



UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Departamento de Química Inorgánica

UNIVERSIDAD DE SEVILLA  
SECRETARÍA GENERAL

registrada esta Tesis Doctoral

número 13 número 147 del libro  
correspondiente.Sevilla, 27 Mayo 1994  
El Jefe del Negociado de Teses,

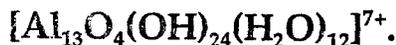
El Jefe del Negociado de Teses,

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

 Depositado en el Departamento de  
~~de~~ Química Inorgánica  
 de esta Universidad desde el día 1 de junio  
 hasta el día 20 de junio de 1994
Sevilla 21 de junio de 1994

EL DIRECTOR DE

Modificaciones estructurales de largo y corto alcance en  
 montmorillonitas intercaladas con Na(I), Li(I), Lu(III) y



María Dolores Alba Carranza

Mayo de 1994



UNIVERSIDAD DE SEVILLA  
Departamento de Química Inorgánica

x  
/ 363

**Modificaciones estructurales de largo y corto alcance en  
montmorillonitas intercaladas con Na(I), Li(I), Lu(III) y  
 $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ .**

Memoria presentada por

**María Dolores Alba Carranza**

para optar al Grado de Doctor

Directores:

D. Rafael Alvero Reina

Profesor Titular de Universidad  
Departamento de Química Inorgánica  
de la Universidad de Sevilla

D<sup>a</sup>. Adela Muñoz Páez

Profesora Titular de Universidad  
Departamento de Química Inorgánica  
de la Universidad de Sevilla



UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Departamento de Química Inorgánica

José María Trillo de Leyva, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla, como Director responsable del presente trabajo.

AUTORIZA la presentación a trámite de la Tesis Doctoral de D<sup>a</sup>. María Dolores Alba Carranza, titulada " *Modificaciones estructurales de largo y corto alcance en montmorillonitas intercaladas con Na(I), Li(I), Lu(III) y  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  "*.

Sevilla, 23 de Mayo de 1994

## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento al Dr.D.José M<sup>a</sup> Trillo de Leyva , Dra. D<sup>a</sup> Adela Muñoz Páez y Dr. D. Rafael Alvero Reina, por su inestimable ayuda en la dirección de esta Tesis, sin cuyas orientaciones no se habría realizado.

Al Dr. D. Miguel Ángel Castro Arroyo por su apoyo, orientaciones y amistad.

A la Lda. D<sup>a</sup> Ana Isabel Becerro Nieto por su estímulo constante y amistad.

Asimismo, agradezco la colaboración prestada por los Dres. D. Juan Poyato Ferrer y D<sup>a</sup> María Milagros Tobías Vilches.

Agradezco al Dr. D. Manuel López Poveda la generosa asistencia brindada en la optimización de las medidas de Resonancia Magnética Nuclear.

Todos los miembros del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla han jugado un papel en la formación de la doctoranda, compartiendo con los anteriormente citados el establecimiento de la base para la finalización de esta investigación.

Diversos miembros del Departamento de Química Física de esta Universidad han colaborado desinteresadamente en la resolución de cuestiones informáticas. A ellos expreso mi agradecimiento.

En cuanto a las Instituciones, la doctoranda ha llevado a cabo las medidas de absorción de Rayos X en los laboratorios de Radiación Synchrotron de Daresbury (Gran Bretaña), las de MAS-NMR en el Servicio de RMN de la Universidad de Sevilla y los diagramas de Rayos X, así como el microanálisis por EDX en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. A todas estas Instituciones expreso mi agradecimiento.

El Consejo Superior de Investigaciones Científicas (C.S.I.C.) ha concedido una beca de Formación de Personal Investigador durante la cual se ha desarrollado el presente trabajo. Una estancia en el Instituto Macaulay de Aberdeen (Gran Bretaña), de tres meses de duración, ha sido realizada merced a una beca del Vicerrectorado de Investigación de la Universidad de Sevilla. Asimismo, tres estancias en las Instalaciones de radiación Synchrotron de Daresbury (Gran Bretaña) fueron financiadas por la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía. Por ello, la doctoranda expresa su agradecimiento a las Instituciones mencionadas.

Por último quiero dar las gracias a todos aquellos que de una manera u otra han aportado su colaboración para la realización del presente trabajo y omito, pero no olvido.

*Dedico este trabajo a mi familia y amigos.*

# ÍNDICE

I. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS	1
II. HIPÓTESIS Y METODOLOGÍA	7
III. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	10
III.1. Difracción de Rayos X	10
III.2. Espectroscopía Infrarroja	11
III.3. Isotermas de Adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido	12
III.3.1. Medidas del área superficial específica	14
III.3.2. Método de la curva t	14
III.3.3. Cálculo del volumen de microporos por sustracción de isotermas	15
III.3.4. Volumen accesible teórico	15
III.4. Isotermas de Adsorción de agua	16
III.5. Análisis Térmico-Diferencial y Termogavimétrico	16
III.6. Microscopía Electrónica de barrido (MEB) y Análisis por energías dispersivas (EDRX)	18
III.7. Espectroscopía de Absorción de Rayos X	18
III.7.1. Teoría de EXAFS	20
III.7.2. Adquisición de datos	23
III.8. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Alta Resolución de Estado Sólido	24
III.8.1. Magnetización y efecto de los pulsos	27
III.8.2. Decaimiento libre de inducción	29
III.8.3. Procesado de los datos	30
III.8.4. RMN de Estado Sólido	31
IV. MATERIALES	35
IV.1. Preparación de las muestras intercaladas con Na(I), Li(I) y Lu(III)	59
IV.2. Preparación de las muestras intercaladas con $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$	62

V. MONTMORILLONITAS INTERCALADAS CON IONES LITIO	68
V.1. Estudio del recolapso de la muestra reexpandida	71
V.2. Estudio del intercambio de Li(I) en la muestra reexpandida	87
VI. MONTMORILLONITAS INTERCALADAS CON IONES LUTECIO	93
VI.1. Tratamientos Térmicos	94
VI.2. Tratamientos Hidrotérmicos	141
VII. MONTMORILLONITAS MODIFICADAS POR PILARES DE ÓXIDO DE ALUMINIO	162
VII.1. Composición Química	162
VII.2. Estudio del efecto de los tratamientos térmicos e hidrotérmicos	167
VII.2.1. Estabilidad Térmica	167
VII.2.2. Tratamientos Hidrotérmicos	210
VIII. CONCLUSIONES	226
REFERENCIAS	230

## **I. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS**

En el número de la revista *Catalysis Today* publicado el pasado mes de Noviembre, Volumen 18, se incluyen las conclusiones del simposio "Catalysis 2000: Strategy and Expectations", en el que han participado científicos relevantes de instituciones académicas e industriales. En el mismo se reconoce la existencia de dos grandes áreas: el desarrollo de nuevas tecnologías "waste free", limpias, y la solución de problemas ambientales ya creados. Se considera como una característica de la época actual la transición del petróleo al gas natural como base de la industria química, en la doble vertiente de energía primaria y materia de partida de productos comerciales. Al mismo tiempo, organizaciones internacionales como la Dirección XI de la CEE, endurecen la legislación sobre efluentes, en relación con la degradación del medio.

El diseño de nuevos materiales catalizadores para atender a la demanda social, inherente a los hechos expuestos, exige un esfuerzo en la comprensión de los fenómenos que suceden durante la acción de los sólidos activos, en el propio proceso catalítico y de regeneración. El arte de la caracterización del catalizador recibió un impulso notable en los años sesenta, con el comienzo de la realización de medidas "in situ", y es susceptible de experimentar otro importante actualmente, con la incorporación a este campo de técnicas experimentales de estudio de entornos locales y de corto alcance, a nivel atómico. La resonancia magnética nuclear de sólidos y la espectroscopía de absorción de rayos X, con la accesibilidad a Grandes Instalaciones debido a convenios entre comunidades de países, sobresalen entre las últimas y han jugado un papel esencial en la realización de este trabajo.

En relación con la severidad creciente de la legislación sobre efluentes industriales, es necesario la sustitución de disoluciones líquidas por catalizadores sólidos ácidos. La industria estadounidense ha consumido, a principios de los años noventa, 44 millones de toneladas de ácido sulfúrico y 12 de ácido fosfórico. Entre materiales de interés potencial en el desarrollo de procesos de catálisis heterogénea, se hallan los silicatos laminares intercalados con cationes multivalentes o policationes. Los últimos consisten en esmectitas intercaladas con precursores oligómeros, los cuales se descomponen y generan una fase óxido que, a modo de pilar, mantiene separadas las láminas del sólido. Ello hace posible el acceso de moléculas de reactivo de tamaño apropiado al espacio interlaminar, donde se encuentran los centros activos del catalizador. Aunque las esmectitas pilareadas fueron diseñadas inicialmente para sustituir a las zeolitas comerciales en el craqueo de hidrocarburos, la estabilidad hidrotérmica alcanzada necesita aún ser mejorada y se ha propuesto a los iones lantánidos como promotores adecuados. Sin embargo, estos sólidos se han mostrado ya efectivos como catalizadores en diversas reacciones orgánicas, tales como la producción de éteres, tioéteres y ésteres. Una esmectita particularmente

interesante, la montmorillonita, intercalada con diversos cationes es el objeto de la presente tesis doctoral.

El tema de trabajo pertenece a la línea iniciada por el Grupo de Investigación hace unos 30 años, desarrollada sin interrupción a lo largo de dicho período. En un principio, se estudió la actividad y selectividad en procesos de catálisis heterogénea de los óxidos de los elementos de la primera serie de transición de la Tabla Periódica, habiéndose publicado una revisión en *Catalysis Reviews* (1972). A continuación, se abordó, como una extensión, el estudio de las propiedades de constitución y actividad catalítica de los óxidos de los elementos lantánidos. Los resultados más notables correspondientes a ambos aspectos se incluyen en *Journal of Catalysis* (1980) y *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* (1984).

La necesidad de estudiar los iones 4f en una matriz 2D apropiada, por una parte, así como la importancia de las esmectitas y los elementos lantánidos en el diseño de nuevos materiales catalizadores, de otra, dio lugar al tema específico actual.

Diversos ensayos previos realizados en nuestro laboratorio pusieron de manifiesto, en las primeras fases del estudio, que, en condiciones comparables a las reales en aplicaciones catalíticas, se producen modificaciones estructurales profundas, no esperadas, en los órdenes de corto y largo alcance. Las mismas deben ser tenidas en cuenta en la preparación de catalizadores basados en silicatos laminares, sobre todo cuando han de ser sometidos "in situ" a un número elevado de ciclos de reacción y regeneración.

En el estudio de esmectitas intercaladas con especies conteniendo iones lantánidos es necesario utilizar una referencia. La misma ha de ser doble, si se tiene en cuenta la bibliografía sobre el tema. En consecuencia, se abordó, desde

los comienzos del estudio, el empleo de sodio y litio como iones de cambio que muestran comportamientos bien distintos respecto de posibles modificaciones estructurales producidas por tratamientos térmicos.

Es notable que el mecanismo de interacción de la montmorillonita con el litio, cuando se somete a tratamientos térmicos relativamente suaves, haya sido objeto de polémica durante más de cuatro décadas, particularmente al comienzo de los años noventa, no obstante ser la base de un "test" mineralógico estándar de importancia, el ensayo de Greene-Kelly. El primer precedente del mismo fue publicado inicialmente por el profesor F. González García, habiéndose establecido el mecanismo definitivo por este Grupo de Investigación en *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1993).

Con respecto a los elementos lantánidos, en un estudio del entorno local de La(III), intercalado en una montmorillonita seleccionada, publicado en la revista *Jpn. Journal of Applied Physics* (1993), la aplicación de tratamientos térmicos a temperaturas hasta de 700°C, en aire, muestra la formación de especies polioxocaciones.

En el caso del catión Lu(III) se ha observado recientemente, *Tesis Doctoral de M.A. Castro*, la generación de la fase  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en un proceso hidrotérmico, a una temperatura 500°C por debajo de la mínima observable en el diagrama de fase disponible para el sistema  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (Ln= elemento 4f o 5f).

Los resultados anteriores exigen la realización de una serie de trabajos sistemáticos de laboratorio, uno de los cuales constituye el tema de la tesis doctoral presente. Los objetivos de dicho trabajo se expresan a continuación, como una extensión de los alcanzados con anterioridad.

De acuerdo con los resultados previos sobre interacción del litio con la montmorillonita, los tratamientos térmicos al aire entre 200° y 300°C, no obstante originar la pérdida de la capacidad de rehidratación de la muestra, base del ensayo mineralógico de Greene-Kelly, dejan sin ocupar los huecos de la capa octaédrica vacantes, contrariamente a la creencia generalmente aceptada. Es un primer objetivo el establecimiento del estado del material reexpandido. Para ello se examinará el litio interlaminar cambiante, así como el resultado de la aplicación sucesiva de colapsos y reexpansiones, mediante un estudio por difracción de rayos X, análisis térmico diferencial, espectroscopía infrarroja y resonancia magnética nuclear de sólidos.

El efecto de tratamientos térmicos al aire se había investigado en montmorillonita intercalada con diversos iones lantánidos - La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb, Lu - hasta un límite superior de temperaturas de 300°C. Sólo en el caso del lantano se había alcanzado los 700°C y observado la agregación de iones interlaminares en partículas dispersas con interacciones La-O-La, a lo largo de la matriz bidimensional constituida por las capas del silicato laminar. La mayor reactividad observada en ensayos previos del lutecio respecto del elemento anterior ha generado el segundo objetivo: el estudio de las modificaciones estructurales que acompañan a los tratamientos térmicos de montmorillonita intercalada con Lu(III) hasta el límite superior de temperatura de 700°C.

En el caso de tratamientos a una presión elevada de vapor de agua, los denominados hidrotérmicos, el efecto observado de aparición de la fase disilicato de lutecio plantea un tema de interés aplicado elevado, la posible existencia adicional de otras especies, entre ellas cationes hidratados aislados. No es posible abordar dicho tema por difracción de rayos X, siendo por el contrario la espectroscopía de absorción de rayos X la técnica experimental apropiada. Debido a ello, el tercer gran objetivo fue aplicar medidas EXAFS al estudio del

entorno local del lutecio, investigándose el ajuste a diversas ordenaciones a corto alcance.

Las conclusiones respecto de la interacción de los iones lantánidos con la red de la montmorillonita, producida por diversos tratamientos térmicos, son esenciales para el diseño de silicatos laminares modificados por pilares. Entre los últimos, los mejor caracterizados son de óxido de aluminio, si bien su estabilidad no es suficiente en relación con las aplicaciones que se pretenden. Los iones lantánidos se consideran como promotores potencialmente eficaces en cuanto a mejorar dicha estabilidad. En consecuencia, el último objetivo planteado ha sido el estudio de montmorillonita conteniendo pilares de alúmina y cationes 4f.

## II. HIPÓTESIS Y METODOLOGÍA

El estudio de los efectos estructurales originados por tratamientos térmicos e hidrotérmicos en montmorillonitas conteniendo iones lantánidos posee un interés doble en la Química del Estado sólido aplicada. Por una parte, se halla el campo de los procesos catalíticos heterogéneos, donde la demanda de sólidos ácidos activos se extiende en buena medida a silicatos laminares conteniendo especies lantánidas. Por otra parte, se presenta el tratamiento de residuos de elevada radiactividad, donde los elementos lantánidos se emplean para simular a actínidos en estudios sobre la interacción con bentonita, material que se contempla como barrera esencial en los Programas Nacionales, responsables de la elaboración de Proyectos para el almacenamiento definitivo del combustible usado procedente de las 426 Centrales Nucleares abiertas. Una vez en funcionamiento los reactores en construcción, la potencia instalada se elevará a unos 400GW. La generación de 1GW - año produce unas 20

toneladas de residuos radiactivos, de los cuales el 94% será Uranio, el 1% Plutonio y el 5% restante productos de fisión.

Los resultados previos obtenidos por este Grupo de Investigación, resumidos en el apartado anterior de esta Memoria, llevan a la conclusión de que los efectos estructurales generados por tratamientos térmicos e hidrotérmicos sobre montmorillonita intercalada con iones 4f son cualitativamente diferentes de los que se habían previsto en la bibliografía. Los objetivos descritos anteriormente se han formulado asociados a las hipótesis que se expresan a continuación.

La primera hipótesis, referente a la muestra de referencia saturada con litio, colapsada y reexpandida, contempla el estado final de la muestra reexpandida bajo la suposición de ser similar al de la muestra inicial, siendo el ciclo colapso-expansión-colapso reversible en un alto grado. La comprobación de esta hipótesis requiere el estudio del comportamiento de una muestra reexpandida.

En relación con el segundo objetivo general expuesto, los efectos estructurales en una muestra intercalada con Lutecio y sometido a tratamientos térmicos hasta 700°C, se ha formulado la hipótesis de formación de partículas nanoestructuradas de óxido de aquel elemento, inmersas en la matriz bidimensional constituida por la red laminar del silicato.

Los tratamientos hidrotérmicos han puesto de manifiesto previamente la formación de la fase  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . La técnica de estudio empleada no permite conocer la coexistencia de otras especies. En orden a lograr el objetivo del análisis de este aspecto, se ha considerado la posibilidad de una reacción cuantitativa.

Finalmente, la hipótesis asociada al objetivo referente a la montmorillonita conteniendo pilares se ha establecido previéndose que el volumen de

microporos no acompaña en su evolución a la determinación simple del espaciado interlamilar, como se pretende en todos los trabajos publicados al respecto, según nos consta.

La metodología, elegida para alcanzar los objetivos previstos y comprobar las hipótesis formuladas, ha sido inicialmente la elección de dos montmorillonitas como materiales de partida, una estándar y otra local, ambas bien conocidas. La preparación en nuestro propio laboratorio de todas las muestras intercaladas y la realización de los diversos tratamientos. En cuanto a las técnicas experimentales se han seleccionado las consideradas necesarias, atendiendo a la naturaleza del trabajo. Las mismas se refieren al estudio estructural y textural de los materiales.

En el estudio de las fases sólidas iniciales y resultantes de los tratamientos se ha establecido examinar por difracción de rayos X el material policristalino y los órdenes de corto alcance por espectroscopía de absorción de rayos X (EXAFS). Asimismo, la resonancia magnética nuclear de sólidos y la espectroscopía infrarroja se han proyectado para examinar evoluciones en el entorno local de ciertos átomos y modificaciones en las constantes de fuerza de diversos enlaces.

La textura se ha decidido estudiar por microscopía electrónica de barrido e isothermas de adsorción de nitrógeno. Finalmente, para estimar los efectos térmicos y gravimétricos, hasta unos 1000°C, se programó el empleo de los análisis termogravimétricos y térmico diferencial.

El conjunto de técnicas instrumentales referido es el adecuado para la investigación de los efectos estructurales que podían resultar de la interacción entre los iones estudiados y la red del silicato. A las mismas, se han incorporado otras convencionales para la preparación de los materiales.

### **III. TÉCNICAS EXPERIMENTALES**

#### **III.1. Difracción de Rayos X**

Los difractogramas se obtuvieron en un aparato Siemens, modelo Kristalloflex D500, equipado con contador de centelleo y unidad discriminadora. Se empleó radiación  $\text{CuK}\alpha$ , con filtro de níquel, trabajándose a 36 kV y 26 mA, con velocidades de goniómetro y carta variables. Las constantes de tiempo elegidas y los intervalos de exploración fueron también variables. Se utilizó un sistema de aperturas de  $1^\circ - 1^\circ - 1^\circ - 0,15^\circ$ .

Los diagramas se realizaron en muestras orientadas al azar, empleándose el procedimiento de Niskanen (1) o en agregados orientados. En el primer caso, se utilizó un portamuestras de aluminio, cubierto con una lámina de vidrio externa, sujeta con cinta adhesiva al sistema. El conjunto así dispuesto se

rellenó lateralmente con el material a estudiar. El acierto del empleo de este procedimiento con el fin de lograr una adecuada desorientación de las partículas ha quedado puesto de manifiesto en (2).

En el segundo método, una suspensión acuosa diluida de las muestras se dejó evaporar lentamente sobre un portamuestras de vidrio para obtener los agregados orientados, secándose posteriormente en estufa a 60°C. Cuando se realizaron experiencias de rehidratación los diagramas se obtuvieron mediante el empleo de las muestras aún húmedas.

### **III.2. Espectroscopía Infrarroja**

Los espectros de IR-TF se realizaron en un espectrofotómetro Nicolet, modelo 510-P, con una fuente de radiación IR Glover y dotado de un paquete de software PC/IR versión 3.1 que permite controlar el sistema por medio de un ordenador, capaz de una resolución de hasta  $1 \text{ cm}^{-1}$  en todo el rango de medidas ( $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ ) y detector de sulfato de triglicina deuterado (DTGS). Un láser HeNe se usa como patrón interno de calibrado de longitudes de onda, resultando una precisión en cada medida de  $0,01 \text{ cm}^{-1}$ .

Las muestras, en forma de películas muy finas de agregados orientados, se consiguieron depositando unas gotas de una suspensión de las mismas, concentración 2,5 mg/ml, sobre una pastilla de CdTe, de 13 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Este procedimiento se empleó debido a que estas muestras son muy poco plásticas, por lo que los métodos empleados con anterioridad, resultaron infructuosos. Para comprobar el acuerdo entre ambos procedimientos, se obtuvieron blancos incorporando la pastilla portamuestras y se compararon los espectros obtenidos mediante ambos métodos en muestras donde la

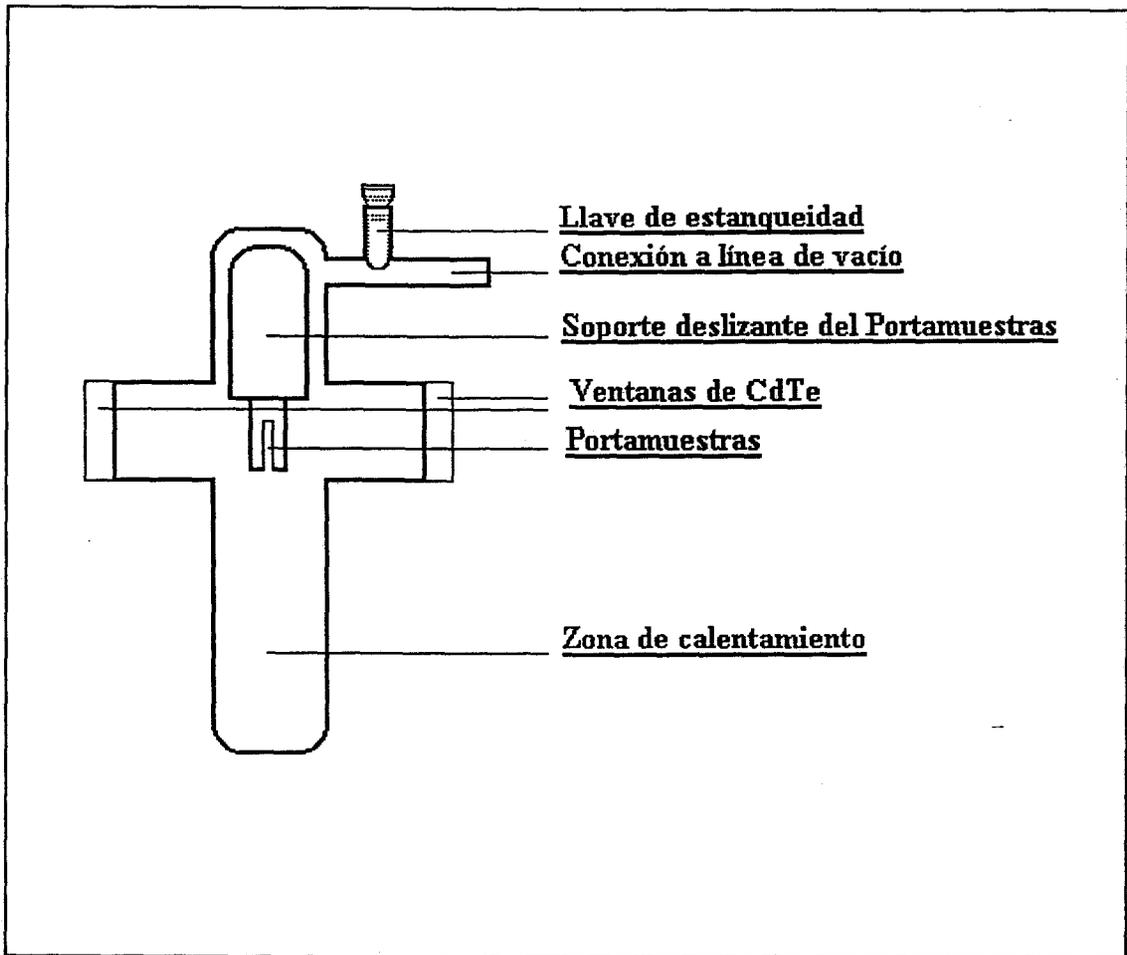
extracción de la lámina a partir de papel Mylar fue posible. El buen acuerdo entre ambos permitió el empleo sistemático de este portamuestras.

En la adquisición de espectros se prestó atención a la eliminación de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> atmosféricos presentes en el recinto de medida, haciéndose circular un flujo continuo de nitrógeno (30 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>).

La atmósfera en contacto con la muestra se controló mediante la utilización de una celda (Figura III.1), la cual consiste en una cabeza de vidrio pyrex equipada con ventanas de CdTe, provista de una rótula sin grasa a través de la cual se introduce la muestra. Por medio de una llave, asimismo sin grasa, se puede unir a un sistema de vacío y almacenamiento de gases. El portamuestras, construido en el mismo material que el resto, puede deslizarse desde la zona de calefacción a la de medida. Este dispositivo permite emplear presiones entre 1 atm y 10<sup>-6</sup> Torr y temperaturas de hasta 500°C. El diseño y construcción del mismo es original y ha sido realizado por un miembro del Grupo de Investigación.

### **III.3. Isotermas de adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido**

Se ha empleado un equipo Micromeritics, modelo 2300, dotado de detectores de conductividad térmica. Diversos valores de presiones relativas de nitrógeno, desde 0,05 hasta 0,9, se obtuvieron a partir de mezclas procedentes de gases puros de nitrógeno, N50, y helio, N48, mediante la utilización de controladores de flujo másico, modelo Matheson MFTC, previamente calibrados. Las medidas se llevaron a cabo a la temperatura de nitrógeno líquido, y las muestras se desgasificaron previamente, en corriente de nitrógeno seco, a 250°C durante un período de 4 horas.



**Figura III.1** Representación esquemática de la celda empleada para realizar tratamientos a las muestras en espectroscopía IR

### III.3.1. Medidas de área superficial específica

La superficie específica se determinó por aplicación de la ecuación B.E.T.(3) a los datos de la isoterma de adsorción de nitrógeno, en su rango de validez ( $P/P_0$ : 0,05 - 0,35).

### III.3.2. Método de la curva t

El método de la curva t (4), permite establecer la posible presencia de microporos en las muestras estudiadas.

Para aplicar el método-t correctamente, se ha seleccionado una muestra de referencia, una pirofillita Hillsboro molida durante 10 minutos (5), la cual reúne todas las recomendaciones hechas por la IUPAC de ser un sólido no poroso con una superficie y estructura química similar a las muestras a estudiar.

Para construir las rectas, se obtuvieron los grosores experimentales de la capa adsorbida, para cada presión relativa según la ecuación:

$$t = \frac{15,47 \cdot V_{ads}}{S_{BET}}$$

siendo  $V_{ads}$  la cantidad adsorbida para una presión relativa dada. La representación del volumen adsorbido frente a los espesores "t" estándares permite determinar la presencia de microporos a través del valor de la ordenada en el origen, así como los valores de superficie específica,  $S_t$ , a partir de la pendiente.

### III.3.3. Cálculo del volumen de microporos por sustracción de isotermas

Los volúmenes de microporos se dedujeron a partir de las isotermas tipo I, características de sistemas microporosos, obtenidos al restar de las isotermas de las muestras pilareadas las del material de partida (6).

Para poder aplicar este método correctamente, la muestra de referencia debe no ser microporosa, y con una superficie y estructura química similar a la de referencia, lo cual implica una similar superficie externa, medible por valores de  $S_p$ . Como muestras de referencia se han escogido las montmorillonitas Trancos y de Wyoming saturadas con sodio; cada muestra pilareada, calcinada a diferentes temperaturas, se comparó con la sódica correspondiente.

