carbons. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 728. doi:10.1021/JE900426A
- [6] E. Fernandez, D. Hugi-Cleary, M. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, Adsorption of phenol from dilute and concentrated aqueous solutions by activated carbons. *Langmuir* **2003**, *19*, 9719. doi:10.1021/LA030137D
- [7] I. Efrementko, M. Sheintuch, Predicting solute adsorption on activated carbon: phenol. *Langmuir* **2006**, *22*, 3614. doi:10.1021/LA052100U
- [8] S. R. Hughes, P. Kay, L. E. Brown, Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 661. doi:10.1021/ES3030148
- [9] E. Marti, E. Variatza, J. L. Balcasar, The role of aquatic ecosystems as reservoirs of antibiotic resistance. *Trends Microbiol.* **2014**, *22*, 36. doi:10.1016/J.TIM.2013.11.001
- [10] I. Oller, S. Malato, J. A. Sánchez-Pérez, Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination – a review. *Sci. Total Environ.* **2011**, *409*, 4141. doi:10.1016/J.SCITOTENV.2010.08.061
- [11] R. Hirsch, T. Ternes, K. Haberer, K. L. Kratz, Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Sci. Total Environ.* **1999**, *225*, 109. doi:10.1016/S0048-9697(98)00337-4
- [12] R. Lindberg, P.-A. Jarnheimer, B. Olsen, M. Johansson, M. Tysklind, Determination of antibiotic substances in hospital sewage water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards. *Chemosphere* **2004**, *57*, 1479. doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2004.09.015
- [13] A. L. Batt, D. S. Aga, Simultaneous analysis of multiple classes of antibiotics by ion trap LC/MS/MS for assessing surface water and ground water contamination. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 2940. doi:10.1021/AC048512+

- [14] D. W. Kolpin, E. T. Furlong, M. T. Meyer, E. M. Thurman, S. D. Zaugg, L. B. Barber, H. T. Buxton, Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999–2000: a national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 1202. doi:10.1021/ES011055J
- [15] S. D. Costanzo, J. Murby, J. Bates, Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment. *Mar. Pollut. Bull.* **2005**, *51*, 218. doi:10.1016/J.MARPOLBUL.2004.10.038
- [16] S. H. Kim, H. K. Shon, H. H. Ngo, Adsorption characteristics of antibiotics trimethoprim on powdered and granular activated carbon. *J. Ind. Eng. Chem.* **2010**, *16*, 344. doi:10.1016/J.IJEC.2009.09.061
- [17] H. Liu, J. Zhang, N. Bao, C. Cheng, L. Ren, C. Zhang, Textural properties and surface chemistry of lotus stalk-derived activated carbons prepared using different phosphorus oxyacids: adsorption of trimethoprim. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *235–236*, 367. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2012.08.015
- [18] L. Nielsen, T. J. Bandoz, Analysis of sulfamethoxazole and trimethoprim adsorption on sewage sludge and fish waste derived adsorbents. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *220*, 58. doi:10.1016/J.MICROMESO.2015.08.025
- [19] Z. Bekçi, Y. Seki, M. K. Yurdakoc, Equilibrium studies for trimethoprim adsorption on montmorillonite KSF. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *133*, 233. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2005.10.029
- [20] C. I. Pearce, J. R. Lloyd, J. T. Guthrie, The removal of colour from textiles wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes Pigments* **2003**, *58*, 179. doi:10.1016/S0143-7208(03)00064-0
- [21] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textiles effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* **2001**, *77*, 247. doi:10.1016/S0960-8524(00)00080-8
- [22] I. M. Banat, P. Nigam, D. Singh, R. Marchant, Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. *Bioresour. Technol.* **1996**, *58*, 217. doi:10.1016/S0960-8524(96)00113-7
- [23] V. S. Ferreira-Leitao, M. E. Andrade de Carvalho, E. P. S. Bon, Lignin peroxidase efficiency for methylene blue decoloration: comparison to reported methods. *Dyes Pigments* **2007**, *74*, 230. doi:10.1016/J.DYEPIG.2006.02.002
- [24] K. Rida, S. Bouraoui, S. Hadnine, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. *Appl. Clay Sci.* **2013**, *83–84*, 99. doi:10.1016/J.CLAY.2013.08.015
- [25] D. Kavitha, C. Namasivayam, Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 14. doi:10.1016/J.BIORTECH.2005.12.008
- [26] S. Miao, Z. Liu, B. Han, J. Zhang, X. Yu, J. Du, Z. Sun, Synthesis and characterization of TiO₂-montmorillonite nanocomposites and their application for removal of methylene blue. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 579. doi:10.1039/B511426H
- [27] A. Gil, M. A. Vicente, S. A. Korili, R. Trujillano, *Pillared Clays and Related Catalysts* **2010** (Springer: Heidelberg).
- [28] M. A. Vicente, A. Gil, F. Bergaya, Pillared clays and clay minerals. In 'Handbook of Clay Science, 2nd Edition, Part A: Fundamentals'. (Eds F. Bergaya, G. Lagaly) **2013**, pp. 523–557 (Elsevier: Amsterdam).
- [29] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D. W. Bahnemann, Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9919. doi:10.1021/CR500189Z
- [30] K. Nakata, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: design and applications. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2012**, *13*, 169. doi:10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2012.06.001
- [31] L. V. Barbosa, L. Marçal, E. J. Nassar, P. S. Calefi, M. A. Vicente, R. Trujillano, V. Rives, A. Gil, S. Korili, K. J. Ciuffi, E. H. de Faria, Kaolinite-titanium oxide nanocomposites prepared via sol-gel as heterogeneous photocatalysts for dyes degradation. *Catal. Today* **2015**, *246*, 133. doi:10.1016/J.CATTOD.2014.09.019
- [32] K. Kočí, V. Matejka, P. Kovár, Z. Lacny, L. Obalová, Comparison of the pure TiO₂ and kaolinite/TiO₂ composite as catalyst for CO₂ photocatalytic reduction. *Catal. Today* **2011**, *161*, 10. doi:10.1016/J.CATTOD.2010.08.026
- [33] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, Z. Piwowska, B. Dudek, B. Gil, M. Michalik, Montmorillonite, vermiculite and saponite based porous clay heterostructures modified with transition metals as catalysts for the DeNO_x process. *Appl. Catal. B* **2009**, *88*, 331. doi:10.1016/J.APCATB.2008.11.001
- [34] B. González-Rodríguez, R. Trujillano, V. Rives, M. A. Vicente, A. Gil, S. A. Korili, Structural, textural and acidic properties of Cu-, Fe- and Cr-doped Ti-pillared montmorillonites. *Appl. Clay Sci.* **2015**, *118*, 124. doi:10.1016/J.CLAY.2015.09.010
- [35] J. T. Lin, S. J. Jong, S. Cheng, A new method for preparing microporous titanium pillared clays. *Microporous Mater.* **1993**, *1*, 287. doi:10.1016/0927-6513(93)80072-3
- [36] H. Einaga, Hydrolysis of titanium(IV) in aqueous (Na,H)Cl solution. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1917.
- [37] S. Brunauer, P. H. E. Emmet, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *20*, 1553. doi:10.1021/JA01269A023
- [38] B. C. Lippens, J. H. De Boer, Studies on pore systems in catalysis. *J. Catal.* **1965**, *4*, 319. doi:10.1016/0021-9517(65)90307-6
- [39] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids – Principles, Methodology and Applications* **1998** (Academic Press: London).
- [40] T. Barzetti, E. Selli, D. Moschetti, L. Forni, Pyridine and ammonia as probes for FTIR analysis of solid acid catalysts. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1401. doi:10.1039/FT9969201401
- [41] F. J. del Rey-Pérez-Caballero, G. Poncelet, Microporous 18 Å Al-pillared vermiculites: preparation and characterization. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *37*, 313. doi:10.1016/S1387-1811(99)00274-7
- [42] C. A. Emeis, Determination of integrated molar extinction coefficients for absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *J. Catal.* **1993**, *141*, 347. doi:10.1006/JCAT.1993.1145
- [43] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 2221. doi:10.1021/JA02268A002
- [44] H. M. F. Freundlich, Over the adsorption in solution. *Z. Phys. Chem.* **1906**, *57*, 385.
- [45] J. Toth, State equation of the solid-gas interface layers. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1971**, *69*, 311.
- [46] H. Guan, G. Guiochon, Properties of some C18 stationary phases for preparative liquid chromatography: II. Column efficacy. *J. Chromatogr. A* **1994**, *687*, 201. doi:10.1016/0021-9673(94)00774-8
- [47] F. Gritti, G. Gotmar, B. J. Stanley, G. Guiochon, Determination of single component isotherms and affinity energy distribution by chromatography. *J. Chromatogr. A* **2003**, *988*, 185. doi:10.1016/S0021-9673(02)02084-8
- [48] M. A. Vicente-Rodríguez, M. Suárez Barrios, M. A. Bañares Muñoz, J. D. López González, Comparative FT-IR study of the removal of octahedral cations and structural modifications during acid treatment of several silicates. *Spectrochim. Acta A* **1996**, *52*, 1685. doi:10.1016/S0584-8539(96)01771-0
- [49] H. L. Del Castillo, A. Gil, P. Grange, Influence of the nature of titanium alkoxide and of the acid of hydrolysis in the preparation of titanium-pillared montmorillonites. *J. Phys. Chem. Solids* **1997**, *58*, 1053. doi:10.1016/S0022-3697(97)00006-1
- [50] M. A. Vicente, M. A. Bañares-Muñoz, R. Toranzo, L. M. Gandía, A. Gil, Influence of the Ti precursor on the properties of Ti-pillared smectites. *Clay Miner.* **2001**, *36*, 125. doi:10.1180/000985501547295
- [51] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603. doi:10.1351/PAC198557040603
- [52] J. Tauc, Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors. *Mater. Res. Bull.* **1970**, *5*, 721. doi:10.1016/0025-5408(70)90112-1
- [53] M. A. Butler, Photoelectrolysis and physical properties of the semiconducting electrode WO₂. *J. Appl. Phys.* **1977**, *48*, 1914. doi:10.1063/1.323948

- [54] [G. Rytwo, S. Nir, L. Margulies, Interactions of monovalent organic cations with montmorillonite: adsorption studies and model calculations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1995**, *59*, 554. doi:10.2136/SSSAJ1995.03615995005900020041X](#)
- [55] L. A. Galeano, M. A. Vicente, A. Gil, Catalytic degradation of organic pollutants in aqueous streams by mixed Al/M-pillared clays (M = Fe, Cu, Mn). *Catal. Rev.* **2014**, *56*, 239. doi:10.1080/01614940.2014.904182
- [56] [Y. Xi, M. Mallavarapu, R. Naidu, Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *48*, 92. doi:10.1016/J.CLAY.2009.11.047](#)
- [57] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *K. Sven. Vetensk. Akad. Handl.* **1898**, *24*, 1.
- [58] Y. S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* **1999**, *34*, 451. doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5
- [59] [C. H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, *47*, 755. doi:10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](#)
- [60] S. Z. Falone, E. M. Vieira, Adsorption/desorption of the explosive tetryl in peat and yellow–red argissol. *Quim. Nova* **2004**, *27*, 849. doi:10.1590/S0100-40422004000600002

Handling Editor: Kevin Wilkinson

Supplementary material

Doped Ti-pillared clays as effective adsorbents – Application to methylene blue and trimethoprim removal

Beatriz González, Raquel Trujillano, Miguel A. Vicente, Vicente Rives, Emerson H. de Faria, Katia J. Ciuffi, Sophia A. Korili and Antonio Gil

^AGrupo de Investigación Reconocido Química del Estado Sólido, Materiales y Catálisis Heterogénea (GIR-QUESCAT), Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca, Spain.

^BUniversidade de Franca, Avenida Dr Armando Salles Oliveira, Parque Universitário, 201, 14404-600, Franca/SP, Brazil.

^CDepartamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadía, E-31006-Pamplona, Spain.

^DCorresponding author. Email: mavicente@usal.es

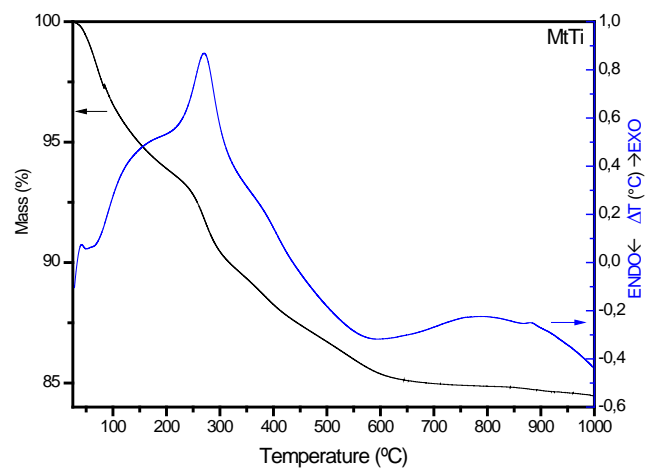


Fig. S1. Thermal curves (TG and DTA) of MtTi solid.

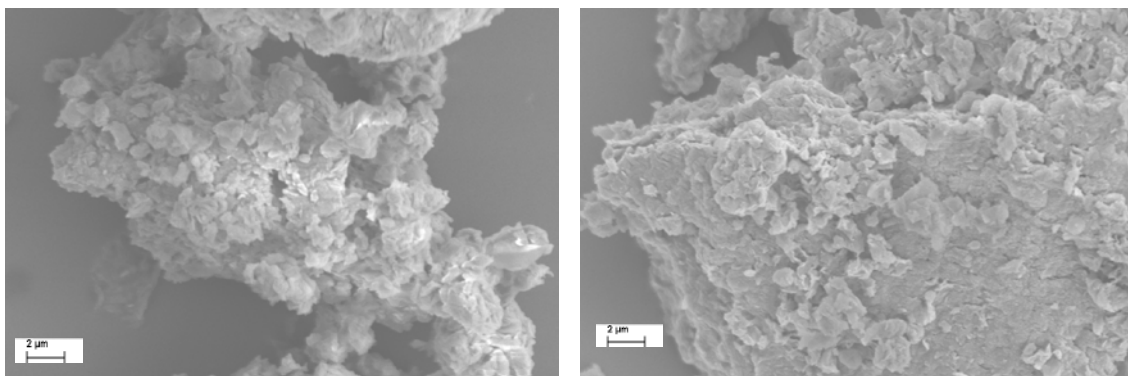


Fig. S2. SEM micrographs of MtTi (left) and MtTiIn10 (right).

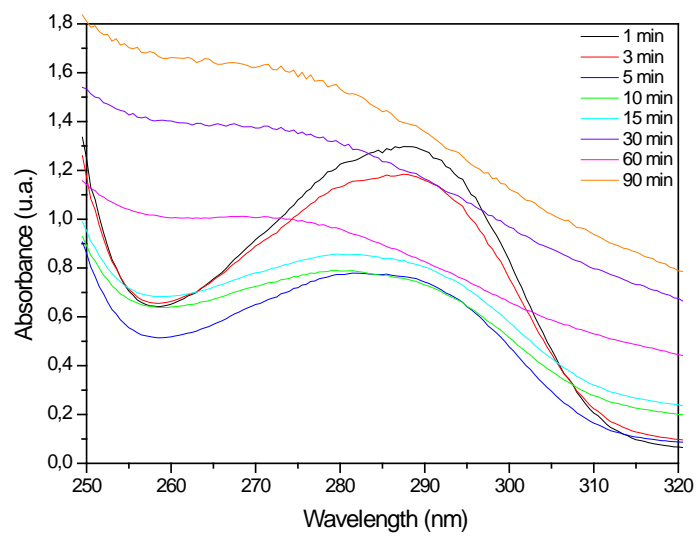
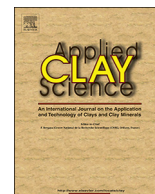


Fig. S3. UV spectra of MtTiCr solid.

Table S1. Band gap values (eV) for intercalated and calcined samples

	Band gap energy (eV)	
	Intercalated	Pillared 500 °C
TiO ₂ (rutile)	3.05	-
TiO ₂ (anatase)	3.20	-
MtTi	-	3.03
MtTiCu5	3.16	-
MtTiCu10	2.97	2.71
MtTiCr5	2.99	-
MtTiCr10	2.97	2.62
MtTiIn5	3.16	-
MtTiIn10	3.16	3.04



Research paper

Photocatalytic degradation of trimethoprim on doped Ti-pillared montmorillonite

Beatriz González^a, Raquel Trujillano^a, Miguel A. Vicente^{a,*}, Vicente Rives^a, Sophia A. Korili^b, Antonio Gil^b

^a GIR-QUESCAT, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca, Spain

^b INAMAT-Departamento de Ciencias, Universidad Pública de Navarra, 31006 Pamplona, Spain



ARTICLE INFO

Keywords:

Ti-pillared montmorillonite
Cr(III) and Fe(III) addition
Photocatalysis
Trimethoprim degradation

ABSTRACT

Montmorillonite pillared with titanium and doped with Cr³⁺ or Fe³⁺ has been tested for the photo-degradation of the antibiotic trimethoprim (trimethoxybenzyl-2,4-pyrimidinediamine) under different conditions, namely, in the dark or in UV light, with or without catalyst, finding excellent catalytic performance under photocatalytic conditions. The degradation by-products were preliminarily analysed by mass spectrometry. The results suggested that the molecule broke in two halves, corresponding to its two existing rings. The process continued with the breakage of new fragments from the trimethoxybenzene half, these fragments later reacted with the methoxy groups in this part of the molecule, giving species with *m/z* values higher than that for the starting molecule, and with the breakage of new fragments.

1. Introduction

Industrial and technological development of society involves in many cases release of harmful substances to the environment. To study different methods of bioremediation, so that their release into the environment remains within acceptable limits has become necessary. Pillared clay minerals have properties that could be interesting alternatives considering their high exchange capacity, low permeability, swelling ability, chemical and mechanical stability, high specific surface area and relatively low price. Similarly, clay minerals can be used for the removal of hazardous substances, such as heavy metals, dyes, biocides or pharmaceuticals, including antibiotics, from aquatic systems (Ismadji et al., 2015).

Titanium dioxide is the most widely used photocatalyst, due to its low cost, chemical inertness, photostability and biocompatibility (Schneider et al., 2014), being widely used in photocatalytic degradation of pollutants (Nakata and Fujishima, 2012; Barbosa et al., 2015). Montmorillonite belongs to the smectite group, and is able to adsorb cations because of its exchange capacity and high specific surface area (Lv et al., 2017). The intercalation of polyoxocations between the sheets of clay minerals and their subsequent calcination give rise to structures stable up to high temperatures. This process of pillaring allows the use of clay minerals as adsorbents and catalysts (Gil et al., 2010), clay minerals pillared with titanium even showing greater photoactivity

than TiO₂ particles (Kočí et al., 2011). Other successful method for incorporating TiO₂ to clay minerals is the formation of nanocomposites, by precipitation, sol-gel, etc. The TiO₂-clay solids have been widely used for photocatalytic removal of contaminants, particularly by Fenton reactions, although other conditions have been widely explored in the last years. Dyes have been the most studied contaminants, although other contaminants have also been widely considered (Ramírez et al., 2010; Szczepanik, 2017).

The large use of antibiotics causes an increase of drug levels in the environment due to the high percentage of unmetabolized active ingredient that is excreted by the living organism (30–90%) (Putra et al., 2009). As a result, bacteria are generating resistance to them; for this reason, a large number of researchers have carried out studies on the adsorption of antibiotics from water by using different clay minerals (Chang et al., 2009; Molu and Yurdakoc, 2010; Liu et al., 2012; Yan et al., 2012; Wu et al., 2013; Zhang et al., 2013; Sturini et al., 2015).

Trimethoprim (C₁₄H₁₈N₄O₃, TMP) is a bacteriostatic antibiotic derived from trimethoxybenzylpyrimidine that belongs to a group of chemotherapeutic agents known as inhibitors of dihydrofolate reductase, mainly used for the treatment of urinary tract infections, although it is also used in acute attacks of chronic bronchitis, acute otitis media in children and enterocolitis (Liu et al., 2017). TMP is not completely metabolised during the therapeutic process, and about 80% is excreted in its pharmacologically active form (Ji et al., 2016; Zhang

* Corresponding author.

E-mail address: mavicente@usal.es (M.A. Vicente).

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.10.006>

Received 5 September 2018; Received in revised form 2 October 2018; Accepted 8 October 2018

Available online 12 October 2018

0169-1317/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

et al., 2016). The concentration of TMP found in the aquatic environment has been reported to be 660–710 $\mu\text{g/L}$ (Hirsch et al., 1999), with values of 600–760 $\mu\text{g/L}$ in a Swedish hospital sewage water (Lindberg et al., 2004), 120–160 $\mu\text{g/L}$ in East Aurora and Holland wastewater effluents (Batt and Aga, 2005), and 13–15 $\mu\text{g/L}$ in US streams (Kolpin et al., 2002). The presence of TMP in water, even at the level of traces, poses risks for the aquatic ecosystem, due to its ecotoxicological effects on aquatic organisms and the inhibition of the growth of freshwater microalgae. Adsorption of 0.14–0.44 mmol of TMP per gram of montmorillonite has been reported (Bekçi et al., 2006).

In this work, the photocatalytic degradation of trimethoprim in aqueous solution was studied, catalysed by montmorillonite pillared with titanium and doped with Cr^{3+} or Fe^{3+} . These catalysts were chosen, from a series of doped Ti-pillared solids, on the basis of their physicochemical properties (González-Rodríguez et al., 2015; González et al., 2017), while parent montmorillonite was used as reference for comparative purposes. Up to our best knowledge, pillared clay-based catalysts have not been used for the photodegradation of trimethoprim, and the degradation of this molecule under photocatalytic treatment using clay-based catalysts, namely bentonite and vermiculite, has been reported only in one previous article (Martínez-Costa et al., 2018).

2. Experimental

2.1. Source material

The clay mineral used in this work was a raw montmorillonite (Mt) from Cheto, Arizona, USA (supplied by The Clay Minerals Repository, reference code SAz-1). It was purified by dispersion–decantation, collecting the $\leq 2 \mu\text{m}$ fraction. Its cation exchange capacity was 0.67 meq/g, its basal value 13.60 Å and its BET specific surface area 49 m^2/g (González-Rodríguez et al., 2015).

2.2. Preparation of the solids

Preparation of Ti-pillared Mt was carried out by modifying the method reported by Lin et al. (1993), doping with Cr and Fe by addition of these elements, as trivalent cations, to the Ti-solution before polymerization (González-Rodríguez et al., 2015). These solids were denoted as MtTiCr and MtTiFe, respectively. The characterization of the solids and the adsorption of TMP by these materials have been already reported (González-Rodríguez et al., 2015; González et al., 2017, respectively). Montmorillonite was correctly pillared by Ti-polycations, and their polymerization was strongly affected by the dopant elements, although the amount fixed of these elements was low (0.22% of Fe_2O_3 and 0.15 Cr_2O_3 in the two catalysts here studied). Solids with high acidities were obtained, with specific surface areas close to 300 m^2/g (for the solids used in the present work, 300 m^2/g for the Fe-doped solid, 272 m^2/g for the Cr-doped solid, and 80 m^2/g for natural montmorillonite, all calcined at 500 °C) (González-Rodríguez et al., 2015).

2.3. Photocatalysis and mass spectrometry

For the photodegradation reaction, an MPDS-Basic system from Pechl Ultraviolet, with a PhotoLAB Batch-L reactor and a TQ150-ZO lamp (power 150 W), integrated in a photonCABINET was used. Its spectrum is continuous, with the mean peaks at 366 nm (radiation flux, ϕ 6.4 W) and 313 nm (ϕ 4.3 W). The reactor was vertically oriented and it was refrigerated by circulating cold water (Fig. S1). In each test, 750 mg of catalyst was added to 750 mL of a TMP solution (25 mg/L) in EtOH/ H_2O (1:1 v/v) (this solvent was used due to the low solubility of TMP in water). The concentration of TMP (Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$ (HPLC)) in the solutions after reaction was determined by UV–visible spectroscopy, using a Thermo Electron Helios Gamma spectrophotometer. The absorption was measured at 288 nm, the wavelength corresponding to the maximum absorbance of TMP. The calibration at

this wavelength showed that the absorbance had a linear response, according to the Beer-Lambert law, in the concentration range from 1 to 50 mg/L.

In order to determine the by-products generated during UV degradation, the solutions were analysed after various treatment times by mass spectrometry. The equipment used for this purpose was an Agilent 1100 HPLC coupled to an ultraviolet detector and an Agilent Trap XCT mass spectrometer. Identification and evaluation of the decomposition products were performed by mass spectrometry analysis, by direct injection of the samples and ionisation by positive electrospray at a voltage of 3.5 kV. These analyses were carried out at Servicio Central de Análisis Químico, Cromatografía y Espectrometría de Masas (University of Salamanca).

3. Results and discussion

3.1. TMP photodegradation

The degradation experiments were carried out under different conditions. First, the experiment was carried out under UV-light but in absence of any catalyst (photolysis). The C/C_0 ratio (C = concentration at time t , C_0 = initial concentration) has been plotted vs. reaction time (Fig. 1), showing that UV light degraded up to 37% of the antibiotic after 240 min reaction.

Degradation of TMP was studied in the presence of parent Mt and of the two doped-, Ti-pillared montmorillonites (Fig. 2). The degradation was studied in the darkness (left panel) and in the presence of UV light (right panel). In the darkness, the decrease in the concentration of TMP should be due to adsorption on the solids, allowing to compare with the true degradation caused in the presence of UV light.

Concerning the experiments carried out with no UV illumination (Fig. 2, left panel), a removal of approximately 50% was observed after 120 min, which was maintained for longer reaction times, for sample MtTiCr. This result was rather different from those obtained when using parent Mt, which showed a removal of TMP merely close to 2–3% even after 240 min reaction, proving that the treatment of the clay, and specially the presence of Cr, were key factors for the degradation. In the case of the solid doped with iron, adsorption may also dominate the process, although removal of TMP increased at longest times (180 min), suggesting that degradation also took place. Adsorption of TMP may be conditioned by hydrogen bonding between their $-\text{NH}_2$ groups and Brønsted acidic sites in the solids, or even coordination between such $-\text{NH}_2$ groups and the transition cations, although the different behaviour observed for the solids was difficult to explain as their surface and

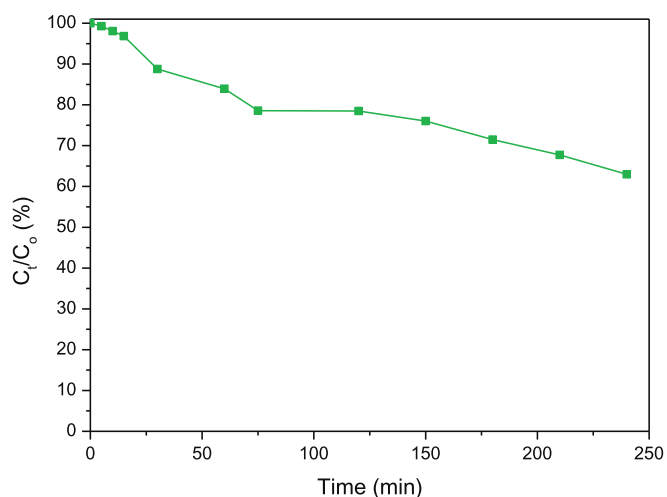


Fig. 1. Photolysis of TMP (degradation in the presence of UV-light and the absence of catalyst).

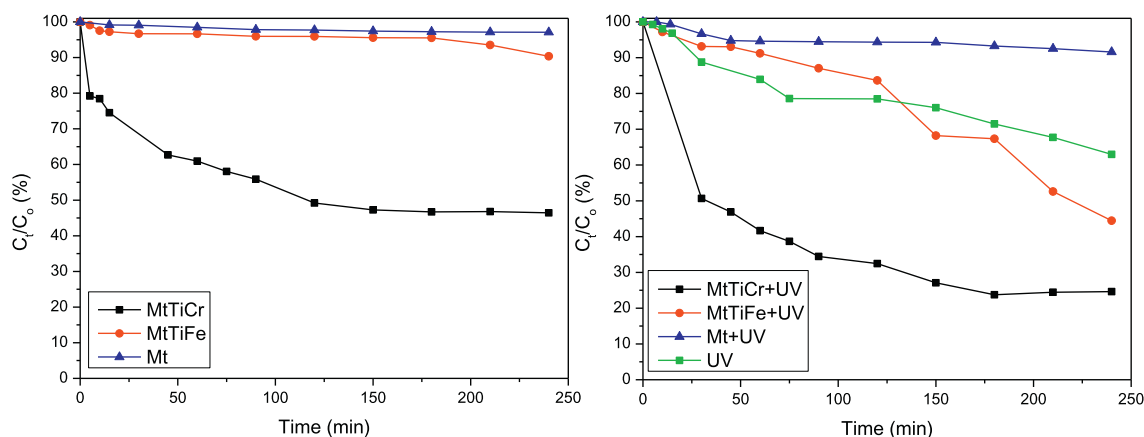


Fig. 2. TMP degradation in the darkness (left) and under UV irradiation (right), using parent Mt and the doped- Ti-pillared montmorillonites as catalysts. Photolysis results (with no catalyst) were included in the right panel for comparison.

acidity properties were similar.

For the photocatalytic experiments, the degradation observed on Mt was lower than in the photolysis experiment. This may be explained by the turbidity of the dispersion induced by the presence of the catalyst. That is, the presence of montmorillonite hindered complete access of light to the dispersed particles, and this provoked degradation of the antibiotic to be lower than in the absence of catalyst. The sample doped with iron degraded TMP in a lower amount than photolysis up to 125 min, also probably because of a turbidity effect, but degradation overcame photolysis at longer times, reaching 50% after 240 min. Again under these conditions, the sample doped with chromium showed the best behaviour, reaching a degradation of 76.3% after 180 min, and keeping constant for longest times. For a better observation of the degradation of TMP, the experiments carried out with each catalyst were compared (Fig. 3).

In these catalysts, montmorillonite acts as a support for the dispersion of the TiO_2 particles formed upon pillaring, and provides acidity for the reaction. Chromium and iron cations changed the band gap with respect to the TiO_2 species formed on non-doped Ti-pillared montmorillonite, 3.03 eV for MTi to 2.62 eV for MTiCr, while the spectrum did not allow to calculate the value for MTiFe (González et al., 2017). The composition and structure of the catalysts thus formed favored their catalytic behavior. The possible leaching of the transition cations was not evaluated, but it should be considered that pillared clay minerals incorporating transition metal cations have been used as catalysts in different oxidation reactions under harsh conditions, and their leaching was usually very low, even negligible (Galeano et al., 2014; Moma et al., 2018).

Martínez-Costa et al. (2018) have recently reported 55.1% of TMP photodegradation in a solution containing 40 ppm TMP using 10 mg of bentonite. Cai and Hu (2017) reported 98% and 84% photodegradation for 300 ppb and 1 ppm solutions, respectively, using 0.05 g/L P25 TiO_2 in a continuous photoreactor (and only 12% when the experiment was performed in the dark). Oros-Ruiz et al. (2013) deposited Au nanoparticles on TiO_2 -P25 obtaining in this case 81% degradation after 300 min (54% if UV irradiation was suppressed). Even with the obvious difficulties for comparing very different reaction conditions, it can be concluded that the results obtained with the Cr-containing catalyst were comparable to the best results previously reported.

3.2. Mass spectrometry

Measurement of the TMP degradation by the catalysts might be affected by the presence in solution of the by-products formed, that is, the degradation can give rise to organic intermediates which may absorb in the same or very close range as TMP. The nature of the possible

by-products was checked by mass spectrometry.

The mass spectrum of original TMP (Fig. 4) showed a single peak at m/z 291.3, which corresponded to protonated trimethoprim ($\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{O}_3^+$) (Zhang et al., 2016). It is remarkable that the trimethoprim sample used in this study was extremely pure; Barbarin et al. (2002) found in their study a bromine analogue of TMP that should be formed during the synthesis of the antibiotic; the peak involving the presence of bromine was absent in our spectrum.

The spectra recorded after different degradation times using the best catalyst (MtTiCr) (Fig. 5 and Fig. S2, Supplementary material), evidenced the development of new peaks due to the degradation products. After degradation, the molecular peak was still recorded, and in addition new peaks with m/z ratios of 110, 185, 215, 242, 260, 277, 315, 337, 353, 381 and 433 were detected. The evolution of the intensity of the peaks with the photoreaction time was interesting (Fig. S3). For short photoreaction times, the molecular peak continued being the most intense one and, in addition, a relatively intense peak at m/z 242 was formed, followed by low intense peaks at larger m/z values than the molecular one. Then, the new peaks appeared and their intensities progressively increased, while the intensity of the molecular peak decreased one order.

To analyse the possible degradation routes, the molecular structure of TMP can be split into two analogous substructures corresponding to 2,4-diaminopyridine (DAPD) and 1,2,3-trimethoxybenzene (TMBz) (Ji et al., 2016) (Fig. 6). The TMBz fragment, including the CH_2 bridging group, was found to appear at m/z 181 while the DAPD fragment was responsible of a signal at m/z 110.

From the development and changes in the intensities of the different peaks, it was evident that the first effect caused by photocatalysis was the formation of a fragment responsible for the peak at m/z 242 and almost simultaneously the peak at m/z 337 developed. The peak at 242 may correspond to the condensation between two adjacent methoxy groups forming ether (epoxide), which may elapse with the removal of C_2H_6 or, more probably, $\cdot\text{CH}_3$ or $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ radicals (Barbarin et al., 2002; Eckers et al., 2005).

