

Estabilidad térmica de la montmorillonita Trancos conteniendo pilares de alúmina y alúmina-óxido de lantano

J. M. TRILLO, M. D. ALBA, M. A. CASTRO, J. POYATO, M. M. TOBIAS

Departamento de Química Inorgánica. Instituto de Ciencias de Materiales
Universidad de Sevilla, C.S.I.C. Apdo. de Correos 874. Sevilla

RESUMEN.—Estabilidad térmica de la montmorillonita Trancos conteniendo pilares de alúmina y alúmina-óxido de lantano.

Se ha investigado el efecto de diversos tratamientos térmicos sobre la estructura porosa de una montmorillonita denominada Trancos que dan lugar a pilares de óxido de aluminio una, y óxido de aluminio-lantano, la otra. Para ello, se han usado las técnicas de difracción de rayos X, adsorción de nitrógeno, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier.

Los diagramas de difracción de rayos X de las muestras iniciales presentan espaciados basales ligeramente superiores a 18 Å. El óxido de lantano posee un efecto negativo sobre la estabilidad térmica de los pilares, pero aumenta la acidez de tipo Brønsted en la muestra no tratada.

ABSTRACT.—Thermal stability of Trancos montmorillonite pillared by alumina and alumina-lanthana.

The effect of various thermal treatments on the porous structure of Trancos montmorillonite which give rise to pillars of alumina and alumina-lanthana was investigated by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption measurements, scanning electron microscopy (SEM) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR).

The XRD patterns of the original samples correspond to a basal spacing slightly higher 18 Å. The lanthana causes a negative effect on the thermal stability of the pillars but it enhances the Brønsted acidity of the fresh sample.

1. INTRODUCCION

Las *esmeclitas* poseen interés potencial como componentes de sólidos activos en reacciones catalíticas heterogéneas. En relación con dicha aplicación, se viene estudiando la formación de pilares entre las láminas, los cuales dan lugar a elevados espaciados basales. Con ello se consiguen volúmenes de poros y áreas superficiales específicas grandes a temperaturas altas, para las cuales las capas estructurales se colapsan en ausencia de tales pilares.

La naturaleza de los pilares formados hasta ahora es diversa, si bien se han investigado principalmente los de óxido de aluminio (1). Las disoluciones de Al(III) parcialmente hidrolizadas, con relaciones molares OH/Al entre 1 y 2,5 contienen el catión polímero $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}^{+7}$, constituido por 12 aluminios octaédricos y uno tetraédrico, según se ha podido determinar por RMN (2). La intercalación de *esmeclitas* con dicho catión, según sugieren medidas realizadas de MAS-RMN (3), produce espaciados basales ligeramente inferiores a 18 Å, cuando se calcina la muestra a 300°C para formar el pilar de óxido de aluminio.

Las propiedades finales dependen de la *esmeclita* empleada, así como de las condiciones de preparación. El primer hecho ha sido recientemente estudiado por Fripiat y cols., alcanzándose la conclusión de que las sustituciones en la capa tetraédrica determinan una ordenación mayor de los pilares. En estudios previos se ha utilizado una montmorillonita, denominada Trancos, la cual posee precisamente una proporción elevada de sustituciones isomórficas en la capa tetraédrica, superior a la mostrada por las montmorillonitas más empleadas hasta la fecha para la formación de pilares (5).

La montmorillonita Trancos mencionada posee, al mismo tiempo, otras dos cualidades importantes; un área superficial grande, de unos $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, y un contenido en óxido de hierro moderado, inferior, por ejemplo, a la de Wyoming (5). Las *esmeclitas* presentan la dificultad frente a las zeolitas, a las cuales tratan de sustituir en las reacciones de craqueo, de una mayor pérdida de actividad por envenenamiento, relacionada con el contenido en hierro (6).

El objetivo del trabajo presente consiste en el examen de la posible formación de pilares en la montmorillonita Trancos, en condiciones análogas a las descritas en la bibliografía para otras *esmeclitas*. Se trata de un primer estudio, el cual habrá de ser completado con medidas de estabilidad hidrotérmica, a presiones elevadas de H_2O y de actividad catalítica.

Los pilares de óxido de aluminio son estables hasta temperaturas alrededor de 500°C, si bien la estabilidad depende de la atmósfera. La mayoría de los estudios se han realizado hasta ahora en ausencia de vapor de agua o a presiones parciales bajas.

La mencionada estabilidad térmica se ha pretendido aumentar en trabajos previos por diversos procedimientos. Algunos han consistido en el empleo de iones lantánidos como cationes de cambio, bien saturando inicialmente la *esmeclita*, o una vez formado los pilares (7-9). En este trabajo se ha incluido como objetivo adicional el estudio del efecto de la adición de lantano (III) al pilar de óxido de aluminio, según un procedimiento no descrito aún en la bibliografía. El efecto promotor de los óxidos de elementos 4f respecto de las propiedades superficiales y de constitución de otros óxidos es bien conocido en procesos catalíticos heterogéneos. En esta primera publicación se pretende examinar la influencia sobre el espaciado basal.

Recibido el 20-2-90 y aceptado el 30-4-90.

2. METODOS EXPERIMENTALES

Los diagramas de difracción de rayos X del material policristalino se obtuvieron en un instrumento Siemens Kristalloflex D-500, usándose radiación $\text{CuK}\alpha$, filtro de níquel, 36 kV y 26 mA. El espaciado basal correspondiente a la reflexión (001) se midió en preparaciones no orientadas; para el cálculo de la dimensión b de la celda unidad, a partir de la reflexión (060), se incorporó cuarzo como patrón y se tomó el valor medio de una serie de diagramas.

