

Materiales



## CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y TEXTURAL DE UNA HALOISITA COLOMBIANA

## STRUCTURAL AND TEXTURAL CHARACTERIZATION OF A COLOMBIAN HALLOYSITE

A.M. Carrillo, C.M. Urruchurto, J.G. Carriazo<sup>1\*</sup>, S. Moreno, R.A. Molina

*Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá. Ciudad Universitaria, Carrera 30, N° 45-03, Bogotá, D. C. (Colombia).*

Recibido 12 de Junio de 2013; Aceptado 15 de Marzo de 2014

### Resumen

El presente trabajo muestra la caracterización de una arcilla natural con potencialidad para ser usada en la preparación de nuevos materiales de interés tecnológico. El mineral en estudio se analizó mediante fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), análisis térmico, microscopía electrónica (SEM y TEM) y espectroscopía IR, entre otras técnicas usadas. Los resultados indicaron que el material caracterizado es una arcilla tipo 1:1, mineralógicamente clasificado como meta-haloisita. Los análisis de fluorescencia (FRX) y difracción (DRX) mostraron los perfiles de composición y estructura de un mineral de gran interés científico y tecnológico debido a la ausencia de contaminantes en cantidades apreciables. El análisis por microscopía de transmisión (TEM) mostró la formación de nanotubos de 80 a 600 nm de longitud y la adsorción de nitrógeno indicó que el sólido es mesoporoso con área superficial de 43 m<sup>2</sup>/g.

*Palabras clave:* arcilla natural, mineral de arcilla, haloisita, nanotubos, nanotubos inorgánicos, soporte catalítico.

### Abstract

This study reports the characterization of a natural clay with potential use for the preparation of new materials for technological applications. This material was analyzed using X-ray fluorescence (XRF), X-ray powder diffraction (XRD), thermal analysis, electron microscopy (SEM-TEM), and IR-spectroscopy among others. The results indicated that the studied mineral is a clay type 1:1, mineralogically classified as meta-halloysite. XRF and XRD showed composition and structure profiles of a scientifically and technologically valuable mineral due to the absence of contaminants in significant quantities. TEM analysis revealed halloysite nanotubes with 80 to 600 nm of length, and the nitrogen adsorption showed a mesoporous solid with specific surface area of 43 m<sup>2</sup>/g.

*Keywords:* natural clay, clay mineral, halloysite, nanotubes, inorganic nanotubes, catalytic support.

## 1 Introducción

La haloisita es un mineral de arcilla tipo 1:1 dioctaédrico con una amplia distribución en suelos tropicales muy húmedos y regiones subtropicales, y es formada por la meteorización de varios tipos de rocas ígneas y no ígneas (Joussein y col., 2007). La haloisita puede ser considerada como un polimorfo hidratado de la caolinita con láminas curvadas que es capaz de ubicar moléculas de agua en el espaciado interlamilar,

dando una fórmula general de Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. La haloisita hidratada tiene un espaciado basal de 1 nm (10 Å) que decrece a 0.72 nm (7.2 Å) con la deshidratación; esta última es una estructura metaestable, por lo que es llamada comúnmente meta-haloisita. Se ha demostrado que la deshidratación de la haloisita ocurre entre 70-100 °C y el colapso de la estructura se presenta aproximadamente a 400 °C

\*Autor para la correspondencia. E-mail: jcarriazog@unal.edu.co

(Cheng y col., 2010; Brigatti y col., 2006).

Las partículas de haloisita pueden adoptar diferentes morfologías como esferas, tubos, placas o listones (Brigatti y col., 2006). La forma tubular alargada está relativamente mejor cristalizada, por lo que es la morfología más comúnmente encontrada (Brigatti y col., 2006; Joussein y col., 2005) generando una estructura con cavidad nanotubular en el alcance submicroscópico (Levisy Deasy, 2002).

Las fibras de haloisitas tubulares de las distintas regiones varían en dimensiones, todas presentan una relación típica de menos de  $3.0 \mu\text{m}$  de largo x  $0.3 \mu\text{m}$  de diámetro exterior, aunque en algunas muestras se pueden encontrar túbulos de hasta  $20 \mu\text{m}$ . La forma cilíndrica a causa de la curvatura de las láminas 1:1, es ocasionada por un desajuste en la alineación de la capa tetraédrica de sílice unida a la capa octaédrica de alúmina (Bates y col., 1950). Las caras interior y exterior de las paredes del túbulo llevan normalmente una carga negativa neta, que funciona como un anión polivalente, mientras que sus bordes son anfóteros con cargas negativas a pH alto y carga positiva a pH bajo. Esta forma inusual de distribución de carga favorece la fijación borde-cara en suspensiones acuosas con un pH por debajo de 6 y facilita la unión de cationes sobre las caras que no han reaccionado (Levisy Deasy, 2002). La razón para la generación de la carga negativa superficial, al aumentar el pH, es que en la estructura curvada la sílice está situada principalmente en la superficie exterior de los túbulos, mientras que la alúmina está presente principalmente en la superficie interna y en los bordes de los tubos. La exposición del mineral al agua provoca la formación de grupos hidroxilo en la superficie (Sup-OH), que se pueden ionizar.