### III.3.4. Volumen accesible teórico.

Se puede calcular el volumen accesible teórico sustrayendo el volumen ocupado por los pilares del volumen total generado por gramo en el proceso de pilareado en cada caso (7).

El volumen ocupado por los pilares se ha calculado a partir de la cantidad de aluminio incorporado por la muestra, conocido a través del análisis químico de las mismas, considerando que todo el aluminio está presente como catión  $Al_{13}$  y empleando los datos cristalográficos presentados por Plee y col. (8).

Para el cálculo del volumen generado en el proceso de pilareado se han empleado los datos del espaciado basal  $d(001)$  y la densidad de las muestras.

### **III.4. Isotermas de adsorción de agua**

Las isotermas de adsorción de agua se obtuvieron empleando un sistema volumétrico convencional de adsorción construido en vidrio pyrex, que permite alcanzar una presión de equilibrio próxima a la unidad. La presión de agua se mide por medio de un McLeod de silicona.

### **III.5. Análisis térmico-diferencial y termogravimétrico**

Las medidas de análisis térmico han sido llevadas a cabo usando un equipo Setaram, modelo TG-DTA 92, dotado de ordenador y de registro gráfico. El sistema está provisto de un termopar Pt-Pt/Rh 10%, el cual permite realizar las dos medidas simultáneamente con la misma muestra. La sensibilidad obtenida en el termograma fue de 1  $\mu\text{g}$ .

El horno empleado es de grafito y puede actuar desde temperatura ambiente hasta 1750°C. Se encuentra aislado por un tubo de alúmina y una camisa de grafito, y se refrigera mediante un flujo de agua, 2,5-3,0 l/min. Está protegido contra la oxidación por un flujo ascendente de argón, de aproximadamente 2,5 l/hora.

El control de la temperatura se lleva a cabo por medio de un controlador CS92, provisto de una tarjeta CPU y un conjunto de accesorios necesarios para la adquisición y amplificación de la señal procedente del termopar de Pt-Pt/Rh 10%, el cual permite trabajar desde temperatura ambiente hasta 1600°C. Para realizar adecuadamente este control, se han optimizado los parámetros denominados de acción proporcional, integral, derivada, y de velocidad.

La detección de temperaturas en el ATD se lleva a cabo mediante dos sistemas de termopares soldados en sendos soportes de alúmina localizados en la base interna de los pocillos.

Para la medida mediante el método ATD-TG simultáneo, es posible utilizar pocillos de alúmina o de Pt/Rh 10%, puesto que ambos permiten alcanzar 1750°C. Se seleccionaron crisoles del segundo tipo, debido a que presentan una mejor transferencia térmica y son especialmente apropiados para el estudio de minerales, en los cuales se colocaron cantidades exactamente pesadas de muestra, en torno a 50 mg, en una balanza analítica y en la termobalanza. Como material de referencia se empleó alúmina calcinada.

Las medidas de termogravimetría pueden realizarse aplicando flujos de gases a presión normal, ejerciendo diferentes funciones. Por un lado, se puede emplear un gas portador, inerte, tal como el helio, el argón o el nitrógeno, el cual protege a la muestra de posibles oxidaciones durante el calentamiento y elimina los vapores producidos durante la medida. Adicionalmente, se pueden emplear gases auxiliares, activos, como oxígeno o hidrógeno, que reaccionen con el sólido causando transformaciones, las cuales se pueden medir en la propia experiencia.

Al mismo tiempo, el equipo está dotado de un sistema de vacío primario, 1 mbar, y de un vacío forzado,  $10^{-2}$  mbar. Ambos procedimientos, de vacío y de flujo de gas, portador o auxiliar, se pueden controlar automáticamente mediante un sistema de electroválvulas con el ordenador PC92 a través del controlador CS92.

En nuestro estudio, los experimentos se realizaron bajo una atmósfera dinámica de  $N_2$  de 1 bar de presión, empleándose una velocidad de calentamiento de  $8^\circ C \cdot min^{-1}$  sobre rangos variables de temperaturas. Los

procesos de enfriamiento se llevaron a cabo a una velocidad de  $50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sin variar las condiciones de la atmósfera de aquellas empleadas en los procesos de calentamiento. La velocidad de registro se fijó en 1mm/min.

### **III.6. Microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis por energías dispersivas (EDRX).**

Para el examen por microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis puntual por energías dispersivas de rayos X (EDRX), se utilizaron muestras dispersadas en acetona mediante ultrasonidos, depositando unas gotas de la suspensión en un portamuestras de cobre, secándose a continuación. Las muestras se metalizaron con oro para conferirles propiedades conductoras.

El aparato utilizado fue un microscopio de barrido ISI modelo SS-40, empleándose una tensión de 20 kV. El analizador de energías dispersivas utilizado fue un KeveX, modelo 8000 con detector de Si(Li) y equipado de ordenador para tratamiento de datos.

### **III.7. Espectroscopías de Absorción de Rayos X**

Las espectroscopías de absorción de Rayos X, XAS (X-Ray Absorption Spectroscopies), abordan el estudio del espectro de absorción de Rayos X de los elementos en fases condensadas. En dicho espectro se distinguen dos regiones:

- a) La región XANES (X-ray Absorption Near-edge Structure), que incluye desde la zona inmediatamente anterior al umbral de absorción hasta unos 50 eV por encima de éste
- b) La región EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) que es el conjunto de oscilaciones que aparecen en la zona de alta energía y se extiende desde el final de la región anterior hasta unos 1000 eV pasado el umbral de absorción, pudiendo alcanzar hasta un 10% de la magnitud de dicha absorción.

La información estructural extraíble a partir del estudio de los espectros EXAFS surge del fenómeno por el cual la onda esférica asociada al electrón expulsado del átomo emisor, y que describe el estado final de éste, es retrodispersada por los átomos vecinos, generándose ondas con un sentido de propagación inverso, las cuales interfieren con la propia onda primaria, dando lugar a fenómenos de interferencia constructiva o destructiva dependiendo de sus diferencias de fases. En consecuencia, para una disposición estructural determinada, la probabilidad de la absorción de fotones de rayos X varía sinusoidalmente con su energía. Entre los factores que determinan este proceso se encuentran la naturaleza y el número de los átomos dispersantes, así como la distribución espacial y la distancia a la que se encuentran del átomo emisor. Por consiguiente, el estudio detallado de las oscilaciones de un espectro XAS permite determinar la estructura local de los átomos, no requiriendo la existencia de orden a largo alcance de los retículos en los que éstos se encuentran y suministrando una poderosa información en el estudio del entorno local de especies, que como los iones interlaminares de los materiales estudiados en el presente trabajo, no poseen dicho orden y a los que, por consiguiente, la aplicación de técnicas de difracción convencionales no resulta suficientemente reveladora.

### III.7.1. Teoría de EXAFS

La teoría actualmente aceptada (9) para la interpretación del fenómeno EXAFS se basa en la aplicación exclusiva de procesos monoeléctricos de dispersión simple de corto alcance. La modulación del coeficiente de absorción, normalizado en su intensidad respecto a la absorción base sin oscilaciones que ocurriría en un átomo aislado,  $\mu_0$ , se describe en función de un conjunto de parámetros locales. La energía del fotón se suele expresar mediante el vector de onda,  $k$ , asociado al mismo, de acuerdo con la expresión

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \cdot (E - E_0)}$$

La ecuación general que describe la oscilación EXAFS frente a  $k$  se representa a continuación

$$\chi(k) = \sum_j A_j(k) \cdot \sin(2kR_j + \phi(k))$$

La función EXAFS, así expresada, representa una superposición de contribuciones a partir de las diferentes esferas de coordinación, siendo  $j$  el número de orden de la capa de coordinación,  $R_j$  la distancia promedio entre el átomo absorbente y aquellos colocados en dicha capa,  $\phi(k)$  el desplazamiento de fase entre las ondas inicial y la retrodispersada por la referida capa y  $A_j(k)$  la función de amplitud que modula la función sinusoidal de cada capa. Esta función viene dada por la expresión

$$A_j = \frac{N_j}{kR_j^2} \cdot S_o^2(k) F_j(k) e^{-2k^2\sigma_j^2} e^{-2(R_j-\Delta)/\lambda}$$

donde  $N_j$  es el número de átomos que compone la capa de coordinación,  $\sigma_j^2$  es el cuadrado de la desviación media de la distancia promedio  $R_j$ , la cual es causada por la vibración térmica y el desorden estático,  $F_j$  es la amplitud de retrodispersión, característica de cada tipo particular de átomo vecino,  $S_o^2(k)$  es un factor de reducción de amplitud que tiene en cuenta los procesos de relajación del átomo absorbente y las excitaciones multielectrónicas (10). Por último  $\lambda$  es el recorrido libre medio del fotoelectrón y  $\Delta$  es un término de corrección motivado porque las pérdidas inelásticas habidas en el proceso de dispersión de la primera capa de coordinación son tenidas en cuenta en un cierto grado en los términos  $S_o^2(k)$  y  $F_j(k)$ . Esta expresión es válida para el caso de una función de distribución gaussiana (11).

Los parámetros estructurales obtenidos del ajuste de la función EXAFS son  $N$  (número de coordinación) y  $R$  (distancia de coordinación). Adicionalmente se obtienen como parámetros ajustables  $\Delta\sigma^2$  (factor de Debye-Waller), que tiene en cuenta el desorden dinámico y estático, y  $\Delta E_o$  (corrección del potencial interno) que da idea del desplazamiento del umbral de absorción en función del estado de oxidación del metal. La función EXAFS suele usarse "filtrada" mediante transformaciones de Fourier para eliminar ruido de alta y baja frecuencia. Dicho filtrado se usa también para aislar las distintas contribuciones del espectro y así facilitar el análisis. En este se emplea un ajuste no lineal.

Las funciones de desplazamiento de fase  $\phi(k)$  y amplitud de retrodispersión  $F_j(k)$  deben conocerse antes de realizar el ajuste. Lo más conveniente es determinarlas a partir de los espectros EXAFS de compuestos de estructuras conocidas. No obstante, en nuestro caso se obtuvieron funciones de

desplazamiento de fase y valores de amplitud de las ondas retrodispersadas para las contribuciones Lu-O, Lu-Lu y Lu-Si usando las referencias teóricas de Rehr (12), ya que no se disponía de ningún compuesto con enlaces Lu-X (X= O,Si,Lu) bien definido. Dichas referencias son las más apropiadas para calcular ambas funciones, particularmente en el caso de los umbrales L, como se ha demostrado recientemente (13).

Debido a efectos de interferencias en la onda, las funciones de fase y amplitud de retrodispersión obtenidas para el compuesto de referencia son correctas únicamente cuando no hay diferencias en la distancia entre el compuesto de referencia y el de estudio. Por tanto, el número de coordinación, N, necesita ser corregido para diferencias de distancia entre el compuesto de referencia y nuestras muestras, de acuerdo con:

$$N_{cor} = N \cdot e^{-2 \cdot (R_{ref} - R_{fit})/\lambda}$$

Los errores en los parámetros estructurales se han calculado a partir de la matriz de covarianza, teniendo en cuenta el ruido estadístico en los espectros EXAFS experimentales y la correlación entre los parámetros de ajuste. La calidad del ajuste se expresa cuantitativamente por medio de los valores de la bondad en el ajuste ( $\epsilon_v^2$ ), calculados según se indica en una revisión de los criterios estándares en la espectroscopía EXAFS (14).

$$\epsilon_v^2 = \frac{1}{v} \cdot \sum_{k=1}^{N_p} \frac{(\chi_k(\text{exp}) - \chi_k(\text{model}))^2}{\sigma_k(\text{exp})^2}$$

Los datos "crudos", tal y como se registran, se han separado del resto de la absorción de fondo mediante un filtrado de Fourier. El rango de ese proceso de filtrado determina el número de puntos independientes,  $N_p$ , en el espectro, de acuerdo con el teorema de Nyquist (13):

$$Np = \frac{2 \cdot \Delta k \cdot \Delta R}{\pi} + 1$$

Los grados de libertad,  $\nu$ , calculados a partir del número de parámetros de ajuste,  $P$ , y el número de puntos independientes,  $Np$ , ( $\nu = Np - P$ ) determinan el valor de la bondad en el ajuste ( $\epsilon_{\nu}^2$ ), como se indica más arriba.

### III.7.2. Adquisición de Datos

El conjunto de medidas de espectroscopía de absorción de Rayos X se llevó a cabo en la Estación 8.1 de la Fuente de Radiación Sincrotron de los Laboratorios de Daresbury (Gran Bretaña). El anillo de almacenamiento trabajó a 2.0 GeV y una corriente máxima almacenada de 250 mA. La Estación está equipada con un espejo focalizador y un monocromador de doble cristal que mantiene fija la posición de salida del haz. Dicho monocromador está formado por dos monocristales paralelos de Si cortados exponiendo la cara [220], con un eje de rotación común. A lo largo del registro del espectro, variando el ángulo de incidencia del haz, se consigue hacer un barrido en energía (ley de Bragg). La principal contaminación del haz monocromático son las reflexiones de orden superior a la fundamental (armónicos superiores). Dado que dichos armónicos tienen una anchura menor que la principal, para eliminarlos se desacoplan ligeramente los dos monocristales. Con lo cual, aunque hay una pérdida de intensidad de la reflexión principal, 20% en nuestro caso, se extinguen casi completamente los armónicos superiores. El monocromador se calibró usando una lámina de cobre (umbral K= 8979 eV, umbral  $L_{III}(Cu)$ = 9250 eV). La resolución se ha estimado en  $\sim 1$  eV usándose un pequeño pico bien definido situado en la región ascendente del umbral principal correspondiente a la transición K del cobre. Los datos se recogieron en modo transmisión empleándose como detectores cámaras de ionización rellenas con mezclas

Ar/He ( $I_0 = 68,7$  Torr Ar,  $I_1 = 495,4$  Torr Ar. El helio se añadió hasta alcanzarse un valor de presión total igual a la presión atmosférica).

Cada punto se recogió durante un tiempo de 0,75 s y un mínimo de cuatro barridos se han promediado en cada espectro, minimizándose así los ruidos de alta y baja frecuencia. Las muestras se prepararon mediante presión, obteniéndose pastillas finas autosoportadas o diluidas en BN cuando fue necesario. Los espectros se registraron a temperatura ambiente y a temperatura de ebullición de nitrógeno líquido mediante el empleo de celdas específicas, las cuales se usaron para secar las muestras en corriente de helio a temperatura ambiente. El espesor de las pastillas se eligió de modo que la absorbancia ( $\mu\text{x}$ ) alcanzara un valor de 2,5, obteniéndose así una óptima relación señal/ruido.

### **III.8. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de Alta Resolución de Estado Sólido.**

La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una técnica instrumental que examina las propiedades de un núcleo específico, con spin nuclear distinto de cero, en estructuras cristalinas o amorfas. Para ello, determina la diferencia entre niveles de energía del núcleo ( $\Delta E$ ) una vez desdoblados en presencia de un campo magnético aplicado. Al depender  $\Delta E$  tanto de la fuerza del campo magnético exterior, como de la naturaleza del núcleo concreto estudiado y, adicionalmente, del entorno químico de éste, la espectroscopía de RMN es capaz de ofrecer una información muy valiosa acerca del orden a corto alcance del núcleo observado.

Basada en un fenómeno descubierto hace más de 45 años, la aplicación de la RMN al estado sólido es muy reciente, habiendo recibido un impulso notable gracias a la actual disponibilidad de magnetos de altos campos basadas en

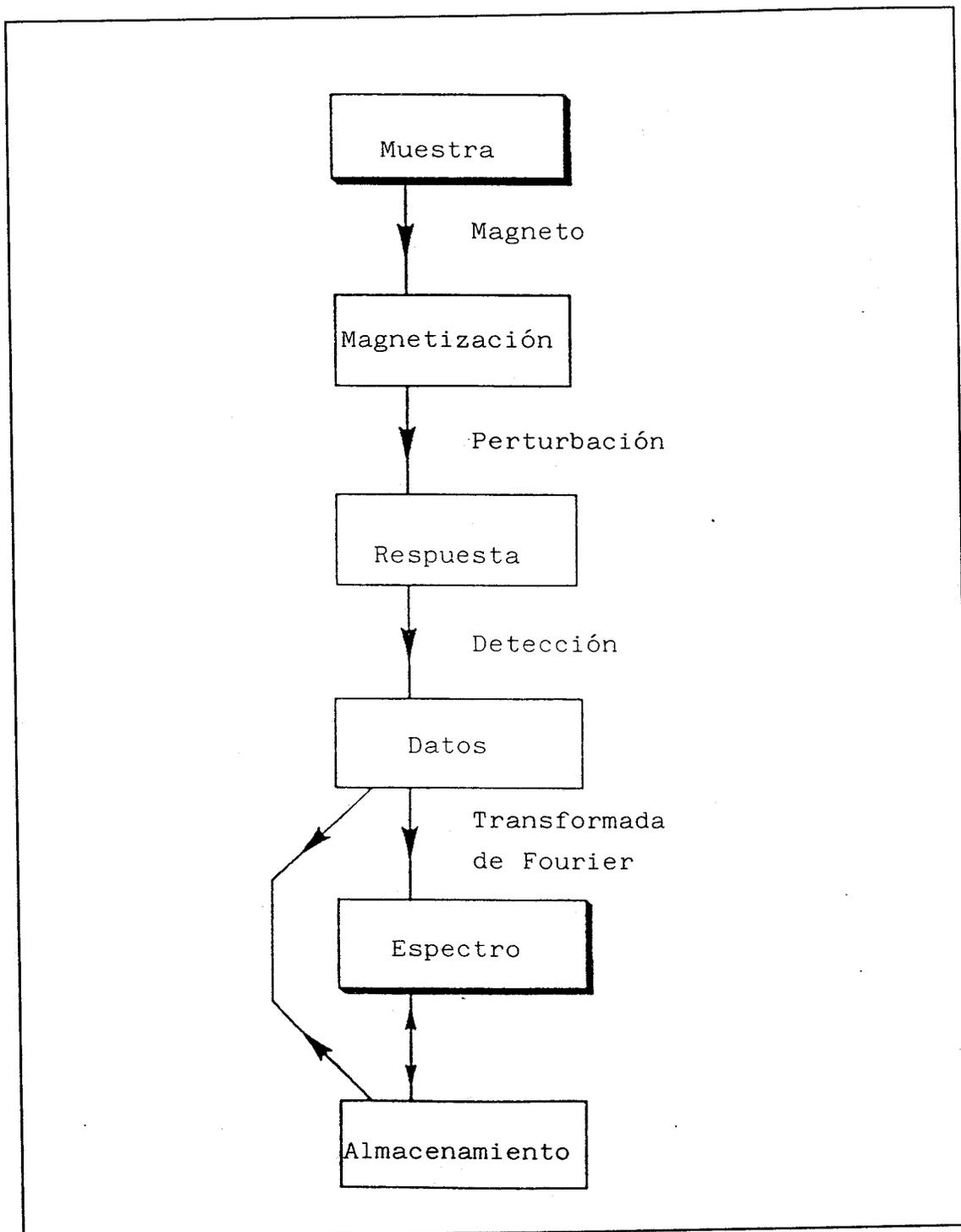
superconductores, la aparición de la técnica denominada "giro bajo el ángulo mágico" y la posibilidad de examinar núcleos con momento cuadrupolar. La utilización de esta espectroscopía resulta hoy en día esencial para desarrollar trabajos de investigación en los terrenos de la mineralogía, catálisis, materiales cerámicos y polímeros.

Existe una numerosa bibliografía acerca de los aspectos tanto teóricos como aplicados de la espectroscopía de RMN. Señalaremos, por lo didáctico de su exposición, los trabajos incluidos en las referencias (15), (16), (17) y (18), y por lo avanzado de su tratamiento, los correspondientes a (19), (20) y (21).

En la presente Memoria se ha incorporado la técnica de RMN para analizar, fundamentalmente, los entornos químicos de los elementos Silicio y Aluminio, constituyentes principales de la red de los sólidos estudiados, y cuya proximidad en la Tabla Periódica hace difícil, si no imposible, su distinción a través de técnicas basadas en la difracción o absorción de Rayos X.

Un buen número de técnicas espectroscópicas se basan en analizar la diferencia de intensidad entre la radiación de frecuencia apropiada que incide sobre una muestra y aquella que es transmitida por la misma, extrayendo de dicho análisis los correspondientes espectros. A diferencia de lo anterior, la espectroscopía de RMN se basa en registrar la respuesta que ofrece el sistema durante su retorno al estado de equilibrio cuando previamente ha sido separado de él mediante un pulso de radiofrecuencias. El esquema adjunto (figura III.2), que se analizará a continuación, recoge las diversas etapas que componen el experimento de RMN más sencillo, el denominado "de pulso único".

Cuando una muestra se sitúa en el interior del campo magnético estático de un imán o magneto, los núcleos con spin nuclear distinto de cero generan una



**Figura III.2** Esquema que recoge las diversas etapas que componen el experimento de RMN de "pulso único".

magnetización macroscópica en todo el seno de la muestra. Una vez generada, la magnetización correspondiente a un tipo particular de núcleos puede ser perturbada mediante un segundo campo oscilante a una radiofrecuencia apropiada. Esta perturbación de la magnetización es la responsable del espectro de resonancia magnética nuclear. En la espectroscopía por transformada de Fourier, el espectro completo de frecuencias de interés es estimulado con la ayuda de un pulso que posee una energía del orden de las radiofrecuencias; a continuación se mide la respuesta del sistema en función del tiempo, usándose para ello un computador digital. El espectro de frecuencias absorbidas es generado *matemáticamente* en el computador, a través de una transformación de Fourier que convierte los datos del dominio *tiempo* en el clásico espectro del dominio *frecuencia*. A través de todo el complejo proceso, anteriormente descrito, de recolección, almacenamiento y análisis de datos, un determinado número de parámetros ha de optimizarse para cada núcleo estudiado de cada tipo de muestra, pues la conversión de señales analógicas en números discretos origina importantes restricciones en el experimento de RMN-TF. Una breve descripción de los parámetros mencionados se desarrolla a continuación.

### III.8.1. Magnetización y efecto de los pulsos.

Cuando una muestra que contiene un solo tipo de núcleos magnéticos, con spin nuclear igual a  $1/2$ , se sitúa en presencia del campo magnético exterior aplicado (magneto), los niveles energéticos del núcleo se desdoblan en dos, separados entre sí  $\Delta E = \hbar\gamma B_0/2\pi$ , donde  $\gamma$  es el cociente giromagnético del núcleo (propiedad inherente del mismo) y  $B_0$  la magnitud del campo aplicado. Ya que la diferencia de poblaciones entre los niveles desdoblados viene determinada por la ecuación de Boltzmann, la espectroscopía de RMN recoge pequeñas diferencias de energía (del rango de las radiofrecuencias) entre niveles con pequeñas diferencias de poblaciones (del orden de 1 en  $10^5$ - $10^6$ ). La magnetización neta que se produce,  $M$ , alineada con el campo  $B_0$  (eje z por

convenio), se comporta de una forma análoga a como lo hace un giroscopio en un campo gravitacional, de manera que si  $\mathbf{M}$  y  $B_0$  se desalinean, se genera una fuerza por parte de  $B_0$  sobre  $\mathbf{M}$ , que hace que  $\mathbf{M}$  siga un movimiento de precesión alrededor de  $B_0$ , a una frecuencia ( $\omega_0$ ) igual a  $\gamma B_0/2\pi$  hertzios o  $\gamma B_0$  rad.s<sup>-1</sup>, conocido como precesión de *Larmor*. El desplazamiento de  $\mathbf{M}$  respecto del eje  $z$  origina, asimismo, una componente de  $\mathbf{M}$  en el plano  $xy$  que precesa a la frecuencia de Larmor y que puede inducir una corriente oscilante en una bobina situada en dicho plano. Ese es justamente el efecto ocasionado sobre  $\mathbf{M}$  cuando se aplica un segundo campo magnético,  $B_1$ , que oscila en el eje  $x$  a la frecuencia adecuada ( $\omega_1 = \gamma B_0$ ), sobre la muestra en estudio: El campo  $B_1$  interacciona con la magnetización  $\mathbf{M}$  originando un movimiento de precesión de dicho vector sobre el plano  $xy$ . Se denomina "pulso de 90°" o "pulso de  $\pi/2$ " a la aplicación de un campo  $B_1$  durante un período de tiempo tal que haga que el vector  $B_1$  se separe 90° del eje  $z$ , es decir, se alinee con el eje  $y$ . Ello originaría la máxima señal en el detector, situado en el eje  $y$ , pero influiría negativamente en la medida si existiesen, como es frecuente, varios entornos químicos distintos para el núcleo bajo estudio, pues las diversas señales obtenidas lo harían con un cierto "error de fase". El error puede minimizarse si el ángulo (duración) del pulso disminuye y se aumenta la potencia del mismo, si bien esto último está limitado por problemas técnicos y además puede dañar a la muestra y a la sonda de RMN. Es preciso conseguir un adecuado compromiso entre duración y potencia del pulso para cada núcleo de las muestras estudiadas. Asimismo, los pulsos generados en los espectrómetros de RMN poseen la propiedad general de excitar no una sola frecuencia, sino una cierta banda de frecuencias, siendo la anchura de la misma inversamente proporcional a la duración del pulso. Atendiendo al núcleo a estudiar, convendrá que a dicha anchura espectral se le asigne un cierto valor de un mayor o menor número de hertzios.

### III.8.2. Decaimiento libre de inducción (FID)

Una vez separado del equilibrio el sistema de spines nucleares mediante el pulso de radiofrecuencias aplicado, se registra la señal generada en el detector situado en el eje  $z$  y mientras que el sistema regresa al equilibrio inicial. Este proceso se denomina *relajación*, y la señal registrada, *FID* (Free Induction Decay). En la relajación intervienen diversos fenómenos complejos de interacción entre los spines y los alrededores, que conducen a la pérdida del exceso de energía adquirido. Se suele denominar  $T_1$  al proceso de relajación "longitudinal" según el cual el vector magnetización  $\mathbf{M}$ , vuelve al estado inicial (alineado con el eje  $z$ ) desde la posición alcanzada tras la aplicación del pulso, y  $T_2$  a la relajación "transversal", o pérdida de magnetización por desfase de la misma en el plano  $xy$ . Si la señal decae rápidamente, la línea que se obtendrá en el espectro será ancha, existiendo una relación inversa entre la anchura de la señal a media altura ( $\Delta\nu_{1/2}$ ) y la duración del proceso  $T_2$ .

El decaimiento de la señal (proceso continuo o analógico) ha de registrarse de una manera discreta o digital, con el concurso de un computador. La ganancia o sensibilidad del detector, la memoria empleada por el computador y el tiempo de adquisición son parámetros que el usuario deberá optimizar. Los dos últimos mencionados merecen ciertos comentarios. Así, si se registra la FID durante un tiempo excesivamente largo, se puede estar registrando sólo ruido a partir de un cierto momento, por lo que la relación señal/ruido se deteriorará. Por el contrario, la existencia de dos tipos de entornos químicos en un cierto núcleo estudiado generará dos señales dentro de la FID que se resolverán mejor cuanto mayor sea el tiempo de adquisición. De nuevo hay que acudir a un compromiso que satisfaga de la mejor forma las características propias de las muestras en estudio.

Una vez recuperado el equilibrio y tras un cierto tiempo de espera a determinar por el usuario, se comienza de nuevo el proceso anterior: Pulso, excitación, decaimiento, registro de la FID. La acumulación de FIDs, como en otras técnicas espectroscópicas que utilizan la transformada de Fourier, contribuirá a mejorar sensiblemente la relación señal/ruido, pues mientras la primera es una magnitud aditiva, el segundo es aleatorio.