La superficie específica se determinó por el método BET en equipo Micromeritics, modelo 2200 A, usándose N_2 a 77,35 K como adsorbato. La temperatura previa de desgasificación se estableció en 300°C y el tiempo en cuatro horas, después de realizar algunos ensayos.

Las observaciones al microscopio electrónico de barrido se llevaron a cabo en un instrumento ISI, modelo SS-40, dotado de sonda para efectuar análisis por dispersión de energías de rayos X.

Los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier, FTIR, se registraron en un aparato Nicolet, modelo 5 DXE, diluyéndose la muestra con KBr y formándose pastillas bajo una presión de 5 kg/cm⁻².

Finalmente, los tratamientos térmicos se han realizado en un reactor de acero inoxidable diseñado y construido con tal fin, dotado de medidores-controladores de la presión, temperatura y flujo. En el trabajo presente, todos los tratamientos tuvieron lugar bajo un flujo de N_2 de 30 cm³ min⁻¹ a la presión de 1,1 atm.

3. PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Se ha empleado una montmorillonita denominada Trancos (10), procedente de Gador (Almería). En primer lugar se seleccionó la fracción de partículas de diámetro inferior a 2 μm , eliminándose, a continuación, los carbonatos y la materia orgánica contenidos.

Una porción de la montmorillonita se saturó con sodio, obteniéndose así la muestra de referencia Na-M.

La formación de pilares se realizó según el método descrito por Yamanaka y Brindley (11). Se preparó una disolución 0,01 M de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, neutralizándose con otra 0,1 M de NaOH hasta alcanzar la relación molar OH/Al de 1,84. El pH final fue de 4,32. La disolución se trató a reflujo durante diez horas, a una temperatura de 85-95°C, debido a las ventajas observadas respecto del envejecimiento lento a temperatura ambiente (8). El proceso de intercalación se llevó a cabo con partes alícuotas de 25 ml de la disolución anterior y 300 mg de montmorillonita. La dispersión se favoreció con ultrasonidos y mantuvo durante un período de tres horas previamente a la separación por centrifugación. Esta etapa se repitió cuatro veces. Una vez transcurrida la última, se secó la muestra a temperatura ambiente, en vacío. Finalmente, se descompusieron los posibles pilares de hidróxido de aluminio a óxido, a 300°C en corriente de N_2 , durante cinco horas. La muestra resultante se denominará en adelante Al-CLM. El espaciado basal disminuyó con el último tratamiento desde 19,2 Å a 18,2 Å.

De modo análogo al descrito, se preparó otra muestra de montmorillonita con pilares de aluminio dopados con lantano. Para ello se preparó una disolución de 0,01 M de Al(III) y $4,0 \cdot 10^{-4}$ M de La(III). En este caso, el pH final después de la neutralización parcial, para la relación molar OH/Al

de 1,84 fue de 4,77 unidades. Durante la etapa de calcinación a 300°C, el espaciado correspondiente a la reflexión (001) disminuyó desde 18,8 Å a 18,4 Å. La muestra se denominará Al/La-CLM.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. Fórmula estructural

El análisis químico de la montmorillonita saturada con sodio se realizó mediante fluorescencia de rayos X, obteniéndose la composición:

SiO_2 (57,73%), Al_2O_3 (22,10%), MgO (3,52%), Na_2O (3,15%), Fe_2O_3 (2,82%), TiO_2 (0,17%), CaO (0,16%), K_2O (0,06%), Mn_2O_3 (0,05%), ZnO (0,02%), SrO (0,01%), Otros (0,10%), H_2O (10,18%).

Dicha composición se corresponde con la fórmula estructural:



El déficit de carga calculado por celda unidad es de 0,87 correspondiendo 0,36 a la capa tetraédrica y 0,51 a la octaédrica. Si bien predomina la contribución procedente de la capa octaédrica, es importante la de la capa tetraédrica. Se ha aplicado el ensayo de Green-Kelly (12) para diferenciar entre montmorillonita y beydellita, habiendo mostrado la muestra su incapacidad para expandir con glicerina, después de saturar con litio y calentar en aire durante 24 horas. Ello implica que la esmectita, no obstante poseer un 41% de sustituciones tetraédricas debe considerarse como una montmorillonita.

Con el objeto de examinar la eficacia de intercambio con la disolución envejecida del nitrato de aluminio, se ha analizado el contenido de las tres muestras estudiadas, expresándose en la tabla I, en tanto por ciento de Al_2O_3 . Se observa un incremento del 6,49% respecto de la montmorillonita sódica, así como una influencia nula del dopado con lantano.

En la cantidad fijada de aluminio influyen las condiciones de la hidrólisis de la disolución de aluminio en un mayor grado que la naturaleza de la montmorillonita (13). Modificándose dichas condiciones se han obtenido incrementos en el tanto por ciento de Al_2O_3 desde unas unidades a un 25% (14). Sin embargo, es preciso hacer constar que el espaciado basal inicial y su variación con los tratamientos térmicos no se ven afectados sensiblemente por la cantidad fijada de aluminio.

La proporción de aluminio retenido por la montmorillonita empleada en el presente trabajo es algo menor que la observada en la bibliografía en otros casos, en los cuales las condiciones de preparación fueron análogas.

4.2. Estudio por DRX

Se han examinado las reflexiones (001) y (060). A partir de la primera se ha calculado el espaciado expresado en la tabla II para las muestras tratadas, en corriente de N_2 , a las temperaturas indicadas. En todos los casos, las muestras se han estabilizado a una humedad relativa próxima a un 60% después del tratamiento térmico.