Dado que la superficie exterior es predominantemente de sílice, un óxido ácido, la carga de la superficie será negativa en un amplio intervalo de pH, mientras que la alúmina muestra un mayor comportamiento anfótero. En consecuencia, la haloisita presenta una superficie polianiónica, debido a los grupos Si-O expuestos en la superficie externa de los nanotubos y a los grupos Al-OH expuestos en la superficie interna (Machado y col., 2008; Levisy Deasy, 2002).

A causa de la capa de agua que se encuentra separando las láminas 1:1 de la haloisita hidratada y a la morfología similar a una espiral, la haloisita tiene una capacidad de intercambio catiónico y un área superficial mayor que la caolinita (Nicolini y col., 2009). La Haloisita, a diferencia de la caolinita, presenta una estructura desordenada, tanto en la

dirección cristalográfica del eje “a” como en el eje “b” en capas sucesivas. En general, debido a que tanto la haloisita como la caolinita están presentes en los depósitos de caolín en la gran mayoría de las minas explotables, en ocasiones es difícil distinguir entre estos dos minerales de arcilla (Joussein y col., 2007).

La haloisita en general es particularmente apreciada para su uso en la fabricación de cerámica de alta calidad de color blanco, ya que contiene un bajo contenido de cationes de hierro y otros, que tienden a reemplazar los iones de aluminio en la capa de gibbsite, lo que provoca una decoloración en estos materiales. La haloisita se ha investigado también en la industria automotriz para formar el material soporte en convertidores catalíticos de sistemas de escape (Levisy Deasy, 2002). Sus nuevas propiedades físicas y químicas, derivadas de la versatilidad estructural que involucra una doble capa (aluminosilicato), generan oportunidades para aplicaciones avanzadas en los campos de la electrónica, la catálisis heterogénea, materiales biológicos y sistemas funcionales (Luo y col., 2010; Barrientos-Ramirez y col., 2009; Lvov y col., 2008; Machado y col., 2008; Marney y col., 2008; Shchink y col., 2008; Viseras y col., 2008; Joussein y col., 2005). Particularmente en catálisis heterogénea, la haloisita es un material promisorio como soporte catalítico debido a las características químicas de la doble capa de tipo sílica-alúmina que conforma el material y a sus propiedades texturales. Recientemente, en nuestro grupo de investigación hemos iniciado el empleo exitoso de una haloisita, explotada en Colombia, como soporte catalítico de fases activas de metales de transición para reacciones de oxidación de interés industrial y ambiental. Por tal motivo, el objetivo del presente artículo es conocer a profundidad las propiedades de este mineral y comunicar esta información a la comunidad científica interesada en el uso y las aplicaciones de dicho material.

## 2 Materiales y métodos

### 2.1 Material de estudio

En el presente estudio se utilizó un mineral de arcilla tipo haloisita proveniente de la localidad de Mondoñedo, ubicada en el departamento de Cundinamarca (Colombia), a las afueras de la ciudad de Bogotá. Inicialmente se separó la fracción de arcilla  $< 2 \mu\text{m}$ , por medio de la ley de Stokes, empleando el método de cilindros de Attemberg (Pabst y col., 2000).

Las muestras se secaron a 60 °C y se tamizaron en malla 80 ASTM.

## 2.2 Técnicas de caracterización

El análisis químico se hizo por fluorescencia de rayos-X (FRX), usando un espectrómetro MagixPro PW - 2440 Philips equipado con un tubo de Rodio con una potencia máxima de 4kW. Los análisis termogravimétrico y térmico diferencial se realizaron en un equipo Rheometric Scientific con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y con un flujo de 40 mL/min de aire. Adicionalmente, el mineral se analizó por espectroscopía IR, usando un equipo Nicolet iS10 FT-IR en modo ATR. El espectro IR se tomó con 19 barridos de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución nominal de 1  $\text{cm}^{-1}$ .

La caracterización estructural se realizó siguiendo la metodología propuesta por Thorez (2003), en placa orientada. Inicialmente el mineral fue mezclado con agua para formar una suspensión al 2 %, se depositó una muestra sobre una placa de vidrio de 2 cm x 3 cm y se secó a 60 °C (muestra natural) para luego tomar su difractograma. De igual manera, otra muestra del mineral fue suspendida en una solución al 10 % de etilenglicol-agua, una alícuota de esta suspensión se depositó en placa de vidrio y se secó a 60 °C (muestra E.G.) para tomar su difractograma. Luego de analizada, la muestra anterior se calcinó a 500 °C por 2 h (muestra 500 °C) y se volvió a analizar por difracción de rayos X. Los perfiles de difracción de rayos X fueron tomados a temperatura ambiente, empleando un equipo SIETRONICS XRD SCA (Radiación  $K_{\alpha}$  de Cu,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ), con geometría  $2\theta$  en un intervalo de 8-70  $^{\circ}2\theta$ , un tamaño de paso de 0.01° y un tiempo de paso de 10 s.