The mass loss by removal of a methoxy group (30 amu) and a $-\text{OH}$ fragment (16 amu) was coincident with the mass gained by the fragment appearing at m/z 337 (46 amu) with respect to the molecular peak. This suggested that the groups initially broken from the TMP molecule can recombine with new molecules before being further degraded. Ethoxy and hydroxyl groups from the water:ethanol reaction medium may also participate in the reactions. Methoxy group in TMP can be substituted by larger groups, such as $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}-$, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{O}-$ or $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, all of them giving rise to mass increases compatible with the values found (Barbarin et al., 2002). These routes were expected, since the hydroxyl radicals react

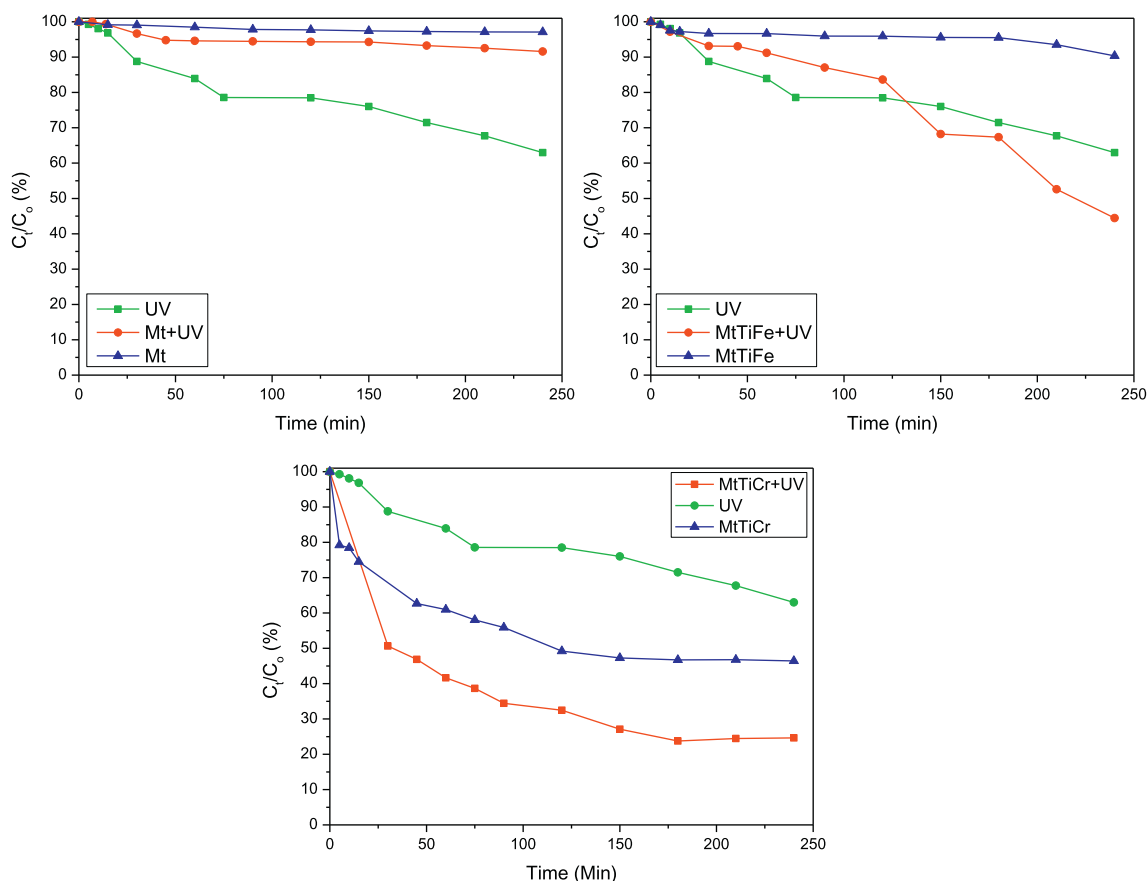


Fig. 3. Photodegradation of TMP for each of the catalyst under the different conditions tested: photolysis, in the presence of catalyst but in absence of UV light, and in the presence of catalyst and of UV light.

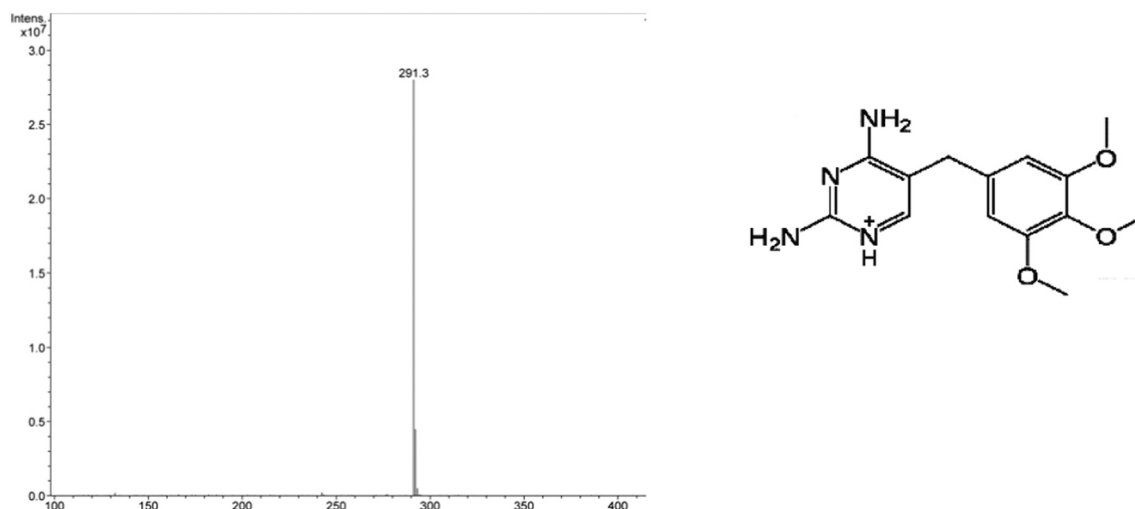


Fig. 4. Mass spectrum of the TMP (left) and formula of protonated TMP (right).

preferentially via addition to carbon-carbon double bonds or by abstracting a proton from C–H, N–H or O–H units (Buxton et al., 1988; Pignatello et al., 2006). In addition, the TMBz fragment was more reactive for OH radicals than the DAPD fragment (Dodd et al., 2006).

At longer treatment times, smaller fragments appeared, mainly at m/z 184 and 110, as well as larger fragments, at m/z 315, 337, 353 and 381. The fragment at 110 has been assigned to the DAPD fragment of the original molecule (Barbarin et al., 2002; Eckers et al., 2005). The peak at 184 was close, although not coincident, to the mass of 182 assigned to the TMBz fragment of the molecule maintaining the

bridging group (m/z 183). Other possibility would be the substitution of the terminal $-\text{CH}_3$ group of the molecule (once broken) by $-\text{OH}$, leading to a mass of 184, in agreement with the m/z 185, also detected in the spectra. The presence of fragments at m/z 315, 337, 353 and 381 suggested the incorporation of new groups to the molecule, probably chains previously broken from other molecules and/or groups from the solvents, groups that may be incorporated to the reactive methoxy groups in TMP. Other fragments, as those with m/z 277 or 215, have also been reported and explained elsewhere, assuming the DAPD fragment of the molecule, more stable, having different substituents

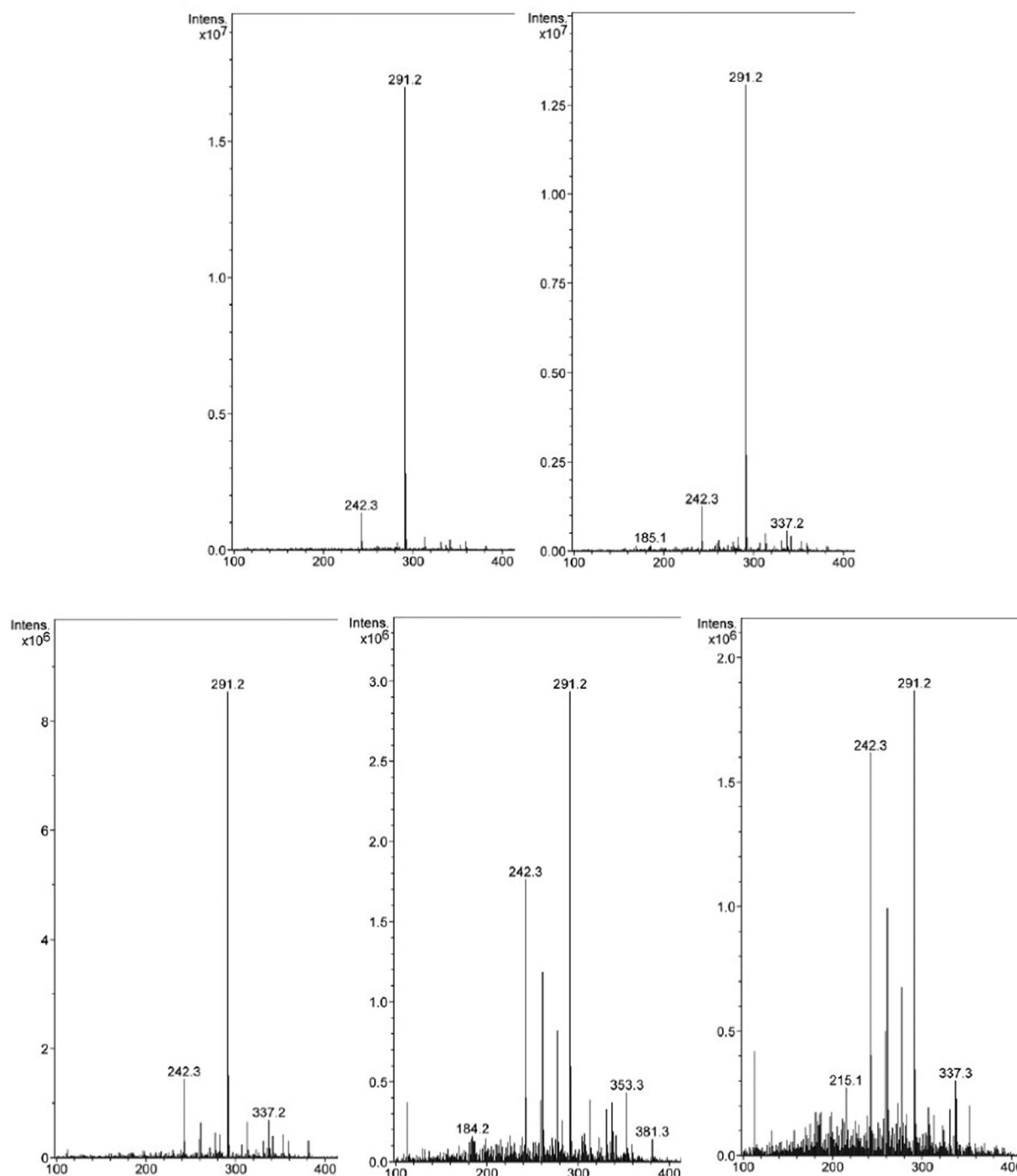


Fig. 5. Mass spectra of the reaction solution after different degradation times (15 (up, left), 30 (up, right), 75 (down, left), 180 (down, centre) and 210 (down, right) minutes, respectively) using $MtTiCr$ as catalyst.

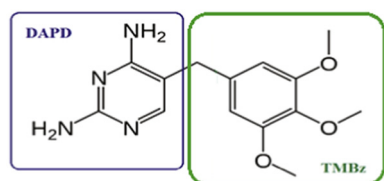


Fig. 6. Fragmentation of the molecular structure of TMP into two substructures.

(Barbarin et al., 2002; Eckers et al., 2005). Possible structures for these fragments were included in Table S1. As indicated, a discrepancy of 1–3 amu was found in some cases between the peaks now found and those reported in the literature.

The most complete studies on fragmentation of TMP were those from Barbarin et al. (2002) and Eckers et al. (2005). Barbarin et al. characterized the impurities and the degradation products existing in three commercial samples of TMP, while Eckers et al. studied the electrospray ionisation tandem mass spectrometry behaviour of trimethoprim and compounds with a similar structure containing alkoxyphenyl groups. Eckers et al. (2002) found fragments at m/z 275, 261,

257 and 230 related to the reaction involving methoxy groups and/or their removal. The DAPD fragment gave rise to peaks at m/z 110 (the own DAPD fragment) and 123 (containing additionally the CH_2 group). Barbarin et al. (2005) reported two significant impurities in trimethoprim composition: in one of them, one of the methoxy groups in the TMBz fragment was substituted by an ethoxy group, leading the molecular peak expected at 304, while in the other case one of the methoxy groups was substituted by a bromine atom, the molecular peak thus appearing at 338 and 340, according to the isotopes of this element (also chlorine may substitute the methoxy groups). These authors suggested that the DAPD fragment was rather stable, only one degradation route was suggested, with the removal of a H_2NCN moiety and formation of a four-membered ring (m/z 81), while the TMBz fragment showed a large number of parallel degradation routes, including the reaction of adjacent methoxy groups to form a cycle, the transformation of the methoxy groups into OH groups, the total removal of these groups, or the reaction of these groups with other outgoing fragments, among other possibilities.

Comparing our results with these reports, some of the fragments generated after photocatalysis were similar to those previously reported while, in other cases, the fragments were different. Considering the fragments found by mass spectrometry and the evolution of the intensities of their peaks with time, it can be proposed that the photodegradation of TMP followed a pathway similar to that found when this molecule was submitted to electrospray ionisation or in the own degradation of the molecule in commercial samples of this antibiotic, although the photocatalysis also produced new fragments not reported in previous studies. The general procedure seemed to be the breakage of fragments in the TMBz fragment of the molecule, with further reaction of these fragments with the own molecule, mainly with the very reactive methoxy groups, leading to species larger than the initial molecule, followed by further degradation steps. This mechanism, and also the toxicity of the intermediate species, would merit more detailed studies.

4. Conclusions

Titanium pillared montmorillonites, doped with Cr^{3+} or Fe^{3+} in the step of preparation of the pillaring solution, have been used as catalysts for the photo-degradation of the antibiotic trimethoprim. The solid doped with Cr^{3+} showed the best behaviour, with photodegradation close to 76% after 180 min of reaction. The degradation mechanism was investigated by mass spectrometry. The process seemed to include the breakage of the molecule in its two well-differentiated fragments, the trimethoxybenzene and diaminopyridine halves, the breakage of small fragments mainly from the trimethoxybenzene half of the molecule, the reaction of these fragments with the methoxy groups of other molecules giving to species larger than the initial molecule, and the subsequent breakage to new fragments.

Acknowledgments

The authors are grateful for financial support from the Spanish Ministry of Economy, Industry and Competitiveness (AEI/MINECO), and the European Regional Development Fund (ERDF) through grants MAT2013-47811-C2-R and MAT2016-78863-C2-2-R. BG thanks a pre-doctoral grant from Universidad de Salamanca.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.10.006>.

References

Barbarin, N., Henion, J.D., Wu, Y., 2002. Comparison between liquid

- chromatography–UV detection and liquid chromatography–mass spectrometry for the characterization of impurities and/or degradants present in trimethoprim tablets. *J. Chromatogr. A* 970, 141–154.
- Barbosa, L.V., Marçal, L., Nassar, E.J., Calefi, P.S., Vicente, M.A., Trujillano, R., Rives, V., Gil, A., Korili, S., Ciuffi, K.J., de Faria, E.H., 2015. Kaolinite–titanium oxide nanocomposites prepared via sol–gel as heterogeneous photocatalysts for dyes degradation. *Catal. Today* 246, 133–142.
- Batt, A.L., Aga, D.S., 2005. Simultaneous analysis of multiple classes of antibiotics by ion trap LC/MS/MS for assessing surface water and ground water contamination. *Anal. Chem.* 77, 2940–2947.
- Bekçi, Z., Seki, Y., Yurdakoç, M.K., 2006. Equilibrium studies for trimethoprim adsorption on montmorillonite KSF. *J. Hazard. Mater.* 133, 233–242.
- Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., 1988. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{OH}^\cdot/\text{O}^\cdot$) in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17, 513–886.
- Cai, Q., Hu, J., 2017. Decomposition of sulfamethoxazole and trimethoprim by continuous UVA/LED/ TiO_2 photocatalysis: decomposition pathways, residual antibacterial activity and toxicity. *J. Hazard. Mater.* 323, 527–536.
- Chang, P.H., Li, Z., Yu, T.L., Munkhbayer, S., Kuo, T.H., Hung, Y.C., Jean, J.S., Lin, K.H., 2009. Sorptive removal of tetracycline from water by palygorskite. *J. Hazard. Mater.* 165, 148–155.
- Dodd, M.C., Buffle, M.O., von Gunten, U., 2006. Oxidation of antibacterial molecules by aqueous ozone: moiety-specific reaction kinetics and application to ozone based wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1969–1977.
- Eckers, C., Monaghan, J.J., Wolff, J.C., 2005. Fragmentation of Trimethoprim and other compounds containing an alkoxy-phenyl groups. *Eur. J. Mass Spectrom.* 11, 73–82.
- Galeano, L.A., Vicente, M.A., Gil, A., 2014. Catalytic degradation of organic pollutants in aqueous streams by mixed Al/M-pillared clays (M = Fe, Cu, Mn). *Catal. Rev.* 56, 239–287.
- Gil, A., Vicente, M.A., Korili, S.A., Trujillano, R. (Eds.), 2010. Pillared Clays and Related Catalysts. Springer, Heidelberg.
- González, B., Trujillano, R., Vicente, M.A., Rives, V., de Faria, E.H., Ciuffi, K.J., Korili, S.A., Gil, A., 2017. Doped Ti-pillared clays as effective adsorbents – Application to methylene blue and trimethoprim removal. *Environ. Chem.* 14, 267–278.
- González-Rodríguez, B., Trujillano, R., Rives, V., Vicente, M.A., Gil, A., Korili, S.A., 2015. Structural, textural and acidic properties of Cu-, Fe- and Cr-doped Ti-pillared montmorillonites. *Appl. Clay Sci.* 118, 124–130.
- Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., Kratz, K.L., 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Sci. Total Environ.* 225, 109–118.
- Ismadji, S., Soetaredjo, F.E., Ayucitra, A., 2015. Clay materials for environmental remediation. In: SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability. Springer.
- Ji, Y., Xie, W., Fan, Y., Shi, Y., Kong, D., Lu, J., 2016. Degradation of trimethoprim by thermo-activated persulfate oxidation: Reaction kinetics and transformation mechanisms. *Chem. Eng. J.* 286, 16–24.
- Kočí, K., Matejka, V., Kovár, P., Lacny, Z., Obalová, L., 2011. Comparison of the pure TiO_2 and kaolinite/ TiO_2 composite as catalyst for CO_2 photocatalytic reduction. *Catal. Today* 161, 105–109.
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T., 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999–2000: a national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1202–1211.
- Lin, J.T., Jong, S.J., Cheng, S., 1993. A new method for preparing microporous titanium pillared clays. *Microporous Mater.* 1, 287–290.
- Lindberg, R., Jarnheimer, P.A., Olsen, B., Johansson, M., Tysklind, M., 2004. Determination of antibiotic substances in hospital sewage water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards. *Chemosphere* 57, 1479–1488.
- Liu, N., Wang, M.X., Liu, M.M., Liu, F., Weng, L., Koopal, L.K., Tan, W.F., 2012. Sorption of tetracycline on organo-montmorillonites. *J. Hazard. Mater.* 225–226, 28–35.
- Liu, L., Wan, Q., Xu, X., Duan, S., Yang, C., 2017. Combination of micelle collapse and field-amplified sample stacking in capillary electrophoresis for determination of trimethoprim and sulfamethoxazole in animal-originated foodstuffs. *Food Chem.* 219, 7–12.
- Lv, P., Liu, C., Rao, Z., 2017. Review on clay mineral-based form-stable phase change materials: Preparation, characterization and applications. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 68, 707–726.
- Martínez-Costa, J.I., Rivera-Utrilla, J., Leyva-Ramos, R., Sánchez-Polo, M., Velo-Gala, I., 2018. Individual and simultaneous degradation of antibiotics sulfamethoxazole and trimethoprim by UV and solar radiation in aqueous solution using bentonite and vermiculite as photocatalysts. *Appl. Clay Sci.* 160, 217–225.
- Molu, Z.B., Yurdakoç, K., 2010. Preparation and characterization of aluminum pillared K10 and KSF for adsorption of trimethoprim. *Microporous Mesoporous Mater.* 127, 50–60.
- Moma, J., Baloyi, J., Ntho, T., 2018. Synthesis and characterization of an efficient and stable Al/Fe pillared clay catalyst for the catalytic wet air oxidation of phenol. *RSC Adv.* 8, 30115–30124.
- Nakata, K., Fujishima, A., 2012. TiO_2 photocatalysis: design and applications. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 13, 169–189.
- Oros-Ruiz, S., Zanella, R., Prado, B., 2013. Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticles supported on $\text{TiO}_2\text{-P25}$. *J. Hazard. Mater.* 263, 28–35.
- Pignatello, J.J., Oliveros, E., MacKay, A., 2006. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36, 1–84.
- Putra, E.K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N., Ismadji, S., 2009. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Res.* 43, 2419–2430.

- Ramírez, J.H., Vicente, M.A., Madeira, M., 2010. Heterogeneous photo-fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: a review. *Appl. Catal. B* 98, 10–26.
- Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., Bahnemann, D.W., 2014. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *Chem. Rev.* 114, 9919–9986.
- Sturini, M., Speltini, A., Maraschi, F., Rivagli, E., Pretali, L., Malavasi, L., Profumo, A., Fasani, E., Albini, A., 2015. Sunlight photodegradation of marbofloxacin and enrofloxacin adsorbed on clay minerals. *J. Photochem. Photobiol. A* 299, 103–109.
- Szczepanik, B., 2017. Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: a review. *Appl. Clay Sci.* 141, 227–239.
- Wu, Q., Li, Z., Hong, H., 2013. Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto montmorillonite and kaolinite. *Appl. Clay Sci.* 74, 66–73.
- Yan, W., Hu, S., Jing, C., 2012. Enrofloxacin sorption on smectite clays: effects of pH, cations, and humic acid. *J. Colloid Interface Sci.* 372, 141–147.
- Zhang, Q., Yang, C., Huang, W., Dang, Z., Shu, X., 2013. Sorption of tylosin on clay minerals. *Chemosphere* 93, 2180–2186.
- Zhang, Y., Wang, A., Tian, X., Wen, Z., Lu, H., Li, D., Li, J., 2016. Efficient mineralization of the antibiotic trimethoprim by solar assisted photoelectro-Fenton process driven by a photovoltaic cell. *J. Hazard. Mater.* 318, 319–328.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

Photocatalytic Degradation of Trimethoprim on Doped Ti-Pillared Montmorillonite

Beatriz González^a, Raquel Trujillano^a, Miguel A. Vicente^{a,*}, Vicente Rives^a, Sophia A. Korili^b and Antonio Gil^b

^a *GIR-QUESCAT, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca, Spain*

^b *INAMAT-Departamento de Ciencias, Universidad Pública de Navarra, 31006 Pamplona, Spain*

**Corresponding author. Email: mavicente@usal.es*



Fig. S1. Photograph of the photocatalytic reactor.

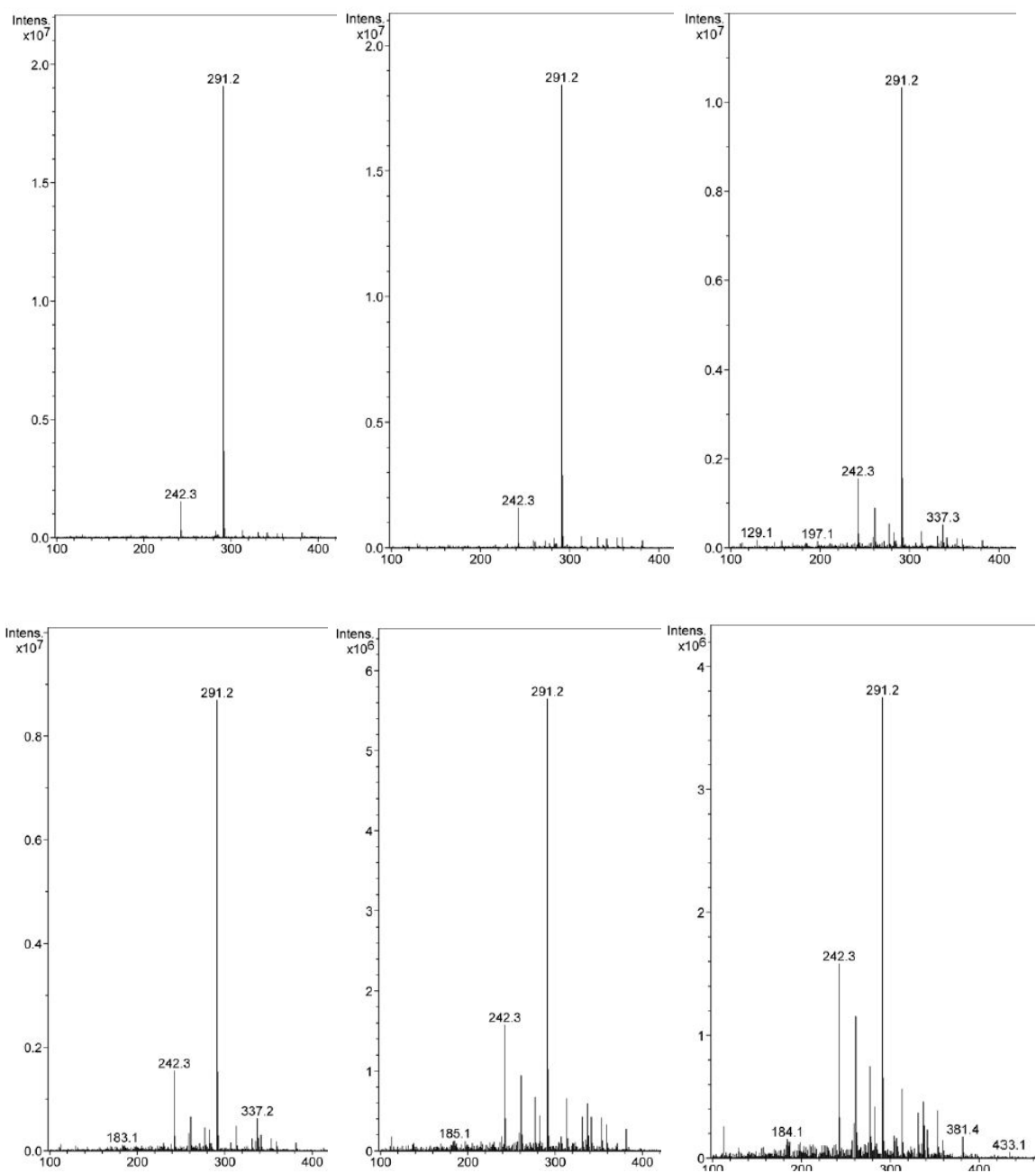


Fig. S2. Mass spectra of the reaction solution after different degradation times using MtTiCr as catalyst. From left to right, up: 5, 10 and 45 minutes; bottom (60, 120 and 150 minutes).

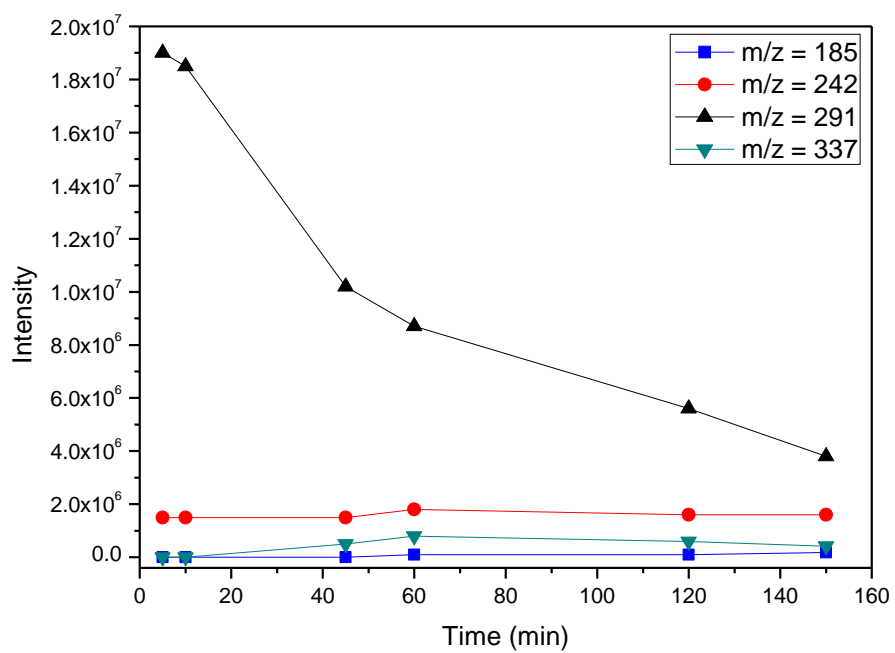
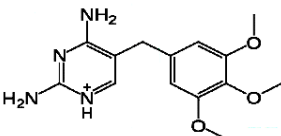
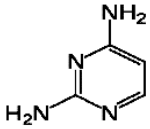
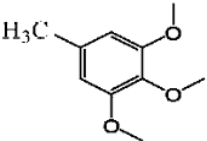
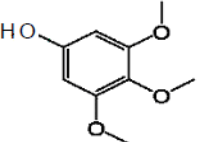
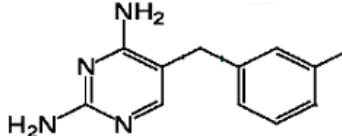
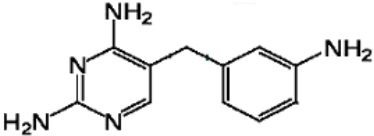
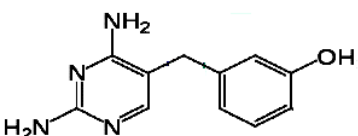
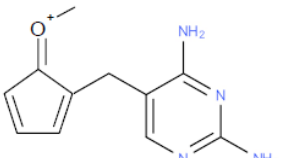
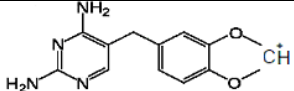
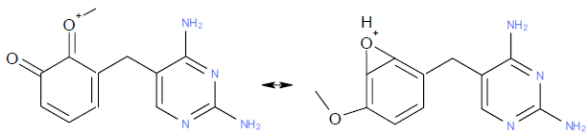
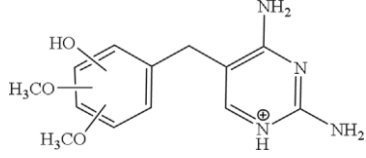
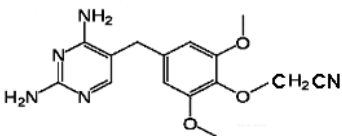
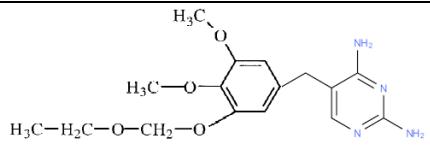
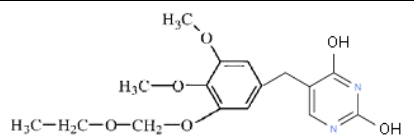
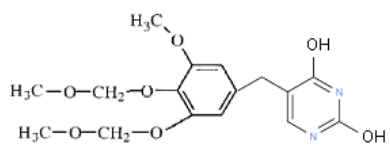
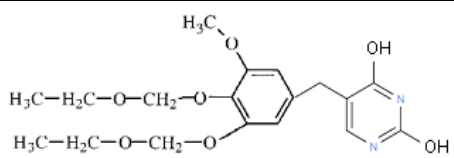


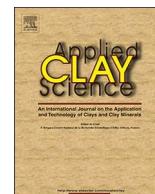
Fig. S3. Evolution with time of the intensities of significant signals in the Mass spectra.

Table S1. Proposed structures for the molecular peak and for different fragments, both reported in the literature and firstly found in this work.

* When accepted protonated forms have been reported, m/z values are given. If not, the mass of the molecular fragments are given, the corresponding m/z values should be one unit higher. On the other hand, if one considers the real masses of the atoms, and not the rounded integers, the values usually are increased by 0.2-0.4 amu, which introduces some sort of uncertainty on the values reported.

m/z*	Fragment	Reference
291		Zhang et al., 2016
110		Barbarin et al., 2002 Eckers et al., 2005
182		This work
184		This work
214		This work
215		This work
216		Barbarin et al., 2002 Eckers et al., 2005
217		Barbarin et al., 2002 Eckers et al., 2005

243		This work
245		Barbarin et al., 2002 Eckers et al., 2005
277		Eckers et al., 2005
315		This work
334		Barbarin et al., 2002
336		This work
352		This work
380		This work



Research paper

Pd supported on Cu-doped Ti-pillared montmorillonite as catalyst for the Ullmann coupling reaction

Kannan Vellayan^{a,*}, Beatriz González^b, Raquel Trujillano^b, Miguel A. Vicente^{b,*}, Antonio Gil^c^a Department of Chemistry, Government College Kattappana, Kerala 685508, India^b GIR-QUESCAT, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, Salamanca 37008, Spain^c Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra, Pamplona 31006, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Pd-montmorillonite supported catalyst
Doped pillared clay minerals
Titania pillared clay minerals
Arylation Ullmann reaction

ABSTRACT

The preparation and characterization of Pd/montmorillonite supported catalysts and their application in the O-, N-, and S-arylation through Ullmann coupling reaction were reported. The catalysts consisted of Pd supported on raw montmorillonite and on a Cu-doped Ti-pillared montmorillonite, and were prepared via impregnation of the clay supports with a Pd-precursor by the incipient wetness method. The catalysts were found to be effective and gave good to excellent yield in the arylation reactions. The catalyst based on the PILC was reusable and gave good yield up to three cycles of reaction.

1. Introduction

The C–C bond forming reactions constitute an important class of reactions in organic chemistry for the preparation of a number of complex compounds of pharmaceutical interest. Smectites and their modified forms have been used as supports for supported catalysts in many organic reactions such as Diels–Alder, oxidation, reduction, acetalation, among others. In particular, Pillared Clays (PILC) have been used themselves or supporting active phases for several organic reactions (Gil et al., 2010; Bergaya and Lagaly, 2013; Vicente et al., 2013).

Palladium has been demonstrated as the most effective metal in constructing C–C bonds. Palladium-catalyzed C–C coupling reaction involving aryl halide has made critical impact on organic synthesis (Sarkar et al., 2017; Tian et al., 2017). Pd-catalyzed homogeneous C–C coupling reactions are common but with a number of disadvantages such as formation of complexes with groups in the catalysts, contamination of the products with Pd, that may lead to toxicity and affect the conductivity among other properties. Heterogeneous version of Pd-catalysts for C–C bond forming reactions are fewer due to difficulty in the synthesis, stability, activity, the cost of ligands, such as bulky tertiary phosphines, and difficulties associated with the separation of the ligands and their degradation products, as phosphine oxides. Thus, catalysts as polymer-supported macrocyclic Schiff base palladium complex (He and Cai, 2011), Pd supported on dendrimers (Ricciardi et al., 2015), Pd nanoparticles supported on amino functionalized metal-organic framework (MOF) (Huang et al., 2011) have been

reported. Recently, a magnetically separable Fe₂O₃ supported palladium catalyst, whose synthesis involved the use of linkers and a multistep synthetic procedure, has been reported (Heidari et al., 2017). The preparation of these catalysts involves multistep reactions and the chemicals used for the synthesis of catalyst are expensive.