### III.8.3. Procesado de los datos.

La transformada de Fourier de las FIDs acumuladas genera el espectro en el dominio de *frecuencias*, usándose para ello el algoritmo creado por Cooley-Tukey (22). Esta operación matemática aporta un resultado que posee una parte real y otra imaginaria. Es preciso, por parte del operador, corregir adecuadamente la parte real, de manera que dé lugar a un espectro de la mejor calidad posible. Este proceso, denominado "corrección de fases", se realiza a través del computador de una forma interactiva, usándose las denominadas correcciones de "orden cero" y de "primer orden". Para mejorar la relación señal/ruido, se suele multiplicar la FID por una función exponencial decreciente, de forma que los puntos recogidos a tiempos muy cortos posean un mayor peso relativo, disminuyendo así la parte correspondiente a tiempos más largos, que poseen una contribución relativa de ruido superior. Esta operación conlleva cierta pérdida de resolución del espectro, según argumentos anteriormente expuestos, por lo que resulta en un ensanchamiento de la señal obtenida (line broadening). El valor de la función exponencial ha de determinarlo el usuario, atendiendo a la calidad del espectro recogido. Un último aspecto para completar el procesado de los datos es el que atañe a la elección de los compuestos de referencia. Éstos generarán señales en RMN de las que estarán separadas las líneas obtenidas en las muestras bajo estudio un cierto número de hertzios, o de partes por millón de la frecuencia de resonancia, conocido como "desplazamiento químico".

### III.8.4. RMN de Estado Sólido.

La aplicación de todo lo anterior a las medidas de RMN de estado sólido conduce a obtener espectros con una resolución muy baja, de los que difícilmente puede extraerse información útil.

Las causas del ensanchamiento de las señales en estado sólido respecto de las obtenidas en líquidos proceden de la propia diferencia entre ambos estados de agregación. Mientras en los líquidos las moléculas se mueven al azar con una frecuencia tal que pueden anularse los efectos generados por las diversas orientaciones respecto del campo magnético  $B_0$ , así como de unas moléculas respecto a otras, no ocurre lo propio en una muestra sólida policristalina, dada la rigidez mostrada por ésta.

La obtención de espectros de RMN de alta resolución para muestras en estado sólido se hizo posible tras la aparición de la técnica denominada *giro bajo ángulo mágico* (magic angle spinning, MAS-NMR). Ésta consiste en medir el espectro de RMN de una muestra sólida que se encuentra en el interior de un rotor cilíndrico que gira a alta velocidad (miles de revoluciones por segundo) y cuyo eje forma un ángulo de  $54^{\circ}44'$  con la dirección del campo magnético exterior  $B_0$ . La denominación de "mágico" para dicho ángulo proviene de que anula la función  $3\cos^2\theta - 1$  que aparece como factor en varias de las ecuaciones matemáticas que describen a las causas de ensanchamiento de las señales en estado sólido cuando se analizan mecanocuánticamente.

Hay que señalar que otras causas de ensanchamiento, algunas de las cuales afectan a medidas incluidas en esta Memoria, no se anulan con el giro bajo ángulo mágico. Señalaremos, entre las más importantes, dos de ellas: la existencia de núcleos cuadrupolares y la presencia de especies paramagnéticas en la muestra bajo estudio.

Los núcleos cuadrupolares son aquéllos que poseen spin nuclear superior a  $1/2$ , como por ejemplo  $^{27}\text{Al}$  ( $5/2$ ) ó  $^7\text{Li}$  ( $3/2$ ). La falta de simetría esférica en la distribución de cargas positivas en dichos núcleos genera un *momento cuadrupolar*, el cual interacciona con el *gradiente de campo eléctrico (EFG)* en el núcleo, afectando a las diferencias de energía entre los distintos niveles y, consiguientemente, ensancha las correspondientes señales de RMN. El producto del momento cuadrupolar por el gradiente del campo eléctrico en el núcleo se denomina *constante de acoplamiento cuadrupolar (QCC)*. Esta interacción cuadrupolar puede disminuirse, pero no anularse, empleando el giro bajo ángulo mágico; el empleo de campos magnéticos altos disminuye igualmente el ensanchamiento de líneas producido por esta interacción.

La existencia de especies paramagnéticas en una muestra sólida igualmente aumenta la anchura de las señales de RMN, debido al acoplamiento entre el campo magnético generado por los electrones desapareados y el campo magnético que siente un núcleo activo en RMN. Ello provoca una relajación tan rápida en la magnetización de los núcleos que puede llegar a la no observación de la correspondiente FID. Las muestras estudiadas en la presente Memoria son todas naturales, con un contenido inevitable en hierro que ensancha las señales obtenidas. No obstante, tanto la distribución de dicha impureza paramagnética como su cantidad no impiden el registro de espectros con alta calidad, ayudando, simultáneamente, a que decrezcan los tiempos de espera entre registro de una FID y excitación del siguiente pulso.

La totalidad de los espectros de RMN de estado sólido incluidos en esta Tesis se han registrado en un espectrómetro de alta potencia Bruker AMX 300 provisto de una sonda multinuclear. Las muestras se compactaron en rotores cilíndricos de óxido de circonio, material que no interfiere con los núcleos a estudiar,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$  y  $^7\text{Li}$ . Las medidas se realizaron a temperatura ambiente, utilizándose como

referencias externas tetrametilsilano, una disolución 1M de cloruro de aluminio hexahidratado y cloruro de litio sólido, respectivamente.

En la Tabla III.1 se recogen algunas características de los núcleos estudiados, así como los valores optimizados de los parámetros descritos en secciones anteriores.

Tabla III.1

Características y parámetros empleados en la obtención de espectros de RMN de los núcleos bajo estudio.

PARÁMETROS	<sup>29</sup> Si	<sup>27</sup> Al	<sup>7</sup> Li
Spin nuclear	1/2	5/2	3/2
Frecuencia de Larmor (MHz)	59,60	78,23	116,64
Abundancia natural (%)	4,67	100,00	92,58
Velocidad de giro del rotor (Hz)	4000	3500	4000
Duración del pulso (µs)	4	4	5
Ángulo descrito por $\tilde{M}$ (rad)	$\pi/3$	$\pi/6$	$\pi/4$
Anchura espectral (kHz)	20	50	42
Sensibilidad del detector (kbytes)	32	2-8	2-4
Memoria empleada en la FID (bytes)	2048	1024	1024
Tiempo de adquisición (s)	0,041	0,010	0,020
Tiempo de espera (s)	0,1	0,3	0,5
Número de FIDs acumuladas	12000	6000	6000
Ensanchamiento de línea (Hz)	20	10	10
Anchura media de la señal (ppm)	5	25	10-20

#### **IV. MATERIALES**

Se han empleado como materiales iniciales montmorillonitas estándares procedentes de Wyoming con un grado de caracterización considerable, detallada en la bibliografía (23)(24), junto a otra de origen nacional (Almería), de denominación Trancos, menos conocida, pero que presenta un conjunto de características interesantes .

Los criterios de selección empleados han sido de diversa índole; de una parte se han escogido materiales considerablemente caracterizados a un nivel estructural, bien mediante el trabajo realizado por parte de diversos grupos de investigación, en el caso de la muestra de Wyoming, bien gracias al estudio desarrollado por este equipo de investigación durante los últimos años, para la muestra nacional.

Junto a este hecho, las muestras fueron escogidas con diferentes distribuciones en cuanto al origen del déficit de carga laminar, encontrándose unas con sustituciones predominantemente a nivel octaédrico (Wyoming), mientras que la muestra Los Trancos presentó una notable contribución tetraédrica, lo cual permitió analizar la influencia ejercida por este parámetro. A pesar de la existencia de sustituciones tetraédricas, esta última muestra queda englobada en el grupo de las montmorillonitas, de acuerdo con los resultados obtenidos en el test de Greene-Kelly realizado con tal fin (25). Un mayor desarrollo superficial, así como un menor contenido en hierro, fueron características adicionales que apoyaron la elección de esta muestra. Ambas propiedades le confieren ventajas iniciales en cuanto a las potenciales aplicaciones de estos minerales como adsorbentes y catalizadores, junto con las posibilidades experimentales existentes en un sólido con una concentración y distribución de centros paramagnéticos tales que permiten el uso de técnicas como la resonancia magnética nuclear, sin provocar ensanchamientos de las bandas hasta la pérdida de la resolución.

La composición química de la montmorillonita Trancos se ha estudiado, para el conjunto de los cationes encontrados en el material, mediante análisis químico, determinándose las concentraciones de los diversos componentes por espectroscopía de absorción atómica, tras la disolución de las muestras por el método de Bennett (26), y por fluorescencia de rayos X, obteniéndose un conjunto de resultados completamente coherente por ambos procedimientos (Tabla IV.1).

A partir de la composición química se han establecido la fórmula estructural, la distribución del déficit de carga y la capacidad de cambio. Esta última resultó similar a la medida mediante un procedimiento consistente en la saturación de una porción con acetato amónico y posterior análisis del nitrógeno mediante un microkjeldhal (27). La Tabla IV.2 muestra dichos resultados junto a los

Tabla IV.1

Análisis químico porcentual de la montmorillonita Trancos saturada con sodio mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) y Fluorescencia de Rayos X (FRX).

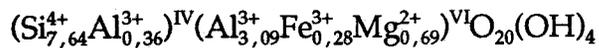
Componentes	EAA	FRX
SiO <sub>2</sub>	59,84	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,73	22,75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,82	2,24
MgO	4,87	4,46
CaO	1,40	1,09
Na <sub>2</sub> O	0,34	0,24
K <sub>2</sub> O	0,12	0,29
H <sub>2</sub> O	7,50	8,04

Tabla IV.2

---

Fórmula estructural, déficit de carga y capacidad de cambio catiónico para las muestras indicadas saturadas en sodio

**Montmorillonita Trancos (MT)**

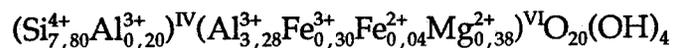


Cationes en la capa octaédrica = 4,06

Déficit de carga laminar =  $(0,36)^{\text{IV}} + (0,51)^{\text{VI}} = 0,87$

Capacidad de cambio catiónico = 100 mEq/100g

**Montmorillonita SWy1 (Wyoming) (MW)**



Cationes en la capa octaédrica = 4,00

Déficit de carga laminar =  $(0,20)^{\text{IV}} + (0,42)^{\text{VI}} = 0,62$

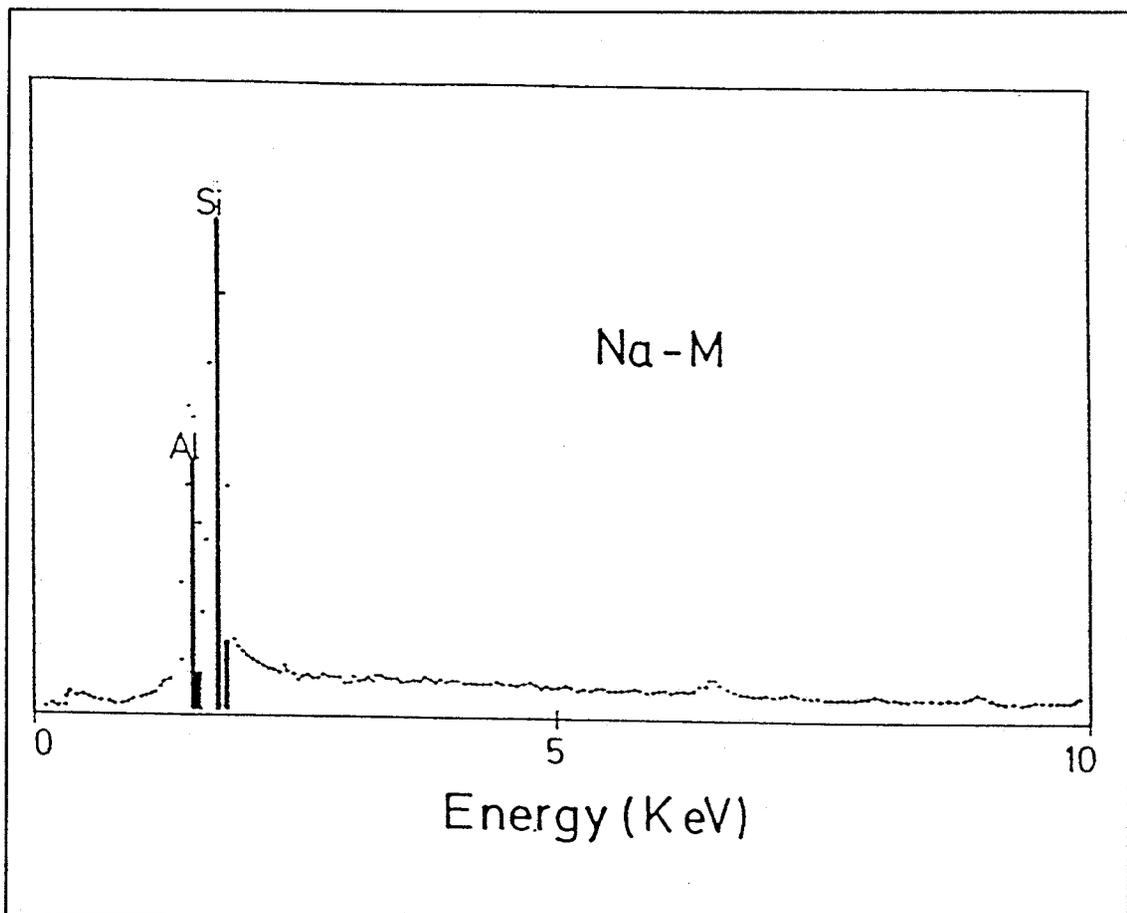
Capacidad de cambio catiónico = 76,4 mEq/100g

---

correspondientes, establecidos en (28), para la montmorillonita de Wyoming SWy-1. La fórmula estructural se obtuvo utilizando el procedimiento descrito en (29) y refiriéndose al peso de la muestra a 450°C. A esta temperatura ya ha tenido lugar la pérdida de agua molecular, mientras que aún no se ha iniciado el proceso de deshidroxilación reticular, de acuerdo con la interpretación de los resultados de los análisis térmico-diferencial y termogravimétrico de ambas muestras, los cuales serán comentados más ampliamente en esta sección.

La fórmula estructural obtenida a partir de los datos de composición química presenta un conjunto de limitaciones resumidas a continuación: presupone una homogeneidad de la estructura a lo largo de todas las partículas que constituyen el material, así como la ausencia de cualquier tipo de impurezas. Presenta una cierta incertidumbre en cuanto al grado de oxidación de algunos cationes en la estructura y asigna a los iones unas posiciones determinadas en la red. Por último, asume una composición estructural predefinida. Por consiguiente, es necesario caracterizar este material adicionalmente mediante técnicas que revelen con un mayor grado de fiabilidad la composición estructural del sólido. Con tal fin se han empleado en la presente caracterización el siguiente conjunto de técnicas experimentales: microscopía electrónica de barrido con analizador de energía dispersiva de rayos X (EDX), resonancia magnética nuclear de estado sólido con dispositivo de giro en el ángulo mágico (MAS-NMR), difracción de rayos X de partículas (DRX), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) e isotermas de adsorción de nitrógeno.

La muestra Na-MT se ha investigado mediante microanálisis de energía de rayos X para examinar diferencias en la composición de las partículas, estableciéndose así el grado de homogeneidad en el material. La Figura IV.1 contiene las líneas de emisión de rayos X de la muestra estudiada. El número de "cuentas" registrado en los picos espectrales asociados con cada elemento



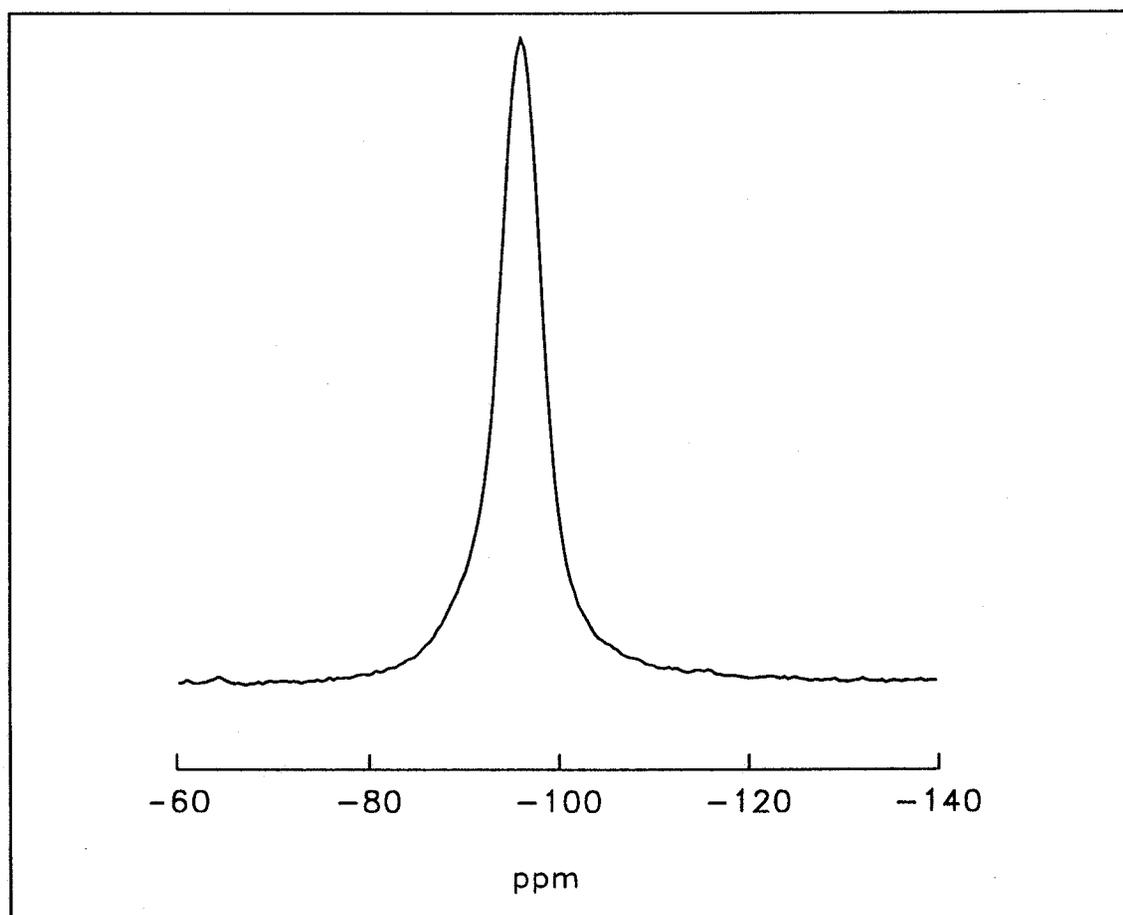
**Figura IV.1** Espectro de energía dispersiva de radiaciones X de la muestra Na-MT a temperatura ambiente.

refleja la concentración de los mismos. No obstante, la relación entre ambos no es ni simple ni directa (30). La obtención de cálculos cuantitativos requieren las denominadas correcciones ZAF. Sin embargo, el cociente entre las cuentas netas mostradas por dos picos asociados a dos elementos es aproximadamente equivalente al cociente de las concentraciones correspondientes.

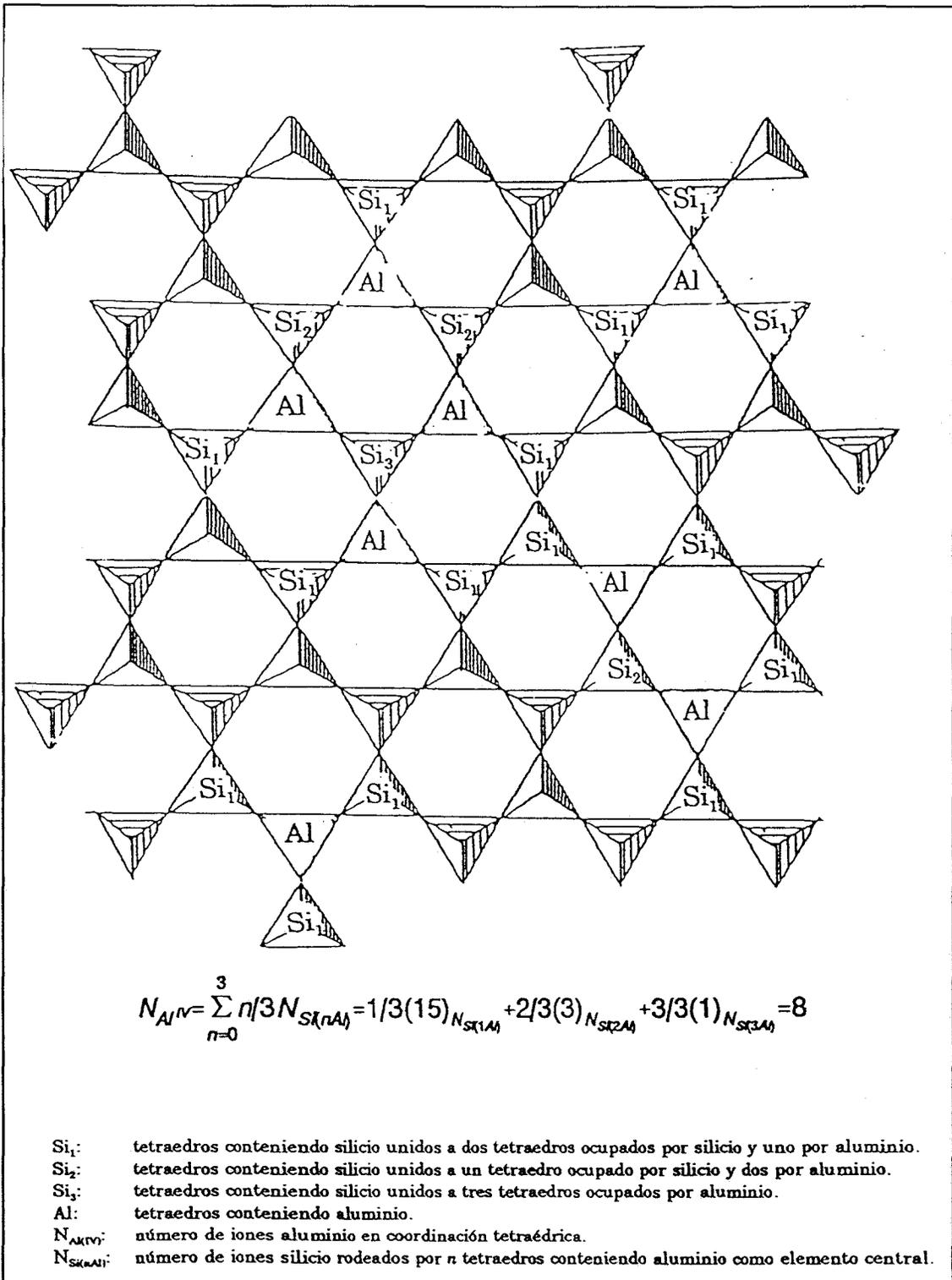
El examen no ha reflejado variación alguna en cuanto a la relación de cuentas en los picos asociados a los elementos silicio y aluminio, los dos cationes más abundantes de la estructura, ni entre adquisiciones de carácter general procedentes de diversos campos de la muestra, ni entre adquisiciones puntuales obtenidas desde diferentes partículas. Ello está de acuerdo con el supuesto utilizado en el procedimiento de obtención de la fórmula estructural acerca de la composición homogénea de la muestra.

Medidas de MAS-NMR se han llevado a cabo para el  $^{29}\text{Si}$  bajo las condiciones descritas en la sección Técnicas Experimentales, destacándose que la obtención de los espectros, con y sin desacoplamiento de protones, condujo a registros esencialmente iguales. La Figura IV.2 muestra el espectro obtenido para la muestra Na-MT. La utilidad de esta potente técnica para el estudio estructural de estas muestras ha quedado puesta de manifiesto a partir de la resolución observada para el espectro de la Figura IV.2, similar a los obtenidos por J.Sanz (31) para muestras con un contenido prácticamente nulo de centros paramagnéticos. La localización de estos centros en nuestro material, en posiciones donde perturban escasamente el campo magnético de los núcleos observados, podría sugerirse como una explicación, dado que muestras con contenidos en hierro cuantitativamente similares (31) producen un considerable ensanchamiento de las bandas y la correspondiente pérdida de la información.

Un análisis cualitativo del espectro refleja la existencia de una única señal comprendida en la región de las estructuras  $Q^3$  (32), como corresponde a



**Figura IV.2** Espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR de la muestra Na-MT a temperatura ambiente



**Figura IV.3** Esquema de la relación existente entre la cantidad de aluminios tetraédricos y los diferentes tipos de silicios.

un silicato laminar, presentando una envolvente en la que es posible resolver al menos dos bandas, las cuales corresponderían, siguiendo con la misma nomenclatura, a desplazamientos  $Q^3(0Al)$  y  $Q^3(1Al)$ . No parecen existir, por consiguiente, otras fases, amorfas o cristalinas, conteniendo silicio aparte de la descrita para el material de estudio. La posición del máximo, a  $-95,6$  ppm, se halla perfectamente encuadrada en la zona en la que aparecen los silicatos del grupo de las esmectitas y presenta un desplazamiento respecto a la señal observada para la pirofilita,  $-97,5$  ppm (33), compatible con las referenciadas en la bibliografía para montmorillonitas con grados similares de sustituciones (34). Asimismo, la localización de las dos bandas que constituyen la señal observada, con máximos a  $-95,6$  y  $90,4$  ppm, coincide plenamente con la propuesta en la bibliografía para los entornos  $Si(0Al)$  y  $Si(1Al)$ , respectivamente.

Es posible, a partir de un examen cuantitativo de las señales recogidas, dilucidar ciertos aspectos sobre la distribución de silicios y aluminios tetraédricos (35), como son comparar la relación  $Si/Al^{IV}$  obtenida mediante este procedimiento con aquella procedente del análisis químico, o comprobar la validez de la regla de Lowenstein. Si asumimos que no existen uniones Al-O-Al, es posible calcular cocientes  $Si/Al^{IV}$  a partir de los espectros de RMN de  $^{29}Si$  de acuerdo con la siguiente expresión

$$(Si/Al^{IV})_{RMN} = \frac{\sum_{n=0}^3 I_{Si(nAl)}}{\sum_{n=0}^3 (n/3) I_{Si(nAl)}}$$

donde  $I_{Si(nAl)}$  es la intensidad integrada del componente enésimo en el espectro de RMN, siendo  $n$  el número de iones Al que rodean un tetraedro particular de silicio (en nuestro caso puede variar entre 0 y 3). Mientras que el numerador de esta expresión presenta una relación directa entre la magnitud medida,

absorciones de átomos de silicio, y el resultado buscado, concentración de esos átomos, el denominador exhibe una relación indirecta puesto que se usa la misma magnitud para conocer la concentración de otro átomo, el aluminio. Por ello, esta magnitud es modulada mediante un factor,  $n/3$ , que confiere más importancia a la señal de los silicios conforme éstos poseen un mayor número de segundos vecinos aluminios. Basta observar el esquema representado en la Figura IV.3 para comprobar la correcta elección del factor modulador de la expresión.

El buen acuerdo existente entre el resultado obtenido mediante el uso de esta expresión y aquel reseñado en la fórmula estructural de la Tabla IV.2 avala la correcta deducción de dicha fórmula, y confirma el cumplimiento de la regla de Lowenstein en este sólido.

La siguiente técnica experimental empleada para la caracterización de estos materiales ha sido la difracción de rayos X. El difractograma asociado a los minerales del grupo de las esmectitas consta de dos grupos de bandas (36): las reflexiones basales y las estructurales. Las primeras surgen a partir de la separación entre las láminas del material y son función de la humedad de la atmósfera bajo la cual se realiza la medida, así como del método de preparación de la muestra y de la naturaleza del catión interlaminar. El número de reflexiones basales encontradas en un diagrama es proporcional a la ordenación de las láminas, influyendo decisivamente la forma de obtención de la medida.

El desplazamiento de unas láminas respecto a otras en este tipo de materiales origina, aunque la relación geométrica entre las láminas adyacentes de átomos en contacto permanezca constante, un cambio en la relación entre átomos más distantes. Como consecuencia, se produce la ausencia de un conjunto de picos y la aparición de un diagrama de bandas "bidimensionales" consistente en reflexiones de planos perpendiculares al plano reticular ab.

Dichas bandas, llamadas *hk*, son anchas y fácilmente relacionables con cada grupo de materiales. Solamente son observables diferencias en detalles de los espaciados y en las intensidades relativas de los picos entre los difractogramas recogidos para diferentes muestras de un mismo grupo.

