

TESIS DOCTORAL

SÍNTESIS Y REACTIVIDAD

HIDROTERMAL DE

NA-n-MICAS

Moisés Naranjo Muñoz

Universidad de Sevilla, 2010

ÍNDICE

1.- ANTECEDENTES Y OBJETIVOS	3
2.- HIPÓTESIS Y METODOLOGÍA	11
2.1. HIPÓTESIS DE PARTIDA	11
2.2 DESCRIPCIÓN DE LAS SERIES	12
3.- EXPERIMENTAL	15
3.1.- REACTIVOS USADOS Y SERIES REALIZADAS ...	17
3.2.- TÉCNICAS EXPERIMENTALES	25
4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	48
4.1.- SERIE 1: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NA-N-MICAS	48
4.2.- SERIE 2: REACTIVIDAD HIDROTHERMAL DE NA-N- MICAS.	66
4.3.- SERIE 3: ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE SÍNTESIS Y DESTRUCCIÓN DE NA-4-MICA.	73
4.4.- SERIE 4: SÍNTESIS DE NA-4-MICA EMPLEANDO SODALITA COMO PRECURSOR.....	94
5-CONCLUSIONES.....	102
6-BIBLIOGRAFÍA.....	103

1 ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

El Grupo de Investigación “Química del Estado Sólido” de la Universidad de Sevilla, en el seno del cual se han realizado los trabajos de investigación conducentes a esta Tesis Doctoral, viene investigando desde hace dos décadas la estructura y reactividad de una familia amplia de compuestos de la familia de los aluminosilicatos, realizando estudios de interés tanto para el conocimiento básico de las características de estos materiales naturales como para su empleo en diversas aplicaciones tecnológicas de relevancia.

El tema general de investigación se refiere al estudio de los mecanismos de retención de iones en diferentes interfases sólido-líquido. En concreto, este trabajo de Tesis Doctoral se ha dirigido al análisis de materiales de la familia de los filosilicatos 2:1, también llamados silicatos laminares 2:1¹, y su interacción con diversos cationes de cambio.

Los mecanismos clásicamente propuestos en la descripción de la interacción, en tratamientos térmicos e hidrotermales suaves, entre cationes multivalentes y estos silicatos laminares 2:1, están basados, esencialmente, en la capacidad de intercambio de cationes en el espacio interlaminar de estos silicatos y en sus propiedades reológicas². La fijación de cationes en la estructura de estos silicatos laminares se considera asociada, en el marco del citado modelo, a la participación de uno o varios de los siguientes mecanismos,³ esquematizados en la Figura 1.1:

1. Localización en huecos ditrigonales de la capa tetraédrica, con formación de enlaces tipo catión-éter corona.
2. Difusión a posibles vacantes en la capa octaédrica.
3. Encapsulamiento en intraporos formados por la agregación de láminas estructurales.
4. Hidrólisis de los cationes hidratados y posible oligomerización.

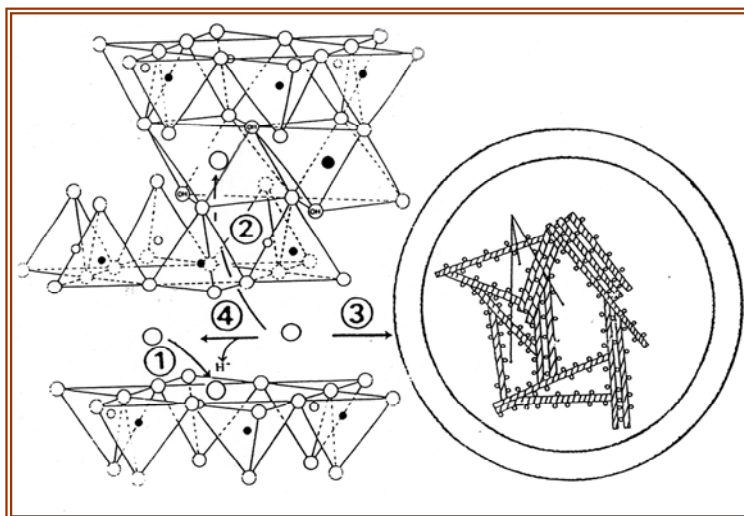


Figura 1.1. Representación esquemática de los diversos mecanismos propuestos para justificar la disminución de la capacidad de cambio catiónico en la montmorillonita. Tomado de (3).

No obstante lo anterior, este Grupo de Investigación ha venido investigando y finalmente propuesto⁴ un nuevo mecanismo de interacción que implica la formación de disilicatos de tierras raras ($\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, con Ln representando a un elemento lantánido) cuando filosilicatos 2:1 -en particular aquéllos con carga laminar celda unidad entre 0.4 y 1.2, denominados esmectitas-, son sometidos a tratamientos termales e hidrotermales (estos últimos a temperaturas por debajo de 300°C) en presencia de cationes lantánidos, situados en el espacio interlaminar⁵ o en una disolución acuosa⁶. La existencia del mecanismo propuesto tiene implicaciones especialmente relevantes para el empleo de estos minerales en la descontaminación de suelos y aguas y en el almacenamiento de residuos radiactivos de alta actividad^{7,8}. Los resultados obtenidos han servido, asimismo, para revisar el conocimiento disponible de los diagramas de fases de los disilicatos de tierras raras⁹, habitualmente llamados de alta temperatura, y de base para el desarrollo de este trabajo.

En las primeras investigaciones realizadas, que llevaron a proponer el nuevo mecanismo de interacción, se detectó la formación de disilicato de lutecio cuando una muestra de silicato laminar 2:1, en concreto una esmectita denominada Montmorillonita Trancos, era homoionizada en lutecio y sometida a tratamiento hidrotermal a 400°C durante 24h, a presiones de vapor en torno a 100 atm³. Los resultados obtenidos aconsejaron extender el estudio y realizar un trabajo sistemático con la familia de las esmectitas, con el fin de determinar las características más idóneas para obtener una alta reactividad para la formación de disilicato de lutecio. En este estudio, realizado por A.I.Becerro como trabajo de Tesis Doctoral⁵, se emplearon filosilicatos 2:1 con distinto carácter (di- y trioctaédricos), distinto origen del defecto de carga laminar (tetraédrica u octaédrica) y distinta carga laminar total. Las investigaciones llevadas a cabo concluyeron que existen diferencias apreciables en cuanto a reactividad térmica e

hidrotermal entre los distintos silicatos laminares estudiados, en función de las características físico-químicas anteriormente citadas. En particular, se propusieron los siguientes factores como determinantes para establecer un orden de reactividad hidrotermal en la formación de disilicatos de lantánidos:

- La presencia de sustituciones isomórficas de aluminio en las capas tetraédricas de las láminas de las esmectitas causa el aumento de la reactividad del material en cuanto a la reacción de formación de disilicato de lutecio.
- En condiciones similares de sustitución isomórfica en la capa tetraédrica, las muestras con carácter trioctaédrico resultan más reactivas para la formación de la fase disilicato de lutecio.

El procedimiento descrito para la síntesis de disilicato de lutecio tenía el inconveniente de que la cantidad de disilicato de lutecio obtenido estaba limitada por la cantidad de cationes Lu^{3+} presentes en el espacio interlaminares de las esmectitas. Además, no simulaba adecuadamente determinadas situaciones previstas en ciertas aplicaciones relevantes, como el almacenamiento geológico profundo de residuos radiactivos. Ello llevó a introducir una modificación del procedimiento, descrita por vez primera en la Tesis Doctoral de A.C. Perdigón⁶, consistente en realizar el experimento hidrotermal poniendo en contacto la muestra de esmectita con una disolución acuosa conteniendo los cationes Lu^{3+} . De este modo se consiguió, bajo ciertas condiciones, un consumo completo del silicato de partida y una formación masiva de disilicato.

En este estado de la investigación, el Director de esta Tesis Doctoral tuvo conocimiento, a través de la bibliografía, de la existencia de la llamada Na-4-mica, una fluoroflogopita sintética expansible de alta carga. Se trataba de un

filosilicato 2:1 trioctaédrico, con presencia de sustituciones de Al^{3+} por Si^{4+} en la capa tetraédrica de hasta 4 cargas por celda unidad. Dichas características le llevaron a interesarse por su estudio, por ser un candidato óptimo para validar los resultados previos obtenidos, y a proponer a este doctorando la realización de las investigaciones que se recogen en la presente memoria.

El descubrimiento de filosilicatos 2:1 de alta carga expansibles tiene su origen en el estudio de los productos de reacción de mezclas de fluoruros fundidos y polvo de augita procedente del Vesubio llevado a cabo por Miguel Gregorkiewitz y publicado en 1972¹⁰. El citado estudio tenía como finalidad principal la obtención de silicatos con carga laminar bien definida. El polvo de augita, calcinado a 1080°C en el seno de una mezcla fundida de fluoruros de sodio y magnesio, daba lugar a varios productos de reacción coloreados (neighborita, chondrodita, hematita y magnetita), junto a algunos cristales transparentes, con estructura hexagonal, que fueron identificados como silicatos laminares 2:1; se comprobó que presentaban una muy alta sustitución de silicio por aluminio en la capa tetraédrica, compensada con hasta 4 cationes Na^+ por celda unidad en el espacio interlaminar, y se observó el hecho notable de que se expandían en contacto con vapor de agua, dando lugar a una fase hidratada estable¹¹. Se trataba de un hecho inesperado, dado que los filosilicatos 2:1 de alta carga naturales no son expansibles. El producto fue denominado informalmente Na-4-mica, debido a haberse determinado un defecto de carga laminar próximo a 4 y ser su estructura compatible con la de un filosilicato 2:1.

No obstante las interesantes propiedades que presentaba el producto, teniendo una capacidad de cambio teórica de 462 meq/100g, se encontraba el inconveniente, para su uso a gran escala, de la escasa fracción de material (20mg aprox. en cada tratamiento) que se obtenía con el procedimiento y precursores utilizados. Paulus

et al¹² dieron el primer paso para superar esta dificultad, proponiendo nuevos precursores y procedimiento para la síntesis de la Na-4-mica. En su trabajo, los autores partían de un gel formado a partir de tetraetilortosilicato y nitratos de magnesio y aluminio, que era desecado y mezclado con NaF, y finalmente calcinado a temperatura próxima a 900°C durante varias horas. La muestra resultante precisaba lavados en agua y en disolución de ácido bórico para eliminar, respectivamente, impurezas solubles y fluoruros insolubles en agua. Estos investigadores estudiaron también la retención de iones Sr²⁺ en el espacio interlamilar, que resultó ser selectiva y aparentemente irreversible.

En años posteriores, varios grupos de investigación centraron su trabajo en dos cuestiones: simplificar y abaratar el proceso de síntesis, y estudiar las propiedades de intercambio de diversos cationes inorgánicos y orgánicos^{13,14,15,16,17,18,19,20}. En cuanto al proceso de síntesis, las mejoras más destacables fueron dos: la de Franklin y Lee¹³, que propusieron un método “todo en uno” que unía 4 ó 5 pasos en uno sólo, y el de Park et al¹⁸, cuyo procedimiento y precursores se han utilizado en nuestra investigación, que evitaba la necesidad de eliminar fluoruros insolubles en agua tras la síntesis, obteniendo un producto de mayor pureza.

No obstante el volumen de investigaciones realizadas, el análisis de la bibliografía indicaba la persistencia de carencias notables en relación, por un lado, al conocimiento del orden a corto alcance de los átomos en la estructura, de gran importancia en cuanto a la reactividad, y a posibles intermedios de reacción y a la estabilidad térmica del silicato, por otro.

En este contexto, el Dr. Castro encomendó a este doctorando la realización de diversas experiencias preliminares modificando, con respecto al procedimiento de Park et al¹⁸, la relación estequiométrica Si:Al en los precursores, el tiempo de síntesis y la temperatura de síntesis. Los resultados obtenidos sugirieron que es

posible sintetizar fluoroflogopitas con carga laminar entre 2 y 4, manteniendo su carácter expansible. Por otro lado, se observó la aparición de intermedios de reacción no identificados previamente para tiempos de síntesis por debajo de 15 h, así como un mecanismo de destrucción del filosilicato para tiempos de síntesis superiores a 30 h. Se obtuvieron también resultados de MAS-NMR con diferencias en la distribución e intensidad de las distintas señales, cuya interpretación no era inmediata.

Tomando en consideración los antecedentes expuestos, incluyendo las experiencias preliminares realizadas, se han planteado, en esta investigación, los siguientes objetivos:

1. Desarrollar un procedimiento general de síntesis de Na-n-micas ($2 \leq n \leq 4$) realizando una caracterización estructural a largo y corto alcance de los productos obtenidos.
2. Evaluar la reactividad hidrotermal de las diferentes muestras obtenidas frente a la formación de disilicato de lutecio, con el fin de validar los resultados obtenidos para otros silicatos laminares 2:1 con valores menores de carga laminar.
3. Analizar la posible existencia de intermedios de reacción que condicionen el orden a corto alcance de los filosilicatos obtenidos y su posible empleo como precursores.
4. Analizar el efecto del tiempo de síntesis sobre la cristalinidad, la distribución de entornos tetraédricos y la presencia de segundas fases en los productos obtenidos.

2 HIPÓTESIS Y METODOLOGÍA.

2.1 Hipótesis de partida.

Con base en los trabajos realizados en años precedentes por este grupo de investigación, relativos a la caracterización y reactividad de silicatos laminares; en las conclusiones de otros grupos de investigación referentes a las Na-n-micas; y en los resultados de las experiencias preliminares llevadas a cabo por este doctorando, se han formulado las hipótesis de trabajo que a continuación se exponen.

Se parte de la hipótesis de que es posible sintetizar Na-n-micas, en el rango de 2 a 4 cargas por celda unidad, y observar el efecto de la carga laminar sobre la reactividad hidrotermal de cada producto. La utilización de la técnica de Resonancia Magnética Nuclear bajo Giro en el Ángulo Mágico (MAS-NMR) permite, cuando menos, proponer un orden de carga laminar en un conjunto de muestras de naturaleza similar, llegando, bajo ciertas condiciones, a un resultado cuantitativo²¹. Con el uso paralelo de la técnica de Difracción de Rayos X (XRD) se puede establecer, asimismo, un orden en la reactividad de las muestras sometidas a tratamientos hidrotermales.

Por otro lado, se plantea la hipótesis de que modificando el tiempo de síntesis se puede observar, a través de las técnicas de XRD y MAS-NMR, la evolución de tres fenómenos esperados: el mecanismo de formación de la fluoroflogopita, la evolución de la ordenación Si-Al en la capa tetraédrica, y el proceso de destrucción de la mica hasta obtener exclusivamente productos de calcinación del material. El estudio de la reactividad hidrotermal de los productos obtenidos con distintos tiempos de síntesis se entiende que puede informar del efecto de otras variables (ordenación Si-Al, grado de condensación de las unidades silicato ó cristalinidad) en la reactividad frente a la formación del disilicato en condiciones hidrotermal. El empleo de otras técnicas de caracterización, tales como la Gravimetría, la Fluorescencia de Rayos X (XRF) y el Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (TG-DTA) puede aportar información relevante del curso de los fenómenos a estudiar.

2.2 Descripción de las series.

Con el fin de conseguir los objetivos planteados, y de acuerdo a las hipótesis de trabajo expuestas, se han realizado cuatro series de experimentos, que se describen a continuación:

Serie 1: Se han sintetizado fluoroflogopitas[§] de carga variable en el rango de 2 a 4 cargas por celda unidad. Para ello, se ha utilizado el procedimiento y precursores propuestos por Park et al¹⁸, modificando en su caso las proporciones de los precursores empleados.

Con esta primera serie se ha pretendido comprobar si es posible la síntesis de micas expansibles con carga laminar en el rango de 2 a 4 por celda unidad, y analizar si en todo el rango se conserva el carácter expansible. Asimismo, se ha estudiado el orden a largo y corto alcance de los productos obtenidos, el comportamiento ante el calentamiento y el grado de hidratación.

El estudio de los productos obtenidos en esta serie ha permitido, pues, completar el primero de los objetivos planteados en esta Tesis.

Serie 2: Se han realizado tratamientos hidrotermales de los productos de la Serie 1, a una temperatura de 300°C durante 48h en el seno de disoluciones de nitrato de lutecio.

Mediante las técnicas XRD y MAS-NMR se ha analizado la formación de disilicato de lutecio en función de la carga laminar del producto considerado, con el fin de validar los resultados obtenidos para esmectitas por este Grupo de Investigación, y ampliar, en su caso, el rango de carga laminar en que son de aplicación los citados resultados.

Esta serie ha permitido, por tanto, llevar a efecto el segundo de los objetivos planteados en la presente Tesis.

[§] En esta memoria se han empleado como sinónimos los términos fluoroflogopita, mica, silicato laminar y filosilicato para nombrar los productos objeto central de estudio (Na-n-micas, n=2,3,4).

Serie 3: Se ha explorado, para el producto de más alta carga de la Serie 1 (Na-4-mica), el efecto de la variable tiempo de síntesis sobre el producto obtenido. Para ello, se han sintetizado productos con la relación estequiométrica de Na-4-mica, utilizando tiempos de calcinación a 900°C en el rango de 0h a 600h.

Esta serie ha permitido observar la evolución del producto en lo que respecta a posibles intermedios de reacción y productos de calcinación, y en cuanto a la evolución con el tiempo de síntesis del orden a corto y largo alcance del silicato laminar. Los resultados de la serie han permitido proponer mecanismos de reacción para la formación de la fluoroflogopita, y analizar el efecto de la ordenación Si-Al en la capa tetraédrica sobre la reactividad de los productos.

Los trabajos realizados en esta serie de experimentos han contribuido, por tanto, a la consecución de los objetivos tercero y cuarto de la presente Tesis Doctoral.

Serie 4: Se han realizado experiencias de síntesis de Na-4-mica utilizando sodalita como uno de los precursores, y eliminando total (en el caso del SiO₂ y el Al(OH)₃) ó parcialmente (en el caso del NaCl) los precursores utilizados en las series anteriores, permaneciendo igual el resto del procedimiento experimental descrito.

Esta última serie de experimentos se ha realizado como consecuencia de la observación habida en la Serie 3, en relación a la existencia del compuesto sodalita como intermedio de reacción en la formación de la Na-4-mica. De este modo, se ha pretendido observar las posibles diferencias en el producto formado, en particular en lo que respecta a la ordenación de los átomos Si y Al en la capa tetraédrica.

Estos experimentos han perseguido conocer la importancia de la existencia del intermedio identificado en el curso de la reacción de síntesis del silicato, contribuyendo así a la consecución del tercer objetivo de esta Tesis.

3 EXPERIMENTAL.

Con el objetivo principal de validar las hipótesis planteadas y alcanzar los objetivos marcados, y de acuerdo a la metodología propuesta, se ha planificado el conjunto de experimentos recogidos en la presente Memoria. Se describen a continuación los reactivos químicos comerciales empleados y los tratamientos realizados. Los tratamientos se han agrupado con el propósito de situar cada producto dentro del programa general de trabajo, ayudando además a una cómoda identificación de cada uno de ellos mediante una nomenclatura sistematizada.

3.1 Reactivos empleados y series realizadas.

3.1.1 Reactivos empleados.

En la Tabla 3.1 se recogen las descripciones de los reactivos utilizados en las diversas síntesis y tratamientos realizados.

Sustancia	Pureza	Número CAS	Empresa	Uso(*)
MgF ₂	98%	20831-0	Aldrich	(1)
SiO ₂	99.8%	112945-52-5	Sigma	(1)
NaCl	99.5%	131659	Panreac	(1),(3)
Al(OH) ₃	99%	21645-51-2	Riedel de Haën	(1),(3)
Lu(NO ₃) ₃	99.999%	100641-16-5	Aldrich	(2)
NaOH	97%	1310-73-2	Sigma-Aldrich	(3)
SiO ₂ Ludox [®]	30%	7631-86-9	Aldrich	(3)
NaNO ₃	99.995%	229938	Aldrich	(4)
Mg(NO ₃) ₂	99%	63079	Fluka	(4)
Al(NO ₃) ₃	99.97%	229415	Aldrich	(4)

Tabla 3.1. Reactivos empleados. (*): (1) Síntesis micas, (2) Tratamientos hidrotermales. (3) Síntesis de sodalita, (4) Intercambios iónicos.

3.1.2 Experimentos realizados.

Se ha empleado un mismo procedimiento general para sintetizar las muestras empleadas en las Series 1 y 3, diferenciándose éstas únicamente en la variable estudiada en cada caso, a saber: la relación estequiométrica entre los precursores y el tiempo de reacción en el horno. Se hace pues, a continuación, una descripción detallada de la Serie 1 de experimentos, aplicable a la Serie 3; no obstante, se incluirá en esta última una descripción adicional que permita, por un lado, aclarar

las diferencias existentes con la Serie 1, e identificar adecuadamente cada muestra, por otro. En cuanto a la Serie 4, se han sustituido total o parcialmente por sodalita los precursores que son fuente de aluminio, silicio y sodio respecto a lo descrito en la serie 1.

3.1.2.1 Serie 1. Síntesis de Na-n-micas (n=2, 3, 4).

Se han mezclado los cuatro reactivos utilizados (MgF_2 , SiO_2 , $Al(OH)_3$ y $NaCl$), en las proporciones correspondientes a su relación estequiométrica en cada producto teórico ($Na_n(Si_{8-n}Al_n)Mg_6O_{20}F_4$), si bien incluyendo un exceso del reactivo $NaCl$ (relación $Na:Al=2:1$), de acuerdo con el procedimiento descrito por Park et al.¹⁸ en la síntesis de la Na-4-mica. Las mezclas obtenidas, en cantidades aproximadas a 2 g, se han molido en un mortero de ágata durante unos 10 minutos, con el objeto de conseguir una unión íntima entre los reactivos, que haga más rápida la reacción posterior. En la Tabla 3.2 se recogen las proporciones molares empleadas en cada una de las muestras sintetizadas, así como las masas correspondientes de cada reactivo utilizadas en cada una de las síntesis.

Producto	Estequiometría	m_{NaCl}	m_{MgF_2}	$m_{Al(OH)_3}$	m_{SiO_2}
Na-4-mica	6:4:8:4	670.9	536.5	447.7	344.9
Na-3-mica	6:5:6:3	557.1	593.8	371.8	477.3
Na-2-mica	6:6:4:2	415.9	665.1	277.6	641.4

Tabla 3.2. Relaciones estequiométricas entre los reactivos ($MgF_2:SiO_2:NaCl:Al(OH)_3$) y masas empleadas en las distintas fluoroflogopitas sintetizadas. Las masas están expresadas en mg.

Las mezclas molidas se han vertido en crisoles de platino e introducido en un horno Carbolite CSF 1200, utilizado en todos los tratamientos termales e hidrotermales recogidos en la presente Memoria. El calentamiento hasta la

temperatura deseada (900°C) se ha realizado a velocidad 10°C/min, en una atmósfera de aire. Transcurrido el tiempo de síntesis (15 h), se han dejado enfriar libremente hasta que la temperatura del horno cerrado ha llegado a temperatura ambiente.

Los productos obtenidos se han lavado en agua desionizada, dispersándose mediante agitación en 50 mL de agua durante unos segundos, y se han recuperado utilizando un equipo de filtrado conectado a una bomba de vacío. Se han empleado filtros Millipore, tipo AA, con un tamaño promedio de poros de 0.8 μm . Finalmente, las muestras se han retirado del dispositivo y secado en estufa a 40°C durante 48 horas. Los sólidos así obtenidos, tras disgregarse mediante una ligera agitación manual, han quedado listos para ser caracterizados y utilizados en otras series de experimentos. Tras cada una de las etapas descritas, los productos se han pesado, reservándose una pequeña fracción para eventuales estudios.



Figura 3.1. Representación del proceso de síntesis de las Na-n-micas.

- **Tratamientos de homoionización de Na-4-mica:** Con el fin de obtener información de la presencia y estructura de cationes de cambio en el espacio interlamilar del filosilicato obtenido, se han realizado tratamientos de homoionización de Na-4-mica en cationes Na^+ , Mg^{2+} y Al^{3+} . Para su preparación, se han saturado porciones de 2g de Na-4-mica mediante suspensión en disoluciones de 1 L de los nitratos correspondientes, conteniendo 10 veces la capacidad de cambio (cec) teórica de la Na-4-

mica (468meq/100g), y agitación continua durante períodos superiores a 4 h. Cada día se procedió a su centrifugado (12000 rpm, 20 min, 4°C) y posterior resuspensión del precipitado en un porción (0.25 L) de la disolución. Tras completar el proceso (4 ciclos), y después del último centrifugado, se resuspendió la muestra en un volumen de agua desionizada siguiendo el mismo procedimiento de agitación y centrifugado hasta la eliminación del exceso de nitratos, siendo suficientes 2 lavados. Tras este paso, las muestras se secaron al aire a 40°C y fueron recogidas para posteriores estudios.