Los estudios de reducción a temperatura programada (TPR) se realizaron en un equipo Chembet 300 (Quantachrome), con detector de conductividad térmica (TCD) y usando un reactor de cuarzo. Se empleó hidrógeno (99.995 % de pureza) como gas reductor y argón (99.998 % de pureza) como gas de purga y arrastre. La muestra fue previamente desgasificada a 150 °C durante 1h en flujo de argón. El análisis se desarrolló con velocidad de calentamiento de 10°C/minuto, con una mezcla de  $\text{H}_2/\text{Ar}$  al 10 % v/v (3.1 mmol  $\text{H}_2/\text{cm}^3$ ) y velocidad de flujo de 0,27 mL (STP)/s.

Se obtuvo la información morfológica del sólido por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un equipo FEI Quanta 200, tomando 4 micrografías en diferentes sitios sobre la superficie de

las muestras. Previo a la toma de imágenes, el sólido fue metalizado con oro-paladio. Las micrografías electrónicas de transmisión (TEM) fueron obtenidas a 200 keV y temperatura ambiente, empleando un microscopio electrónico digital de transmisión FEI modelo TECNAI 20 Twin - angó 200 Kv. Las muestras del mineral fueron suspendidas en etanol por medio de sonicación; las partículas suspendidas fueron depositadas sobre una rejilla de cobre y secadas a temperatura ambiente.

La isoterma de adsorción de nitrógeno fue tomada a 77 K usando un equipo Micromeritics ASAP 2020, el intervalo de presiones relativas ( $P/P_0$ ) de trabajo fue de  $1 \times 10^{-5}$  hasta 0.99. Las muestras fueron desgasificadas a 200°C durante 24 h previo al análisis.

## 3 Resultados y discusión

El análisis químico elemental (Tabla 1) muestra que los contenidos de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son típicos de un mineral 1:1 (Pasbakhsh y col., 2012; Wang y col., 2011; Mermut y Cano, 2001). Debido a que la haloisita es un mineral de arcilla con fórmula  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , la relación en peso de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  debe ser aproximadamente de 1.2; sin embargo esta relación para una haloisita natural varía ligeramente a causa de la presencia de otros elementos (Tabla 1). La relación en peso de 1.3 encontrada para el material estudiado, indica una cantidad menor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con respecto a la correspondiente cantidad de  $\text{SiO}_2$ , probablemente debido a la presencia de impurezas de sílice (pequeñas cantidades de cuarzo detectadas por difracción de rayos X), como se ha observado en otros trabajos similares (Pasbakhsh y col., 2012; Wang y col., 2011; Mermut y Cano, 2001). Igualmente se encontraron pequeños contenidos de calcio, sodio, hierro y titanio, entre otros, que frecuentemente acompañan este mineral de arcilla ya sea haciendo parte de su estructura o como material contaminante (Pasbakhsh y col., 2012; Wang y col., 2011). En este sentido, se ha demostrado que la presencia de hierro en minerales tipo haloisita está fuertemente asociada a su morfología, y que bajos contenidos de éste favorecen estructuras principalmente nanotubulares, aunque morfologías esféricas también han sido encontradas (Joussein y col., 2005).

El análisis por difracción de rayos X en placa orientada (Fig. 1) muestra las señales típicas correspondientes a los planos  $d_{(hkl)}$  para un mineral de arcilla tipo 1:1 (espaciados  $d$ : 7.31 Å, 4.44 Å, 3.62 Å), sin la presencia de señales correspondientes

a minerales tipo 2:1. El tratamiento con etilenglicol no conduce a desplazamientos de la señal  $d_{(001)}$ , 7.31 Å, lo que demuestra que no existe una modificación en el espaciado basal causado por este tratamiento, lo cual es característico de los minerales de arcilla tipo 1:1. La calcinación de la arcilla a 500 °C por 2 horas conlleva a la desaparición de las señales características de este mineral, lo que muestra la destrucción de la estructura del material. Teniendo en cuenta este comportamiento y las señales observadas en la arcilla natural, es posible afirmar que el material analizado corresponde a un mineral de arcilla tipo caolín llamado meta-haloisita (Thorez, 2003). Igualmente, se observa la aparición de una señal hacia  $27^\circ 2\theta$ , la cual puede ser atribuida a la formación del óxido mixto que se da aproximadamente a 500 °C de acuerdo con el análisis termogravimétrico.