Es posible observar en las Figuras IV.4 y IV.5 estos dos tipos de bandas. Mientras las bandas *hk*, sombreadas en las figuras, son esencialmente similares para ambas muestras, las reflexiones basales presentan diferencias tanto en su localización e intensidad como en su forma y número. Por último, merece destacarse la aparición de picos adscritos al cuarzo en el diagrama de la montmorillonita SWy-1, atribuibles a impurezas de dicho mineral en una proporción no superior a un 5%. Dichos picos no aparecen en el difractograma de la montmorillonita Trancos.

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier ha sido empleada a la hora de la caracterización estructural de estas muestras. Las Figuras IV.6 y IV.7 incluyen una imagen general de los espectros obtenidos para las muestras Na-MT y Na-MW. Clásicamente se agrupan las vibraciones de los silicatos laminares en función de los grupos que producen las correspondientes absorciones (37). Así, el grupo mejor entendido y el más sensible a dicha técnica lo constituyen los hidroxilos estructurales. Este grupo absorbe en la región  $3400-3750\text{ cm}^{-1}$  mediante los modos de tensión, ocupando la zona comprendida entre  $600$  y  $950\text{ cm}^{-1}$  los modos normales de flexión. El anión silicato lo hace en las regiones  $700-1200$  (tensión) y  $300-600\text{ cm}^{-1}$  (flexión). En estos números de ondas se producen acoplamientos con otros grupos absorbentes de la estructura, lo que provoca, junto a los elevados valores de los coeficientes de absorción mostrados por los grupos silicatos, una absorción completa de la señal, recogándose espectros con transmitancia nula en esas regiones. El resto de los grupos estructurales de la red absorben a frecuencias que quedan excluidas de la zona examinada en el presente trabajo.

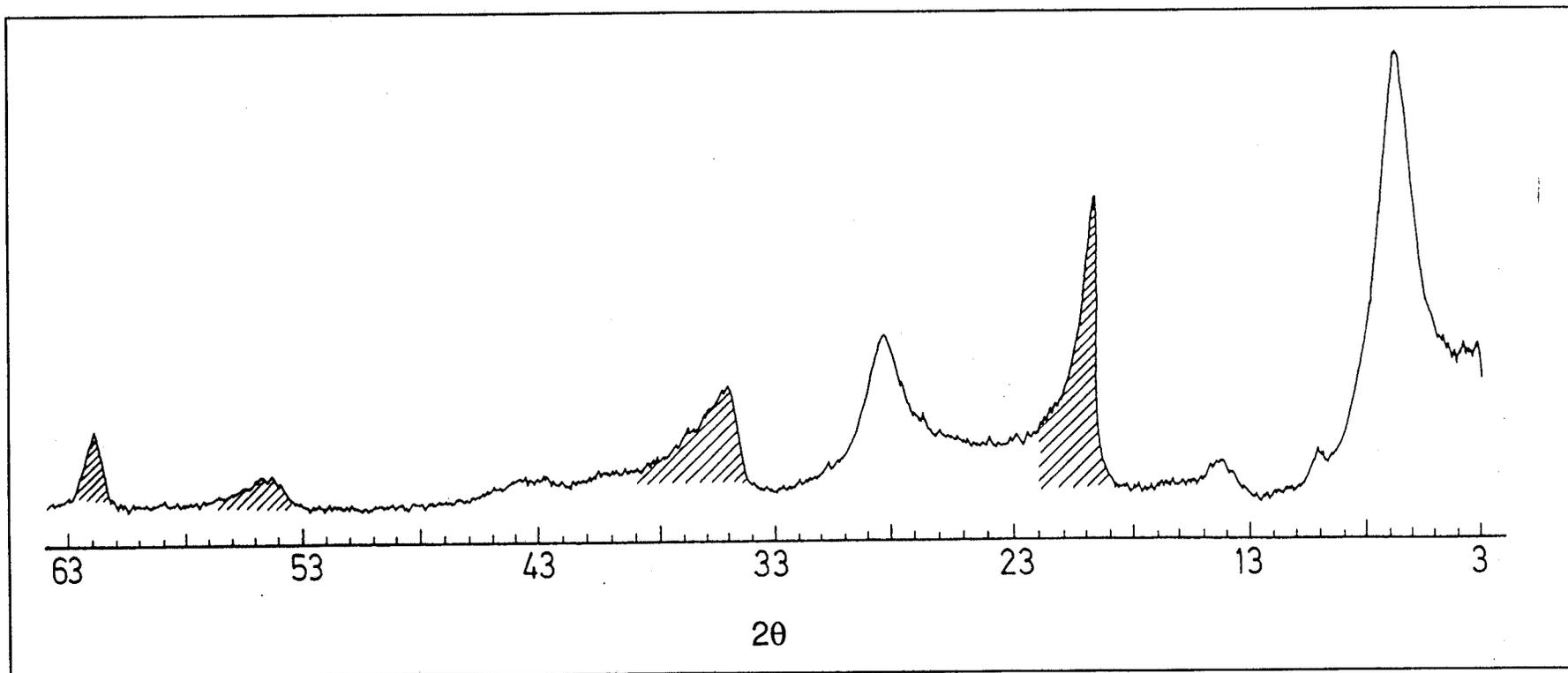


Figura IV.4 Diagrama de polvo de la fracción menor de  $2\mu\text{m}$  de Na-MT, representándose sombreadas las bandas  $hk$ .

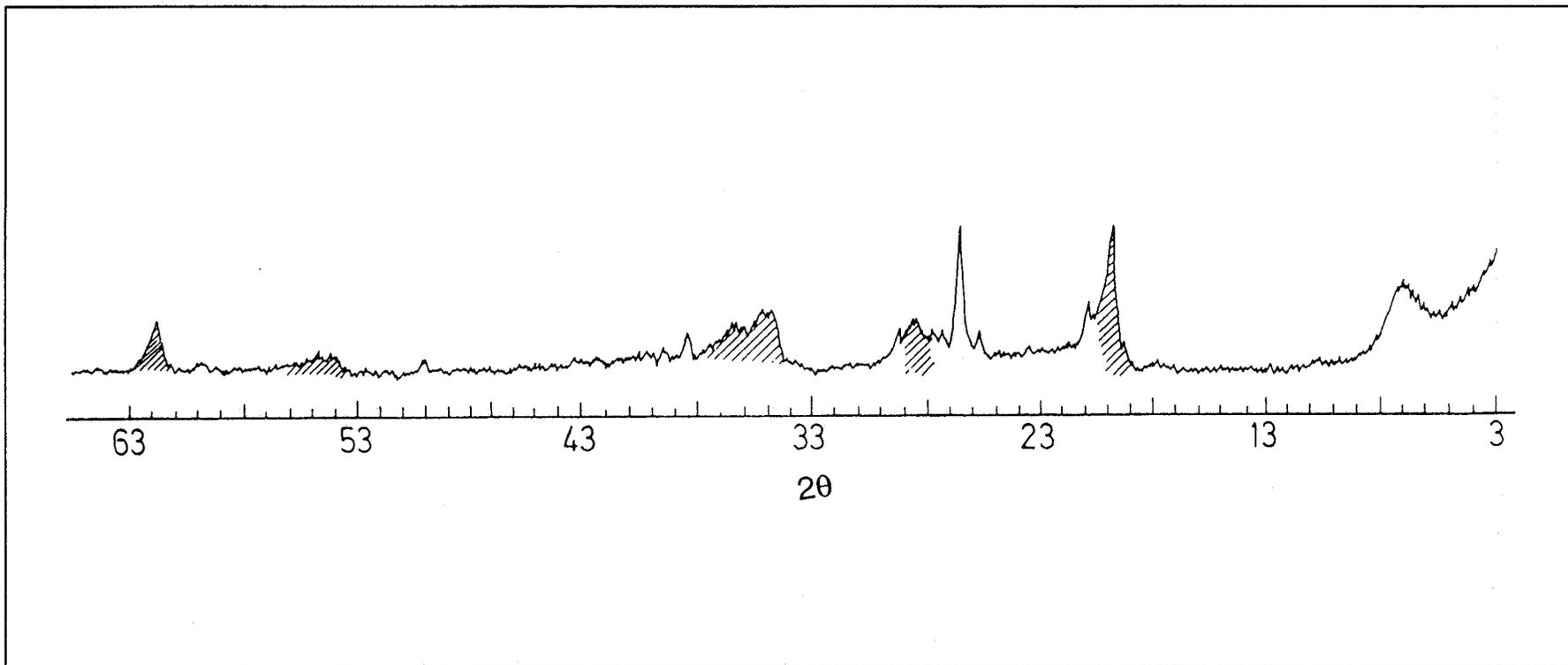


Figura IV.5 Diagrama de polvo de la fracción menor de 2  $\mu\text{m}$  de Na-MW, mostrándose sombreadas las bandas  $hk$ .

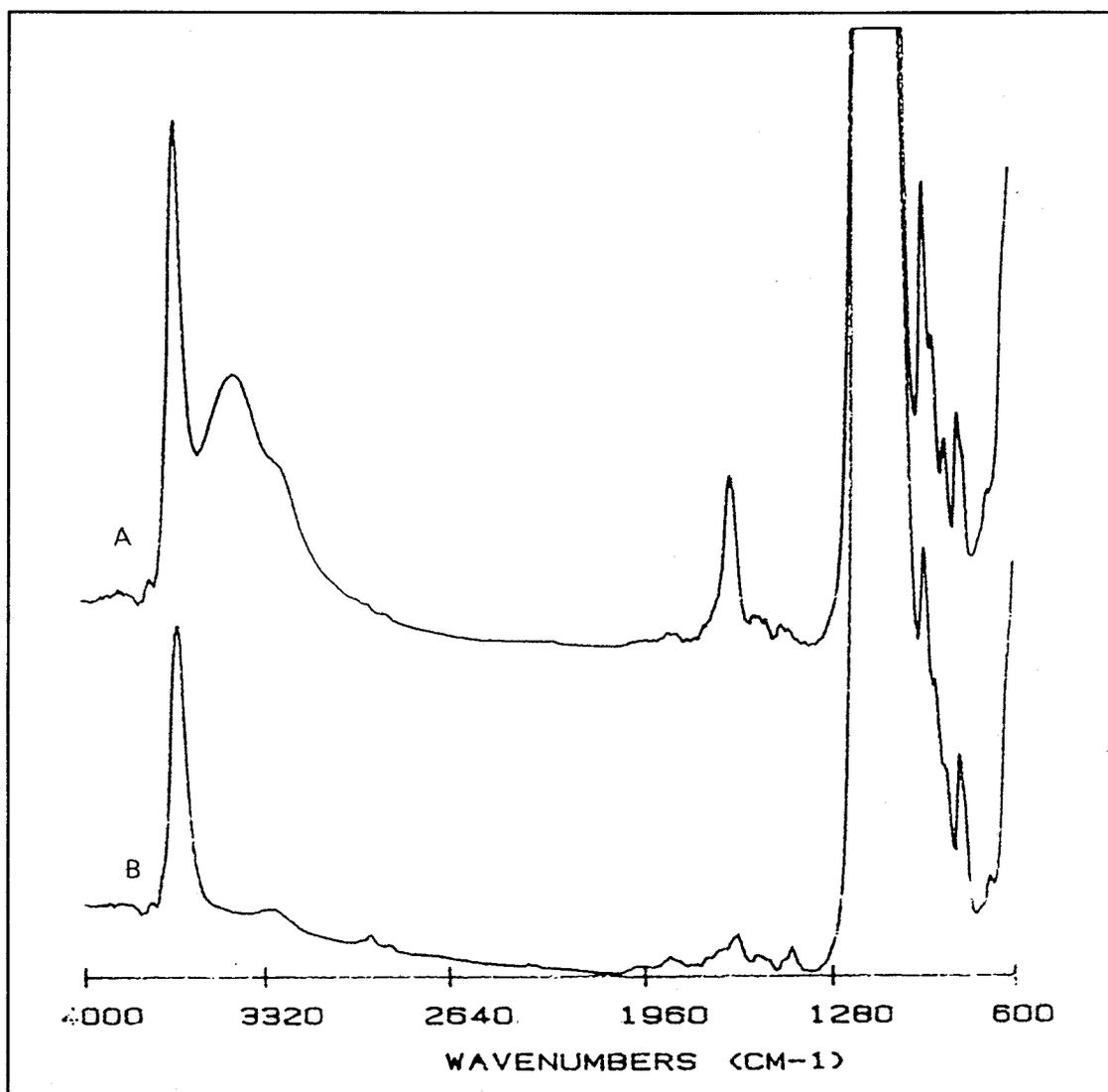


Figura IV.6 Espectro IR-TF ( $4000-600 \text{ cm}^{-1}$ ) para la muestra Na-MW A) estabilizada al aire y B) evacuada a  $100^\circ\text{C}$ .

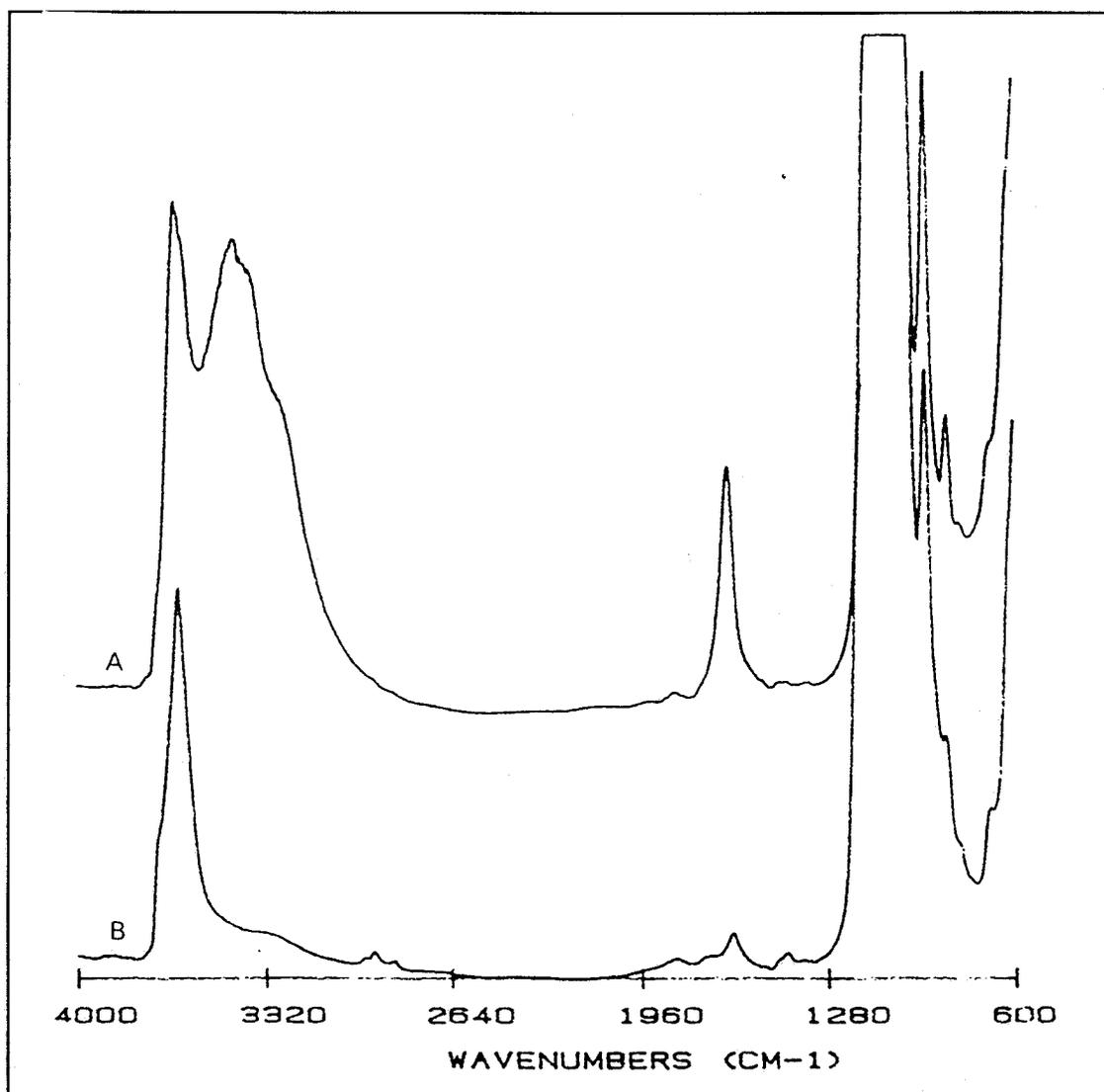
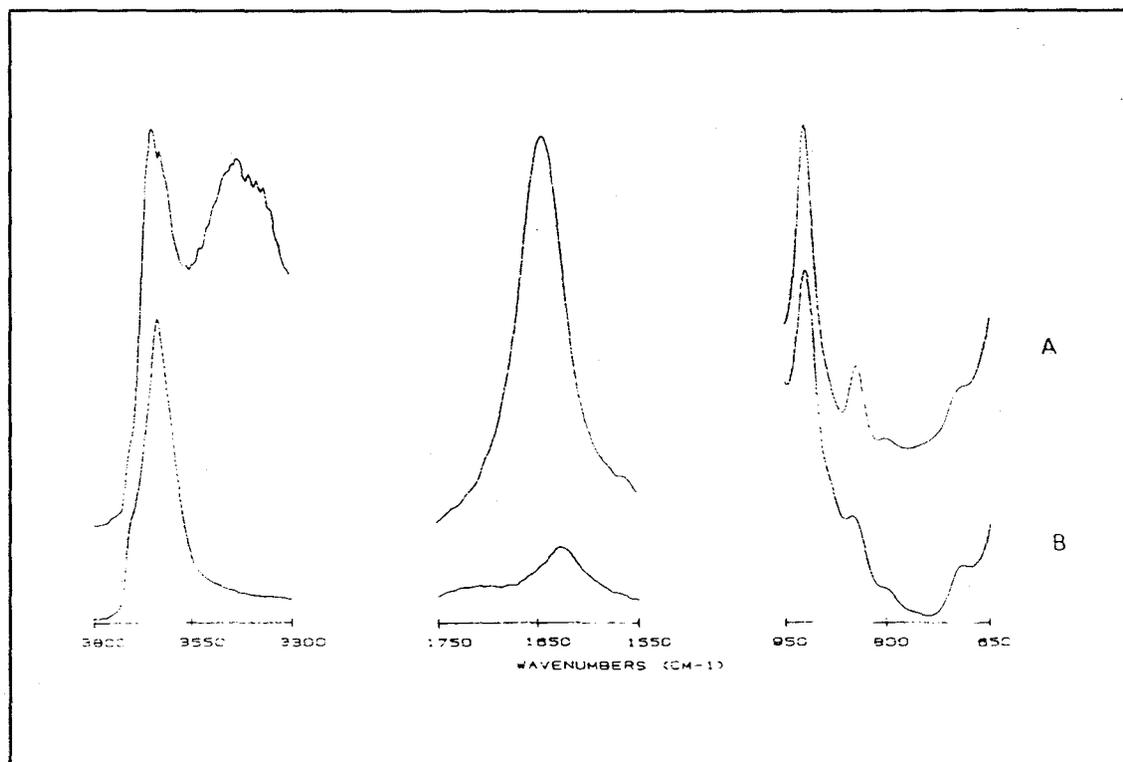


Figura IV.7 Espectro IR-TF ( $4000-600 \text{ cm}^{-1}$ ) para la muestra Na-MT A) estabilizada al aire y B) evacuada a  $100^\circ\text{C}$ .

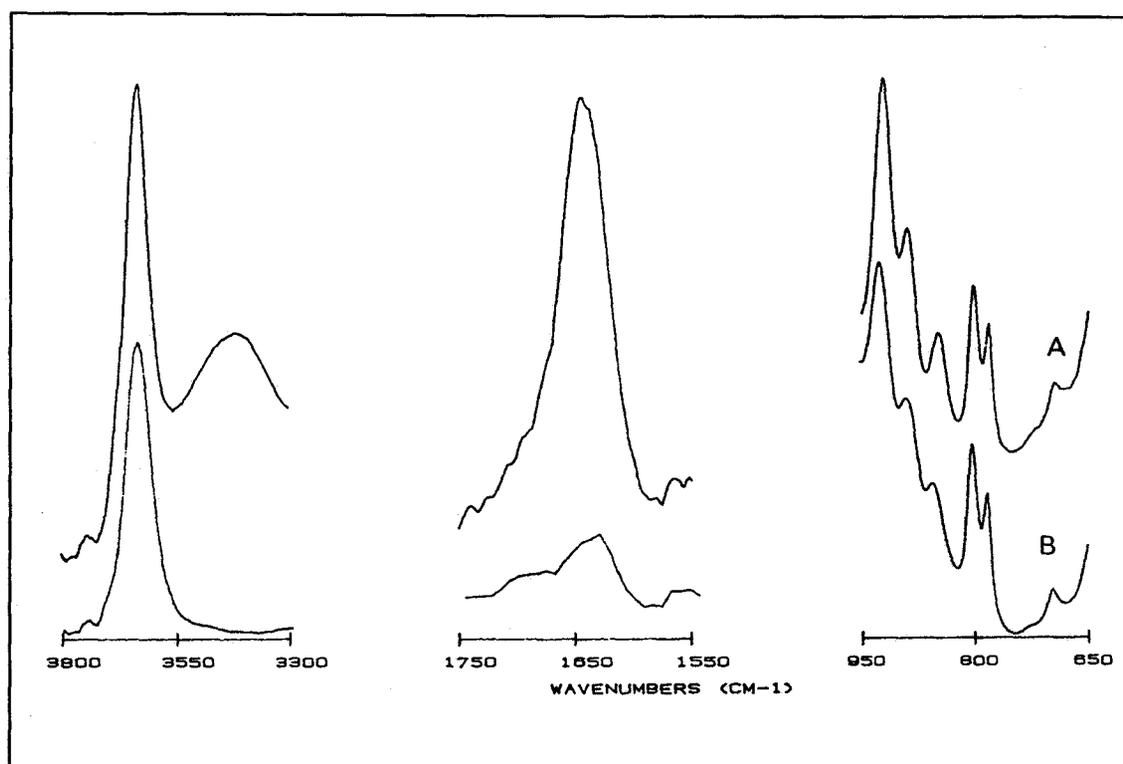
Queda únicamente por comentar, respecto al examen general de los espectros infrarrojo obtenidos para las muestras iniciales, las bandas observadas en torno a  $3400\text{ cm}^{-1}$  y a  $1635\text{ cm}^{-1}$ . Ambas son adscritas al agua molecular asociada de diversas formas a estos minerales y se han atribuido a los modos de tensión y de flexión, respectivamente, de estas moléculas. Los espectros (b) de las Figuras IV.6 y IV.7 muestran cómo ambos componentes desaparecen cuando estos materiales son evacuados a temperaturas cercanas a  $100^{\circ}\text{C}$ , condiciones bajo las cuales las muestras son deshidratadas.

Un examen más detallado de las zonas asignadas a los grupos hidroxilos merece ciertas consideraciones. Observando los espectros de Na-MT y Na-MW registrados entre  $3800$  y  $3300\text{ cm}^{-1}$  de las Figuras IV.8 y IV.9 deben ser mencionadas tres características:

- a) La localización del máximo entre  $3630$ - $3620\text{ cm}^{-1}$  está de acuerdo con la tendencia observada en la posición de dicha banda de desplazarse a menores número de onda, a medida que aumenta la carga negativa en la red desde una posición inicial para el caso de la red neutra, en la pirofilita, de  $3675\text{ cm}^{-1}$  (38).
- b) El tratamiento de evacuación produce, además de la eliminación de la banda adscrita al agua molecular y el consiguiente aislamiento del pico estructural, una alteración de éste (39), el cual se ha interpretado como debido a la interacción ejercida por el catión interlaminar, alojado en las cercanías de los huecos hexagonales tras la deshidratación, sobre los grupos hidroxilos estructurales.
- c) Por último, la suma de los efectos locales de las sustituciones aleatorias habidas en la red, los cuales llevan aparejados bandas de absorción IR muy cercanas entre sí, produce una anchura espectral de unos  $50\text{ cm}^{-1}$ , la cual dificulta extraordinariamente las interpretaciones de los cambios que aparezcan en esta zona del espectro (36, 37).



**Figura IV.8** Espectros de IR-TF en las regiones indicadas para la muestra Na-MT A) estabilizada al aire y B) evacuada a 100°C.



**Figura IV.9** Espectros de IR-TR en las regiones indicadas de Na-MW A) estabilizada al aire y B) evacuada a 100°C.

La zona  $950-650\text{ cm}^{-1}$  de estas figuras muestra la región en la cual las absorciones de los modos normales de flexión de los grupos OH tienen lugar. Estas absorciones se encuentran más separadas y se presentan menos influenciadas por el grado de humedad de la muestra, como se desprende de los espectros recogidos tras la evacuación. Las bandas registradas presentan las siguientes asignaciones en la bibliografía (40), en función de la composición de los cationes octaédricos:  $\text{AlAlOH } 915-920\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{FeAlOH } 885-890\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{MgAlOH } 845\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{MgFeOH}$  y  $\text{FeFeOH } 805\text{ cm}^{-1}$ . Parece probado (34) que la existencia de sílice libre incrementa la intensidad de la banda a  $805\text{ cm}^{-1}$ .

Farmer y Russell (41) han estudiado la variación con el grado de hidratación de las intensidades de las bandas de infrarrojos a  $3415\text{ cm}^{-1}$  y  $1635\text{ cm}^{-1}$  en una montmorillonita saturada con diversos cationes. A partir de dicha variación, dichos autores concluyen que la pérdida de agua molecular de coordinación de los cationes interlaminares, procedentes de la primera esfera de coordinación, se manifiesta en grandes cambios en la intensidad de la banda a  $1630-1640\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la pérdida del agua molecular interlaminar restante se traduce en cambios pequeños de su intensidad. Los numerosos resultados aportados por estos autores dan un soporte experimental suficiente a la citada conclusión. Por consiguiente, el seguimiento de dicha zona constituirá una poderosa ayuda para conocer la localización y el entorno más inmediato de los cationes interlaminares de estas muestras.

La descomposición térmica de los minerales del grupo de la esmectita consiste, esencialmente, en procesos de deshidratación y transformaciones de fases, los cuales poseen interés en cuanto a la caracterización y aplicaciones de dichos materiales. Ello justifica su estudio en el presente trabajo, mostrándose en las Figuras IV.10 y IV.11 los análisis térmico-diferencial y termogravimétrico de las muestras estudiadas en el rango de temperaturas señaladas.

Aparecen dos tipos de deshidrataciones dentro del primer grupo de procesos, ambas representadas en los registros por la asociación de un pico endotérmico en el ATD con una pérdida de peso observada en el termograma. El primero de ellos se manifiesta en una región de temperaturas comprendida entre los 30° y los 200°C, de una forma notoria, aunque continúa siendo apreciable hasta los 400°C (42). La asignación de esta banda corresponde al agua molecular asociada con el sólido. El solapamiento de diversas contribuciones producen un perfil de complicada interpretación, si bien es observable la existencia de diferentes bandas, atribuibles a diferentes grados de asociación de estas moléculas con el sólido (unidas a la superficie externa, enlazadas a los oxígenos basales de las láminas del silicato, adscritas a las esferas de coordinación de los cationes interlaminares o libres en el espacio interlaminar, entre otras). No obstante, dicho perfil es modificado decisivamente por la naturaleza del catión interlaminar en todos los casos (43).

Una segunda deshidratación, correspondiente al agua reticular formada tras la deshidroxilación de la estructura, tiene lugar a temperaturas superiores. Se han descrito dos modos diferentes de llevarse a cabo en estos silicatos. Uno primero, observado en nuestro trabajo en la Figura IV.10 para la muestra Na-MT, tiene lugar mediante la aparición de dos picos endotérmicos, centrados a 475° y 635°C, asociados a pérdidas de pesos de un 1,3% y un 2,9%, respectivamente. El segundo tipo, mostrado por la muestra de Wyoming (Figura IV.11), está constituido por un solo pico endotérmico a la temperatura de 700°C. La coincidencia entre la disminución experimental en el peso para las dos muestras y la teórica, calculada para la pérdida de los OH estructurales, avalan esta asignación.