3.1.2.2 Serie 2: Tratamientos hidrotermales de Na-n-micas.

En todos los tratamientos hidrotermales se ha utilizado una suspensión de 300mg del producto considerado en 30ml de disolución 0.0435 M de $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ hidratado. Para obtener la concentración deseada, se ha determinado la cantidad de agua por mol de $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$, mediante medidas termogravimétricas convencionales. La concentración se ha elegido de tal modo que la disolución utilizada contiene la cantidad de iones necesaria para reaccionar con todo el Si teóricamente disponible en 300mg de Na-4-mica.

La suspensión así preparada se ha introducido en un tubo de cuarzo provisto de tapadera no estanca, y éste en un reactor de acero inoxidable marca Iberfluid, con capacidad de 75 ml. Con esta disposición del sistema reactivo se ha pretendido evitar posibles contaminaciones provenientes de la superficie metálica del reactor.

Los reactores conteniendo las suspensiones descritas se han introducido en el horno, y mediante una rampa de calentamiento de 10°C/min se han llevado a una temperatura de 300°C. La temperatura seleccionada se ha mantenido durante 48 h. Una vez pasado este tiempo, los reactores se han dejado enfriar libremente en el

interior del horno cerrado. Posteriormente, las muestras se han sacado, lavado y filtrado con agua desionizada, siguiendo el mismo procedimiento descrito en la sección anterior, correspondiente a la síntesis de las fluoroflogopitas.



Figura 3.2. Fotografía del reactor utilizado en las reacciones hidrotermales, incluyendo la camisa de cuarzo empleada.

3.1.2.3 Serie 3: Síntesis de Na-4-micas con tiempos de calcinación variables.

En esta serie, siguiendo lo previsto en el apartado de Hipótesis y Metodología, se han sintetizado Na-4-micas según el procedimiento descrito para la Serie 1, excepto en cuanto al tiempo de reacción a 900°C, que ha variado para esta serie en el rango $t = 0$ h-600 h. La Tabla 3.3 recoge la denominación que ha recibido cada una de las muestras finales obtenidas. Los tiempos de reacción escogidos, que pueden parecer arbitrarios en cuanto al espaciado existente entre ellos, se tomaron de tal modo que existieran más productos sintetizados en los intervalos temporales en los que las medidas realizadas indicaban la aparición de los cambios más significativos en el proceso de síntesis.

Producto	Tiempo (h)		Producto	Tiempo (h)
Na-4-Mica-0 h	0		Na-4-Mica-15 h	15
Na-4-Mica-0.5 h	0.5		Na-4-Mica-22.5 h	22.5
Na-4-Mica-0.75 h	0.75		Na-4-Mica-30 h	30
Na-4-Mica-1 h	1		Na-4-Mica-60 h	60
Na-4-Mica-2 h	2		Na-4-Mica-300 h	300
Na-4-Mica-3 h	3		Na-4-Mica-600 h	600
Na-4-Mica-7.5 h	7.5			

Tabla 3.3. Denominación empleada para los productos de la Serie 3. El producto con $t=0$ h fue llevado a 900°C con rampa de 10°C/min, y enfriado hasta temperatura ambiente.

3.1.2.4 Serie 4: Síntesis de Na-4-mica utilizando sodalita como precursor.

En esta serie se ha partido de sodalita para realizar la síntesis de Na-4-mica, utilizando además MgF_2 y, en uno de los casos, NaCl. Como se explicó en el apartado de Metodología, se ha pretendido comprobar si el intermedio de reacción detectado en la Serie 3 puede ser empleado directamente para obtener la fluoroflogopita. A continuación se describe la síntesis de dicha sodalita.

- Síntesis de sodalita.

La clorosodalita empleada se ha obtenido siguiendo el procedimiento descrito por Acar et al²². Se ha utilizado un método sol-gel, partiendo de una disolución de NaOH en agua en bote cerrado, que se ha agitado hasta disolución y vuelta a la temperatura ambiente. Se le ha añadido $Al(OH)_3$, agitándose a 60°C hasta la completa disolución del hidróxido (típicamente 1 h -1.5 h). Finalmente, a la misma temperatura, se han añadido NaCl y sílice coloidal estabilizada (Ludox[®], 30%), continuando con la agitación hasta conseguir la gelificación. La relación

entre precursores ha sido $10\text{NaO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:2\text{SiO}_2:5\text{NaCl}:67\text{H}_2\text{O}$. La Tabla 3.4 recoge las cantidades empleadas para obtener 5 g de producto. Seguidamente se ha introducido el gel en un autoclave, con camisa de teflón, permaneciendo a 75°C durante 24h. Tras este tratamiento, se ha separado el sobrenadante mediante centrifugado (6000 rpm, 10 minutos, 4°C), y el sólido resultante se ha redisoluto en agua (1g por cada 100 mL agua), agitando 30 minutos en agitador magnético a 500 rpm. Se ha centrifugado de nuevo en las mismas condiciones, y tras verificar que se obtiene un $\text{pH}<8$, se ha secado en estufa a 40°C . La Figura 3.3 recoge el difractograma del producto obtenido.

Reactivo	H ₂ O	NaOH	Al(OH) ₃	NaCl	SiO ₂ 30%vol
Masa(g)	18,7	6,19	2,414	4,522	6,198

Tabla 3.4. Cantidades de cada reactivo empleadas para la síntesis de sodalita.

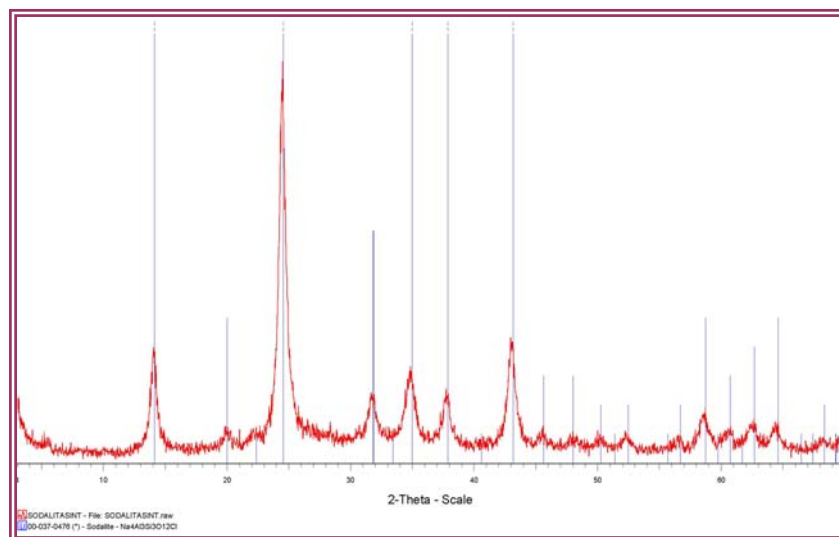


Figura 3.3. Difractograma correspondiente a la sodalita sintetizada siguiendo el método descrito por Acar et al²².

- Síntesis de los productos de la Serie 4 a partir de sodalita.

Una vez obtenida la sodalita, se han mezclado los tres precursores a emplear en la serie (sodalita, NaCl y MgF₂) en las cantidades descritas en la tabla 3.5, donde se indica asimismo la denominación de los dos productos obtenidos. En el producto fsodtomic01, la cantidad de NaCl se ha ajustado de tal modo que la relación Na:Al fuese el doble que la estequiométrica para la Na-4-mica, sin contar con el Na proveniente de la propia sodalita. En el producto fsodtomic02, no se ha empleado NaCl, con el fin de determinar el carácter (catalizador ó precursor) de este compuesto en la formación de la Na-4-mica. El resto del procedimiento es igual al descrito en la Serie 1, con la única diferencia de que la molienda para mezclar los reactivos en esta serie se hizo añadiendo una pequeña cantidad de acetona, hasta su total evaporación, con el fin de facilitar la mezcla.

	m _{sodalita}	m _{NaCl}	m _{MgF2}	Relación molar
fsodtomic01	757	274	438	2/3 – 4 – 6
fsodtomic02	757	---	438	2/3 – 0 – 6

Tabla 3.5. Cantidades empleadas (en mg) en la síntesis de Na-4-mica utilizando sodalita como precursor.

3.2 Técnicas experimentales.

Las muestras sintetizadas han sido estudiadas mediante Difracción de Rayos X (XRD), con el objeto de obtener información acerca del orden estructural a largo alcance; asimismo, se han registrado espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido (MAS-NMR) de los núcleos activos presentes. Esta última herramienta, complementaria de la anterior, suministra información acerca del entorno local de estas especies, y ha permitido completar los objetivos planteados en la presente investigación. El Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (TG-DTA) se ha realizado con el objetivo de obtener información relevante para la interpretación del proceso de síntesis, y conocer el grado de hidratación y la influencia sobre éste de los cationes presentes en el espacio interlamilar. Por su parte, la Fluorescencia de Rayos X (XRF) ha permitido tener un conocimiento más preciso de la composición química de los productos obtenidos, con el fin de poner a prueba diversos modelos de reacciones hipotéticas habidas en ellos. Finalmente, las técnicas ordinarias de laboratorio, como gravimetrías, medidas de pH, etc, han proporcionado información esencial para proponer ó contrastar algunas de las hipótesis planteadas como consecuencia de los resultados de las otras técnicas.

Se presenta, a continuación, una introducción simplificada y dirigida de los fundamentos de cada una de las técnicas experimentales reseñadas, junto a una descripción técnica de la obtención de las medidas y del tratamiento de los datos registrados.

3.2.1 Resonancia magnética nuclear de estado sólido.

Esta técnica se ha empleado para analizar el orden a corto alcance de los productos de las diversas series incluidas en esta memoria. Lo que sigue es un resumen dirigido a especialistas no familiarizados con la técnica de MAS-NMR. Una revisión más detallada de la técnica y sus aplicaciones puede hallarse en²¹.

3.2.1.1 Fundamentos de la técnica.

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN, o bien NMR en inglés) es una técnica espectroscópica que se basa en promover transiciones entre niveles de energía de los espines nucleares, y por tanto permite la caracterización del orden local de los núcleos activos constituyentes de materiales. Ello implica, de partida, que sólo núcleos con espín nuclear distinto de cero son susceptibles de ser estudiados con esta técnica. Para que los núcleos presenten distintos niveles de energía de espín nuclear, es necesaria la existencia de un campo magnético aplicado, pues en caso contrario los estados de espín están degenerados. En general, si el espín nuclear es I , aparecen $2I+1$ niveles de energía, cuya separación depende del campo magnético neto en la región del núcleo. Si bien este campo magnético en la posición del núcleo es, con buena aproximación, el campo magnético aplicado externamente, la nube electrónica cercana al núcleo genera una pequeña contribución al campo magnético aplicado, que se superpone con éste, dando lugar a un campo magnético efectivo en la posición de cada núcleo. La nube electrónica en el entorno de cada núcleo genera un campo magnético efectivo concreto, de tal modo que distintos entornos químicos de un mismo átomo implican pequeñas diferencias de energía de los estados de espín nucleares, que pueden ser medidas. Por esta razón, la técnica de NMR es actualmente una herramienta muy útil para el estudio del entorno local de los átomos en muchos compuestos químicos.

Para establecer cuantitativamente las diferencias energéticas debidas al entorno químico del átomo, se mide la frecuencia de resonancia ν de la población de núcleos estudiada (ligada al salto de energía ΔE entre niveles nucleares por la relación $\Delta E = h\nu$, siendo h la constante de Planck) y se compara con la frecuencia de resonancia ν_{ref} del mismo núcleo en un entorno químico bien conocido, haciendo esta magnitud independiente del factor instrumental campo magnético externo. Se define entonces la magnitud denominada desplazamiento químico (δ) a través de la relación:

$$\delta = 10^6 \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}}$$

De acuerdo a lo expuesto, el desplazamiento químico de un núcleo en un cierto entorno se debe al efecto del campo magnético generado por la nube electrónica que lo rodea. Si llamamos B_0 al campo magnético aplicado externamente, y B_{ef} el campo magnético efectivo en la región del núcleo en cuestión, se puede describir el efecto de su entorno electrónico mediante la llamada constante de apantallamiento σ , a través de la relación:

$$B_{ef} = B_0 (1 - \sigma)$$

(En general, B_0 y B_{ef} son vectores, y la distribución electrónica no es esférica, por lo que σ es un tensor de orden 2).

La frecuencia de resonancia se obtiene mediante la relación $\nu = \gamma B_{ef}$ siendo γ el coeficiente giromagnético del núcleo en cuestión.

Los valores de $\nu - \nu_{ref}$ medidos experimentalmente son muy pequeños en comparación con ν_{ref} , de ahí que los valores de δ se expresen en partes por millón (ppm) con la introducción del factor 10^6 .

- Descripción del experimento de pulso simple:

El experimento más elemental de NMR, que se ha empleado en esta investigación, es el denominado de pulso único ó simple. Este experimento se puede describir como la sucesión de tres etapas:

- 1 Aplicación de un campo magnético externo B_0 , constante y uniforme, que separa los niveles de energía de espín nuclear.
- 2 Aplicación de un campo magnético sinusoidal B_1 , perpendicular a B_0 , que promueve transiciones entre los niveles de energía separados.
- 3 Adquisición y análisis del atenuamiento libre de la inducción (*Free Induction Decay*, o FID, en inglés), cuando el sistema vuelve al equilibrio tras la perturbación.

Con el fin de que la señal adquirida tenga una sensibilidad adecuada, es necesario habitualmente acumular un gran número de ciclos constituidos por estas tres etapas. Con el fin de que la imanación inducida haya decaído cuando se aplica el siguiente pulso, los ciclos deben repetirse dejando un tiempo de retardo ó espera - *delay time*, abreviado d_1 , en inglés-, entre ciclos, optimizado para cada núcleo y entorno químico e intensidad del campo magnético B_1 . Se presenta, a continuación, una descripción más detallada de la secuencia descrita.

En la **etapa 1**, el campo magnético B_0 provoca un desdoblamiento de los niveles de energía ΔE (efecto Zeeman) dado por la relación $\Delta E = \hbar\gamma B_0$ (\hbar es la constante de Planck dividida por 2π). Designando por N_α y N_β las poblaciones de los dos estados (llamados α y β), éstas están ligadas por la relación de Boltzmann,

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \exp(-\Delta E / KT)$$

Por tanto, la diferencia de energía ΔE implica distintas poblaciones N_α y N_β , y en consecuencia existe una imanación neta (suma vectorial de las imanaciones de los espines nucleares individuales) que precesa (siguiendo un modelo vectorial) alrededor de la dirección del campo externo B_0 a una frecuencia γB_0 rad/s, llamada frecuencia de Larmor. La imanación neta es tal que su componente perpendicular a B_0 es nula, debido a que los espines individuales tienen direcciones aleatoriamente distribuidas en todas las direcciones de un cono de eje B_0 (eje Z de referencia).

En la **etapa 2** del experimento, se aplica un campo magnético B_1 que rota en el plano XY (perpendicular al eje Z, dirección de B_0) a la frecuencia de Larmor. Este campo oscilante hace que el vector imanación neta se *incline* hacia el plano XY, formando un cierto ángulo con el eje Z. Si el pulso es suficientemente largo en el tiempo como para que se consiga situar el vector imanación neta en el plano XY, el pulso se denomina “pulso de $\pi/2$ ”; este pulso es el que consigue una mayor señal en el detector (que mide la imanación en el plano XY); sin embargo, en la práctica, se suelen emplear pulsos menores, principalmente porque es necesario encontrar un compromiso entre la intensidad de la señal obtenida y el tiempo que transcurre hasta que la imanación vuelve a su estado inicial. Existe imanación neta en el plano XY porque la aplicación del pulso B_1 hace que los espines precesen en fase.

La **etapa 3** del experimento consiste en el registro de la evolución temporal del vector imanación en el plano XY cuando se deja de aplicar el campo magnético sinusoidal B_1 . Esta evolución se debe, esencialmente, a la concurrencia de dos fenómenos:

- Relajación longitudinal ó espín-red, descrita por una constante de tiempo T_1 , que da cuenta del proceso de realineación de la imanación con el campo B_0 .

-Relajación transversal ó espín-espín, descrita por una constante de tiempo T_2 , que se refiere a la pérdida de coherencia entre los espines individuales en la imanación remanente en el plano XY.

Habitualmente, en las muestras sólidas ocurre que $T_1 > T_2$, de modo que se suele tomar el tiempo de relajación $d_1 \approx 5T_1$, para asegurar que ambos fenómenos hayan decaído al comenzar a aplicar el siguiente pulso.

3.2.1.2 Características específicas de la técnica de NMR de estado sólido.

La técnica de NMR se empleó con éxito, desde sus comienzos, en el estudio de muestras líquidas; sin embargo, en el caso de los sólidos, los espectros obtenidos presentaban en la mayoría de los casos señales extremadamente anchas, que hacían muchas veces imposible cualquier análisis. El hecho se explica por la existencia de interacciones débiles entre los espines cercanos, cuyo valor depende de la orientación relativa de los núcleos, lo que conlleva pequeñas diferencias de energía de los niveles nucleares, que justifican el ensanchamiento del espectro de frecuencias. En concreto, se deben considerar las siguientes contribuciones al Hamiltoniano de los espines nucleares:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{CS} + \mathbf{H}_{dd} + \mathbf{H}_Q$$

donde H_0 es el término debido al efecto Zeeman, H_{CS} es el correspondiente al desplazamiento químico por efecto de la nube electrónica cercana al núcleo, H_{dd} es el término debido al acoplamiento dipolar, tanto nuclear como heteronuclear, y H_Q es el debido al acoplamiento cuadrupolar, a tener en cuenta solamente en núcleos con espín mayor que $\frac{1}{2}$ (en nuestro estudio, los núcleos ^{23}Na y ^{27}Al).

En el caso de líquidos, la componente isotrópica de las interacciones debidas a los acoplamientos dipolares y cuadrupolares es nula, y sus componentes anisotrópicas

se promedian, con lo que no se aprecian en los espectros.

A finales de los años 70 se empezó a aplicar con éxito en muestras sólidas la técnica de NMR bajo giro en el ángulo mágico (MAS-NMR), que se basa en hacer girar la muestra a frecuencias de varios khz bajo un ángulo de aprox. 54.7° respecto al campo magnético externo. La razón para ello está en que bajo ese ángulo varias de las contribuciones al ensanchamiento de las señales se hacen nulas. Se consiguen así, en muchos casos, espectros con resoluciones próximas a las observadas en líquidos. La aplicación de diversos programas de pulsos permite eliminar inconvenientes remanentes en casos más o menos concretos, así como aportar información relevante del entorno químico de los átomos y de propiedades físico-químicas de los materiales estudiados. El trabajo desarrollado en los últimos 40 años ha permitido obtener información clave en relación al orden de corto alcance en silicatos y otros muchos materiales^{21,23}.

3.2.1.3 Adquisición de datos.

Los espectros de ²⁹Si, ²⁷Al, ²³Na y ¹H MAS-NMR de las muestras estudiadas se han obtenido mediante un espectrómetro Bruker DRX400 equipado con una sonda multinuclear. Las muestras se han compactado en rotores cilíndricos de óxido de zirconio de 4mm de diámetro, que se han girado a una frecuencia de 12khz. Las medidas se han realizado a temperatura ambiente. En todos los casos se han realizado experimentos de pulso simple, cuyas características se han descrito en la sección anterior. Las referencias externas han sido tetrametilsilano para los núcleos ²⁹Si y ¹H, y disoluciones 0.1M de AlCl₃·6H₂O y 0.5M de NaCl para los núcleos ²⁷Al y ²³Na, respectivamente.

En la tabla 3.6 se recogen las características principales de los núcleos objeto de estudio y la longitud de pulso (ángulo de pulso) empleada en cada caso.

PARÁMETRO	²⁹ Si	²⁷ Al	²³ Na	¹ H
Espín nuclear	1/2	5/2	3/2	1/2
Frecuencia de Larmor (400MHz)	79.49	104.26	105.8	400
Abundancia natural (%)	4.67	100	100	99.9
Ángulo de pulso	$\pi/6$	$\pi/18$	$\pi/12$	$\pi/2$

Tabla 3.6. Características más relevantes de los núcleos estudiados.

3.2.1.4 Procesado de los datos.

El resultado que suministra un espectrómetro de NMR es el registro de la imanación en el plano XY en función del tiempo. La información más relevante está contenida en los tiempos cortos, más próximos al cese del campo inducido, por ser ahí donde la relación señal/ruido es mayor; por ello, lo primero que se hace con los datos es multiplicarlos por una función exponencial decreciente en el tiempo, para que tengan más peso en el análisis los tiempos cortos. Para extraer la información química, se realiza la transformada de Fourier de esta función, con el fin de obtener las frecuencias de resonancia (y, por tanto, los saltos de energía) que dan cuenta del decaimiento registrado. Se obtiene así el espectro de frecuencias, consistente en un conjunto de bandas, que es lo que se analiza para obtener información del entorno local del núcleo estudiado. Dado que la fase queda indeterminada, ésta se elige interactivamente de modo que resulten los picos lo más simétricos posibles. En el caso de que las señales muestren superposición de picos, se realiza asimismo una deconvolución para analizar mejor las distintas contribuciones presentes en el espectro.

El rotor conteniendo la muestra se introduce en la unidad de NMR, y se dispone según el ángulo mágico. A continuación, haciendo uso de la unidad neumática conectada al espectrómetro, se empieza a aumentar su velocidad de giro, hasta llegar a los 12khz empleados en nuestras medidas. Seguidamente se ajusta la

frecuencia del espectrómetro, con el fin de que el rango de frecuencias englobe las frecuencias de resonancia propias del núcleo que estemos estudiando. Una vez hecho esto, se ajustan las condiciones experimentales elegidas (d1, t1, número de pulsos) y se lanza el experimento.

3.2.1.5 Interpretación de espectros MAS-NMR de silicatos.

Con el propósito de orientar al lector no familiarizado con el empleo de la Resonancia Magnética Nuclear de Sólidos en los compuestos implicados en este trabajo, se exponen a continuación los resultados experimentales más relevantes para nuestro estudio. Para obtener una información más detallada, se remite nuevamente al lector a obras de referencia generales^{21,23}.

- MAS-NMR de ²⁹Si:

Restringiéndonos a entornos en los que el Si se encuentra en coordinación tetraédrica (como es el caso de la mayoría de silicatos naturales), los factores que explican el desplazamiento químico del ²⁹Si son, en orden de importancia relativa, los siguientes^{24,25}:

i).- El grado de condensación²⁶ de las unidades silicato. En concreto, se observa un desplazamiento a frecuencias menores[‡] (valores más negativos de desplazamiento químico) conforme aumenta la polimerización de las unidades silicato. Es decir, el apantallamiento del núcleo de ²⁹Si sigue la sucesión $Q^0 < Q^1 < Q^2 < Q^3 < Q^4$.

ii).- El número de sustituciones de segundos vecinos de Si por átomos de Al. Así, para un grado de condensación Q^n dado, se observa un desplazamiento a

[‡] Tradicionalmente se ha empleado la expresión “campos más altos”, si bien se aconseja actualmente utilizar en su lugar “frecuencias menores”, y al revés para “campos más bajos”.

frecuencias mayores conforme se avanza en el sentido $Q^n(0Al) \dots \rightarrow \dots Q^n(nAl)$. Por norma general, se observa que cada sustitución adicional $SiOSi \rightarrow SiOAl$ produce un desplazamiento de ca. +5 ppm en la señal medida.

iii).- En el caso de filosilicatos 2:1, los de carácter trioctaédrico presentan, a igualdad de otras variables, desplazamientos químicos a frecuencias menores que sus correspondientes dioctaédricos.

iv).- Cargas laminares crecientes dan lugar a un desplazamiento creciente hacia frecuencias mayores.

- MAS-NMR de ^{27}Al :

La variable que determina en mayor grado los espectros de ^{27}Al es el número de coordinación del Al en el poliedro AlO_n . Se tiene lo siguiente²⁵:

i).- En coordinación tetraédrica, los desplazamientos químicos se sitúan en el rango +50 ppm a +80 ppm.

ii).- En coordinación octaédrica, la resonancia aparece en la zona de -10 ppm a +20 ppm.

