

CRECIMIENTO *in-situ* DE NANOCLUSTERS METÁLICOS DE Fe o Mn
INTERCALADOS EN UNA BENTONITA PREVIAMENTE PILARIZADA CON Al

HELIR JOSEPH MUÑOZ ALVEAR

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2015

CRECIMIENTO *in-situ* DE NANOCLUSTERS METÁLICOS DE Fe o Mn
INTERCALADOS EN UNA BENTONITA PREVIAMENTE PILARIZADA CON Al

HELIR JOSEPH MUÑOZ ALVEAR

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Químico

Director

LUIS ALEJANDRO GALEANO, *PhD*
Doctor en Reactividad y Tecnología Química

Co-Directora

ANA MARÍA GARCÍA MORA, *MSc.*
Química Sintética e Industrial

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2015

LISTA DE ABREVIATURAS

BET: Teoría de Brunauer- Emmett- Teller

BV: Bentonita del Valle del Cauca

CIC: Capacidad de intercambio catiónico

DBT: Dibenzotiofeno

DRX: Difracción de rayos X

DRX-P: Difracción de rayos X en polvo

DRX-PO: Difracción de rayos X en placa orientada

DTA: Análisis térmico diferencial

EAA: Espectroscopia de absorción atómica

FRX: Fluorescencia de rayos X

HDS: Hidrodesulfuración

hhpw: Half height peak width (Ancho a la altura media de pico)

Na-BV: Bentonita del Valle del Cauca de carácter mayoritariamente sódico

PILC: Arcilla pilarizada

RH: Relación de hidrólisis

TGA: Análisis termogravimétrico

XPS: Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X

RESUMEN

Dado que la preparación de nanoclusters metálicos es termodinámicamente inestable, debido principalmente al crecimiento ilimitado durante la síntesis, se ha explorado la formación *in-situ* de clusters de MnS o FeS confinados en el espacio interlaminar de una bentonita en un proceso rápido de reacción de aproximadamente 12 horas. Los clusters sulfidizados polinucleares interlaminares fueron preparados por intercambio catiónico de Mn^{2+} o Fe^{2+} en la bentonita, como también sobre el aluminosilicato previamente intercalado/pilarizado con diferentes cargas de aluminio: 10, 20 o 30 meq Al^{3+}/g arcilla en forma de $(\text{Al}_{13})^{7+}$, seguido por sulfidización con $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$. Durante el proceso de sulfidización se evaluaron los siguientes parámetros: (i) Relación $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}/\text{Mn}^{2+}$ o Fe^{2+} entre 5 y 500; (ii) Temperatura de sulfidización entre 50 y 400 °C; (iii) Temperatura y atmósfera de tratamiento térmico entre 200 y 400 °C en atmósfera inerte (N_2) u oxidante (aire) y (iv) Efecto de la neutralización básica antes del tratamiento térmico. Los materiales fueron caracterizados por análisis elemental (EAA/FRX), capacidad de intercambio catiónico (CIC), difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), análisis textural (adsorción N_2) y térmico (DTA/TGA). La pilarización más eficiente se consiguió con una carga de pilares de 20 meq Al^{3+}/g arcilla $(\text{Al}_{13})^{7+}$, en términos de mayor expansión del espaciado basal (desplazamiento hacia menores ángulos 2θ de la señal d_{001}) y distribución más homogénea de los pilares (menores hhpw). La relación más apropiada $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}/\text{Mn}^{2+}$ o Fe^{2+} fue de 50 con la cual se alcanzó el mejor balance entre la cantidad de sulfuro de hidrógeno alimentado para el crecimiento de los nanoclusters de Mn, pero sin afectar la estructura laminar del aluminosilicato por el ataque ácido, bajo temperatura de sulfidización de 100 °C y temperatura de tratamiento térmico de 200 °C. Con estas condiciones se logró promover el crecimiento y estabilización de los nanoclusters de Mn o Fe preservando la estructura laminar de la bentonita. Por su parte, el tipo de atmósfera empleado en el tratamiento térmico no mostró un efecto significativo sobre la estructura final de los sólidos. Los materiales modificados con Fe resultaron menos estables que los modificados con Mn, probablemente por las propiedades intrínsecas fuertemente ácidas del primero. Se estudió el efecto de las principales variables de preparación que afectan la estabilidad de los nanoclusters finales de Mn o Fe y se demostró que la pilarización del mineral arcilloso es una estrategia novedosa y muy útil para controlar el crecimiento y el tamaño final promedio de los agregados polinucleares de MnS y FeS.

ABSTRACT

Since the preparation of metal nanoclusters is a thermodynamically unstable process, mainly due to unlimited growth they undergo along its synthesis, it has been explored the *in-situ* growing of MnS or FeS clusters confined in the interlayer space of a Colombian bentonite in a very fast reaction not exceeding 12 hours. The sulfidized, interlayered, polynuclear nanoclusters were prepared by cation exchange of Mn^{2+} and Fe^{2+} on both, the raw bentonite and the previously interlayered/pillared aluminosilicate with different loadings of aluminum: 10, 20 or 30 meq Al^{3+} /g clay in form of $(\text{Al}_{13})^{7+}$, followed by sulfidation with $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$. The following parameters were assessed: (i) Ratio $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/$ between 5 and 500; (ii) Temperature of sulfidation between 50 and 400 °C; (iii) Temperature and atmosphere of thermal treatment between 200 and 400 °C under either inert (N_2) or oxidizing (air) atmosphere, and (iv) Effect of the basic neutralization prior to thermal treatment. The resulting materials were characterized by elemental analysis (AAS/XRF), cationic exchange capacity (CEC), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), textural analysis (N_2 adsorption) and thermal analysis (DTA/TGA). Most successful pillaring was achieved with Al-pillar loading of 20 Al^{3+} /g clay $(\text{Al}_{13})^{7+}$, in terms of both higher basal spacing (shifting to lower 2θ angles of the d_{001} signal) and more homogeneous distribution of the interlayered pillars (lower hhpw). The most appropriate ratio $\text{H}_2\text{S}_{(g)}/$ was 50, where the best balance between the amount of the hydrogen sulfide needed for proper grow of the Mn-based nanoclusters and not significant damage of the lamellar structure of the hosting aluminosilicate by the acid attack is fulfilled at 100 °C and subsequent thermal treatment of 200 °C. Under such a set of conditions it was possible promote the growing and stabilization of Mn or Fe nanoclusters, whereas keeping the lamellar structure of the starting bentonite. Meanwhile, the nature of atmosphere (inert vs. oxidizing) used in the thermal treatment did not show significant effect on the structure of the final solids. Materials modified with iron were less stable than those modified with manganese, probably because of the strongly acidic properties of the first one. The investigation of the main variables of preparation affecting the stability of the final nanoclusters of Mn or Fe showed that pillaring of clay mineral is an innovative approach to tune out the grow and average final size of polynuclear, interlayered aggregates of FeS and MnS interlayered in smectites.