La interpretación de los dos sistemas de deshidroxilación continúa siendo un motivo de controversia. Entre las hipótesis esgrimidas en la bibliografía destaca el intento de correlación entre ambos tipos y la localización predominante de la

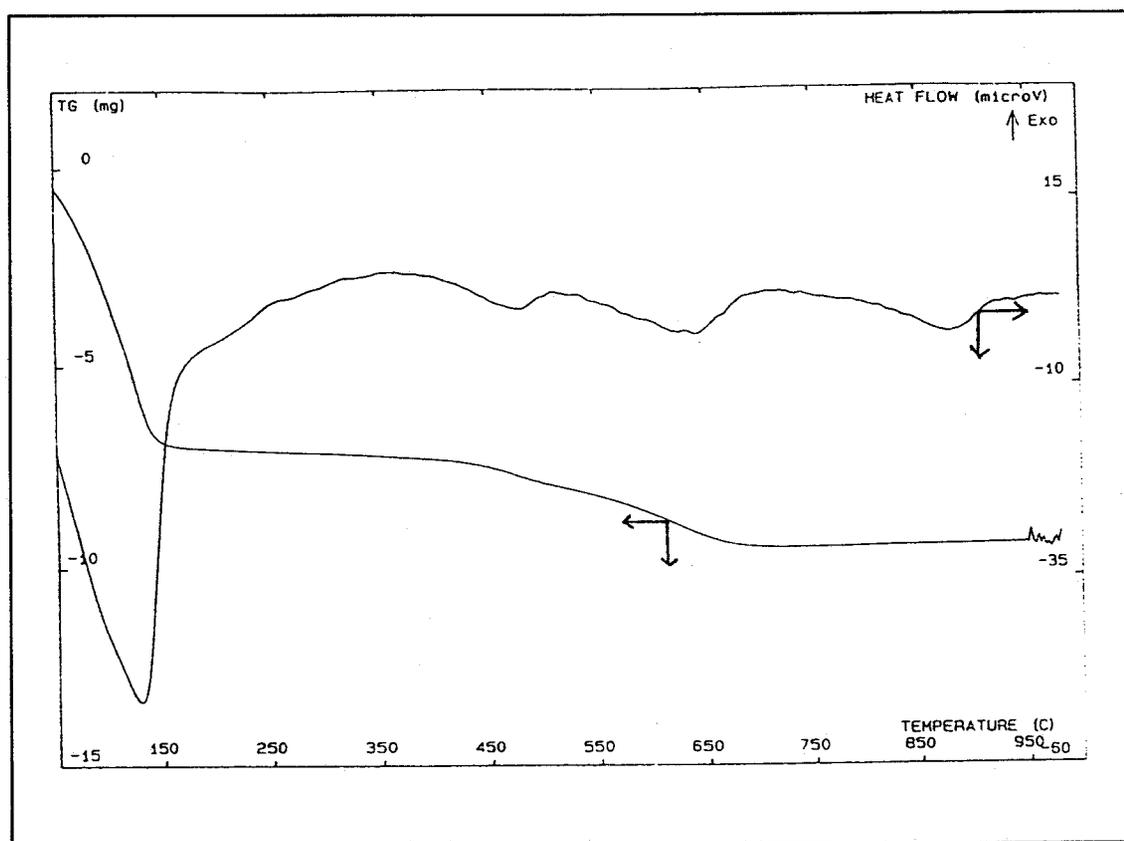


Figura IV.10 ATD-TG de la montmorillonita Trancos saturada con sodio.

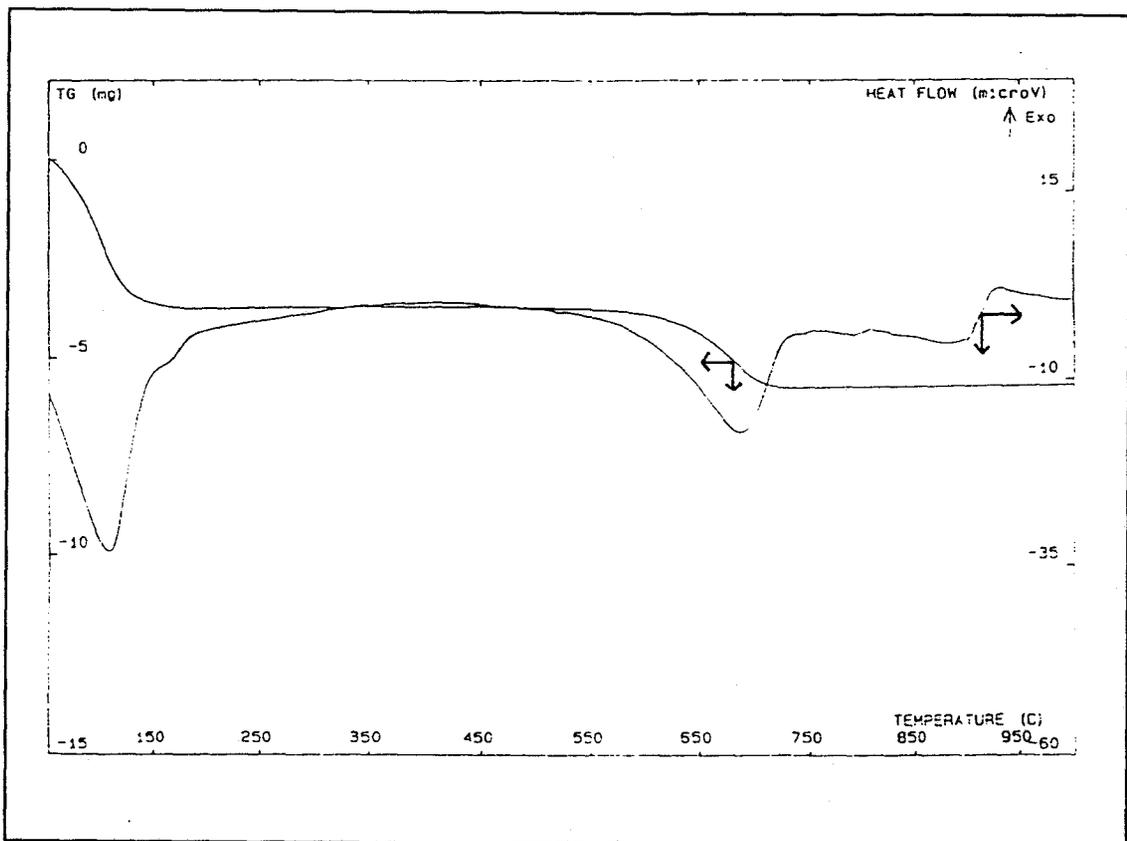


Figura IV.11 ATD-TG de la montmorillonita SWy-1 saturada con sodio.

generación de carga laminar (43). Sin embargo, resultados obtenidos por este Grupo en el presente trabajo, los cuales serán presentados posteriormente, contradicen esta teoría. Otras, basadas en torno a la existencia y producción de defectos reticulares (36) también serán discutidas en esta Memoria.

Los bandas asociadas con transformaciones de fases no ocurren hasta temperaturas superiores a los 800°C y están constituidas por la combinación de un pico endotérmico con uno exotérmico en torno a 900°C, junto a la ausencia de cualquier modificación en el termograma. Dicho proceso se ha clasificado en dos grupos diferentes en atención a la forma que presenta la curva del ATD. Así, aquellos registros que presenta una curva en forma de "s" se agrupan en un tipo en el cual la nueva fase creada es de tipo espinela. Cuando el ATD muestra un pico agudo en esta zona la nueva fase es cuarzo. En este caso también han existido intentos de relacionar dichos grupos con la subcapa donde radica la mayor parte de las sustituciones isomórficas (43). Sin embargo, nuestras medidas, exhibiendo curvas similares para muestras con diferentes distribuciones de carga, contradicen esta opinión. La naturaleza del catión interlaminar presente en el material resultó mucho más determinante sobre la forma observada en el ATD para las muestras estudiadas que el resto de los parámetros mencionados.

Para completar la caracterización inicial de las muestras motivo de estudio, se ha procedido al análisis textural de las mismas, mediante isothermas de adsorción de nitrógeno y el posterior cálculo de las áreas superficiales específicas a través del método BET (3), basado en la consideración del crecimiento multicapa de las moléculas de adsorbato sobre la superficie del sólido. La Tabla IV.3 incluye los valores calculados para ambas muestras saturadas con los diversos cationes estudiados. El-Akkad et al.(44) han descrito la poca influencia ejercida por el catión de cambio sobre el área superficial específica y han interpretados los valores obtenidos como una medida

de la superficie externa de la montmorillonita. Los resultados obtenidos para estos materiales reflejan un mayor desarrollo superficial para el caso de la montmorillonita Trancos y un efecto sinterizador de los cationes lantánidos en todos los casos.

#### **IV.1. Preparación de las muestras intercaladas con Na(I), Li(I) y Lu(III)**

Para llevar a cabo la preparación de las muestras homoiónicas es necesario, previamente, separar la fracción arcilla de otros componentes del suelo y a continuación, proceder a la eliminación de materia orgánica y carbonatos, antes de saturar la montmorillonita con el ión deseado (45).

Se ha aceptado la división de Atterberg, que clasifica las partículas del suelo en cuatro fracciones: arcilla, con diámetro inferior a 0,002 mm; limo, de 0,002 a 0,02 mm; arena fina, comprendido entre 0,02 y 0,2 mm, y arena gruesa, con diámetro de 0,2 a 2 mm.

Aproximadamente, 50g de suelo se colocaron en un vaso de precipitado de dos litros, se añadió agua destilada y agitó hasta conseguir una buena dispersión del material, dejándose en reposo durante ocho horas.

Después de este tiempo de sedimentación se extrajeron los 10 cm superiores de la suspensión mediante un sifón; se repuso el agua destilada y repitió el proceso hasta observarse prácticamente la ausencia de partículas en la fracción a extraer. Cuando fue necesario se utilizó como agente dispersante una solución de cloruro sódico concentrada .



**Tabla IV.3**

Superficies BET ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) de las muestras indicadas, tras evacuación en corriente de nitrógeno a  $250^\circ\text{C}$  durante 4 horas.

Cationes	Trancos	SWy-1
Na	115	29
Li	113	31
La	89	25
Lu	87	24

La suspensión separada, conteniendo la fracción  $< 2\mu$ , se dispuso en cápsulas de evaporación y secó al aire, a 60-70°C.

20 gramos de arcilla, seca al aire, se trataron en un vaso de precipitado de 600 mL, con 60 mL de agua oxigenada al 6 por 100, (20 volúmenes), calentándose suavemente al baño maría, a 80°C. La reacción es más o menos activa, según la cantidad de materia orgánica del suelo. Una vez amortiguada la reacción, se añadieron 40 mL más de agua oxigenada y se calentó de nuevo.

Finalizada la reacción se continuó el calentamiento durante treinta minutos, aproximadamente, para eliminar el exceso de agua oxigenada. Se centrifugó a 15000 r.p.m. durante veinte minutos en una centrífuga refrigerada y, una vez eliminado el sobrenadante, se lavó dos veces con agua destilada.

A la totalidad de la muestra, recogida en un vaso de precipitado de dos litros, se le añadió un litro de disolución formada por 45,47 gramos de  $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y 8,546 gramos de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  glacial (pH=5).

Se colocó en un agitador magnético durante un día, centrifugó a 15000 r.p.m. durante veinte minutos y, una vez eliminado el sobrenadante, se lavó dos veces con agua destilada.

Tras la eliminación de carbonatos y materia orgánica, la muestra se saturó con sodio y se usó como material de partida para la preparación de montmorillonitas Trancos, MT, y de Wyoming, MW, saturadas con Li(I) -LiMT, LiMW- y Lu(III) -LuMT-, de acuerdo con el método descrito por Miller et col.(46).

Para ello, se preparan disoluciones de LiCl 1M y  $\text{LuCl}_3$  0.1M. Fracciones de 300 mg de muestra se pusieron en contacto con 25 mL de la disolución

conteniendo el ion correspondiente. Tras mantener en contacto la muestra con la disolución, en agitación continua durante 17 horas, se centrifugó a 15000 r.p.m., veinte minutos, y se repitió el proceso cuatro veces.

Por último, se lavaron las muestras con agua destilada, con el fin de eliminar el exceso de iones cloruro, y secaron al aire a unos 80°C.

## IV.2. Preparación de las muestras intercaladas con $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$

El método de preparación del precursor, disolución de un oligómero de hidroxialuminio, consistió, de acuerdo con el método descrito por Yamanaka y Brindley (47), en la adición gradual del volumen adecuado de una disolución 0,01M de NaOH sobre una 0,1M de  $Al(NO_3)_3$ , para obtener otra con una relación OH/Al igual a 1,84. En el caso de las muestras pilareadas Al/La-CLM y Al/Lu-CLM, la disolución precursora de Al(III) contenía un 4% de La(III) o de Lu(III), respectivamente. Los valores de pH final fueron de 4,32 y 4,77, este último en el caso de las disoluciones con un 4% de ión lantánido.

La disolución resultante fue envejecida durante 10 horas, a 85-95°C a reflujo, lo cual parece tener un efecto beneficioso sobre el proceso de formación de pilares, de acuerdo con los datos presentados por Tokarz y col. (48).

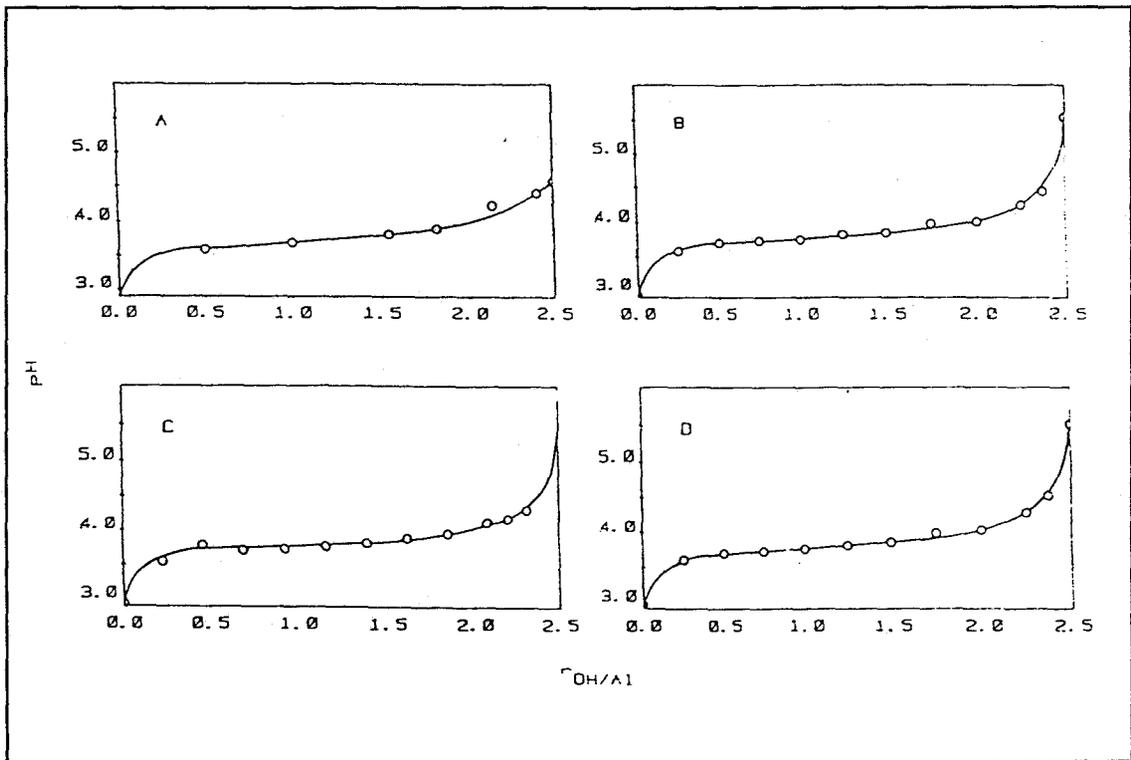
La figura IV.12 muestra la evolución de las curvas experimentales de valoración potenciométricas de las disoluciones 0,1M de Al(III), 0,1M de Al(III)-4 x 10<sup>-3</sup>M La(III) y 0,1M Al(III)-2 x 10<sup>-2</sup>M La(III), en función de la razón de neutralización OH/Al ( $r_{OH/AL}$ ), después de un tiempo de envejecimiento de 24 horas.

No se ha observado ninguna diferencia entre las tres curvas. Igualmente, la curva teórica de valoración potenciométrica asume la existencia en disolución de especies  $\text{Al}(\text{OH})^{+2}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{+4}$ ,  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ , y  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , de acuerdo con los cálculos hechos por Bottero y col. (49). Se observa una notable similitud entre la curva teórica y las experimentales. Por tanto, como hemos elegido la  $r_{\text{OH/Al}}=1,84$ , la especie más concentrada es  $\text{Al}_{13}$ .

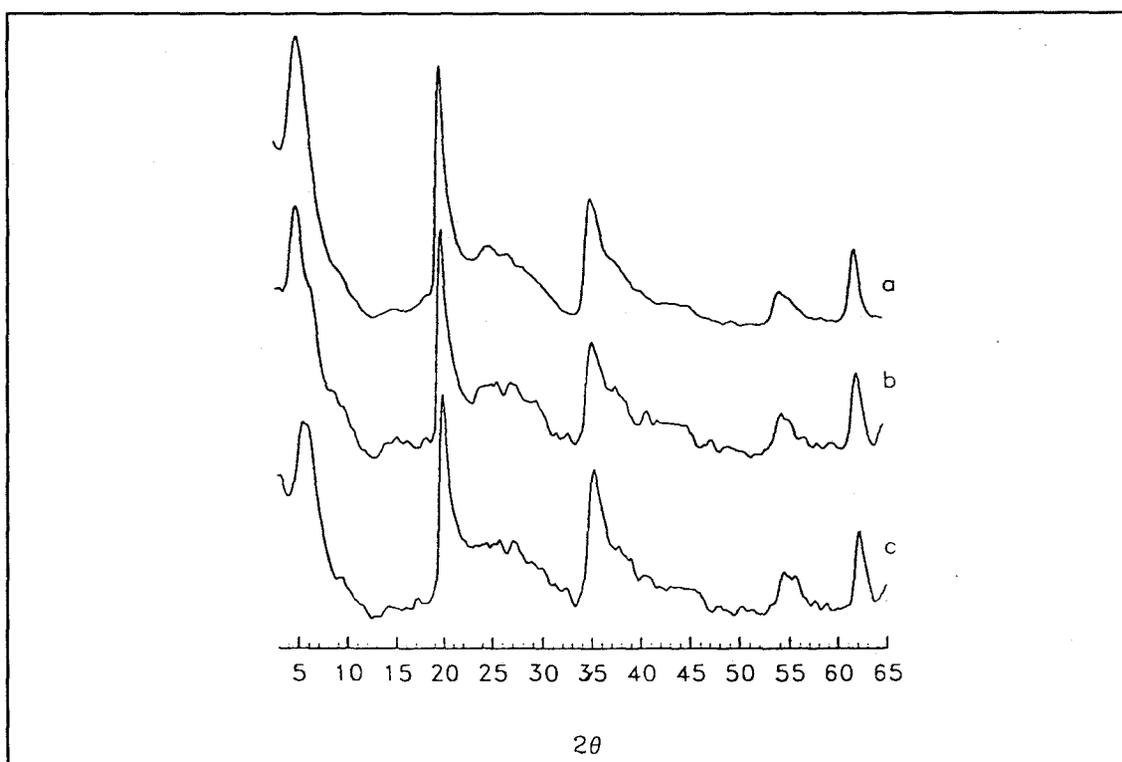
En tubos de centrifugas de 50 mL, se pesaron fracciones de 300 mg de muestras de montmorillonitas saturadas con ión sodio, Na-M, y a cada una de ellas se le añadieron alícuotas de 25 mL de disolución envejecida de Al(III), Al(III)/La(III) y Al(III)/Lu(III), favoreciéndose la dispersión por radiación de ultrasonido. El sistema se mantuvo con agitación constante y se dejó reaccionar durante 3 horas, tras las cuales se centrifugó y se añadieron otros 25 mL de disolución. Este proceso se repitió cuatro veces, procediéndose, a continuación, a lavados con el fin de eliminar el exceso de ión nitrato.

Las muestras se secaron al aire a 100°C, con el objeto de obtener un buen ordenamiento de los pilares, ya que el estudio de la microporosidad es uno de los objetivos de la presente tesis. Las muestras secadas muestran una estructura de meso- y macro- poros y sólo uno o dos órdenes de reflexión [001].

Todas las muestras se calentaron en un reactor vertical bajo un flujo de nitrógeno, a 300°C. La velocidad de calentamiento, controlada por un equipo Stanton Redcroft, fue de 10°C/min y la temperatura deseada se mantuvo durante 6 horas, con el fin de transformar las hidroxilaciones en pilares óxidos. Las muestras así tratadas, se denominarán en adelante Al-CLMT300, Al/La-CLM300, y Al/Lu-CLMT300, para las montmorillonitas Trancos pilareadas, y Al-CLMW300, Al/La-CLMW300 y Al/Lu-CLMW300, para las montmorillonitas Wyoming pilareadas, indicando el último número la temperatura de calcinación. Se originó una disminución en el valor del espaciado basal desde 19,2Å a 18,2Å (Al-CLMT)



**Figura IV.12** Curvas de valoración de  $AlCl_3$ : calculado, (A), experimentales para  $[Al(III)] = 0.1M$  más  $[La(III)] = 0M$  (B);  $[La(III)] = 4 \times 10^{-3}M$  (C) y  $[La(III)] = 2 \times 10^{-2}M$  (D)



**Figura IV.13** Diagrama de DRX de muestras pilareadas calentadas a  $300^\circ\text{C}$  6h aire; a) Al-CLMT, b) Al/La-CLMT y c) Al/Lu-CLMT.

y de 18,8Å a 18,4Å (Al/La-CLMT), Figura IV.13.

El estudio de la estabilidad térmica de las montmorillonitas pilareadas, se llevó a cabo en muestras tratadas a 300, 500 y 700°C durante 6 horas. Se aplicó, por otra parte, un tratamiento hidrotermal, consistente en el calentamiento a 300 y 500°C, a una presión de agua de 8.5-10 MPa durante 24 horas. Los resultados correspondientes se mostrarán en el apartado de resultados y discusión.

## **V. MONTMORILLONITAS INTERCALADAS CON IONES LITIO**

La interacción entre el catión  $\text{Li(I)}$  interlaminar y la red de esmectitas dioctaédricas, bajo la acción de tratamientos térmicos a temperaturas moderadas, es un tema ampliamente estudiado.

Las primeras evidencias experimentales de este fenómeno fueron presentadas por el Profesor González García (50), el cual observó cómo el tratamiento térmico, a temperaturas superiores a  $200^{\circ}\text{C}$ , causa la pérdida de la capacidad de rehidratación de las muestras. Este hecho origina, así mismo, una disminución drástica de la capacidad de cambio (51) y el colapso "irreversible" de las láminas de silicato (52).

Posteriormente, aparecieron numerosos estudios aportando distintos tipos de justificaciones, siendo, entre ellas, las más importantes:

- (i) Emigración del catión de cambio Li(I) a posiciones vacantes en la capa octaédrica (51), (52).
- (ii) Localización del Li(I) en huecos ditrigonales de la capa tetraédrica (53).

La primera hipótesis se basa en el hecho de que la montmorillonita, silicato dioctaédrico, con la mayor parte del déficit de carga procedente de sustituciones isomórficas en la capa octaédrica, es el único mineral del grupo que muestra este efecto (52). Sin embargo, los hechos que soportan la segunda hipótesis cuestionan estos argumentos, explicándose cómo en las hectoritas no se produce el colapso "irreversible" bajo tratamientos térmicos debido a la orientación de los grupos OH en el hueco ditrigonal, perpendicular al plano ab. Asimismo se justifica que en la beidellita, mineral dioctaédrico con sustituciones isomórficas principalmente en la capa tetraédrica, no se produzca tal emigración, debido a que los cationes intercambiables se sitúan en el espacio interlaminar, cerca de la posición con déficit de carga, sin el impedimento estérico de la localización en la cavidad hexagonal.

Se han mostrado en la bibliografía una serie de estudios avalando esta primera hipótesis, entre ellos:

- a) Calvet y col (54), interpretan la aparición en el espectro de IR de una banda de OH a  $3700\text{ cm}^{-1}$ , tras calentar la muestra, como indicativo de la existencia de configuraciones locales trioctaédricas, compuestas por los cationes Mg, Mg (octaédricos ya en la muestra inicial) y Li (alojado en la vacante octaédrica); así, como otra del mismo tipo a  $3670\text{ cm}^{-1}$ , debida al entorno Al, Mg, Li, dicroica. Con el tratamiento térmico, además de una disminución en la intensidad de las bandas de tensión, zona de  $3800\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ , se produce un desplazamiento de los modos de flexión hacia más alta frecuencia. Esto último estaría en contradicción

con la emigración de iones Li(I) a vacantes octaédricas, ya que estas bandas están ausentes en las muestras naturales trioctaédricas.

- b) Williams y col (55) defienden esta primera hipótesis a través del estudio de la actividad catalítica de montmorillonitas intercaladas con Li(I), analizando la conversión de aminas secundarias sobre estas muestras e interpretando los resultados en base a la emigración, inducida térmicamente, de Li(I) a la capa octaédrica.

Con respecto a la hipótesis (ii), aparte de las objeciones en contra de la primera teoría, ya mencionadas, la no observación de una serie de cambios esperados en el caso de que operase el mecanismo (i), se ha interpretado como debido a la ausencia de este mecanismo y como prueba del mecanismo (ii). En este sentido, Luca y col (56) han señalado, como consecuencia de la no emigración de Li(I) a vacantes octaédricas, la no variación de la anchura de línea de la señal Al<sup>VI</sup> por <sup>27</sup>Al-MASNMR, mostrando que su gradiente de campo eléctrico (EFG) permanece sin modificar.

Este tema ha sido recientemente objeto en estudio de la *Tesis Doctoral de M.A. Castro*, en la que se aporta el resultado original de que ambas montmorillonitas, Trancos y Wyoming, saturadas con litio -Li-MT<sub>a</sub> y Li-MW<sub>a</sub>- y colapsadas -Li-MT<sub>b</sub> y Li-MW<sub>b</sub>-, se han rehidratado mediante tratamientos hidrotérmicos a 300°C -Li-MT<sub>c</sub> y Li-MW<sub>c</sub>-, sugiriendo los datos de IRTF, RMN y otros presentados en dicha Tesis, que el mecanismo responsable de la retención del litio es distinto del de la emigración a vacantes octaédricas.

Es un objeto de la presente tesis doctoral el establecimiento del estado del catión litio en el material reexpandido. Para estudiar el grado de reversibilidad de la reexpansión, se han analizado dos posibles reacciones de la muestra, como son el recolapso tras tratamientos térmicos y el grado de intercambiabilidad de los iones litio. Este estudio se ha desarrollado por medio

de difracción de rayos X, análisis térmico diferencial, espectroscopía IRTF y resonancia magnética nuclear de sólidos.

Partiendo de la muestra reexpandida, Li-MT<sub>c</sub>, se han llevado a cabo las siguientes experiencias:

- a) Para evaluar la posibilidad del recolapso, la muestra se ha calentado al aire a 300°C durante 6 horas, Li-MT<sub>d</sub>, analizándose a continuación el estado de la red, así como del catión litio.
- b) Para examinar el litio interlaminar cambiante, la muestra se ha saturado con ión Na(I), Na-MT<sub>v</sub>, analizándose la concentración de ión Li(I) en el líquido sobrenadante obtenido durante el proceso de intercalación.

Por otro lado, dicha muestra saturada en iones sodio se ha calentado en aire a 300°C durante 6 horas, Na-MT<sub>w</sub>, con objeto de examinar el efecto producido tras el tratamiento.

## V.1. Estudio del recolapso de la muestra reexpandida

El estado en que se encuentra la muestra reexpandida tras el tratamiento térmico a 300°C al aire se ha analizado mediante las técnicas DRX, IRTF, ATD y RMN. Se ha pretendido dilucidar, así cómo afecta este proceso tanto al grado de hidratación del catión como a los componentes mayoritarios de la red cristalina.