Las anchuras de banda dependen fuertemente de la simetría de los entornos, ya que las interacciones cuadrupolares causan un ensanchamiento y distorsión de la señal, y aunque el giro bajo ángulo mágico puede aumentar la resolución de la señal hasta cuatro veces, el ensanchamiento causado por las interacciones cuadrupolares de segundo orden no puede ser promediado totalmente mediante este método. Un experimento de pulso simple de ^{27}Al MAS NMR permite, por tanto, distinguir entre aluminio presente en la capa tetraédrica y aluminio en coordinación octaédrica, este último bien en la capa octaédrica, bien en el espacio interlaminar como catión hidratado.

- MAS-NMR de ^{23}Na :

Dado que el espín nuclear del núcleo ^{23}Na es $3/2$, es preciso considerar la existencia de interacciones entre el momento cuadrupolar del núcleo y el gradiente de campo eléctrico de la nube electrónica que lo rodea, dando lugar, en algunos casos, a un desdoblamiento de picos, acompañado de un desplazamiento de la señal²¹. Sin embargo, cuando el entorno del átomo presenta ciertas condiciones de simetría, tales como una coordinación octaédrica con escasa deformación del poliedro²⁷ el desdoblamiento llega a ser inapreciable, y la interpretación más simple. Los resultados relevantes para nuestro estudio, relativos a filosilicatos 2:1, nos indican lo siguiente:

i).- La posición de la señal de ^{23}Na , proveniente de cationes Na^+ en el espacio interlaminar, depende del grado de hidratación del catión. En general la deshidratación provoca un desplazamiento del centro de gravedad de la señal a frecuencias menores^{28,29}. Por ello, la posición de la señal nos puede indicar, cuando se comparan muestras similares, la diferencia de hidratación del catión en ellas.

ii).- Cuando el catión está coordinado octaédricamente con moléculas de agua exclusivamente, ó con éstas y con oxígenos basales, el acoplamiento cuadrupolar es muy pequeño, y su efecto en el espectro inapreciable²⁹. Cuando la muestra se deshidrata completamente, la coordinación con los oxígenos basales de las dos láminas adyacentes implica una deformación de la simetría octaédrica y un efecto cuadrupolar que puede llegar a ser observable en el espectro.

En lo que respecta a la sodalita, una zeolita que aparece como intermedio de reacción en esta investigación, presenta una señal característica en el espectro de ^{23}Na centrada en ca. 6 ppm, que será en algunos casos diagnóstica de la presencia de dicho compuesto en algunos productos obtenidos en este trabajo.

- MAS-NMR de ¹H:

Los espectros de ¹H MAS NMR de filosilicatos 2:1 se pueden describir como el resultado de dos contribuciones:

i).- Contribución debida a moléculas de agua asociadas a cationes en el espacio interlaminar. Se ha observado experimentalmente que, para la mayoría de los cationes inorgánicos, el cambio de catión en el sentido mono-→ di-→ tri-valente implica un desplazamiento a mayores frecuencias³⁰, si bien una descripción más completa precisa considerar el potencial iónico del catión³¹. Así, las esmectitas con cationes monovalentes presentan una señal a 4.1 ppm, en tanto que cationes di- y tri-valentes desplazan la señal a 4.3 y 4.6 ppm respectivamente.

ii).- Contribución debida a hidroxilos estructurales. Su posición y anchura se ven afectadas por el carácter tri- o di-octaédrico de la muestra y por las interacciones dipolares heteronucleares, en tanto que son independientes de la naturaleza del catión interlaminar. En concreto, se observan señales a ca. 0.5 ppm en muestras trioctaédricas, más estrechas que las señales a ca. 2 ppm de las muestras dioctaédricas. La observación se justifica por la diferente orientación del grupo hidroxilo en ambos tipos de muestras, que implica entornos más simétricos de los grupos OH⁻ en las muestras trioctaédricas que en las dioctaédricas.³⁰

La sodalita presenta una señal muy estrecha centrada en torno a 1.2ppm.

3.2.2 Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X se ha empleado para estudiar el orden a largo alcance de los productos obtenidos en cada serie, y obtener así información relativa a las fases presentes, sus parámetros reticulares y la proporción existente entre ellas. Se procede, a continuación, a describir en más detalle estas ideas.

3.2.2.1 Fundamentos de la técnica.

La Difracción de Rayos X (DRX, o bien XRD en inglés) es una técnica de caracterización de materiales basada en el estudio de la interferencia que produce una red periódica de átomos cuando incide sobre ella una radiación de longitud de onda similar al espaciado de los planos atómicos que dicha red forma. Es, probablemente, la técnica de caracterización más ampliamente utilizada en Ciencia de Materiales, existiendo numerosas variaciones en su forma de aplicación y en la información que se extrae de las medidas realizadas³². En este trabajo de investigación se ha empleado, en particular, la difracción de rayos X de polvo (XRPD en inglés), que utiliza el hecho de que una muestra cristalina en forma de polvo suele tener cristales orientados en todas las direcciones posibles en relación a un haz de radiación que incida sobre ella. Se obtiene como resultado un patrón de difracción en el que aparecen máximos de difracción –también llamados reflexiones- a ángulos de difracción asociados a todos –excepto que ocurran las llamadas extinciones sistemáticas- los planos reticulares del compuesto ó compuestos cristalinos presentes en la muestra. Los ángulos de difracción debidos a cada familia de planos reticulares y sus intensidades relativas son función de la estructura cristalina y de los átomos que la constituyen, obteniéndose por ello, en muchos casos, una “huella” característica de cada sustancia cristalina.

3.2.2.2 Aplicación a los compuestos implicados en esta investigación.

En el presente trabajo de investigación aparecen diversos compuestos cristalinos, que podemos clasificar, atendiendo a la fase del trabajo en que surgen, en 5 grupos:

- 1.- Precursores empleados en la síntesis de Na-n-micas.
- 2.- Intermedios de reacción aparecidos durante la síntesis.

3.- Productos sintetizados (Na-n-micas).

4.- Productos de calcinación, cuando el tiempo de síntesis es suficientemente largo.

5.- Productos de los tratamientos hidrotermales de Na-n-micas.

En la tabla 3.7 se recogen los compuestos implicados en este estudio y los ficheros JCPDS que se han utilizado para su identificación y análisis.

En la discusión de los resultados de las series de experimentos incluidos en esta memoria, la técnica de XRD se ha utilizado con tres objetivos:

i.- Detección de la presencia de fases cristalinas en las muestras.

Para este objetivo se han empleado los ficheros de las tablas internacionales de cristalografía (JCPDS) indicados en la Tabla 3.7, utilizando el programa EVA^{® 33}.

Nombre	Fórmula	Grupo	JCPDS
Cloruro de Sodio	NaCl	(1)	72-1668
Fluoruro de Magnesio	MgF ₂	(1)	41-1443
Hidróxido de Aluminio	Al(OH) ₃	(1)	33-0018
Oxido de Silicio	SiO ₂	(1)	Amorfo
Neighborita	NaMgF ₃	(2)	04-010-7380
Sodalita	Na ₈ [AlSiO ₄] ₆ Cl ₂	(2)	04-009-5289
Na-n-mica (n=2,3,4)	Na _n Mg ₆ Si _{8-n} Al _n O ₂₀ F ₄ ·xH ₂ O	(3)	00-054-1025
Forsterita	Mg ₂ SiO ₄	(4)	01-071-1080
Aluminosilicato de sodio	Na _{1.75} Al _{1.75} Si _{0.25} O ₄	(4)	04-010-3960
Disilicato de Lutecio	Lu ₂ Si ₂ O ₇	(5)	35-0326
Fluoruro de Na y Lu	NaLuF ₄	(5)	27-0726
Oxohidróxido de Al	AlOOH	(5)	05-0190

Tabla 3.7. Compuestos implicados en esta investigación y ficheros JCPDS correspondientes. Grupos: (1): precursores, (2): Intermedios de reacción, (3) Productos, (4) Productos de calcinación, (5) Productos de los tratamientos hidrotermales.

ii.- Obtención de parámetros reticulares e indexado de las reflexiones correspondientes a las fluoroflogopitas sintetizadas.

Para este objetivo se ha utilizado el procedimiento de Pawley³⁴, a través del programa TOPAS[®]³⁵. Este procedimiento consiste básicamente en un proceso iterativo que minimiza la suma de los cuadrados de las diferencias de intensidad entre el perfil observado y el calculado. El conjunto de parámetros que se refinan incluye, además de los correspondientes al fondo (*background*) y a la forma de los picos, las intensidades de éstos³².

iii.- Cuantificación de las distintas fases cristalinas presentes en las muestras.

Para este objetivo, el método más comúnmente usado es el de Rietveld³⁶. Este método es básicamente un procedimiento de mínimos cuadrados para refinar, partiendo de un difractograma calculado para un cierto modelo estructural de partida, las posiciones atómicas, los parámetros de vibración térmica, los parámetros de red y la forma de los picos, hasta producir el mejor ajuste al difractograma experimental³². Se obtienen como resultado porcentajes de las distintas fases presentes en la muestra, que bajo ciertas hipótesis razonables pueden ser una buena estimación de la proporción de cada fase cristalina presente respecto al resto. Sin embargo, las pruebas realizadas con el programa TOPAS[®], utilizando como estructuras de partida y posiciones atómicas las de diversos politipos de micas, junto a las correspondientes a las segundas fases presentes, y refinando así los difractogramas de los productos obtenidos, no dieron resultados claros ni razonables en el marco de lo deducido del resto de técnicas de caracterización, por lo que se decidió no incluirlas en la discusión. En su lugar, se ha optado por realizar un análisis semicuantitativo, ajustando los difractogramas a diversas estructuras similares a las de los compuestos presentes en los productos estudiados, haciendo uso de la herramienta a tal efecto disponible en el programa EVA[®].

3.2.2.3 Consideraciones específicas para los filosilicatos 2:1.

En el caso de las Na-n-micas, objeto central de estudio en este trabajo, se hace a continuación un análisis específico de los resultados de XRD acumulados en la bibliografía referidos a los silicatos laminares 2:1.

El estudio por XRD de silicatos laminares comienza a finales de la década de 1920, con los estudios primigenios de la técnica llevados a cabo por Pauling³⁷. Un buen punto de partida para conocer las características de su empleo en estos minerales sigue siendo el libro clásico de Brown³⁸, si bien conviene ser completado con obras más recientes como la excelente monografía de Moore y Reynolds³⁹.

Los difractogramas de polvo de filosilicatos 2:1 expansibles están constituidos por dos tipos de reflexiones, indicadas por sus índices de Miller: basales (reflexiones 00ℓ) y generales (reflexiones hkl).

Las reflexiones basales son muy dependientes del estado de hidratación del silicato. Así, muestras con alto grado de hidratación presentarán reflexiones 00ℓ correspondientes a un espaciado mayor que las mismas muestras deshidratadas. La separación entre láminas se ve afectada por varios factores, a saber:

- Los cationes de cambio presentes.
- La cantidad de agua (ú otra sustancia) que el material haya absorbido.
- La naturaleza del silicato concreto, incluida su carga laminar.
- Las tratamientos a que haya sido sometido el silicato.

Por su parte, las reflexiones generales son, en buena aproximación, independientes de las condiciones físicas del medio, siendo características

de la estructura de las láminas. Las reflexiones generales son las mismas en toda la familia, variando tan sólo en el detalle de las posiciones e intensidades relativas. No obstante, las reflexiones generales se ven afectadas en muchos casos por el carácter bidimensional de la estructura. De este modo, si no existe correlación interláminas (disposición turbostrática), como ocurre en las esmectitas, desaparecen las reflexiones hkl con $l \neq 0$, de modo que cuanto menor sea la correlación interláminas más asimétricas serán las reflexiones generales, presentando una característica “forma de sierra” con una “cola” hacia espaciados menores. Sin embargo, en el caso de las Na-n-micas, existe correlación entre láminas, lo que se deduce de la observación de que las reflexiones hkl son simétricas y aparecen también aquellas con $l \neq 0$.

3.2.2.4 Adquisición de los difractogramas.

Los difractogramas de rayos X se han obtenido mediante un difractómetro de polvo $\theta:2\theta$ de marca Bruker, modelo D8I Advance, con generador Kristalloflex 450, de anticátodo de Cu, operando a 40 kV y con una intensidad de 30 mA. Se ha empleado una rendija de apertura 0.51° y una rendija tipo Soller de apertura 0.2mm. En el haz difractado se ha dispuesto un filtro de Ni para eliminar la radiación $\text{CuK}\beta$, y una rendija de haz difractado de apertura 0.2mm. El aparato dispone de un contador de centelleo. El rango de adquisición ha sido de 3° a 70° 2θ , con un paso de 0.05° y 3 s de tiempo de recuento por paso. Las muestras en polvo se han colocado en portamuestras circulares de metacrilato, con portaobjetos de vidrio, mediante llenado lateral, con el fin de que los efectos de orientación fueran pequeños.

3.2.3 Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico.

3.2.3.1 Descripción de la técnica.

El Análisis Térmico Diferencial (DTA, en inglés) es una técnica experimental de caracterización de materiales consistente en la medida de la diferencia de temperatura existente entre una sustancia objeto de estudio y una sustancia de referencia en función de la temperatura, cuando la sustancia estudiada y la referencia son sometidas al mismo programa de temperatura controlada⁴⁰. Las diferencias de temperatura entre ambas son debidas a fenómenos endotérmicos y exotérmicos ocurridos en la sustancia estudiada, pues la referencia se escoge de tal modo que no experimente ningún tipo de reacción térmica en el rango de temperaturas empleado; así, si fenómenos endotérmicos tales como una deshidratación ó una deshidroxilación ocurren en la sustancia estudiada, el calor que ésta recibe del entorno se invierte en provocar dicho fenómeno y no en incrementar su temperatura; la referencia, por su parte, debido a su carácter inerte, invierte dicho calor en aumentar su temperatura; de este modo, el aparato mide una diferencia de temperatura entre sustancia estudiada y referencia, y queda registrada en función de la temperatura del horno en el que se realizan la medidas. En el caso de que el fenómeno que se produzca sea exotérmico, como ocurre por ejemplo con las cristalizaciones, la sustancia estudiada desprenderá un calor que llevará a un aumento de su temperatura superior al que experimente la referencia. El cambio de temperatura es claramente función del intercambio de energía del proceso y, dado el carácter extensivo de esta magnitud, depende de la cantidad de sustancia empleada; por ello, es posible realizar, bajo ciertas condiciones, una medida cuantitativa de los cambios de energía implicados en las reacciones que ocurren en el sistema. El análisis del DTA obtenido, en lo que se refiere a posición y perfil de los picos, velocidades de calentamiento y otros, permite obtener información de los procesos que se producen durante el calentamiento, siendo en muchos casos una técnica suficiente para caracterizar muchos tipos de muestras naturales.^{41,42}

Una técnica asociada muy habitualmente al DTA es el llamado Análisis Termogravimétrico (TG), en el que se mide la masa de la sustancia estudiada en función de la temperatura, cuando la sustancia se somete a un programa de temperatura controlada. Cuando se producen fenómenos tales como la deshidratación ó deshidroxilación de las muestras estudiadas, se registra una pérdida de peso, que permite realizar cálculos cuantitativos de, por ejemplo, la cantidad de agua perdida por la muestra en el calentamiento.

El empleo combinado de ambas técnicas, a las que se denomina en conjunto Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (TG-DTA, en inglés) ha sido fundamental en el estudio de las transformaciones y descomposiciones de numerosos minerales⁴³, entre ellos los filosilicatos 2:1, que constituyen el grupo de muestras naturales en el que, por sus características, cabe encuadrar nuestras muestras, y por ello han sido empleadas en diversas etapas del trabajo de investigación cuya memoria aquí se presenta. Los primeros estudios de análisis térmico se realizaron justamente en filosilicatos por Le Chatelier, con el fin de discriminar los distintos componentes de muestras formadas por una mezcla de aluminosilicatos⁴⁴. Desde entonces, la mejora de los dispositivos experimentales y los estudios teóricos han permitido obtener grandes avances en lo que respecta a la interpretación de las medidas, para realizar estudios estructurales y de reactividad en las muestras de la familia objeto de estudio de este trabajo, según se resume a continuación.

3.2.3.2 Aplicación a los filosilicatos 2:1.

El comportamiento de los filosilicatos 2:1 expansibles frente al calentamiento, tal como es estudiado por TG-DTA, puede ser esquematizado como sigue:

- A bajas temperaturas, típicamente en el rango 30-200°C, la deshidratación

de las muestras produce una pérdida de peso, que se acompaña de un pico endotérmico en el registro del DTA, consecuencia de la energía absorbida por las moléculas de agua al pasar a estado gaseoso. Este pico endotérmico puede a veces separarse en dos o más contribuciones, con máximos situados a temperaturas algo distintas, lo que se explica como la consecuencia de los distintos valores de la energía de ligadura de las moléculas de agua asociadas al catión interlaminar y de los potenciales iónicos de los cationes^{43,45}.

- A temperaturas entre 200°C y 500°C, se observa a veces una pérdida de peso muy ligera, sin una señal perceptible de DTA asociada, que se ha interpretado⁴³ como la consecuencia de la liberación de moléculas de agua con entalpías de hidratación crecientes, así como el comienzo del proceso de deshidroxilación.
- Por encima de 500°C, en las estructuras hidroxiladas (que no es nuestro caso, pues las Na-n-micas tienen iones F⁻ y no grupos OH⁻ en la capa octaédrica), se hacen patentes fenómenos endotérmicos, acompañados de una pérdida de peso, que se identifican con el proceso de deshidroxilación de las muestras. La posición y el número de picos son función de las características de cada muestra, y han sido explicados de forma cualitativa en la mayoría de los casos^{43,45,46}.

3.2.3.3 Realización de las medidas.

El equipo empleado para realizar estas medidas es de la marca TA Instruments, modelo SDT-Q600, provisto de balanza horizontal. Los productos estudiados fueron sometidos a un programa de calentamiento de 30°C a 250°C, con una

velocidad de calentamiento de 8°C/min, y flujo de N₂ de 100 ml/min. El sistema está provisto de un termopar Pt/Pt-Rh que permite realizar medidas directas de la temperatura en la muestra estudiada y en la referencia. Se utilizaron 2 portamuestras de platino, uno para contener la muestra y otro vacío para servir de referencia. Las medidas fueron realizadas en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (centro mixto CSIC-UNSE).[§] No se han realizado tratamientos de corrección de línea base en las curvas obtenidas.

3.2.4 Fluorescencia de Rayos X.

3.2.4.1 Fundamentos de la técnica.

La Fluorescencia de Rayos X (XRF, en inglés) es una técnica espectroscópica que permite realizar un análisis químico cualitativo y, bajo ciertas condiciones, cuantitativo, de una muestra objeto de estudio. Para ello, la muestra se irradia con fotones de rayos X de una cierta longitud de onda. Estos fotones comunican su energía a los átomos de la muestra, y dado su rango típico de energías, algunos de los electrones de las capas internas de los átomos presentes son liberados. Los huecos dejados por esos electrones son ocupados por electrones provenientes de capas superiores, emitiéndose una radiación que es característica del salto energético en cuestión y, por tanto, permite en muchos casos identificar el elemento que ha experimentado la transición.

3.2.4.2 Preparación de las muestras para las medidas.

[§] Se agradece al Sr. Patrick Tuite su amabilidad y dedicación en la realización de estas medidas y en su interpretación.

Con el fin de evitar los llamados efectos de matriz, por un lado, y compensar la escasez de muestra disponible para la medida, por otro, se han formado pastillas ó perlas (del inglés *beads*) fundiendo una mezcla de 0.15g de muestra y 7.0g de metaborato de litio-tetraborato de litio, esto últimos en proporción 34%-66%. La elección de los fundentes y su proporción es tal que minimiza los efectos de matriz en el tipo de muestras estudiadas. Para realizar la perla la mezcla se ha introducido en un crisol de platino, y éste a su vez en una perladora marca Claisse, modelo Fluxy. Se ha utilizado gas propano en combustión para conseguir el fundido. Tras el enfriamiento, el resultado es una perla que puede ser colocada en el portamuestras del equipo de fluorescencia en que se han realizado las medidas.

3.2.4.3 Realización de las medidas.

Las medidas de XRF se han llevado a cabo en un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos-X dispersivo en longitud de onda, marca Panalytical, modelo AXIOS, de tubo de rodio, generador de 4 kW y un intercambiador de cristales de 8 posiciones. Para el registro de los resultados se utilizó el software SuperQ. En todos los casos se utilizó un voltaje de 36 kV y una intensidad de 100 mA. La línea espectral escogida fue en todos los casos la K_{α} . Los rayos X característicos de los elementos de la muestra estudiada son discriminados por su longitud de onda utilizando un monocristal (diferente para cada elemento) orientado adecuadamente mediante un goniómetro para que transmita la radiación correspondiente a la línea espectral escogida. La intensidad de los fotones característicos se ha medido mediante un detector de flujo. La Tabla 3.8 recoge los parámetros del espectrómetro correspondientes a cada elemento medido. Ha de indicarse que no se pudo realizar medida del elemento oxígeno, por lo que sus cantidades se han obtenido por diferencia, bajo la hipótesis de que no existen otros elementos distintos a los considerados en la composición de las muestras estudiadas.

Elemento	Cristal	2 θ (grados)
F	PX1	43.46
Na	PX1	27.86
Mg	PX1	23.05
Al	PE 002	145.05
Si	PE002	109.15
Cl	Ge111	92.85

Tabla 3.8. Parámetros de funcionamiento del espectrómetro XRF para los elementos medidos en este trabajo.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La presente sección recoge los resultados obtenidos en cada una de las 4 series de experimentos realizadas en esta investigación, junto a la discusión de tales resultados en el contexto de la bibliografía existente. En la discusión de cada serie se incluyen algunas conclusiones extraídas de los resultados expuestos, así como aquellas que se deducen de la conexión de tales resultados con los obtenidos en las otras series de experimentos. Estas conclusiones particulares orientarán para la elaboración de las conclusiones generales de la investigación, que se recogen en la sección 5 de la presente memoria.

4.1 Serie 1: Síntesis y caracterización de Na-n-micas.

Los tres productos de la Serie 1 (Na-4-mica, Na-3-mica y Na-2-mica) se han obtenido siguiendo el procedimiento descrito en las secciones de Metodología y Experimental. El orden a corto y largo alcance se ha estudiado mediante MAS-NMR y XRD, en tanto que la composición química de los productos y la presencia en ellos de cationes solvatados y su grado de hidratación, se han analizado mediante TG-DTA y, en el caso de Na-4-mica, mediante XRF. A continuación se recogen los resultados de las medidas realizadas, su interpretación y las conclusiones obtenidas del estudio de la serie.

4.1.1 Difracción de rayos X.

La Figura 4.1 incluye los difractogramas de rayos X de los tres productos obtenidos, presentando conjuntos de reflexiones cualitativamente similares entre sí. El perfil de cada difractograma se ha representado a dos escalas diferentes, con el fin de observar con mayor claridad las reflexiones menos intensas. Para realizar el indexado del difractograma de cada producto de la serie, se ha empleado el procedimiento de Pawley descrito en el apartado de Técnicas Experimentales, utilizando de partida una estructura cristalizada en el sistema monoclinico, con grupo espacial C2/m, y empleando como parámetros reticulares iniciales los obtenidos por Park et al¹⁸. La Tablas 4.1a, 4.1b y 4.1c recogen los espaciados observados y calculados, así como la intensidad relativa observada, de cada una de las reflexiones de las Na-n-micas indicadas en los difractogramas de la Figura 4.1. Este análisis ha permitido identificar, como puede apreciarse en la figura, la mayoría de las reflexiones observadas en dichos difractogramas. Para asignar las reflexiones remanentes, se ha hecho uso de lo descrito por otros autores al respecto de impurezas aparecidas en la síntesis de Na-n-micas y del programa EVA[®], habiéndose asignado dichas reflexiones restantes a las segundas fases

forsterita y aluminosilicato de sodio, marcadas en la figura con los símbolos “F” y “*” respectivamente. Los tres compuestos cristalinos indicados dan cuenta, en conjunto, de la totalidad de las reflexiones observadas en los difractogramas de los tres productos de la serie.

Los difractogramas obtenidos para las tres muestras pueden ser, por tanto, descritos como el resultado de dos tipos de contribuciones: un conjunto mayoritario de reflexiones asociadas a un filosilicato 2:1 hidratado, y un cierto número de reflexiones correspondientes a las fases forsterita y aluminosilicato de sodio.