INTRODUCCIÓN

En la última década ha surgido un interés especial por los agregados de metales de transición (*clusters* por su denominación en inglés), debido al bajo número de átomos o moléculas que presentan, constituyendo prácticamente un nuevo estado de la materia con propiedades fisicoquímicas muy especiales¹. Teniendo en cuenta que la formación de nanoclusters metálicos es termodinámicamente inestable ya que presentan un crecimiento ilimitado, se han desarrollado recientes estudios que evidencian que esto se puede controlar, efectuando el crecimiento de tales especies en espacios confinados^{2,3,4,5,6}. A este respecto, en el campo de las arcillas, el crecimiento controlado de clusters metálicos a partir del previo intercambio de los iones de interés por los presentes en el espacio interlaminar de estos aluminosilicatos ha despertado gran interés, ya que podría conducir a la preparación de un nuevo tipo de arcillas expandidas funcionalizadas, con una estructura final similar a la que se alcanza por pilarización convencional, con agregados de tamaño y crecimiento controlado, una de las principales dificultades en la preparación de este tipo de compuestos⁷. Por lo tanto, la inmovilización de sulfuros metálicos en espacios cerrados, como el espacio interlaminar de las esmectitas, resulta especialmente atractivo. También se ha reportado la incorporación de sulfuros metálicos en sílicas^{8,9}, varios materiales arcillosos¹⁰ y polímeros^{11,12}. Los sulfuros metálicos en películas finas han sido preparados también usando varios métodos químicos para dispositivos de altaeficiencia^{13,14,15}.

Los nanomateriales metálicos sulfidizados presentan propiedades ópticas y eléctricas únicas, así como una amplia variedad de potenciales aplicaciones en electroluminiscencia¹⁶ y dispositivos ópticos no lineales¹⁷. Las propiedades físicas y ópticas de estos sulfuros metálicos dependen seriamente de su tamaño, por lo

¹ GALEANO L.A. *et al.* En: *Appl Catal B-Environ.* Vol.104 (2011); p. 252-260.

² KHAORAPAPONG N. *et al.* En: *Mater. Lett.* Vol. 62 (2008); p. 3722-3723.

³ KHAORAPAPONG N. *et al.* En: *J. Phys. Chem. Solids.* Vol. 69 (2008); p.1107-1111.

⁴ KHAORAPAPONG N. *et al.* En: *Appl. Clay. Sci.* Vol. 43 (2009); p. 238-242.

⁵ KHAORAPAPONG N. *et al.* En: *Appl. Clay. Sci.* Vol. 50 (2010); p. 19-24.

⁶ KHAORAPAPONG N. *et al.* En: *Appl. Clay. Sci.* Vol. 51 (2011); p. 182-186.

⁷ IACOMI F. *et al.* En: *Surf. Sci.* Vol. 600 (2006); p. 4323-4327.

⁸ HIRAI T. *et al.* En: *J. Phys. Chem. B.* Vol. 103 (1999); p. 4228-4230.

⁹ ZHANG Z. *et al.* En: *J. Phys. Chem. B.* Vol. 105 (2001); p. 6755-6758.

¹⁰ STRAMEL R.D. *et al.* En: *Chem. Phys. Lett.* Vol. 130 (1986); p. 423-425.

¹¹ HIRAI T. *et al.* En: *J. Phys. Chem. B.* Vol. 105 (2001); p. 9711-9714.

¹² ANTOLINI F. *et al.* En: *Mater. Lett.* Vol. 59 (2005); p. 3181-3187.

¹³ SU B. *et al.* En: *J. Mater. Chem.* Vol. 10 (2000); p. 949-952.

¹⁴ CHAVHAN S. *et al.* En: *J. Phys. Chem. Solids.* Vol. 66 (2005); p. 1721-1726.

¹⁵ ÖZÜLÜER T. *et al.* En: *Langmuir.* Vol. 22 (2006); p. 4415-4419.

¹⁶ LOU Y. *et al.* En: *J. Phys. Chem. B.* Vol. 107 (2003); p. 12431-12437.

¹⁷ CHIN A. H. *et al.* En: *Phys. Rev. Lett.* Vol. 86 (2001); p. 3292-3295.

que su inmovilización en ambientes espacialmente confinados es una potencial estrategia para controlar sus propiedades y posteriores aplicaciones¹⁸.

Por otro lado, dado que la presencia de azufre en los combustibles fósiles es una de las causas más importantes de contaminación ambiental, el desarrollo de sistemas catalíticos capaces de reducir su contenido en las materias primas del petróleo hasta los niveles ambientalmente permitidos es otro tópico que ha motivado una gran atención durante la última década¹⁹. A este respecto, los sulfuros de algunos metales de transición (TMS) principalmente cobalto, níquel, molibdeno y tungsteno, se han empleado exitosamente como fases muy activas en catalizadores de hidrotratamiento²⁰. Romero *et al.*²¹, soportaron catalizadores de RuS₂ en arcillas pilarizadas con aluminio, para estudiar el papel de la arcilla en la formación y actividad de la fase RuS₂ en la reacción de hidrodesulfurización (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) y la influencia del contenido de aluminio sobre la actividad catalítica.