En la figura V.1 se muestran los diagramas de DRX de Li-MT, tras los tratamientos sucesivos de colapso y reexpansión. Las difracciones pueden ser divididas en dos tipos (57), las reflexiones basales, las cuales varían con el grado de hidratación del mineral, y las bandas *hk*, características de la estructura de las esmectitas; mientras que con los distintos tratamientos se observan cambios en las posiciones de los picos pertenecientes al primer grupo, las

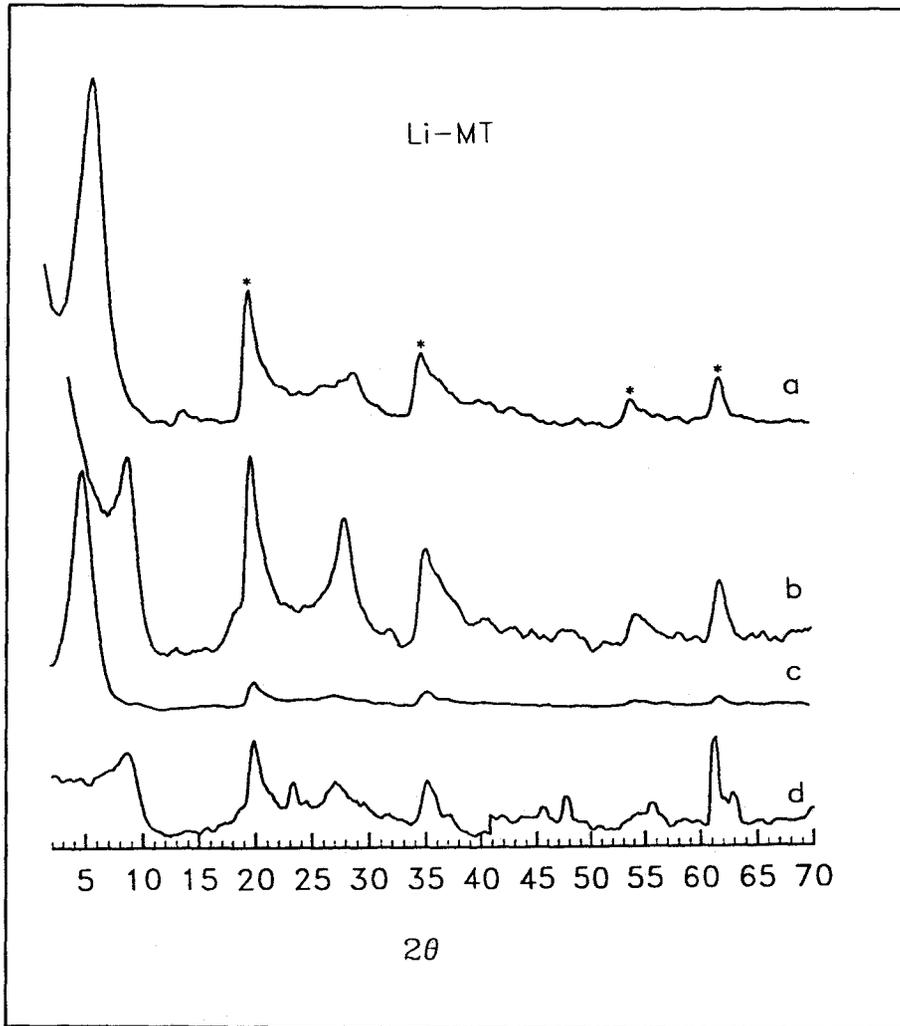


Figura V.1 Diagrama de DRX de las muestras a) Li-MT<sub>a</sub>, inicial, b) Li-MT<sub>b</sub>, colapsada, c) Li-MT<sub>c</sub>, reexpandida, y d) Li-MT<sub>d</sub>, recolapsada.

posiciones de las bandas  $hk$  permanecen inalterables.

El espaciado basal de  $\text{Li-MT}_a$ , inicial, se corresponde con el de una estructura hidratada, donde el ion  $\text{Li(I)}$  se encuentra localizado en el espacio interlaminar saturado por moléculas de agua, en una situación similar a la que se encuentra dicho ion en una disolución acuosa. Medidas realizadas de dispersión incoherente de neutrones cuasielásticos de agua en  $\text{Li-MT}$  están de acuerdo con esta hipótesis (58).

Después de calentar estas muestras a  $300^\circ\text{C}$ ,  $\text{Li-MT}_b$ , el diagrama de DRX presenta una reflexión  $[001]$  compatible con una estructura colapsada, con el ion litio situado en algún lugar de la red. La disminución en la separación laminar causa la aproximación de la distancia de la reflexión de tercer orden del espaciado basal,  $d_{003}$ , al grosor de las láminas tetraédricas y octaédricas en la estructura ( $3,15 \text{ \AA}$ ), como consecuencia, la intensidad de la reflexión  $[003]$  se incrementa en relación a la  $[001]$ .

Se han llevado a cabo experimentos de solvatación, usando diferentes disolventes (agua, etilenglicol y glicerol) no consiguiéndose la reexpansión. Sin embargo, la rehidratación de la muestra  $\text{Li-MT}_b$ , hasta ahora considerada como colapsada "irreversiblemente", se ha logrado por tratamiento bajo una presión de vapor de agua de  $8,5 \text{ MPa}$ , a  $300^\circ\text{C}$  durante 24 horas. El diagrama de DRX (curva c) muestra un valor de espaciado basal,  $\sim 17,6 \text{ \AA}$ , típico de un complejo de doble capa con el ion  $\text{Li(I)}$  localizado en el espacio interlaminar. Esto significa que las moléculas de agua han sido capaces de hidratar el ion litio el cual debe estar en el mineral colapsado situado próximo al espaciado interlaminar, donde el agua molecular puede tener acceso al mismo. Después de la reexpansión, la montmorillonita conserva la cristalinidad y no hay evidencia de nuevas fases.

Respecto al diagrama de la muestra Li-MT<sub>d</sub>, figura V.1, se observa cómo las láminas están colapsadas, de igual modo que en Li-MT<sub>b</sub>, originando una reflexión basal ancha alrededor de 9,9 Å. Asimismo se observa de nuevo cierto incremento de la reflexión [003] respecto de la [001].

El grado de hidratación del catión Li(I) durante los procesos sucesivos de colapsos y reexpansiones se ha evaluado a través del **análisis térmico diferencial** de las muestras en estudio, figura V.2.

La muestra inicial (curva a) presenta una banda asociada a la pérdida del agua molecular, localizada entre 100° y 200°C, con la contribución de dos picos bien diferenciados, centrados a 120°C y a 175°C, respectivamente. El primero es atribuible a moléculas menos fuertemente unidas a la red, mientras que el segundo está asociado con moléculas enlazadas más fuertemente, presumiblemente formando parte de la esfera de hidratación de los iones Li(I) interlaminares.

Las curvas subsiguientes (curvas b, c, d) muestran cómo tras los tratamientos térmicos a 300°C los iones Li(I) pierden, recuperan y vuelven a perder su esfera de hidratación, hecho que se pone de manifiesto a través de la ausencia o presencia del hombro centrado a 175°C.

El análisis expuesto pone de manifiesto un alto grado de reversibilidad en los ciclos de colapso-expansión estudiados.

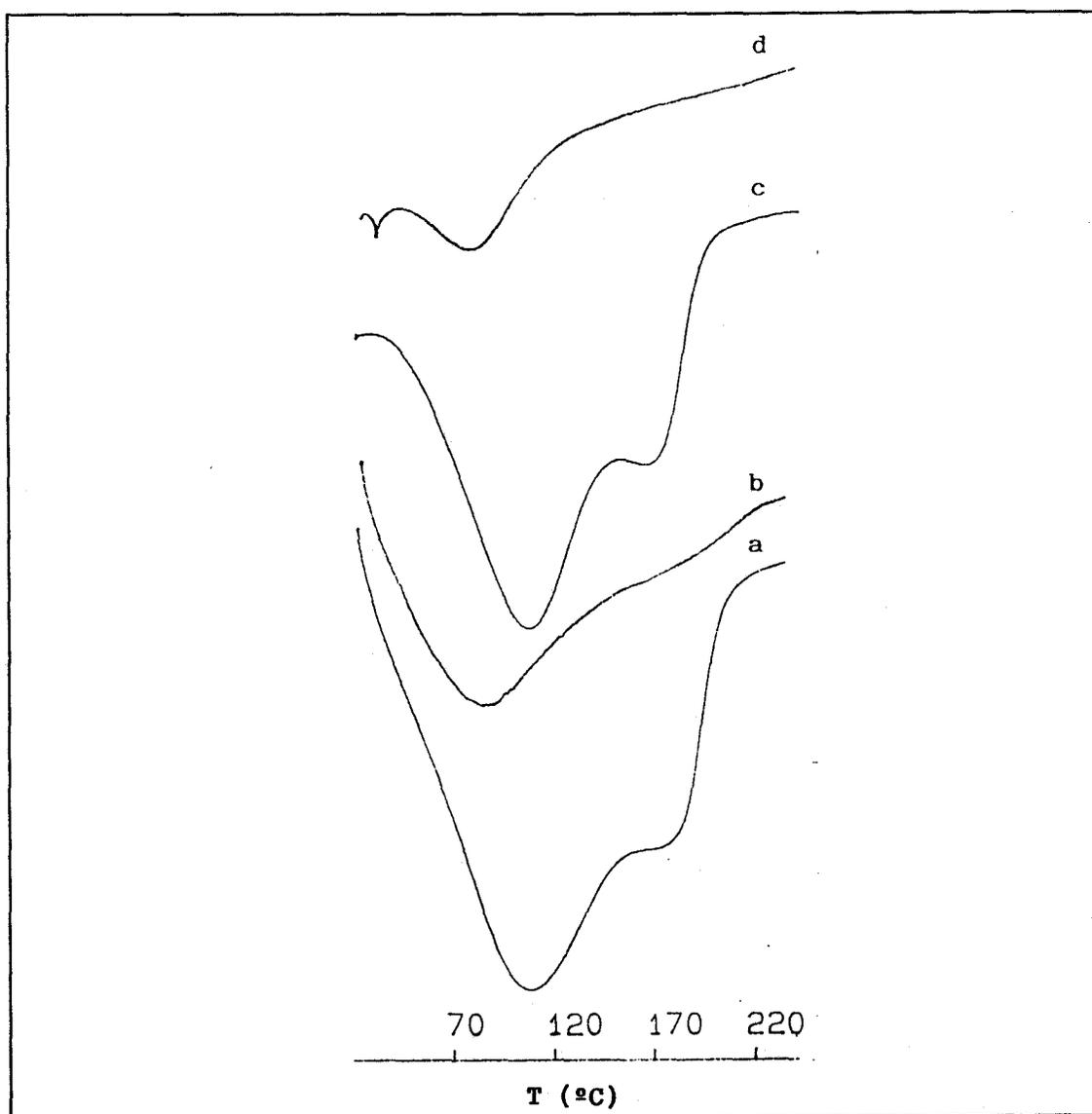


Figura V.2 ATD de las muestras Li-MT<sub>a</sub> (a), Li-MT<sub>b</sub> (b), Li-MT<sub>c</sub> (c) y Li-MT<sub>d</sub> (d).

Los cambios en los modos de vibración que acompañan a los procesos en estudio se han seguido mediante los **espectros de infrarrojo por transformada de Fourier** incluidos en la figura V.3 para la montmorillonita Trancos saturada con litio inicial (a), colapsada (b), rehidratada (c) y recolapsada(d), los cuales proporcionan evidencias complementarias de la difusión del ion Li(I) hacia las láminas después del tratamiento térmico, así como de su abstracción después de la rehidratación.

Las bandas vibracionales en estos espectros pueden ser separadas en dos grupos, unas causadas por el anión silicato y las otras por las especies hidroxilos (36, 37). Las absorciones a  $1025-1030\text{ cm}^{-1}$  y  $1105-1110\text{ cm}^{-1}$  se deben a modos de tensión de Si-O, mientras que las frecuencias libracionales de los hidroxilos estructurales dan una serie de bandas en la zona de  $950-750\text{ cm}^{-1}$ , figura V.4.

Tras calentar la muestra a  $300^{\circ}\text{C}$  se producen principalmente dos cambios en el espectro:

- a) La banda principal Si-O sufre un ensanchamiento y desplazamiento a alta frecuencia, debido probablemente a distorsiones en los tetraedros silicio-oxígeno cuando el litio interacciona con la red (41).
- b) La intensidad de los modos de flexión de los hidroxilos disminuye, y desplazan su posición hacia frecuencias altas. Esta observación ha sido interpretada por Calvet y Prost (54), como una demostración de la emigración del litio a vacantes octaédricas. Sin embargo, un efecto similar ha sido descrito por Sposito y col (28), para una montmorillonita saturada con iones sodio, al ser calentada en vacío y colapsar; las fuerzas repulsivas que el protón del grupo OH ejerce sobre el campo eléctrico del ion Na(I) desolvatado, situado en los huecos hexagonales, son responsables de los espectros IR obtenidos. Por otro lado, si el litio se situara en las vacantes octaédricas, se crearía un entorno

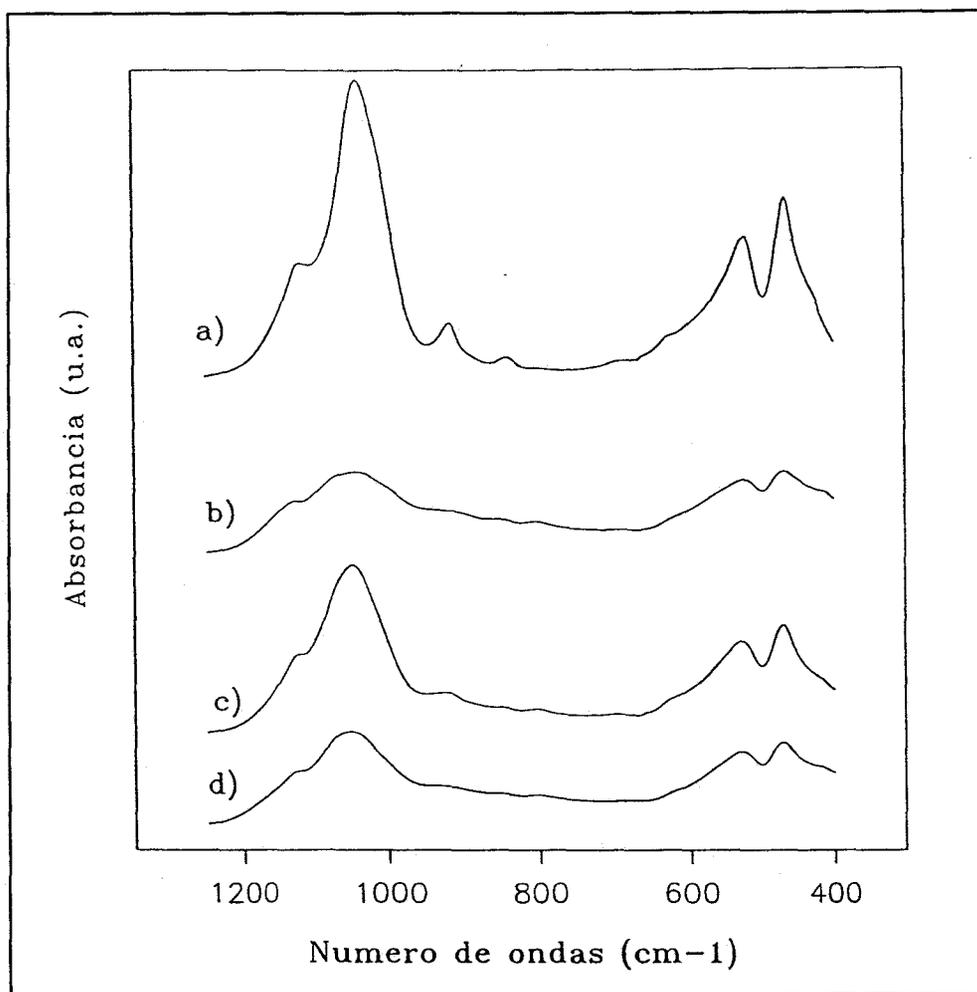


Figura V.3 Espectros de absorción de IRTF de las muestras: a) Li-MT<sub>a</sub>, b) Li-MT<sub>b</sub>, c) Li-MT<sub>c</sub>, y d) Li-MT<sub>d</sub>.

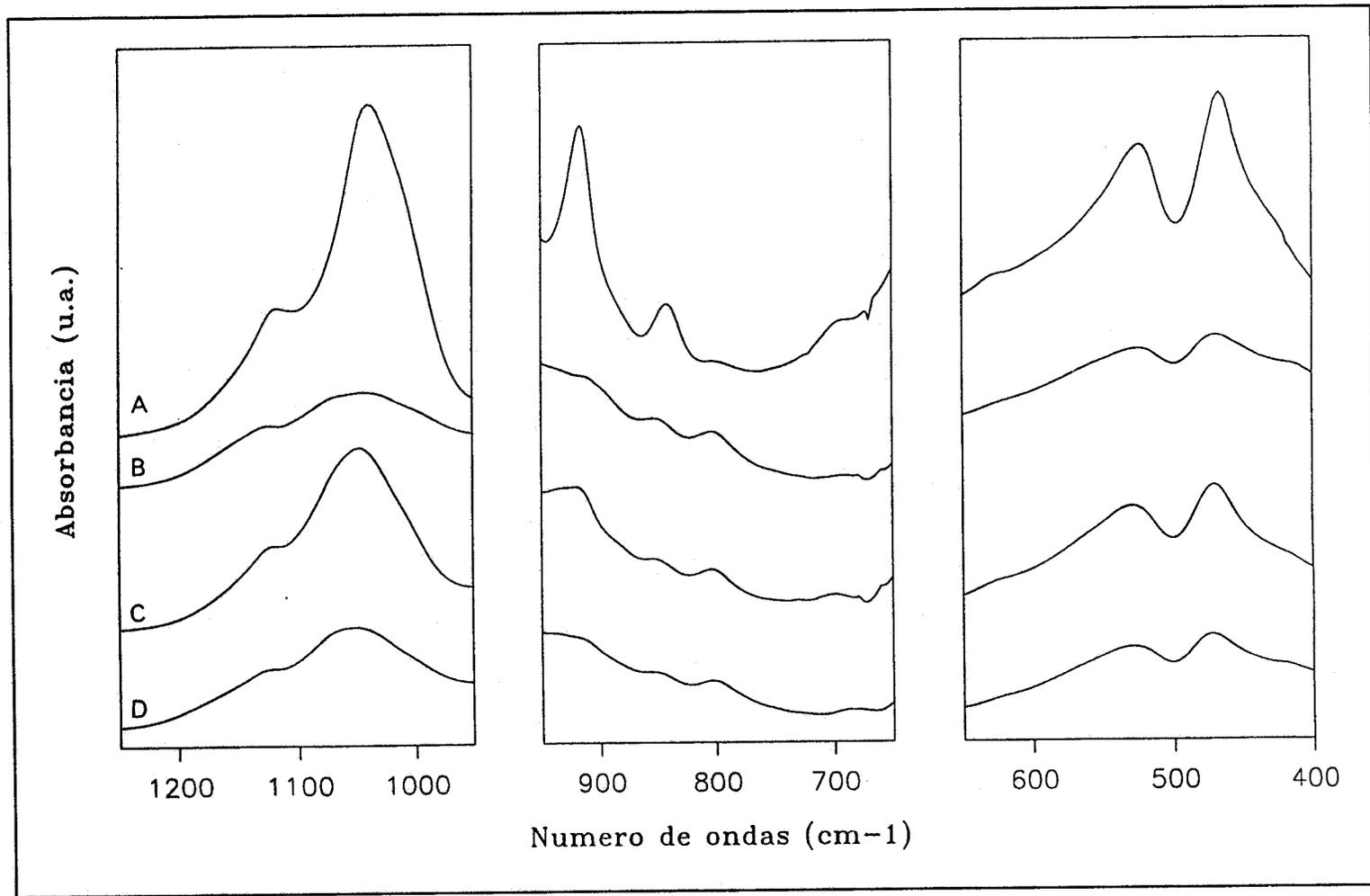


Figura V.4 Espectros de absorción de IRTF de las muestras: a) Li-MT<sub>a</sub>, b) Li-MT<sub>b</sub>, c) Li-MT<sub>c</sub>, y d) Li-MT<sub>d</sub>, en las regiones indicadas.

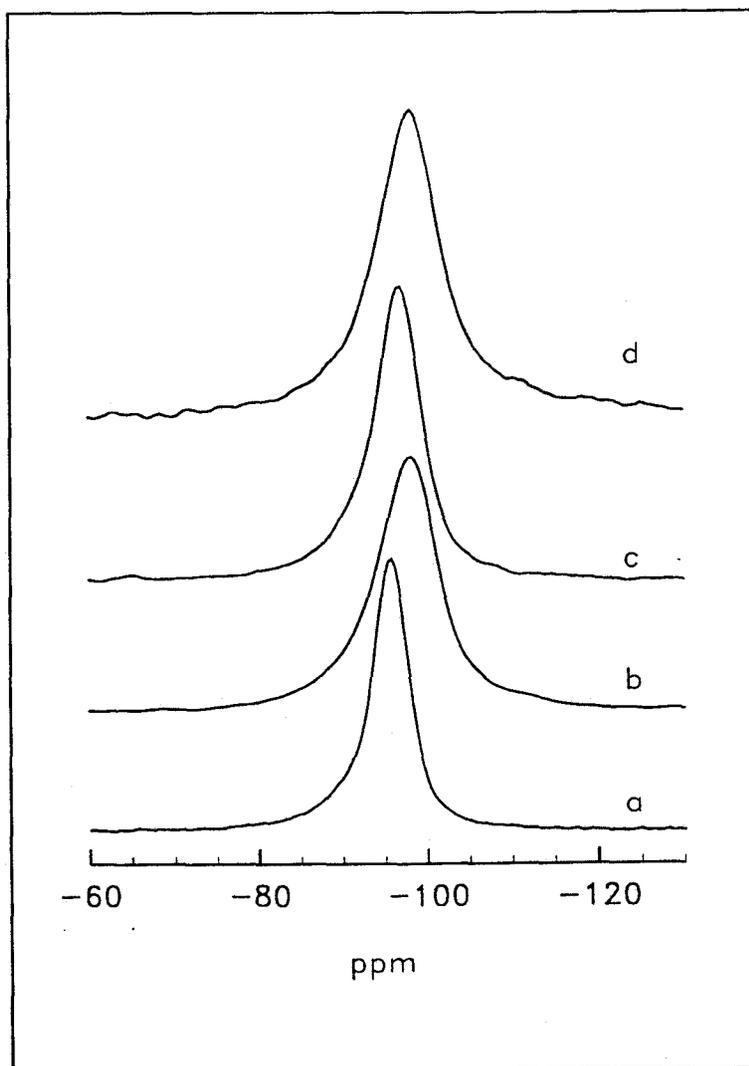
trioctaédrico en los cuales no se han identificado bandas de flexión OH.

Después del tratamiento de rehidratación, la vibración de tensión Si-O se restablece en una buena medida, pero sólo se produce una recuperación parcial de los modos de flexión OH, pudiéndose explicar este hecho por la generación de protones durante la reexpansión, tal como ocurre en las montmorillonitas ácidas (59).

El calentamiento a 300°C de la muestra reexpandida, figura V.3.d y V.4.d demuestra una vez más que el colapso es reversible, ocurriendo de nuevo en los espectros los cambios ya mencionados sobre ensanchamiento de la banda Si-O y disminución de los modos de flexión de los hidroxilos.

Tras someter las muestras a los distintos tratamientos de colapso y reexpansión, se producen cambios estructurales pudiendo ser investigados por medio de la espectroscopía MAS-NMR de  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$  y  $^7\text{Li}$ . El alto grado de sustitución tetraédrica en la muestra Trancos es crucial a la hora de suministrar evidencias directas del mecanismo de emigración del litio.

Los **espectros de MAS-NMR de  $^{29}\text{Si}$**  de la muestra inicial (figura V.5, curva a) muestra una señal simple centrada a -95,6 ppm para la montmorillonita Trancos, atribuida a entornos  $\text{Q}^3$  (0Al), de acuerdo con la clasificación de Liebau (60). Esta señal corresponde a silicio en coordinación tetraédrica y a aluminio, magnesio o hierro, en la capa octaédrica. Se observa una leve asimetría de estas bandas hacia campos más bajos cuando las sustituciones tetraédricas por aluminio aumentan, apareciendo en esta muestra una nueva señal centrada a -90,4 ppm, asignada a átomos de silicio con un tetraedro vecino de aluminio - $\text{Q}^3$ (1Al)-. La razón  $\text{Si}/\text{Al}^{\text{IV}}$  calculada a partir de estos espectros está de acuerdo con la expresión descrita por Klinowski y col. (61), asumiendo que no existen uniones  $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O-Al}^{\text{IV}}$ .



**Figura V.5** Espectros de MAS-NMR de  $^{29}\text{Si}$  (59.6 MHz) de las muestras: a) Li-MT<sub>a</sub>, b) Li-MT<sub>b</sub>, c) Li-MT<sub>c</sub> y d) Li-MT<sub>d</sub>.

Después del tratamiento a 300°C y el consiguiente colapso, se produce un desplazamiento de las bandas Q<sup>3</sup> hacia campos más altos (curva b), aumentando también la anchura de dicha banda. Este desplazamiento ha sido interpretado como debido a neutralización de la carga laminar, de acuerdo con los datos publicados en la bibliografía (62), a través de dos mecanismos posibles: (i) emigración a vacantes octaédricas o (ii) localización en huecos hexagonales de la capa tetraédrica. Puesto que se han obtenido observaciones similares en montmorillonitas dioctaédricas intercambiadas con Li-, NH<sub>4</sub>-, Al- y pilareadas, donde el mecanismo de reacción sí podría implicar la difusión de cationes en las vacantes octaédricas, y para hectoritas tetraédricas, donde todos los sitios en la capa octaédrica están ocupados, por lo cual el mecanismo (i) no puede operar, sólo uno basado en la hipótesis (ii) sería posible. El incremento en la anchura de banda se puede explicar en base a los cambios en la distribución de los ángulos Si-O-Si de los tetraedros SiO<sub>4</sub> después del calentamiento (56).

Tras el tratamiento de reexpansión, la señal <sup>29</sup>Si vuelve a valores próximos al encontrado en la muestra inicial (curva c). Este resultado puede estar asociado con la liberación del ion litio atrapado en la estructura de la arcilla y su transferencia al espaciado interlaminar, similar a las conclusiones obtenidas de las medidas de d(001) por DRX y de los de ATD, de las cuales se deduce un espaciado interlaminar expandido y una recuperación del grado de hidratación del catión. La recuperación incompleta de la señal está de acuerdo con la recuperación parcial de los modos de flexión de OH del espectro de IR, pudiendo ello ser justificado por un mecanismo de generación de protones.

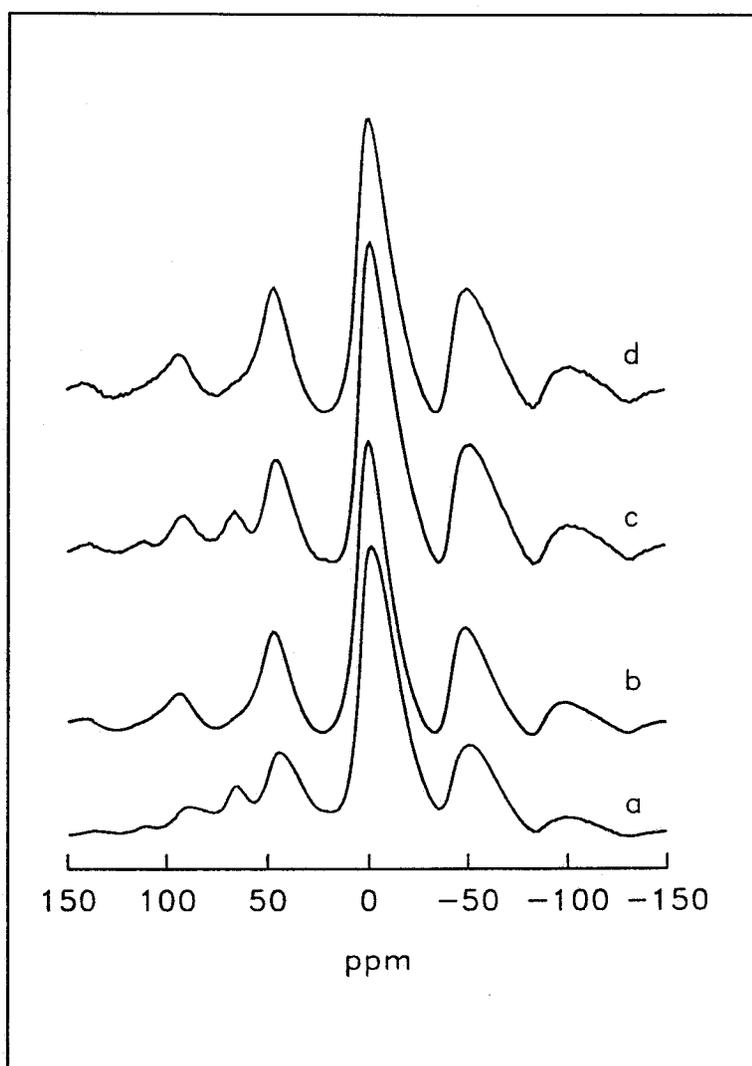
Al volver a someter la muestra a un colapso (curva d), se obtiene una señal análoga a la presentada por la muestra tratada a 300°C, mostrándose una vez más la reversibilidad del proceso estudiado.