Las micrografías obtenidas por SEM a diferentes aumentos (Fig. 3) muestran agregados entre 5 y 30  $\mu\text{m}$  con morfología variada y superficie con apariencia muy rugosa a causa de la conformación similar a “fibras amontonadas” que son consecuencia de la posible agrupación de los nanotubos de haloisita. Se puede afirmar que la morfología de los agregados de haloisita no es homogénea y que los tamaños y formas son variados. Las micrografías obtenidas por TEM (Fig. 4) muestran claramente los nanotubos del mineral con tamaños que varían entre 80 y 600 nm de longitud. Igualmente se observan cristales irregulares y esferas distorsionadas en menores cantidades. Los resultados obtenidos por TEM confirman la naturaleza del mineral debido a la formación de nanotubos, lo cual es típico de este tipo de arcillas.

Las diferentes vibraciones observadas por espectroscopía IR fueron asignadas de acuerdo a referencias bibliográficas (Li y col., 2012; Barrientos-Ramirez y col., 2011; Wang y col., 2011; Jousein y col., 2005). El espectro IR del mineral (Fig. 5) muestra dos bandas intensas características a  $3696\text{ cm}^{-1}$  y  $3622\text{ cm}^{-1}$ , las cuales son causadas por las vibraciones de tensión O-H de los grupos hidroxilo de los sitios Al-O-H en la superficie interior de los nanotubos. El pico de absorción a  $912\text{ cm}^{-1}$  es atribuido a la vibración de deformación de los grupos hidroxilo superficiales. El agua de los poros y el agua adsorbida está indicada por la vibración de tensión a  $3448\text{ cm}^{-1}$  y la correspondiente vibración de deformación a  $1638\text{ cm}^{-1}$ . Las señales a  $1116$  y  $755\text{ cm}^{-1}$  pueden ser asignadas al estiramiento

perpendicular de los enlaces Si-O y la señal a  $1036\text{ cm}^{-1}$  al estiramiento de vibración en el plano Si-O-Si. La vibración del estiramiento asimétrico del enlace Si-O se presenta a  $794\text{ cm}^{-1}$ . La relación de intensidades en el espectro IR indica que hay una gran cantidad de grupos hidroxilo y grupos Si-O sobre la superficie de la haloisita, que son apropiados para establecer interacciones con cationes metálicos, por lo que pueden anclar partículas metálicas para obtener altas dispersiones en el caso de ser empleada como soporte catalítico.

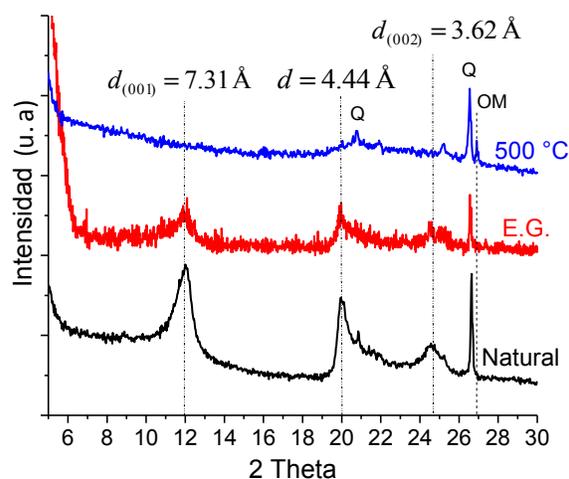


Fig. 1. Perfiles de difracción de rayos X del mineral de arcilla meta-haloisita usando la metodología propuesta por Thorez (natural, saturada con etilenglicol (E.G.) y calcinada a 500 °C). Q: cuarzo, OM: óxidomixto.

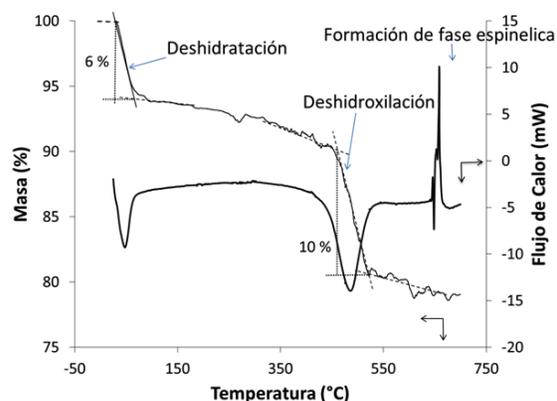


Fig. 2. Análisis termogravimétrico (TGA) y de calorimetría de barrido diferencial (DSC) para la meta-haloisita.

Tabla 1: Análisis elemental (%) del mineral de arcilla estudiado y su comparación con valores publicados (Wang y col., 2011).