Hasta el momento la agregación polinuclear de diversos sulfuros metálicos en soportes como montmorillonitas, zeolitas, sílicas, entre otros, se ha desarrollado mediante diferentes métodos de preparación; entre ellos, las reacciones de estado sólido tal como lo reportan Khaorapapong *et al.*^{22,23,24,25,26}, quienes básicamente han incorporado el metal de interés en la montmorillonita por reacción de intercambio iónico y luego de forma manual empleando un mortero de ágata donde se lleva a cabo la sulfidización del mineral con sulfuro de sodio en estado sólido. El producto de reacción es guardado durante aproximadamente 4 meses y analizado después de este periodo. Por otro lado, Iacomí *et al.*²⁷, han llevado a cabo la reacción en estado sólido-líquido, realizando el intercambio iónico del metal de interés a 23 °C sobre una zeolita, para luego someter el material a un proceso de sulfidización con una disolución de Na₂S a temperatura ambiente por 12 h con una relación sólido/líquido= 1/50. Más tarde, en el año 2006, Iacomí *et al.*²⁸, reportaron la formación de clusters de MnS en laumontita empleando un flujo de H₂S_(g) de 40 mL/min a 77 °C por 12 h durante la etapa de sulfidización. Esta ruta de síntesis fue adaptada en 2011 por primera vez por Galeano *et al.*²⁹ para la incorporación de agregados polinucleares de MnS en una bentonita natural, obteniendo alta eficiencia de incorporación del manganeso así como elevada

¹⁸ KHAORAPAPONG N. *et al.* Op. cit., p. 238–242.

¹⁹ INFANTES A. *et al.* En: *I. Karamé Ed.* (2012); p.217-248.

²⁰ INFANTES A. *et al.* Op. cit., p. 217-248.

²¹ ROMERO A. *et al.* En: *Catal. Today*. Vol.187 (2012); p. 88– 96.

²² KHAORAPAPONG N. *et al.* Op. cit., p. 3722–3723.

²³ KHAORAPAPONG N. *et al.* Op. cit., p. 1107–1111.

²⁴ KHAORAPAPONG N. *et al.* Op. cit., p. 238–242.

²⁵ KHAORAPAPONG N. *et al.* Op. cit., p. 19–24.

²⁶ KHAORAPAPONG N. *et al.* Op. cit., p. 2–186.

²⁷ IACOMI F. *et al.* En: *Mater. Sci. Eng.* Vol. B101 (2003); p. 275-278.

²⁸ IACOMI F. *et al.* Op. cit., p. 4323–4327.

²⁹ GALEANO L.A. *et al.* Op. cit., p. 252-260.

especificidad de localización del metal activo en la interlámina del mineral, representados una elevada actividad catalítica de los materiales en la descomposición catalítica de naranja de metilo.

Con base en lo anterior, la posibilidad de incorporar eficientemente nanoclusters metálicos tipo MnS y FeS en la interlámina de minerales arcillosos, en un tiempo mucho menor al reportado para el método de estado sólido^{30,31,32,33,34,35}, la presente investigación propone una ruta novedosa para la formación de materiales funcionalizados a escala nanométrica, evaluando las diferentes condiciones de síntesis que pueden ejercer control sobre la estabilidad de los clusters y las propiedades cristalinas del material final³⁶. Con esto en mente, se evaluaron los siguientes factores de la preparación: relación $H_2S_{(g)}/metal$ (incorporado) (Mn^{2+} y Fe^{2+}), efecto del tipo de metal incorporado, densidad de pilares empleada en el material, temperatura de tratamiento químico o sulfidización, temperatura de tratamiento térmico, tipo de atmósfera empleada durante el tratamiento térmico y, por último, dos co-factores que pueden influir de manera decisiva en la síntesis: (i) neutralización básica antes de la etapa de tratamiento térmico y (ii) rampa de temperatura hasta 400 °C durante el tratamiento químico.

³⁰ KHAORAPAPONG N. *et al.* Op. cit., p. 3722–3723.

³¹ KHAORAPAPONG N. *et al.* Op. cit., p. 1107–1111.

³² KHAORAPAPONG N. *et al.* Op. cit., p. 238–242.

³³ KHAORAPAPONG N. *et al.* Op. cit., p. 19–24.

³⁴ KHAORAPAPONG N. *et al.* Op. cit., p. 2–186.

³⁵ KABILAPHAT J. *et al.* En: *Appl. Clay. Sci.* Vol. 115 (2015); p. 248- 253.

³⁶ GALEANO L.A. *et al.* Op. cit., p. 252-260.

1 OBJETIVOS

1.2 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar nanoclusters de Fe o Mn intercalados en una bentonita colombiana, previamente pilarizada con Al, mediante crecimiento *in-situ* con $H_2S_{(g)}$.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Incorporar nanoclusters sulfidizados de Fe o Mn en la interlámina de una bentonita del Valle del Cauca.
- Incorporar nanoclusters sulfidizados de Fe o Mn en la bentonita del Valle del Cauca previamente pilarizada con Al.
- Estudiar el efecto de los siguientes parámetros: (a) relación $H_2S_{(g)}$ /metal (incorporado) (Mn^{2+} y Fe^{2+}) (b) densidad de pilares empleada en el material (c) temperatura de sulfidización (d) temperatura de tratamiento térmico final (e) tipo de atmósfera empleada durante el tratamiento térmico (f) pre-tratamiento básico previo al tratamiento térmico y (g) naturaleza del metal incorporado, para la formación *in-situ* de nanoclusters metálicos en la bentonita previamente pilarizada con Al.
- Caracterizar todos los sólidos obtenidos mediante: Análisis químico elemental por espectroscopia absorción atómica (EAA), Capacidad de intercambio catiónico (CIC), Difracción de rayos X (DRX), análisis textural por adsorción de nitrógeno y análisis térmico (DTA/TGA).