TABLA I
CONTENIDO DE ALUMINIO

Muestra	Al ₂ O ₃ (%)
Na-M	23,60
Al-CLM	30,09
Al/La-CLM	30,09

La muestra Na-M de referencia muestra un espaciado de 12,6 Å, el cual no se modifica con los diversos tratamientos, incluido el de 700°C. Asimismo, esta muestra no pierde su capacidad de expandir a presiones relativas crecientes de H₂O en todo el intervalo de temperaturas.

Las muestras Al-CLM y Al/La-CLM no expanden en ningún caso, lo cual se halla de acuerdo con la formación de pilares. El espaciado inicial a 300°C es superior al expresado en la bibliografía (4). Este último es de alrededor de 17,5 Å para las diversas montmorillonitas empleadas, con los contenidos muy diferentes de aluminio ya mencionados. El número de montmorillonitas distintas empleadas hasta ahora ha sido muy reducido, siendo en cambio muy abundantes los estudios sobre diversas condiciones de preparación.

El comportamiento de la muestra Al-CLM frente a los tratamientos térmicos es análogo al señalado en la bibliografía para otras estudiadas, si bien es de hacer notar que aún a 500°C se mantiene un valor del espaciado basal superior a 17 Å, lo cual no ocurre cuando la montmorillonita de parti-

da es, por ejemplo, una estándar de Wyoming (13). A partir de unos 700°C se observa, como en otros casos, la aparición en el diagrama de DRX de una banda ancha (fig. 1).

El efecto de la adición de lantano se manifiesta en valores inferiores del espaciado a 400° y 500°C. Así pues, no se puede concluir la existencia de un efecto promotor positivo sobre el parámetro d(001).

No es usual en los estudios sobre montmorillonitas conteniendo pilares el empleo de la dimensión b de la celda unidad, el cual, se relaciona directamente con la cristalinidad (15,16). Es bien conocido que el parámetro b depende de las sustituciones isomórficas y del grado de hidratación. En la tabla III se muestran los valores de b para las tres muestras estudiadas. En el caso de la montmorillonita saturada con sodio, se observa una disminución apreciable a partir de 500°C, temperatura a la cual se inicia la pérdida de grupos OH estructurales. En cambio, en las muestras contienien-

TABLA II
ESPACIADO (Å) CORRESPONDIENTE
A LA REFLEXION (001)

Temperatura calcinación (°C)	MUESTRA	
	Al-CLM	Al/La-CLM
300	18,2	18,4
400	18,0	17,3
500	17,2	16,2
600	16,4	16,1
700	b.a.	b.a.

b.a.: banda ancha

do pilares ocurre una disminución notable a 400°C, lo cual implica un cierto reajuste estructural, al cual no suele hacerse mención en los trabajos sobre estos materiales. La emigración de cationes desde el espacio interlamilar a la capa octaédrica debería corresponderse con un aumento de b, de manera que la contracción observada de la celda unidad a 400°C debe ser motivo de un estudio aparte, habiéndose de comprobar si la deshidroxilación se inicia a menor temperatura en las montmorillonitas conteniendo pilares. A partir de 500°C el diagrama de DRX muestra en la línea correspondiente a la reflexión (060) una banda, la cual va ensanchándose y no permite medir con precisión el valor de b.

TABLA III
DIMENSION b (Å) DE LA CELDA UNIDAD

Temperatura calcinación (°C)	MUESTRA		
	Na-M	Al-CLM	Al/La-CLM
300	8,973	8,970	8,964
400	8,970	8,946	8,946
500	8,957	8,936	—

Precisión ± 0,03 Å.

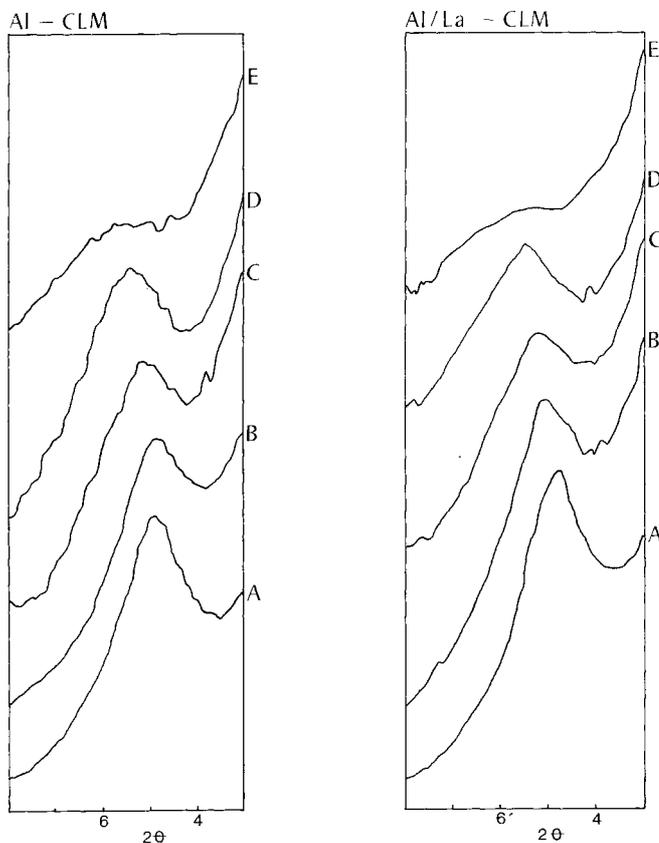


Fig. 1.—Diagramas de difracción de rayos X de las muestras Al-CLM y Al/La-CLM tratadas a: 300°C (A), 400°C (B), 500°C (C), 600°C (D) y 700°C (E).