En la figura V.6, se muestran los **espectros MAS-NMR de  $^{27}\text{Al}$**  para Li-MT bajo los diferentes tratamientos. El espectro consta de dos bandas principales correspondiente a dos posibles entornos del aluminio estructural en montmorillonitas: octaédrico y tetraédrico, además de una serie de bandas laterales de rotación para cada banda principal, asociadas con la velocidad de giro de la muestra. Ésta ha sido cuidadosamente elegida para que la señal presente a 67 ppm no interfiera con las bandas de rotación.

De acuerdo con trabajos previos (31), la línea próxima a 0 ppm debe ser asignada a Al octaédrico, mientras que la de 67 ppm se corresponde con iones Al(III) coordinados tetraédricamente. En contraste con las medidas de MAS-NMR de  $^{29}\text{Si}$ , no es posible realizar una determinación cuantitativa de  $\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{VI}}$ , debido a las dificultades introducidas por la presencia de las bandas laterales de rotación. Por otra parte, para estos minerales se han descrito diferentes efectos cuadrupolares de segundo orden (31) considerados como responsables de la pobre concordancia entre la razón  $\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{VI}}$  obtenido de los espectros de RMN y de la fórmula mineralógica (63) (64).

Tras calentar a  $300^\circ\text{C}$  (curva b), la señal  $\text{Al}^{\text{VI}}$  permanece inalterada, tanto en intensidad como en anchura. Luca y col (56) ya observaron que interpretaron como una prueba indirecta en favor de la segunda hipótesis, ya que la emigración de iones Li(I) a vacantes octaédricas influiría en el EFG de los vecinos Al(III) (octaédricos), aumentando la anchura de banda.

Sin embargo, en dicho espectro se produce un cambio importante, puesto que desaparece la señal de  $\text{Al}^{\text{IV}}$ . Dado que no existen razones obvias para que disminuya el contenido de  $\text{Al}^{\text{IV}}$  estructural y como la señal de  $^{27}\text{Al}$  ( $I=5/2$ ) es muy sensible a cambios en la simetría de la esfera de coordinación y en la distribución de la carga eléctrica (8), este efecto -desaparición de la señal de  $\text{Al}^{\text{IV}}$ - puede ser explicado únicamente por una falta de simetría del aluminio



**Figura V.6** Espectros de MAS-NMR de  $^{27}\text{Al}$  (78.23 MHz) de las muestras: a) Li-MT<sub>a</sub>, b) Li-MT<sub>b</sub>, c) Li-MT<sub>c</sub> y d) Li-MT<sub>d</sub>.

tetraédrico después del tratamiento térmico, distorsionado por el mecanismo de emigración del litio, el cual incrementa considerablemente la constante de acoplamiento cuadrupolar, dando lugar a un ensanchamiento de línea tal que esta banda no puede ser observada.

Como en los filosilicatos la capa tetraédrica comparte un oxígeno con la octaédrica, una distorsión en la geometría de coordinación de esta última podría provocar una distorsión en la capa tetraédrica, pudiéndose contemplar un mecanismo basado en la hipótesis (i). Sin embargo, en la bibliografía se han llevado a cabo medidas de MAS-NMR de  $^{27}\text{Al}$  en minerales con composición similar a la encontrada en las montmorillonitas aquí estudiadas. Si el Li(I) se hallara en posiciones octaédricas, la situación resultante sería la de una hectorita, -una litioesmectita-  $\text{Na}_{0.3} \text{Si}_4 (\text{Mg},\text{Li})_3 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$ . En (65) está incluido su espectro de RMN y se observa la existencia de un pico a 66 ppm, demostrándose claramente que el efecto anteriormente mencionado está ausente. Un caso más ilustrativo, es el mostrado por Woessner (66), quien obtiene espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR para una ephesita -un miembro trioctaédrico del grupo de la margarita con fórmula estructural  $\text{Na} (\text{Si}_2\text{Al}_2) (\text{Al}_2\text{Li}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$ - (67) el cual presenta ambas señales de Al, tetraédrico y octaédrico, con la conclusión de que el llenado de las vacantes octaédricas por Li(I) no ejerce ningún efecto observable sobre los parámetros de  $\text{Al}^{\text{IV}}$ . Consecuentemente, una distorsión en los tetraedros de aluminio causado por la localización de iones Li(I) en los huecos hexagonales, posición más próxima a la de los  $\text{Al}^{\text{IV}}$  con tres oxígenos tetraédricos perturbados, provee evidencias directas que soportan la hipótesis (ii).

Después del tratamiento de reexpansión, se obtiene un espectro (curva c) similar al inicial, con la desaparición del efecto distorsionante de la simetría de los grupos  $\text{AlO}_4$ , causado al situarse el litio deshidratado en los huecos hexagonales.

Cuando se somete la muestra a un nuevo tratamiento de colapso (curva d), la señal de  $\text{Al}^{\text{IV}}$  vuelve a desaparecer, mientras que la señal de  $\text{Al}^{\text{VI}}$  sigue sin sufrir ningún cambio, llevando esto a pensar que el ion  $\text{Li}(\text{I})$  interlaminaar pasa de nuevo a localizarse en los huecos ditrigonales, prueba del colapso reversible.

En los **espectros MAS-NMR de  $^7\text{Li}$**  -spin  $I = 3/2$ - la transición  $m = -1/2, m = 1/2$  es independiente de las interacciones cuadrupolares de primer orden, afectándose únicamente por los efectos cuadrupolares de segundo orden. A diferencia de las señales de  $^{27}\text{Al}$ , las variaciones en el entorno de coordinación del  $\text{Li}(\text{I})$  no causan variaciones en la posición de la señal; sin embargo, una disminución en el EFG causa una disminución en la anchura de banda, así como un incremento en la intensidad de las bandas laterales de rotación, debido a la aparición de transiciones satélites (68).

En la figura V.7 se presentan los espectros para las diferentes muestras. La inicial (curva a) posee una gran anchura de banda de la señal  $^7\text{Li}$ , junto a una serie de bandas laterales de rotación muy anchas, asociado ello con una estructura de  $\text{Li}(\text{I})$  hidratado, similar a la encontrada en disolución acuosa. La deshidratación del ion  $\text{Li}(\text{I})$  por calentamiento a  $300^\circ\text{C}$  (curva b) origina una disminución en la anchura de banda y un realce de las bandas laterales de rotación, en concordancia con los datos presentados en la literatura (56). La rehidratación (curva c) produce una recuperación casi total del espectro, pues si bien la anchura de la banda central no es la del espectro inicial, la disminución de las intensidades de las bandas laterales de rotación es notable, hasta alcanzar prácticamente las de la muestra inicial.

Finalmente, cuando la muestra se somete de nuevo al tratamiento de  $300^\circ\text{C}$  al aire, se registra un espectro de  $^7\text{Li}$  (curva d) idéntico al correspondiente a la muestra colapsada (curva b).

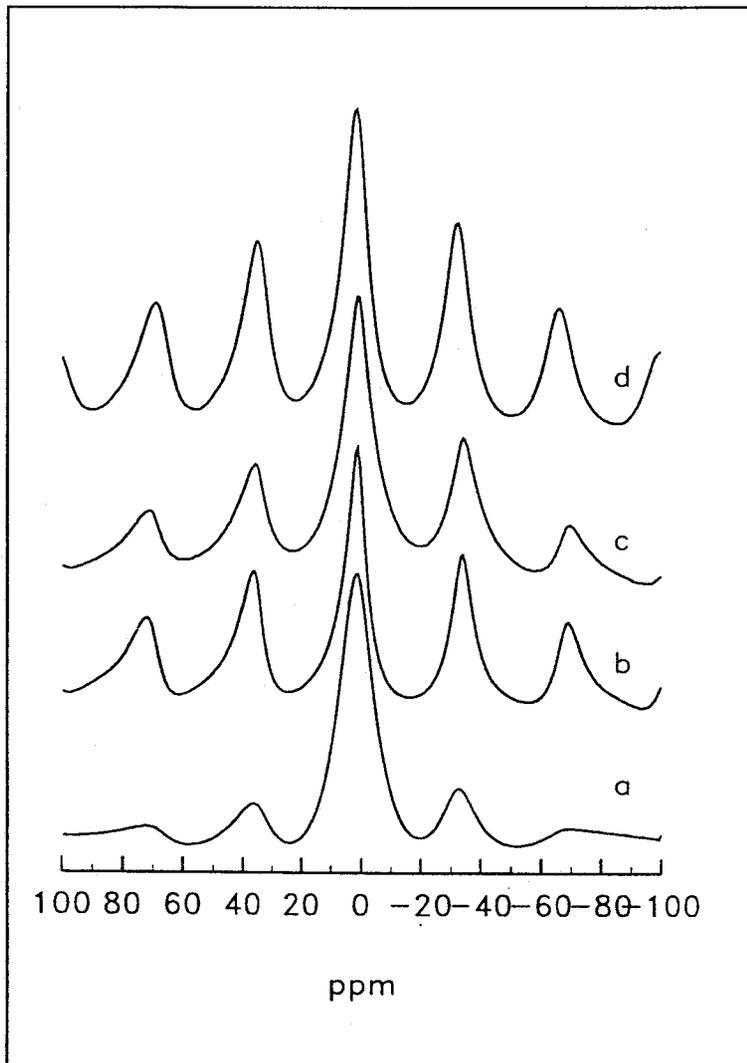


Figura V.7 Espectros de MAS-NMR de  ${}^7\text{Li}$  (116.64 MHz) de las muestras: a) Li-MT<sub>a</sub>, b) Li-MT<sub>b</sub>, c) Li-MT<sub>c</sub> y d) Li-MT<sub>d</sub>.

La totalidad de los análisis realizados han puesto de manifiesto el alto grado de reversibilidad que los ciclos-colapso-reexpansión-colapso poseen en las muestras estudiadas de montmorillonitas homoionizadas en litio.

## **V.2. Estudio del intercambio de Li(I) en la muestra reexpandida**

El establecimiento del estado del catión Li(I) en la muestra de montmorillonita de litio reexpandida se ha completado a través del estudio del grado de intercambio de dicho catión. Para ello, se saturó la muestra con ion Na<sup>+</sup>, analizándose las propiedades del sólido resultante con la ayuda de la difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja y resonancia magnética nuclear de sólidos.

Adicionalmente se ha analizado la concentración de Li(I) con Na(I), y que se encuentra presente en el líquido sobrenadante obtenido durante el proceso de intercalación. El análisis se realizó en los laboratorios de microanálisis Pascher (Alemania). Las cantidades de muestras empleadas y la necesidad de intercambiar con la disolución 0,1 M de catión Na(I) en cuatro ocasiones sucesivas conducen a valores muy poco precisos; sin embargo, puede afirmarse del resultado de los análisis de las disoluciones de intercambio acumuladas que se recupera una proporción de litio superior al 75% de su valor inicial.

La muestra resultante del intercambio, denominada Na-MT<sub>v</sub>, se sometió a tratamiento térmico a 300°C al aire durante 6 horas, denominándose Na-MT<sub>w</sub>. Ello con el objeto de comparar las propiedades de la muestra tratada a 300°C con las de la muestra Li-MT sometida a idéntico tratamiento (Li-MT<sub>b</sub>).

Los **diagramas de difracción de rayos X** de ambas muestras, Na-MT<sub>v</sub> y Na-MT<sub>w</sub>, están incluidos en la figura V.8 . Ambos perfiles muestran un espaciado basal en torno a 15 Å, que se corresponde con el de una estructura hidratada, no afectando el tratamiento a 300°C a dicho parámetro, contrariamente a lo observado para la muestra de Li-MT. Se concluye de esta medida que el grado de intercambio de Li(I) y Na(I) es lo suficientemente elevado como para que la muestra resultante no presente una de las propiedades más características de la montmorillonita de litio, el colapso tras calentamiento a 300°C.

Las propiedades de la muestra intercambiada con sodio, Na-MT<sub>v</sub>, se analizaron igualmente con la ayuda de la **espectroscopía IRTF**. En la figura V.9 se recogen los espectros correspondientes a estas muestras y a otras varias, con fines comparativos. Del análisis de las curvas a, b y c se debe concluir cómo la muestra Na-MT<sub>v</sub> presenta una estructura de bandas correspondientes a la tensión Si-O (1200-1000 cm<sup>-1</sup>), frecuencias de flexión de los hidroxilos estructurales (950-750 cm<sup>-1</sup>) y flexiones Si-O y Al-O (550-450 cm<sup>-1</sup>) idéntica a las muestras iniciales intercambiadas con Na(I) o Li(I). Ello apunta a que el proceso de reexpansión ha sido completo y, por otra parte, a que también lo ha sido el de intercambio con Na(I).

Las curvas d, e, f y g de la figura V.9 recogen con cierto detalle las diversas bandas que corresponden a la región en la que tiene lugar las absorciones de los modos normales de flexión de los grupos OH, indicándose asimismo las asignaciones presentadas en la bibliografía. Es de destacar la similitud de los perfiles (d), (g) y, en menor medida, (f), correspondientes a las muestras Li-MT<sub>a</sub>, Na-MT<sub>v</sub>, Li-MT<sub>o</sub> que apoya las conclusiones anteriormente expuestas. Igualmente, habría que mencionar las diferencias halladas con la curva e tanto en la intensidad como en las frecuencias de las bandas, y que corresponde a la muestra de litio colapsada (Li-MT<sub>b</sub>).

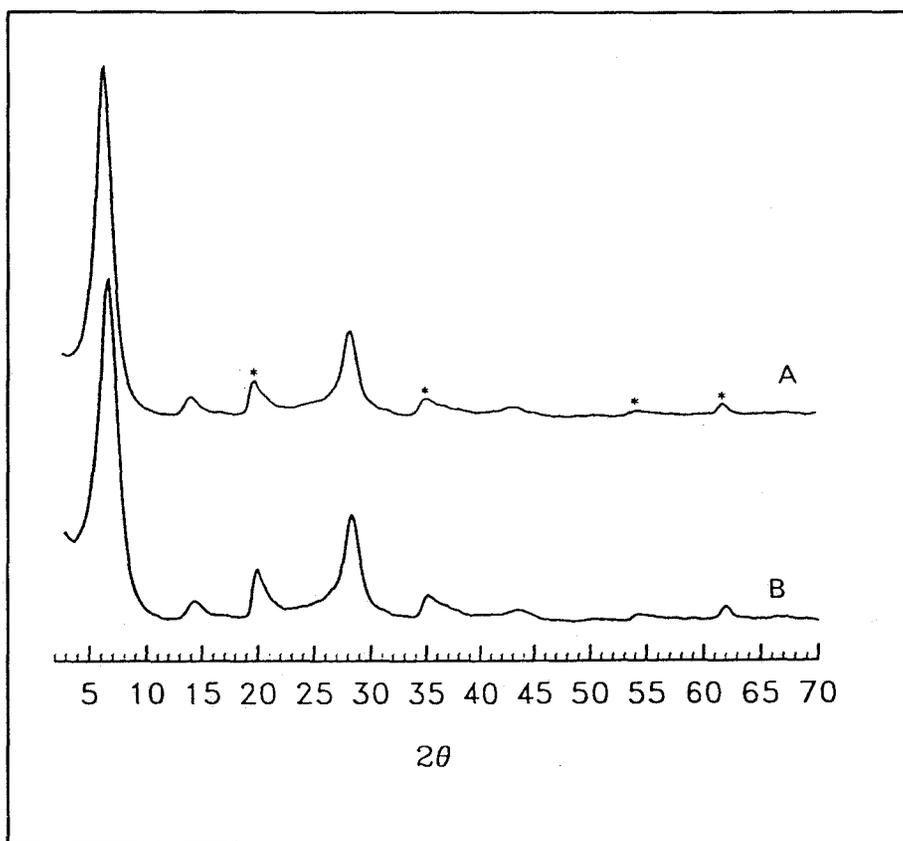
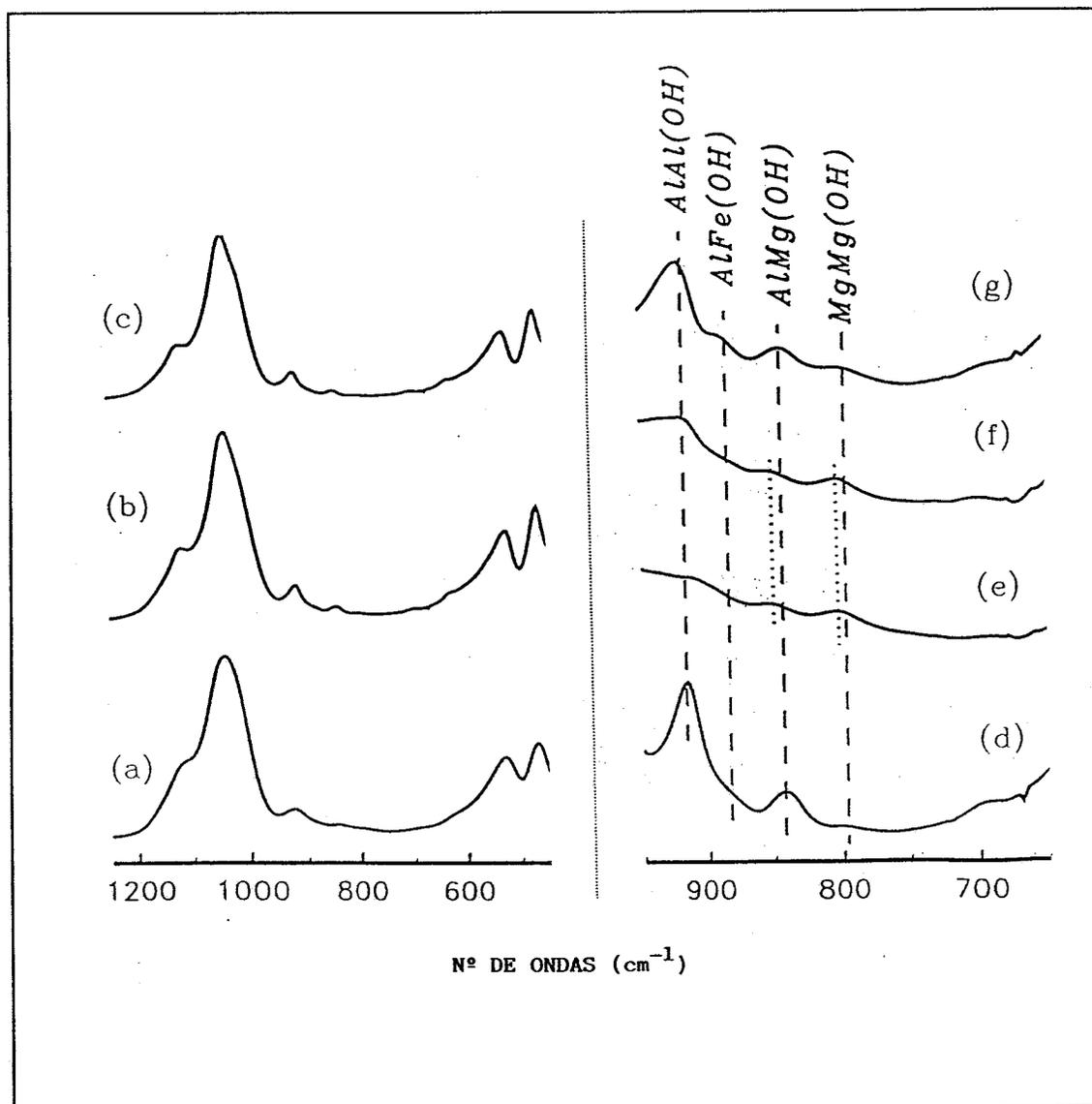


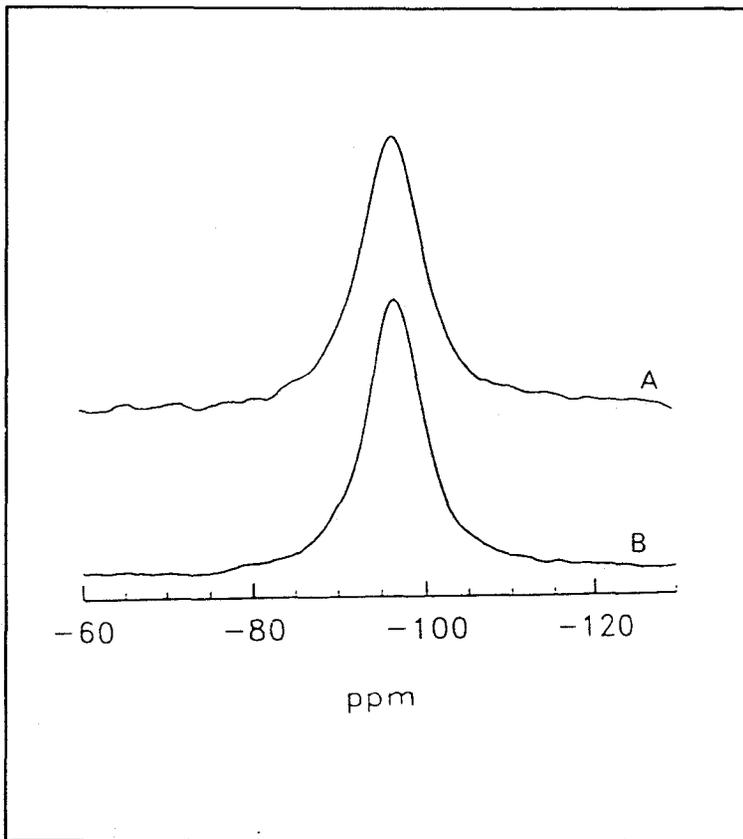
Figura V.8 Diagrama de DRX de la muestra Na-MT<sub>v</sub> (A) y Na-MT<sub>w</sub> (B).



**Figura V.9** Espectros de absorción de IRTF de las muestras a) Na-MT<sub>v</sub>, b) Li-MT<sub>s</sub>, c) Na-MT, d) Li-MT<sub>s</sub>, e) Li-MT<sub>b</sub>, f) Li-MT<sub>c</sub> y g) Na-MT<sub>v</sub>.

Para completar el estudio, se ha realizado medidas de **resonancia magnética nuclear** de los núcleos  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$ . La ausencia de  $\text{Li(I)}$  en esta muestra intercambiada ha motivado el no incluir, asimismo, espectros del núcleo  $^7\text{Li}$ . En las figuras V.10 y V.11 se recogen los resultados de estas medidas, poniéndose de manifiesto, de nuevo, cómo la muestra intercambiada con sodio  $\text{Na-MT}_v$  reproduce los espectros de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  de las muestras homoionizadas en sodio o litio. Igualmente, las curvas b de ambas figuras, que recogen los espectros de la muestra anterior tratada a  $300^\circ\text{C}$ , muestran de una forma inequívoca que el comportamiento presentado difiere sensiblemente del observado para la muestra  $\text{Li-MT}_b$ : la señal de  $^{29}\text{Si}$  no sufre desplazamiento alguno, y la banda correspondiente a  $\text{Al}^{\text{IV}}$  permanece inalterada tras calentar a  $300^\circ\text{C}$ .

En resumen, de las medidas realizadas puede concluirse que el tratamiento térmico moderado, en aire, de la montmorillonita saturada con  $\text{Li(I)}$  produce una emigración de este catión desde el espacio interlaminar a las cavidades ditrigonales de la capa tetraédrica. Dicho proceso es completamente reversible, si se somete el silicato a una presión elevada de vapor de agua. La reversibilidad del proceso se ha puesto de manifiesto a través del estudio del recolapso de la muestra, así como mediante el intercambio del catión  $\text{Li(I)}$  por  $\text{Na(I)}$  y posterior análisis de las propiedades de la muestra resultante.



**Figura V.10** Espectros de MAS-NMR de  $^{29}\text{Si}$  (59.6 MHz) de las muestras: A)Na-MT<sub>v</sub> y B)Na-MT<sub>w</sub>.

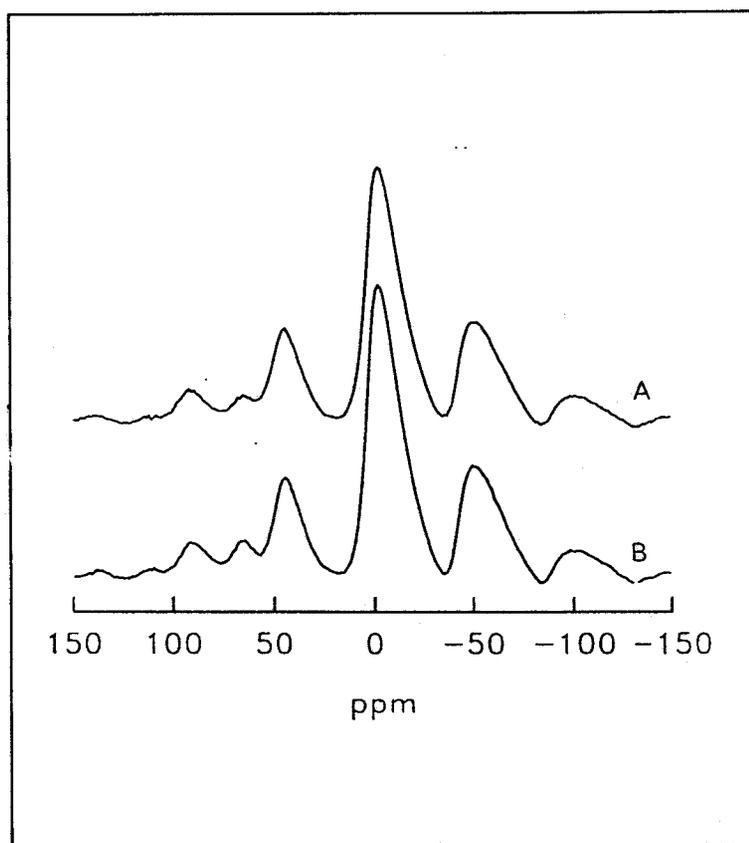


Figura V.11 Espectros de MAS-NMR de  $^{27}\text{Al}$  (78.23 MHz) de las muestras: A)Na-MT<sub>v</sub> y B)Na-MT<sub>w</sub>.

## **VI. MONTMORILLONITAS INTERCALADAS CON IONES LUTECIO**

Con el objeto de aportar nuevos conocimientos sobre el comportamiento de los iones lantánidos insertados en silicatos laminares, se han elegido, como representantes de los cationes  $4f$ , el La(III) y el Lu(III), primero y último de la serie. Atendiendo a las dos aplicaciones principales mencionadas anteriormente; los procesos de catálisis ácida y el empleo de barreras múltiples para el almacenamiento definitivo de residuos radiactivos de alta actividad (69), es importante el estudio del efecto de tratamientos térmicos e hidrotérmicos sobre estos materiales.