Practical applications of clay mineral supported Pd materials have increased due to the simplest method of preparation, economically affordable, and reusability. For example, Pd supported on PILC catalysts have been used for destruction of chlorinated VOC (Aznárez et al., 2015; Michalik-Zym et al., 2015), while Bouazizi et al. (2016) have prepared Pd nanoparticles through incorporation of Boltorn polyol dendrimer H30 in montmorillonite, finding high affinity towards hydrogen. In the specific field of organic synthesis, Varadwaj et al. (2014) reported the preparation of an organo-functionalized clay mineral supported Pd catalyst, using it in Suzuki–Miyaura and Ullmann coupling reactions; Pd supported on a montmorillonite previously functionalized with APTES silane has been used for the carbonylative Sonogashira reaction of aryl diiodides and for the synthesis of dibenzoylmethane (Chavan et al., 2015); a Pd supported on halloysite-dicationic-triazolium catalyst has been used for Suzuki cross-coupling reaction (Massaro et al., 2015); and catalysts composed of Pd nanoparticles immobilized on laponite have been employed for the synthesis of resveratrol (Heck–Mizoroki C–C cross-coupling reaction) (Martínez et al., 2016).

In this context, a Pd-catalyst supported on Cu-doped Ti-pillared montmorillonite has been prepared, and its catalytic activity on the Ullmann O-, N- and S-arylation of amines and phenols has been

* Corresponding authors.

E-mail addresses: kannanpvl@gmail.com (K. Vellayan), mavicente@usal.es (M.A. Vicente).

investigated.

2. Experimental

2.1. Materials

The clay mineral used in this work was a raw montmorillonite from Cheto, Arizona, USA (The Clay Minerals Repository, where this sample is denoted as SAZ-1). The natural clay mineral was purified before its use by dispersion–decantation, separating the fraction lower than 2 μm . Its cation exchange capacity was 0.67 meq/g, its basal spacing 13.60 Å and its BET specific surface area 49 m^2/g . It is remarkable that the CEC, determined by saturation with NH_4^+ followed by Kjeldahl titration, was smaller than that usually reported for this reference clay, about 0.90 meq/g. The purified solid clay was designated as “Mt”. Aryl halides and substituted phenols were obtained from Sigma Aldrich. Solvents used were of analytical grade and were purified by standard methods prior to use.

2.2. Preparation of Cu-doped Ti-pillared montmorillonite

Preparation of Cu-doped Ti-pillared montmorillonite has been reported elsewhere (González-Rodríguez et al., 2015, where this sample was denoted MtTiCu10). Among the solids there reported, the Cu-doped Ti-pillared montmorillonite was selected for this work because of its low acidity and the presence of Cu, an attractive element for catalysis of organic reactions. Briefly, Ti-polycation solution was prepared by slow addition, under vigorous stirring, of TiCl_4 (doped with $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ ratio 10:90) to absolute ethanol, until a homogeneous yellowish solution was obtained. This solution was added to a solution of glycerin in distilled water. The new mixture was maintained under stirring for 3 h, and then it was dropwise added to a previously prepared montmorillonite aqueous dispersion, using a Ti/montmorillonite ratio of 40 mmol/g and aging under magnetic stirring at room temperature for 18 h. Then, the solid was separated by centrifugation, washed by dialysis for 48 h, dried overnight at 70 °C and finally calcined at 500 °C for 2 h at a heating of 1 °C/min. This solid was denoted as MtTi500.

2.3. Preparation of Pd-supported catalysts

Both the parent Mt and the solid pillared with Ti doped with Cu were used as supports. These solids were impregnated with palladium (5% Pd), using Pd(II) acetate as precursor, dissolving in acetone, and impregnating the solids by the incipient wetness method. Then, the solids were dried, and calcined at 500 °C for 2 h, leading the final catalysts. These solids were denoted as MtPd500 and MtTiPd500, when derived from the raw or the pillared Mt, respectively.

2.4. Characterization of the solids

Element chemical analyses were carried out at Activation Laboratories Ltd., in Ancaster, Ontario, Canada, using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES). FT-IR spectra were recorded in the 450–4000 cm^{-1} range in a PerkinElmer Spectrum-One spectrometer by the KBr pellet method. X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded between 2 and 65° (2 θ) over non-oriented powder samples, at a scanning speed of 2°/min, by using a Siemens D-500 diffractometer, operating at 40 kV and 30 mA, and employing filtered Cu K_α radiation ($\lambda = 1.5418$ Å). Textural properties were determined from nitrogen (Air Liquide, 99.999%) adsorption data, obtained at –196 °C using a Micrometrics Gemini VII 2390 t, Surface Area and Porosity apparatus. Specific surface area was obtained by the BET method (S_{BET}), external surface area (S_{ext}) and micropore volume (V_p) by means of the t-method, and the total pore volume (V_z) from the nitrogen adsorbed at a relative pressure of 0.95 (Sing et al., 1985;

Rouquerol et al., 1998).

2.5. General procedure of arylation reaction

A mixture of the various substrates, such as phenol, amine, pyrrole (1.2 mmol), 4-nitrochlorobenzene (1 mmol), base K_2CO_3 (1.2 mmol) and DMF (3 cm^3) were taken in a 25 cm^3 RB flask. 20 mg of catalyst was added to the reaction mixture and heated up to 110 °C for the required time. The progress of the reaction was monitored by thin-layer chromatography (TLC). After completion of the reaction, the catalyst was filtered and washed with dichloromethane. The filtrate was diluted with water and again extracted with dichloromethane and the organic layer was dried over anhydrous sodium sulfate. Further purification of the product was carried out by column chromatography using petroleum ether and ethyl acetate as solvents. The products were confirmed by FT-IR and ^1H NMR spectral methods; FT-IR was recorded by the KBr pellet method using a JASCO FT-IR spectrometer in the range of 400–4000 cm^{-1} , while ^1H NMR spectra were recorded on a Bruker 400 MHz instrument using TMS as internal standard (see Fig. S1, Supplementary Data). Melting points were determined using a digital melting point apparatus.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the catalyst

The chemical water-free composition of the raw clay mineral was SiO_2 : 69.08%; Al_2O_3 : 19.71%; Fe_2O_3 : 1.75%; MnO : 0.05%; MgO : 6.91%; CaO : 2.09%; Na_2O : 0.07%; K_2O : 0.07%; TiO_2 : 0.26%, while the composition of the pillared Mt support was, also in water-free basis, as follows: SiO_2 : 55.53%; Al_2O_3 : 15.97%; Fe_2O_3 : 1.44%; MnO : 0.01%; MgO : 5.34%; CaO : 0.10%; Na_2O : 0.03%; K_2O : 0.04%; TiO_2 : 21.12%; CuO : 0.41%, showing clearly the incorporation of Ti as pillaring species and Cu as doping species (although in lower amount than that targeted in the pillaring solution), and the removal of Ca as the main exchangeable element (González-Rodríguez et al., 2015). For the Pd-catalysts, as they were prepared by a method that did not involve filtration steps, it was assumed that 5% Pd was incorporated.

The structure of montmorillonite was maintained after impregnation and calcination (see Figs. 1 and S2); all the characteristic peaks of montmorillonite were observed after the impregnation treatment. The basal spacing of Mt500 solid was 9.57 Å, while for the pillared MtTi500 solid, it was 16.49 Å. The impregnated solids showed similar basal

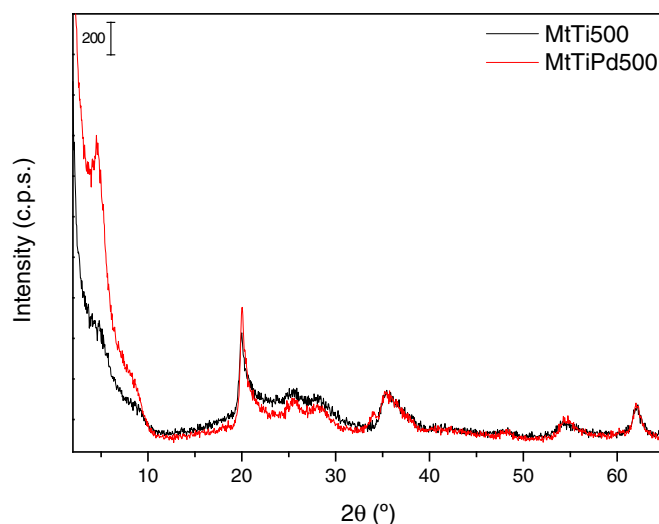


Fig. 1. X-ray diffractograms of the doped PILC support and the impregnated solid, both calcined at 500 °C.

Table 1
Textural properties of the supports and the catalysts, all calcined at 500 °C.

	S_{BET} (m ² /g)	S_t (m ² /g)	V_{μ} (cm ³ /g)	V_{Σ} (cm ³ /g)
Mt500	49	49	0.000	0.103
MtTi500	329	135	0.108	0.136
MtPd500	80	64	0.009	0.104
MtTiPd500	89	69	0.012	0.158

spacings. No peaks from Pd-species were detected in the impregnated solid. Besides, in the case of the raw Mt, the Pd-containing solids showed less intense reflections, but when the doped-PILC was used as support, the impregnation clearly favored the ordering of the layers, 001 reflection became more intense, probably the solid was ordered during the wetness impregnation and although it was then calcined, it maintained a best ordering that the support.

The nitrogen adsorption-desorption isotherms (see Fig. S3) are typical of layered solids, corresponding to type II (IUPAC classification), with a type H4 hysteresis loop at high relative pressure (p/p^0) values, typical for solids with narrow slit pores (Sing et al., 1985). The loop closed at a relative pressure lower than 0.4, being reversible below this relative pressure. Both catalysts showed similar BET specific surface area, 80 and 89 m²/g, micropore volume, 0.009 and 0.012 cm³/g, and total pore volume, 0.104 and 0.158 cm³/g (see Table 1). It is remarkable that the impregnation caused a strong decrease of surface area and porosity in the case of the pillared clay mineral, associated with the occupancy of the porosity by Pd species. However, in the case of the parent clay mineral, the textural properties slightly developed during the impregnation, probably due to the removal under calcination of the acetate anions from the precursor and eventually some acetone molecules retained after the impregnation process. In any case, both Pd-supported solids showed acceptable BET specific surface area, which reinforce their potentiality as catalysts.

The FT-IR spectra of the supports and the impregnated solid were similar (see Fig. 2 for Mt500 and MtPd500), but two important differences were observed. The first one was the disappearance of the hydroxyl band near 3600 cm⁻¹ after impregnation, which strongly suggested its interaction with the Pd precursor during this process. Two effects from the precursors were also observed, C–H stretching vibrations close to 2900 cm⁻¹ and a sharp peak from the acetate group near 1400 cm⁻¹. This indicated the permanence of these anions even after the calcination at 500 °C, although in very small amount.

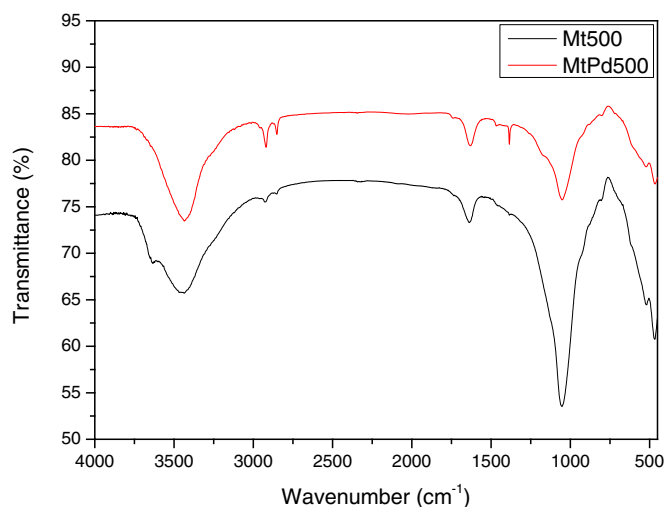
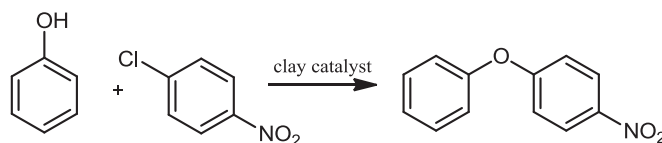


Fig. 2. FT-IR spectra of the Mt500 support and the impregnated solid, both calcined at 500 °C.



Scheme 1. O-arylation of phenol with 4-nitrochlorobenzene.

Table 2
Screening of the catalyst for O-arylation of phenol and 4-nitrochlorobenzene.

Entry	Catalyst	Yield (%)
1	MtTiPd500	97
2	MtTi500	48
3	MtPd500	76
4	SiO ₂	48 ^a
5	ZnO	45 ^a
6	TiO ₂	47 ^a
7	CeO ₂	87 ^a

Reaction conditions: 4-Nitrochlorobenzene (1 mmol), phenol (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), DMF (3 cm³), Catalyst: 20 mg, Temperature: 110 °C, time: 2 h.

^a Results from Agawane and Nagarkar (2011).

3.2. Catalytic performance

3.2.1. Catalyst screening

Three solids were tested for the O-arylation of phenol and 4-nitrochlorobenzene (see Scheme 1), namely the supported Pd/pillared Mt catalyst, MtTiPd500, and the two references: Pd/raw Mt, MtPd500, and the pillared Mt, MtTi500 (see Table 2); and some bibliographic results were also included (see Entries 4–7).

MtTiPd500 showed the best behavior, with higher yield than the other solids. The results indicated that both the pillaring procedure and, mainly, the incorporation of Pd exerted a positive effect on the catalytic behavior. Compared to the bibliographic results available for common metal oxide catalysts, MtPd500 also showed higher catalytic performance and CeO₂ is the only oxide with a relatively close behavior in DMSO as solvent and base KOH. Choudhary et al. (1992) have reported that bimetallic catalysts showed better activity than monometallic ones in the C–C coupling reaction, and this conclusion was also valid for the present catalysts, the system composed of Pd-Cu-Ti-montmorillonite was much more active than the other systems. The enhanced catalytic performance should be reasonably ascribed to the involvement of Ti and Cu in assisting Pd in the oxidative addition and reductive elimination steps.

3.2.2. Effect of the solvent

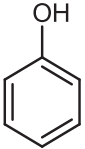
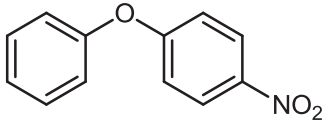
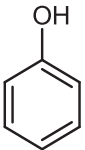
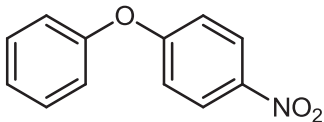
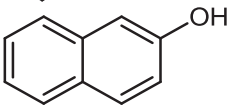
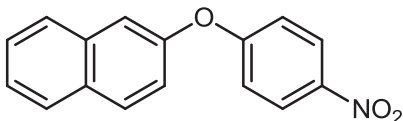
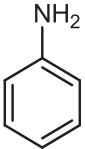
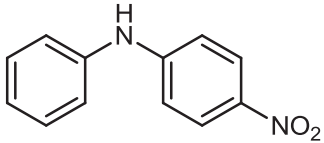
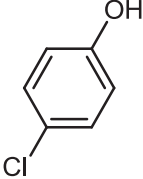
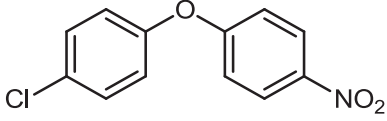
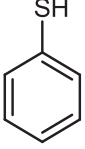
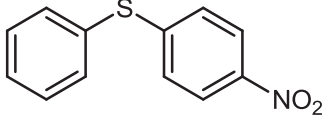
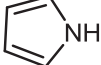
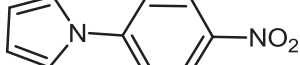

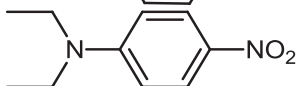
The effect of the solvent was also studied selecting phenol and 4-nitrochlorobenzene as substrates, at 100 °C, and using MtPd500 as catalyst. Various solvents with several properties were considered (see Table 3). The best results were obtained for DMF, which was selected as the solvent of choice for further studies. DMF is known to be a good reducing agent for metals (Layek et al., 2013), which seemed to influence the yield more than other properties of the solvents. It was

Table 3
Effect of solvent for O-arylation of phenol.

Entry	Solvent	Yield (%)
1	DMF	97
2	DMSO	92
3	Dioxane	76
4	Toluene	48
5	Water	–

Reaction conditions: 4-Nitrochlorobenzene (1 mmol), phenol (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), solvent (3 cm³), catalyst: 20 mg, temperature: 110 °C, time: 2 h.

Table 4
Yield of arylation of various substrates with 4-nitrochlorobenzene.^a

Entry	Substrate	Product	Time (h)	Yield (%)
1			2	97
2			3	94
3			4.5	76
4			4	62
5			2	86
6			2.5	76
7			7	78
8			10	40

Reaction conditions: 4-Nitrochlorobenzene (1 mmol), phenol (1.2 mmol), K₂CO₃ (1.2 mmol), DMF (3 cm³), catalyst: 0.02 g. Temperature: 110 °C, time: 2 h.

^a In Entry 2, the substrate is 4-nitroiodobenzene.

significant that the reaction did not occur in water, the most polar solvent used, which suggested a possible influence of the polarity, although a tendency yield vs. polarity was not observed for other solvents.

3.2.3. Effect of the substrates

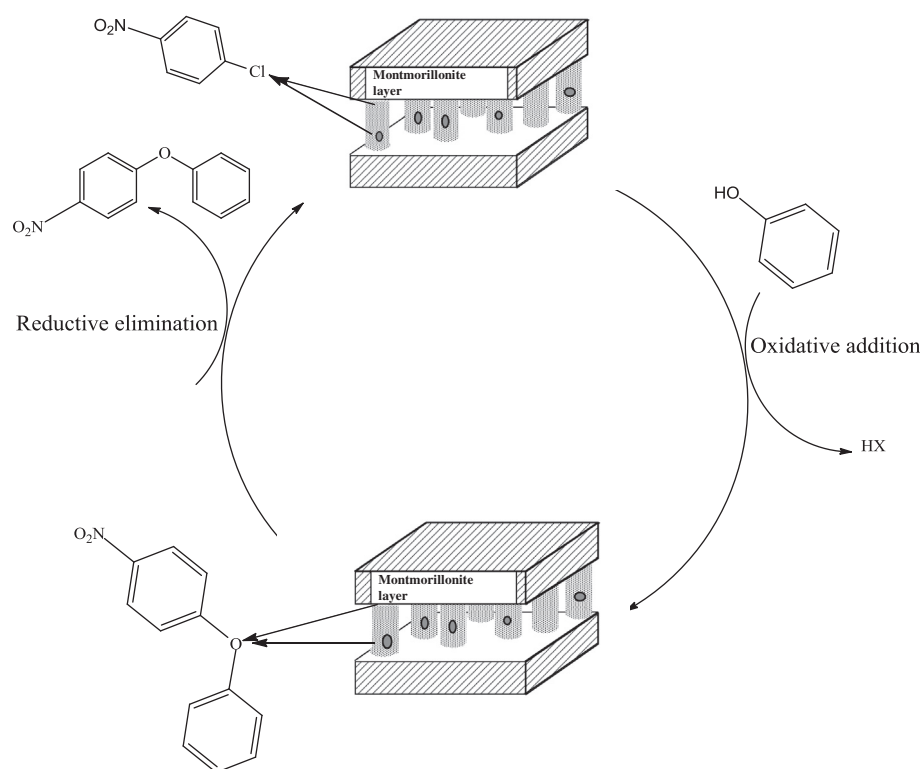
Various substrates were considered for the arylation with 4-nitrochlorobenzene, substrates such as phenol, naphthol, aniline or thiophenol, containing O-, N-, and S-atoms (see Table 4). Both the electron donating and electron withdrawing groups on the phenol ring afforded good arylation yields. O-arylation showed best yields than N- and S-reactions, although the yields obtained for thiophenol and pyrrole were satisfactory. Electron withdrawing groups in the ortho and para positions increased the rate of nucleophilic aromatic substitution reaction; the nitro group in the para position of 4-nitrochlorobenzene was found to influence the yield of reaction for all the substrates. Differences in the yield may be ascribed to the differences in the stability of the phenoxide formed by the different substrates.

With these results, a tentative mechanism for the reaction can be

proposed (see Scheme 2). First, the nitro halogenated molecule was adsorbed on the surface of the catalyst interacting with Pd and Cu particles forming an intermediate, a loose complex catalyst-nucleophile. DMF acted as a solvent, while the metals present on the surface of montmorillonite may participate in the reaction, Cu and Pd particles taking part in the redox cycle and Ti pillars probably assumed a co-operative effect giving acidity, although not evidences of such roles were available. Oxidative addition of phenol occurred in the second step, which upon reductive elimination resulted in the final product.

3.2.4. Recycling studies

The recyclability of the catalyst was studied for three cycles. After the reaction, the catalyst was separated by filtration followed by washing with dichloromethane, dried in an air oven at 40 °C and used for a successive run. A moderate loss in activity was observed during each cycle (Fig. 3). This suggested that the catalyst may be reused, although the regeneration step should be improved, as the washing with dichloromethane and the drying steps seemed to damage the catalyst.



Scheme 2. Mechanism proposed for the O-arylation reaction on the montmorillonite catalyst.

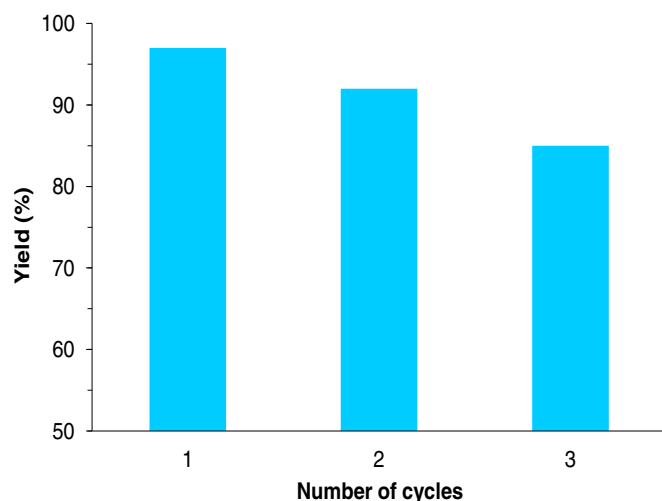


Fig. 3. Recyclability of MtTiPd500 catalyst on the Ullmann coupling reaction. Reaction conditions: 4-Nitrochlorobenzene (1 mmol), phenol (1.2 mmol), K_2CO_3 (1.2 mmol), DMF (3 cm^3), Catalyst: 20 mg, Temperature: 110 °C, Time: 3 h.

4. Conclusions

Recyclable catalysts composed of Pd supported on montmorillonite or Cu-doped Ti-pillared montmorillonite have been prepared. The catalysts were found to be active for arylation of phenol. The catalyst based on the pillared clay mineral was found to be reusable with a moderate loss in activity. The mechanism proposed for the reaction involved the impregnated Pd and also the Cu doping the support.

Acknowledgments

Research projects MAT2013-47811-C2-1-R and MAT2016-78863-C2-R, jointly financed from the Spanish Agencia Estatal de Investigación, AEI (Spanish Ministry of Economy and Competitiveness,

MINECO) and the European Regional Development Fund (ERDF).

Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.037>.

References

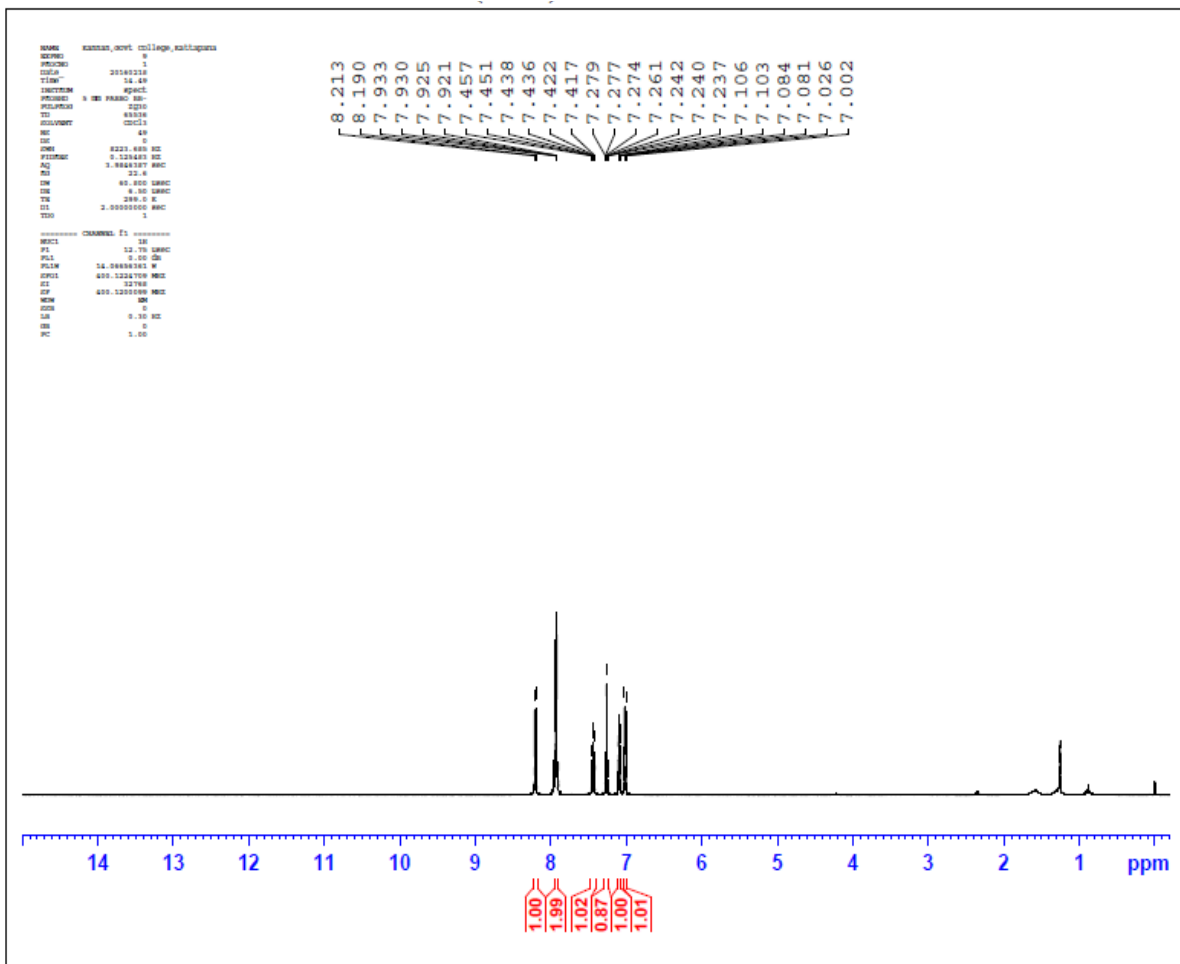
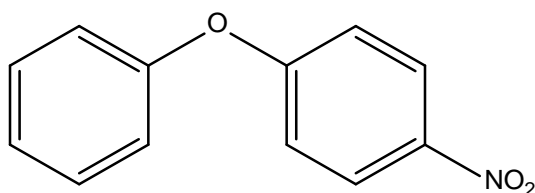
- Agawane, S.M., Nagarkar, J.M., 2011. Nano ceria catalysed Ullmann type coupling reactions. *Tetrahedron Lett.* 52, 5220–5223.
- Aznárez, A., Delaigle, R., Eloy, P., Gaigneaux, E.M., Korili, S.A., Gil, A., 2015. Catalysts based on pillared clays for the oxidation of chlorobenzene. *Catal. Today* 246, 15–27.
- Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), 2013. *Handbook of Clay Science*, Second Edition. Elsevier.
- Bouazizi, N., Barrimo, D., Nouisir, S., Ben Slama, R., Shiao, T.C., Roy, R., Azzouz, A., 2016. Metal-loaded polyol-montmorillonite with improved affinity towards hydrogen. *J. Energy Inst* in press. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2016.10.002>.
- Chavan, S.P., Varadwaj, G.B.B., Parida, K., Bhanage, B.M., 2015. Palladium anchored on amine-functionalized K10 as an efficient, heterogeneous and reusable catalyst for carbonylative Sonogashira reaction. *Appl. Catal. A Gen.* 506, 237–245.
- Choudhary, B.M., Sharma, R.M., Rao, K.K., 1992. A highly active and stereoselective montmorillonite catalyst for arylation of conjugated alkenes. *Tetrahedron* 48, 719–721.
- Gil, A., Vicente, M.A., Korili, S.A., Trujillano, R. (Eds.), 2010. *Pillared Clays and Related Catalysts*. Springer.
- González-Rodríguez, B., Trujillano, R., Rives, V., Vicente, M.A., Gil, A., Korili, S.A., 2015. Structural, textural and acidic properties of Cu-, Fe- and Cr-doped Ti-pillared montmorillonites. *Appl. Clay Sci.* 118, 124–130.
- He, Y., Cai, C., 2011. Polymer-supported macrocyclic Schiff base palladium complex: an efficient and reusable catalyst for Suzuki cross-coupling reaction under ambient condition. *Catal. Commun.* 12, 678–683.
- Heidari, F., Hekmati, M., Veisi, H., 2017. Magnetically separable and recyclable $Fe_2O_3@SiO_2$ /isoniazide/Pd nanocatalyst for highly efficient synthesis of biaryls by Suzuki coupling reactions. *J. Colloid Interface Sci.* 501, 175–184.
- Huang, Y., Zheng, Z., Liu, T., Lu, J., Lin, Z., Li, H., Cao, R., 2011. Palladium nanoparticles supported on amino functionalized metal-organic frameworks as highly active catalysts for the Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction. *Catal. Commun.* 14, 27–31.
- Layek, K., Maheshwaran, H., Lakshmi Kantam, M., 2013. Ullmann coupling of aryl iodides catalyzed by gold nanoparticles stabilized on nanocrystalline magnesium oxide. *Catal. Sci. Tech.* 3, 1147–1150.
- Martínez, A.V., García, J.I., Mayoral, J.A., 2016. An expedient synthesis of resveratrol through a highly recoverable palladium catalyst. *Tetrahedron* 73, 5581–5584.
- Massaro, M., Riel, S., Cavallaro, G., Colletti, C.G., Milioto, S., Noto, R., Parisi, F., Lazzara, G., 2015. Palladium supported on Halloysite-triazolium salts as catalyst for ligand free Suzuki cross-coupling in water under microwave irradiation. *J. Mol. Catal. A*

- Chem. 408, 12–19.
- Michalik-Zym, A., Dula, R., Duraczyńska, D., Kryściak-Czerwenka, J., Machej, T., Socha, R.P., Włodarczyk, W., Gawel, A., Matusik, J., Bahranowski, K., Wisła-Walsh, E., Lityńska-Dobrzyńska, L., Serwicka, E.M., 2015. Active, selective and robust Pd and/or Cr catalysts supported on Ti-, Zr- or [Ti,Zr]-pillared montmorillonites for destruction of chlorinated volatile organic compounds. *Appl. Catal. B Environ.* 174–175, 293–307.
- Ricciardi, R., Huskens, J., Holtkamp, M., Verboom, W., 2015. Dendrimer-encapsulated palladium nanoparticles for continuous-flow Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions. *ChemCatChem* 7, 936–942.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., 1998. *Adsorption by Powders and Porous Solids – Principles, Methodology and Applications*. Academic Press.
- Sarkar, S.M., Rhaman, M.L., Chong, K.F., Yusoff, M.M., 2017. Poly(hydroxamic acid) palladium catalyst for heck reactions and application in the synthesis of Ozagrel. *J. Catal.* 350, 103–110.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T., 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 57, 603–619.
- Tian, L., Yanjun, L., Feng-Shou, L., 2017. Efficient preparation and application of palladium loaded montmorillonite as a reusable and effective heterogeneous catalyst for Suzuki cross-coupling reaction. *Appl. Clay Sci.* 136, 18–25.
- Varadwaj, G.B., Rana, S., Parida, K., 2014. Pd(0) Nanoparticles supported organo-functionalized clay driving C-C coupling reactions under benign conditions through a Pd(0)/Pd(II) redox interplay. *J. Phys. Chem. C* 118, 1640–1651.
- Vicente, M.A., Gil, A., Bergaya, F., 2013. Pillared clays and clay minerals. In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science, Second Edition. Part A: Fundamentals*. Elsevier, pp. 523–557.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

Pd supported on Cu-doped Ti-pillared montmorillonite as catalyst for the Ullmann coupling reaction

Kannan Vellayan, Beatriz González, Raquel Trujillano, Miguel A. Vicente, Antonio Gil



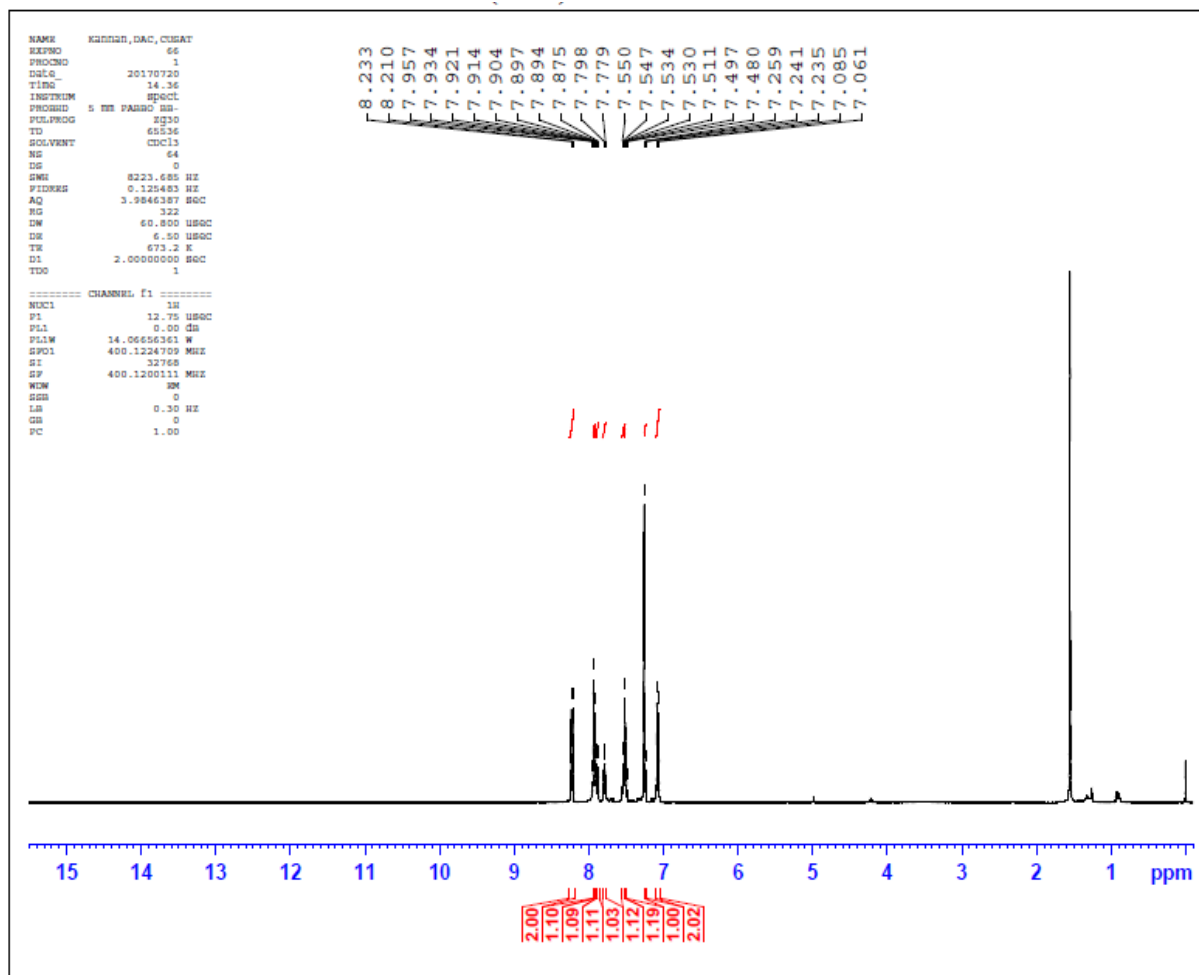
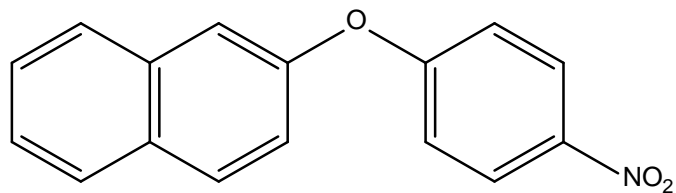


Fig. S1. ^1H NMR Spectral Data of Selected Products (400 MHz, CDCl_3).