	Humedad y pérdidas por ignición	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Otros
% Indicado en literatura	15.8 ± 1.2	49.0 ± 2.0	34.8 min	0.35 max	0.12 max	0.13 max	0.15 max	0.10 max	0.25 max	-
%Experimental	12.2	48.5	37.0	0.52	1.0	0.025	0.22	0.22	0.09	0.20

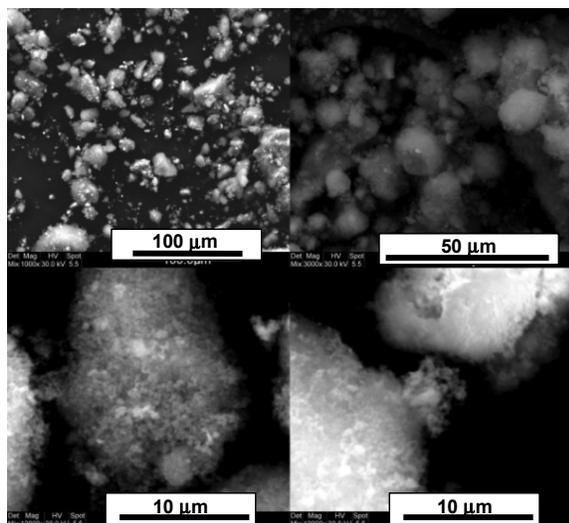


Fig. 3. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) de la meta-haloisita natural adiferentes magnificaciones.

La técnica de reducción a temperatura programada (TPR) permite entre otras, obtener información sobre la reducibilidad de las especies metálicas con diferentes estados de oxidación presentes en la arcilla, mediante la medición del consumo de hidrógeno a diferentes valores de temperatura. En este caso, según los resultados del análisis elemental, los únicos elementos presentes en una proporción considerable que pueden participar en procesos reductivos bajo las condiciones del análisis son el hierro y el titanio, por lo que en principio es posible considerar que el perfil de reducción (Fig. 6) con temperaturas de máximo consumo de hidrógeno alrededor de 530 °C, 608 °C, 660 °C y 805 °C corresponde a efectos térmicos sobre las especies reducibles de estos dos metales (Belver y col., 2004; Oliveira y col., 2003; Cañizarez y col., 1999; Long y Yang, 1999). De acuerdo a los resultados del análisis térmico, es necesario tener en cuenta que los diferentes eventos térmicos registrados muy probablemente ocurran sobre la estructura de haloisita ya destruida (parcial o totalmente) por

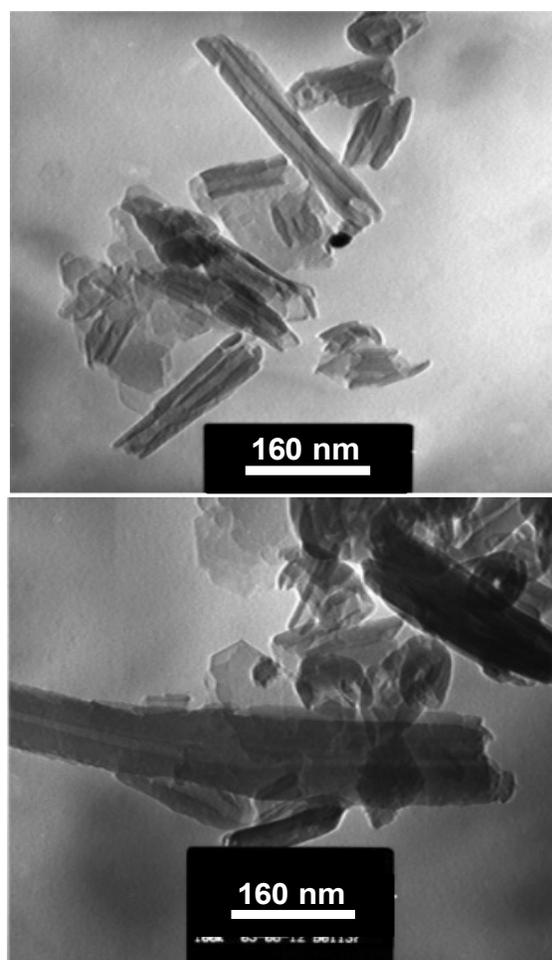


Fig. 4. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la meta-haloisita.

efectos de la temperatura. En la Fig. 6 se puede observar que, para el material en estudio aparecen cuatro señales claras: una señal de baja intensidad cercana a 530 °C, que puede ser asignada a la reducción de óxidos de hierro superficiales que son de fácil acceso (hematita - magnetita;  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Se observa una zona de mayor complejidad, en donde se distinguen dos señales claras muy

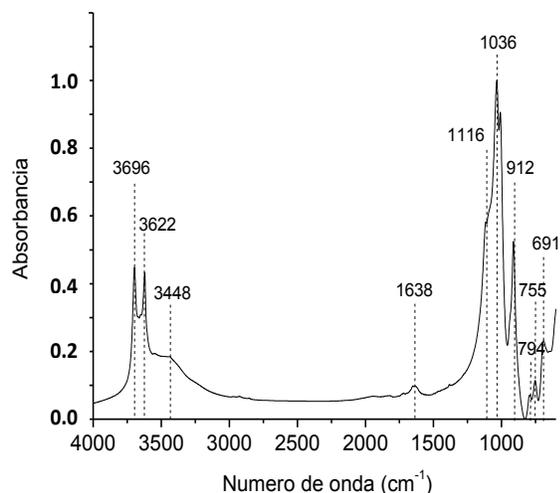


Fig. 5. Espectro IR medio de la meta-haloisita natural.