BIBLIOGRAFÍA

ABE T., TACHIBANA Y., UEMATSU T., IWAMOTO M. Preparation and characterization of Fe_2O_3 nanoparticles in mesoporous silicate. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 16 (1995) 1616-1617.

AKHTAR M. Synthesis of Iron Chalcogenide Nanocrystals and Deposition of Thin Films from Single Source Precursors. Doctoral Thesis. Faculty of Engineering and Physical Sciences. The University of Manchester (2013) 1-203.

ALIVISATOS A.P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science*. 271 (1996) 932-933.

ALMANZA A., VALENCIA J.S. Influencia de algunas variables del proceso sol-gel en las propiedades texturales y estructurales de un soporte de NiAl_2O_4 . *Bol. Soc. Esp. Ceram.* 43 (2004) 613-619.

ALVAREZ M.C., DE LA PEÑA V.A., FIERRO J.L., ARIAS P.L. Alumina-supported manganese- and manganese-palladium oxide catalysts for VOCs combustion. *Catal. Commun.* 4 (2003) 223-228.

ANTOLINI F., PENTIMALLI T.M., DI LUCCIO R. M., TERZI RE. M., SCHIOPPA L., MIRENGHI L., TAPFER L. Structural characterization of CdS nanoparticles grown in polystyrene matrix by thermolytic synthesis. *Mater. Lett.* 59 (2005) 3181-3187.

ARELLANO S., GALLARDO T., OSORIO G. *Rev. Soc. Quím. Méx.* 44 (2000) 204-208.

ASLIBEIKI B., KAMELI P., EHSANI M.H., SALAMATI H., MUSCAS G., AGOSTINELLI E., FOGLIETTI V., CASCIARDI S., PEDDIS D. Solvothermal synthesis of MnFe_2O_4 nanoparticles: The role of polymer coating on morphology and magnetic properties. *J. Magn. Magn. Mater.* 399 (2016) 236-244.

BAILEY S. Summary and recommendation of AIPEA nomenclature committee. *Clay. Clay. Miner.* 28 (1980) 73-78.

BLASSE G., DIRKSEN G.J., BRENCHLEY M.E., WELLER M.T. Luminescence of Zn_4X and Cd_4X clusters (X= S, Se) in an aluminate or borate cage. *Chem. Phys. Lett.* 234 (1995) 176-177.

BRAVO P., LUNA C. Pilarización de una bentonita colombiana con Al/Fe en medio concentrado y su aplicación en la eliminación catalítica de materia orgánica natural para producir agua de consumo en la ciudad de pasto. Trabajo de grado.

Departamento de Química. Universidad de Nariño. San Juan de Pasto. Colombia (2013).

BRENNAN J.G., SIEGRIST T., CARROLL P.J., STUCZYNSKI S.M., BRUS L.E., STEIGERWALD M.L. The preparation of large semiconductor clusters via the pyrolysis of a molecular precursor. *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4140-4141.

CASSAGNEAU T., CARUSO F. Contiguous silver nanoparticle coatings on dielectric spheres. *Adv. Mater.* 14 (2002) 732-736.

CASSAGNEAU T., HIX G.B., JONES D.J., MAIRELESS-TORRES P., ROMARI M., ROZIERE J. Nano/nanocomposite systems: *in-situ* growth of particles and clusters of semiconductor metal sulfides in porous silica-pillared layered phosphates. *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 188-189.

CHAVHAN S., SHARMA R.P. Growth structural and optical transport properties of nanocrystal $Zn_{1-x}CdS$ thin films deposited by solution growth technique (SGT) for photosensor applications. *J. Phys. Chem. Solids.* 66 (2005) 1721–1726.

CHIN A. H., CALDERÓN O., KONO G. J. Extreme midinfrared nonlinear optics in semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001) 3292–3295.

CHOI K., SHEA M.K.J. Amorphous polysilsesquioxanes as a confinement matrix for quantum-sized particle growth. Size analysis and quantum size effect of CdS particles grown in porous. *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 3206-3207.

CRABTREE R. The organometallic chemistry of the transition metals. *Wiley U.S.* (2008) 545-546.

CRABTREE R. The organometallic chemistry of transition metals. *4ed. Wiley-Interscience Connecticut.* (2005) 1-539.

CUI Y., LIEBER C.M. Functional Nanoscale Electronic Devices Assembled Using Silicon Nanowire Building Blocks. *Science.* 291 (2001) 850-851.

DAI J., YANG X., HAMON M., KONG L. Particle size controlled synthesis of CdS nanoparticles on a microfluidic chip. *Chem. Eng. J.* 280 (2015) 385-390.

DAU H., HAUMANN M. The manganese complex of photosystem II in its reaction cycle—Basic framework and possible realization at the atomic level. *Coord. Chem. Rev.* 252 (2008) 273–295.

DELGADO J. C. Síntesis y caracterización de perovskitas $LaTi_{1-x}MxO_3$ (M=Fe, Cu, Mn) y evaluación de sus propiedades catalíticas en las reacciones de oxidación de metil naranja y fenol en medio acuoso diluido. Trabajo de grado. Departamento de Química. Universidad de Nariño. San Juan de Pasto. Colombia (2007).

DELGADO A. M. Síntesis y caracterización de sólidos modificados con manganeso a partir de bentonita del valle del Cauca y su evaluación en la oxidación catalítica de naranja de metilo en medio acuoso diluido. Trabajo de Grado. Departamento de Química. Universidad de Nariño. San Juan de Pasto. Colombia. (2009).

ESTEVEZ A.C.C., TRINDADE T. Synthetic studies on II/VI semiconductor quantum dots. *Solid State Mater Sci.* 6 (2002) 347–353.

FENG C., HU W., LIANG Z., WEIDONG S., SHUYAN S., YONGQIAN L., SONG W., HONGJIE Z. 3D Fe₃S₄ flower-like microspheres: high-yield synthesis via a biomolecule-assisted solution approach, their electrical, magnetic and electrochemical hydrogen storage properties. *Dalton. Trans.* 42 (2009) 9245-9246.