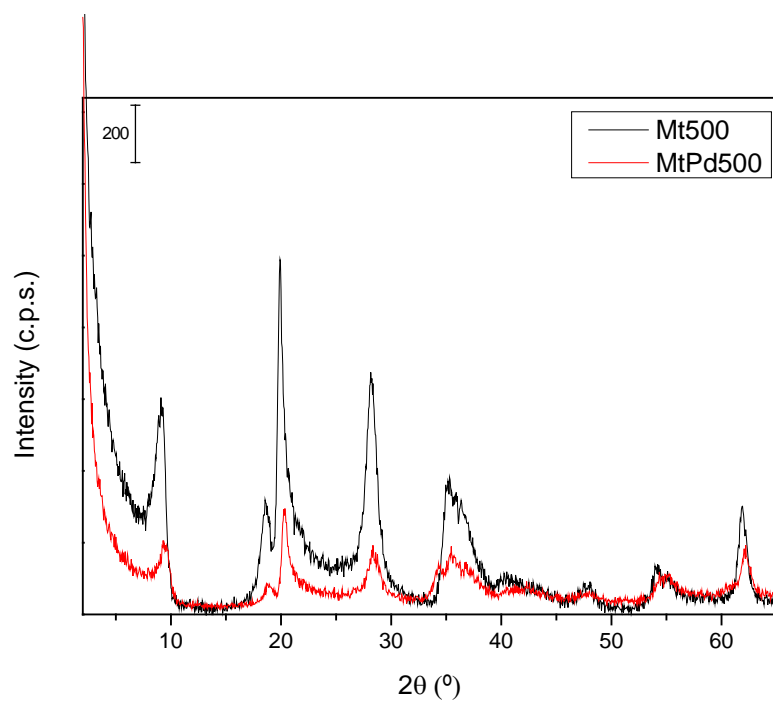


Fig. S2. X-ray diffractograms of the raw Mt support and the impregnated solid, both calcined at 500°C.

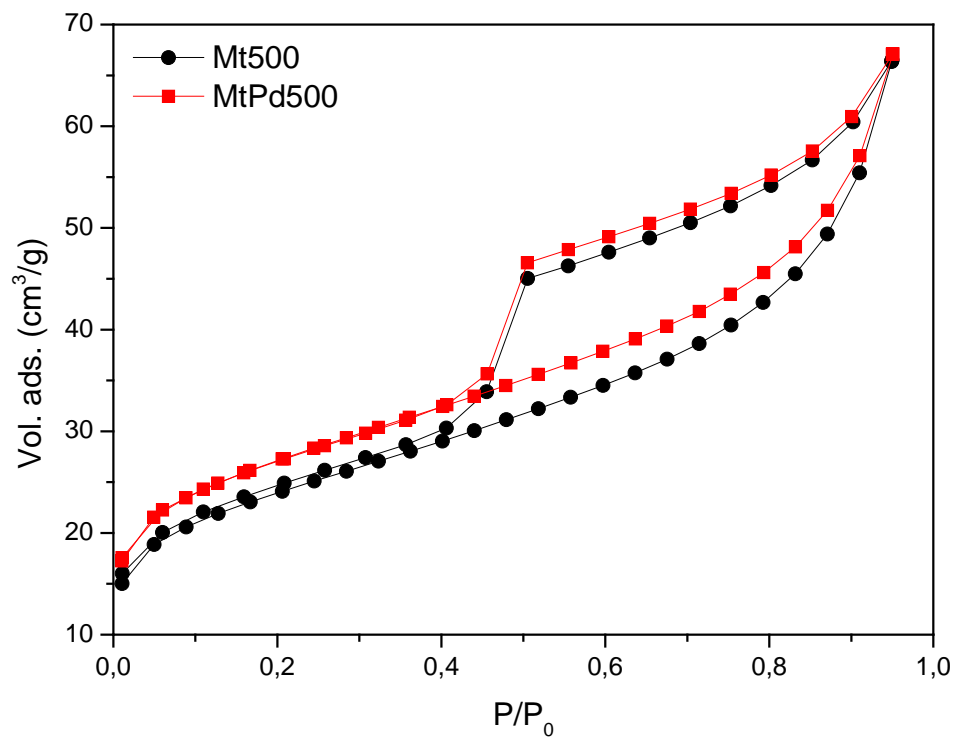


Fig. S3. Nitrogen adsorption and desorption isotherm of catalyst.

Article

Photodegradation of 1,2,4-Trichlorobenzene on Montmorillonite–TiO₂ Nanocomposites

Beatriz González ¹, Bárbara Muñoz ¹, Miguel Angel Vicente ^{1,*} , Raquel Trujillano ¹, Vicente Rives ¹ , Antonio Gil ²  and Sophia Korili ²

¹ GIR-QUESCAT-Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca, Spain; bei@usal.es (B.G.); barbaramm@usal.es (B.M.); rakel@usal.es (R.T.); vrives@usal.es (V.R.)

² INAMAT-Departamento de Ciencias, Universidad Pública de Navarra, 31006 Pamplona, Spain; andoni@unavarra.es (A.G.); sofia.korili@unavarra.es (S.K.)

* Correspondence: mavicente@usal.es; Tel.: +34-670-55-83-92

Received: 17 April 2018; Accepted: 15 May 2018; Published: 17 May 2018



Abstract: Montmorillonite–TiO₂ nanocomposites were prepared using two different methods (ultrasonic or stirring) and using titanium(IV) isopropoxide as precursor. The solids were characterized by element chemical analysis, X-ray diffraction, FTIR spectroscopy, thermal analyses, and nitrogen adsorption. The evolution of the properties as a function of the preparation method was discussed. These nanocomposites were used as catalysts for the photodegradation of 1,2,4-trichlorobenzene. The degradation pathway and the nature of the by-products were investigated by mass spectrometry.

Keywords: nanocomposites; montmorillonite; TiO₂; 1,2,4-trichlorobenzene; photocatalytic degradation

1. Introduction

Clay minerals are very abundant natural minerals, with particular properties and a large number of important applications. They result from rock weathering, alternating hydrothermal and sedimentary deposits. The clay mineral used in the present work is montmorillonite, which is the most representative clay mineral of the smectite group. Clay minerals have been widely used for the development of catalysts. Clay minerals are catalysts themselves, and their surface properties can be tailored upon submission to different physicochemical treatments (acid activation, thermal activation, pillaring ...). They are excellent supports for other active phases. Clay minerals are currently recognized as efficient catalysts in reactions that involve fine chemistry, redox transformations, organic synthesis, acid catalysis, among others [1,2].

Pillaring is a molecular engineering-based method consisting in treatment of clays, mainly smectites, with metallic polyoxocations. The resulting materials are named Pillared Interlayered Clays (PILCs) and, among them, Ti-PILCs have been very studied [3,4]. Due to its photoelectric properties, low cost, resistance to corrosion, non-toxicity and chemical stability in a wide pH range [5], TiO₂ is a functional, versatile material and effective photocatalyst in environmental decontamination. TiO₂ has three polymorphic structures, namely, anatase, rutile and brookite. Anatase has the highest catalytic activity, while rutile is inactive in the photodegradation of organic compounds, probably due to its low capacity for O₂ adsorption [6].

The difficulty to tailor the size of the pillars or the pore structure limits the applications of PILCs. However, the synthesis of nanostructures composed of TiO₂ and swellable clay minerals has been recently reported, the nanostructures exhibiting photocatalytic properties even higher than those of commercial Degussa P25 TiO₂ [6]. As the heterogeneous photocatalytic reactions occur on the surface of the catalysts, adsorption of the substrate molecules onto the TiO₂ particles is a critical point for their degradation [7–11]. Therefore, in order to increase the number of active surface sites to generate

OH• radicals and to improve the interaction with pollutants [10,11], in most of the studies dealing with photocatalysts based on TiO₂ particles, these are dispersed on the surface of silica, alumina, clays or zeolites. Clays are receiving in recent years a large attention as supports for these photocatalysts, since they are able to adsorb organic substances on their external surfaces, as well as within their interlayer spaces, favoring the contact with the photoactive phase [12–22]. In this context, the use of ultrasounds for incorporation of TiO₂ on clays, scarcely explored in the past [23], appears as an interesting alternative.

1,2,4-trichlorobenzene (TCB) is an organochlorine compound derived from benzene with three chlorine substituents. It is a colorless solvent with a characteristic aromatic odor, insoluble in water and slightly soluble in ethanol. TCB is used as a solvent in the chemical industry, for pigments, dielectric fluid, synthetic oil for transformers, heat transfer media and in lubricants and insecticides. Exposure to TCB may cause changes in liver, kidneys and adrenal glands; the Maximum Contaminant Level Goal (MCLG) fixed by EPA for this contaminant is 0.07 ppm.

The aim of the present work is to prepare montmorillonite–TiO₂ nanocomposites, by simple preparation methods, namely, the ultrasonic method or traditional agitation. The structural and textural characteristics of the solids obtained by both methods are compared, and preliminary studies on their catalytic performance in the photodegradation of 1,2,4-trichlorobenzene are reported.

2. Materials and Methods

2.1. Preparation of the Catalysts

The clay mineral used was a natural montmorillonite from Cheto, AZ, USA, denoted as SAz–1 in The Clay Minerals Repository. The natural clay was purified before its use, separating the fraction lower than 2 μm [24], which was designated as ‘M’. This solid was calcined at 500 °C for 2 h to be used in the photocatalytic reaction, as a reference for comparison with the nanocomposites.

Two nanocomposite samples were synthesized, varying the method of preparation using ultrasounds (bath Fungilab, Barcelona, Spain, 40 kHz, 250 W) or magnetic stirring (samples ‘MTi1’ and ‘MTi2’, respectively). An amount of 2 mL of titanium(IV) isopropoxide (Sigma-Aldrich, Madrid, Spain), 97% was added to a dispersion of 2 g of clay in 200 mL of water. In the conventional method, the dispersion was magnetically stirred overnight at room temperature; in the ultrasonic method the dispersion was stirred for 12 h and submitted to six periods of 15 min each under ultrasonic treatment. In both cases, the solids were separated by centrifugation, washed with distilled water, dried at 70 °C and finally calcined at 500 °C for 2 h.

2.2. Characterization Techniques

Element chemical analyses were carried out at Servicio General de Análisis Químico Aplicado (Universidad de Salamanca, Salamanca, Spain), using Inductively Coupled Plasma–Atomic Emission Spectrometry (ICP–AES). The powder X-ray diffraction (PXRD) patterns were recorded between 2 and 65° (2θ) over non-oriented powder samples, at a scanning speed of 2°/min, in a Siemens D–5000 diffractometer (Siemens España, Madrid, Spain), operating at 40 kV and 30 mA, and using filtered Cu Kα radiation (λ = 1.5418 Å). Raman scattering measurements were carried out at room temperature with a micro-Raman spectrometer LabRAM HR Evolution Horiba Jobin-Yvon (Horiba Abx Ibérica, Madrid, Spain), equipped with a solid-state laser operating at 532 nm and a 50× objective. The acquisition time was 2 s at each point, with a spectral resolution of 2 cm^{–1}, ten spectra were averaged, and the laser excitation power was kept below 1 mW to avoid laser-induced heating. Raman scattered light was analyzed by using a diffraction grating (600 gr mm^{–1}) and a CCD Camera. The FT–IR spectra were recorded in the 4000–450 cm^{–1} range in a PerkinElmer Spectrum–One spectrometer (Waltham, MA, USA) by the KBr pellet method (sample:KBr mass ratio 1:300). The thermal analyses were performed on a SDT Q600 apparatus (TA Instruments, Madrid, Spain), under a flow of 20 mL/min of oxygen (L’Air Liquide, Madrid, Spain, 99.999%) and a temperature heating rate of 10 °C/min from room

temperature to 900 °C. Textural properties were determined from nitrogen (L'Air Liquide, Spain, 99.999%) adsorption–desorption data, obtained at –196 °C using a Micrometrics Gemini VII 2390 t, Surface Area and Porosity apparatus (Norcross, GA, USA), after outgassing the solids for 2 h at 110 °C. The specific surface area (SSA) was obtained by the BET method, external surface area and micropore volume by means of the t-method, and the total pore volume from the nitrogen adsorbed at a relative pressure of 0.95 [25]. Scanning electron microscopy (SEM) was performed at the Pulsed Laser Center (CLPU, Salamanca, Spain) using a Carl Zeiss SEM EVO HD25 microscope (Zeiss, Carl Zeiss Iberia—Division Microscopy, Madrid, Spain); the samples had been coated with a thin gold layer by evaporation.

2.3. Reactivity Studies

For the photodegradation reaction, an MPDS–Basic system from Peschl Ultraviolet, with a PhotoLAB Batch–L reactor and a TQ150–Z0 lamp (power 150 W), integrated in a photon CABINET was used. The spectrum is continuous, with the main peaks at 366 nm (radiation flux, ϕ 6.4 W) and 313 nm (ϕ 4.3 W). In each reaction, 750 mg of clay was added to a TCB solution of 25 mg·L⁻¹ in EtOH/H₂O (1:1 *v/v*). The concentration of TCB was determined by UV–visible spectroscopy, using a Thermo Electron Helios Gamma spectrophotometer (UV Consulting Peschl España, Castellón, Spain). To identify the by–products generated during UV degradation, the solutions were analyzed after various treatment times by mass spectrometry. The equipment used for this purpose was an Agilent 1100 HPLC coupled to an ultraviolet detector and an Agilent Trap XCT mass spectrometer (Agilent Technologies Spain, Las Rozas, Madrid, Spain). These analyses were carried out at Servicio Central de Análisis Elemental, Cromatografía y Masas (Universidad de Salamanca).

3. Results and Discussion

The characterization of raw montmorillonite has been reported by González-Rodríguez et al. elsewhere [24]. Its cation exchange capacity was 0.67 meq/g, its basal spacing was 13.60 Å, and its BET specific surface area was 49 m²/g.

The element chemical analysis results of the starting montmorillonite and of the nanocomposites were included in Table 1. Due to the different degree of hydration of each solid, the sum of the oxides contents was different in each case. So, to compare the solids among them, a double normalization was carried out: first, the composition of M was calculated assuming the sum of the oxides to be 100% (“water–free composition”); secondly, SiO₂ was used as a sort of “internal standard”, since the Si(IV) cations located in the tetrahedral layer did not suffer alteration during the treatment. The composition of the solids referred to the amount of SiO₂ in the starting clay is shown in Table 2.

Table 1. Chemical composition of the starting natural clay and of the synthesized solids, expressed as a percentage of oxides for each element (wt %).

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Total
M	55.80	15.92	1.41	0.04	5.58	1.69	0.06	0.06	0.21	80.77
MTi1	42.65	11.48	0.98	0.04	4.08	1.18	0.17	0.07	22.71	83.36
MTi2	49.51	13.57	1.17	0.04	4.80	1.40	0.11	0.08	14.16	84.84

Table 2. Chemical composition of the samples, normalized to water–free composition and to the SiO₂ content in the starting montmorillonite (wt %).

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
M	69.09	19.71	1.75	0.05	6.91	2.09	0.07	0.07	0.26
MTi1	69.09	18.60	1.59	0.06	6.61	1.91	0.28	0.11	36.79
MTi2	69.09	18.94	1.63	0.06	6.70	1.95	0.15	0.11	19.76

As expected, there was a noticeable increase in the TiO₂ content in the treated solids, from 0.26% in raw montmorillonite up to 19.76% in sample MTi1 and 36.79% in sample MTi2. A slight (ca. 10% for the normalized values) decrease in the CaO content was also observed, indicating that the Ca²⁺ cations have been partially exchanged for Ti species. However, almost full exchange of Ca²⁺ cations during pillaring of this clay has been previously reported [24]. This suggested that TiO₂ deposition was very fast, that is, precipitation occurred before that the Ti species could polymerize and be incorporated into the solid by ion exchange. This result was not surprising, due to the strong acidity of this cation and the strict conditions necessary for its polymerization, conditions that have not been maintained in the present procedure. The contents of MgO and Fe₂O₃ slightly decreased; these cations are located in the octahedral layer and can dissolve during the treatments under the acidic conditions given by the Ti solution [26].

Obviously, the increase in the TiO₂ content gave rise to a relative decrease in the amount of the other oxides, but after the normalization to the internal amount of SiO₂ such percentages remained practically constant.

The diffractograms of the starting clay and of the prepared nanocomposites, dried at 70 °C and calcined at 500 °C, are shown in Figure 1 and the basal spacing values are summarized in Table 3. The basal spacing of the natural clay was 13.60 Å, indicating a high hydration degree. The spacing for the (06,33) reflection was 1.50 Å, which corresponded to a dioctahedral smectite, as it is the case of the used montmorillonite. Upon calcination, the layered structure was maintained, but the spacing of the 001 peak decreased to 9.57 Å, with a noticeable decrease of intensity, as a consequence of water removal and a lower ordering in the *c*-axis stacking [24].

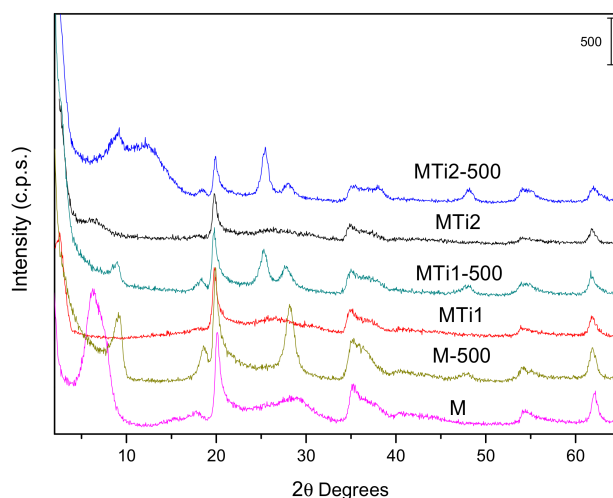


Figure 1. Powder X-ray diffractograms of the parent montmorillonite and the catalysts synthesized. For comparison, the diffractograms of dried and calcined (denoted “–500”) solids are given.

Incorporation of Ti gave rise to an increase in the basal spacing of sample MTi1 (prepared by the ultrasonic method), to 34.37 Å, suggesting that large Ti-containing species have entered into the interlayer space. This did not occur by the conventional method (sample MTi2), suggesting that precipitation may be very fast under such conditions. Upon calcination, the basal spacing decreased to ca. 9.7–9.9 Å for both samples, with a parallel decrease of intensity, in agreement with the partial collapse of the layered structure. In the solid prepared by the conventional method (MTi2) a broad band appeared at ca. 8–18°, suggesting the presence of an amorphous TiO₂ phase, while no peak from any crystalline polymorph of this compound was observed, probably because the calcination temperature was not enough for their crystallization [27,28]. The peaks corresponding to in-plane montmorillonite diffractions (that is, not involved in the *c*-stacking of the individual layers) remained in the same positions and with similar intensities as in the parent solid, indicating that the treatments did not alter the structure of the individual layers.

Table 3. Basal spacing (Å) for the dried and calcined samples.

Sample	Dried	Calcined
M	13.60	9.57
MTi1	34.37	9.87
MTi2	14.01	9.66

As X-ray diffraction did not provide conclusive information on the nature of titanium species existing in the solids, these were studied by Raman spectroscopy. The spectra (Figure 2) showed that sample MTi1 was composed of both anatase and rutile phases, while sample MTi2 contained only anatase [29,30]. Considering that both samples were calcined under identical conditions, these results suggested that the crystallization of TiO₂ phases depended on the way the titanium precursor was reacted with montmorillonite.

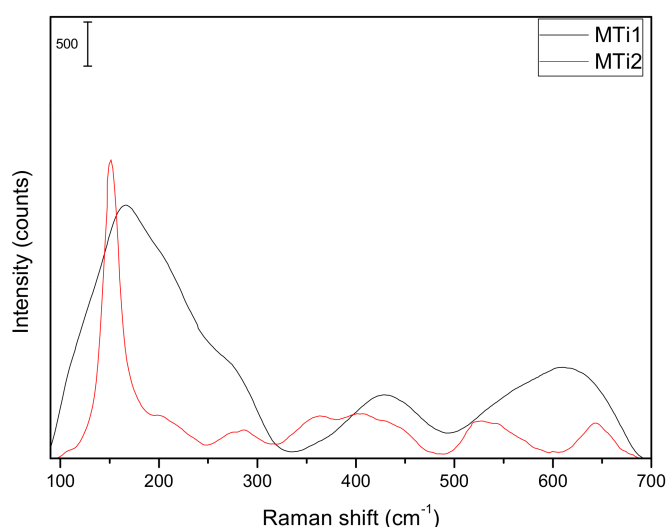
**Figure 2.** Raman spectra of samples MTi1 and MTi2.

Figure 3 shows the FT-IR spectra of the raw clay and of the catalysts, dried at 70 °C after preparation (that is, before calcination). Similar bands were observed for all three solids, showing that the structure of the montmorillonite was not significantly altered, and that the incorporation of Ti did not produce new bands. However, some small differences were observed; the band around 1000 cm⁻¹, characteristic of the Si–O–M–O–Si bonds in the silicate layer (M = octahedral cation), broadened and showed a shoulder at high wavenumbers for both solids after the treatments. This is in agreement with the slight decrease of Mg and Fe content upon treatment, which made that a small fraction of the clay evolved to silica [26]. On the other hand, the intensities of the M–O bands (in the low wavenumber region, 620, 518 cm⁻¹) increased, probably due to the contribution of the Ti–O vibrations after Ti incorporation. This increase was especially significant for sample MTi2, with a very high Ti content. The O–H vibration at 3609 cm⁻¹ disappeared in sample MTi1 and remained in MTi2, suggesting that Ti-species effectively reacted with these OH groups in MTi1 but rapidly precipitated in MTi2, without interacting with these groups, as already suggested by other techniques. In addition, small effects due to C–H bonds were observed around 3000 cm⁻¹, assignable to contamination from organic vapors in the laboratory. These effects were more intense in MTi1, suggesting the probable presence of residual isopropoxide groups in the Ti species, as reported previously [31].

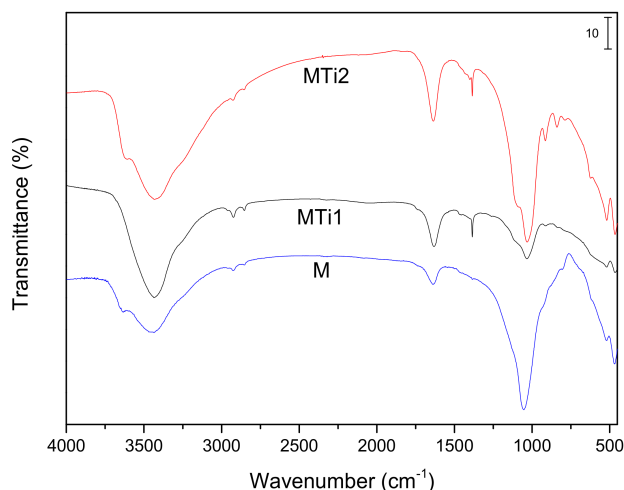


Figure 3. FT-IR spectra for the dried solids.

The thermogravimetric curve of samples MTi1 and MTi2 (Figure 4) showed a similar behavior to that of natural montmorillonite (Figure S1, Supplementary Material). A first mass loss of ~12% was recorded at low temperature, associated to an endothermic effect centered at ~100 °C, with a shoulder at 185 °C. This effect is due to the removal of surface-adsorbed water and that in the interlayer space, and also on the Ti-containing species crystallites. The shoulder suggested that a fraction of the molecules was more strongly retained, and its removal was more difficult, probably corresponding to the molecules in the interlayer space. In the central temperature range (200–600 °C), a gentle mass loss was observed, ~6%, due to the loss of the remaining water molecules bound to the surface and to dehydroxylation of the clay and of the Ti species. A slight exothermic effect was recorded around 450 °C, which may correspond to the combustion of some isopropoxide groups fixed during the preparation or, less probably, to a phase change in the Ti-containing species. The incorporation of TiO₂ did not produce other appreciable thermal effects, and the overall mass loss up to 900 °C was 18%. At 500 °C, adsorbed water and isopropoxide have been removed, but dehydroxylation has not been completed, being a suitable temperature for the calcination of the solids for the photocatalytic study.

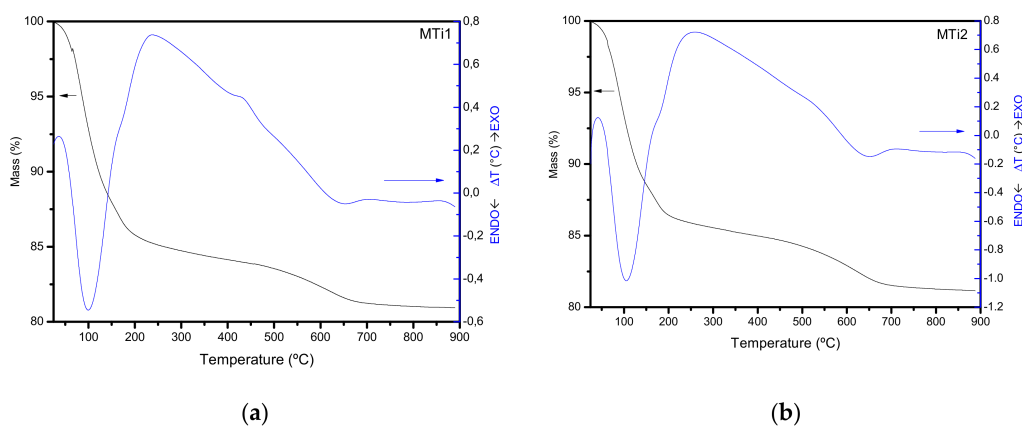


Figure 4. Thermal curves, in oxygen atmosphere, for (a) MTi1 and (b) MTi2 samples.

The textural properties of the solids were studied by N₂ adsorption–desorption at –196 °C. The isotherms for the calcined solids (Figure 5) belong to type II according to the IUPAC classification, with H4 hysteresis cycles, characteristic of solids with narrow slit pores, with a point of inflexion at a relative pressure of 0.4 [32].

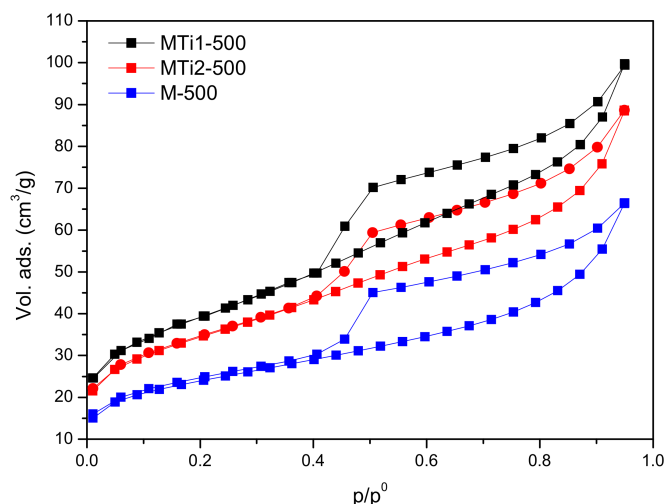


Figure 5. Nitrogen adsorption–desorption isotherms of the calcined solids.

The BET-specific surface areas, external surface areas, and micropore volumes of the solids are summarized in Table 4. The specific surface area increased for the treated solids, reaching values of 233 and 193 m²/g for dried MTi1 and MTi2, respectively, in agreement to the incorporation of Ti species. It should be recalled that before recording the isotherms the solids were outgassed at a temperature higher than that of drying, so the specific surface areas of the dried solids actually correspond to the solids treated at the outgassing temperature. After calcination, the specific surface area increased in the natural montmorillonite from 49 to 80 m²/g, due to the “thermal activation” caused by the calcination, with removal of water. For the treated solids, the specific surface area decreased under calcination, as expected for the transformation of the initially existing Ti-containing species to phases close to TiO₂. In all cases, most of the total BET surface area corresponded to external surface area, and consequently the micropore volume was small.

Table 4. Specific surface area (S_{BET}), external surface area (S_{ext}) and micropore volume (V_{m}) of natural montmorillonite [24] and of the catalysts.

Sample	Dried			Calcined		
	S_{BET} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	V_{m} (cm ³ /g)	S_{BET} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	V_{m} (cm ³ /g)
M	49	49	0.001	80	64	0.009
MTi1	233	226	0.007	134	118	0.009
MTi2	193	173	0.012	117	103	0.008

The SEM micrographs (Figure 6) confirmed the changes in the textural properties from the parent montmorillonite to the treated solids, and between both treated solids. Natural montmorillonite had a more spongy aspect, while the deposition of titanium species resulted in a more compact morphology. The surface chemical analyses of the particles showed a good agreement with the bulk chemical analyses obtained by ICP.

These solids were used as catalysts for the photodegradation of 1,2,4-trichlorobenzene (TCB), under the conditions detailed in Section 2.3. Degradation of the compound in the presence of UV light (photolysis), was first investigated. After 50 min of treatment, ca. 85% of the TCB has been degraded, reaching 90% after 150 min. This suggested a strong sensitivity of TCB to UV light, although this result was referred only to disappearance of TCB, and no information was gained on the possible degradation by-products.

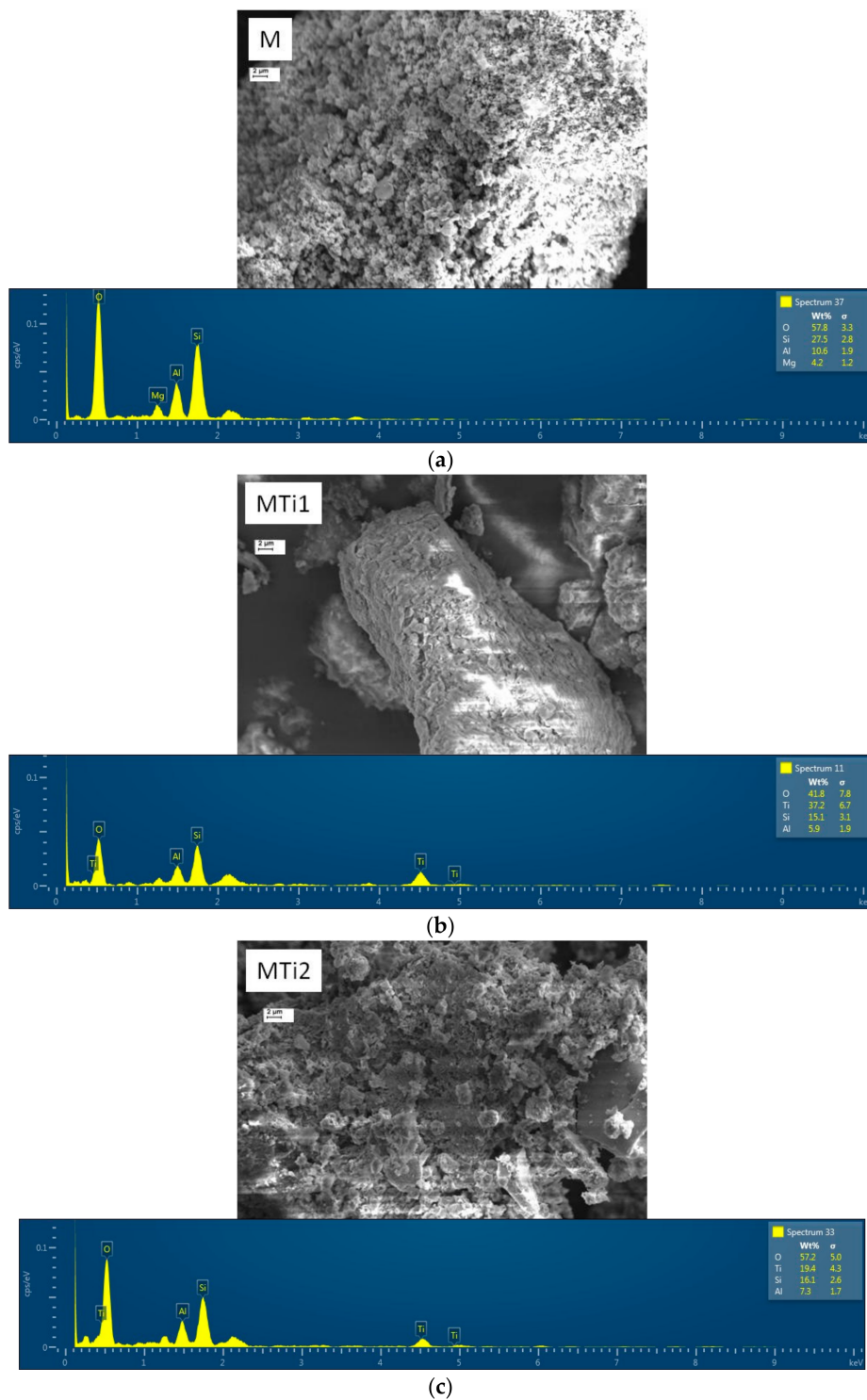


Figure 6. SEM micrographs and point analyses of the parent montmorillonite and the prepared nanocomposites: Montmorillonite (a); MTi1 (b); and MTi2 (c) solids.