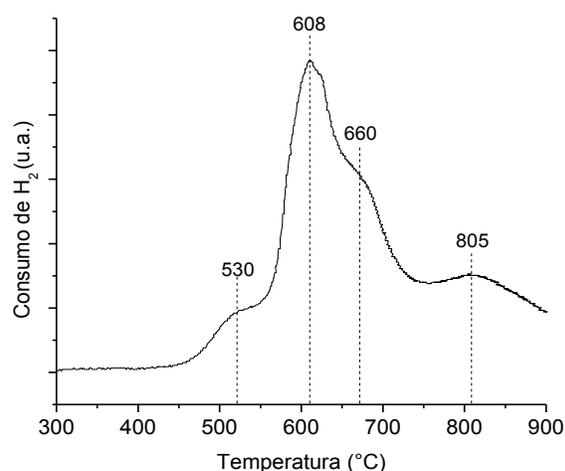


Fig. 6. Perfil de reducción a temperatura programada (TPR) obtenido para la meta-haloisita.

intensas alrededor de 608 °C y 660 °C que pueden ser asignadas a la reducción de Fe(III) a Fe(II) principalmente (Fan y col., 2007; Quincoces y col., 2004), aunque la reducción de especies de Ti también puede ocurrir hacia 610 °C (Long y Yang, 1999). Estas dos señales se asocian a la reducción del Fe<sup>3+</sup> estructural menos accesible en el material; el Fe<sup>3+</sup> en sitios más externos de la estructura del mineral colapsado se reducirá a menor temperatura que el de los sitios más internos. Finalmente, otra señal cercana a 805 °C puede ser el resultado de la reducción del Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>0</sup> (Xu y col., 2009; Lambrou y Efstathiou., 2006; Ordoñez y col., 2001).

La Fig. 7 muestra la curva de adsorción de nitrógeno para la haloisita, reflejando características

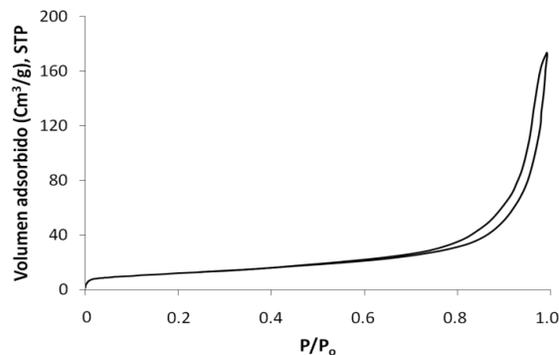


Fig. 7. Isotherma de adsorción de nitrógeno para la meta-haloisita.

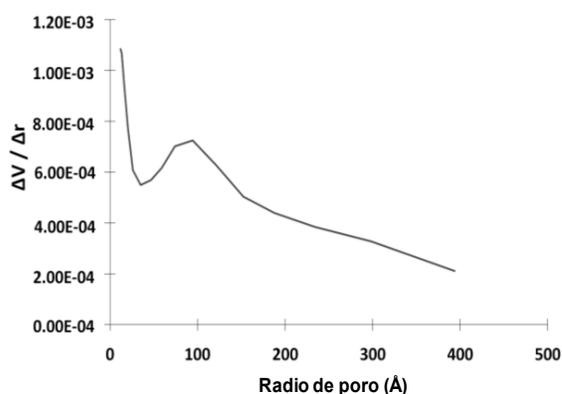


Fig. 8. Distribución de tamaño de poros para la meta-haloisita según el modelo BJH.

de isothermas tipo II y IV (según la clasificación de la IUPAC), lo que indica la existencia predominante de meso y macroporos (Zhang y col., 2012; Rouquerol y Rouquerol, 1999). A bajas presiones se presenta un incremento muy pequeño del volumen adsorbido, lo que indica la presencia de microporos en muy pequeñas cantidades. La isoterma presenta una histéresis tipo H1, característica de sólidos con poros cilíndricos o tubulares, lo cual es correspondiente con los resultados de microscopía (TEM) en donde se observó la presencia de nanotubos.