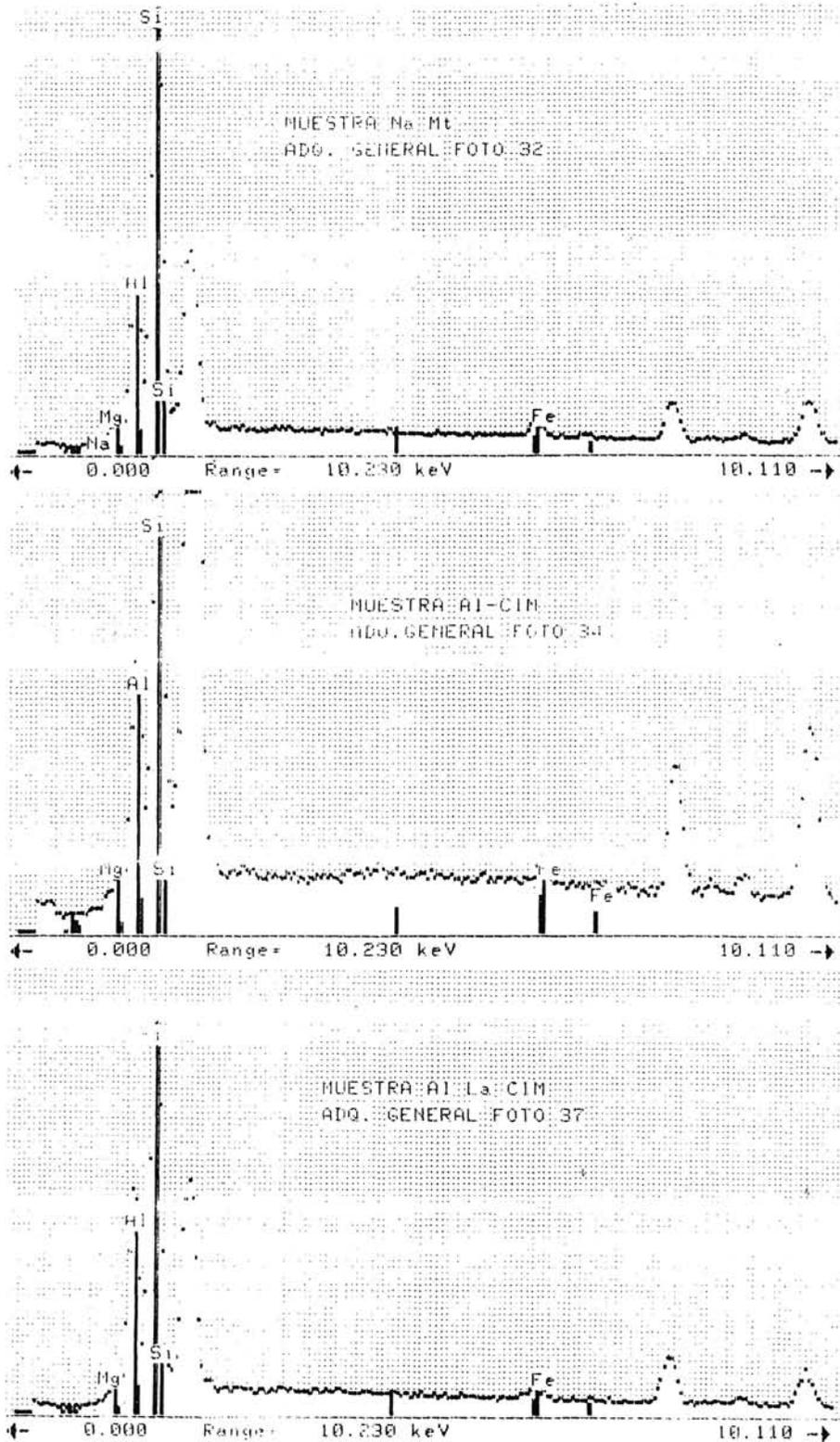


Fig. 2.—Espectros de energía dispersiva de radiaciones X de las muestras tratadas a 300°C.

4.3. Superficie específica

Entre las propiedades más utilizadas para caracterizar las montmorillonitas conteniendo pilares se halla la superficie específica S_{BET} . Los valores iniciales de las muestras descritos hasta ahora en la bibliografía no superan los $80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, alcanzándose valores más altos de $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ con la formación de pilares. En el caso presente —tabla IV— el valor de la muestra sin pilares es de unos $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

El empleo de la magnitud S_{BET} , no obstante la generalidad de su uso, es dudoso, dada la dificultad de aplicar la ecuación BET a sólidos microporosos (17). Los valores que se observan en la bibliografía no se corresponden con la superficie externa exclusivamente, ni tampoco con la suma de ésta más la correspondiente al espacio interlamilar. A pesar de ello, y con el propósito de cumplir con el objetivo de comparar el comportamiento de la montmorillonita Trancos con el de otras descritas en la bibliografía, se ha examinado la evolución de la magnitud S_{BET} con el tatemiento térmico. Como ocurre con otras montmorillonitas conteniendo pilares de óxido de aluminio, sin ningún elemento promotor, se observa una disminución importante a partir de 500°C . A 700°C , la muestra conteniendo lantano presenta prácticamente el mismo valor que la montmorillonita sódica a 500°C y 700°C , mientras que la Al-CLM posee un valor notablemente superior, prácticamente el doble, a partir de 500°C .