To compare the effectiveness of the two nanocomposites and the natural clay, experiments were performed using these samples in the darkness and under UV radiation, as shown in Figure 7. Considering the experiments carried out in the darkness, the natural montmorillonite only removed ~5% of TCB after 240 min. The elimination produced by sample MTi2 was initially zero, and was around 10% after 90 min of reaction, while sample MTi1 immediately produced the elimination of 35%

of the TCB, this value remaining constant over time. Under these conditions, TCB was not expected to be degraded so its elimination may be due to its adsorption on the solids and thus unable to be detected by UV–Vis spectroscopy. The different properties of both nanocomposites, discussed above, should be responsible for their behavior, and as the differences in the textural properties were small, it seemed more likely that their behavior was more influenced by the different nature of the existing titanium species.

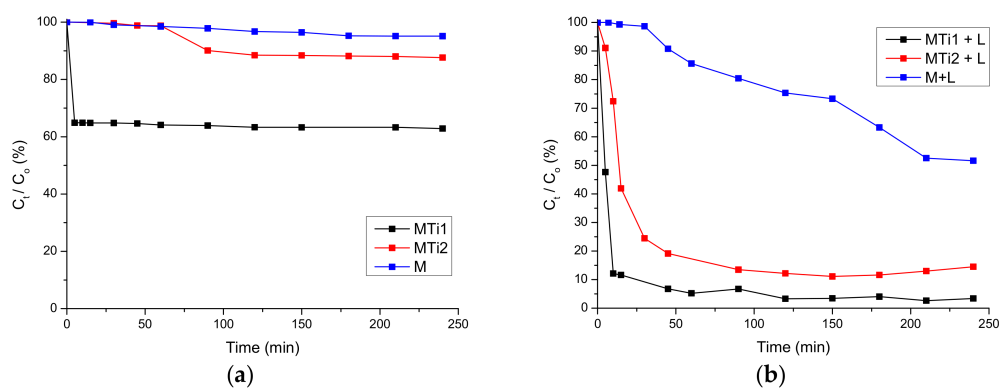


Figure 7. (a) Degradation of TCB in darkness and (b) under ultraviolet irradiation.

On application of UV radiation, elimination strongly increased with respect to the experiments carried out in the darkness, reaching almost 50% for the natural clay after 210 min. Removal reached 90% after 45 min of reaction for sample MTi1, remaining constant for longer times, while MTi2 sample showed a similar behavior, but reaching a removal of 80%. Photodegradation must be the process responsible for this elimination, especially on comparing both panels in Figure 7. The best behavior of the calcined solids may be related to their capacity for TCB adsorption, clearly evidenced in the experiment carried out in the dark, as once adsorbed, TCB may be more easily degraded on sample MTi1.

Therefore, the nanocomposites showed better performance than parent montmorillonite, proving the importance of the incorporation of Ti, and the catalyst prepared using ultrasounds showed a better performance than that prepared by the traditional method. The catalytic behavior of TiO_2 -clay materials catalysts is known to be strongly conditioned by the good dispersion of the TiO_2 particles on the surface of the clay minerals [8,33–35]. Our results confirm this fact, suggesting again that the dispersion obtained by the ultrasonic method was better than that achieved by the traditional method. It is well known that anatase phase is more active than rutile. As shown by the Raman spectroscopy studies reported here, sample MTi1 contained both anatase and rutile phases, while sample MTi2 showed the formation of anatase only, which may suggest that MTi2 should be more active. However, it should be noticed that sample MTi1 fixed a larger amount of TiO_2 than sample MTi2 (Table 2), and thus, even in the presence of rutile, the amount of anatase in sample MTi1 should be larger than in sample MTi2. On the other hand, some studies have demonstrated that anatase-rutile mixtures are beneficial on the charge transfer process during photocatalysis [36,37]. Even more, the presence of amorphous phases in both solids cannot be ruled out, making more difficult any quantitative comparison of the amount of each crystalline phase. In any case, it is clear that the solid prepared under ultrasounds was more active in the photocatalytic reaction.

As commented before, determination of TCB concentration in solution by UV–visible spectroscopy allows to evaluate the removal of this compound, but it does not give any information on the degradation route, the generation of by-products, etc. In order to gain insight in the nature of the by-products formed, the solutions were studied by mass spectrometry after various photodegradation experiments. Representative spectra are shown in Figure 8 (the whole spectra, in larger size plots, are also given in Figure S2). Both catalysts produced a fast degradation of TCB; in fact, the molecular peak only appeared in the solution treated with MTi1 for 5 min, or for 5 and 15 min with MTi2.

The molecular peak appeared between m/z 180 and 183 amu, in agreement with the presence of the different isotopes of chlorine. Longer treatments with any of the catalysts produced the complete disappearance of the molecular peak.

In addition to the molecular peak, all spectra showed peaks with m/z ratios of 145–147, 109–110 and 74–75, readily attributable to the species resulting from the loss of one, two or the three chlorine atoms, respectively, initially existing in the molecule. In the treatments carried out with both catalysts for 5 min, the molecular peak was still the most intense one, while the peaks corresponding to the fragments after chlorine loss showed progressively decreasing intensities. This suggested that chlorine atoms were released consecutively, not simultaneously. In the spectrum of the sample treated with MTi2 for 15 min the intensity of the molecular peak decreased noticeably, indicating the advance of the degradation, and the intensity of the peaks of the by-products showed that under these conditions, the loss of the three chlorine atoms was predominant.

Other significant peaks (50, 59, 265, 293 amu) were also recorded in the spectra, especially after the longer treatments, indicating the presence of numerous fragments of different masses, and suggesting that the benzene ring could be broken at different positions, and the same would happen to the resulting by-products. It was striking that after treatment with MTi1 for 5 min new peaks appeared at m/z 265 and 293 amu, larger than the molecular peak. The second peak can be tentatively assigned to the formula $C_{12}H_7Cl_4^+$, that is, the result of protonating the dimer that would result from the binding of two dichlorobenzene entities. This suggested that after the initial loss of a chlorine atom from the TCB molecule, two fragments reacted to form the dimer, which would subsequently break down and continue its degradation. The peak at m/z 265 amu could correspond to the degradation of the dimer, implying the opening of one of the rings and the elimination of carbon atoms from the resulting chain, or to the binding of the TCB molecule to some of the fragments previously obtained during the degradation. In any case, although these intermediates were formed, they later continued their degradation. However, it may be considered that these intermediates would probably show absorption peaks in the UV region, thus influencing the determination of the removal of TCB by UV spectroscopy.

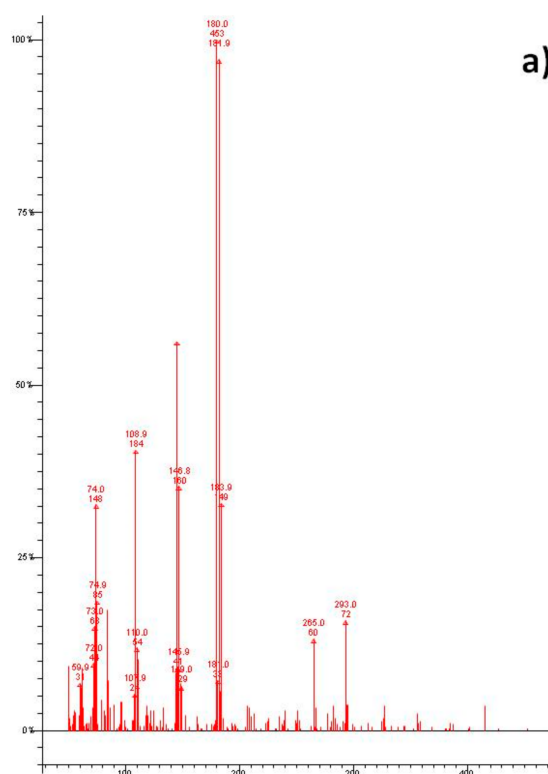


Figure 8. Cont.

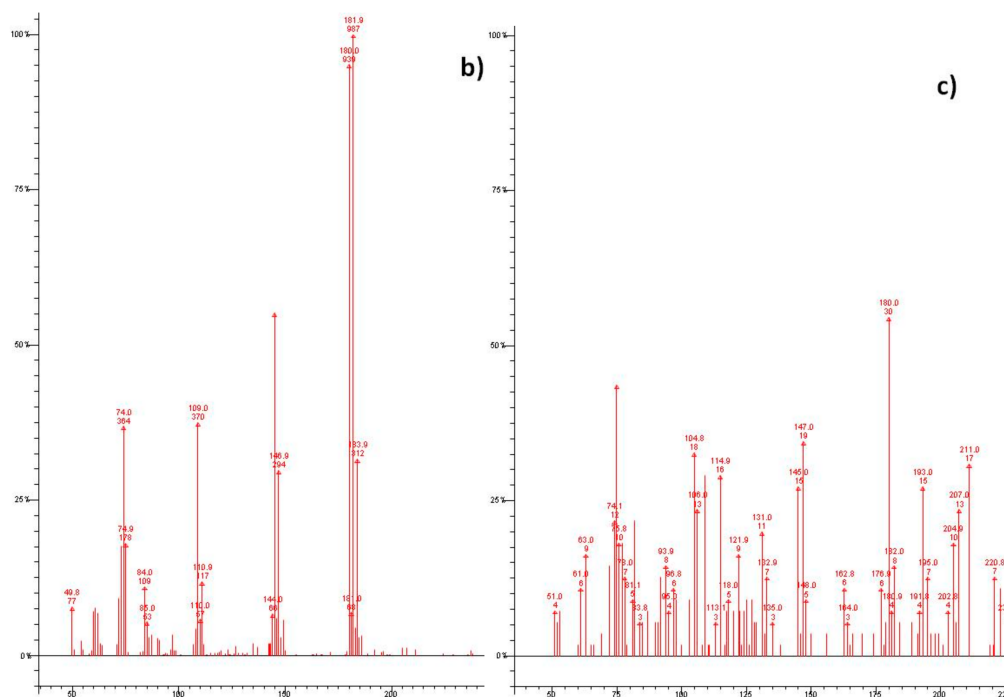


Figure 8. Mass spectra of the solutions obtained after photocatalytic treatment of TCB using MTi1 catalyst for 5 min (a) and MTi2 for 5 (b) or 15 (c) minutes.

4. Conclusions

Solids based on montmorillonite–TiO₂ nanocomposites have been prepared, with large basal spacing and high specific surface area values. The properties of the nanocomposites were rather different if the preparation method involved simple stirring or ultrasound irradiation. Both solids were active in the photodegradation of 1,2,4-trichlorobenzene, with the nanocomposite prepared under ultrasound irradiation showing a better performance. The degradation of 1,2,4-trichlorobenzene was very fast, and began by the removal of the chlorine atoms, also involving the dimerization of the benzene ring, and the bonding to the ring of fragments previously removed from other molecules.

Supplementary Materials: The following are available online at <http://www.mdpi.com/2305-7084/2/2/22/s1>, Figure S1: Thermal curves, in oxygen atmosphere, for the parent montmorillonite, Figure S2: Mass spectra of the solutions obtained after photocatalytic treatment of TCB using MTi1 catalyst for 5 min (a) and MTi2 for 5 (b) or 15 (c) minutes.

Author Contributions: All the authors conceived, designed, and performed the experiments, analyzed the data, and drafted the manuscript.

Acknowledgments: The authors thank the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) and the European Regional Development Fund (ERDF) for joint financial support (grants MAT2013-47811-C2-R and MAT2016-78863-C2-R). BG thanks a pre-doctoral grant from Universidad de Salamanca. We thank David López (Grupo de Nanotecnología, Universidad de Salamanca) for his help in obtaining the Raman spectra.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Adams, J.M.; McCabe, R.W. Clay Minerals as Catalysts. In *Handbook of Clay Science; Developments in Clay Science*; Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., Eds.; Elsevier Ltd.: Amsterdam, The Netherland, 2006; ISBN 9780080457635.
- Elbokl, T.A.; Detellier, C. Intercalation of cyclic imides in kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *32*, 338–348. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

3. Gil, A.; Korili, S.A.; Trujillano, R.; Vicente, M.A. (Eds.) *Pillared Clays and Related Catalysts*; Springer: Berlin, Germany, 2010; ISBN 9781441966698.
4. Vicente, M.A.; Gil, A.; Bergaya, F. Pillared Clays and Clay Minerals. In *Handbook of Clay Science*, 2nd ed.; Bergaya, F., Lagaly, G., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2013; Chapter 10.5; ISBN 9780080993713.
5. Deng, F.; Zhao, X.; Pei, X.; Luo, X.; Li, W.; Au, C. Sol–Hydrothermal Synthesis of Inorganic Framework Molecularly Imprinted TiO₂ Nanoparticle and its Enhanced Photocatalytic Activity for Degradation of Target Pollutant. *Sci. Adv. Mater.* **2016**, *8*, 1079–1085. [[CrossRef](#)]
6. Lewis, N.S.; Rosenbluth, M.L. Theory of Semiconductor Materials. In *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*; Serpone, N., Pelizzetti, E., Eds.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 1989; pp. 45–99. ISBN 978-0471626039.
7. Kocí, K.; Matejka, V.; Kovár, P.; Lacny, Z.; Obalová, L. Comparison of the pure TiO₂ and kaolinite/TiO₂ composite as catalyst for CO₂ photocatalytic reduction. *Catal. Today* **2011**, *161*, 105–109. [[CrossRef](#)]
8. Mathew, R.; Khan, S.U. Photodegradation of Metolachlor in Water in the Presence of Soil Mineral and Organic Constituents. *J. Agric. Food Chem.* **1996**, *44*, 3996–4000. [[CrossRef](#)]
9. Zhang, Y.; Gan, H.; Zhang, G. A novel mixed-phase TiO₂/kaolinite composites and their photocatalytic activity for degradation of organic contaminants. *Chem. Eng. J.* **2011**, *172*, 936–943. [[CrossRef](#)]
10. Papoulis, D.; Komarneni, S.; Panagiotaras, D.; Stathatos, D.; Christoforidise, K.C.; Fernández-García, M.; Li, H.; Shu, Y.; Sato, T.; Katsuki, H. Three-phase nanocomposites of two nanoclays and TiO₂: Synthesis, characterization and photocatalytic activities. *Appl. Catal. B* **2014**, *147*, 526–533. [[CrossRef](#)]
11. Mamulová Kutláková, K.; Tokarský, J.; Kovář, P.; Vojtěšková, S.; Kovářová, A.; Smetana, B.; Kukutschová, J.; Čapková, P.; Matějka, V. Preparation and characterization of photoactive composite kaolinite/TiO₂. *J. Hazard Mater.* **2011**, *188*, 212–220. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. Ray, S.; Sedev, R.; Priest, C.; Ralston, J. Influence of the Work of Adhesion on the Dynamic Wetting of Chemically Heterogeneous Surfaces. *Langmuir* **2008**, *24*, 13007–13012. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Zhao, J.C.; Wu, T.X.; Wu, K.Q.; Oikawa, K.; Hidaka, H.; Serpone, N. Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. 3. Degradation of the Cationic Dye Rhodamine B in Aqueous Anionic Surfactant/TiO₂ Dispersions under Visible Light Irradiation: Evidence for the Need of Substrate Adsorption on TiO₂ Particles. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 2394–2400. [[CrossRef](#)]
14. Wang, Q.; Chen, C.C.; Zhao, D.; Ma, W.H.; Zhao, J.C. Change of adsorption modes of dyes on fluorinated TiO₂ and its effects on photocatalytic degradation of dyes under visible irradiation. *Langmuir* **2008**, *24*, 7338–7345. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Xu, Y.M.; Langford, C.H. Photoactivity of Titanium Dioxide Supported on MCM41, Zeolite X and Zeolite Y. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3115–3121. [[CrossRef](#)]
16. Peng, T.Y.; Zhao, D.; Dai, K.; Shi, W.; Hirao, K. Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles with Mesoporous Anatase Wall and High Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4947–4952. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
17. Miao, S.D.; Liu, Z.M.; Han, B.X.; Zhang, J.L.; Yu, X.; Du, J.M.; Sun, Z.Y. Synthesis and characterization of TiO₂–montmorillonite nanocomposites and their application for removal of methylene blue. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 579–584. [[CrossRef](#)]
18. Hong, H.L.; Jiang, W.T.; Zhang, X.L.; Tie, L.Y.; Li, Z.H. Adsorption of Cr(VI) on STAC–modified rectorite. *Appl. Clay Sci.* **2008**, *42*, 292–299. [[CrossRef](#)]
19. Li, Z.H.; Jiang, W.T.; Chen, C.J.; Hong, H.L. Influence of Chain Lengths and Loading Levels on Interlayer Configurations of Intercalated Alkylammonium and Their Transitions in Rectorite. *Langmuir* **2010**, *26*, 8289–8294. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
20. Yang, H.M.; Tang, A.D.; Ouyang, J.; Li, M.; Mann, S. From Natural Attapulgite to Mesoporous Materials: Methodology, Characterization and Structural Evolution. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 2390–2398. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
21. Khataee, A.; Sheydaei, M.; Hassani, A.; Taseidifar, M.; Karaca, S. Sonocatalytic removal of an organic dye using TiO₂/Montmorillonite nanocomposite. *Ultrason. Sonochem.* **2015**, *22*, 404–411. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
22. Kun, R.; Mogyorósi, K.; Dékány, I. Synthesis and structural and photocatalytic properties of TiO₂/montmorillonite nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* **2006**, *32*, 99–110. [[CrossRef](#)]
23. Zhang, G.K.; Ding, X.M.; He, F.S.; Yu, X.Y.; Zhou, J.; Hu, Y.J.; Xie, J.W. Low-temperature synthesis and photocatalytic activity of TiO₂ pillared montmorillonite. *Langmuir* **2008**, *24*, 1026–1030. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

24. González-Rodríguez, B.; Trujillano, R.; Rives, V.; Vicente, M.A.; Gil, A.; Korili, S.A. Structural, textural and acidic properties of Cu-, Fe- and Cr-doped Ti-pillared montmorillonites. *Appl. Clay Sci.* **2015**, *118*, 124–130. [[CrossRef](#)]
25. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids—Principles, Methodology and Applications*; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 1998; ISBN 978-0-12-598920-6.
26. Vicente, M.A.; Belver, C.; Trujillano, R.; Suárez, M.; Bañares, M.A.; Rives, V. Improvement of the properties of natural clays by acid activation. In *Applied Study of Cultural Heritage and Clays*; Pérez Rodríguez, J.L., Ed.; Biblioteca de Ciencias n° 13; Consejo Superior de Investigaciones Científicas: Madrid, España, 2003; pp. 519–535, ISBN 978-84-00-08197-3.
27. Hanaor, D.A.H.; Sorrell, C.C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 855–874. [[CrossRef](#)]
28. Ranade, M.R.; Navrotsky, A.; Zhang, H.Z.; Banfield, J.F.; Elder, S.H.; Zaban, A.; Borse, P.H.; Kulkarni, S.K.; Doran, G.S.; Whitfield, H.J. Energetics of nanocrystalline TiO₂. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 6476–6481. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
29. Porto, S.P.S.; Fleury, P.A.; Damen, T.C. Raman Spectra of TiO₂, MgF₂, ZnF₂, FeF₂, and MnF₂. *Phys. Rev.* **1967**, *154*, 522–526. [[CrossRef](#)]
30. Beattie, I.R.; Gilson, T.R. Single crystal laser Raman spectroscopy. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1968**, *307*, 407–429. [[CrossRef](#)]
31. Vicente, M.A.; Bañares-Muñoz, M.A.; Toranzo, R.; Gandía, L.M.; Gil, A. Influence of the Ti precursor on the properties of Ti-pillared smectites. *Clay Miner.* **2001**, *36*, 125–138. [[CrossRef](#)]
32. Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619. [[CrossRef](#)]
33. Barbosa, L.V.; Marçal, L.; Nassar, E.J.; Calefi, P.S.; Vicente, M.A.; Trujillano, R.; Rives, V.; Gil, A.; Korili, S.; Ciuffi, K.J.; et al. Kaolinite–titanium oxide nanocomposites prepared via sol–gel as heterogeneous photocatalysts for dyes degradation. *Catal. Today* **2015**, *246*, 133–142. [[CrossRef](#)]
34. Papoulis, D.; Komarneni, S.; Panagiotaras, D.; Stathatos, E.; Toli, D.; Christoforidis, K.C.; Fernandez Garcia, M.; Li, H.; Yin, S.; Sato, T.; et al. Halloysite–TiO₂ nanocomposites: Synthesis, characterization and photocatalytic activity. *Appl. Catal. B* **2013**, *132–133*, 416–422. [[CrossRef](#)]
35. Papoulis, D.; Komarneni, S.; Nikolopoulou, A.; Tsolis-Katagas, P.; Panagiotaras, D.; Kacandes, H.G.; Zhang, P.; Yin, S.; Satog, T.; Katsuki, H. Palygorskite–and Halloysite–TiO₂ nanocomposites: Synthesis and photocatalytic activity. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *50*, 118–124. [[CrossRef](#)]
36. Lei, S.; Duan, W. Highly active mixed-phase TiO₂ photocatalysts fabricated at low temperature and the correlation between phase composition and photocatalytic activity. *J. Environ. Sci.* **2008**, *20*, 1263–1267. [[CrossRef](#)]
37. Rives, V. Preparation of titania nanoparticles and relationships between procedures and properties. In *New Developments in Metal Oxides Research*; Nagy, I., Balogh, A., Eds.; Nova Science Publishers: New York, NY, USA, 2013; Chapter 1; ISBN 9781628081480.



Supplementary Material: Photodegradation of 1,2,4-trichlorobenzene on montmorillonite–TiO₂ nanocomposites

Beatriz González, Bárbara Muñoz, Miguel Angel Vicente, Raquel Trujillano, Vicente Rives, Antonio Gil and Sophia Korili

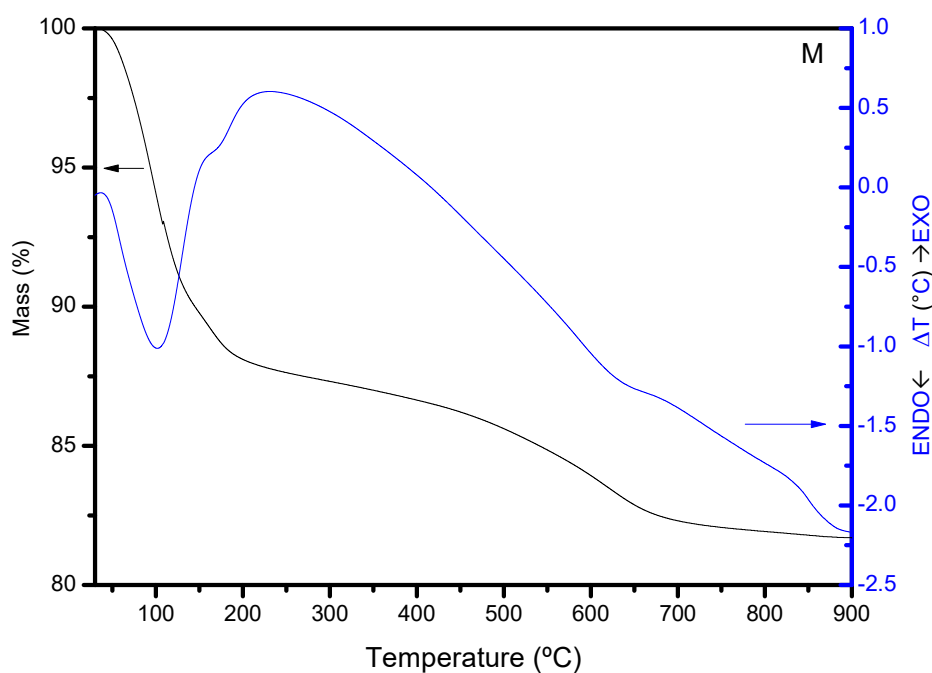
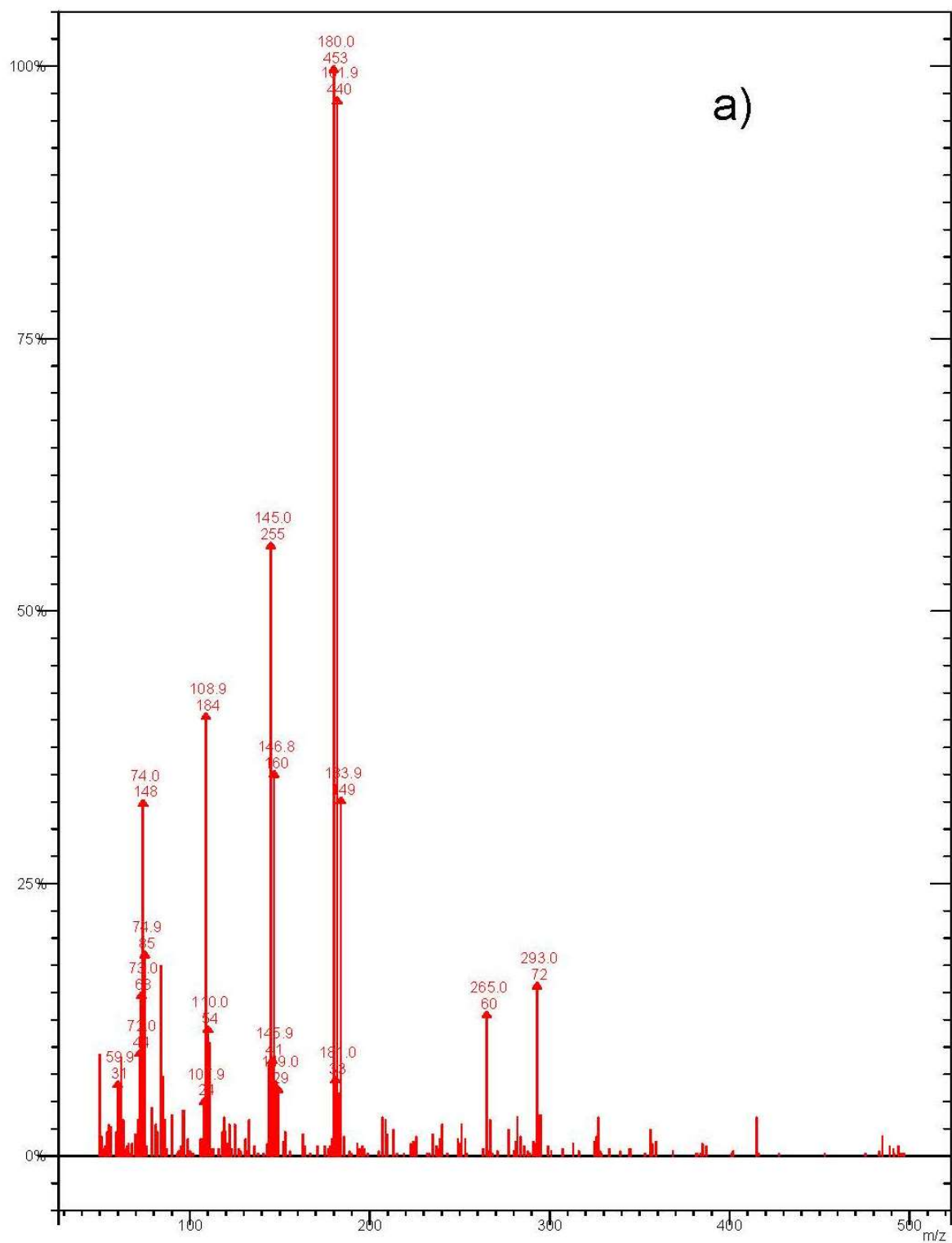
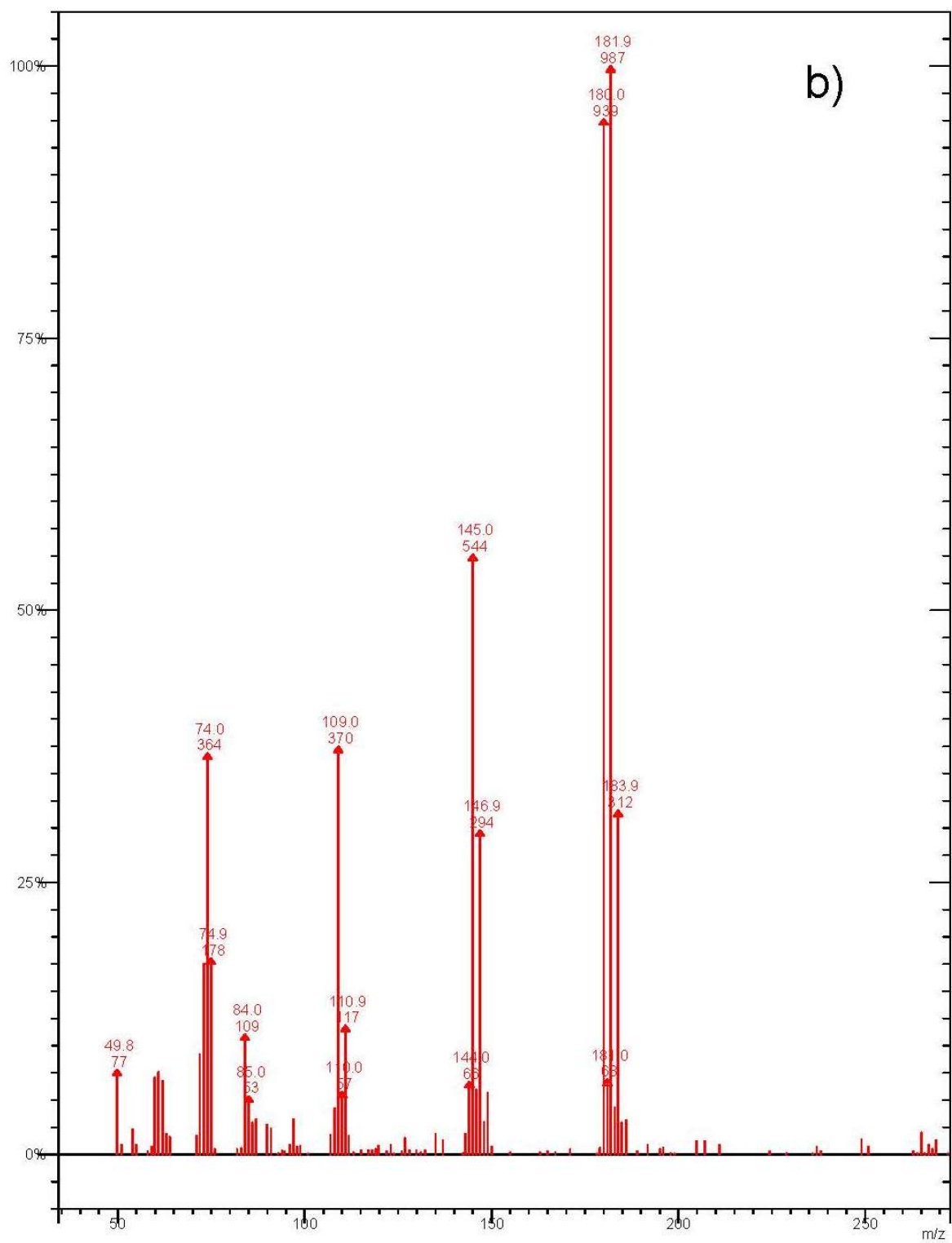


Figure S1. Thermal curves, in oxygen atmosphere, for the parent montmorillonite.