Los valores para los parámetros texturales muestran un área superficial específica (BET) de 43 m<sup>2</sup>/g, que se encuentra dentro del intervalo de valores publicado para este tipo de minerales de arcilla (Pasbakhsh y col., 2012). El área de microporos es de 9 m<sup>2</sup>/g, un valor muy bajo de microporosidad, lo que confirma que el sólido es mayoritariamente meso o macroporoso. La gráfica de distribución de tamaño de poros (Fig. 8), construida por el método BJH, revela la existencia de volúmenes de poro relativamente

altos en la región mesoporosa, dicha distribución es monomodal con un máximo en el intervalo de radios de poro entre 50-150 Å y una línea base elevada entre 150 y 400 Å, indicando claramente el carácter mesoporoso del sólido. El volumen total de poro según el método de Gurvitsch es de 0.2685 cm<sup>3</sup>/g.

## Conclusiones

Se caracterizó una arcilla de origen colombiano con potencial de explotación y utilidad en la preparación de nuevos materiales. Los resultados del análisis químico elemental y de la difracción de rayos X permitieron concluir que este mineral corresponde a una meta-haloisita, mineralógicamente apreciable por su elevada pureza, con mínimos contenidos de elementos posiblemente contaminantes y sin fases cristalinas detectables diferentes a la haloisita y el cuarzo. Las imágenes de microscopía electrónica permitieron confirmar la morfología típica del mineral, con formación de nanotubos entre 80 y 600 nm de longitud (observados por TEM). El análisis textural, realizado mediante adsorción de nitrógeno, permite clasificar la haloisita estudiada como un material predominantemente mesoporoso, con área superficial de 43 m<sup>2</sup>/g y la mayor frecuencia de poros con valores de radio entre 50-150 Å. El análisis térmico, los resultados de IR y de reducción a temperatura programada (TPR) permitieron conocer a profundidad las características del mineral estudiado, revelando su potencial aplicación en el diseño y preparación de catalizadores heterogéneos en procedimientos cuya temperatura no supere los 450 °C.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Colombia (Facultad de Ciencias, Sede Bogotá) por el apoyo logístico. Una parte de este trabajo se desarrolló en el Laboratorio 125 (Lab-DRES: Laboratorio de Diseño y Reactividad de Estructuras Sólidas) de la UNAL-Bogotá.

## Referencias

Bates, T. F., Hildebrand, F. A. y Swineford, A. (1950). Morphology and structure of endellite and halloysite. *The American Mineralogist* 35, 463-484.

Barrientos-Ramírez, S., Oca-Ramírez, G. M., Ramos-Fernández, E. V., Sepúlveda-Escribano, A., Pastor-Blas, M.M. y González-Montiel, A. (2011). Surface modification of natural halloysite clay nanotubes with aminosilanes. Application as catalyst supports in the atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate. *Applied Catalysis A* 406, 22-33.

Barrientos-Ramírez, S., Ramos-Fernández, E.V., Silvestre-Albero, J., Sepúlveda-Escribano, A., Pastor-Blas, M.M. y González-Montiel, A. (2009). Use of nanotubes of natural halloysite as catalyst support in the atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate. *Microporous and Mesoporous Materials* 120, 132-140.

Belver, C., Bañares-Muñoz, M.A. y Vicente, M.A. (2004). Fe-saponite pillared and impregnated catalysts I. Preparation and characterization. *Applied Catalysis B* 50, 101-112.

Brigatti, M.F., Galan, E. y Theng, B.K.G. (2006). Structures and Mineralogy of Clay Minerals. En: *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science 1*. (F. Bergaya, B.K.G. Theng y G. Lagaly, eds.), Pp. 19-86. Elsevier.

Cañizares, P., Valverde, J. L., Sun, K. M. R. y Molina, C. B. (1999). Synthesis and characterization of PILCs with single and mixed oxide pillars prepared from two different bentonites. A comparative study. *Microporous and Mesoporous Materials* 29, 267-281.

Cheng, H., Yang, Y., Liu, Q., Zhang, J. y Frost, R. L. (2010). A spectroscopic comparison of selected Chinese kaolinite, coal bearing kaolinite and halloysite-A mid-infrared and near-infrared study. *Spectrochimica Acta A* 77, 856-861.

Fan, H., Xie, K., Shanguan, J., Shen, F. y Li, C. (2007). Effect of Calcium Oxide Additive on the Performance of Iron Oxide Sorbent for High-Temperature Coal Gas Desulfurization. *Journal of Natural Gas Chemistry* 16, 404-408.

Joussein, E., Petit, S. y Delvaux, B. (2007). Behavior of halloysite clay under formamide treatment. *Applied Clay Science* 35, 17-24.

Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D. y Delvaux, B. (2005). Halloysite clay minerals: a review. *Clay Minerals* 40, 383-426.