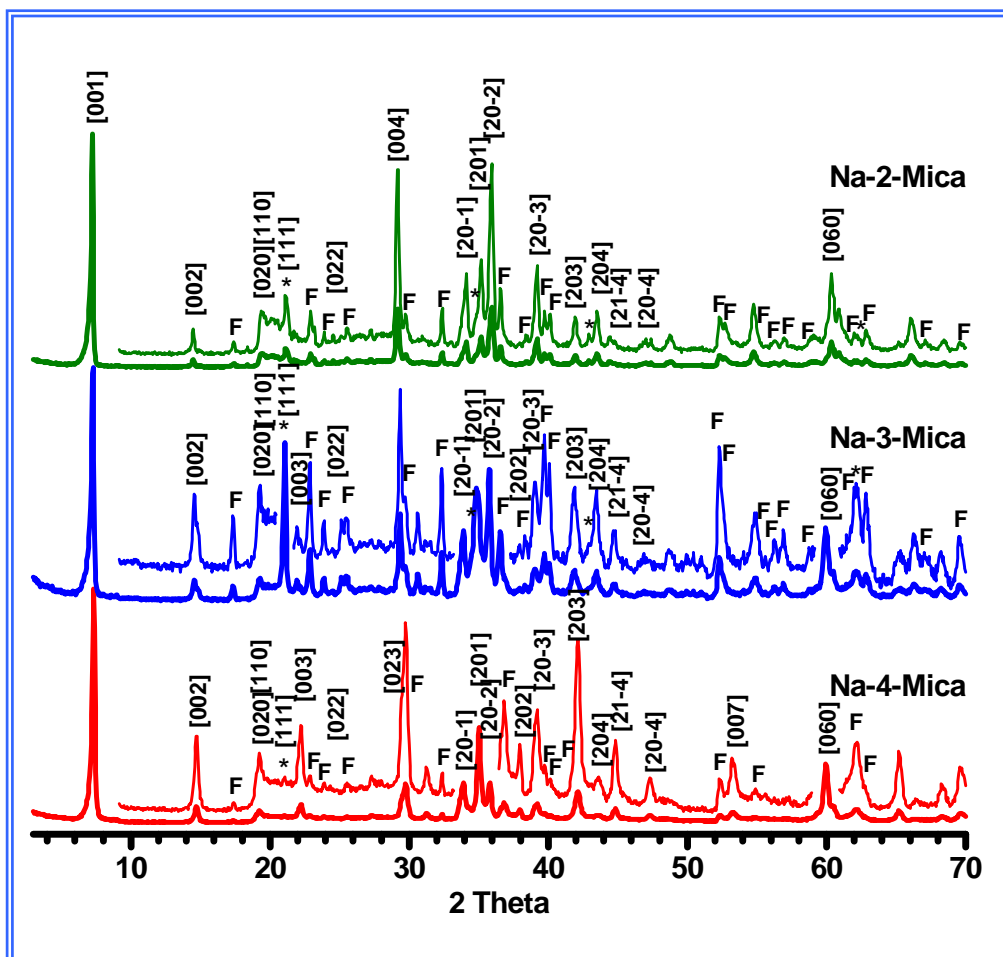


Figura 4.1. Difractogramas de las Na-n-micas sintetizadas, con los índices de Miller de

las reflexiones observadas para esta estructura. Las impurezas están marcadas mediante los símbolos “F” (Forsterita) y “*” (Aluminosilicato de sodio).

En lo que respecta a la fase principal, los difractogramas de los tres productos presentan la reflexión 001 de la fluoroflogopita, situada en el rango 7.25°-7.35° 2θ, correspondiente a espaciados interlaminares en el intervalo 12.19 Å - 12.03 Å; aparecen numerosas otras reflexiones 00ℓ, con distinta intensidad, características de la estructura laminar, indicativas de una elevada correlación interláminas. Se debe señalar el hecho no esperado de que el espaciado basal obtenido, deducido de la posición de tales reflexiones, es muy parecido para las distintas estequiometrías, y presumiblemente cargas, de los tres productos de la serie. Este hecho se verá más adelante, cuando se presenten los parámetros de red calculados para las fluoroflogopitas de cada uno de los tres productos. En cuanto a las reflexiones generales, resulta también notable la presencia de reflexiones *hkl* simétricas, a pesar del carácter expansible de los productos. Esto sugiere que la disposición de las láminas no es turbostrática, como suele ocurrir con los filosilicatos 2:1 expansibles, lo que apoya la idea de alta correlación entre las láminas TOT adyacentes, de forma que la estructura resultante tiene un orden tridimensional. La posición de la reflexión 060 confirma el carácter trioctaédrico de las muestras³⁹. En cuanto a posibles politipos, las pruebas realizadas con algunos de ellos no han producido una asignación clara, y los resultados obtenidos no permiten asociar los productos obtenidos a ningún politipo en particular.

<i>hkl</i>	<i>d</i> _{observado} (Å)	<i>d</i> _{calculado} (Å)	<i>I</i> _{relat}	<i>hkl</i>	<i>d</i> _{observado} (Å)	<i>d</i> _{calculado} (Å)	<i>I</i> _{relat}
001	12.02532		100	202	2.37413		4.5
002	6.01266		6	20-3	2.30012		2.6
020	4.62681		2.7	203	2.14874		10.9
110	4.62154		1.7	204	1.92597		4.6
111	4.22456		2	20-4	2.07244		1.7
003	4.00844		7.5	007	1.71790		0.6
022	3.66682		1.3	060	1.54227		6.5
023	3.02961		10.8				
20-1	2.64549		13.8				

201	2.56431		43.2				
20-2	2.50757		11.3				

Tabla 4.1.a. Espaciados d_{hkl} observados y calculados, e intensidades relativas observadas correspondientes a las reflexiones debidas a Na-4-mica identificadas en el difractograma de este producto.

hkl	$d_{\text{observado}}(\text{Å})$	$d_{\text{calculado}}(\text{Å})$	I_{relat}	hkl	$d_{\text{observado}}(\text{Å})$	$d_{\text{calculado}}(\text{Å})$	I_{relat}
001	12.02532		100	202	2.37413		4.5
002	6.01266		6	20-3	2.30012		2.6
020	4.62681		2.7	203	2.14874		10.9
110	4.62154		1.7	204	1.92597		4.6
111	4.22456		2	20-4	2.07244		1.7
003	4.00844		7.5	007	1.71790		0.6
022	3.66682		1.3	060	1.54227		6.5
023	3.02961		10.8				
20-1	2.64549		13.8				
201	2.56431		43.2				
20-2	2.50757		11.3				

Tabla 4.1.b. Espaciados d_{hkl} observados y calculados, e intensidades relativas observadas correspondientes a las reflexiones debidas a Na-3-mica identificadas en el difractograma de este producto.

hkl	$d_{\text{observado}}(\text{Å})$	$d_{\text{calculado}}(\text{Å})$	I_{relat}	hkl	$d_{\text{observado}}(\text{Å})$	$d_{\text{calculado}}(\text{Å})$	I_{relat}
001	12.02532		100	202	2.37413		4.5
002	6.01266		6	20-3	2.30012		2.6
020	4.62681		2.7	203	2.14874		10.9
110	4.62154		1.7	204	1.92597		4.6
111	4.22456		2	20-4	2.07244		1.7
003	4.00844		7.5	007	1.71790		0.6
022	3.66682		1.3	060	1.54227		6.5
023	3.02961		10.8				
20-1	2.64549		13.8				
201	2.56431		43.2				
20-2	2.50757		11.3				

Tabla 4.1.c. Espaciados d_{hkl} observados y calculados, e intensidades relativas observadas

correspondientes a las reflexiones debidas a Na-2-mica identificadas en el difractograma de este producto.

Realizadas estas observaciones, podemos afirmar que nos encontramos con filosilicatos 2:1 con ciertas propiedades características de las esmectitas y las vermiculitas, tales como el carácter expansible y, presumiblemente, la capacidad de intercambiar cationes, y ciertas otras más propias de las micas, en cuya familia han de enmarcarse de acuerdo a su carga, tales como el carácter marcadamente tridimensional de su estructura y la independencia del espaciado basal respecto a la carga laminar.

Las dimensiones de la celda unidad de las Na-n-micas (Tabla 4.2), obtenidas para los tres productos de acuerdo a lo descrito en el apartado de Experimental, son las esperadas para este tipo de compuestos, siendo similares a las descritas en estudios anteriores¹¹. Cabe destacar la escasa presencia de la fase anhidra en todos los productos. Las diferencias entre éstos, en lo que respecta a la contribución de fluoroflogopita, son esencialmente de intensidad relativa, pudiendo ser atribuidas a diferencias en composición química, tamaño y forma de las partículas y cristalinidad de los productos. Se observa, no obstante, un pequeño aumento del parámetro c conforme aumenta la carga laminar, lo que se puede ser indicativo de un mayor número de moléculas de agua en la esfera de hidratación de los cationes del espacio interlaminar.

Parámetro de red	Na-4-mica	Na-3-mica	Na-2-mica
a (Å)	5.3446	5.2936(48)	5.2884(126)
b (Å)	9.1992	9.2105(120)	9.0761(273)
c (Å)	12.2596	12.1283	12.0444
β (grados)	94.4629	94.2348(247)	94.0916(244)
Volumen celda (Å ³)			

Tabla 4.2. Parámetros de red calculados para las Na-n-Micas (n=4, 3, y 2) hidratadas.

En lo que se refiere a las impurezas, la presencia de reflexiones correspondientes a forsterita y aluminosilicato de sodio es apreciable en los tres productos, hecho ya observado por Park et al¹⁸ para la Na-4-mica. No obstante, su presencia es distinta en cada producto, siendo la Na-4-mica el producto con menos impurezas, atendiendo a las intensidades relativas de las reflexiones debidas a la mica y a los productos de calcinación observadas en los difractogramas. Se observa que las impurezas son más abundantes en Na-3-mica que en Na-2-mica (observación que se verá apoyada por otros resultados experimentales), lo que hace que la serie no sea regular, para lo que el doctorando no posee explicación, si bien no es un aspecto importante para la consecución de los objetivos planteados en la Tesis. El compuesto forsterita ha sido descrito³⁸ como un “*firing product*” esperado tras la calcinación de aluminosilicatos laminares. El aluminosilicato de sodio, por su parte, fue identificado por Park et al¹⁸ en la síntesis de la Na-4-mica. El hecho de que no se haya identificado este compuesto, en estudios clásicos de silicatos laminares 2:1, como un producto de calcinación, puede ser debido a que las muestras naturales no suelen tener cationes Na⁺ en el espacio interlaminar, y, posiblemente, a la estequiometría Si:Al =1 de dicho producto, que puede hacer favorable una relación Si:Al próxima a 1 en el compuesto de partida. Debe indicarse, además, que el aluminosilicato de sodio identificado en los difractogramas, con fórmula Na_{1.75}Al_{1.75}Si_{0.25}O₄, pertenece a una familia⁴⁷ que abarca el rango de relaciones Si:Al desde 0 hasta 1, y no es el mismo que el identificado por Park et al (Na₆Al₄Si₄O₁₇), cuyo fichero jcpds, por otro lado, ha sido eliminado.

En consecuencia, los resultados de XRD permiten afirmar que con este procedimiento se obtienen filosilicatos 2:1 expansibles en los tres productos sintetizados en la serie, siendo razonable obtener, por las relaciones estequiométricas utilizadas y las fases identificadas, diferente carga laminar total en cada una de ellas. La aparición de forsterita y aluminosilicato de sodio es indicativa de que el proceso de destrucción del filosilicato ya comienza tras 15 h

de calentamiento en el horno; esta observación se confirmará al estudiar los resultados de la Serie 3.

4.1.2 Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (TG-DTA).

Con el fin de analizar los procesos de deshidratación que ocurren durante el calentamiento de estos materiales, por un lado, e investigar la presencia de otros componentes en los sólidos, por otro, se ha incluido en esta memoria el TG-DTA de los tres productos de la Serie 1. La Figura 4.2 representa las curvas DTA (trazo continuo) y TG (trazo discontinuo) de los tres productos de la serie. Los perfiles obtenidos se explican como el resultado de una deshidratación de las fluoroflogopitas a bajas temperaturas (30-100°C), con la existencia de un único proceso de deshidratación, compatible con lo esperado para muestras con el ión Na^+ en el espacio interlamilar, como se ha explicado en la sección Experimental. A mayores temperaturas no se observa ninguna otra transformación, lo cual es esperable en una estructura no hidroxilada, como es el caso de estas fluoroflogopitas, en las que el anión F^- ocupa el lugar de los hidroxilos estructurales, razón por la cual no se ha incluido ese rango de temperaturas.

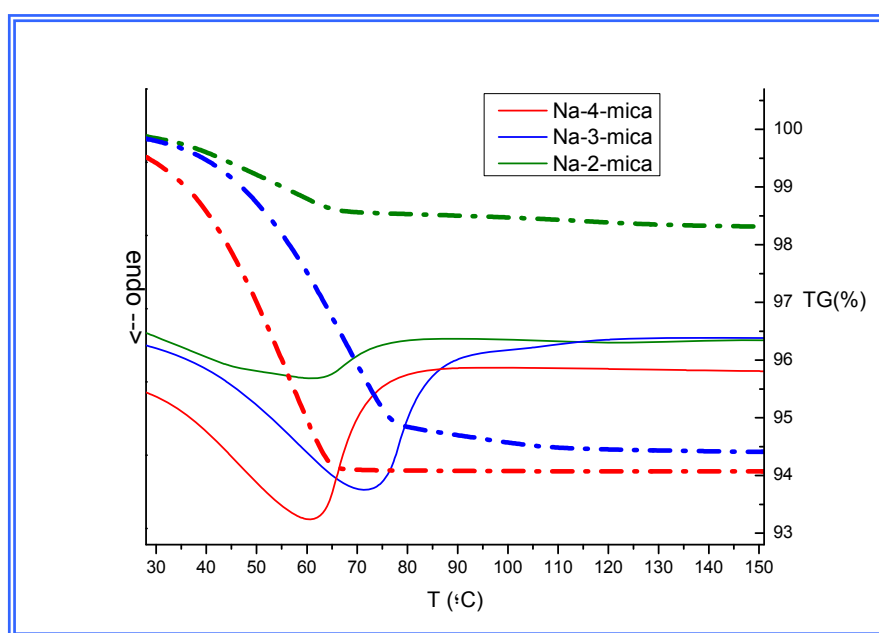


Figura 4.2. Curvas DTA (trazo continuo) y TG (trazo discontinuo) de Na-n-micas (n = 4, 3 y 2).

Los mínimos de las curvas DTA, correspondientes a la pérdida de agua interlaminar, se sitúan a 62°C, 71°C y 60°C para Na-2-mica, Na-3-mica y Na-4-mica respectivamente, siendo las pérdidas de peso asociadas de 1.4%, 5.1% y 5.9%. Las temperaturas de deshidratación se ajustan a lo descrito en la bibliografía para estas muestras con iones Na⁺ en el espacio interlaminar. Sin embargo, la variación no es monótona en la serie, siendo Na-3-mica el producto con mayor temperatura de deshidratación. La temperatura de deshidratación está unida, como ya se explicó en la sección experimental, a la entalpía de hidratación del catión, siendo mayor dicha temperatura conforme mayor es esa entalpía. Si bien no encontramos explicación al hecho, se puede adelantar que estos resultados son coherentes con los resultados de medidas de DTA de la Serie 3, por lo que se aplaza hasta esa serie la discusión pendiente. En cuanto a las pérdidas de masa en la deshidratación, la Tabla 4.3 recoge los valores de número de moléculas de agua por celda unidad, deducidos bajo las hipótesis de que toda el agua que se desprende en el calentamiento marcada por el pico endotérmico en el DTA es debida a agua de hidratación de los cationes, y que toda el agua de hidratación de los cationes se desprende en dicho calentamiento. Para obtener dichos valores, se han calculado los pesos fórmula de las Na-n-micas, y se han utilizado los porcentajes de pérdida de masa registrados en el análisis TG.

Producto	M(seca)	n _{H₂O} por celda	n _{H₂O} por catión Na ⁺
Na-4-mica	854 g	2.97	0.7425
Na-3-mica	832 g	2.48	0.8267
Na-2-mica	810 g	1.43	0.715

Tabla 4.3. Resultados del número de moléculas de agua por celda unidad y por catión Na⁺ (supuesta carga teórica) para Na-n-micas. M(seca) es el peso fórmula del producto considerado, sin contener agua.

Los resultados indican, por un lado, que los productos Na-3-mica y Na-4-mica son bastante similares entre sí, en lo referido al grado de hidratación, y muy diferentes al producto Na-2-mica, que presenta una hidratación mucho menor. Sin embargo, si referimos la cantidad de moléculas de agua al número de cationes que, teóricamente, existen en el espacio interlamilar por celda unidad, los valores son bastante similares entre sí. A este respecto, se debe notar la escasa cantidad de agua presente en dicho espacio interlamilar, que permite, no obstante, mantener un espaciado basal de ca. 12.3 Å. Cabe indicar, sin embargo, que estudios previos han descrito valores de número de moléculas de agua por celda unidad similares.

Los resultados de TG-DTA permiten afirmar que se tiene, en los tres casos, productos con agua en el espacio interlamilar, con temperaturas de evolución similares, cuya dependencia con la carga laminar no es lineal, y con números de moléculas de agua por catión similares, resultando en todo caso valores muy pequeños al considerar el espacio físico existente entre láminas adyacentes.

4.1.3 Espectros de MAS-NMR.

Para conocer aspectos relacionados con el orden local de los átomos en los filosilicatos sintetizados, se han registrado espectros MAS-NMR de núcleos activos presentes en su estructura y en el espacio interlamilar. Para su interpretación, se ha partido de ideas generales aplicables a este tipo de muestras, si bien algunos resultados son de difícil encaje en los modelos existentes, por lo que se ha propuesto, en esos casos, la interpretación más sencilla compatible con las observaciones realizadas y coherente con los principios químicos que rigen en los productos considerados. Se realiza a continuación un estudio separado de los resultados obtenidos para cada núcleo estudiado.

4.1.3.1 ²⁹Si MAS-NMR.

La Figura 4.3 recoge las medidas de ²⁹Si MAS NMR de los tres productos de la Serie 1. Se incluyen en la figura las curvas de deconvolución de los picos (usando perfiles pseudo-Voigt) y sus correspondientes residuos. Los tres espectros pueden ser descritos, no obstante sus diferencias particulares, en términos de tres tipos de señales.

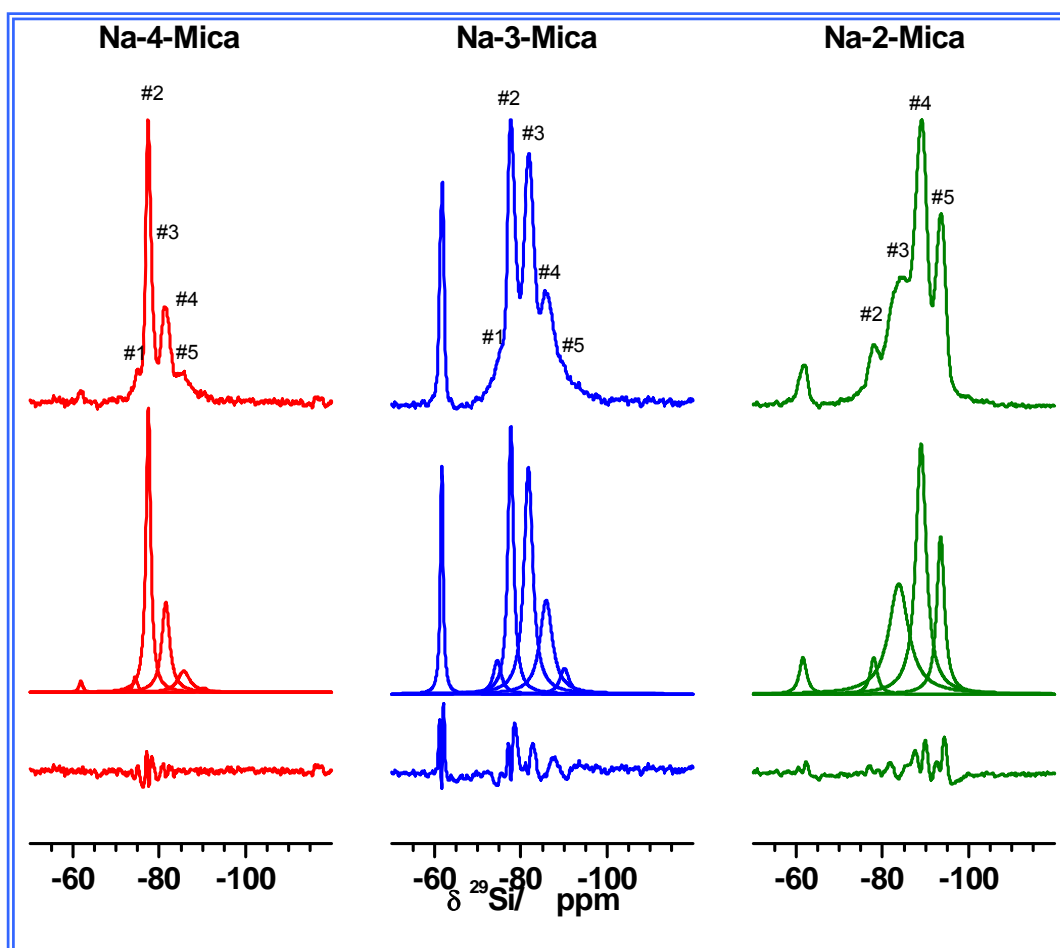


Figura 4.3. Espectros ²⁹Si MAS-NMR de las Na-n-micas (n=2, 3, 4). Cada gráfica incluye el espectro experimental (superior), la simulación de las contribuciones incluidas (media) y la diferencia entre ambas (inferior).

En primer lugar, se observa un conjunto de señales que abarcan el rango de desplazamientos químicos de -75 ppm a -95 ppm, que se interpreta como el resultado de la contribución de varios entornos Q^3 (nAl) (n=0, 1, 2, 3), de acuerdo a lo esperado en aluminosilicatos laminares 2:1 con alta presencia de Al^{3+} sustituyendo a Si^{4+} , según se ha descrito en el apartado de Experimental. La Tabla 4.4 recoge los parámetros del ajuste obtenido, correspondientes a las contribuciones de cada una de las señales consideradas. Se observan diferencias en la posición e intensidad relativa de los distintos componentes de la banda en función del producto considerado. Estos cambios se atribuyen, siguiendo lo descrito en el apartado de Técnicas Experimentales, a la diferente carga laminar total de cada muestra y a la diferente relación Si:Al. Sin embargo, el número de componentes observadas, 5 en el caso de Na-4-mica y Na-3-mica, precisa un análisis complementario, dado que no se ha descrito en la bibliografía la existencia de dos señales distintas provenientes de un mismo entorno de segundos vecinos $Si(nAl)$ en una muestra en la que no existan fenómenos de heterogeneidad de carga ó interestratificación.

Señal	Na-4-mica			Na-3-mica			Na-2-mica		
	- δ (ppm)	fwhm (ppm)	A u.a.	- δ (ppm)	Fwhm (ppm)	A u.a.	- δ (ppm)	fwhm (ppm)	A u.a.
#1	74.46	1.14	0.10	74.56	2.20	0.40	---	---	---
#2	77.49	1.28	1.98	77.69	1.52	2.20	78.01	2.00	0.40
#3	81.51	2.20	1.07	81.76	2.40	2.95	83.80	5.50	3.30
#4	85.68	3.45	0.40	85.88	3.44	1.76	88.97	2.85	3.87
#5	90.32	1.98	0.05	90.12	2.50	0.35	93.50	2.10	1.80

Tabla 4.4. Parámetros de las señales de los espectros ^{29}Si NMR de las Na-n-Micas (n=4, 3, y 2) hidratadas.

En segundo lugar, aparece en los tres espectros una señal centrada en -61.7 ppm, que se puede asignar⁴⁸ a entornos Q^0 de forsterita. La atribución es coherente con los resultados de XRD ya descritos, en los que se aprecia la aparición incipiente de ese compuesto. Ha de indicarse que el tiempo de relajación del ^{29}Si en este

compuesto resultó ser mayor que el tiempo de retardo (d_1) empleado en la adquisición de las medidas, por lo que no es posible obtener a partir de los espectros registrados la cantidad presente en cada producto. No obstante, las intensidades relativas observadas son compatibles con la presencia de impurezas que se deduce de las medidas de XRD, siendo Na-4-mica el producto más puro.