FERNÁNDEZ C., PEZZOTTA C., RAJ G., GAIGNEAUX E.M., RUIZ P. Understanding the growth of RuO₂ colloidal nanoparticles over a solid support: An atomic force microscopy study. *Catal. Today.* 259 (2015) 183-1991.
FIGUERAS F. Pillared Clays as Catalysts. *Catalysis Reviews-Science and Engineering Catal. Rev.* 30 (1988) 457–499.

FIGUEROA J.R. Evaluación de una arcilla modificada con hierro en la oxidación catalítica de carga orgánica presente en lixiviados presentes en el relleno sanitario Antanas (RSA) de Pasto. Trabajo de grado. Departamento de Química. Universidad de Nariño. San Juan de Pasto. Colombia (2008).

FRIGO D. M., KHAN O.F.Z., O'BRIEN P. Growth of epitaxial and highly oriented thin films of cadmium and cadmium zinc sulfide by low-pressure metalorganic chemical vapour deposition using diethyldithiocarbamates. *J. Cryst. Growth.* (1989) 988-989.

GALEANO L.A. Modificación y caracterización de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación catalítica en la oxidación de fenol. Tesis de maestría en Química. Departamento de Química. Universidad Nacional de Colombia. Santa Fé de Bogotá. Colombia (2003) 1-123.

GALEANO L.A. Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn. Tesis de Doctorado en Química. Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Salamanca. España (2012) 1-328.

GALEANO L.A., GIL A., VICENTE M.A. Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe–Cu)-intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange. *Appl. Catal B-environ.* 100 (2010) 271-281.

GALEANO L.A., MORENO S. Modificación de arcillas colombianas con pilares mixtos Al-Fe, y su evaluación en la oxidación catalítica de fenol en disolución acuosa diluida. *Rev. Colomb. Quim.* 31 (2002) 57-69.

GALEANO L.A., Gil A., VICENTE M.A. Strategies for immobilization of manganese on expanded natural clays. Catalytic activity in the CWPO of methyl orange. *App. Catal. B. Environ.* 104 (2011) 252–260.

GANDÍA L.M., VICENTE M.A., OELKER P., GIL A. Preparation and characterization of manganese- and samarium-manganese-alumina pillared montmorillonites. *React. Kinet. Catal. Lett.* Vol. 64 (1998) 145-151.

GAO X., CUI Y., LEVENSON R. M., CHUNG L. W. K., NIE S. *In vivo* cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots. *Nie. Nat. Biotechnol.* 22 (2004) 968-969.

GARCIA A.M. Inmovilización de los complejos dtsalen-Mn(III) y dtsalhd-Mn(III) en una arcilla pilarizada con aluminio y su evaluación catalítica en la reacción de peroxidación de ciclohexeno. Trabajo de grado. Departamento de Química. Universidad de Nariño. San Juan de Pasto. Colombia (2011).

GARCIA M. M., VILLAVICENCIO H., HERNANDEZ-VELEZ M., SANCHEZ O., MARTINEZ-DUART J.M. Hydrothermal growth of CdS and ZnS Nanoparticles in MOR-type zeolites. *Mater. Sci. Eng.* C15 (2001) 100-101.

GENIN J.M.R., RUBY C., GEHIN A., REFAIT P. Synthesis of green rusts by oxidation of Fe(OH)₂, their products of oxidation and reduction of ferric oxyhydroxides; Eh–pH Pourbaix diagrams. *C.R Geoscience.* 338 (2006) 433-446.

GIL A., KORILI S.A., TRUJILLANO R., VICENTE M.A. A review on characterization of pillared clays by specific techniques. *Appl. Clay. Sci.* 53 (2010) 97–105.

GIL A., KORILI S.A., VICENTE M.A. Recent advances in the control and characterization of the porous structure of pillared clays catalysts. *Catal Rev.* 50 (2008) 153-221.

GILJOHANN D.A., SEFEROS W.L., DANIEL M.D., MASSICHN P.C., PATEL C.A., MARKIN C.A. Gold Nanoparticles for Biology and Medicine. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 3279-3280.

GÓMEZ S. P. Estudio de la influencia de la carga interlaminar de esmectitas, sobre las propiedades fisicoquímicas de arcillas pilarizadas con el sistema Al/Fe. Tesis Pregrado, Universidad de Nariño. (2007).

GRIM E. Developments in sedimentology. *Clay miner. Ed. Mc Graw-Hill Book Company, Inc. 2nd ed. New York.* (1968).

GRIM R.E., GÜVEN N. Bentonites: Geology, mineralogy, properties and uses. Developments in sedimentology. *Elsevier Scientific Publishing Company.* 24 (1978) 1–249.

GUAN G., KIDA T., KUSAKABE K., KIMURA K., ABE E., YOSHIDA A. Photocatalytic activity of CdS nanoparticles incorporated in titanium silicate molecular sieves of ETS-4 and ETS-10. *Appl. Catal. A-Gen.* 295 (2005) 71-78.

HAMMARSTRÖM L. Towards artificial photosynthesis: ruthenium manganese-chemistry-mimicking photosystem II reactions. *Chem. Biol.* (2003) 666–673.

HENRY C.R. Morphology of supported nanoparticles. *Prog. Surf. Sci.* 80 (2005) 91-92.

HEM J.D. Chemical equilibria and rates of manganese oxidation. Geological survey. *Water-Supply.* 1667 (1963) 7-10.

HIRAI T., OKUBO H., KOMASAWA I. Size-selective incorporation of CdS nanoparticles into mesoporous silica. *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 4228–4230.

HIRAI T., SAITO T., KOMASAWA I. Stabilization of CdS nanoparticles immobilized on hiol-modified polystyrene particles by encapsulation with polythiourethane. *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 9711–9714.

HONG A.J., LIU C.C., WANG Y., KIM J., XIU F.X., JI S.X., ZOU J., NEALEY P.F., WANG K.L. Metal Nanodot Memory by Self-Assembled Block Copolymer Lift-Off. *Nano Lett.* 10 (2010) 223-224.