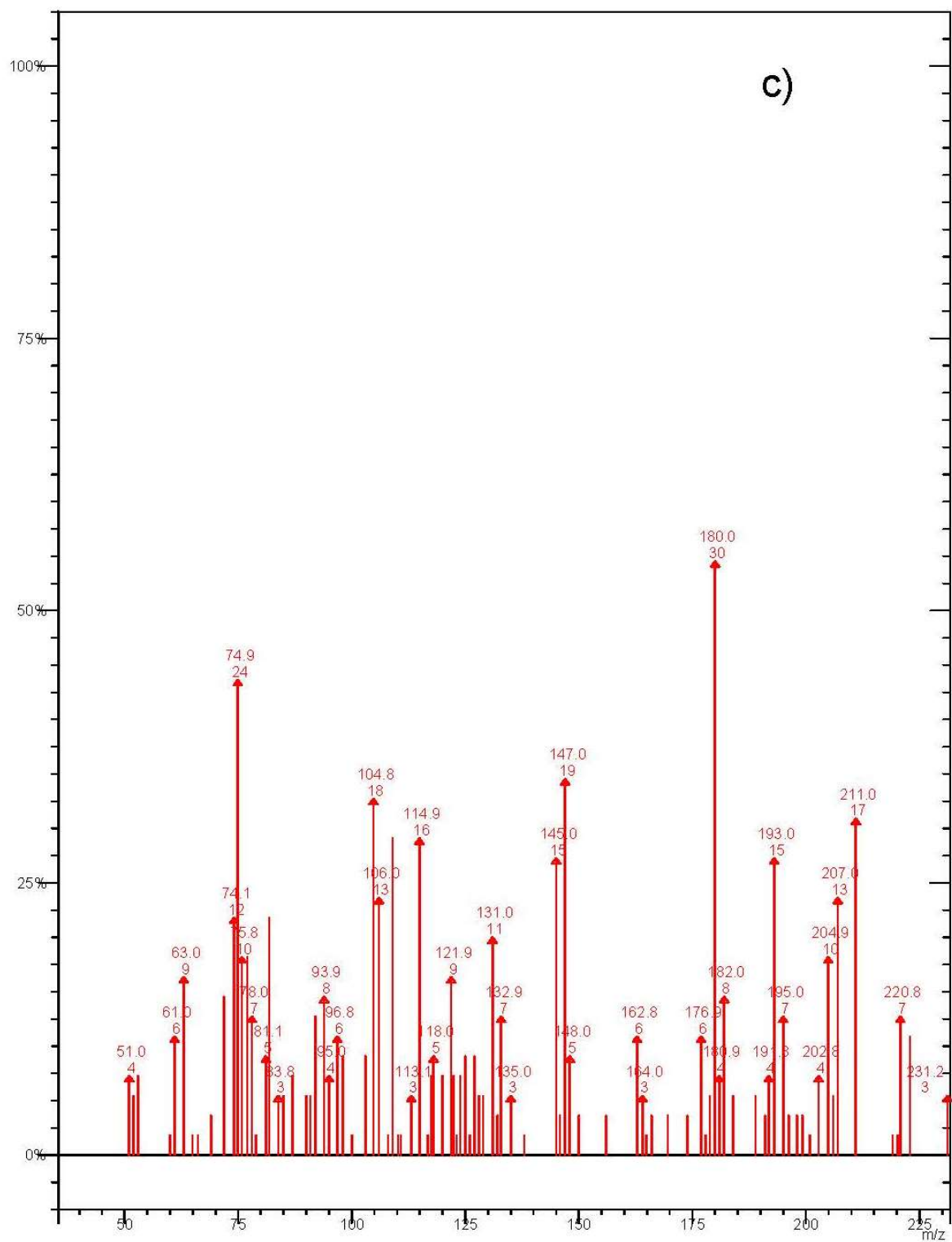
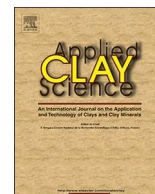


Figure S2. Mass spectra of the solutions obtained after photocatalytic treatment of TCB using MTi1 catalyst for 5 minutes (a) and MTi2 for 5 (b) or 15 (c) minutes.



Research paper

Two synthesis approaches of Fe-containing intercalated montmorillonites: Differences as acid catalysts for the synthesis of 1,5-benzodiazepine from 1,2-phenylenediamine and acetone



Beatriz González^a, Raquel Trujillano^a, Miguel A. Vicente^{a,*}, Antonio Gil^b,
Valentina N. Panchenko^{c,d}, Ekaterina A. Petrova^d, Maria N. Timofeeva^{c,d,*}

^a Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, Salamanca, Spain

^b Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra, 31006 Pamplona, Spain

^c Borekov Institute of Catalysis SB RAS, Prospekt Akad. Lavrentieva 5, 630090 Novosibirsk, Russian Federation

^d Novosibirsk State Technical University, Prospekt K. Marksa 20, 630092 Novosibirsk, Russian Federation

ARTICLE INFO

Keywords:

Fe,Si-montmorillonite composites
Fe,Al-pillared montmorillonite
1,5-Benzodiazepine
1,2-Phenylenediamine
Cyclocondensation reaction

ABSTRACT

Two approaches were considered for the preparation of Fe-containing composites based on montmorillonite and comparison of their structural, physicochemical and catalytic properties. The first approach (Si,Fe_x-Mt materials) was based on the intercalation of Cheto montmorillonite (Mt) by 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and FeCl₃ via the sol-gel polymerization technique. Fe/Si atomic ratios were 6:94, 18:82 and 30:70. Then Si,Fe_x-Mt materials were calcined in air at 400 or 500 °C for the APTES removal. The second approach (Al_{13-x}Fe_x-Mt materials, x = 1 and 2) was based on the pillaring method using Keggin type mixed Al_{13-x}Fe_x-polycation (x = 1, 2) and montmorillonite from Cheto, Arizona, USA (Mt) as starting material. The intercalated Al_{13-x}Fe_x-Mt materials were calcined at 400 or 500 °C. The physicochemical characterization pointed out the effectiveness of the incorporation of Fe and Si into the interlayer space of the clay mineral. The fixation of small amounts of Fe (1.9 wt%) increased the basal space from 9.57 to 13.89 Å, but the further fixation of Fe content slightly decreased the basal space. The specific surface area increased from 80 up to 171 m²/g. The oligomeric state of Fe₂O₃ particles depended on its content; the larger Fe content, the larger particle size of Fe₂O₃. Catalytic properties of Si,Fe_x-Mt and Al_{13-x}Fe_x-Mt materials were studied in the cyclocondensation of 1,2-phenylenediamine with acetone to 1,5-benzodiazepine. The yield of 1,5-benzodiazepine was found to rise with increasing of the Fe content in Si,Fe_x-Mt. Catalytic performance of Si,Fe_x-Mt was lower in comparison with Al_{13-x}Fe_x-Mt, that is in agreement with the amount of Lewis acid sites.

1. Introduction

Nowadays the design of new porous materials attracts the attention of researchers working in the fields of adsorption and catalysis. Clay minerals are one of the most attractive materials for generation of such solids due to their unique structural, textural and physicochemical properties, i. e. the high microporosity and specific surface area (150–350 m²/g), the possibility of variation of acid-base properties, etc. Several procedures have been performed in order to improve these properties; thus, the properties of clay minerals can be modulated selecting the modification method, and in each method, varying several parameters. In the case of smectites, the difficulty of controlling a permanent interlayer space is an important disadvantage, as their dehydration at ~250 °C gives rise to the collapse of the layers, which

makes the interlayer space inaccessible, limiting their applicability (Bergaya and Lagaly, 2013).

The intercalation chemistry of smectites is a very attractive field for preparing catalysts or catalyst supports alternative to zeolites and zeotype materials. Intercalation can produce materials with improved thermal resistance and stability, development of microporosity, high surface area and increased numbers of Brønsted and Lewis acid sites (BAS and LAS). Species as various as polycations, metallic complexes, alkoxides, biomolecules or polymers, among others, have been used for modification of clay minerals, particularly in the case of smectites, in which the interaction should be by cation exchange, hydrogen or van der Waals bonds, or covalent bonds, with or without expansion of the interlayer space. A particular functionalization treatment is silanization, silanes with different substituents (as amine, mercapto or

* Corresponding authors at: Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, Salamanca, Spain.

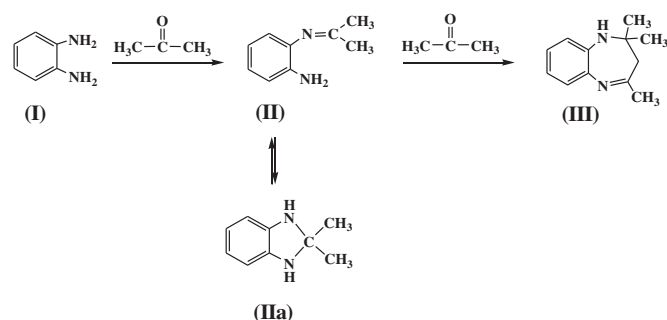
E-mail addresses: mavicente@usal.es (M.A. Vicente), timofeeva@catalysis.ru (M.N. Timofeeva).

chlorine) have been used for functionalization of clay minerals, silanization occurring by reaction of the alkoxy groups with the -OH present on the surface of the clays (Avila et al., 2010; Wayde et al., 2011; Moreira et al., 2017).

On contrast, the preparation of pillared interlayered clays (PILC) is based in the cation exchange of the original charge compensating cations of smectites by metallic polyoxocations, which are subsequently thermally transformed into stable metallic clusters grafted to the clay layers. The intercalation of large polyoxometalates and the subsequent calcination of the intercalated solids thus obtained give rise to stable structures with constant interlayer space up to high temperatures. The pillar formation permits to improve the textural properties by the creation of interlayer spaces and active acidic and metallic centres, and adequate porosity to be used in catalysis applications (Gil et al., 2010; Vicente et al., 2013).

Benzodiazepines and their derivatives are an important class among the nitrogen-containing heterocyclic compounds with biological activity, being widely used in medicine as antidepressants, analgesic and sedative compounds, among other uses (Schutz, 1982). Moreover, they can be used as intermediates for the synthesis of other biological compounds, such as oxadiazole derivatives (Xu et al., 1999; Nabih et al., 2004) and triazole (Essaber et al., 1998; Bennamane et al., 2008). One of the ways for the synthesis of 1,5-benzodiazepines is the reaction of condensation of 1,2-phenylenediamines with ketones in the presence of both Brønsted acids (Reddy and Sreekanth, 2003; Tajbakhsh et al., 2006; Kaur and Gagandeep, 2013) and Lewis acids (Yadav et al., 2005; Pasha and Jayashankara, 2006). Systems with metals adsorbed on the surface of solid supports can also be used as catalysts for this reaction. Thus, Chari and Syamasunder (2005) demonstrated that the reaction of 1,2-phenylenediamines with ketones to 1,5-benzodiazepine can be catalyzed by FeCl₃ supported over poly(4-vinylpyridine) polymer. Unfortunately, no data were reported on the effect of the Fe content and surface acidity on the reaction rate and yield of 1,5-benzodiazepine.

Fe-containing intercalated montmorillonites may also be used as catalysts for this reaction due to the existence of surface acid sites (Timofeeva and Mel'gunov, 2009; Timofeeva et al., 2010). Thus, two series of Fe-containing intercalated montmorillonites were prepared in the present work by two different synthetic ways. The first series of Fe-containing materials (Si,Fe-Mt) was synthesized by sol-gel polymerization technique using montmorillonite (Mt) from Cheto, Arizona, USA as starting material, 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and FeCl₃·6H₂O as sources of Si and Fe, in aqueous medium. Such type of materials was prepared for the first time. The second series of Fe-containing materials (Al,Fe-Mt) was prepared by the pillaring method using Mt as starting material and Keggin type mixed Al_{13-x}Fe_x-polycation (x = 1, 2). Al,Fe-Mt and Si,Fe-Mt materials were calcined at 400 or 500 °C in air for the generation of layer-columnar structure. These systems should have different acid-base properties and, therefore, different catalytic behavior, reason by which their catalytic properties were compared in the cyclocondensation of 1,2-phenylenediamine (I) with acetone to 2,3-dihydro-2,2,4-trimethyl-1H-1,5-benzodiazepine (III) (Scheme 1). Special attention has been paid to the estimation of the



Scheme 1. The cyclocondensation of 1,2-phenylenediamine with acetone.

catalytic potential of these materials.

2. Experimental

2.1. Materials

Commercial methanol, acetone and 1,2-phenylenediamine (Acros Organics), 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES), FeCl₃·6H₂O and AlCl₃·6H₂O (Sigma-Aldrich), all of maximum purity, were used as received, without any purification treatment.

The clay mineral used for the preparation of the pillared samples was the montmorillonite (Mt) from Cheto, Arizona, USA (The Clay Minerals Repository, where this sample is denoted as SAZ-1). The raw clay mineral was purified before its use by dispersion-decantation, separating the ≤ 2 μm fraction (the clay was not submitted to other activation pretreatments). Its cation exchange capacity was 67 cmol (+)/kg, its basal space 13.60 Å, its specific surface area 49 m²/g, and its chemical composition (Table 1) led to the structural formula [Si_{8.00}] [Al_{2.717}Fe_{0.153}Mg_{1.206}Mn_{0.005}Ti_{0.026}] O₂₀(OH)₄ [Ca_{0.262}Na_{0.017}K_{0.011}], which is a typical formula for a montmorillonite.

2.1.1. Synthesis of Si,Fe_x-Mt materials

The preparation of the Si,Fe_x-Mt materials was carried out adapting the method proposed by Avila et al. (2010). Purified montmorillonite (6.0 g) and distilled water (120 cm³) were placed in a reaction flask under stirring, for 1 h, followed by the addition of the silylating agent (APTES, 2.4 cm³, 10.26 mmol) and the definite amount of FeCl₃·6H₂O to reach Fe/Si atomic ratios of 6:94, 18:82 and 30:70, respectively. The dispersions were stirred at room temperature for 48 h. The solids were filtered, washed with toluene, dried under vacuum at 110 °C for 14 h, and calcined in air at 400 or 500 °C. The dried solids were designated as Si,Fe₆-Mt, Si,Fe₁₈-Mt and Si,Fe₃₀-Mt, respectively. The designation of the samples, and their chemical composition and textural data are presented in Tables 1–2.

2.1.2. Synthesis of Al,Fe_x-Mt materials

The preparation of the Al,Fe-Mt solids was carried out by pillaring, adapting the method proposed by Timofeeva et al. (2005). Montmorillonite (1% mass dispersion) was stirred in distilled water for about 24 h at 20 °C. At the same time, the Fe/Al solutions were prepared by mixing AlCl₃·6H₂O and FeCl₃·6H₂O (Al/Fe cationic ratios 12:1 and 11:2), with subsequent hydrolysis until pH = 4.3 using a Na₂CO₃ solution. Al/Fe solutions were added to the Mt at 80 °C and the mixture was stored overnight at room temperature. The intercalated solids were washed by centrifugation, dried in air at 70 °C, and calcined in air at 400 or 500 °C. The dried solids were designated as Al₁₂Fe₁-Mt and Al₁₁Fe₂-Mt, respectively. The designation of the samples, and their chemical composition and textural data are presented in Tables 1–2.

2.2. Instrumental measurements

Element chemical analyses were carried out at Activation Laboratories Ltd., in Ancaster, Ontario, Canada, using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES). FT-IR spectra were recorded in the 450–4000 cm⁻¹ range in a PerkinElmer Spectrum-One spectrometer by the KBr pellet method. X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded between 2 and 65° (2θ) over non-oriented powder samples, at a scanning speed of 2°/min, by using a Siemens D-500 diffractometer, operating at 40 kV and 30 mA, and employing filtered Cu K_α radiation (λ = 1.5418 Å). Thermal analyses were conducted on a SDT Q600 TA instrument. All measurements were carried out under a flow of 20 cm³/min of oxygen (Air Liquide, Spain, 99.999%) and a temperature heating rate of 10 °C/min from room temperature up to 900 °C.

Textural properties were determined from nitrogen (Air Liquide, 99.999%) adsorption data, obtained at -196 °C using a Micrometrics

Table 1
Chemical composition of Si,Fe_x-Mt and Al,Fe_x-Mt materials.

	Chemical composition ^a (wt%)									ΔSiO ₂ (wt%)	ΔFe ₂ O ₃ (wt%)	ΔSi/ΔFe (mol/mol)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂			
Mt	69.08	19.71	1.75	0.05	6.91	2.09	0.07	0.07	0.26			
Si,Fe ₆ -Mt	79.91	19.71	2.68	0.07	6.68	1.16	0.03	0.06	0.25	10.89	1.53	9.50
Si,Fe ₁₈ -Mt	79.90	19.71	4.22	0.08	6.47	0.52	0.03	0.05	0.26	10.88	2.47	5.87
Si,Fe ₃₀ -Mt	81.78	19.71	5.49	0.08	6.57	0.31	0.03	0.06	0.25	12.7	3.74	4.52
										ΔAl ₂ O ₃ (wt%)	ΔFe ₂ O ₃ (wt%)	ΔAl/ΔFe (mol/mol)
Al ₁₂ ,Fe ₁ -Mt	69.08	34.71	4.56	0.04	6.28	0.03	0.03	0.06	0.27	15.00	2.81	8.35
Al ₁₁ ,Fe ₂ -Mt	69.08	39.50	9.22	0.04	6.36	0.02	0.05	0.05	0.26	19.79	7.47	4.15

^a Normalized composition (see Table S1).

Table 2
Textural properties of Si,Fe_x-Mt and Al,Fe_x-Mt materials.

	d ₀₀₁ (Å)	Textural properties			
		S _{BET} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	V _Σ (cm ³ /g)	V _μ (cm ³ /g)
Mt	13.60	49	49	0.070	0.001
Mt(500)	9.57	80	64	0.103	0.009
Si,Fe ₆ -Mt	13.69	1	0	–	–
Si,Fe ₆ -Mt(400)	12.93	9	8	0.015	0.001
Si,Fe ₆ -Mt(500)	13.89	138	49	0.103	0.049
Si,Fe ₁₈ -Mt	13.49	16	16	0.027	–
Si,Fe ₁₈ -Mt(400)	13.49	21	18	0.037	0.002
Si,Fe ₁₈ -Mt(500)	13.69	152	55	0.117	0.054
Si,Fe ₃₀ -Mt	13.89	18	18	0.031	–
Si,Fe ₃₀ -Mt(400)	13.30	35	27	0.049	0.005
Si,Fe ₃₀ -Mt(500)	13.69	171	58	0.129	0.063
Al ₁₂ ,Fe ₁ -Mt	15.26	181	72	0.134	0.060
Al ₁₂ ,Fe ₁ -Mt (400)	16.04	176	82	0.137	0.053
Al ₁₂ ,Fe ₁ -Mt (500)	15.26	167	80	0.133	0.049
Al ₁₁ ,Fe ₂ -Mt	14.44	141	77	0.137	0.036
Al ₁₁ ,Fe ₂ -Mt (400)	14.32	151	88	0.157	0.035
Al ₁₁ ,Fe ₂ -Mt (500)	13.89	134	77	0.147	0.031

Gemini VII 2390 t, Surface Area and Porosity apparatus. Specific surface area was obtained by the BET method (S_{BET}), external surface area (S_{ext}) and micropore volume (V_μ) by means of the t-method, and the total pore volume (V_Σ) from the nitrogen adsorbed at a relative pressure of 0.95 (Brunauer et al., 1938; Lippens and De Boer, 1965; Rouquerol et al., 1998; Lowell et al., 2010).

The DR-UV-vis spectra were recorded on a UV-2501 PC Shimadzu spectrometer with a IRS-250A accessory in the 190–900 nm range with a resolution of 2 nm, on samples in powder form placed into a special cell for DR-UV-vis measurement. BaSO₄ was used as standard for measurements. The DR-UV-vis spectra are presented in a form of Kubelka-Munk function (Kustov, 1997): $F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$, where R is the reflection coefficient.

For surface acidity studies, the samples were pre-treated in oxygen at 400 °C for 1 h before the adsorption experiments. Then, the samples were loaded into the DR-IR cell and heated at 400 °C under vacuum for 1 h. After this activation, the samples were exposed to saturated pyridine vapours at room temperature for 10 min and under vacuum for 15 min at 150 °C. Then, pyridine was desorbed until a pressure of

10^{−6} mbar, when there was no more pyridine physisorbed on the wafers. DRIFT spectra were recorded with a FTIR-8400S Shimadzu spectrometer equipped with a DRS-8000 diffuse reflectance cell in the range of 400–6000 cm^{−1} with a resolution of 4 cm^{−1}. The strength of Brønsted acid sites (BAS) was characterized by the proton affinity values (PA) (Davydov, 2003).

2.3. Catalytic tests

The reaction of 1,2-phenylenediamine (I) with acetone was carried out at 50 °C in a glass reactor equipped with a magnetic stirrer. Methanol, acetonitrile and 1,2-dichloroethane were considered as solvents, and after a preliminary study (see below), methanol was selected for further experiments. Before reaction all catalysts were activated at 200 °C for 2 h in air in order to remove adsorbed water. The standard procedure was as follows: 0.1 mmol of (I), 4 cm³ of solvent, 2.5–4 mmol of acetone and 5–20 mg of catalyst were added into the reactor. At several time intervals aliquots were taken from the reaction mixture transferred to the GC and GCMS analysis. A gas chromatograph (Agilent 7820) with a flame ionization detector and the capillary column HP-5 were used to analyze products quantitatively. The GCMS analysis of organic phase was performed with GCMS-QP2010 Ultra Gas chromatography mass spectrometer. Analysis conditions were as follows: GC: Injection port temperature 250 °C, capillary column GsBP1-MS 30 m × 0.32 mm, programmed heating: 50 °C (7.5 min) – 20 °C/min – 300 °C (10 min), carrier gas – He (linear velocity of 50 cm/s); MS: Determined m/z 35–500 detector voltage 0.8 kV, emission current 60 μA, ion source temperature 250 °C (MS data are given in Fig. S1, Supporting Information). The iron content in the solids after reaction was determined by atomic absorption analysis (AAS SolaarM 6 spectrometer).

3. Results and discussion

3.1. Characterization of Si,Fe_x-Mt and Al,Fe_x-Mt materials

3.1.1. Chemical analysis

Chemical analysis of Si,Fe_x-Mt materials (Tables 1 and S1–S3) were carried out on the solids after treatment with APTES and FeCl₃ via the sol-gel polymerization technique and calcination in air at 500 °C for the removal of the organic moieties. The incorporation of Si, Al and Fe to the Mt solids (Table S1) was carried out by cation exchange of the exchangeable Ca²⁺. The normalized amount (Table 1) of SiO₂ inserted into the framework of Mt was 10.8–12.7 wt%; these amounts corresponded to 74–100% from the theoretical values (Table S2). The amount of Fe₂O₃ increased from 2.6 to 5.49 wt% with the Fe-content in the treating solutions, although decreasing at the same time the

percentage fixed with respect to the amount in the treating solutions (100 to 73%). It can be suggested that the intercalation of Mt by APTES mainly proceeded due to the interaction of –OH surface functional groups of Mt with APTES. At the same time, the incorporation of Fe₂O₃ occurred both via (a) cation exchange, i.e. the removal of exchangeable Ca²⁺, and (b) complex formation with –NH₂ groups of APTES. The adsorption of Fe³⁺ on solids modified by APTES has been demonstrated in the literature (Moghimi, 2014; Basumatary et al., 2016). The estimation of the contribution from each process (Table S3) pointed out that both processes proceeded concurrently. The contribution from complex formation increased when all the exchangeable Ca²⁺ cations were substituted by Fe³⁺. At the same time, Fe³⁺ could also bond to the surface of silica sol particles, in a similar way to the sol particles reported by Han et al. (Han et al., 1997; Han and Yamanaka, 1998) (although these authors hydrolyzed Si-ethoxide with HCl in ethanol or used large tetraalkylammonium cations in their synthesis, obtaining large sol particles), thus the increase of Fe³⁺ in the solutions favoured the formation of charged Fe³⁺-SiO₂ sol particles, also favouring their incorporation to the solid by exchange of Ca²⁺ cation.

In the case of the pillared solids, the amounts of Al₂O₃ fixed were 15 and 20 wt% for Al₁₂Fe₁-Mt and Al₁₁Fe₂-Mt, respectively, while the amount of Fe₂O₃ increased 2.8 and 7.5% for the same solids. The amount of the cations was in excess with respect to the CEC of the clay, and thus 51 and 74% of the Al³⁺ cations in the pillaring solutions were fixed by the solids, while the percentage of fixed Fe³⁺ was higher, 74 and 98% of the initial amounts, respectively. If mixed Al,Fe-polycations were considered derived from pure Al₁₃-Keggin, [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺, the incorporation of Fe³⁺ to the polycation should occur with a decrease of the amount of Al³⁺, and the same tendency should be maintained when the polycations were incorporated into the solids. However, the presence of Fe³⁺ should alter the polymerization of Al³⁺, very sensitive to pH variation, changing its polymerization degree, and consequently the number of polycations needed to compensate the exchangeable charge, while Fe³⁺ should at the same time polymerise itself, what made difficult to correlate the amount of both elements. In these solids, the incorporation of the polycations by cation exchange completely removed Ca²⁺, and even a small decrease (ca 0.6%) in the amount of Mg²⁺, what suggested that a small amount of this element should also be exchangeable, or more probably, that it was leached from the octahedral sheet by the intercalating solutions (although the solution was only slightly acidic, pH 4.3, octahedral Mg²⁺ is very sensible to acidic conditions (Vicente-Rodríguez et al., 1996)).

3.1.2. X-ray diffraction

For the Si,Fe_x-Mt materials, the dried solids were highly ordered

(Figs. 1 and S2), and their basal spaces were 13.5–13.9 Å (Table 2), not depending on the amount of Fe in the treating solutions. The calcination at 400 or 500 °C produced a strong decrease in the intensity of the (001) reflection, showing a loss of large distance ordering, but the basal space remained practically constant, suggesting that the height of the Fe³⁺-SiO₂ particles incorporated to the interlayer space did not change appreciably. No significant differences in basal space were caused by increasing the calcination temperature from 400 to 500 °C, although the diffractograms showed more baseline noise, suggesting a detriment in the structure.

For the Al_{13-x}Fe_x-Mt-Mt materials (pillared series) (Figs. 1 and S3, Table 2), the dried solids showed basal spaces of 15.26 and 14.44 Å, lower than the values usually reported for Al₁₃-Keggin intercalated montmorillonites, so the presence of Fe³⁺ should significantly affect the polymerization process in the conditions used. The calcination decreased the ordering of the solids but it did not change significantly the basal space for the Al₁₂Fe₁-Mt, but a slow decrease was observed with the calcination temperature for Al₁₁Fe₂-Mt series, in agreement with the lower thermal resistance of Fe-PILC compared to Al-PILC.

The reflections belonging to the in-layer reflections, independent of c-stacking, were recorded at the same positions for all the solids, indicating that the layers were not modified. No reflections different from those of montmorillonite; that is, belonging to other crystalline phases involving Si, Al and/or Fe, were observed.

3.1.3. DR-UV-vis study

Intercalation of Mt by APTES, FeCl₃ and the mixture APTES and FeCl₃, at 25 and 70 °C for 24 h, was investigated by DR-UV-vis spectroscopy. Experimental conditions of the treatments were close to those of Si,Fe₃₀-Mt preparation. The DR-UV-vis spectrum of Mt (Fig. S4) showed a strong absorption band at 255 nm and two weak bands at 360 and 503 nm, which can be assigned to the charge-transfer transitions (CT) from O²⁻ to metal and d-d transitions of impurity ions, such as Fe³⁺, Ti⁴⁺ etc. (Lever, 1984; Jitianu et al., 2002; Shafia et al., 2015). Intercalation of APTES, FeCl₃ and their mixture at 25 °C led to the increase in the intensity of the bands at 360 and 503 nm and the appearance of a new weak band at 648 nm attributed to d-d transitions of impurity ions. Similar trends were observed in DR-UV-vis spectra of Mt modified at 70 °C. In both cases, the intensity of the band at 503 nm in the spectrum of Mt/APTES-FeCl₃ was lower than that of Mt/FeCl₃ that can be a circumstantial evidence of interaction between FeCl₃ and APTES. According to Jitianu et al. (2002), the band at 503–525 nm (d-d spin forbidden transfer to ⁴T_{2g}) should be detected to a lesser extent in contrast to another spin forbidden transition to ⁴T_{1g} around 650 nm in the spectra of the Fe-containing materials prepared with TEOS. These bands and the shift of CT band were used as evidences of the

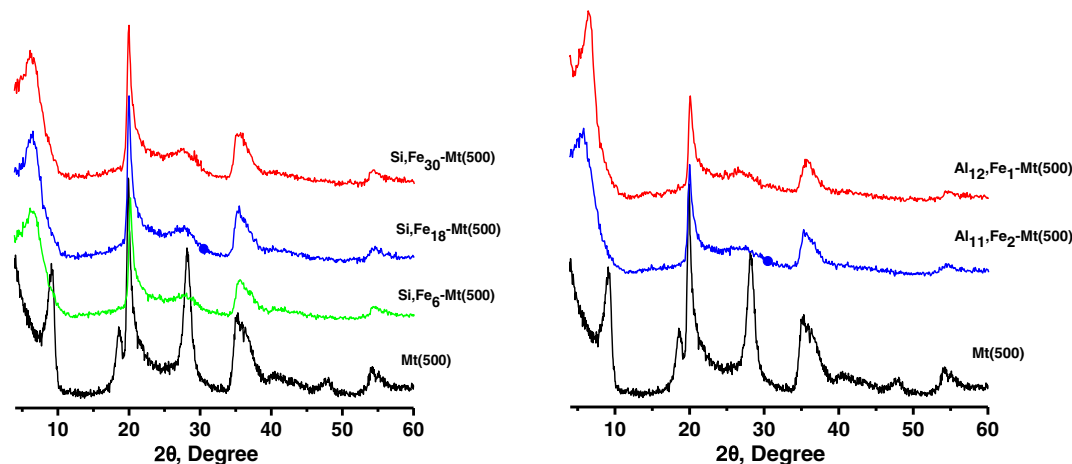


Fig. 1. XRD patterns of Si,Fe_x-Mt(500) and Al,Fe_x-Mt(500) materials.

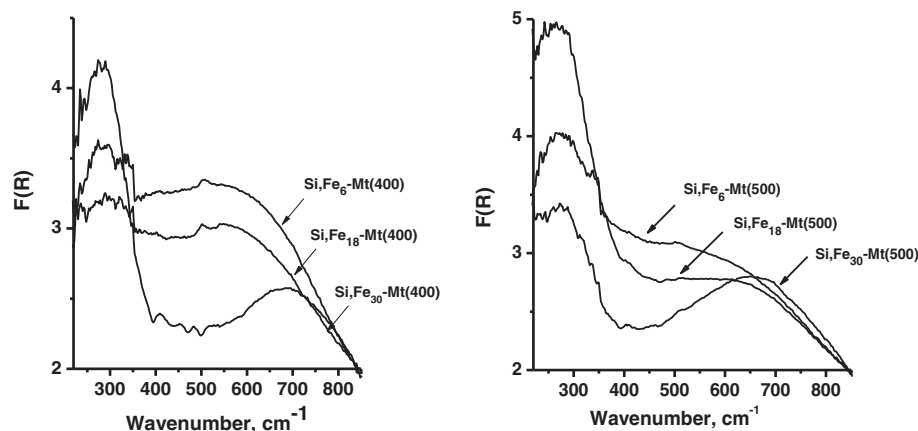


Fig. 2. DR-UV-vis spectra of Si,Fe_x-Mt and Al,Fe_x-Mt materials.

appearance of the iron ions involved in the chains $\text{—O—Si—O—}\oplus\text{Fe—O—Si—O—}$. Our experimental data pointed out that the modification of Mt at high temperature led to the shift of CT band from 225 to 272 nm. DR-UV-vis spectrum of Mt/APTES-FeCl₃ calcined at 500 °C was similar to the spectrum of Si,Fe₃₀-Mt (Fig. S4). The intensity of the band at 648 nm rose with the increasing of the temperature of Mt/APTES-FeCl₃ preparation. Therefore, all these changes in the spectra can point out to the insertion of reagents into the interlayer spacing of clay.

The state of iron in Si,Fe_x-Mt and Al_{13-x}Fe_x-Mt-Mt materials was studied by DR-UV-vis spectroscopy (Figs. 2 and S5). For all the samples, the DR-UV-vis spectra showed two strong absorptions with convoluted bands in a wavelength interval from 220 to 800 nm. Bands in the region below 300 nm were attributed to isolated Fe³⁺ sites in tetrahedral (228 nm) and higher coordination (290 nm) (Prieto et al., 1994; Fabrizioli et al., 2002). According to the literature, bands between 300 and 400 nm are assigned to octahedral Fe³⁺ in small oligomeric Fe_xO_y clusters, while bands above 450 nm can be ascribed to large Fe₂O₃ particles (Sherman, 1985; Jitianu et al., 2002). For Si,Fe_x-Mt samples, the state of iron was determined by the Fe content in the solids (Fig. 2); the intensity of the bands in the region of 300–450 nm strongly decreased with increasing Fe content from 1.88 to 3.87 wt%. This phenomenon can be related to the increasing amount of large Fe₂O₃ particles. Si,Fe₃₀-Mt had practically only large Fe₂O₃ particles in the framework.

The iron state also depended on the Fe content in Al,Fe_x-Mt series (Fig. S5). However, in contrast to Si,Fe_x-Mt materials, the intensity of the bands in the region of 250–450 nm was strongly higher than that of the bands above 450 nm. This difference indicated the larger amount of isolated Fe³⁺ sites and Fe³⁺ in small oligomeric Fe_xO_y clusters in comparison with large Fe₂O₃ particles.

3.1.4. IR study

The IR spectra of the treated samples (Fig. 3) were rather similar to that of raw montmorillonite. Stretching O–H and bending H–O–H water vibrational modes were recorded around 3433 and 1636 cm⁻¹, respectively, while stretching vibration of silica-oxygen tetrahedrons $\nu_{\text{as}}(\text{Si—O—Si})$ was observed at 1111 cm⁻¹ with a shoulder at 1036 cm⁻¹, and bending $\nu(\text{Si—O})$ and stretching $\nu(\text{M—O})$ vibrations were observed at 519 cm⁻¹ (Kim and Ahn, 1991; Wu et al., 1998). The intensity of the O–H stretching mode of the hydroxyl groups bonded to the metals, recorded around 3621 and 3438 cm⁻¹, increased after the treatments, showing the creation of these groups in the surface of the Al/Fe pillars and of Fe–SiO₂ particles. Three weak bands at 914, 843 and 795 cm⁻¹ related to stretching vibrations of M–O (M = Al, Fe, Mg) were sharper in the treated solids than in the raw Mt. In the Si–Fe series, the uncalcined solids showed clear C–H vibrations close to 2852 and 2928 cm⁻¹, and a band from NH₂-groups at 1512 cm⁻¹, that disappeared after calcination.