Por último, el aluminosilicato de sodio, observado por XRD, produce una señal de MAS-NMR en torno a la posición -84 ppm^{21} , debida a átomos de silicio en entornos $Q^4 (4Al)$, que solapa con las debidas a los entornos $Q^3 (nAl)$ de las Na-n-micas. Este solapamiento puede explicar el ensanchamiento de la señal observado en las contribuciones situadas en ese rango del espectro (ver Tabla 4.4).

Un análisis de los espectros publicados de ^{29}Si MAS-NMR correspondientes a micas de alta carga en el rango de 2 a 4, sugiere realizar algunas observaciones. Ocurre que, en tanto que en el caso de la margarita, una mica de alta carga natural, se observa una única señal⁴⁹, resultado esperado para una capa tetraédrica con cada catión Si^{4+} rodeado de 3 cationes Al^{3+} y viceversa, en el caso de la Na-4-mica, mica sintética, algunos autores observan más de una contribución en los espectros. Herrero et al⁴⁹, observan 4 señales, que atribuyen a una carga laminar menor que 4 ($x_{Al}=0.43$). Por su parte, a otros autores^{14,50} que asumen carga laminar igual a 4, la restricción de la regla de Loewenstein (uniones Al-O-Al no permitidas)⁵¹ les lleva a asignar las distintas señales a más de un entorno Si(3Al) y más de un entorno Si(2Al), lo cual, como se ha dicho antes, no está descrito en la bibliografía precedente. La interpretación que hace el doctorando de sus resultados experimentales es la siguiente: es hipótesis razonable suponer que, en el caso de Na-4-mica, la carga laminar es igual a 4. Esta afirmación se sostiene por la estequiometría utilizada en los precursores, por los resultados de análisis químico de los productos mediante XRF (véase Serie 3), y por la estequiometría de las impurezas presentes en el producto. En tal caso, la distribución Si-Al en la capa tetraédrica ha de ajustarse a una de las dos configuraciones siguientes:

- Una distribución perfectamente alternada Si-Al, que da lugar a un único entorno Si(3Al) y, con ello, a una única señal de MAS-NMR, como en el caso de la margarita.
- Cualquier otra distribución, que implica que no se cumpla la regla de Loewenstein, y por tanto aparezcan los cuatro entornos Si (nAl), en proporciones dependientes de la ordenación que tomen los cationes en la capa tetraédrica.

El resultado experimental nos lleva, bajo la hipótesis planteada, a elegir la segunda configuración como la más razonable en el caso de la Na-4-mica.

Habiendo admitido el modelo anterior, podemos afirmar, respecto a los productos de la serie, que se observa una variación de los entornos de Si compatible con la variación en la relación Si:Al de las muestras sintetizadas. Esto es, conforme menor es la relación estequiométrica Si:Al en los precursores, más intensas son las contribuciones a mayores frecuencias, correspondientes a mayor sustitución de Si por Al. Asimismo, se observa un desplazamiento a frecuencias mayores de cada señal Si (nAl) conforme disminuye la relación estequiométrica Si:Al empleada en los precursores, lo que es compatible con un aumento de la carga laminar del producto considerado.

Queda realizar un análisis de la quinta contribución, a ca. -74.5 ppm, que no sigue la serie de desplazamientos químicos típica de -5ppm para cada nueva sustitución Si→Al (ver sección experimental), y que está presente en los productos Na-4-mica y Na-3-mica. Debe indicarse, en primer lugar, que dicha señal ha sido observada por otros autores, empleando métodos de síntesis algo diferentes^{52,53}, e incluso puede intuirse en⁴⁹, aún no habiendo sido señalada por tales autores. Bajo la interpretación realizada anteriormente, su presencia puede ser debida a que existen dos entornos Si(3Al), uno explicado de modo usual, y otro en el que algunos vecinos Al incumplen la regla de Loewenstein. No podemos, sin embargo

descartar la posibilidad de que el hecho se deba a la existencia de dos posiciones $Q^3(3Al)$ cristalográficas diferentes, como se interpreta en ⁵⁴ en un caso similar para una saponita natural.

4.1.3.2 ^{27}Al , ^{23}Na y 1H MAS-NMR.

Con el fin de completar el conocimiento del orden local de los productos obtenidos en la Serie 1, se han estudiado otros núcleos activos en NMR, distintos a ^{29}Si , presentes en la estructura de estos silicatos laminares. La Figura 4.4 incluye los espectros MAS-NMR de los núcleos ^{27}Al , 1H y ^{23}Na correspondientes a Na-2-mica, Na-3-mica y Na-4-mica.

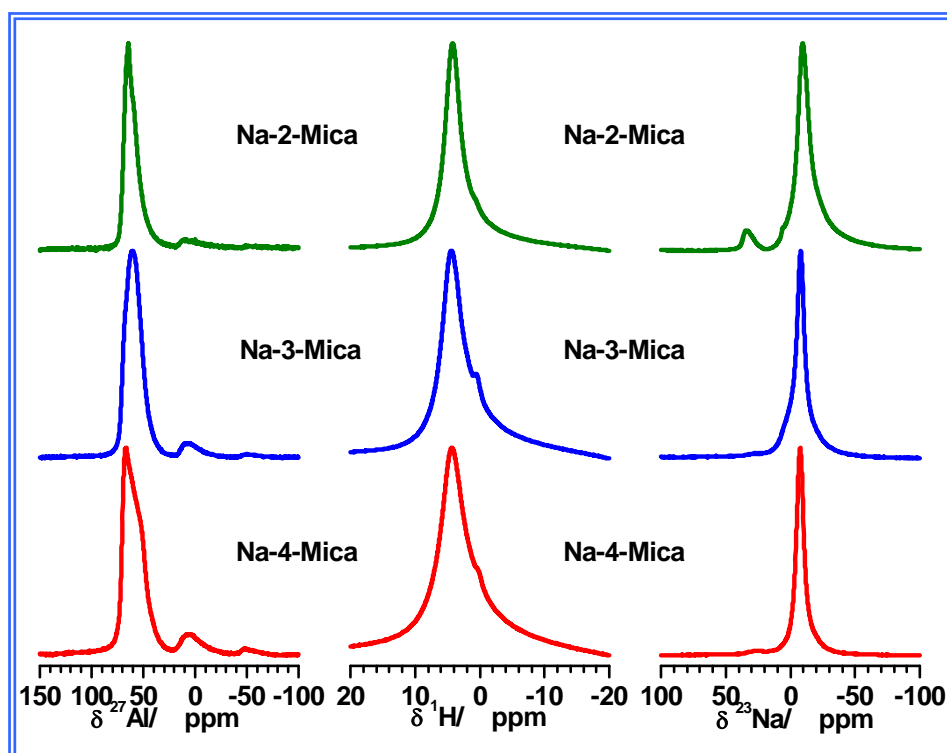


Figura 4.4. Espectros MAS-NMR de ^{27}Al (izquierda), 1H (centro) y ^{23}Na (derecha) de las Na-n-micas.

- Espectros ^{27}Al MAS-NMR.

En los espectros ^{27}Al MAS NMR (Figura 4.4, columna izquierda), todos los productos presentan una banda asimétrica en torno a 67 ppm, correspondiente a átomos de aluminio en coordinación tetraédrica. Se observa además, en todas las muestras, un pico en torno a 0 ppm, asignado a los átomos de Al en coordinación octaédrica²⁵. Esta contribución es mayor conforme la relación Si:Al disminuye, resultando máxima en el caso de la Na-4-mica. En la señal proveniente de los entornos tetraédricos, la existencia de dos componentes diferenciadas pero próximas ha sido descrita¹⁴ pero no interpretada hasta el momento. Es posible que la fase aluminosilicato de sodio, identificada mediante XRD y por los resultados de ^{29}Si NMR, sea responsable de una de las componentes. Otra posibilidad es que, si se admite la existencia de uniones Al-O-Al, cabe esperar más de un entorno para los átomos de Al en coordinación tetraédrica, siendo esta posibilidad más efectiva conforme disminuye la relación Si:Al.

En cuanto a los entornos octaédricos, ha sido descrita en la bibliografía la incorporación de Al sustituyendo a Mg en la capa octaédrica de la Na-4-mica¹⁴. Teniendo en cuenta que el Al^{3+} puede ocupar dos lugares distintos en la estructura del silicato con coordinación octaédrica -en la capa octaédrica, sustituyendo a Mg^{2+} , y en el espacio interlaminar, como catión solvatado-, se realizaron tratamientos de homoionización del producto Na-4-mica con cationes Al^{3+} , Mg^{2+} y Na^+ , siguiendo lo descrito en la sección Experimental para la Serie 1. Los espectros de ^{27}Al MAS-NMR (Figura 4.5) son muy similares antes y después de la homoionización en Na^+ y Mg^{2+} , observándose, sin embargo, un aumento de la señal octaédrica en el caso de la homoionización en Al^{3+} , lo que nos lleva a confirmar que el aluminio en coordinación octaédrica que se observa en RMN se encuentra en la capa octaédrica del silicato, resultado acorde con la bibliografía.

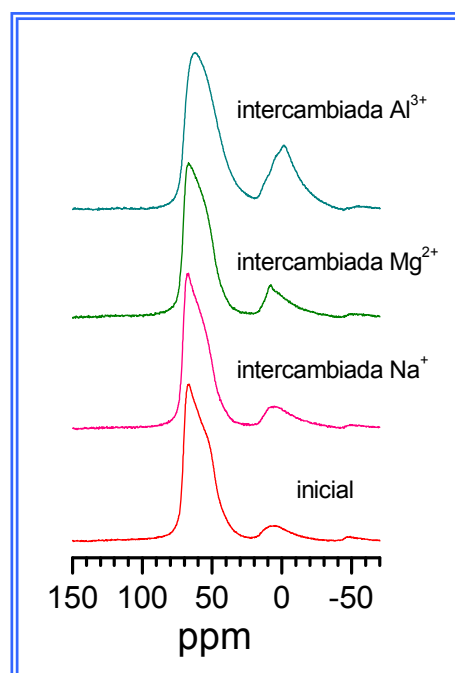


Figura 4.5. Espectros ²⁷Al MAS-NMR de Na-4-mica antes (inicial) y después de ser sometida a tratamientos de homoionización en los cationes indicados

- Espectros ¹H MAS-NMR.

Los espectros de ¹H MAS NMR de los tres productos de la serie (Figura 4.4, columna central) presentan dos componentes, asignadas a los protones del agua interlaminar y a grupos hidroxilos³⁰. En primer lugar, la señal centrada en 4.1 ppm puede ser asignada de forma inequívoca a agua interlaminar⁵⁵ formando parte de la solvatación de los cationes Na⁺. Sin embargo, la asignación de la otra componente, centrada en 0.5 ppm, no es clara, dado que se trata de fluoroflogopitas, por lo que no son de esperar iones hidroxilo en la estructura. Esta componente es más intensa en las muestras Na-3-mica y Na-4-mica, si bien sigue siendo muy pequeña. El análisis de los resultados nos lleva a proponer que esta señal sea debida a la incorporación de especies OH⁻ en la superficie de las partículas durante el proceso de hidratación habido tras la síntesis.

- Espectros ²³Na MAS-NMR.

Por último, en los espectros de ²³Na, (Figura 4.4, columna derecha), se observa en los tres productos Na-n-mica un pico principal centrado en los valores -9.2 ppm, -7.9 ppm y -7.4 ppm para n= 2, 3 y 4 respectivamente, que se atribuye a los iones Na⁺ hidratados del espacio interlaminar de las micas, en concordancia con resultados descritos para la zeolita Na-ZSM-5⁵⁶. El desplazamiento a frecuencias mayores con el aumento de carga indica, según se explicó en el apartado de Experimental, un mayor grado de hidratación del catión conforme aumenta la carga laminar. Además, se observan otras dos señales: por un lado, un hombro a frecuencias mayores en las muestras Na-2-mica y Na-3-mica⁵⁷. Por otro, se aprecia una banda en la zona de 30 ppm aprox., más claramente en la muestra Na-2-mica, atribuido al NaCl utilizado como precursor, que pueda haber quedado como resto de la reacción tras un lavado insuficiente. Como consecuencia de lo expuesto, podemos afirmar que en estas muestras el Na⁺ se encuentra presente fundamentalmente en el espacio interlaminar de las fluoroflogopitas sintetizadas, como cationes hidratados, con mayor grado de hidratación cuanto mayor es la carga.

4.1.4 Conclusiones emanadas de los resultados de la Serie 1.

Los resultados obtenidos permiten afirmar que el procedimiento de Park et al para la síntesis de Na-4-mica puede extenderse a la síntesis de otras fluoroflogopitas de alta carga, Na-3-mica y Na-2-mica. En todos los casos se obtienen materiales expansibles, con espaciado laminar muy ligeramente creciente con la carga, siendo el número de moléculas de agua por cation relativamente pequeño. Los resultados de MAS-NMR son coherentes con el aumento de carga laminar en la serie, si bien la existencia de hasta 5 contribuciones debidas al filosilicato sugiere que la regla de Loewenstein no se cumple cuando la razón Si:Al es próxima a 1.

Con el estudio realizado con los productos de esta serie se ha satisfecho, por tanto, el primero de los objetivos planteados en esta Tesis Doctoral.

4.2 Serie 2: Reactividad hidrotermal de Na-n-micas.

4.2.1 Características de la serie.

Con el fin de satisfacer el objetivo 2 de la presente investigación, las muestras de la Serie 1 (Na-n-micas, con n= 2, 3 y 4) han sido sometidas a tratamientos hidrotermales en disoluciones acuosas conteniendo cationes Lu^{3+} a 300°C durante 48 h. En ellas, como se ha descrito en la sección experimental, se ha tomado una misma concentración para los distintos productos tratados, de tal modo que la disolución contiene el Lu^{3+} necesario para reaccionar con todo el Si teóricamente disponible en el producto Na-4-mica. Esta elección se ha realizado para que en todos los casos la concentración de la disolución y la cantidad de iones Lu^{3+} disponibles fuesen las mismas. Como se explicó en la sección de Antecedentes y Objetivos, esta forma de tratamiento hidrotermal fue introducida en la metodología de los trabajos de este Grupo de Investigación a partir de la Tesis Doctoral de A.C. Perdigón⁶; anteriormente, los tratamientos hidrotermales eran realizados sobre muestras intercambiadas con un cierto catión lantánido (La^{3+} , Lu^{3+} , ...), utilizando el agua sólo como generador de presión en el sistema durante el tratamiento. El nuevo procedimiento mejora la cinética del proceso hidrotermal, y permite obtener transformaciones masivas del silicato laminar en disilicato de lantánido, al disponer de mayor cantidad de especies Lu^{3+} para la reacción, además de simular más adecuadamente las condiciones esperadas en una de las aplicaciones más relevantes de estos resultados, el almacenamiento geológico profundo (AGP) de los residuos radiactivos de alta actividad. Se recogen a continuación los resultados y discusión de las distintas medidas realizadas a los productos de la serie.

4.2.2 Evaluación de la reactividad hidrotérmal mediante XRD.

En la Figura 4.6 se recogen los difractogramas correspondientes a los productos tratados hidrotérmalmente, según lo descrito en el apartado anterior; un primer análisis permite deducir que existen diferencias cualitativas y cuantitativas entre

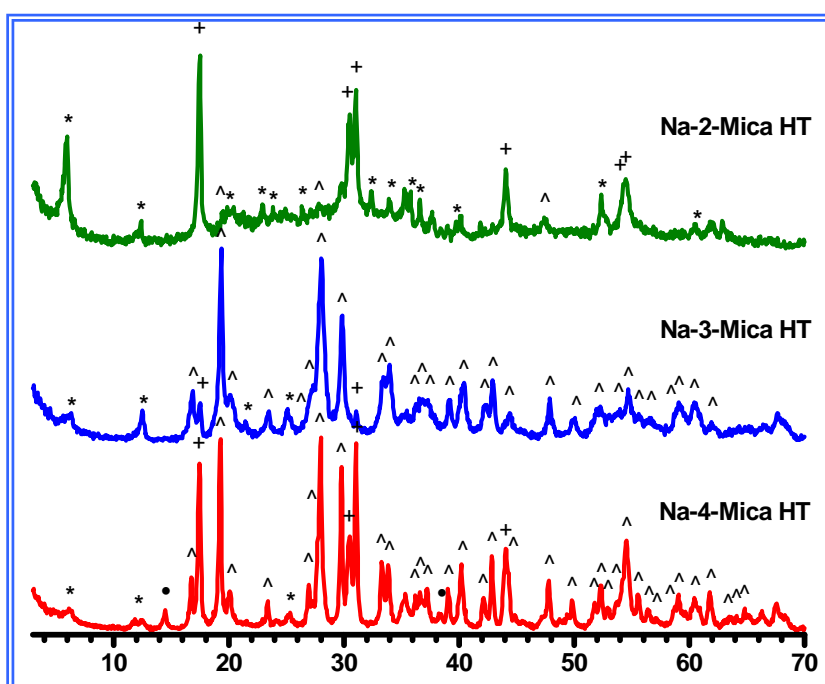


Figura 4.6. Resultados de XRD de Na-n.micas (n=2,3,4) tratadas hidrotérmicamente en disoluciones de nitrato de lutecio a 300°C durante 48 h. (^): disilicato de lutecio; (+): NaLuF₃; (•): AlOOH; (*): forsterita y mica.

ellos claramente observables. Se han marcado con símbolos diferentes las reflexiones correspondientes a las diversas fases identificadas: disilicato de lutecio (^), fluoruro de sodio y lutecio (+), boehmita (•) y las fases remanentes del proceso: forsterita y mica (*).

Los difractogramas se pueden describir, pues, como el resultado de la contribución de tres grupos de reflexiones:

i).- Reflexiones debidas a la fase disilicato de lutecio resultante del proceso hidrotermal.

Se observa la aparición incipiente de disilicato de lutecio para el producto Na-2-mica-HT, identificándose tres de las reflexiones más intensas del disilicato; en el caso de Na-3-mica-HT, el progreso de la reacción es mayor, estando presentes la mayoría de las reflexiones de la nueva fase. Finalmente, el producto Na-4-mica-HT presenta todas las reflexiones correspondientes a $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ que aparecen en el fichero JCPDS empleado, pudiéndose deducir de ello que se trata de la muestra en la que más ha avanzado la reacción hidrotermal.

ii).- Reflexiones debidas a las estructuras remanentes del proceso hidrotermal (forsterita y mica).

Se aprecia en todos los casos una degradación de la estructura laminar, aunque existen diferencias claras en las intensidades de los reflexiones del filosilicato en los distintos productos, siendo menores cuanto mayor es la carga laminar. Mientras en Na-2-mica se observa la permanencia de un número alto de reflexiones basales y generales, en el caso de Na-3-mica y Na-4-mica sólo se observan claramente dos reflexiones basales en torno a 6° y 12° 2θ . Los espaciados basales que se deducen para los silicatos laminares degradados por el tratamiento hidrotermal (en el rango 14 \AA - 15 \AA) son compatibles con la presencia de cationes Lu^{3+} en el espacio interlaminar. Estos resultados nos indican que el progreso de la destrucción de la red inicial es mayor conforme aumenta la carga laminar, deduciéndose de ello que el producto con más carga es el más reactivo frente a este tratamiento hidrotermal. La afirmación se ve reforzada por el hecho de que Na-4-mica, el producto de partida con más carga laminar, es el que posee menos cantidad de cationes Si^{4+} disponibles para la reacción y, sin embargo, es el producto en el que la reacción más progresa.

iii).- Reflexiones debidas a otras fases cristalinas generadas en el proceso: NaLuF₄, AlOOH.

Se observa, en todos los productos, la aparición de la fase NaLuF₄, no observada previamente en otros tratamientos similares llevados a cabo por este Grupo de Investigación⁵⁸. El hecho puede estar asociado a la existencia de iones F⁻ disponibles en el material de partida, no presentes en las muestras empleadas habitualmente por el Grupo, además de la existencia de cantidades comparables de cationes Na⁺ en el espacio interlaminar. En cuanto a la detección del oxohidróxido de aluminio, se presume que es consecuencia de, conforme se va formando la nueva fase disilicato, las especies Al³⁺, relativamente abundantes en relación a la cantidad presente en las esmectitas empleadas en tratamientos hidrotermales anteriores, van quedando libres para formar otros compuestos.

En resumen, los resultados de XRD sugieren que el producto Na-4-mica es el más reactivo de la serie, dando lugar a una generación masiva de disilicato de lutecio, acompañada de una destrucción extensiva de la red laminar; el proceso genera asimismo otras fases, formadas con las especies que van quedando liberadas de la red laminar al formarse el disilicato y que no forman parte de éste.

4.2.3 Evaluación de la reactividad hidrotermal mediante MAS-NMR multinuclear.

La Figura 4.7 contiene los espectros MAS-NMR de ²⁹Si, ²⁷Al, ²³Na y ¹H de las Na-n-micas tratadas hidrotermalmente. Se observa, en una observación preliminar, que los espectros de los tres productos son bastante similares entre sí, a diferencia de lo observado en los resultados de XRD; esta similitud es especialmente clara entre Na-3-mica y Na-4-mica. A continuación se procede a analizar los resultados obtenidos para cada núcleo estudiado.

- Espectros ^{29}Si MAS-NMR.

Los espectros de ^{29}Si MAS NMR muestran la aparición en los tres productos de una nueva contribución, como consecuencia del tratamiento hidrotermal, centrada en -91.6 ppm, debida a la fase disilicato de lutecio⁵⁵, debida a entornos $\text{Q}^2(2\text{Si})$, siendo en todos ellos la señal más intensa del espectro. Junto a ella, se observa un

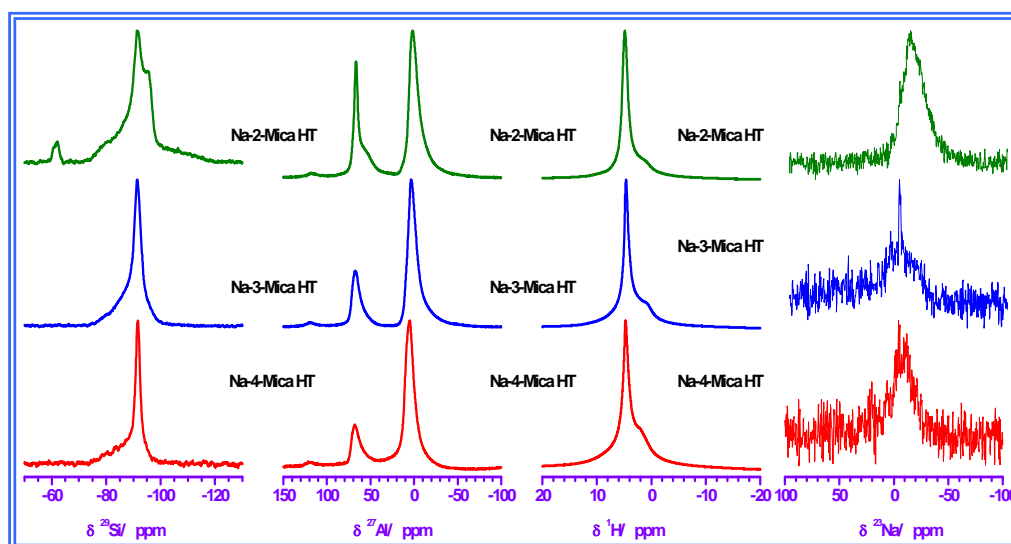


Figura 4.7.- Espectros de MAS-NMR de Na-n-micas (n=2,3,4) tratadas hidrotermalmente en disoluciones de $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ 0.0435 M a 300°C durante 48h.

perfil asociado a la estructura remanente del silicato laminar. El rango de desplazamientos químicos es compatible con lo observado en los productos iniciales, teniendo en cuenta que las muestras tratadas experimentan en el tratamiento hidrotermal una disminución de la carga laminar debido a la compensación de carga tetraédrica y octaédrica. Esta contribución es más intensa en Na-2-mica, siendo muy escasa en Na-3-mica y en Na-4-mica.

- Espectros ^{27}Al MAS-NMR.