HOUSECROFF C., SHARPE A. Química Inorgánica. 2da. *Pearson Prentice Hall,* (2006).

HUANG P., HUANG P., MAGNUSON A., LOMOTH R., ABRAHAMSSON TAMM M., SUN L., ROTTERDAM B., PARK J., HAMMARSTRÖM L., ÅKERMARK B., STYRING S. Photo-induced oxidation of a dinuclear $Mn_2^{II,II}$ complex to the $Mn_2^{III,IV}$ state by inter-and intramolecular electron transfer to Ru^{III} tris-bipyridine. *J. Inorg. Biochem.* 91 (2002) 159–172.

HUANG Y., DUAN X.F., CUI Y., LAUHON L.J., KIM K.H., LIEBER C.M. Logic Gates and Computation from Assembled Nanowire Building Blocks. *Science.* 294 (2001) 1312-1313.

HUYNH W.U., DITTMER J.J., ALIVISATOS A.P. Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells. *Science.* 295 (2002) 2424-2425.

- IACOMI F., VASILE A., POLYCHRONIADIS E.K. MnS clusters in natural zeolites. *Mater. Sci. Eng. B* 101 (2003) 275-278.
- IACOMI F., VASILE A., PAVLIDOU E., PARASKEVOPOULOS K.M., VAROUTZIS N., LIOUTAS Ch., POLYCHRONIADIS E.K. Formation of Mns clusters into laumontite zeolite. *J. Optoelectron. Adv. M.* 7 (2005) 859-863.
- IACOMI F., VASILESCU M., SIMON S. Studies of MnS cluster formation in laumontite zeolite. *Surf. Sci.* 600 (2006) 4323–4327.
- INFANTES A., ROMERO A., ELICHE D., MÉRIDA J., JIMÉNEZ A., RODRÍGUEZ E. Transition Metal Sulfide Catalysts for Petroleum Upgrading–Hydrodesulfurization Reactions. *J. Karamé Ed.* (2012) 217-248.
- INGEOMINAS. Manual de Métodos Analíticos. Bogotá D.C, Colombia. 1993.
- JIAN Z., WANG L., ZHU L., WU Q., CHEN C., WANG X., JI Y., MENG X., XIAO F.S. Solvent-Free Synthesis of Zeolite Crystals Encapsulating Gold–Palladium Nanoparticles for the Selective Oxidation of Bioethanol. *Chem. Sus. Chem.* 8 (2015) 2867-2871.
- JOHANSSON G. On the crystal structure of some basic aluminum salts. *Acta. Chem. Scand.* 14 (1960) 771–773.
- JOHNSON J.C., CHOI H.J., KNUTSEN K.P., SCHALLER R.D., YANG P.D., SAYKALLY R.J. Single gallium nitride nanowire lasers. *Nat. Mater.* 1 (2002) 105-106.
- JURADO M.A. Síntesis de monogliceridos sobre arcillas modificadas. Preparación de monolaurato de glicerol. Trabajo de Grado. Departamento de Química. Universidad de Nariño. San Juan de Pasto. Colombia. (2008).
- KABILAPHAT J., KHAORAPAPONG N., SAITO K., OGAWA M. Preparation of metal sulfide mixtures in montmorillonite by solid– solid reactions. *Appl. Clay. Sci.* 115 (2015) 248- 253.
- KHAORAPAPONG N., ONTAM A., KHEMPRASIT J., OGAWA M. Formation of MnS- and NiS-montmorillonites by solid-solid reactions. *Appl. Clay. Sci.* 43 (2009) 238–242.
- KHAORAPAPONG N, ONTAM A, OGAWA M. Formation of MnS particles in the interlayer space of montmorillonite. *Mater. Lett.* 62 (2008) 3722–3723.

KHAORAPAPONG N., ONTAM A., OGAWA M. Formation of ZnS and CdS in the interlayer spaces of montmorillonite. *Appl. Clay. Sci.* 50 (2010) 19–24.

KHAORAPAPONG N., ONTAM A., YOUNGME S., OGAWA M. Solid-state intercalation and *in-situ* formation of cadmium sulfide in the interlayer space of montmorillonite. *J. Phys. Chem. Solids.* 69 (2008) 1107– 1111.

KHAORAPAPONG N., OGAWA M. Solid-state intercalation of 8-Hydroxyquinoline into Li(I)-Zn(II)- and Mn(II)-montmorillonites. *Appl. Clay. Sci.* 35 (2007) 31-38.

KHAORAPAPONG N., ONTAM A., OGAWA M. Very slow formation of copper sulfide and cobalt sulfide nanoparticles. *Appl. Clay. Sci.* 51 (2011) 182–186.

KLOPROGGE J., EVANS R., HICKEY L., FROST R. Characterization and Al-pillaring of smectites from Miles, Queensland (Australia). *Appl. Clay. Sci.* 20 (2002) 157–163.

KLOPROGGE J.T., WELTERS W.J.J., BOOY E., DE BEER V.H.J., VAN SANTEN R.A., GEUS J.W., JANSEN J.B.H. Catalytic activity of nickel sulfide catalysts supported on Al pillared montmorillonite for thiophene hydrodesulfurization. *Appl. Catal. A-Gen.* 97 (1993) 77-85.

KRISTIC V. Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído. Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria. España (2005).

LOU Y., CHEN X., SAMIA A. C., BURDA C. Femtosecond spectroscopic investigation of the carrier lifetimes in digenite quantum dots and discrimination of the electron and hole dynamics via ultrafast interfacial electron transfer. *J. Phys. Chem, B.* 107 (2003) 12431–12437.

LOUGHNAN F.C. Chemical weathering of the silicate minerals. *American Elsevier Publishing Company, Inc.* (1969).

MACHADO R.A. Síntesis, caracterización, estudio fotoquímico y electroquímico de potenciales catalizadores hacia la HDS, HDN e hidrogenación de oleofinas. Proyecto de investigación, Instituto venezolano de investigaciones científicas, centro de Química, Laboratorio de química de los metales de transición. Venezuela (2007).