4.4. Microscopía electrónica de barrido

Se han examinado las muestras, con el objeto de establecer diferencias en la morfología de las partículas; al mismo tiempo, se ha llevado a cabo el microanálisis de las muestras dispersión de energías de rayos X, con el objeto de investigar la homogeneidad en la composición de las mismas. En cuanto al último aspecto, no se ha observado variación

TABLA IV

SUPERFICIE ESPECIFICA ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)

Temperatura calcinación ($^\circ\text{C}$)	MUESTRA		
	Na-M	Al-CLM	Al/La-CLM
300	92	223	215
400	99	216	170
500	77	148	92
600	39	97	61
700	22	50	24

alguna en la composición. La figura 2 muestra el diagrama de dispersión de energía de las radiaciones X para las tres muestras estudiadas; la relación entre las intensidades para los elementos Si y Al se corresponden con la proporción molar aducida del análisis químico efectuado por absorción atómica 2,1 en la muestra Na—M y 1,5 para la Al-CLM y Al/La-CLM. Las microfotografías muestran en todos los casos estados elevados de agregación. La asociación predominante es de arista-cara, si bien se observan igualmente orientación paralela, cara-cara. Las montmorillonitas pilareadas muestran un mayor contenido de partículas pequeñas, de diámetro inferior a $1 \mu\text{m}$ y una mayor microporosidad. La adición de lantano no produce diferencias observables mediante esta técnica experimental.

4.5. Espectros de FTIR

En relación con la inmovilización de residuos radiactivos en depósitos continentales, se ha estudiado previamente la interacción de diversos iones lantánidos con la montmorillonita Trancos, por medio de espectroscopía FTIR (18). En particular, se ha examinado el proceso de difusión de dichos

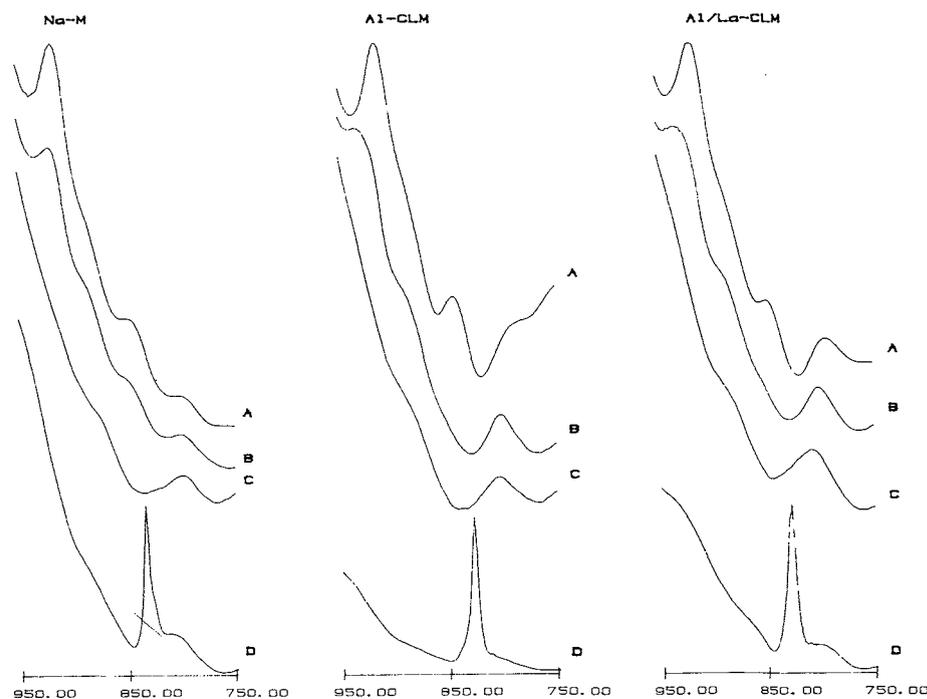
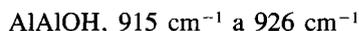


Fig. 3.—Espectros FTIR entre 950 a 750 cm^{-1} , de las muestras tratadas a: 300°C (A), 400°C (B), 500°C (C) y 600°C (D).

iones desde sus posiciones interlaminares a huecos en la capa octaédrica, lo cual produciría desviaciones en la posición de los modos normales de tensión de los OH estructurales (19). La figura 3 muestra el cambio de los espectros FTIR con los tratamientos térmicos. Aparte del cambio producido por la pérdida de OH estructurales a 600°C, se observan desviaciones en las posiciones de los modos normales mencionados en las muestras conteniendo pilares. El efecto es particularmente importante en la muestra con lantano donde se mide la desviación:



Dicha desviación puede interpretarse como una consecuencia de la ocupación de vacantes octaédricas por iones inter-