En cuanto a los espectros de ^{27}Al , se observa un cambio muy acusado en la relación $\text{Al}^{\text{VI}}/\text{Al}^{\text{IV}}$ respecto a los productos no tratados hidrotermalmente, siendo mayor este efecto cuanto mayor es la carga laminar. Esto puede ser debido a que conforme se destruye la red, los cationes Al^{3+} que ocupaban posiciones tetraédricas pasan a ocupar otros lugares, en la propia estructura del silicato remanente ó en el oxohidróxido de aluminio formado, con coordinación octaédrica. Los espectros informan claramente del progresivo aumento en la destrucción de la red del aluminosilicato laminar al crecer la carga del producto de partida.

- Espectros ^{23}Na MAS-NMR.

Los espectros de ^{23}Na presentan una razón señal/ruido muy baja, habiéndose registrado el mismo número de scans que en las muestras no tratadas. Este resultado sugiere que quedan muy pocos iones Na^+ en el espacio interlaminar, lo que se interpreta como el resultado de dos procesos: la destrucción de la estructura laminar, y con ello del espacio entre las láminas que acoge a dichos iones, y la sustitución de parte de las posiciones remanentes por iones Lu^{3+} procedentes de la disolución. Sin olvidar que se trata de señales muy débiles y anchas, la posición de éstas sugiere que el catión Na^+ está más hidratado (frecuencias mayores) en Na-3-mica-HT y Na-4-mica-HT que en Na-2-mica-HT.

- Espectros ^1H MAS-NMR.

Los espectros muestran, en los tres productos tratados, una señal principal con máximo en 4.7 ppm, asociada a la existencia de cationes trivalentes en el espacio interlaminar⁵⁵; es de esperar la existencia de cationes Lu^{3+} , consecuencia del

tratamiento hidrotermal, aunque también es esperable la presencia de cationes Al^{3+} , procedentes de la capa tetraédrica, lo que podría explicar, al mismo tiempo, el aumento de la señal de Al^{VI} en los espectros ^{27}Al MAS-NMR ya analizados. Se observa asimismo, en los tres productos tratados, un hombro a frecuencias menores, que se atribuye, al igual que en los productos no tratados, a una pequeña cantidad de grupos OH^- presente en la superficie de las partículas.

4.2.4 Conclusiones extraídas de los resultados de la serie.

Los resultados de las medidas realizadas son indicativos de un aumento de la reactividad para la generación de $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ conforme aumenta la carga laminar del silicato. Cabe señalar el hecho de que, en el caso de Na-2-mica-HT, la existencia de disilicato de lutecio parece más clara según se deduce de su espectro de ^{29}Si MAS-NMR que según su difractograma de rayos X, lo que sugiere que el disilicato no ha cristalizado mayoritariamente, y que el proceso de formación de la nueva fase está, en ese producto, en sus primeros estadios. Por otro lado, la fuerte disminución de Al^{IV} es compatible con la destrucción de la red inicial, más extensa cuanto mayor es la reactividad del producto de partida. La desaparición del Na^+ , probablemente por lixiviación y posterior eliminación en el lavado de los productos, apoya la interpretación realizada. Así pues, podemos afirmar que Na-4-mica es la producto más reactivo de los tres considerados.

La interpretación las medidas realizadas valida la hipótesis planteada en relación a los parámetros estructurales determinantes de la reactividad hidrotermal de silicatos laminares 2:1. Na-4-mica puede ser considerada, pues, un material óptimo para la descontaminación de cationes de metales pesados, no sólo a través de intercambio iónico, sino también a través de la formación de fases disilicato cristalinas, a temperaturas relativamente bajas y en tiempos de reacción relativamente cortos.

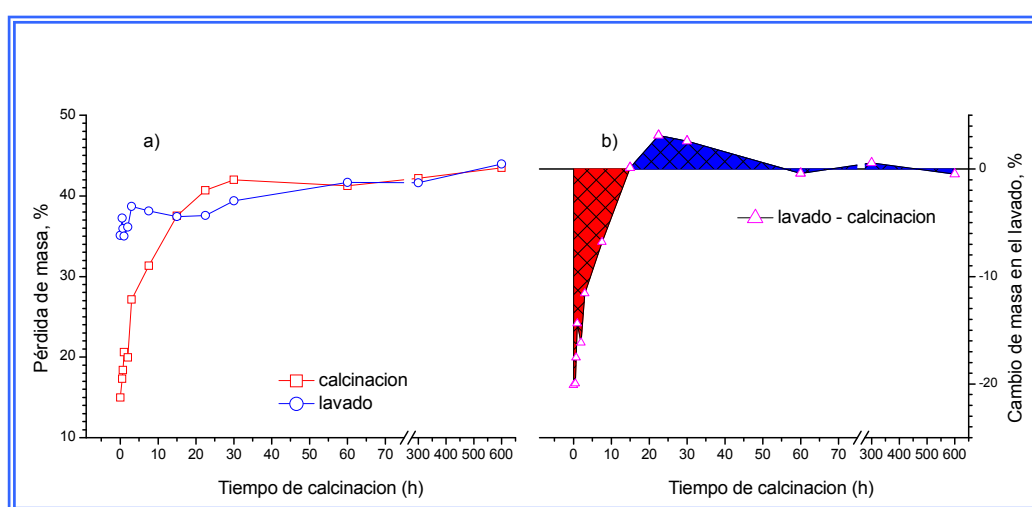
Los resultados del estudio de esta serie han permitido, pues, alcanzar el segundo de los objetivos planteados en esta investigación.

4.3 Serie 3: Estudio de los mecanismos de síntesis y destrucción de Na-4-mica.

En esta serie, según lo descrito en el apartado de Metodología, se ha estudiado el efecto del tiempo de calcinación en el horno sobre el orden a corto y largo alcance de los productos obtenidos. Con la gravimetría, se pretende establecer la cantidad de sustancias solubles presentes en los productos, así como su grado de hidratación. La técnica de TG-DTA se ha empleado para relacionar las temperaturas de evolución del agua de hidratación de los cationes con el número y carácter de éstos, así como para proponer un valor del número de moléculas de agua por celda unidad. Las medidas de XRF persiguen arrojar luz sobre los procesos implicados en la formación de la fluoroflogopita y en su posterior destrucción. Con las medidas de XRD, se pretende identificar las fases cristalinas que aparecen como intermedios de reacción no detectados previamente en la síntesis de la Na-4-mica, así como los productos a que da lugar ésta para tiempos de calcinación largos. Un análisis de la intensidad de las distintas reflexiones presentes en los difractogramas, utilizando el programa EVA®, permitirá obtener una estimación de la cantidad de cada fase presente en cada producto de la serie. Por último, los espectros de MAS-NMR se entiende que han de informar de la evolución temporal de la ordenación de los cationes en la capa tetraédrica y en el espacio interlamilar. Se presentan, a continuación, los resultados de estas medidas, su interpretación y las conclusiones extraídas.

4.3.1 GRAVIMETRÍA.

La Figura 4.8 se ha construido a partir de las medidas de la masa de los productos de la Serie 3 antes y después de cada paso a que han sido sometidos (calcincación y lavado+secado); así pues, están resumidos en ella los resultados más relevantes de la gravimetría realizada sobre las muestras de la serie.



Figuras 4.8a y 4.8b. Representación de los cambios de masa, respecto a la masa inicial, tras los pasos de calcinación y lavado de los productos de la Serie 3.

En la gráfica izquierda (Figura 4.8a) se representan las pérdidas de masa habidas en la síntesis, en tantos por ciento, tras la calcinación (indicado mediante cuadrados) y tras el proceso completo (calcincación+lavado+secado, indicado mediante círculos). En la gráfica derecha (Figura 4.8b) se ha representado la diferencia entre las dos curvas anteriores; esta última gráfica representa, por tanto, la masa que cada producto ha ganado ó perdido en el paso de lavado.

En el paso de calcinación (Figura 4.8a, rojo), se observa una pérdida progresiva de masa conforme aumenta el tiempo de calcinación en el horno de 0 h a 30 h. A partir de este tiempo, se alcanza un cierto estado de saturación, no apreciándose

pérdida de peso significativa al aumentar el tiempo de calcinación.

En el proceso total, representado por círculos en la gráfica, la tendencia es más compleja, pudiéndose observar varios estadios. Ello hace aconsejable observar los datos correspondientes a la diferencia entre la pérdida de masa en el proceso total y la pérdida en la calcinación, obteniéndose así el balance de masa en el proceso de lavado+secado. En la Figura 4.8b se ha representado, como ya se ha dicho, la diferencia entre ambos cambios de masa. Se pueden distinguir tres rangos de tiempos. En el estadio inicial, de 0 h a 15 h, se registra una pérdida neta de masa en el proceso de lavado+secado, que disminuye en valor conforme aumenta el tiempo de calcinación, alcanzándose un balance nulo para $t=15$ h. Para tiempos mayores, de 15 h a 60 h, se registra una ganancia neta de masa en el proceso de lavado+secado, alcanzando un máximo para $t=22.5$ h. Por último, a partir de $t=60$ h, el balance de masa en el proceso de lavado+secado es prácticamente nulo.

Una vez han sido descritos resultados experimentales, pasamos a analizar los mecanismos que pueden explicar tales resultados. Los procesos que pueden dar lugar a ganancia ó pérdida de peso en nuestro sistema son razonablemente los siguientes:

- Durante la calcinación, el desprendimiento de productos volátiles (H_2 , Cl_2 , F_2 , HF y HCl) es el único proceso esperado que da lugar a pérdida de masa, en tanto que la ganancia de masa se explica únicamente por la hidratación de los productos tras el enfriamiento en una atmósfera de aire húmedo.
- En el lavado, la pérdida de masa es debida a la disolución de sustancias solubles presentes en las muestras, tales como el NaCl, en tanto que la ganancia de masa se explica únicamente, de nuevo, por el aumento en el grado de hidratación del producto resultante.

Analizando la Figura 4.8a, la disminución monótona de masa durante la calcinación sugiere que el desprendimiento de productos volátiles es el proceso más relevante de los dos anteriormente indicados. No obstante, ha de indicarse que medidas de XRD realizadas sobre Na-n-micas no lavadas mostraron la presencia mayoritaria de láminas hidratadas, con lo que este último proceso (la hidratación del producto tras el enfriamiento), también se produce de forma apreciable. En la misma figura, la curva correspondiente al cambio de masa tras el proceso completo (azul), muestra un perfil más complejo, con máximo y mínimo, y apoya la validez de la hipótesis de coexistencia de ambos procesos (disolución e hidratación), descritos más arriba.

Para tiempos de reacción menores de 15 h, la mayor parte de la pérdida de peso ocurre en el lavado, pudiéndose interpretar como el resultado neto de un escaso desprendimiento de sustancias volátiles durante la calcinación, acompañado de una alta presencia de sustancias solubles en agua, que son eliminadas en el lavado. El proceso de hidratación del producto resultante tiene poca importancia para estos tiempos de calcinación, debiendo ser la fracción de silicato expansible presente, por tanto, relativamente pequeña.

En el rango de tiempos de calcinación 30 h-60 h, el desprendimiento de gases ha concluido básicamente, como indica la saturación de la curva de pérdida de peso en el paso de calcinación (Figura 4.8, rojo). Por otro lado, cabe esperar que la cantidad de reactivos solubles en el producto final sea menor conforme aumenta el tiempo de calcinación, puesto que dichas sustancias van reaccionando para dar lugar al silicato laminar. Este hecho, junto con la presumible existencia de una fracción mayor de silicato hidratable en los productos, justifica el balance neto positivo de masa en el paso de lavado.

Por último, para tiempos de reacción superiores a 60 h, no se espera el desprendimiento de cantidades adicionales de gases, y tampoco se detecta la hidratación del producto resultante, lo que explica el balance nulo observado en el cambio de masa, y sugiere una disminución drástica en la cantidad del producto hidratado deseado.

Reflexionando sobre los resultados recogidos en este apartado, cabe destacar el hecho de que la realización de medidas tan sencillas como el cambio de masa en cada paso de la síntesis, permite ya obtener información relevante sobre los procesos que se ponen en juego, sin más que disponer de un modelo de comportamiento de los reactivos y los productos implicados y un conocimiento de sus características físico-químicas. No obstante, las técnicas de caracterización que siguen permitirán afinar las conclusiones extraídas de estas medidas, así como confirmar ó refutar, en su caso, algunas de las interpretaciones realizadas.

4.3.2 Resultados de TG-DTA.

Para cuantificar el agua presente en el espacio interlaminar de los filosilicatos, se han realizado medidas de TG-DTA de los productos de la Serie 3 en el rango de temperaturas RT-250°C. La Figura 4.9 recoge los perfiles DTA obtenidos. Se puede observar una variación regular con el tiempo de calcinación, pudiéndose dividir el estudio en tres grupos:

- Productos con $t = 0$ h y $t = 0.5$ h: Estos dos productos no presentan el pico endotérmico característico de la deshidratación de cationes interlaminares. El resultado sugiere que estos productos no contienen silicatos laminares hidratados.

- Productos en el rango $0.75 \text{ h} \leq t \leq 300 \text{ h}$: En todos ellos se observa un proceso endotérmico, que se puede atribuir a la deshidratación de cationes

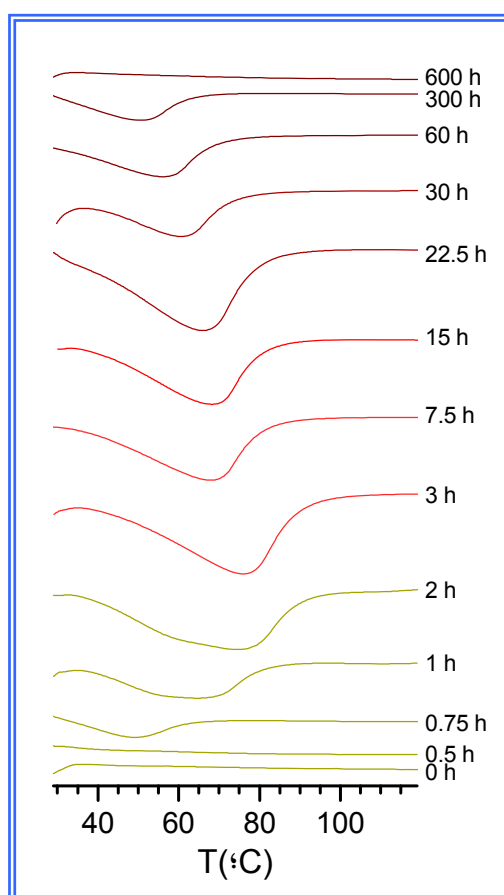


Figura 4.9. Curvas DTA correspondientes a los productos de la Serie 3.

en el espacio interlaminar de un silicato. El fenómeno es relativamente poco importante para $t=0.75 \text{ h}$ y $t=1 \text{ h}$, atendiendo a las áreas de los picos, que son proporcionales a la energía puesta en juego en el proceso de deshidratación. Dicho área es prácticamente constante en los productos con tiempos de calcinación intermedios (de $t=3 \text{ h}$ a $t=22.5 \text{ h}$), disminuyendo progresivamente para tiempos de calcinación mayores.

- Producto con $t = 600 \text{ h}$: No se observa ningún proceso térmico, lo que

indica, en particular, que no existe un fenómeno de deshidratación de cationes interlaminares.

Otro aspecto interesante de los resultados obtenidos es la posición del mínimo del pico endotérmico. Se produce un aumento progresivo de la temperatura de deshidratación con el tiempo de calcinación, hasta el producto Na-4-mica-3h; a partir de entonces, la posición del máximo pasa a disminuir con el tiempo de calcinación. De hecho, observando en detalle las curvas DTA para $t=1$ h y $t=2$ h, se puede apreciar que están constituidas por el solapamiento de dos mínimos, uno a temperatura relativamente alta (comparable a las de los productos con $t \geq 3$ h), y otro a temperatura más baja (comparable a la del producto con $t=0.75$ h). La Tabla 4.5 muestra la posición del mínimo para cada producto, así como las pérdidas de masa asociadas a la deshidratación, registradas en las medidas de TG. La posición del pico endotérmico está directamente relacionada con la entalpía de hidratación del catión. Así pues, esta entalpía aumenta con el tiempo de calcinación, alcanzando un máximo, y vuelve a disminuir al seguir aumentando el tiempo en el horno. Estos resultados servirán para proponer un mecanismo de formación de la Na-4-mica, una vez se contrasten con los extraídos de otras medidas realizadas a los productos de la serie. En lo referido a la pérdida de masa, el máximo se obtiene para $t=3$ h, si bien la cantidad es, habida cuenta de la dependencia de ese valor con el grado de humedad relativa del ambiente, no controlado en estas medidas, similar a la de los productos desde $t=7.5$ h hasta $t=22.5$ h. Para tiempos mayores, se observa una disminución progresiva de la cantidad de agua de hidratación, si bien es notable que incluso para $t=300$ h el producto presenta un pico característico de deshidratación y una cantidad significativa de agua.

t (h)	T _{endo} (°C)	Pérdida masa (%)	t (h)	T _{endo} (°C)	Pérdida masa (%)
0	–	0	15	68.4	5.8
0.5	–	0	22.5	66.0	5.8
0.75	48.3	0.7	30	61.0	4.7
1	66.4	4	60	56.1	3.5
2	74.7	4.4	300	50.7	2
3	76.0	6.2	600	–	0
7.5	67.9	6.4			

Tabla 4.4. Posición del pico endotérmico de DTA y pérdidas de masa medidas por análisis TG en la deshidratación de los productos de la Serie 3.

Como consecuencia de las medidas registradas y la interpretación realizada, se puede afirmar que, para tiempos de síntesis intermedios (entre 1 h y 60 h), se obtiene un producto expansible, compatible con las características de un silicato laminar hidratado. La cantidad de agua de hidratación es, sin embargo, variable con el tiempo, alcanzando un máximo para valores intermedios de tiempos de calcinación, y persistiendo cierta hidratabilidad hasta t=300h. La temperatura de deshidratación aumenta con el tiempo hasta un máximo en t=3h, volviendo a disminuir para tiempos mayores.

4.3.3 FLUORESCENCIA DE RAYOS X.

4.3.3.1 Descripción general de los resultados y aclaraciones previas.

La Figura 4.10 recoge los resultados de las medidas de XRF realizadas a los productos de la Serie 3. Se expresan los porcentajes en masa correspondientes a cada elemento medido, en relación a la masa total de dichos elementos en cada producto. Para el estudio, los productos se han separado en tres grupos,

correspondientes a tres rangos de tiempos de calcinación, eligiéndose para la división aquellos tiempos en los cuales se ha observado un cambio especialmente significativo en alguno de los elementos medidos ($t=3$ h y $t=60$ h). La evolución de la proporción de los distintos elementos con el tiempo de calcinación hace interesante realizar la división indicada.

Se debe indicar que los elementos hidrógeno y oxígeno, que están presentes en los precursores empleados y han de estar presentes en los productos obtenidos para distintos tiempos de calcinación, no pueden ser medidos mediante la técnica y configuración del dispositivo empleados.

4.3.3.2 Análisis e interpretación de las medidas.

En primer lugar, se observa que los resultados obtenidos para la mezcla de precursores (recogidos en la Figura 4.10 a la izquierda de $t = 0$ h) están de acuerdo con la estequiometría de la mezcla (ver Tabla 4.5). A continuación, se analizan cada una de las tres etapas anteriormente referidas.

mezcla molida precursores			Na-4-mica-15 h		
Elemento	% teórico	% medido	Elemento	% teórico	% medido
Na	17.3	16,9	Na	17.2	15,2
Al	10.2	10,4	Al	20.2	21,9
Mg	13.7	14,1	Mg	27.3	29,6
F	21.5	21,5	F	14.2	10,6
Si	10.6	10,7	Si	21.0	22,8
Cl	26.7	26,5	Cl	---	---

Tabla 4.5. Comparación de los porcentajes en masa medidos mediante XRF y calculados de acuerdo a las relaciones estequiométricas, para la mezcla molida de los precursores y

para el producto Na-4-mica-15 h. En este último, el porcentaje teórico calculado es el que corresponde a la fórmula de la Na-4-mica ($\text{Na}_4\text{Mg}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}\text{F}_4$).

- Análisis de la primera etapa: $0 \text{ h} \leq t \leq 3 \text{ h}$.

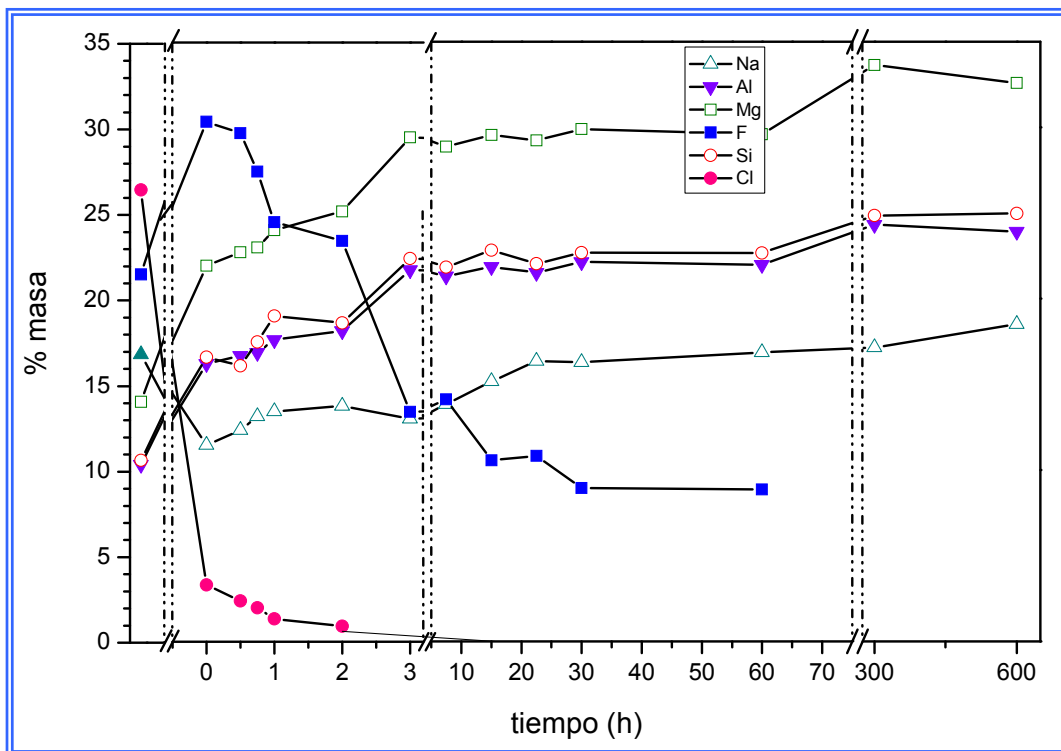


Figura 4.10. Resultados de XRF de la Serie 3. A la izquierda del eje tiempo se han incluido los resultados de la medida realizada a la mezcla molida de los precursores.

Para estos tiempos cortos, existe una pérdida muy pronunciada de los elementos asociados a productos volátiles (flúor y cloro), al extremo de que, para $t = 3 \text{ h}$, ya ha desaparecido el elemento cloro, y la cantidad de flúor ha disminuido notablemente. Téngase en cuenta que la cantidad de flúor necesario para el producto teórico Na-4-mica es tan sólo $1/3$ del presente en los precursores. Estos procesos llevan unido el crecimiento proporcionado del resto de elementos medidos, que son todos constituyentes del silicato laminar buscado. Sin embargo,

estudiando las proporciones entre los distintos elementos, los productos con $t < 3$ h tienen relaciones estequiométricas muy distintas a las del producto teórico Na-4-mica; a partir de $t = 3$ h, en cambio, la caída brusca del flúor, junto a la desaparición del cloro, hacen que las relaciones sean ya muy parecidas a las del producto teórico (ver Tabla 4.5).

Los resultados de esta primera etapa apoyan la afirmación realizada en el apartado de Gravimetría, respecto a considerar el desprendimiento de productos volátiles como el principal proceso que tiene lugar para tiempos de calcinación cortos.

- Análisis de la segunda etapa: $3 \text{ h} \leq t \leq 60 \text{ h}$.

Los resultados muestran que, en un rango amplio de tiempos, los elementos mantienen una proporción muy similar, muy próxima, a su vez, a la esperada para el producto teórico Na-4-mica. A este respecto, véase, en la Tabla 4.5, la comparación entre dicho producto teórico y el producto Na-4-mica-15 h. Estos resultados apoyan el carácter mayoritario de la fluoroflogopita en los productos sintetizados para este rango de tiempos, no hallándose, en lo referido a la composición química, grandes diferencias entre ellos.

- Análisis de la tercera etapa: $t > 60 \text{ h}$.