MALIK M. A., REVAPRASADU N., O'BRIEN P. Air-stable single-source precursors for the synthesis of chalcogenide semiconductor nanoparticles. *Chem. Mater.* 13 (2001) 912-913.

MALIK M.A., O'BRIEN P. Precursor Routes to Semiconductor Quantum Dots. *Taylor & Francis.* 180 (2005) 688-689.

MALIK M., O'BRIEN A.P., REVAPRASADU N. Precursor Routes to Semiconductor Quantum Dots. *Taylor & Francis*. 180 (2005) 688-689.

MICHALIK A., DULA R., DURACZYNSKA K.J., MACHEJ T., SOCHA R.P., WLODARCZYK W., GAWEL A., MATUSIK J., BAHRANOWSKI K., WISLA E., LITYNSKA L., SERWICKA E.M. 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 (2015) 293-307.

MOFFITT M., EISENBERG A. Size control of nanoparticles in semiconductor-polymer composites. 1. Control via multiplet aggregation numbers in styrene-based random ionomers. *Chem. Mater*. 7 (1995) 1177-1178.

MOLINARD A. Physicochemical and gas adsorption properties of ion exchanged alumina pillared clays. Doctoral Thesis, University of Antwerp (UIA). Antwerp. (1994).

MOORE D., REYNOLDS R.C. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. *Ed. Oxford University Press 2nd ed. New York* (1997).

MORENO S., KOU S.R., MOLINA R., PONCELET G. Al-,Al, Zr-, and Zr-Pillared Montmorillonites and saponites: Preparation, Characterization, and Catalytic Activity in Heptane Hydroconversion. *J. Catal*. 182 (1999) 174-185.

MORENO S., GUTIERREZ E., ALVAREZ A., PAPAYANNAKOS N.G., PONCELET G. Al-pillared clays: from lab syntheses to pilot scale production characterization and catalytic properties En: *Appl. Catal. A-Gen*. 165 (1997) 103-114.

MORENO S. Hydroconversion of Heptane over Pt/Al-Pillared Montmorillonites and Saponites. A Comparative Study. *J Catal*. Vol. 162 (1996) 196-208.

MOTEVALLI M., O'BRIEN P., WALSH J. R., WATSON I. M. Synthesis, characterization and X-ray crystal structures of asymmetric bis (dialkyldithiocarbamates) of zinc: Potential precursors for ZnS deposition. *Polyhedron*. 15 (1996) 2800-2801.

MULLINS C.S., PECORARO V.L. *Coord. Chem. Rev*. 252 (2008) 416-443.

MURRAY C.B., KAGAN C.R., BAWENDI M.G. Synthesis and characterization of monodispersed nanocrystals and close-packed nanocrystals assemblies. *Annu. Rev. Mater. Sci*. 30 (2000) 544-545.

NAIR P.S., REVASPRASADU T., RADHAKRISHNAN N., KOLAWOLE G.A., O'BRIEN P. Cadmium ethylxanthate: A novel single-source precursor for the preparation of CdS nanoparticles. *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2721-2722.

NAIR P. S., REVASPRASADU T., RADHAKRISHNAN N., KOLAWOLE G. A. Preparation of CdS nanoparticles using the cadmium (II) complex of N, N'-bis (thiocarbamoyl) hydrazine as a simple single-source precursor. *J. Mater. Chem.* (2001) 1554-1555.

NAIR P. S., REVASPRASADU T., O'BRIEN P. Some effects of single molecule precursors on the synthesis of CdS nanoparticles. *Sci. and Tech.* 21 (2005) 236-237.

NEWMAN A.C.D., BROWN G. The chemical constitution of clays. Chemistry of clays and clay minerals. (Newman, A.C.D. Ed.). Mineralogical Society Monograph No 6, (1987).

ÖZNLÜER T., ERDOĞAN I., DEMİR Ü. Electrochemically induced atom-by-atom growth of ZnS thin films: a new approach for ZnS co-deposition. *Langmuir.* 22 (2006) 4415–4419.

PATHAN H.M., LOKHANDE C.D. Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Mater. Sci.* 27 (2004) 84-85.

PETIT C., JAIN T.K., BILLOUDET F., PILENI M.P. Oil in water micellar solution used to synthesize CdS particles: structural study and photoelectron transfer reaction. En: *Langmuir.* 10 (1994) 4445-4446.

PICKETT N.L., O'BRIEN P. Syntheses of semiconductor nanoparticles using single-molecular precursors. *The Chem. Rec.* 1 (2001) 466-467.

PINTO M.L., SAINI V.K., GUIL J.M., PIRES J. Introduction of aluminum to porous clay heterostructures to modify the adsorption properties. *Appl. Clay. Sci.* 101 (2014) 497-502.

POVEDA L. Estudio comparativo del efecto de delaminación Vs pilarización de una esmectita, sobre su potencial catalítico. Universidad Nacional de Colombia. (2008).

RAYMOND O., VILLAVICENCIO H., PETRANOVSKII V., SIQUEIROS J.M. Growth and characterization of ZnS and CdS nanoclusters in mordenite zeolite host. *Mat Sci Eng a-Struct.* 360 (2003) 202-206.

REMY M.J., VIEIRA COELHO A.C., PONCELET G. Surface area and microporosity of 1.8 nm pillared clays from the nitrogen adsorption isotherm. *Microp. Mater.* 7 (1996) 286-287.

ROMERO A., INFANTES A., JIMENEZ A., ROCA E., SAPAG K., RODRIGUEZ E. Al-pillared montmorillonite as a support for catalysts based on ruthenium sulfide in HDS reactions. *Catal. Today.* 187 (2012) 88– 96.

ROCA M.E., BASCHINI M., RODRIGUEZ E., INFANTES A., SAPAG K. Effect of the Al/clay ratio on the thiabendazol removal by aluminum pillared clays. *Appl. Clay. Sci.* 87 (2014) 245-253.