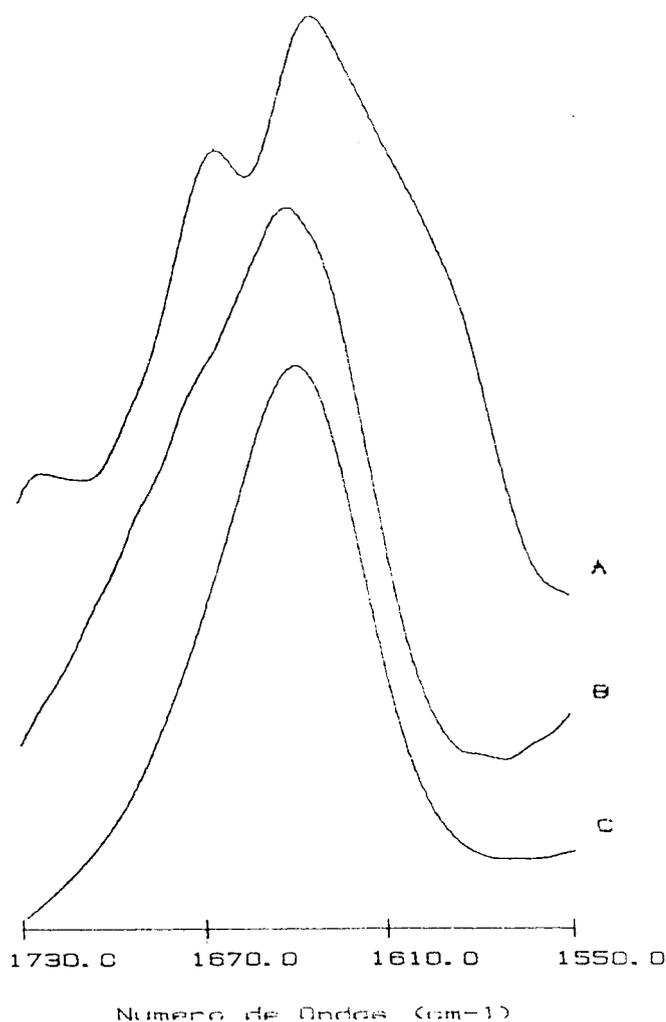


Fig. 4.—Espectros FIRT entre 1.730 a 1.550 cm^{-1} de las muestras: Na-M (A), Al-CLM (B) y Al/La-CLM (C), tratadas a 300°C.

laminares, según se ha estimado en la explicación del ensayo de Green-Kelly para el litio (12). Ello afectaría a la naturaleza de los sitios activos durante la aplicación de estos sólidos en reacciones catalíticas heterogéneas.

En relación con la actividad catalítica es igualmente importante la acidez Brönsted. Las montmorillonitas ácidas muestran espectros de IR con bandas de absorción a 2.900

y 1.700 cm^{-1} , las cuales han sido adscritas a iones hidronios (20). La figura 4 muestra espectros bien diferenciados para las tres muestras estudiadas. De ellas, la que contiene lantano se corresponde con un contenido inicial mayor de iones hidronios.

5. CONCLUSIONES

La montmorillonita de denominación Trancos intercalada con hidroxipolicaciones de aluminio alcanza un espaciado basal superior a 18 Å, cuando se calcina a 300°C. Dicho valor es algo más elevado que el observado con otras montmorillonitas. La estabilidad térmica de la montmorillonita conteniendo pilares de óxido de aluminio, en una atmósfera exenta de vapor de agua, es análoga a la observada en otros casos en ausencia de promotores, poseyendo aún a 600°C un espaciado superior a 16 Å. En consecuencia, las propiedades particulares de la presente montmorillonita, respecto de su elevado desarrollo superficial y distribución de la deficiencia de carga, aconsejan su utilización como material de partida para la preparación de sólidos con pilares de potencial importancia en procesos catalíticos heterogéneos.

La adición de lantano, de la forma descrita en el trabajo, no ejerce un efecto positivo sobre la estabilidad térmica de la muestra, si bien modifica la naturaleza de los posibles sitios activos. Se observan modificaciones en los espectros de FTIR con los tratamientos térmicos, los cuales pueden ser interpretados como consecuencia de la fijación de iones lantánidos en posiciones vacantes de la capa octaédrica.

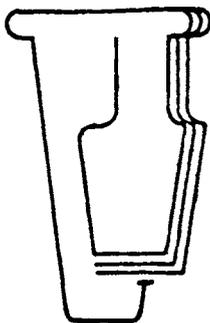
AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la CICYT la financiación recibida a través del Proyecto MAT-88-0195.

5. BIBLIOGRAFIA

1. FIGUERAS, F.: Pillared Clays as Catalysts. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 30 (1988) 3, 457-499.
2. AKITT, J. W., GREENWOOD, N. N., KHANDERWAL, B. L. y LESTER, G. D.: ^{27}Al Nuclear Magnetic Resonance Studies of the hidrolisis and Polymerisation of the Hexa-aquo-aluminium (III) Cation. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1972) 604-610.
3. PLEE, D., BORG, F., GATINEAU, L. y FRIPIAT, J. J.: High-Resolution Solid State ^{27}Al and ^{29}Si Nuclear Magnetic Resonance Study of Pillared Clays. *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 2362-2369.
4. PLEE, D., GATINEAU, L. y FRIPIAT, J. J.: Pillaring Processes of Smectites with and without Tetrahedral Substitution. *Clays and Clay Miner.*, 35 (1987) 2, 81-88.
5. YAMANAKA, S. y BRINDLEY, G. W.: High Surface area solids obtained by reaction of montmorillonite with zirconyl chloride. *Clays and Clay Miner.*, 27 (1979) 2, 119-124.
6. OCELLI, M. L. y LESTER, J. E.: Nature of Active Sites and Coking Reactions in a Pillared Clay Mineral. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 24 (1985) 27-32.
7. SHABTAI, J., MARIA ROSELL y TOKARZ, M.: Cross-