3.1.5. Thermogravimetric analysis

The thermogravimetric curves of the solids from Al,Fe_x-Mt series were similar to those from raw montmorillonite, with small differences due to the higher water content in the intercalated solids, associated to the polycations (Fig. S6). Mt had simple thermal curves, with two main effects, the loss at low temperature of water adsorbed on the surface and coordinated to the exchangeable cations (12% mass) and the dehydroxylation at high temperature (6% mass). For the Si,Fe-Mt series, curves from Si,Fe₆-Mt are given as example in Fig. 4, mass loss due to dehydration was observed as two overlapped effects in the TG curve, associated to an endothermic effect centred at 61 °C and a shoulder close to 180 °C in the DTA curve, the mass loss summing about 9%. An important mass loss was found in the central region of temperature, associated to an exothermal effect centred at 390 °C, reasonably due to

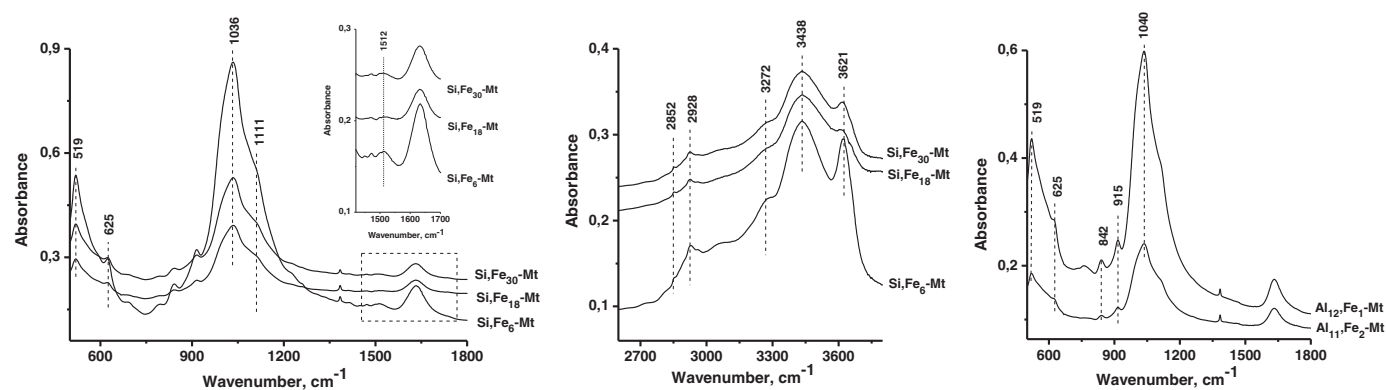


Fig. 3. FT-IR spectra of Si,Fe_x-Mt and Al,Fe_x-Mt materials before calcination.

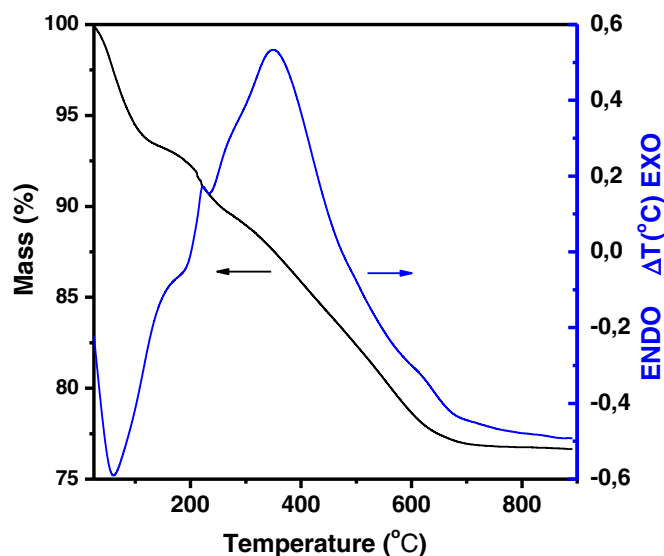


Fig. 4. Thermal curves (TG and DTA) of Si,Fe₂-Mt solid.

the removal of the organic matter from the silane that remained in the solid. The total mass loss increased in this series to almost 30% of the initial mass of the solids.

3.1.6. Textural properties

The nitrogen adsorption/desorption isotherms (Fig. 5 and S7) belonged to type II from IUPAC classification, with a H4 type hysteresis loop at high relative pressures, which is associated to narrow slit pores (Lowell et al., 2010). The loop had an inflexion at a relative pressure value of 0.4, being reversible at low p/p^0 values for all the solids. Raw Mt had a low S_{BET} value, 49 m²/g (Table 2). This solid was calcined at 500 °C, under the same conditions used for the preparation of the pillared solids, and S_{BET} value increased to 80 m²/g, attributable to the “cleaning” and thermal activation of the solid during calcination.

In the SiFe_x-Mt series, the dried solids showed very low S_{BET} values, between 1 and 18 m²/g (Table 2), all being external surface area, suggesting that the interlayer space was almost completely occupied by the Fe–Si particles, which before calcination maintained organic moieties derived from APTES silane. The calcination at 400 °C produced a small increase of the S_{BET} , but the main part of the organic matter may still remain in the solids, blocking the access of the adsorbate to the interlayer space. The situation strongly changed when calcining at 500 °C, the organic matter should be mostly or completely eliminated, leading to solids with S_{BET} remarkably increased, to values between 138 and 171 m²/g, being about 2/3 of the S_{BET} due to micropore surface,

while micropore volume reached 0.05–0.06 cm³/g and the total pore volume 0.10–0.13 cm³/g. It is interesting to remark that if the magnitudes were compared among the three solids treated at the same temperature, they increased parallel to the amount of Fe incorporated to the solids.

In the Al-Fe series, the S_{BET} was very close for all the solids (Table 2). As indicated in XRD discussion, the basal space of the solids did not change significantly, so the access to the interlayer space was already possible for the dried solids, and did not significantly vary under calcination at 400 or 500 °C. Although it was expected that the calcination decreased the size of the intercalating species, transforming them from polycations to pillars and increasing the accessible interlayer space, this was probably compensated by the lower PILC stability induced by the presence of Fe. Thus, although the montmorillonite structure did not collapse, its ordering was lower, making difficult the access to the interlayer. S_{BET} thus reached 134–176 m²/g, half of it being external surface area, and total porosity reaching 0.13–0.16 cm³/g.

3.1.7. Surface acidity

Surface acidity of Si,Fe_x-Mt and Al₁₂,Fe₁-Mt materials was analysed by IR spectroscopy using pyridine as probe molecule. Pyridine molecule can interact with both LAS and BAS (Kustov, 1997; Davydov, 2003). Thus, adsorption of pyridine on LAS leads to the appearance of an IR absorption band (a.b.) at 1445 cm⁻¹, while a.b. at 1540–1545 cm⁻¹ is traditionally attributed to BAS due to the formation of pyridinium cations. Absorption bands at 1545 and 1445 cm⁻¹ in the DRIFT spectra of Si,Fe_x-Mt and Al₁₂,Fe₁-Mt materials after adsorption of pyridine (Fig. S8) pointed out the existence of BAS (H-bond donor sites formed by mainly isolated surface –OH groups) and LAS (sites formed by Fe³⁺ and Fe³⁺/Al³⁺ cations), respectively. An a.b. at 1490 cm⁻¹ was also observed in the spectra, assigned to pyridine adsorbed on both BAS and LAS, simultaneously (Parry, 1963). Therefore, the ratio of the integral intensities of I₁₄₅₅/I₁₄₉₀ can give information on the change in the amount of LAS in the solids. In Si,Fe_x-Mt solids, I₁₄₅₅/I₁₄₉₀ ratio rose with increasing Fe content (Fig. S9), which was also in agreement with the increasing integral intensity in this case of a.b. at 1445 cm⁻¹. The integral intensity of a.b. at 1540 cm⁻¹ was higher in Al₁₂Fe₁-Mt solid than in Si,Fe_x-Mt ones, which can point out the larger amount of BAS in this solid compared to those of Si,Fe_x-Mt series. The strength of BAS was estimated using the method suggested by Paukshtis and Urchenko (1983). The variation of Fe content slightly affected the PA value (Table S4); the increase in Fe content from 1.88 to 3.87 wt% led to the increase in PA from 1199 to 1180 kJ/mol. The PA values for Si,Fe₃₀-Mt and Al₁₂,Fe₁-Mt were similar, i.e. these samples possessed BAS with similar strength.

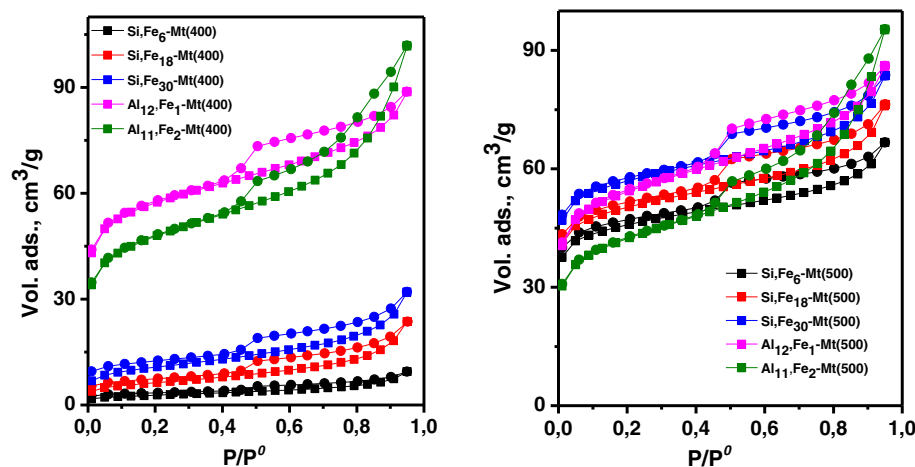


Fig. 5. Nitrogen adsorption–desorption isotherms of Si,Fe_x-Mt and Al,Fe_x-Mt materials.

Table 3
Effect of solvent on reaction of (I) with acetone in presence of Si₃Fe₃₀-Mt(500).^a

Solvent	Relative polarity ^b	Conversion of (I) (%)	Selectivity (%)		
			(II)	(III)	(Other)
Methanol	0.672	90.2	33.7	58.6	7.7
Acetonitrile	0.460	44.4	81.5	3.8	14.7
1,2-Dichloroethane	0.269	36.3	87.3	2.5	10.2

^a Reaction conditions: 0.1 mmol of (I), 0.25 mmol of acetone, 0.015 g of catalyst, 4 cm³ of solvent, 50 °C, 90 min.

^b Data from (Reichardt, 2003).

3.2. Catalytic properties of Si_xFe_x-Mt and Al_xFe_x-Mt materials

Catalytic properties of Si_xFe_x-Mt and Al_xFe_x-Mt materials were studied in the reaction of (I) with acetone, at a acetone/(I) molar ratio of 2.5 and 50 °C. The catalytic properties of Si₃Fe₃₀-Mt(500) were investigated in methanol, acetonitrile and 1,2-dichloroethane, because the reaction rate and the yield of (III) can depend on the polarity of the solvent (Pawar et al., 2009; Sagar et al., 2013). The decreasing of solvent polarity (relative polarity (Reichardt, 2003)) led to the decrease in the conversion of (I) and yield of (III) (Table 3). Maximal yield of (III) (52.9%) was observed in methanol with large relative polarity (0.672). The effect of the solvent polarity seemed to be related to the formation and the spatial arrangement of the intermediates; thus, methanol was selected as the reaction medium for the following investigations.

All Si_xFe_x-Mt and Al_xFe_x-Mt materials showed high catalytic performance (Table 4). The reaction had heterogeneous character in the presence of Si_xFe_x-Mt and Al_xFe_x-Mt materials calcined at 500 °C that was confirmed by the experiments after removal of catalysts by filtration. Thus, the Si₃Fe₃₀-Mt sample was filtered off after 15 min of reaction, where the conversion of (I) was about 42.6%. Then, the filtrate without the catalyst was stirred at 50 °C for 30 min. Conversion of (I) was 43.8%. This result suggested that the reaction could not proceed in the absence of a catalyst. Moreover, leaching of Fe from Si_xFe_x-Mt

Table 4
Catalytic properties of Si_xFe_x-Mt and Al_xFe_x-Mt materials in the cyclocondensation of (I) with acetone.^a

	Time (min)	Leaching of Fe ^b (wt%)	Conversion of (I) (%)	Selectivity (%)		
				(II)	(IIa)	(III)
Without catalyst	90	–	< 1	100	n.d.	n.d.
Mt(500)	90	–	5.2	91.2	8.8	n.d.
Si ₃ Fe ₃₀ -Mt (400)	10		14.7	85.8	13.1	1.1
	90	13.8	93.2	35.2	8.7	56.1
Si ₃ Fe ₁₈ -Mt (400)	10		34.9	80.8	17.8	2.0
	90	13.9	96.9	20.2	7.6	72.2
Si ₃ Fe ₃₀ -Mt (400)	10		44.3	79.7	16.8	3.3
	90	15.3	97.1	20.0	6.9	73.1
Al ₁₂ Fe ₁ -Mt (400)	10		56.6	78.9	15.1	6.0
	90	3.5	95.6	32.0	0.1	67.9
Si ₃ Fe ₆ -Mt (500)	10		18.3	94.9	0.1	5.0
	90	n.d.	75.1	53.2	10.3	36.5
Si ₃ Fe ₁₈ -Mt (500)	10		30.9	97.5	0.0	2.5
	90	n.d.	89.1	32.2	7.1	60.7
Si ₃ Fe ₃₀ -Mt (500)	10		40.0	84.8	12.2	3.0
	90	n.d.	90.2	33.7	7.7	58.6
Al ₁₂ Fe ₁ -Mt (500)	10		52.7	76.4	17.4	6.2
	90	n.d.	93.1	32.0	7.6	60.4

^a Reaction conditions: 0.1 mmol of (I), 0.25 mmol of acetone, 0.015 g of catalyst, 4 cm³ of MeOH, 50 °C.

^b Leaching of Fe based on the content of this element in each solid.

samples was not detected by atomic absorption analysis. On the opposite, leaching of Fe from the solids to the reaction medium was observed in the presence of Si_xFe_x-Mt and Al_xFe_x-Mt materials calcined at 400 °C, which suggested that the stabilization of Fe-species was not complete after calcination at this temperature. The presence of Fe in the reaction mixture seemed to be responsible of the higher conversion of (I) and selectivity towards (III) in the presence of these samples in comparison with Si_xFe_x-Mt and Al_xFe_x-Mt materials calcined at 500 °C, by means of homogeneous contribution to the reaction. Thus, Si_xFe_x-Mt and Al_xFe_x-Mt materials calcined at 500 °C were preferred for the following investigations.

The kinetic curves in the presence of Si_xFe_x-Mt and Al_xFe_x-Mt materials calcined at 500 °C (Fig. S10) indicated that the reaction proceeded via two steps (Scheme 1). Thus, the product (II) was formed from (I) and one molecule of acetone in the first step reaction, and the posterior reaction between (II) and a second molecule of acetone led to the formation of product (III).

Conversion of (I) and yields of (II) and (III) depended on the Fe content in the solids. The reaction rate and yields of (II) and (III) rose linearly with the increasing of Fe content in Si_xFe_x-Mt materials (Fig. 6). The comparison of the catalytic properties of the solids with similar Fe content, i.e. Si₃Fe₃₀-Mt(500) and Al₁₂Fe₁-Mt(500), pointed out that the efficiency of the pillared solid was higher than that of the sol-gel one. The higher performance of Al₁₂Fe₁-Mt(500) can be explained by the increasing amount of Lewis acid sites that followed from the data of IR spectroscopy using pyridine as probe molecule; conversion of (I) and yields of (II) and (III) followed linear trends with respect to I₁₄₅₅/I₁₄₉₀ ratio (Fig. 7). The kinetic curves and the effect of Fe content on the reaction were in agreement with the reaction mechanism of cyclocondensation of 1,2-phenylenediamines with ketones (Fazaeli and Aliyan, 2007; Climent et al., 2009; Yadav and Yadav, 2013). It can be assumed that both acetone and (I) coordinate on the LAS, simultaneously, and the interaction of acetone with LAS led to the activation of the carbonyl group. Then the NH₂-groups of (I) attacked the carbonyl group of the acetone, giving the intermediate 1

which can attack the carbonyl group of a second activated acetone

molecule giving diimine,

which after intramolecular imine enamine cyclization formed the seven-membered 1,5-benzodiazepine ring. Moreover, intermediate 1 can transform to dihydrobenzimidazole (IIa) due to the inside cyclization.

The efficiency of Si₃Fe₃₀-Mt and Al₁₂Fe₁-Mt materials was compared with that of Fe-containing materials, such as Fe-containing microporous nickel phosphate molecular sieves (6.5%Fe-VSB-5) and Fe-containing mesoporous mesophase silica material (1.7%Fe-MMM) (Timofeeva et al., 2017) and metal-organic framework MIL-100(Fe), and zeolites, such as HY (Si/Al 2.5, framework type FAU) heulandite (Si/Al 5, framework type HEU), H-ZSM-5 (Si/Al 28, framework type MFI) and β-zeolite (Si/Al 30, framework type BEA) (Tajbakhsh et al., 2006; Timofeeva et al., 2017). The catalytic efficiency was compared at a 4/1 M ratio of acetone/(I), 0.2/1.0 mass ratio of catalyst/(I) and 50 °C under solvent free conditions (Table 5). After 300 min, both Si₃Fe₃₀-Mt and Al₁₂Fe₁-Mt materials led to yields of (III) higher than those obtained in the presence of microporous 6.5%Fe-VSB-5 (Table 5, runs 2, 4 and 5). At the same time, the efficiencies of mesoporous 1.7%Fe-MMM, MIL-100(Fe) and HY with small amount of mesopores were higher than those of Si₃Fe₃₀-Mt and Al₁₂Fe₁-Mt materials (Table 5, runs 2, 4 and 6–8), that can be related to the difference in accessibility to the active sites for the reactants. Probably, the high microporosity of Si₃Fe₃₀-Mt and Al₁₂Fe₁-Mt materials obstructed the free passage of (I) and the reaction products. Remarkably, the efficiencies of these materials were larger than those of H-ZSM-5 and β-zeolite (Table 5, runs 2, 4 and

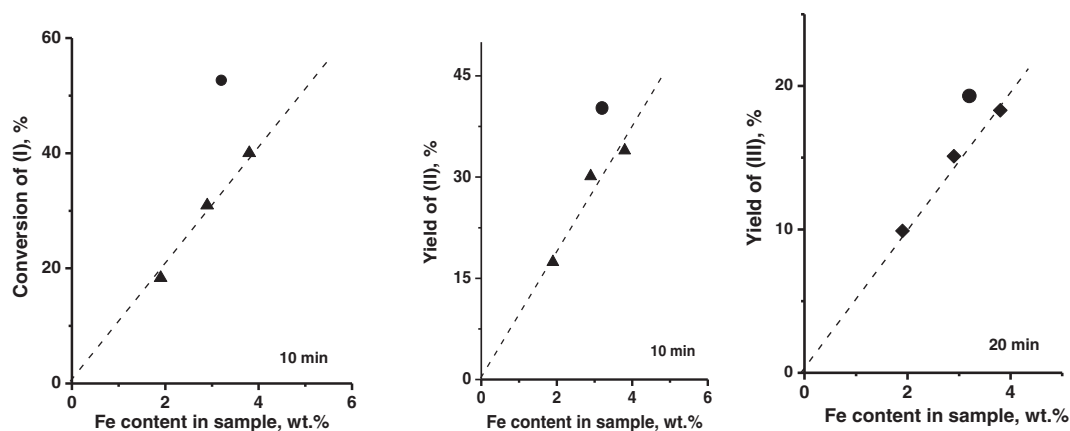


Fig. 6. Effect of the Fe content in $\text{Si,Fe}_x\text{-Mt}$ and $\text{Al}_{12}\text{,Fe}_1\text{-Mt}$ materials calcined at 500°C on the conversion of (I) and yield of (II) for 10 min and yield of (III) for 20 min in the reaction of cyclocondensation of (I) with acetone (Reaction conditions: 0.1 mmol of (I), 0.25 mmol of acetone, 0.015 g of catalyst, 4 cm^3 of solvent, 50°C) (\blacktriangle - $\text{Si,Fe}_x\text{-Mt}(500)$ materials; \bullet - $\text{Al}_{12}\text{,Fe}_1\text{-Mt}(500)$ materials).

10–12). The high surface acidity of $\text{Al}_{12}\text{,Fe}_1\text{-Mt}$ contributed to the high yield of (III), which was similar to that found in the presence of heulandite (Table 5, runs 4 and 9).

4. Conclusions

Fe-containing materials based on montmorillonite were prepared by two approaches, namely the pillaring method with Keggin type mixed $\text{Al}_{13-x}\text{Fe}_x$ -polycations ($x = 1, 2$), and the sol-gel polymerization using 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES) and FeCl_3 as sources of Si and Fe, with Fe atomic percentages $x = 6, 18$ and 30% , in aqueous medium. Two series of Fe-containing materials, $\text{Al}_{13-x}\text{Fe}_x\text{-Mt}$ and $\text{Si,Fe}_x\text{-Mt}$, were thus prepared. In the sol-gel procedure, the incorporation of Fe and Si in the interlayer space of the clay mineral proceeded via (a) cation exchange of exchangeable Ca^{2+} , (b) complex formation with $-\text{NH}_2$ groups of APTES, and (c) the formation of charged $\text{Fe}^{3+}\text{-SiO}_2$ sol particles. Specific surface area of $\text{Si,Fe}_x\text{-Mt}$ samples depended on the calcination temperature and was high ($138\text{--}171\text{ m}^2/\text{g}$) after calcination at 500°C . Fe content in the samples affected their specific surface area and interlayer distance, and the oligomeric state of Fe species, the specific surface area rose from 138 to $171\text{ m}^2/\text{g}$ with increasing of Fe content from 1.9 to $3.8\text{ wt}\%$, while the larger Fe content, the larger particle size of Fe_2O_3 .

Catalytic properties of $\text{Si,Fe}_x\text{-Mt}$ and $\text{Al}_{13-x}\text{Fe}_x\text{-Mt}$ materials were investigated in cyclocondensation of 1,2-phenylenediamine (I) with acetone to 1,5-benzodiazepine at 50°C , with the acetone/(I) molar ratio

Table 5
Reaction of 1,2-phenylenediamine with acetone in the presence of several catalytic systems.^a

Catalyst	Time (min)	Yield of (III) (%)	Ref.	
1	$\text{Si,Fe}_{30}\text{-Mt}(500)$	210	65	This work
2		300	73	This work
3	$\text{Al}_{12}\text{,Fe}_1\text{-Mt}(500)$	210	72	This work
4		300	80	This work
5	6.5%Fe-VSB-5	300	64	Timofeeva et al., 2017
6	1.7%Fe-MMM	300	86	Timofeeva et al., 2017
7	MIL-100(Fe)	180	76 (88) ^b	This work
8	HY	180	82	Tajbakhsh et al., 2006
9	Heulandite	300	81	Tajbakhsh et al., 2006
10	β -zeolite	300	39	Timofeeva et al., 2017
11	H-ZSM-5	300	32	Timofeeva et al., 2017
12	H-ZSM-5	420	52	Tajbakhsh et al., 2006

^a 0.1 mmol of (I), 0.4 mmol of acetone, 0.02 g of catalyst, 50°C .

^b Yield of (III) after 5 h.

of 2.5 in different solvent medium (methanol, acetonitrile, 1,2-dichloroethane) and under solvent free conditions. The yield of 1,5-benzodiazepine decreased in the order: methanol > acetonitrile > 1,2-dichloroethane, in agreement with the decreasing of solvent polarity.

$\text{Si,Fe}_x\text{-Mt}$ samples calcined at 400°C possessed low stability towards leaching of Fe, Fe-species were not fully stabilized at this temperature. The reaction rate and yield of (III) depended on the Fe content in $\text{Si,Fe}_x\text{-Mt}(500)$. The increasing Fe content led to the rise of the reaction rate

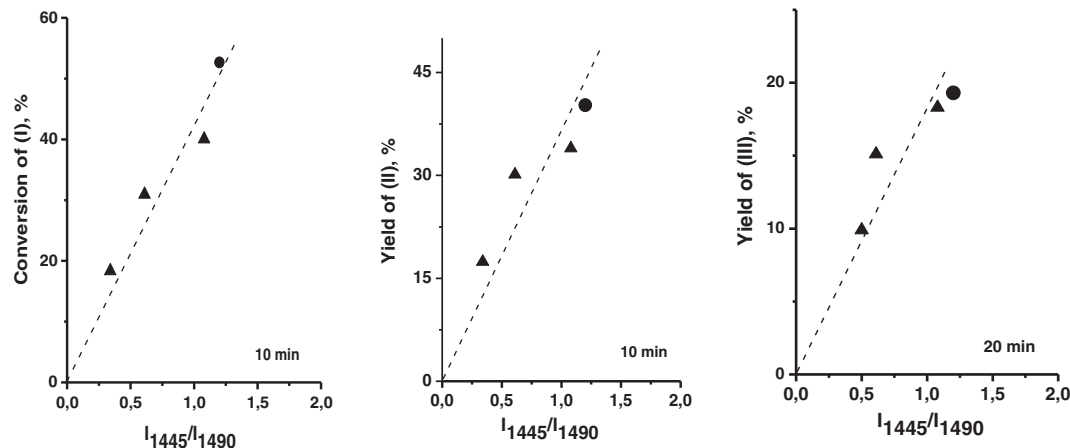


Fig. 7. Effect of LAS/(LAS + BAS) ratio in $\text{Si,Fe}_x\text{-Mt}$ and $\text{Al}_{12}\text{,Fe}_1\text{-Mt}$ materials calcined at 500°C on the conversion of (I) and yield of (II) for 10 min and yield of (III) for 20 min in the reaction of cyclocondensation of (I) with acetone (Reaction conditions: 0.1 mmol of (I), 0.25 mmol of acetone, 0.015 g of catalyst, 4 cm^3 of solvent, 50°C) (\blacktriangle - $\text{Si,Fe}_x\text{-Mt}(500)$ materials; \bullet - $\text{Al}_{12}\text{,Fe}_1\text{-Mt}(500)$ materials).

and yield of (III). Catalytic performance of $\text{Al}_{12}\text{Fe}_1\text{-Mt}$ with 3.2 wt% of Fe was higher than that of $\text{Si}_1\text{Fe}_{30}\text{-Mt}$ with 3.8 wt%, explained by the difference in surface acidity. Efficiencies of $\text{Al}_{12}\text{Fe}_1\text{-Mt}$ were lower than those of other mesoporous materials, and higher than those of other microporous materials.

Acknowledgments

This work was conducted within the framework of the budget project No. 0303-2016-0007 from the Boreskov Institute of Catalysis, and the research project MAT2013-47811-C2-R, jointly financed from the Spanish Agencia Estatal de Investigación, AEI (Spanish Ministry of Economy and Competitiveness, MINECO) and the European Regional Development Fund, ERDF.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.06.028>.

References

- Avila, L.R., de Faria, E.H., Ciuffi, K.J., Nassar, E.J., Calefi, P.S., Vicente, M.A., Trujillano, R., 2010. New synthesis strategies for effective functionalization of kaolinite and saponite with silylating agents. *J. Colloid Interface Sci.* 341, 186–193.
- Basumatary, A.K., Kumar, R.V., Ghoshal, A.K., Pugazhenth, G., 2016. Removal of FeCl_3 from aqueous solution by ultrafiltration using ordered mesoporous MCM-48 ceramic composite membrane. *Sep. Sci. Technol.* 51, 2038–2046.
- Bennamane, N., Kaoua, R., Hammal, L., Nedjar-Kolli, B., 2008. Synthesis of new amino-1,5-benzodiazepine and benzotriazole derivatives from dimedone. *Org. Commun.* 1, 62–68.
- Bergaya, F., Lagaly, G., 2013. *Handbook of Clay Science*, Second edition. Elsevier.
- Brunauer, S., Emmet, P.H.E., Teller, E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 20, 1553–1564.
- Chari, M.A., Syamasunder, K., 2005. Polymer (PVP) supported ferric chloride: an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for high yield synthesis of 1,5-benzodiazepine derivatives under solvent free conditions and microwave irradiation. *Catal. Commun.* 6, 67–70.
- Climent, M.J., Corma, A., Iborra, S., Santos, L.L., 2009. Multisite solid catalyst for cascade reactions: the direct synthesis of benzodiazepines from nitro compounds. *Chem. Eur. J.* 15, 8834–8841.
- Davydov, A.A., 2003. *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*. Wiley.
- Essaber, M., Baouid, A., Hasnaoui, A., Benharref, A., Lavergne, J.P., 1998. Synthesis of new tri- and tetraheterocyclic systems: 1,3-dipolar cycloaddition of nitrilimines on 2,7-dimethyl-4-phenyl-3H-1,5-benzodiazepine. *Synth. Commun.* 28, 4097–4104.
- Fabrizioli, P., Bürgi, T., Burgener, M., Doorslaer, S.V., Baiker, A., 2002. Synthesis, structural and chemical properties of iron oxide-silica aerogels. *J. Mater. Chem.* 12, 619–630.
- Fazaeli, R., Aliyan, H., 2007. Clay (KSF and K10)-supported heteropoly acids: friendly, efficient, reusable and heterogeneous catalysts for high yield synthesis of 1,5-benzodiazepine derivatives both in solution and under solvent-free conditions. *Appl. Catal. A-Gen.* 331, 78–83.
- Gil, A., Vicente, M.A., Korili, S.A., Trujillano, R., 2010. *Pillared Clays and Related Catalysts*. Springer.
- Han, Y.S., Yamanaka, S., 1998. Preparation and adsorption properties of mesoporous pillared clays with silica sol. *J. Porous Mater.* 5, 111–119.
- Han, Y.S., Matsumoto, H., Yamanaka, S., 1997. Preparation of new silica sol-based pillared clays with high surface area and high thermal stability. *Chem. Mater.* 9, 2013–2018.
- Jitianu, A., Crisan, M., Meghea, A., Rau, I., Zaharescu, M., 2002. Influence of the silica based matrix on the formation of iron oxide nanoparticles in the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system, obtained by sol-gel method. *J. Mater. Chem.* 12, 1401–1407.
- Kaur, R.J., Gagandeep, K., 2013. Silicotungstic acid in organic synthesis: synthesis of 1,5-benzodiazepines and β -amino carbonyl compounds. *Res. J. Chem. Sci.* 3, 59–64.
- Kim, G.J., Ahn, W.S., 1991. Direct synthesis and characterization of high- SiO_2 -content mordenites. *Zeolites* 11, 745–750.
- Kustov, L.M., 1997. New trends in IR-spectroscopic characterization of acid and basic sites in zeolites and oxide catalysts. *Top. Catal.* 4, 131–144.
- Lever, A.B.P., 1984. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. 480 Elsevier, Amsterdam.
- Lippens, B.C., De Boer, J.H., 1965. Studies on pore systems in catalysis. *J. Catal.* 4, 319–323.
- Lowell, S., Shields, J., Thomas, M.A., Thommes, M., 2010. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Springer.
- Moghimi, A.L.I., 2014. Solid phase extraction of Cu(II), Fe(III) and Pb(II) ions nanographene with aminopropyltriethoxysilane (APTES). *J. British* 1, 11–18.
- Moreira, M.A., Ciuffi, K.J., Rives, V., Vicente, M.A., Trujillano, R., Gil, A., Korili, S., de Faria, E.H., 2017. Effect of chemical modification of palygorskite and sepiolite by 3-aminopropyl triethoxysilane on adsorption of cationic and anionic dyes. *Appl. Clay Sci.* 135, 394–404.
- Nabih, K., Baouid, A., Hasnaoui, A., Kenz, A., 2004. Highly regio- and diastereoselective 1,3-dipolar cycloaddition of nitrile oxides to 2,4-dimethyl-3H-1,5-benzodiazepines: synthesis of bis[1,2,4-oxadiazolo][1,5]benzodiazepine derivatives. *Synth. Commun.* 34, 3565–3572.
- Parry, E.P., 1963. An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. *J. Catal.* 2, 371–379.
- Pasha, M.A., Jayashankara, V.P., 2006. Synthesis of 1, 5-benzodiazepine derivatives catalysed by zinc chloride. *Heterocycles* 68, 1017–1023.
- Paukshtis, E.A., Urchenko, E.N., 1983. Study of the acid-base properties of heterogeneous catalysts by infrared spectroscopy. *Russ. Chem. Rev.* 52, 242–258.
- Pawar, S.S., Shingare, M.S., Thore, S.N., 2009. Novel, efficient, and green procedure for the synthesis of 1,5-benzodiazepines catalyzed by MgBr_2 in aqueous media. *Chin. Chem. Lett.* 20, 32–36.
- Prieto, M.C., Amores, J.M.G., Escribano, V.S., Busca, G., 1994. Characterization of co-precipitated $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders. *J. Mater. Chem.* 4, 1123–1130.
- Reddy, B.M., Srekanth, P.M., 2003. An efficient synthesis of 1,5-benzodiazepine derivatives catalyzed by a solid superacid sulfated zirconia. *Tetrahedron Lett.* 44, 4447–4449.
- Reichardt, C., 2003. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3rd ed. Wiley.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., 1998. *Adsorption by Powders and Porous Solids – Principles, Methodology and Applications*. Academic Press.
- Sagar, A.D., Tigote, R.M., Haval, K.P., Sarnikar, Y.P., Khapate, S., 2013. Mild and efficient phosphonitrilic chloride mediated synthesis for 1,5-benzodiazepines. *IJSRP* 3, 2250–2153.
- Schutz, H., 1982. *Benzodiazepines: A Handbook. Basic Data, Analytical Methods, Pharmacokinetics and Comprehensive Literature*. Springer.
- Shafia, E., Esposito, S., Manzoli, M., Chiesa, M., Tiberto, P., Barrera, G., Bonelli, B., 2015. Al/Fe isomorphous substitution versus Fe_2O_3 clusters formation in Fe-doped aluminosilicate nanotubes (imogolite). *J. Nanopart. Res.* 17, 336.
- Sherman, D.M., 1985. The electronic structures of Fe^{3+} coordination sites in iron oxides: applications to spectra, bonding, and magnetism. *Phys. Chem. Miner.* 12, 161–175.
- Tajbaksh, M., Heravi, M.M., Mohajerani, B., Ahmadi, A.N., 2006. Solid acid catalytic synthesis of 1,5-benzodiazepines: a highly improved protocol. *J. Mol. Catal. A-Chem.* 247, 213–215.
- Timofeeva, M.N., Mel'gunov, M.S., 2009. Design and application of iron-containing Mesoporous molecular sieves for peroxide oxidation of pollutants: effect of iron environment on textural, physicochemical and catalytic properties. In: Burness, L.T. (Ed.), *Mesoporous Materials*. Nova Science Publishers, pp. 1–28.
- Timofeeva, M.N., Khankhasaeva, S.Ts., Badmaeva, S.V., Chuvilin, A.L., Burgina, E.B., Ayupov, A.B., Panchenko, V.N., Kulikova, A.V., 2005. Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of iron-containing clays. *Appl. Catal. B-Environ.* 59, 243–248.
- Timofeeva, M.N., Malyshev, M.E., Panchenko, V.N., Shmakov, A.N., Potapov, A.G., Mel'gunov, M.S., 2010. FeAl_{12} -Keggin type cation as an active site source for Fe, Al-silica mesoporous catalysts. *Appl. Catal. B-Environ.* 95, 110–119.
- Timofeeva, M.N., Prikhod'ko, S.A., Makarova, K.O., Malyshev, M.E., Panchenko, V.N., Ayupov, A.B., Jhung, S.H., 2017. Iron-containing materials as catalysts for synthesis of 1,5-benzodiazepine from 1,2-phenylenediamine and acetone. *React. Kinet. Mech. Catal.* <http://dx.doi.org/10.1007/s11144-017-1190-2>. (in the press).
- Vicente, M.A., Gil, A., Bergaya, F., 2013. Pillared clays and clay minerals. In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science*, Second edition. Part A: Fundamentals Elsevier, pp. 523–557.
- Vicente-Rodríguez, M.A., Suárez, M., Bañares-Muñoz, M.A., López-González, J.D., 1996. Comparative FT-IR study of the removal of octahedral cations and structural modifications during acid treatment of several silicates. *Spectrochim. Acta A* 52, 1685–1694.
- Wayde, B.P., Martens, N., Frost, R.L., 2011. Organosilane grafted acid-activated beidellite clay for the removal of non-ionic alachlor and anionic imazaquin. *Appl. Surf. Sci.* 257, 5552–5558.
- Wu, P., Komatsu, T., Yashima, T., 1998. Isomorphous substitution of Fe^{3+} in the framework of aluminosilicate mordenite by hydrothermal synthesis. *Microporous Mesoporous Mater.* 20, 139–147.
- Xu, J.X., Wu, H.T., Jin, S., 1999. Cycloaddition of benzoheteroazepine II. Reactions and conformations of cycloadducts on 1, 5-benzothiazepines and 1,5-benzodiazepines with nitrile imine and nitrile oxides. *Chin. J. Chem.* 17, 84–91.
- Yadav, G.D., Yadav, A.R., 2013. Selective green synthesis of 1,5-benzodiazepine over modified heteropolyacid as nanocatalyst: kinetics and mechanism. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 17812–17820.
- Yadav, J.S., Reddy, B.V.S., Praveenkumar, S., Nagaigh, K., 2005. Indium(III) bromide: a novel and efficient reagent for the rapid synthesis of 1,5-benzodiazepines under solvent-free conditions. *Synthesis* 480–484.