- Lambrou, P. S. y Efstathiou, A. M. (2006). The effects of Fe on the oxygen storage and release properties of model Pd-Rh/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> three-way catalyst. *Journal of Catalysis* 240, 182-193.
- Levis, S. R. y Deasy, P. B. (2002). Characterization of halloysite for use as a microtubular drug delivery system. *International Journal of Pharmaceutics* 243, 125-134.
- Li, R., He, Q., Hu, Z., Zhang, S., Zhang, L. y Chang, X. (2012). Highly selective solid-phase extraction of trace Pd(II) by murexide functionalized halloysite nanotubes. *Analytica Chimica Acta* 713, 136-144.
- Long, R. Q. y Yang, R. T. (1999). Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by Ammonia over Fe<sup>3+</sup>-Exchanged TiO<sub>2</sub>-Pillared Clay Catalysts. *Journal of Catalysis* 186, 254-268.
- Luo, P., Zhao, Y., Zhang, B., Liu, J., Yang, Y. y Liu, J. (2010). Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. *Water Research* 44, 1489-1497.
- Lvov, Y.M., Shchukin, D.G., Mohwald, H. y Price, R.R. (2008). Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents. *ACS Nano* 2, 814-820.
- Machado, G. S., Castro, K. A. D. F., Wypych, F. y Nakagaki, S. (2008). Immobilization of metalloporphyrins into nanotubes of natural halloysite toward selective catalysts for oxidation reactions. *Journal of Molecular Catalysis A* 283, 99-107.
- Marney, D.C.O., Russell, L.J., Wu D.Y., Nguyen, T., Cramm, D., Rigopoulos, N., Wright, N. y Greaves, M. (2008). The suitability of halloysite nanotubes as a fire retardant for nylon 6. *Polymer Degradation and Stability* 93, 1971-1978.
- Martinez, M. S., Ballbe, L. E. (1985). Método de diferenciación de Caolinitas y Cloritas. *Acta Geológica Hispánica* 20, 245-255.
- Mermut, A. R. y Cano, A. F. (2001). Baseline studies of the clay minerals society source clays: chemical analyses of major elements. *Clays and Clay Minerals* 49, 381-386.
- Nicolini, K. P., Fukamachi, C. R. B., Wypych, F. y Mangrich, A. S. (2009). Dehydrated halloysite intercalated mechanochemically with urea: Thermal behavior and structural aspects. *Journal of Colloid and Interface Science* 338, 474-479.
- Oliveira, L. C. A., Rios, R. V. R. A., Fabris, J. D., Sapag, K., Garg, V. K. y Lago, R. M. (2003). Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water. *Applied Clay Science* 22, 169-177.
- Ordóñez, S., Sastre, H. y Díez, F. V. (2001). Characterisation and deactivation studies of sulfided red mud used as catalyst for the hydrodechlorination of tetrachloroethylene. *Applied Catalysis B29*, 263-273.
- Pabst, W., Kuneš, K., Havrda, J. y Gregorová, E. (2000). A note on particle size analyses of kaolins and clays. *Journal of the European Ceramic Society* 20, 1429-1437.
- Pasbakhsh, P., Churchman, G. J., Keeling, J. L. (2013). Characterization of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers. *Applied Clay Science* 74, 47-57.
- Quincoces, C. E., Basaldella, E. I., De Vargas, S. P. y González, M. G. (2004). Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst from kaolinite for the dry reforming of methane. *Materials Letters* 58, 272-275.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J. (1999). *Adsorption by Power and Porous Solids*, Academic Press, London.
- Shchukin, D.G., Lamaka, S.V., Yasakau, K.A., Zheludkevich, M.L., Ferreira, M.G.S. y Moehwald, H. (2008). Active anticorrosion coatings with halloysite nanocontainers. *Journal of Physical Chemistry C* 112, 958-964.
- Thorez, J. (2003). *Practical XRD analysis of clay minerals*. Workshop. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.
- Viseras, M.T., Aguzzi, C., Cerezo, P., Viseras, C. y Valenzuela, C. (2008). Equilibrium and kinetics of 5-aminosalicylic acid adsorption of halloysite. *Microporous and Mesoporous Materials* 108, 112-116.

- Wang, L., Chen, J., Ge, L., Zhu, Z. y Rudolph, V. (2011). Halloysite-Nanotube-Supported Ru Nanoparticles for Ammonia Catalytic Decomposition to Produce CO<sub>x</sub>-Free Hydrogen. *Energy and Fuels* 25, 3408-3416.
- Xu, A., Yang, M., Yao, H, Du, H. y Sun, C. (2009). Rectorite as catalyst for wet air oxidation of phenol. *Applied Clay Science* 43, 435-438.
- Zhang, A.-B., Pan, L., Zhang, H.-Y., Liu, S.-T., Ye, Y., Xia, M.-S. y Chen, X.-G. (2012). Effects of acid treatment on the physico-chemical and pore characteristics of halloysite. *Colloids and Surfaces A396*, 182-188.