RUFFINO F., TORRISI V., GRIMALDI M.G. Experimental study on the coalescence process of SiO₂ supported colloidal Au nanoparticles. *Physica E.* 74 (2015) 388-399.

SCHMID G. Nanoparticles: from Theory to Applications. 2 Ed. Germany Wiley-VCH, Weinheim. (2010) 1-533.

SCHULTZ L.G. Lithium and potassium absorption, dehydroxilation temperature, and structural water content of aluminous smectites. *Clays Clay Miner.* 17 (1969) 114-115.

SHRIVER D.F., ATKINS P.W., LANGFORD C.H. Química Inorgánica. Editorial Reverté S.A. 2ed. España. 14 (1998).

SILVA L., ENRÍQUEZ J. Modificación y caracterización de arcillas colombianas con Al/Fe, Al/Cu y Al/Fe-Cu como sólidos activos en la oxidación catalítica húmeda de material orgánico bio-refractario en medio acuoso diluido. Trabajo de grado. Departamento de Química. Universidad de Nariño. San Juan de Pasto. Colombia (2008).

SKROMME B.J., ZHANG Y., SMITH D.J. Growth and characterization of pseudomorphic single cristal zinc blende MnS. *Appl Phys. Lett.* 67 (1995).

STRAMEL R.D., NAKAMURA T., THOMAS J.K. Cadmium sulfide on synthetic clay. En: *Chem. Phys. Lett.* 130 (1986) 423–425.

SU B., CHOY K. L. Synthesis, microstructure and optical properties of ZnS films formed by electrostatic assisted aerosol jet deposition. *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 949–952.

SUNDAR V.C., EISLER H.J., BAWENDI M.G. Room-Temperature, Tunable Gain Media from Novel II–VI Nanocrystal–Titania Composite Matrices. *Adv. Mater.* 14 (2002) 738-739.

- SYCHEV M., DE BEER V.H.J., VAN SANTEN R.A. Chromia and chromium sulfide pillared clays differing in pillar density. *Microporous. Mater.* (1997) 255-265.
- SYCHEV M., DE BEER V.H.J., KODENTSOV A., VAN OERS E.M., VAN SANTEN R.A. Chromia- and Chromium Sulfide-Pillared Clays: Preparation, Characterization, and Catalytic Activity. *J. Catal.* 168 (1997) 245-254.
- TAKAHASHI M., MITSUI K. Single-site approximation for the *s-f* model in ferromagnetic semiconductors En: *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 11297-11298.
- TASSONI R., SCHROCK R.R. Synthesis of PbS nanoclusters within microphase-separated diblock copolymer films. *Chem. Mater.* 6 (1994) 743-744.
- TESSLER N., MEDVEDEV V., KAZES M., KAN S.H., BANIN U. Efficient Near-Infrared Polymer Nanocrystal Light-Emitting Diodes. *Science.* 295 (2002) 1505-1506.
- Thanh D.N., BANDOSZ T.J. Effect of Transition-Metal Cations on the Adsorption of H₂S in Modified Pillared Clays. *J. Phys. Chem. B.* 107. (2003) 5812-5817.
- THOREZ J. Practical identification of clay minerals: A Handbook for teachers and students in clay mineralogy. Institute of mineralogy. Ed. Liege State University. Belgium (1976).
- LI T., SOMORJAI G.A. Nanoscale Advances in Catalysis and Energy Applications. *Nano Lett.* Vol. 10. (2010); p. 2289.
- TRINDADE T., O'BRIEN P. Synthesis of CdS and CdSe nanoparticles by thermolysis of diethyldithio-or diethyldiseleno-carbamates of cadmium. *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 342-343.
- VANITHA P.V., O'BRIEN. Phase Control in the Synthesis of Magnetic Iron Sulfide Nanocrystals From a Cubane-Type Fe-S Cluster. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 17255- 17256.
- VELDE B. En: *Origin and Mineralogy of Clays: Clays and the environment.* Ed. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg (1995).
- VICENTE M.A., BELVER C., TRUJILLANO R., RIVES V., ÁLVAREZ A.C., LAMBERT J.F., KORILI S.A., GANDIA M.L., GIL A. Preparation and characterisation of Mn- and Co-supported catalysts derived from Al-pillared clays and Mn- and Co-complexes. *Appl. Catal. A. Gen.* 267 (2004) 47-58.
- VISWANATHA R., BATTAGLIA D.M., CURTIS M.E., MISHIMA T.D., JOHNSON M.B., PENG X.G. Shape control of doped semiconductor nanocrystals (d-dots). *Nano Res.* 1 (2008) 137-138.

WANG M.S., KAPLAN-ASHIRI I., WEI X.L., ROSENTSVEIG R., WAGNER H.D., TENNE R., PENG L.M. *In-situ* TEM measurements of the mechanical properties and behavior of WS₂ nanotubes. *Nano Res.* 1 (2008) 21-22.

WANG T.X., CHEN W.W. Low-temperature synthesis of pure rock-salt structure manganese sulfide using a single-source molecular precursor. *Chem. Eng. J.* 144 (2008) 146-148.

WANG Y., HERRON N. Optical properties of cadmium sulfide and lead (II) sulfide clusters encapsulated in zeolites. *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 256-257.

ZENG J., ZHANG Q., XIA Y.V. A Comparison Study of the Catalytic Properties of Au-Based Nanocages, Nanoboxes, and Nanoparticles. *Nano. Lett.* 10 (2010) 29-30.

ZHANG Z., DAI S., FAN X., BLOM D.A., PENNYCOOK S.J., WEI Y. Controlled synthesis of CdS nanoparticles inside ordered mesoporous silica using ion-exchange reaction. *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 6755-6758.

ZHONGUA G., DANYUN L., PINNAVAIA T.J. Preparation of alumina-pillared montmorillonites with high thermal stability, regular microporosity and Lewis/Brönsted acidity. *Microp. Mater.* 3 (1994) 164-165.