Para tiempos de calcinación superiores a 60 h, el elemento flúor desaparece. El resto de elementos medidos experimenta un cambio pequeño pero apreciable respecto a la relación teórica de la Na-4-mica, en especial el elemento sodio. Estos resultados son indicio de que la fluoroflogopita que, razonablemente, ha existido para tiempos inferiores, forma a partir de entonces otro(s) compuesto(s) distintos, si bien con relaciones estequiométricas similares.

4.3.3.3 Conclusiones de los resultados y su interpretación.

Los resultados apoyan la existencia de productos con relación estequiométrica muy próxima a la teórica para Na-4-mica durante un intervalo de tiempos de calcinación relativamente amplio (desde $t=3$ h hasta $t=60$ h), junto a una descomposición del producto para tiempos mayores, sugerido especialmente por la desaparición del flúor para $t>60$ h. En lo que se refiere a tiempos cortos de calcinación ($t<3$ h), se puede sugerir razonablemente que se ha formado algún compuesto no soluble conteniendo el elemento cloro (es decir, distinto al NaCl utilizado como precursor). No se puede realizar la misma afirmación en el caso del flúor, dado que el precursor que lo contiene, MgF_2 , es muy poco soluble en agua, de modo que, sin el apoyo de otras técnicas, no se puede afirmar que esté formando un compuesto distinto al precursor citado. Algunas de estas afirmaciones se verán apoyadas y, en su caso, matizadas, por los resultados de las otras técnicas de caracterización empleadas.

4.3.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Esta técnica, según se explicó en la sección Experimental, permite identificar fases cristalinas presentes en los productos, así como, bajo ciertas premisas, realizar una cuantificación, con más o menos grado de fiabilidad, de dichas fases. Se realiza a continuación una división de la discusión de los resultados de acuerdo a esos dos aspectos.

4.3.4.1 Identificación de compuestos cristalinos presentes en los productos.

La Figura 4.11 recoge los difractogramas obtenidos para los productos de la Serie 3. De abajo arriba, aparecen los correspondientes a cada producto en la serie, desde $t=0$ h hasta $t=600$ h. En la parte inferior se incluyen los patrones teóricos

correspondientes a las fases cristalinas que dan cuenta de las distintas reflexiones observadas, obtenidas a partir de los ficheros jcpds respectivos que aparecen en la Tabla 3.6 (Experimental). Una observación cuidadosa recomienda dividir el análisis de los resultados en tres rangos de tiempos de calcinación.

- Estadios iniciales (0 h- 3 h).

El producto Na-4-mica-0 h muestra un difractograma que puede ser descrito como el resultado de la presencia de fluoroflogopita anhidra ($d_{001}=9.50 \text{ \AA}$) y otras tres fases cristalinas: MgF_2 , NaMgF_3 y sodalita. El compuesto neighborita (NaMgF_3) se puede entender como la consecuencia de la sustitución, durante la reacción térmica, de iones Mg^{2+} por iones Na^+ en el precursor anterior. Respecto a la sodalita, debe destacarse que se trata de un intermedio de reacción en la formación de la Na-4-mica, que ha sido identificado por primera vez en esta investigación. Se trata de una zeolita, con una relación Si:Al=1, y con aniones Cl^- en su estructura. Es necesario esperar a Na-4-mica-0.75h para comenzar a observar una nueva reflexión 001 situada a $7.35^\circ 2\theta$ ($d_{001}=12.0 \text{ \AA}$) compatible con la presencia de cationes rodeados por una monocapa de agua en el espacio interlaminar de un filosilicato. Para $t=1 \text{ h}$, el silicato laminar está ya completamente hidratado, no observándose la reflexión correspondiente al producto anhidro. La intensidad de las reflexiones asignadas a las otras tres fases presentes disminuye con el tiempo, desapareciendo prácticamente para $t=3 \text{ h}$. De hecho, para $t=2 \text{ h}$, el compuesto sodalita es la única segunda fase presente en el producto obtenido. Estos resultados están de acuerdo con los de XRF, en los que se observa un descenso agudo de la cantidad de flúor en el producto para esos tiempos de calcinación, pudiéndose interpretar como la desaparición de las fases MgF_2 y NaMgF_3 . La desaparición del cloro en las medidas de XRF para $t=3 \text{ h}$ se explica muy razonablemente a la luz de estos difractogramas, ya que justamente para ese tiempo de calcinación desaparece la sodalita, que es el único compuesto no

soluble que lo contiene. Por último, merece la pena indicar que, al describir la síntesis de esta zeolita, Acar et al²² indican que es necesario incluir un exceso notable de sodio, respecto al estequiométrico, para que se forme sodalita preferentemente a otros tipos de zeolitas. Esto puede justificar que, en la síntesis de Na-4-mica por el método del NaCl fundido, empleado en esta investigación, sea necesario incluir un exceso de sodio (ver Metodología), ya que la sodalita es un paso intermedio en la síntesis del silicato.

- Estadíos intermedios ($3 \text{ h} \leq t \leq 60 \text{ h}$).

En este rango de tiempos de calcinación, prácticamente todas las reflexiones presentes son compatibles con una mica hidratada con espaciado basal 12.0 \AA . La mica hidratada permanece esencialmente invariable, en lo que se refiere al orden a largo alcance, hasta $t=60 \text{ h}$, producto a partir del cual empieza a aparecer una nueva reflexión 001 a $9.30^\circ 2\theta$, correspondiente a mica deshidratada. Es evidente, no obstante, a partir de 22.5 h , la presencia ostensible de reflexiones debidas a forsterita y aluminosilicato de sodio.

- Estadíos correspondientes a la desaparición del filosilicato ($t > 60 \text{ h}$).

Para tiempos de calcinación largos ($t=300 \text{ h}$ y $t=600 \text{ h}$), los difractogramas se explican mediante la única contribución de las fases forsterita y aluminosilicato de sodio, no observándose reflexiones correspondientes al silicato laminar. Esto explica que los productos Na-4-mica-300 h y Na-4-mica-600 h no experimenten cambio de masa en el proceso de lavado, dado que no existen sustancias solubles en ellos, y tampoco posean un alto grado de hidratación. La interpretación también es compatible con los resultados de XRF, que indicaban la desaparición del flúor, componente esencial de la fluoroflogopita, para estos tiempos de calcinación. La Figura 4.12 recoge visualmente el proceso de síntesis y destrucción de la Na-4-mica.

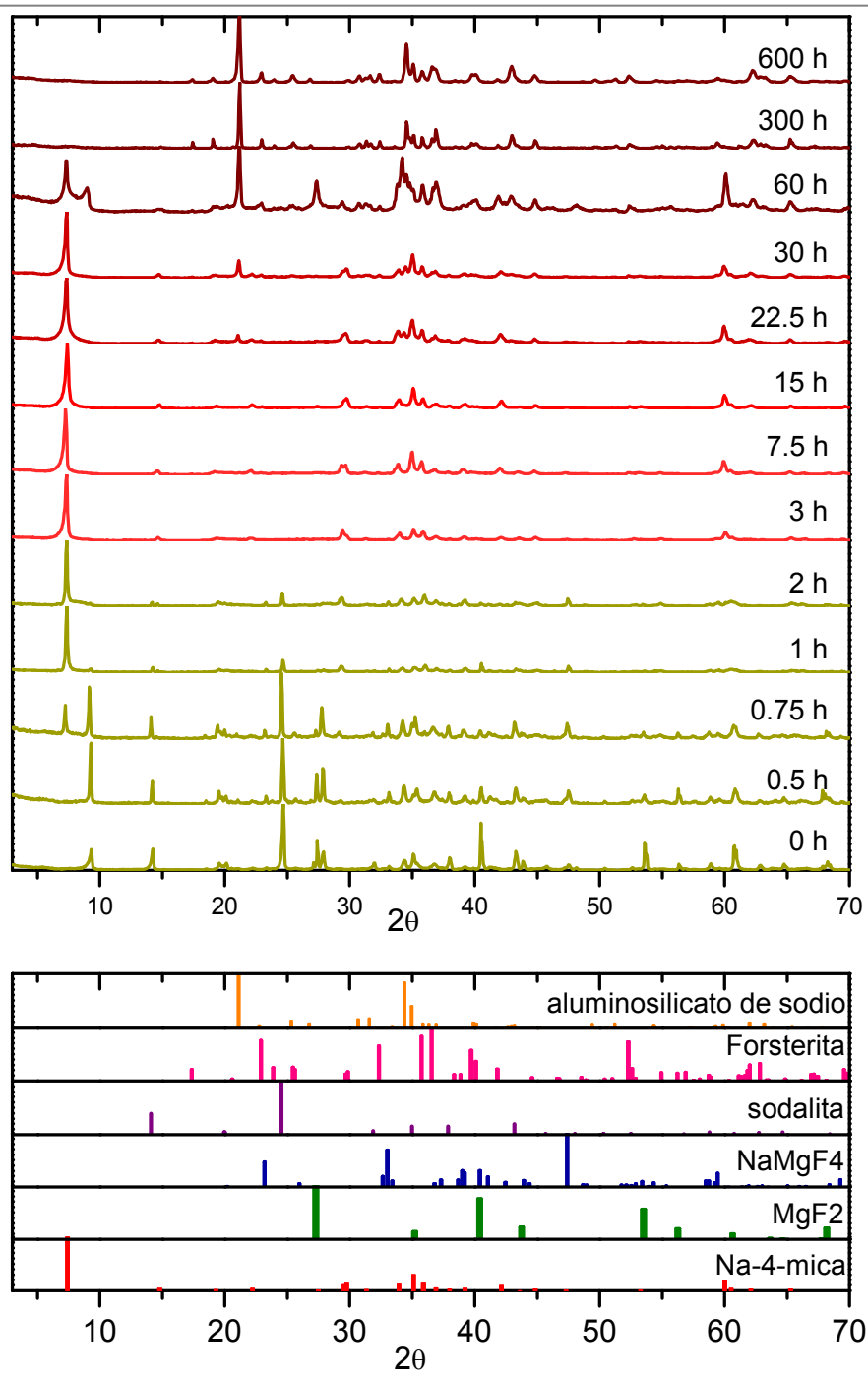


Figura 4.11. Difractogramas de los productos Na-4-mica-tiempo, y difractogramas teóricos de las fases cristalinas detectadas.

t(h)	Mica-anhidra	MgF ₂	NaMgF ₃	Sodalita	Mica-hidrat.	Forsterita	Alum.sod.
0							
0.5							
1	escasa	escasa	escasa				
2?							
3							
7.5						escasa	
15						escasa	escasa
22.5							
30							
60							
300							
600							

Figura 4.12. Representación ternaria de la presencia de las distintas fases cristalinas detectadas en los productos en función del tiempo de calcinación.

4.3.4.2 Cuantificación de los compuestos cristalinos presentes en los productos.

Como se indicó en la sección Experimental, el refinamiento por el método de Rietveld no dio resultados coherentes con el resto de medidas realizadas mediante las distintas técnicas de caracterización empleadas. Es bien conocida, por otro lado, la dificultad que presentan los silicatos laminares a la hora de la aplicación de este tipo de métodos de cuantificación. Se ha optado por realizar un estudio semicuantitativo a partir de una herramienta del programa EVA[®]. A partir de un difractograma experimental, introduciendo los difractogramas teóricos de las distintas fases detectadas, a partir de la relación de intensidades de cada fase con respecto a una referencia (el corindón), se realiza un ajuste de las proporciones de las distintas fases que justifican el perfil observado. La Tabla 4.6 recoge los porcentajes de las distintas fases obtenidas por este método para cada producto de

la serie.

t(h)	Mica-anhidra	MgF ₂	NaMgF ₃	Sodalita	Mica-hidrat.	Forsterita	Alum.sod.
0							
0.5							
1							
2.2							
3							
7.5							
15							
22.5							
30							
60							
300							
600							

Tabla 4.6. Porcentaje en masa de cada fase presente en cada producto de la Serie 3, a partir del estudio semicuantitativo realizado con el programa EVA[®].

Los resultados del estudio nos indican que para t=0 h las cantidades de silicato laminar anhidro y sodalita son comparables y mayoritarias (por encima del 30% para ambas). El precursor MgF₂ es el único que permanece, junto con un compuesto derivado de él, la neighborita (NaMgF₃); esta observación es razonable, dado que el NaCl es soluble, y ha de haber sido eliminado en el lavado, y el SiO₂ empleado es no cristalino. Para t= 0.75 h ya se tiene una cantidad apreciable de silicato expansible (en torno a un 25%), lo que se acompaña posteriormente de una disminución del silicato anhidro y de la sodalita. Para t=1h ya prácticamente ha desaparecido la mica anhidra, y para t=3 h hace lo mismo la sodalita. Desde t= 3 h hasta t=15 h, la muestra se puede considerar pura. Para tiempos mayores, a partir de t = 22.5 h, empiezan a crecer las cantidades asociadas a los productos de calcinación, de modo que para t= 60 h la cantidad de

aluminosilicato de sodio supone ya un 50% del producto. Se debe indicar, asimismo, que la cantidad de forsterita no experimenta el mismo aumento que el aluminosilicato, pudiendo atribuirse el hecho a que la estructura y estequiometría del primero es similar al silicato laminar de partida, lo que no ocurre en el segundo.

Para tiempos de calcinación largos ($t=300$ h y $t=600$ h), los difractogramas se explican mediante la única contribución de las fases forsterita y aluminosilicato de sodio, en cantidades 5% y 95% respectivamente, no observándose reflexiones

4.3.5 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ESTADO SÓLIDO.

Los espectros MAS-NMR de los productos de la Serie 3 han sido obtenidos según lo descrito en la sección Experimental. Los resultados obtenidos han aconsejado realizar una separación del estudio en tres etapas que, si bien no coinciden exactamente con las divisiones aplicadas en el análisis de los resultados de las otras técnicas de caracterización ya descritas, sí responden en lo esencial a un marco interpretativo común del proceso de síntesis y destrucción de la Na-4-mica. Esta diferencia se justifica, además, por el hecho de que las características de los productos que miden unas y otras técnicas son diferentes. Se pasa a continuación, pues, a realizar dicho estudio para cada etapa.

4.3.5.1 Estadíos iniciales (0 h – 2 h):

La Figura 4.13 muestra los espectros MAS-NMR de ^{29}Si , ^{27}Al y ^{23}Na , obtenidos de los productos de la Serie 3 correspondientes a tiempos de calcinación entre 0 h y 2 h. Se observan diferencias notables en los espectros para distintos tiempos de calcinación, en particular para los núcleos ^{29}Si y ^{23}Na . Analizamos a continuación cada núcleo por separado.

- Espectros ²⁹Si MAS-NMR.

El producto Na-4-mica-0 h presenta un espectro con cuatro señales (Figura 4.13a). Los tres picos a mayores frecuencias (-84.6 ppm, -88.7 ppm y -93.1 ppm) se pueden atribuir a los entornos Q³(mAl) con m=2,1,0 del silicato laminar. No obstante, el pico a -84.6 ppm se debe también a la señal de la sodalita, observada por XRD, cuya resonancia ha sido detectada por otros autores a ca. -85.3 ppm⁵⁹. Finalmente, una señal ancha centrada en ca. -100 ppm se atribuye a entornos Q⁴, posiblemente provenientes de el SiO₂ empleado como precursor. Para tiempos mayores, dentro de los estadios iniciales (0.5 h ≤ t ≤ 2 h), desaparece la señal ancha a -100 ppm, existiendo un conjunto de cinco señales distinguibles. Los picos centrados en -78 ppm, -83 ppm, -88 ppm y -93 ppm corresponden a entornos Q³(mAl), 3 ≤ m ≤ 0, del filosilicato 2:1, en tanto que el pico a -84.6 ppm se puede asignar a sodalita. Un análisis en detalle de los picos debidos al aluminosilicato laminar permite observar que la señal a -78 ppm, asignada a entornos Q³(3Al) del Si, aumenta conforme lo hace el tiempo de reacción, lo que se interpreta como un enriquecimiento en Al³⁺ del aluminosilicato en el proceso. Puede observarse, por ejemplo, que el espectro de Na-4-mica-1 h es muy parecido al registrado para la muestra Na-2-mica de la Serie 1, lo cual apoya la idea del enriquecimiento progresivo en aluminio del compuesto. En cuanto a la fase intermedia sodalita, se puede afirmar que la intensidad de su señal disminuye con el tiempo, pero dado que se encuentra en el mismo rango de desplazamientos químicos que las señales provenientes de la fluoroflogopita, no se pueden obtener conclusiones más allá de la constatación de esa disminución.

- Espectros ²⁷Al MAS-NMR.

Los espectros de ^{27}Al en los estadios iniciales (Figura 4.13b) muestran la presencia preponderante de aluminio en coordinación tetraédrica (resonancias a 67.1 ppm y 64.4 ppm), junto con una pequeña señal, a 11 ppm, debida a aluminio octaédrico, que crece con el tiempo hasta $t=0.75$ h, permaneciendo a partir de

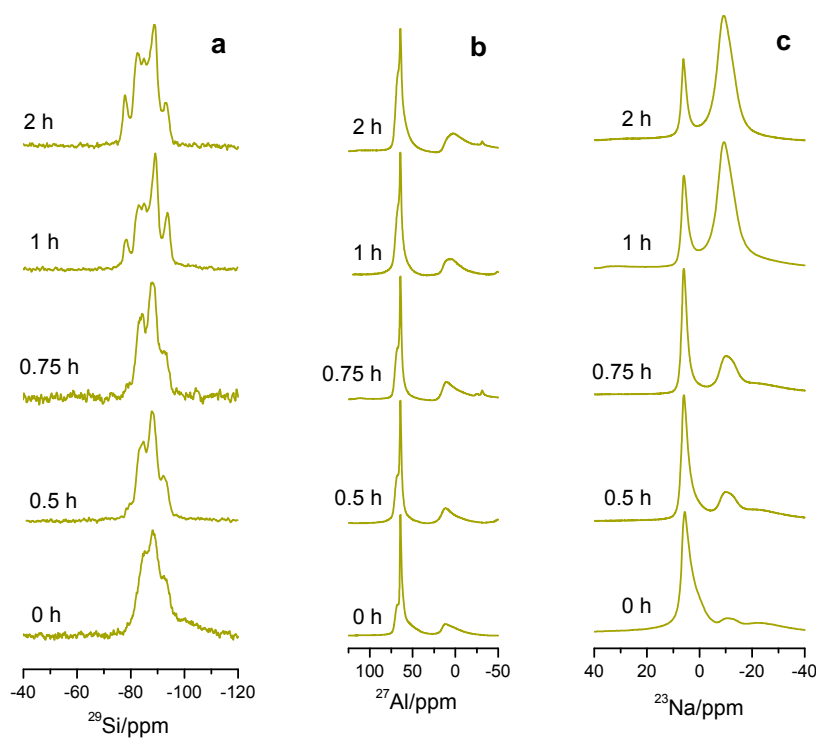


Figura 4.13. Espectros MAS-NMR de Na-4-mica-t en los estadios intermedios, $3 \text{ h} \leq t \leq 60 \text{ h}$.

entonces constante. La señal estrecha a 64.4 ppm se puede atribuir a sodalita⁵⁹, en tanto que la señal más ancha a 67.1 ppm se puede atribuir a entornos $\text{Al}(\text{OSi})_3$ en la capa tetraédrica del silicato laminar. Esta señal aumenta con el tiempo de reacción.

- Espectros ^{23}Na MAS-NMR.

Los espectros de ^{23}Na en los estadios iniciales (Figura 4.13c) presentan un pico a ca. 6ppm, asimétrico en el caso de $t = 0$ h, debido a sodalita⁶⁰, y una banda ancha simétrica a -9.3 ppm, que, de acuerdo a lo descrito en el apartado de Experimental, se puede atribuir a cationes Na^+ coordinados simultáneamente con una monocapa de moléculas de agua y con los oxígenos basales de una de las capas adyacentes. La intensidad de esta señal aumenta con el tiempo de reacción, de acuerdo con lo observado en las medidas de XRD, con una disminución de sodalita y un aumento de la mica hidratada conforme aumenta el tiempo en el horno. La otra fase conteniendo sodio, neighborita (NaMgF_3) no ha sido detectada en el espectro de ^{23}Na . En el paso de $t = 2$ h y $t = 3$ h se produce un cambio muy significativo en los espectros observados; desaparece totalmente la señal debida a sodalita, lo que es coherente con las observaciones por XRD. Hemos establecido en ese punto, por ello, la división entre los estadios iniciales y los intermedios.

4.3.5.2 Estadío intermedio (3 h – 60 h).

En este intervalo de tiempos, las diferencias en los espectros no son tan acusadas, pero aportan información del proceso de síntesis y destrucción. De nuevo, estudiamos cada núcleo por separado.

- Espectros de ^{29}Si MAS-NMR.

Los espectros de ^{29}Si (Figura 4.14a) presentan 4 señales, correspondientes a entornos $\text{Q}^3(\text{mAl})$, $3 \leq m \leq 0$, de un aluminosilicato laminar; el pico a -81.6 ppm se puede considerar un solapamiento del entorno $\text{Q}^3(2\text{Al})$ del silicato laminar y del entorno $\text{Q}^4(4\text{Al})$ del aluminosilicato de sodio, producto de calcinación ya descrito anteriormente, cuya contribución aumenta con el tiempo de reacción. En

todo el rango de tiempos del estadio intermedio ($3 \text{ h} \leq t \leq 60 \text{ h}$) la contribución mayoritaria es la debida a entornos $Q^3(3Al)$, como ocurre en las micas frágiles naturales. Sin embargo, la existencia de más de un pico, como ya se ha analizado en la Serie 1, indica que, o bien existe una relación Si:Al mayor que 1, ó bien no se cumple la regla de Loewenstein, y por tanto existen tetraedros AlO_4 rodeados de otros iguales. Según se discutió en la Serie 1, consideramos la última posibilidad la más compatible con el resto de observaciones realizadas. Debe notarse, por otro lado, que el espectro de ^{29}Si permanece básicamente invariable en el rango de tiempos de reacción a $900^\circ C$ desde $t = 7.5 \text{ h}$ hasta $t = 22.5 \text{ h}$, lo que sugiere que la distribución de cationes Si^{4+} y Al^{3+} alcanzada en la capa tetraédrica sea particularmente estable termodinámicamente. Se observa, a partir de $t = 30 \text{ h}$, una incipiente destrucción de la estructura, produciéndose un ensanchamiento de las señales en este rango del espectro, que indica la disminución del orden a corto alcance. En lo que se refiere a otras fases presentes, se observa centrada en la posición -61.5 ppm , que se asignó (Serie 1) a forsterita, y otra a -75 ppm , cuya interpretación se realizó asimismo en dicha serie. No se detecta, finalmente, señal de sodalita para este rango de tiempos. La contribución debida a aluminosilicato de sodio, como ya se indicó, consiste en una banda ancha en torno a -84 ppm , y aumenta monótonamente con el tiempo; lo mismo ocurre con la debida a forsterita. Por su parte, la señal a -75 ppm presenta su máximo para $t=22.5 \text{ h}$, disminuyendo posteriormente hasta desaparecer prácticamente.