- linked smectites. III. Synthesis and properties of hydroxy-aluminium hectorites and fluorhectorites. *Clays and Clay Miner.*, 32 (1984) 2, 99-107.
8. TOKARZ, M. y SHABTAI, J.: Cross-linked smectites. IV. Preparation and Properties of hidroxyaluminium-pillared Ce- and La-montmorillonites and fluorinated NH_4^+ -montmorillonites. *Clays and Clay Miner.*, 33 (1985) 2, 89-98.
 9. TOKARZ, M.: Physico-chemical properties of hydroxy-Al cross-linked Ce-, La-, and Na-Nontronites. *Uppsala Symposium Clay Minerals Modern Society*. (1985) 202-210.
 10. REYES, E., HUERTAS, F. y LINARES, J.: Génesis y geoquímica de esmectitas de Andalucía (España). *Proceedings First Congr. Bentonites*. Edit. A. Pietracaprina (Sassari-Cagliari, Cerdeña, 1978) 149-173.
 11. BRINDLEY, G. W. y YAMANAKA, S.: A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers. *Amer. Miner.*, 64 (1979) 830-835.
 12. GREEN-KELLY, R.: Irreversible dehydration in montmorillonite. Part II. *Clay Miner. Bull.*, 2 (1953) 52-56.
 13. STACEY, M. H.: Alumina-Pillared Clays and their adsorptive properties. *Catal. Tod.*, 2 (1988) 621-631.
 14. TICHIT, D., FAJULA, F., FIGUERAS, F., GUEGUEN, C. y BOSQUET, J.: Fluid Catalytic Cracking: Role in Modern Refining. Cap. 15. *Edit. M. L. Ocelli* (1988) 237-252.
 15. RADOSLOVICH, E. W. y NORRISH, K.: The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates. I. Some structural considerations. *Amer. Miner.*, 47 (1962) 599-616.
 16. RADOSLOVICH, E. W.: The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates. II. Regression relations. *Ibid.*, 47 (1962) 617-636.
 17. SING, K. S. W., EVERETT, D. H., HAUL, R. A. W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R. A., ROUQUEROL, J. y SIEMIENIEWSKA, T.: Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. *Pure & Appl. Chem.*, 57 (1985) 4, 603-619.
 18. TOBIAS, M. M., POYATO, J. y TRILLO, J. M.: Swelling of lanthanide (La, Nd, Gd) montmorillonites heated in air and under vacuum. *J. Mat. Sci.*, 24 (1989), 3254-3260.
 19. CALVET, R. y PROST, R.: Cation Migration into Empty Octahedral Sites and Surface Properties of Clays. *Clays and Clay Miner.*, 19 (1971) 175-186.
 20. RUSSELL, J. D. y FRASER, A. R.: I. R. Spectroscopy Evidence for Interaction between Hydronium Ions and Lattice OH Groups in Montmorillonite. *Clays and Clay Miner.*, 19 (1971) 55-59.



Vidrio Latinoamericano

UTILICENOS PARA LA PUBLICACION DE SUS PROPAGANDAS Y ARTICULOS TECNICOS
 UTILISEZ NOS SERVICES POUR LA PUBLICATION DE VOS PUBLICITES ET ARTICLES TECHNIQUES
 USE OUR PAGES FOR PUBLICATION OF ADVERTISEMENT AND TECHNICAL ARTICLES

Quatre fois par an nous informons des dernieres avances et nouvelles d'intérêt à l'interieur du Monde du Verre. Cuatro veces al año estamos informando sobre los últimos adelantos y noticias de interés dentro del Mundo Vidriero.

Four times a year we inform about the latest developments and interesting news within the Glass World!

Cualquier información solicítela a:

Solicitez toute information à:

Any Information should be requested from:

VIDRIO LATINOAMERICANO - Apartado Aéreo 101526 - Bogotá, Colombia

NORMAS DE PUBLICACION EN EL BOLETIN DE LA S.E.C.V.

Los originales se enviarán a la **Redacción del Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, carretera de Madrid-Valencia, km 24,300, Arganda del Rey (Madrid).

1. TITULO

El título deberá ser lo más conciso posible y reflejar con la mayor precisión el contenido del trabajo. En el caso de que el trabajo hubiera de publicarse en varias partes, cada una de ellas deberá ir precedida de un subtítulo adicional.

2. AUTORES

Debajo del título se indicará el nombre y apellidos del autor o autores y el nombre del Centro donde se haya realizado el trabajo.

3. RESUMEN

El texto deberá ir precedido de un breve resumen, de una extensión máxima de 200 palabras, que refleje con la mayor concisión y claridad el propósito del trabajo, el método operatorio empleado y los resultados obtenidos.

Es necesario acompañar un resumen en inglés, con una extensión máxima de 200 palabras.

4. TEXTO

El texto deberá presentarse en castellano o en inglés, mecanografiado a doble espacio por una sola cara, ajustándose en lo posible al tamaño de 21 por 29,7 cm (UNE-A4), con un margen lateral izquierdo de 2 a 3 cm.

Su extensión total no deberá exceder normalmente de 12 páginas del formato indicado. En caso de que excediera de esta extensión, el trabajo deberá dividirse en dos o más partes.

Para facilitar su comprensión, el texto se dividirá en apartados lógicos con un breve epígrafe precedido de su número de orden en caracteres arábigos. Dentro de cada apartado se establecerán las subdivisiones necesarias para una clara sistemática expositiva, como indica el siguiente ejemplo:

1. INTRODUCCION

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Identificación de las materias primas

2.1.1. ANALISIS QUIMICO

2.1.1.1. Granulometría

La redacción deberá ser lo más concisa posible evitando descripciones innecesarias y detalles experimentales superfluos. Se evitará asimismo la explicación de procedimientos ya descritos en otros trabajos, a los que el autor deberá limitarse a remitir mediante la correspondiente cita bibliográfica.

El empleo de símbolos, abreviaturas de magnitudes físicas y unidades deberá ajustarse al Sistema Internacional de Unidades.