Supporting Information

Two synthesis approaches of Fe-containing intercalated montmorillonites: Differences as acid catalysts for the synthesis of 1,5-benzodeazepine from 1,2-phenylenediamine and acetone

Beatriz González¹, Raquel Trujillano¹, Miguel A. Vicente^{1*}, Antonio Gil²,
Valentina N. Panchenko^{3,4}, Ekaterina Petrova⁴, Maria N. Timofeeva^{3,4* *}

¹*Department of Inorganic Chemistry, University of Salamanca, Salamanca, Spain*

²*Department of Applied Chemistry, Public University of Navarra, 31006 Pamplona, Spain*

³*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Prospekt Akad. Lavrentieva 5, 630090, Novosibirsk, Russian Federation*

⁴*Novosibirsk State Technical University, Prospekt K. Marksa 20, 630092, Novosibirsk, Russian Federation*

Corresponding authors

Miguel A. Vicente

Tel: +34-670-558-392

Fax: + 34-923-294-514

E-mail: mavicente@usal.es

Address: Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, Plaza de la Merced, S/N, E-37008 Salamanca, Spain

M.N. Timofeeva

Tel.: +7-383-330-7284

Fax: +7-383-330-8056

E-mail: timofeeva@catalysis.ru

Address: Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Prospekt Akad. Lavrentieva 5, 630090, Novosibirsk, Russian Federation

Table S1. Chemical composition of catalysts based on natural clay.

	Chemical composition (wt.%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Mt	55.80	15.92	1.41	0.04	5.58	1.69	0.06	0.06	0.21
Si,Fe ₆ -Mt	57.65	14.22	1.93	0.05	4.82	0.84	0.02	0.04	0.18
Si,Fe ₁₈ -Mt	58.25	14.37	3.08	0.06	4.72	0.38	0.02	0.04	0.19
Si,Fe ₃₀ -Mt	57.55	13.87	3.86	0.06	4.62	0.22	0.02	0.04	0.18
Al ₁₂ ,Fe ₁ -Mt	45.76	22.99	3.02	0.03	4.16	0.02	0.02	0.04	0.18
Al ₁₁ ,Fe ₂ -Mt	41.73	23.86	5.57	0.02	3.84	0.01	0.03	0.03	0.16

The amount of water in the solids was rather different, the sum of the metal oxides varying between 75 and 81%, avoiding a direct comparison of the amount of Al₂O₃ and Fe₂O₃ fixed by the solids. To evidence such modifications, a double normalization was carried out: first, the amount of the metal oxides was normalized to a total of 100%, thus avoiding the presence of water (water-free solids), and secondly, an internal reference, which remained constant during the treatments, was looked for in the solids. For Al,Fe_x-Mt solids, SiO₂ -the usual reference- was used, assuming that the tetrahedral sheet was not altered by the pillaring. However, the silylation treatment produced the fixation of SiO₂ and this compound could not be used as internal standard, Al₂O₃ being used in this case. Normalized results are given in Table 1 (see text).

Table S2. Amount of SiO₂ inserted into Mt. ^a

	ΔSiO ₂ (wt.%) ^b	ΔSiO ₂ (g)	% from theoretical ^c
Si,Fe ₆ -Mt	10.83	0.1083	86
Si,Fe ₁₈ -Mt	10.82	0.1082	86
Si,Fe ₃₀ -Mt	12.70	0.1270	100

^a All results are referred to normalized composition, that is, to the composition given in Table 1.

^b Referred to 100 g of dry raw montmorillonite (sample Mt in Table 1).

^c Theoretical value of SiO₂ that can be fixed per gram of dry montmorillonite = 0.1253 g (considering the treatment carried out, 2.4 cm³ of APTES per 6 g of natural clay).

Table S3. Chemical composition of catalysts based on natural clay.

	Experimental data					CC_{Ca}^{Fe} ^b (mmol/g)	$\Delta Fe^{3+}(\text{Other})$ ^c (mmol/g)
	ΔFe^{3+}		Amount of Ca^{2+}		ΔCa^{2+} ^a		
	(wt.%)	(mmol/g)	(wt.%)	(mmol/g)	(mmol/g)		
Si,Fe ₆ -Mt	1.85	0.34	0.83	0.21	0.16 (43.2%)	0.11	0.23
Si,Fe ₁₈ -Mt	2.45	0.52	0.37	0.09	0.28 (75.7%)	0.19	0.33
Si,Fe ₃₀ -Mt	1.75	0.68	0.22	0.05	0.32 (86.5%)	0.21	0.47

^a Amount of Ca in Mt was 1.49 wt.% (0.37 mmol/g).

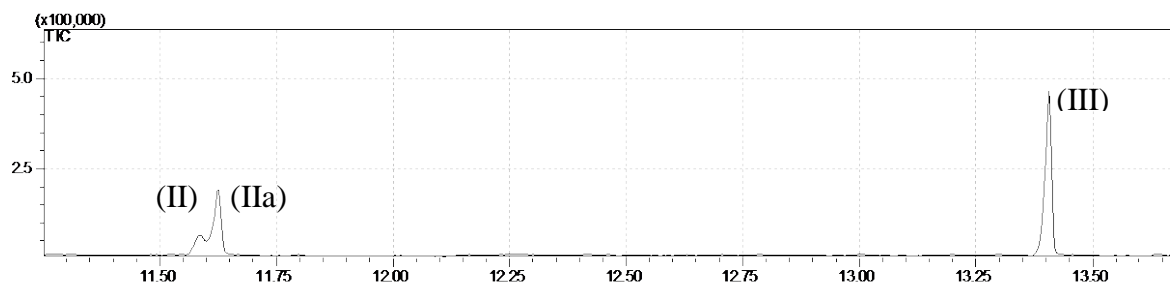
^b Cation exchange: Amount of Fe^{3+} based on ΔCa^{2+} . CC_{Ca}^{Fe} is amount of Fe^{3+} which substituted Ca^{2+} leached from Mt (2 mol of Fe^{3+} to 3 mol of Ca^{2+}).

^c Amount of Fe^{3+} forming complexes with $-NH_2$ groups of APTES and adsorbed on SiO_2 -particles.

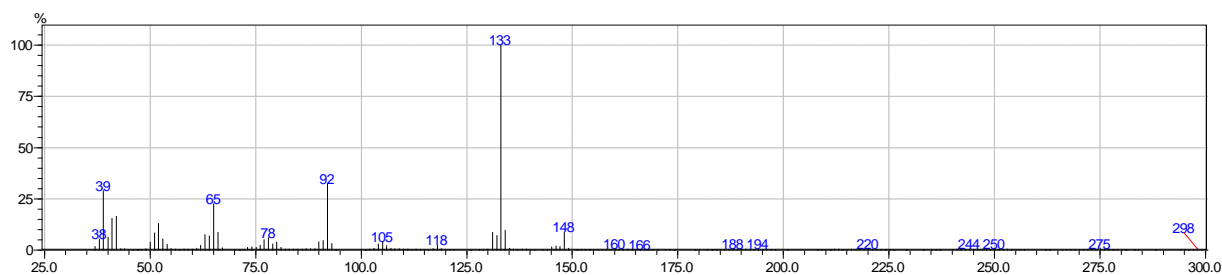
Table S4. Surface acidity of Si,Fe_x-Mt and Al,Fe_x-Mt materials.

	PA (kJ/mol)	LAS/(LAS+BAS) (a.u./a.u.)
Si,Fe ₆ -Mt	1199	0.34
Si,Fe ₁₈ -Mt	1185	0.61
Si,Fe ₃₀ -Mt	1180	1.08
Al,Fe _x -Mt	1180	1.12

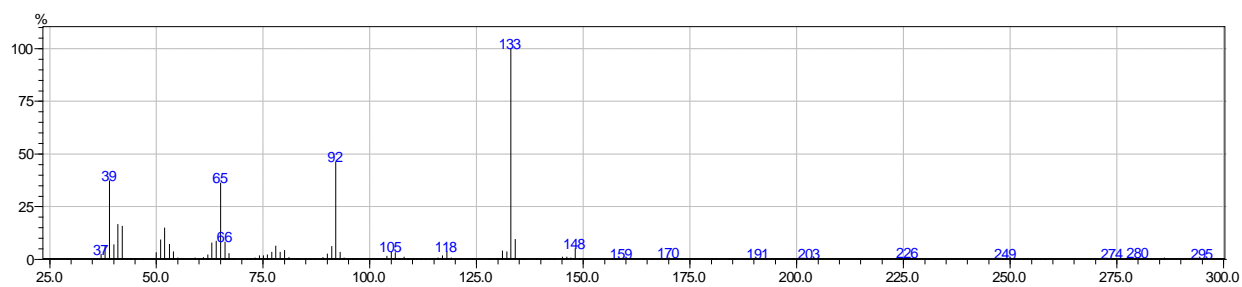
GCMS Chromatogram



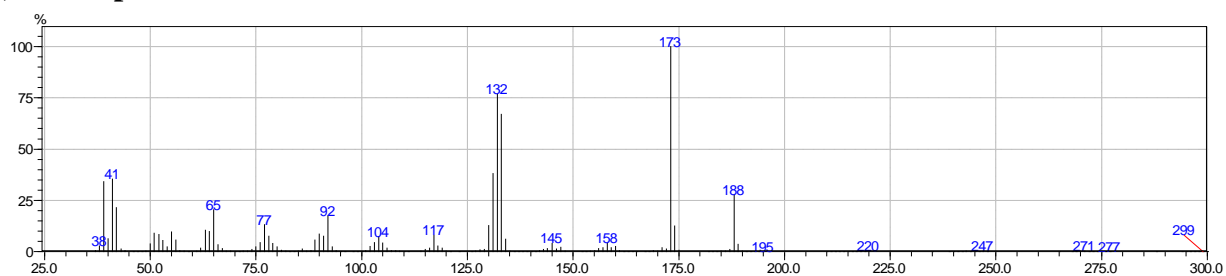
Product (II)



Product (IIa)



1,5-Diazepine



Library MS spectra of Diazepine

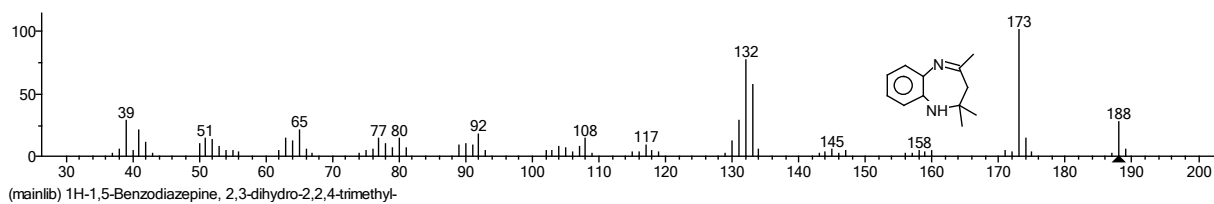


Figure S1. GCMS analysis of the reaction mixture in the presence of $\text{Al}_{12}\text{Fe}_1\text{-Mt}(500)$.

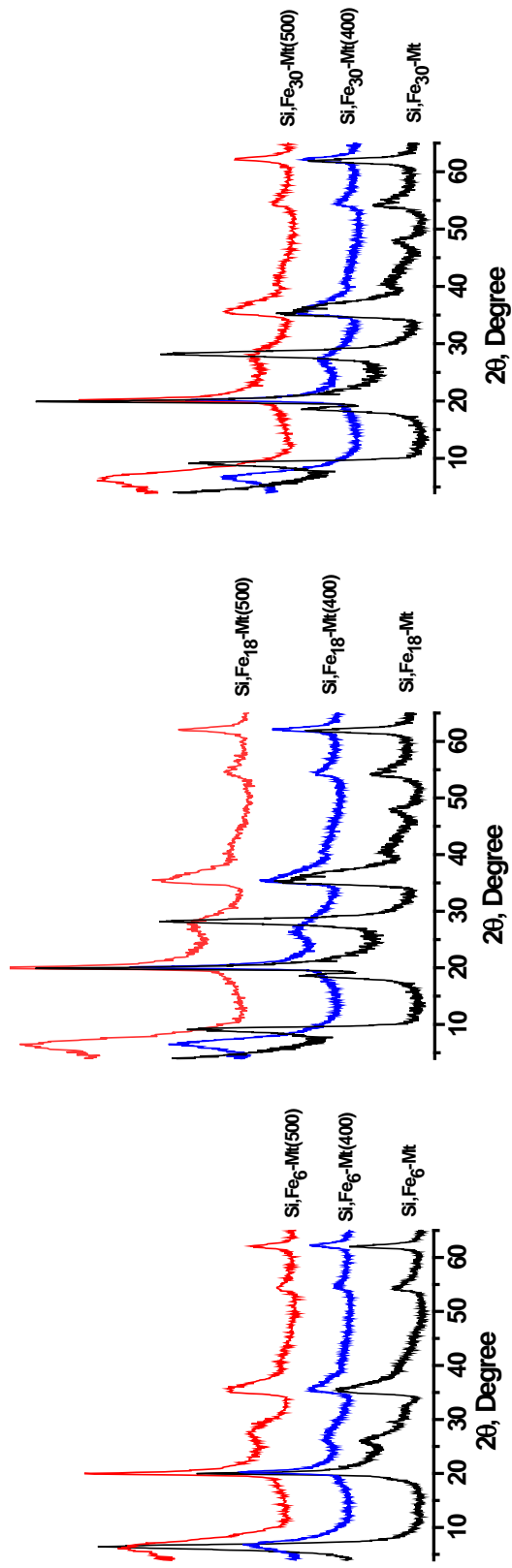


Figure S2. XRD patterns of Si,Fe_x-Mt materials.

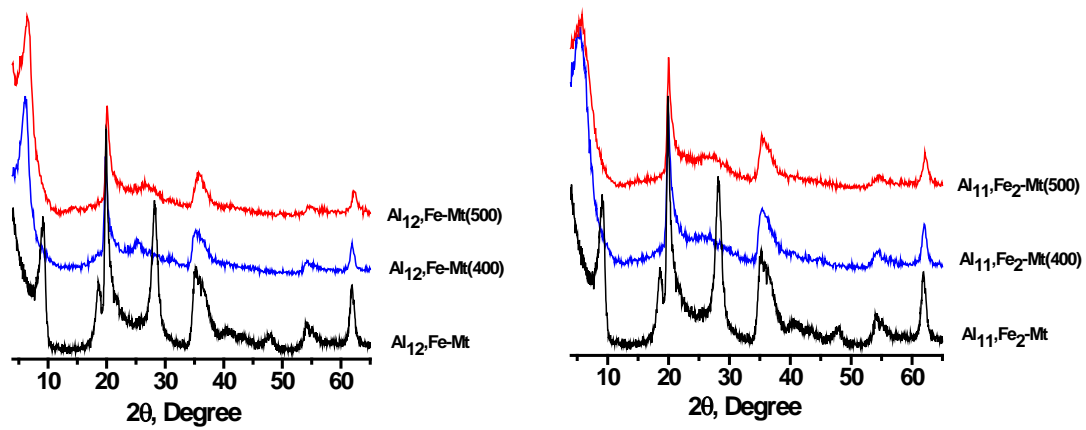


Figure S3. XRD patterns of Al,Fe_x-Mt materials.

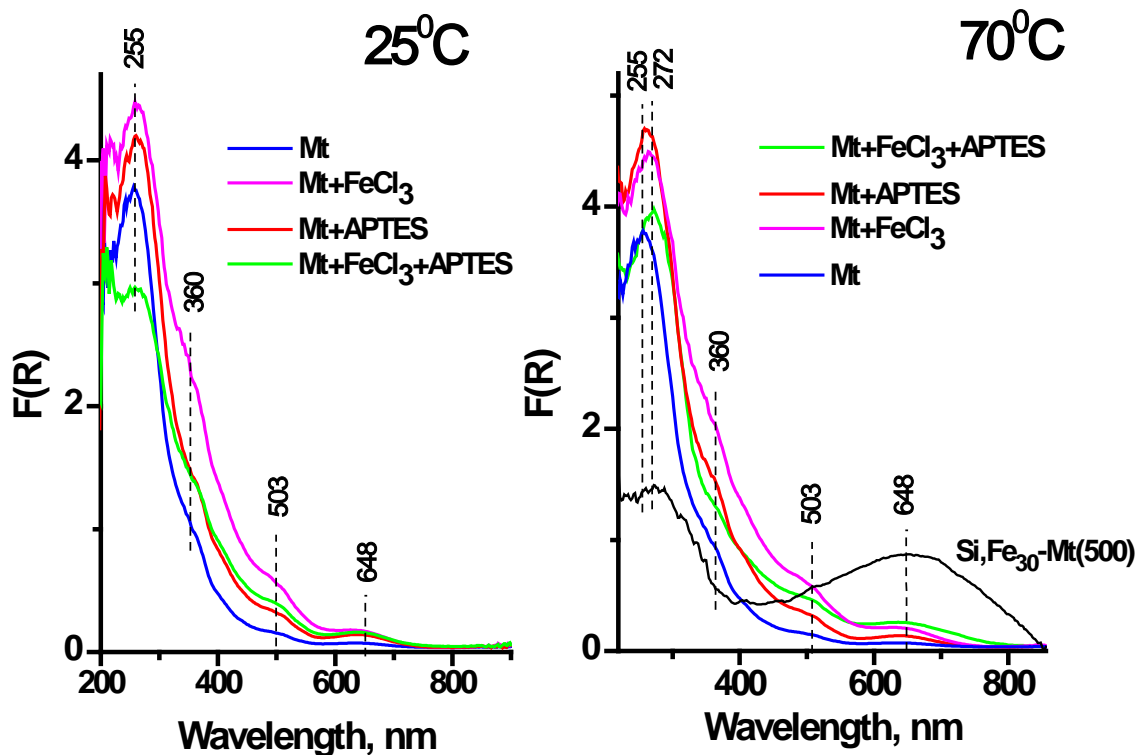


Figure S4. DR-UV-vis spectra of Mt modified by FeCl₃, APTES and mixture FeCl₃ + APTES at 25 and 70°C for 24 h.

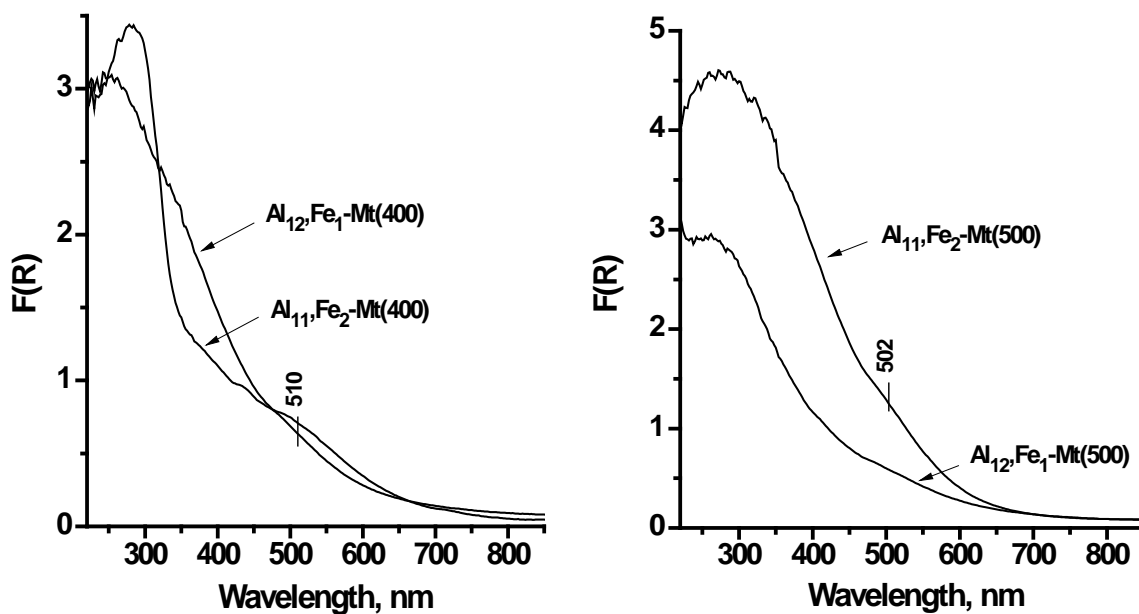


Figure S5. DR-UV-vis spectra of Al,Fe_x-Mt materials.

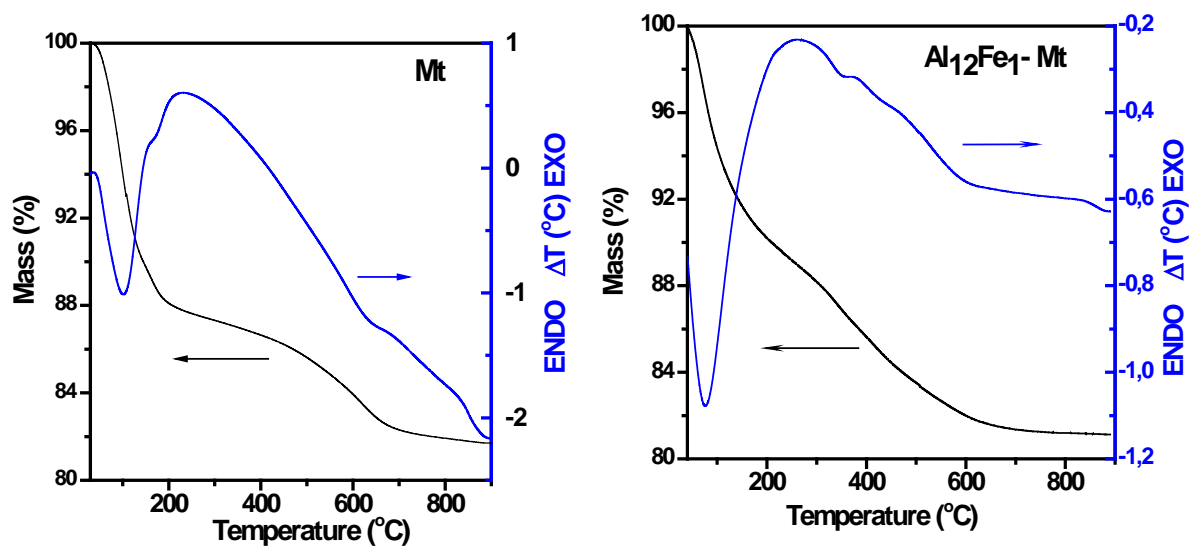


Figure S6. Thermal curves (TG and DTA) of Mt and Al₁₂Fe₁-Mt solids.

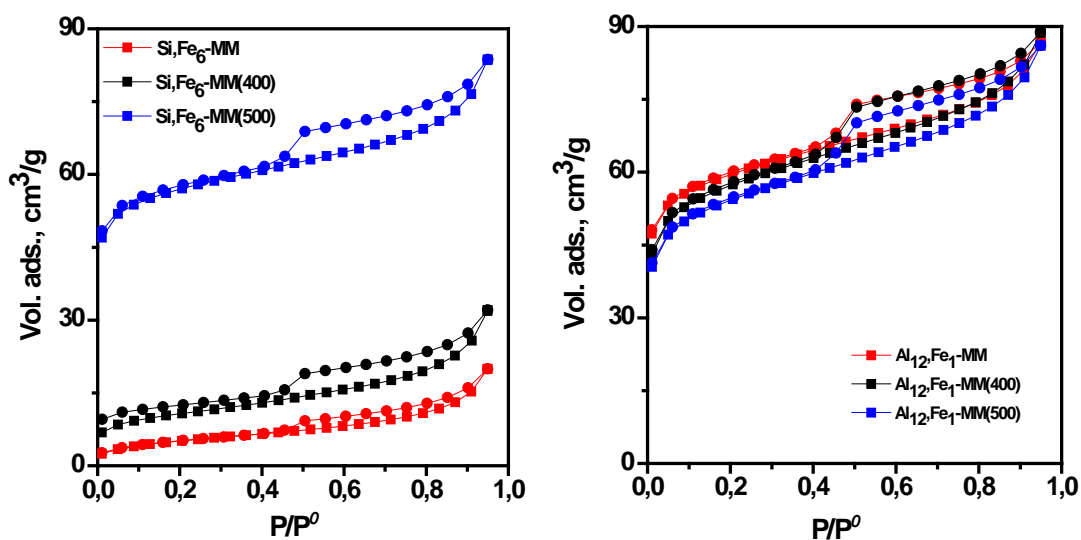


Figure S7. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of Si,Fe_x-Mt and Al,Fe_x-Mt materials.

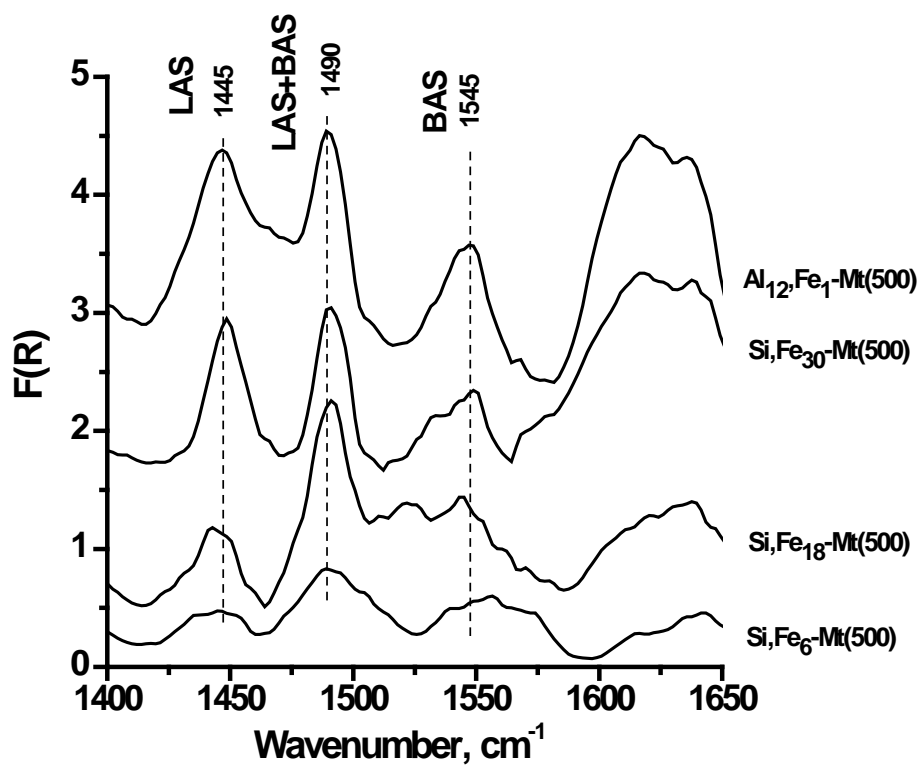


Figure S8. Difference DRIFT spectra of pyridine adsorbed on Si,Fe_x-Mt and Al,Fe_x-Mt materials.

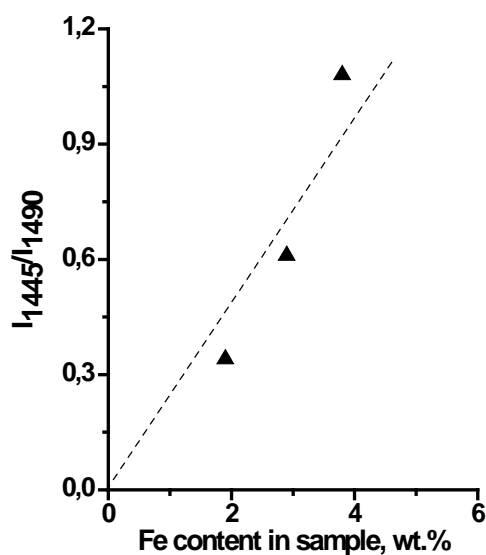


Figure S9. Correlation between I_{1445}/I_{1490} (LAS/(LAS+BAS)) ratio and Fe content in Si,Fe_x-Mt and Al₁₂,Fe₁-Mt materials calcined at 500°C (▲ - Si,Fe_x-Mt materials; ● - Al₁₂,Fe₁-Mt materials).

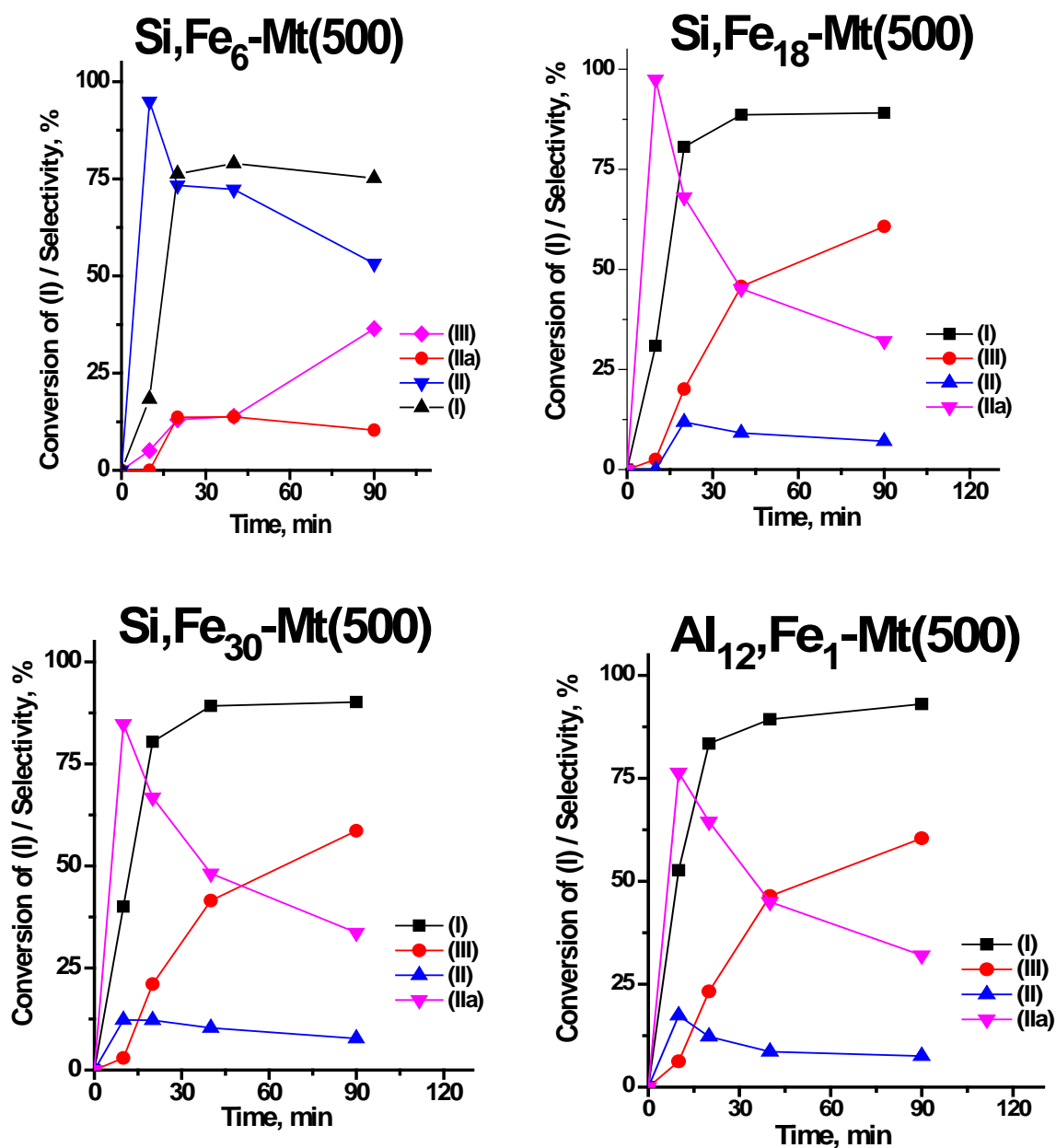


Figure S10. Kinetic curves of the cyclocondensation of (I) with acetone in the presence of Fe-containing systems calcined at 500°C. (Reaction conditions: 0.1 mmol of (I), 0.25 mmol of acetone, 0.015 g of catalyst, 4 cm³ of solvent, 50°C).