- Espectros de ^{27}Al :

A partir de $t = 3 \text{ h}$, la señal estrecha a ca. 64 ppm desaparece completamente, y aparece una señal ancha y asimétrica en el rango $50-70 \text{ ppm}$. Para tiempos de calcinación entre $t = 3 \text{ h}$ y $t = 22.5 \text{ h}$, se pueden distinguir dos señales: una centrada a 66.5 ppm , ya observada en Na-4-mica-15 h (Serie 1), y un hombro a frecuencias menores, que podría ser debida, como ya se discutió en dicha serie, a

la fase aluminosilicato de sodio, o bien a la existencia de tetraedros AlO_4 rodeados de otros tetraedros iguales en la estructura del silicato laminar. La primera posibilidad se ve apoyada por el hecho de que este hombro aumenta con el tiempo de calcinación, habiéndose observado por XRD un aumento progresivo con el tiempo de calcinación de las reflexiones debidas a aluminosilicato de sodio. En lo

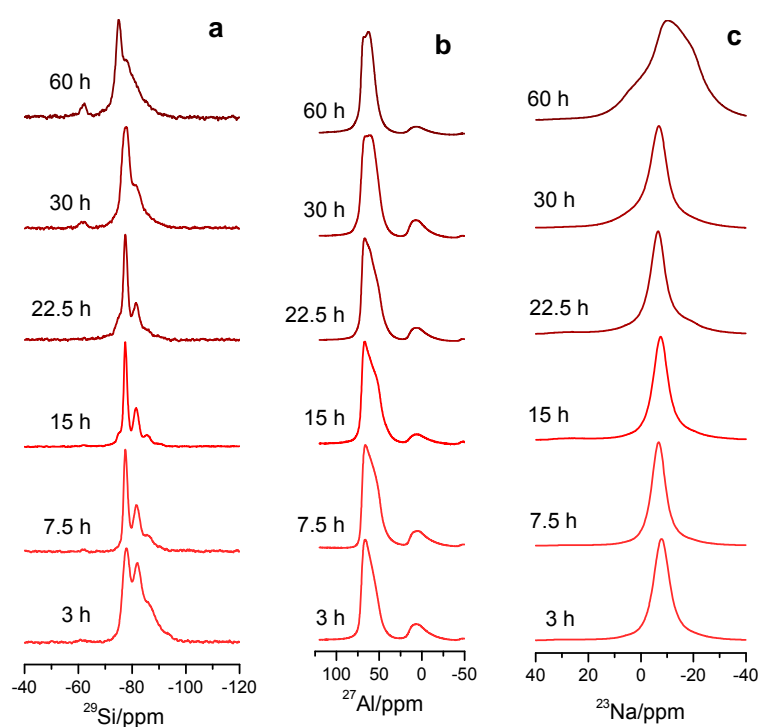


Figura 4.14. Espectros MAS-NMR de Na-4-mica-t en los estadios intermedios, $3 \text{ h} \leq t \leq 60 \text{ h}$.

que respecta al aluminio en coordinación octaédrica, la señal se mantiene prácticamente invariable en todo el rango de tiempos intermedios, con una tendencia a disminuir ligeramente en proporción a las otras señales.

- Espectros de ²³Na:

En el rango $3 \text{ h} \leq t \leq 30 \text{ h}$ el espectro de ²³Na es prácticamente invariable, habiendo desaparecido completamente la señal debida a sodalita, y estando caracterizado por una única señal centrada en ca -7 ppm, debida a iones Na⁺ en el espacio interlaminar del silicato laminar. No obstante, son detectables pequeñas diferencias en el máximo de la señal, que no siguen un comportamiento regular en la serie. Para t=60 h, sin embargo, la señal se desplaza a -10 ppm y presenta asimetría a frecuencias menores, compatible con una cierta deshidratación del catión^{28,61}, lo que apoya la interpretación de una deshidratación parcial del silicato laminar observada mediante XRD.

4.3.5.3 Estadio de productos de calcinación (60 h – 600 h).

Para t=300 h y t= 600 h los espectros de ²⁹Si, ²⁷Al y ²³Na (Figura 4.15) presentan señales que se pueden asignar exclusivamente a los productos de calcinación forsterita y aluminosilicato de sodio. A continuación analizamos los espectros de cada uno de los núcleos medidos.

- Espectros de ²⁹Si:

El espectro de silicio presenta dos contribuciones; la más intensa de ellas es el pico a ca. -61.8 ppm debido a forsterita, ya observado en el estadio intermedio. La otra señal, mucho más débil y ancha, se sitúa en el rango esperado para el aluminosilicato de sodio. La señal de forsterita aumenta con el tiempo de calcinación, en el rango estudiado.

- Espectros de ²⁷Al:

Los espectros de aluminio en este rango de tiempos presentan 3 señales. Una señal

a ca. 7 ppm, debida a Al^{3+} en coordinación octaédrica, y dos señales a 57.5 ppm y 74.7 ppm, que se pueden asignar a los dos entornos de aluminio, $\text{Al}(\text{OSi})_4$ y $\text{Al}(\text{OAl})_4$, en el aluminosilicato de sodio⁶². Al aumentar el tiempo de calcinación de 300 h a 600 h, se observa una disminución de la señal octaédrica y un aumento de la señal correspondiente al entorno $\text{Al}(\text{OAl})_4$.

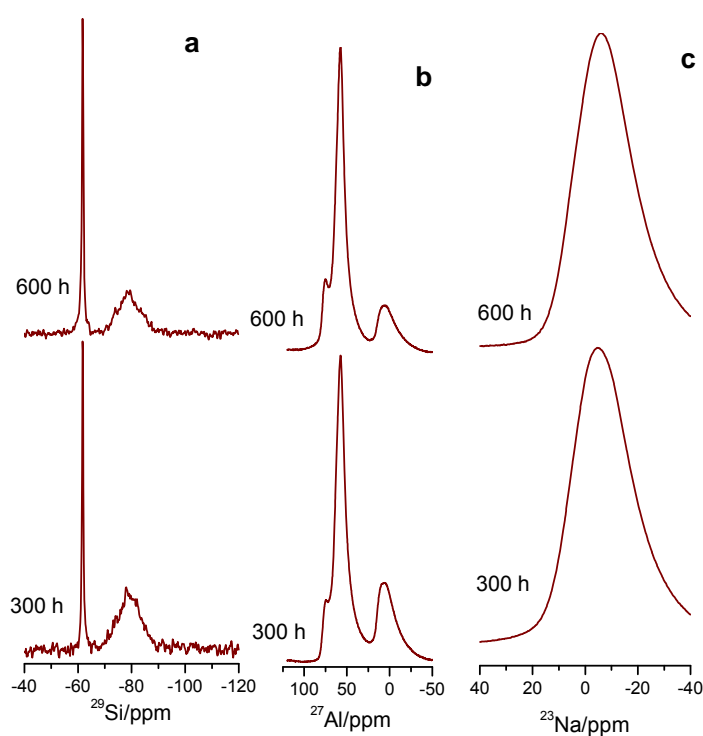


Figura 4.15. Espectros MAS-NMR de Na-4-mica-t, con $t=300$ h y $t=600$ h.

- Espectros de ^{23}Na :

Los espectros de ^{23}Na para $t=300$ h y $t=600$ h presentan una banda simétrica en torno a -5.2 ppm, asignada a la presencia de este elemento en el aluminosilicato de sodio.

4.3.6 Conclusiones extraídas de los resultados de la serie.

Este estudio ha permitido identificar un intermedio de reacción en la síntesis de Na-4-mica, la sodalita, que coexiste en los estadios iniciales ($t \leq 2$ h) con una fluoroflogopita de carga menor que 4, cuya carga laminar aumenta a expensas de la destrucción de dicho intermedio. En un intervalo de tiempos amplio de tiempos de calcinación (de $t = 3$ h a $t = 30$ h) el producto se mantiene esencialmente con la misma ordenación tetraédrica, lo que sugiere una alta estabilidad termodinámica de dicha configuración. El estudio de los productos con tiempos de calcinación largos ($t \geq 60$ h) ha permitido conocer los productos finales a que da lugar la fluoroflogopita, y establecer hipótesis sobre el papel de la estructura inicial sobre las características de los productos de calcinación.

Los resultados obtenidos y la interpretación realizada han permitido, en consecuencia, alcanzar los objetivos tercero y cuarto de la presente investigación.

4.4 Serie 4: Síntesis de Na-4-mica empleando sodalita como precursor.

De acuerdo a lo descrito en el apartado de Metodología, se ha incluido una serie de experimentos destinados a estudiar la posibilidad de emplear sodalita como precursor para la síntesis de la Na-4-mica; aquella ha resultado ser, a la luz de los resultados de la Serie 3, un producto intermedio de reacción en la formación de Na-4-mica cuando se utiliza el método del fundido del NaCl, hecho observado por primera vez en esta investigación. Como ya se explicó en la sección experimental, se han sintetizado dos productos. Para el primero de ellos (fsodtomic01) se han empleado: a: sodalita, como fuente de silicio, aluminio y sodio; b: fluoruro de magnesio, como fuente de magnesio; c: cloruro de sodio, como hipotético facilitador del proceso, gracias a que está fundido a la temperatura de síntesis

empleada (900°C). En el segundo producto (fsodtomic02) se han usado únicamente los dos primeros, con el fin de comprobar si el NaCl es necesario para la formación del silicato laminar, o si simplemente favorece el progreso de la reacción, bien por producirse su fundido, bien por aumentar la cantidad de Na disponible para la reacción. Se han realizado medidas de XRD y de MAS-NMR de los dos productos, con el fin de analizar las diferencias entre la fluoroflogopita sintetizada por este método y la obtenida por el método empleado en el resto de esta investigación. Se recogen a continuación los resultados de las medidas y su interpretación.

4.4.1 Difracción de rayos X.

La Figura 4.16 recoge los difractogramas correspondientes a los dos productos obtenidos y, a efectos comparativos, el de la Na-4-mica. Puede observarse que los tres difractogramas son muy similares entre sí; se detecta la presencia de sodalita en los dos productos sintetizados, si bien en cantidad muy pequeña, según se deduce de la intensidad del pico característico a ca. $24.5^\circ 2\theta$. Además, se puede afirmar que fsodtomic02 tiene menos cantidad de sodalita remanente que fsodtomic01, lo que indica que la idea de proporcionar una cantidad de Na superior al estequiométrico, al contrario que en la síntesis empleando el método del fundido de NaCl, no produce un producto más puro. Esto nos lleva a afirmar que el exceso de Na es necesario para fomentar la formación masiva del intermedio sodalita, y no para la propia síntesis del silicato laminar Na-4-mica, siendo en este caso incluso contraproducente. Por tanto, el método del fundido del NaCl no tiene en la fusión del cloruro de sodio la razón de su buen resultado, lo que permite plantearse otros métodos de síntesis similares y que mejoren algunos de los inconvenientes que presenta.

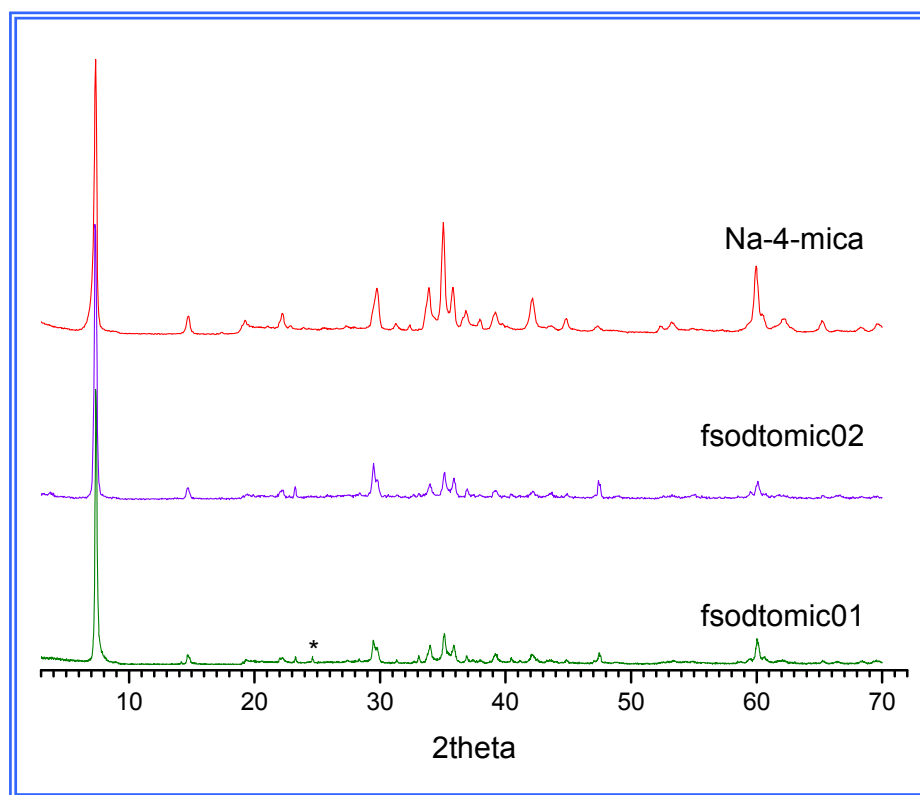


Figura 4.16. Difractogramas correspondientes a micas sintetizadas por el método de Park (rojo) y utilizando sodalita como precursor (violeta y verde).

4.4.2 Espectros de ^{29}Si , ^{27}Al , ^{23}Na y ^1H .

La Figura 4.17 recoge los espectros de MAS-NMR de los núcleos indicados, correspondientes a los dos productos de la Serie 4. Los resultados de los dos productos, comparados con los de Na-4-mica, son cualitativamente similares, y las diferencias existentes se explican por la existencia de señales debidas a la sodalita remanente. Cabe destacar que en ambos productos se observa en el espectro de silicio el 5º pico a ca.-75 ppm, lo que apoya la afirmación realizada respecto de la estabilidad termodinámica de la distribución Si:Al en la capa tetraédrica. Los espectros de ^{23}Na y ^1H muestran la presencia de sodalita en fsodtomic01, no siendo detectada en fsodtomic02.

Los resultados mostrados sugieren, pues, que en la síntesis de Na-4-mica por el método del fundido de NaCl, la sodalita es la estructura de partida que da lugar finalmente a la formación de la fluoroflogopita, y que el NaCl en exceso que se

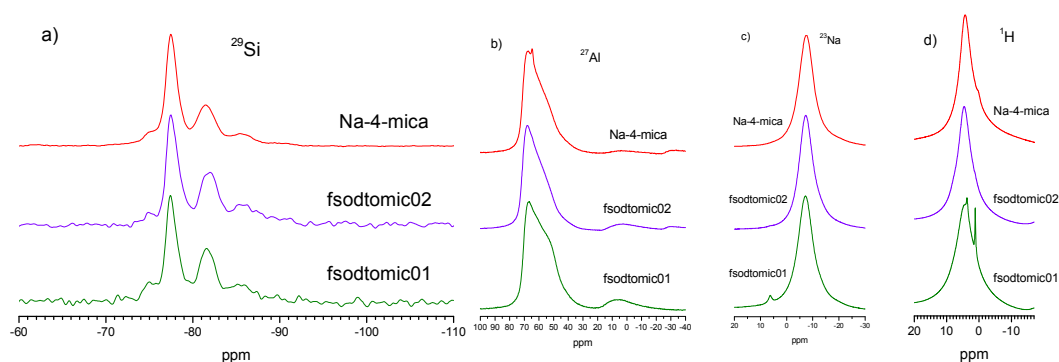


Figura 4.17. Espectros MAS-NMR de ^{29}Si , ^{27}Al , ^{23}Na y ^1H de los productos de la Serie 4 y, a efectos comparativos, del producto Na-4-mica de la Serie 1.

emplea no tiene como función el favorecer la reacción mediante la existencia de un material fundido, sino más bien promover la formación preferente de la sodalita.

5 CONCLUSIONES

Los resultados de las series de experimentos llevadas a cabo, las técnicas de caracterización utilizadas y la interpretación realizada de las medidas obtenidas para los productos de las distintas series, con el apoyo de la bibliografía estudiada, permiten obtener las siguientes conclusiones:

1.- Es posible sintetizar Na-n-micas en el rango de carga laminar 2 a 4, conservando el carácter expansible. Por tanto, en todo el rango de cargas laminares correspondiente a las micas, los productos sintetizados son, al contrario de lo que ocurre en las muestras naturales con la misma carga, hidratables.

2.- El aumento de la carga laminar del filosilicato produce un aumento de la reactividad hidrotermal frente a la formación de disilicato de lutecio, lo que permite extender los resultados aplicables a esmectitas y vermiculitas a todo el

rango de cargas laminares de los filosilicatos 2:1, con tal de que sean expansibles.

3.- El compuesto sodalita ($\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$), es un intermedio de reacción en la formación de Na-4-mica con el procedimiento empleado, que condiciona el orden a corto alcance del silicato laminar, y la necesidad de utilizar cantidades de NaCl en la síntesis por el método de Park et al superiores a la estequiométrica. Es posible sintetizar Na-4-mica a partir de únicamente sodalita y MgF_2 , dando lugar a un producto comparable al obtenido por el método del fundido del NaCl

4.- El orden a corto alcance en Na-4-mica es compatible con un incumplimiento de la regla de Loewenstein, lo que lleva a que existan tetraedros AlO_4 en la capa tetraédrica rodeados de otros iguales, y que llevan a desdoblamiento de la señal Si(3Al) en dos componentes.

5.- Na-4-mica es un producto particularmente estable, tanto en el orden a largo alcance como en la ordenación catiónica en la capa octaédrica, permaneciendo esencialmente invariable durante el tratamiento a 900°C en el intervalo 3 h a 30 h.

6 BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Grim, R.E., Clay Mineralogy.
- ² Figueras, F. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1988, 30, 457.
- ³ Castro, M. A. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 2002.
- ⁴ Trillo, J. M.; Alba, M. D.; Alvero, R.; Castro, M. A.; Muñoz-Paez, A.; Poyato, J. *Inorg. Chem.* 1994, 33, 3861.
- ⁵ Becerro, A.I. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 1997.
- ⁶ Perdigón, A. C. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 2002.
- ⁷ Cruz-Guzmán Alcalá, M., "La contaminación de suelos y aguas. Su prevención con nuevas sustancias naturales", Universidad de Sevilla, Secretariado de Publicaciones. Serie Ciencias, núm. 74. Sevilla, 2007.
- ⁸ Astudillo, J., El almacenamiento geológico profundo de los residuos radiactivos de alta actividad. Principios básicos y tecnología. Enresa, 2001.
- ⁹ Escudero, A., Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 2007.
- ¹⁰ Gregorkiewitz, M., Alcover, J.F., Rausell-Colom, J.A., Serratos, J.M., Characterization and properties of a high charge synthetic fluorphyllsilicate. 2ème Réunion des Groupes Européens d'Argiles, Strasbourg, 64 (1974)
- ¹¹ Gregorkiewitz, M.; Rausell-Colom, J. A. *Am. Miner.* 1987, 72, 515
- ¹² Paulus, W. J.; Komarneni, S.; Roy, R. *Nature* 1992, 357, 571.
- ¹³ Franklin, E. R.; Lee, E. *J. Mater. Chem.* 1996, 6, 109.
- ¹⁴ Komarneni, S.; Pidugu, R.; Amonette, J. E. *J. Mater. Chem.* 1998, 8, 205.
- ¹⁵ Kodama, T.; Komarneni, S. *J. Mater. Chem.* 1999, 9, 533.
- ¹⁶ Kodama, T.; Higuchi, T.; Shimizu, T. Shimizu, K.; Komarneni, S.; Hoffbauer, W.; Schneider, H. *J. Mater. Chem.* 2001, 11, 2072.
- ¹⁷ Komarneni, S.; Kozai, N.; Paulus, W. J. *Nature* 2001, 410, 771.
- ¹⁸ Park, M.; Lee, D. H.; Choi, C. L.; Kim, S. S.; Kim, K. S.; Choi, J. *Chem. Mater.* 2002, 14, 2582.
- ¹⁹ Park, M.; Lee, D. H.; Choi, C. L.; Lim, W. T.; Lee, S. K.; Heo, N. H.; Komarneni, S.; Choi, J. *J. Porous Mater.* 2002, 9, 291.
- ²⁰ Kodama, T.; Hasegawa, K.; Shimizu, K.; Komarneni, S. *Sep. Sci. Technol.* 2003, 38, 679.
- ²¹ Engelhardt G, Michel D (1987). "High Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites". *John Wiley and Sons, New York., pp 150.*
- ²² Acar, A.; Yücel, H.; Culfaz, A., *Chem. Eng. Comm.*, 190: 861-882, 2003
- ²³ Mackenzie K.J.D.; Smith M.E. (2002). "Multinuclear Solid-State MMR of inorganic materials". *Pergamon materials series; v.6. Elsevier Science Ltd, Oxford.*
- ²⁴ Lippmaa E, Mägi M, Samoson A, Engelhardt G, Grimmer A.-R., *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 4889-4893.
- ²⁵ Sanz, J.; Serratos J.M., *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 4790-4793.
- ²⁶ Liebau, F., *Structural Chemistry of Silicates*, Springer-Verlag, Berlín, 1985.

-
- ²⁷ Koller, H., Engeldhart, G., Kentgens, A., Sauer, J., *J.Phys.Chem.* 1994, 98, 1544-1551.
- ²⁸ Casal, B., Aranda, P., Sanz, J., Ruiz-Hitzky, E., *Clay Minerals* 29, 1994, 191-203.
- ²⁹ Klopogge, J.T., Jansen, J.B.H., Schuiling, R.D., Geus, J.W., *Clays & Clay Minerals* 40, 5, 1992, 561-566.
- ³⁰ Alba M.D., Becerro A.I., Castro M.A., Perdigón A.C., *Chem. Comm.* 2000, 37-38.
- ³¹ Alba, M.D., Becerro, A.I., Castro, M.A., Perdigon, A.C., Trillo, J.M., *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 3996-4001
- ³² Giacovazzo et al, "Fundamentals of Crystallography", 2ª edición, Oxford University Press 2002, p.120-130.
- ³³ EVA[®], Diffrac Plus Evaluation, V15.0, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 1996-2009.
- ³⁴ Pawley, G.S. (1981). *Journal of Applied Crystallography*, 14, 357
- ³⁵ TOPAS[®], General profile and structure analysis software for powder diffraction data, V2.0, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, 2000.
- ³⁶ Rietveld, H.M. (1969), *Journal of Applied Crystallography*, 2, 65
- ³⁷ Pauling, L., The structure of the micas and related minerals. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 16, 123-129 (1930).
- ³⁸ Brown (Ed.), "The X-Ray identification and crystal structures of clay minerals", 1961, Mineralogical Society, London.
- ³⁹ Moore, D.M., Reynolds, R.C.Jr., (1997) "X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals". Oxford University Press, Oxford.
- ⁴⁰ Orange Book: IUPAC Compendium of Analytical Nomenclature. Second Edition, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1987.
- ⁴¹ Brown, M.E. (1988). "Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications." *Chapman&Hall, New York*.
- ⁴² Wendlandt, W.M. (1985). "Thermal Analysis". *John Wiley&Sons, Inc, New York*.
- ⁴³ Mackenzie, R.C., "Differential Thermal Analysis" (Vol. 1), Academic Press, London&New York, 1970.
- ⁴⁴ Le Chatelier, H. (1887), "De l'action de la chaleur sur les argiles", *Bulletin de la Société Française de Minéralogie* 10, 204-211.
- ⁴⁵ Fajno, V.S., Josenák, K., *J. Thermal Analysis* (1996), vol.46, 489-493
- ⁴⁶ El-Barawy, K.A., Girgis, B.S., Felix, N.S., *Thermochimica Acta*, 98, (1986), 181-189.
- ⁴⁷ John G. Thompson,* Ray L. Withers, Alexandra Melnitchenko and Stephen R. Palethorpe, *Acta Cryst.* (1998). B54, 531-546.
- ⁴⁸ Mägi, M., Lippmaa, E., Samoson, A., Engelhardt, G., Grimmer, A.R., *J.Phys.Chem.* 1984, 88, 1518-1522.
- ⁴⁹ Herrero, C.P., Gregorkiewitz, M., Sanz, J., Serratosa, J.M., *Phys. Chem. Minerals* (1987), 15, 84-90.
- ⁵⁰ Komarneni, S.; Pidugu, R.; Hoffbauer, W.; Scheneider, H. *Clays Clay Mineral.* 1999, 47, 410.
- ⁵¹ Loewenstein, W., *Am. Mineral.*, 39, 92 (1954)
- ⁵² Komarneni, S., Ravella, R., Park, M., *J. Mater. Chem.* 2005, 15, 4241-4245.
- ⁵³ Komarneni, S., Ravella, R., *Current Applied Physics* 8 (2008) 104-106.

-
- ⁵⁴ Komarneni, S., Fyfe, C.A., Kennedy, G.J., Trobl, H., *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 131 C-45-C-47 (1986)
- ⁵⁵ Alba, M.D., Becerro, A.I., Castro, M.A., Perdigón, A.C., *Amer. Miner.* 2001, 86, 124-131.
- ⁵⁶ Ohgushi, T.; Kawanabe, Y. *Zeolites* **1994**, 14, 356.
- ⁵⁷ Nielsen, N.C., Bildsoe H., Jakobson, H.J., Norby, P., *Zeolites* 1991, 11, 622-632.
- ⁵⁸ Becerro, A. I.; Naranjo, M.; Alba, M. D.; Trillo, J. M. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 1835.
- ⁵⁹ Johnson, G.M.; Mead, P.J.; Dann, S.E.; Weller, M.T. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 14543-1463.
- ⁶⁰ Jelinek, R., Chmelka, B. F., Stein, A., Ozin, G. A., *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6144-6152.
- ⁶¹ Laperche, V.; Lambert, J.F.; Prost, R.; Fripiat, J.J. *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 8821
- ⁶² Weller, M.T.; Dann, S.E.; Johnson, G.M.; Mead, P.J. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 105, 455