5. TABLAS, GRAFICAS Y FOTOGRAFIAS

Las tablas y figuras (gráficas y fotografías) deberán ajustarse, en cada caso, a la extensión y a los requerimientos del trabajo, procurando, sin embargo, reducir su número al mínimo indispensable.

Siempre que no redunde en perjuicio de su claridad se recomienda la yuxtaposición de curvas que puedan referirse al mismo sistema de representación.

Salvo casos excepcionales no deberán emplearse simultáneamente tablas y gráficas para representar los mismos resultados.

Las tablas deberán numerarse en su cabecera con caracteres romanos e ir provistas de un breve título. Se presentarán en hojas separadas reunidas al final del texto.

Las figuras (gráficas y fotografías) se numerarán correlativamente de acuerdo con su cita en el texto. Los pies de todas las figuras deberán ser por sí solos suficientemente aclaratorios de la representación a que se refieren. Precedidos de su correspondiente número, se reunirán en una hoja aparte que se incluirá, junto con las tablas, al final del texto.

Tanto las tablas como las figuras deberán citarse expresamente en el texto, no incluyéndose aquéllas a las que no se hiciera referencia directa.

El autor indicará en el margen del texto el lugar aproximado en que desee se intercale cada tabla y figura. El lugar definitivo de su inserción dependerá siempre de las exigencias de la composición tipográfica.

Las gráficas y dibujos se presentarán en tinta china sobre papel vegetal y en hojas independientes. No se admitirán figuras o gráficos realizados con ordenador, salvo casos excepcionales.

La anchura de las figuras en la publicación será la correspondiente a una columna (7 cm) y, en casos excepcionales, la de una doble columna (14 cm).

Cuando sea necesario diferenciar curvas representadas conjuntamente, deberán dibujarse en línea de trazo continuo, línea de trazos, línea de puntos y línea de trazo y punto.

La representación de los puntos experimentales deberá hacerse utilizando los símbolos ○ □ ■ ▲ por el orden de preferencia indicado.

El trazado de la curva deberá interrumpirse en las inmediaciones de cada símbolo, sin llegar nunca a cruzarlos, a fin de respetar la mayor claridad de la gráfica.

Las fotografías se enviarán en papel blanco y negro brillante a un tamaño mínimo de 9×12 cm, indicando en su caso la referencia gráfica de la escala.

Con el fin de permitir su identificación, cada gráfica o dibujo llevará anotado al margen y a lápiz (las fotografías, al dorso) su número correspondiente, el apellido del autor del trabajo y una abreviación de su título.

6. BIBLIOGRAFIA

Las referencias bibliográficas (lo mismo que las notas a pie de página) se numerarán correlativamente por orden de cita. Su número se indicará entre paréntesis, precedido del apellido de su autor, escrito en letras mayúsculas.

Toda la bibliografía citada se reunirá por orden correlativo en hoja independiente que se incluirá al final del texto. En el caso de *revistas*, cada cita debe incluir, por el orden siguiente, los datos que se indican a continuación: apellidos del autor (en mayúsculas), inicial del nombre del autor, título del trabajo en su idioma original (en el caso de idiomas escritos con caracteres no latinos deberá sustituirse por su traducción española, indicándose entre paréntesis en qué idioma fue escrito originalmente), abreviatura de la revista (según las abreviaciones internacionales empleadas por Chemical Abstract), volumen, año (indicado entre paréntesis), número, página inicial y página final, separadas por guión.

Ejemplo:

1. Hasselman, D.P.H. Unified theory of thermal shock fracture initiation and crack propagation in brittle ceramic. *J. Amer. Ceram. Soc.* 52 (1969) 11, 600-604.

En el caso de *libros* deberá indicarse inicial del nombre del autor, apellidos del autor (en mayúsculas), título original del libro, editorial, lugar de publicación, año de la edición, páginas.

Ejemplo:

2. Morey, G. W.: The properties of glass. *Edit. Reinhold Publish. Corp.*, New York, 1963, pág. 161.

En el caso de *patentes* se indicará inicial del nombre del autor, apellidos del autor (en mayúsculas), nombre de la empresa registradora (entre paréntesis), título original de la patente, país, número, fecha (entre paréntesis).

Ejemplo:

3. BABCOCK, E. W. y VASCIK, R. A., Libbey-Owens-Ford Glass Co. *Glass sheet suport frame*. USA, núm. 3.347.655 (17-10-1967).

7. PRUEBAS

Los autores recibirán las correspondientes pruebas de imprenta que deberán devolver corregidas en el plazo de una semana a partir de su recepción. Pasado este plazo, las correcciones serán realizadas por la redacción de este BOLETIN, declinándose toda responsabilidad sobre las erratas que involuntariamente pudieran quedar sin corregir.

No se admitirán en las pruebas de imprenta modificaciones con respecto al texto original recibido, o, en tal caso el importe de éstas será a cargo de los autores.

8. SEPARATAS

Los autores recibirán gratuitamente 25 separatas de su trabajo y un ejemplar del número en que aparezca publicado. Podrán recibir además, a su cargo, todas las separatas que deseen, siempre que su petición se haga constar en la primera página del original enviado.

9. ADMISION DE ORIGINALES

El Comité de redacción examinará y juzgará todos los originales recibidos, devolviendo a sus autores los que no se ajusten al carácter del BOLETIN o a las normas. En todo caso podrá solicitar el autor las modificaciones pertinentes sobre su texto original, a juicio de los *supervisores* encargados de su revisión.

Sólo se aceptarán trabajos originales que no hayan sido anteriormente publicados en otras revistas.