Este tema se abordó en la *Tesis Doctoral de M.A. Castro*, donde se estudian las modificaciones estructurales producidas en las montmorillonitas por cationes

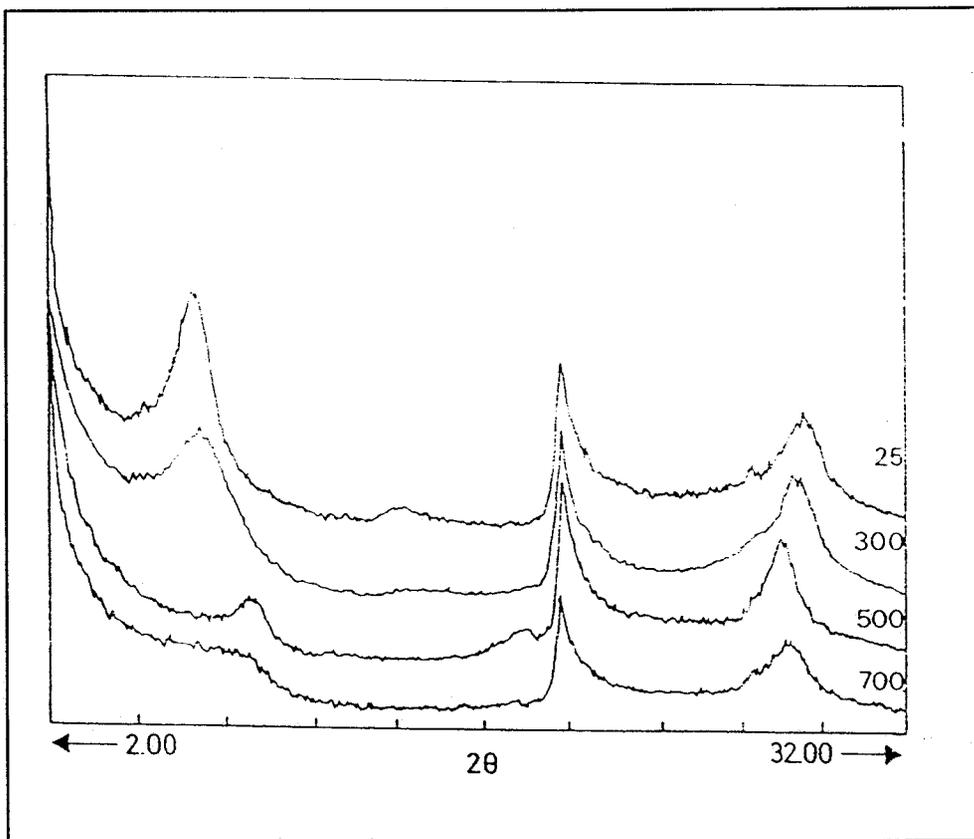
La(III). En la presente memoria se aborda el estudio de estos silicatos laminares modificados por la inserción de iones Lu(III) como catión de cambio.

## VI.1.Tratamientos Térmicos.

Las figuras VI.1 y VI.2 incluyen los **diagramas de difracción de rayos X** para las muestras Na-MT y Lu-MT, respectivamente, iniciales y tras el calentamiento durante 6 horas en aire, a 300°C, 500°C y 700°C. Se observan la totalidad de las reflexiones reticulares *hk* características de este tipo de muestras.

En cuanto al espaciado basal de las muestras iniciales, es el típico de una montmorillonita hidratada. Mientras que en Na-MT el espaciado interlaminar es 3Å (12,6 - 9,6Å), correspondiente a una monocapa de agua (2,85Å), en Lu-MT es 5,6Å (15,2 - 9,6Å). El mayor grado de hidratación del ion Lu(III) respecto a Na(I) puede ser debido a su mayor potencial iónico. A 300°C, no se observan cambios en el valor del espaciado basal, ni en las bandas procedentes de las reflexiones reticulares.

Las muestras sometidas a tratamientos térmicos, a temperaturas superiores o iguales a 500°C, presentan reflexiones [001] correspondientes al espaciado basal existente en una estructura colapsada, produciéndose simultáneamente un aumento en la intensidad de la reflexión [003]; ello se ha interpretado como debido a que las dimensiones de las subunidades tetraédricas y octaédricas (~3,15Å), similares entre sí, formarían una sucesión continua de planos regularmente espaciados a lo largo del eje *c* en la estructura colapsada, dando lugar a una difracción adicional que solaparía con la originada por el tercer orden de reflexión de la familia de planos [001]. Mientras que Li-MT, calentado a 300°C, presenta un *d*(003) de 3,15Å, con el Li(I) localizado en las cavidades ditrigonales, en el caso del Lu(III), se obtienen valores ligeramente



**Figura VI.1** Diagrama de DRX de la muestra Na-MT en polvo pretratada durante 6h en aire a las temperaturas indicadas.

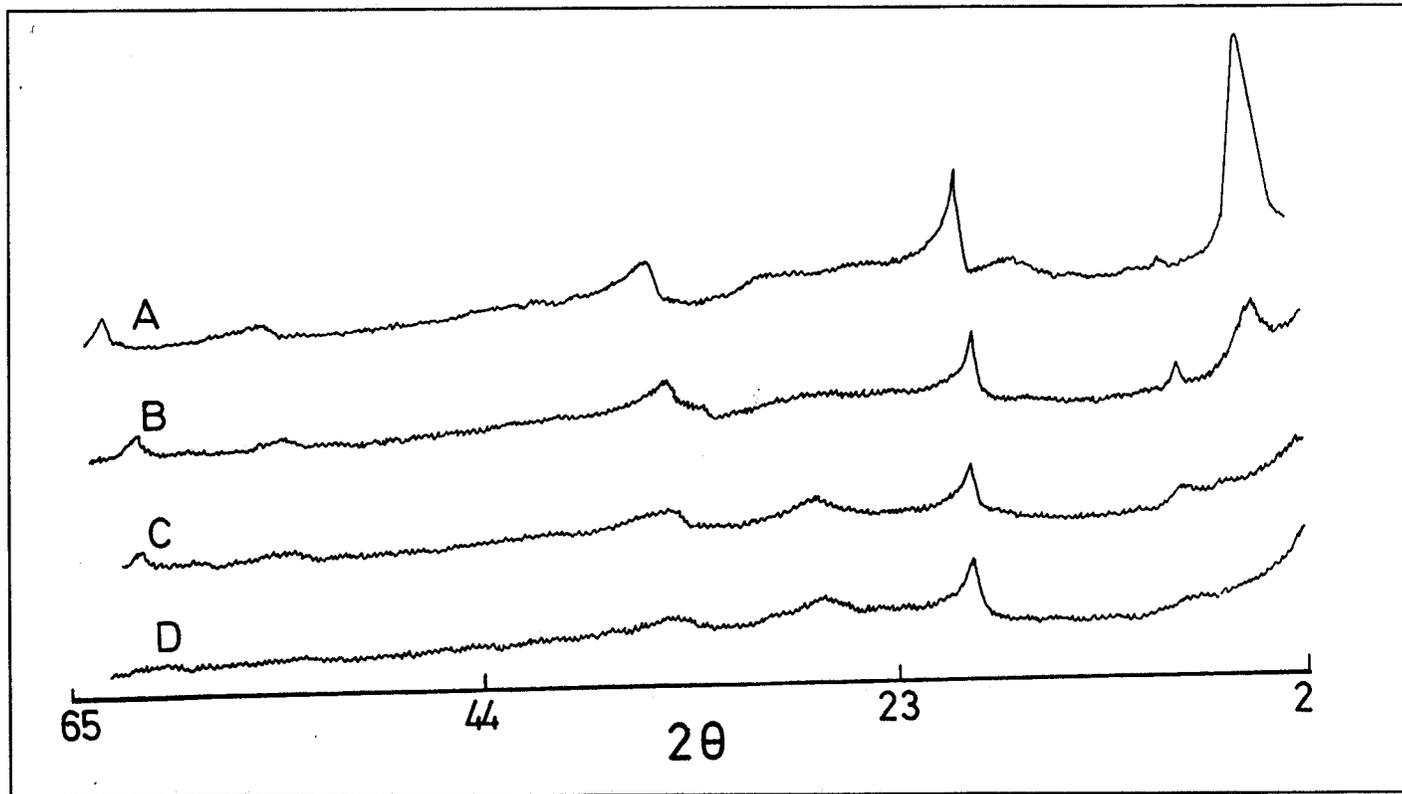


Figura VI.2 Diagrama de DRX de la muestra Lu-MT en polvo pretratada durante 6h en aire a: A) 25°C, B) 300°C, C) 500°C y D) 700°C.

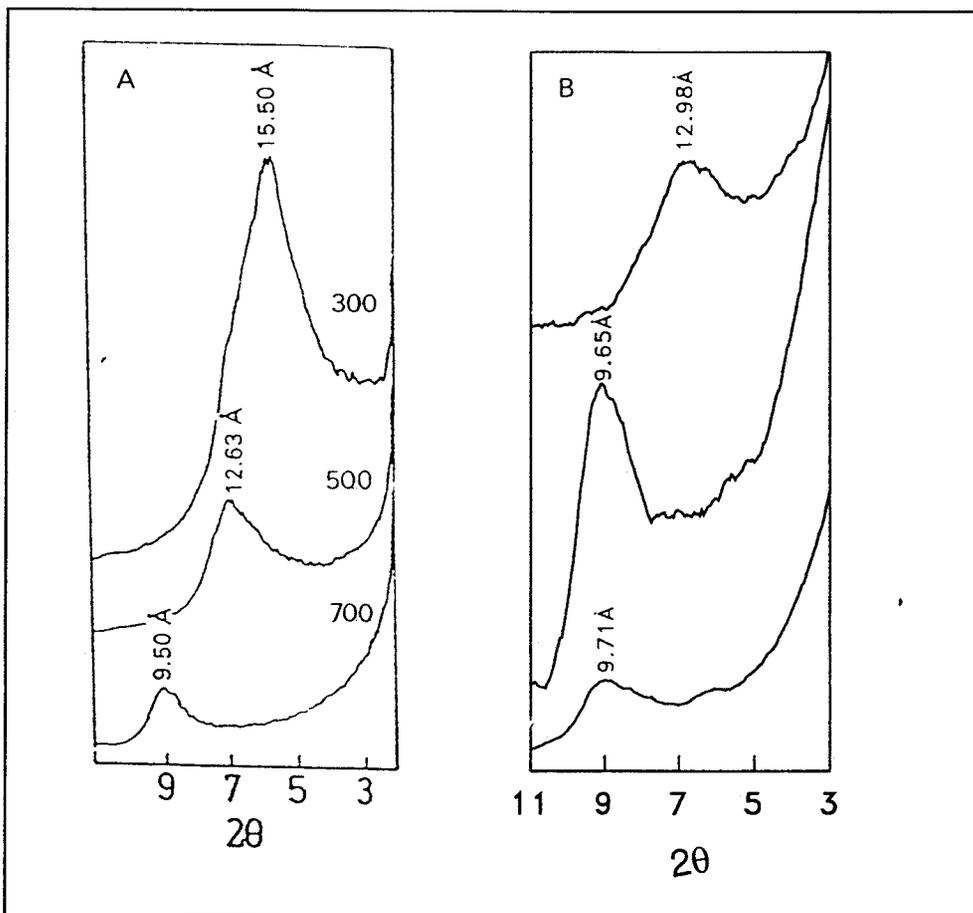
superiores ( $\sim 3,18\text{\AA}$ ), posiblemente debido a la generación de polioxocaciones en el espacio interlaminar, tal y como sugirieron Tilak y col. (34) para el Al(III), evitándose el colapso completo.

Asimismo, en estas muestras se observa un progresivo deterioro de la estructura a partir de  $500^\circ\text{C}$ , reflejándose ello en la desaparición y ensanchamiento de las reflexiones *hk*. A  $700^\circ\text{C}$  se produce, incluso, la desaparición de la reflexión responsable del parámetro *b*.

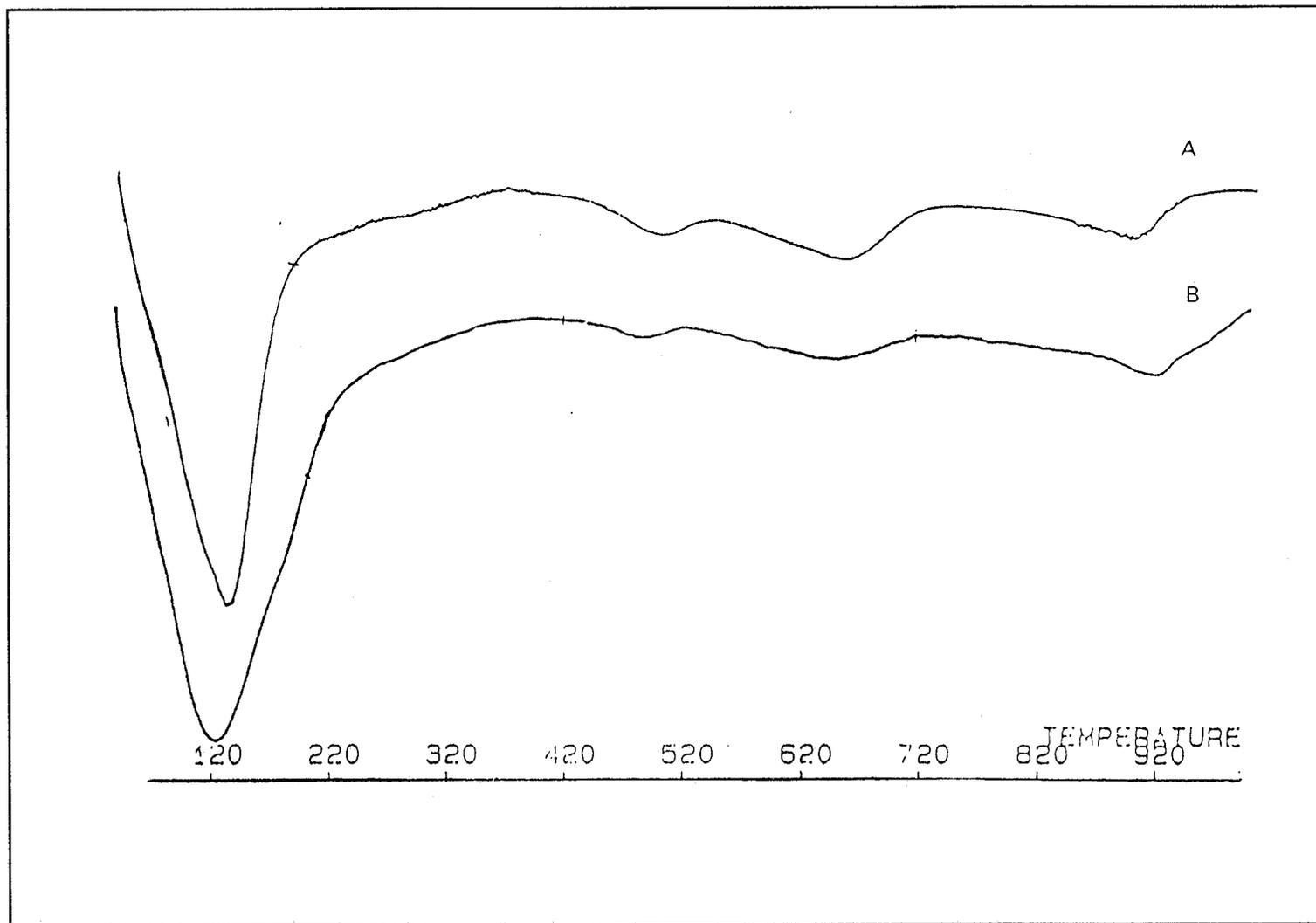
Los diagramas de difracción de rayos X de agregados orientados de la muestra Na-MT, figura VI.3a, de Na-Mt muestran reexpansión hasta  $500^\circ\text{C}$ , aunque se observa un aumento de la resistencia a la rehidratación conforme se eleva la temperatura de calentamiento. En cualquier caso, ni la intensidad de la banda, ni el espaciado basal alcanzan los valores para la muestra inicial. En Lu-MT, figura VI.3b, se observa una mayor resistencia a la rehidratación, de tal forma que a temperaturas por encima de  $300^\circ\text{C}$  las muestras no reexpanden.

Paralelamente, se ha realizado una serie de medidas de **Análisis Térmico-Diferencial y Termogavimétrico**, con el objeto de hacer un seguimiento del proceso de deshidroxilación de la red, tras la incorporación de este catión, Lu(III), en comparación con la muestra de referencia, Na-MT, figuras VI.4 y VI.5.

La porción de la curva de deshidratación de la muestra Lu-MT, localizada entre  $100^\circ$  y  $200^\circ\text{C}$  presenta una estructura de doble banda, la primera de ellas centrada a  $\sim 120^\circ\text{C}$ , similar a la única distinguible para Na-MT, figura VI.4a, atribuible a moléculas de agua menos fuertemente unidas a la red. La segunda consiste en un hombro centrado a  $\sim 175^\circ\text{C}$ , similar al de la muestra La-MT previamente estudiada (70), asociado a moléculas enlazadas más fuertemente, formando parte de la primera esfera de hidratación de los iones interlaminares. Dicha señal de ATD, a su vez, se encuentra asociada a una



**Figura VI.3** Diagramas de DRX de agregados orientados de a) Na-MT y b) Lu-MT, precalentados 6h en aire a las temperaturas indicadas.



**Figura VI.4** Curva ATD de las muestras A) Na-MT y B) Lu-MT equilibradas al aire.

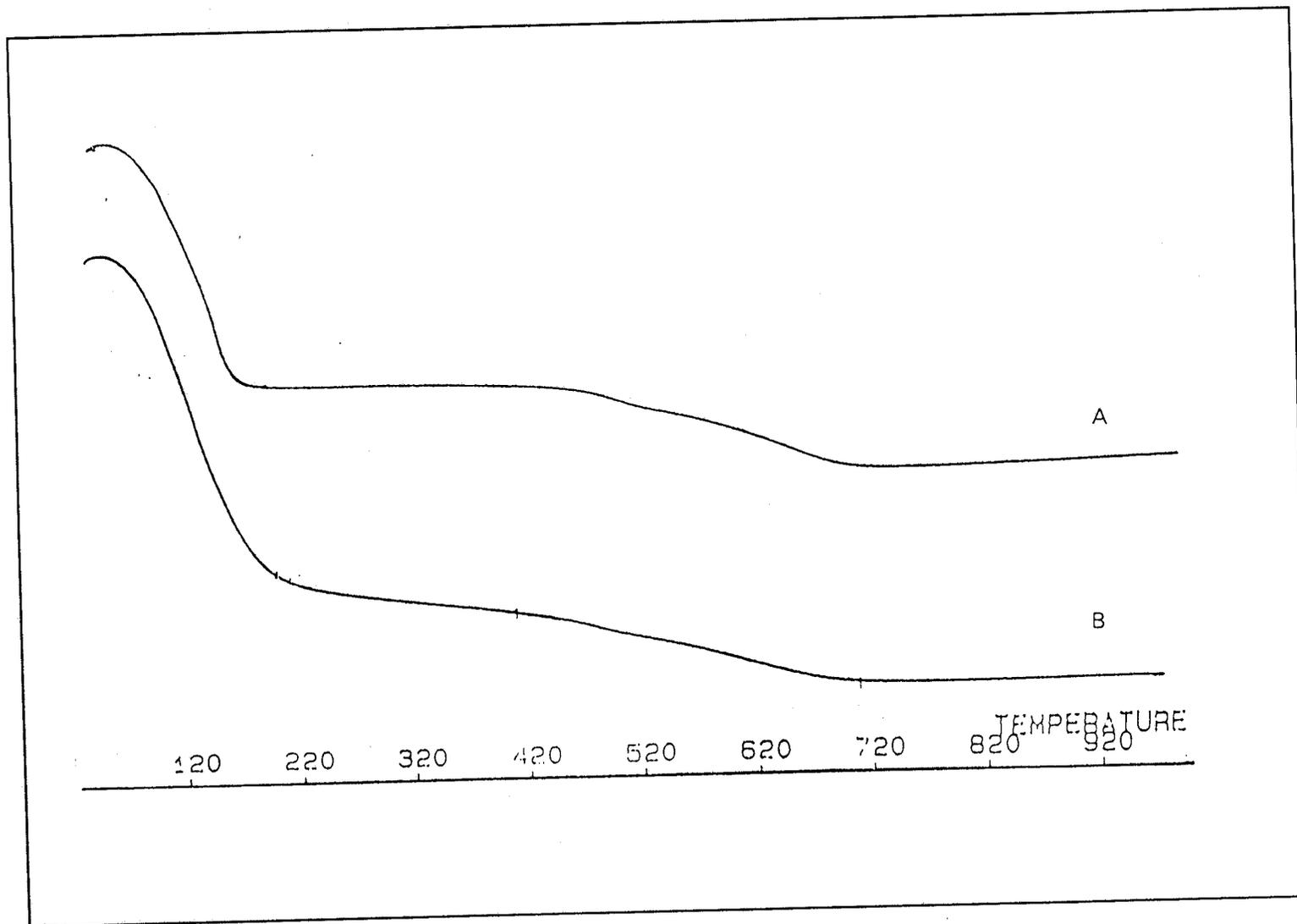


Figura VI.5 Curva TG de las muestras A) Na-MT y B) Lu-MT equilibradas al aire.

pérdida de peso, figura VI.5, siendo ligeramente superior en Lu-MT que en Na-MT, -15,76% y -11,88% respectivamente. Ello está de acuerdo con el mayor grado de hidratación del ion interlaminaar Lu(III) observado en los diagramas de difracción de rayos X para estas muestras.

En la figura VI.5 y para el rango de temperatura de 200°-400°C, la muestra que contiene Lu(III) como catión de cambio muestra una pérdida de peso progresiva, no acompañada por ninguna señal en el ATD. En este caso la deshidroxilación de la red se inicia a temperaturas más bajas que para Na-MT. Lo mismo se observa por espectroscopía IR, en la zona de tensión y flexión de OH.

Los valores de la Tabla VI.1 expresan que la deshidroxilación tiene lugar en dos etapas. En la muestra Na-MT el máximo del pico asociado a la primera etapa aparece centrado a 477°C y el de la segunda a 639°C. En cambio, en la montmorillonita saturada con lutecio ambas etapas tienen lugar a temperaturas ligeramente inferiores,  $\Delta T \sim 10^\circ\text{C}$ , y el valor de las integrales asociadas a ambos procesos son menores, -9,85 y -45,99  $\mu\text{Volt.s/mg}$ , frente a -19,73 y -76,49  $\mu\text{Volt.s/mg}$  en Na-MT.

El conjunto de datos presentados, que reflejan una mayor facilidad en la deshidroxilación de la red en Lu-MT, ponen de manifiesto la elevada reactividad de los iones Lu(III) frente a los iones Na(I) en el espacio interlaminaar.

Con objeto de ampliar este estudio comparativo de las diferencias halladas en las pérdidas de peso e integrales de los picos endotérmicos de ATD,

frente a los diferentes cationes de cambio, se han incluido dichos valores en la Tabla VI.2, así como los valores teóricos de  $\mu\text{Volt.s/kcal}$ , calculados al comparar los valores de las integrales de ATD, por mol de agua, con la entalpía calculada

Tabla VI.1

Integrales de las señales ATD y pérdidas de peso, a partir de TG, expresado en %, para las muestras Na- y Lu-MT, en los intervalos de temperaturas indicados.

	20- 200°C	200- 400°C	400-700°C			% total entre 200- 700°C
	TG(%)	TG(%)	T(°C)	ATD ( $\mu$ Volt.s /mg)	TG(%)	
Na-MT	-11,8	-0,43	477	-19,73	-1,21	-4,55
			639	-76,49	-2,91	
Lu-MT	-15,76	-1,35	464	-9,85	-1,11	-4,64
			631	-45,99	-2,18	

para dicha reacción por mol de agua, a las distintas temperaturas.

La entalpía ha sido calculada teniendo en cuenta que:

- a) En el rango de temperatura entre 20°-200°C, el agua en el espaciado interlaminar, en fase pseudo-líquida, pasa a fase gaseosa. Por lo tanto, la entalpía se ha obtenido a partir de la diferencia de entropía del agua en estado gaseoso y líquido, corregida para la temperatura del máximo del pico.
- b) Para las distintas etapas de deshidroxilación, la reacción que tiene lugar es diferente. Los OH estructurales se condensan, desprendiéndose H<sub>2</sub>O en estado gaseoso. En el cálculo de la entalpía hemos despreciado la entropía de los OH estructurales, teniendo en cuenta únicamente la entropía del agua gaseosa corregida para los diferentes máximos de temperatura.

Los valores teóricos, incluidos en la Tabla VI.2, oscilan en todos los casos alrededor de 7-9  $\mu\text{Volt.s/kcal}$ , exceptuando en la primera etapa de deshidroxilación para los iones trivalentes, que son inferiores (3-4  $\mu\text{Volt.s/kcal}$ ). Ello puede explicarse únicamente por el hecho de que al mismo tiempo, se produce la deshidroxilación reticular, proceso endotérmico, y la hidrólisis con oligomerización, proceso exotérmico, de los cationes hidratados.

Para completar el conocimiento de las modificaciones estructurales producidas durante los tratamientos, se han obtenidos **espectros IRTF**. En ellos se aprecian dos hechos relevantes: de un lado, una disminución de la intensidad de las bandas IR asociadas con los modos de flexión y de tensión de los OH reticulares; de otro, el ensanchamiento y disminución de intensidad de las bandas asociadas a vibraciones de grupos Si-O estructurales. Ambos procesos ocurren a temperaturas más bajas que en la muestra Na-MT, usada como referencia.

Tabla VI.2

	T (°C)	ATD μVolt.s/ mg MT	TG (%)	μVol.s/ mg H <sub>2</sub> O	μVol.s/ kcal x 10 <sup>-5</sup>
Na-MT	120	505,0	11,88	425,1	7,6
	477	19,7	1,21	163,1	7,2
	639	76,5	2,91	262,8	9,5
Li-MT	120	510,1	12,27	415,5	7,5
	476	17,7	1,22	145,5	6,6
	619	96,9	2,98	325,4	11,8
Al-MT	120	772,3	16,87	457,8	8,2
	472	7,7	1,45	52,8	2,4
	621	46,9	2,39	196,5	7,1
La-MT	120	671,9	16,11	417,1	7,5
	475	10,0	1,23	81,5	3,7
	625	57,2	2,48	230,6	8,3
Lu-MT	120	668,6	15,8	424,2	7,6
	464	9,8	1,11	88,7	4,1
	631	46,0	2,18	210,9	7,6

En la zona entre  $3800\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ , figura VI.6, se observa la aparición de una banda centrada a  $3622\text{ cm}^{-1}$ , asignada en la bibliografía a modos de tensión de OH reticulares típicos de montmorillonita, siendo considerable su disminución en intensidad, al calentar las muestras a temperaturas superiores a  $300^{\circ}\text{C}$ . Asimismo se observa un hombro a  $3700\text{ cm}^{-1}$ , atribuido en la bibliografía (54) a hidroxilos en un entorno local trioctaédrico constituido por cationes Mg, Mg, Li, alojados en las vacantes octaédricas tras calentar las muestras. Sin embargo, se observa la presencia de este hombro en dichas muestras sin tratamiento, así como en las homoionizadas con iones sodio. Dicho hombro prácticamente desaparece al calentar las muestras a  $500^{\circ}\text{C}$ .

En la región del espectro comprendida entre  $1300\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ , figura VI.7, aparece una banda ancha centrada a  $1039\text{ cm}^{-1}$ , atribuida por Tettenhorst y col. (53) a modos de tensión de Si-O (oxígeno basal) y un hombro a  $1112\text{ cm}^{-1}$  a Si-O (oxígeno apical). Comparando los espectros de las muestras tratadas a temperaturas crecientes con los de las muestras sin tratar, se observa:

- a) El hombro centrado a  $1112\text{ cm}^{-1}$  disminuye ligeramente en intensidad.
- b) La banda centrada a  $1039\text{ cm}^{-1}$  se ensancha y su posición se desplaza hacia frecuencias más altas, al mismo tiempo que disminuye su intensidad.

En la región entre  $950\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ , figura VI.8, se observa una disminución simultánea en la intensidad de las bandas IR asociadas con los modos normales de flexión de los OH estructurales, a lo cual podrían contribuir dos factores:

- a) Una disminución del número de grupos OH de la red, tal como se ha deducido a partir de los datos de ATD/TG.
- b) El desplazamiento simultáneo de la banda centrada a  $1039\text{ cm}^{-1}$ , a una frecuencia más alta, justificaría que algunos cationes interlaminares se

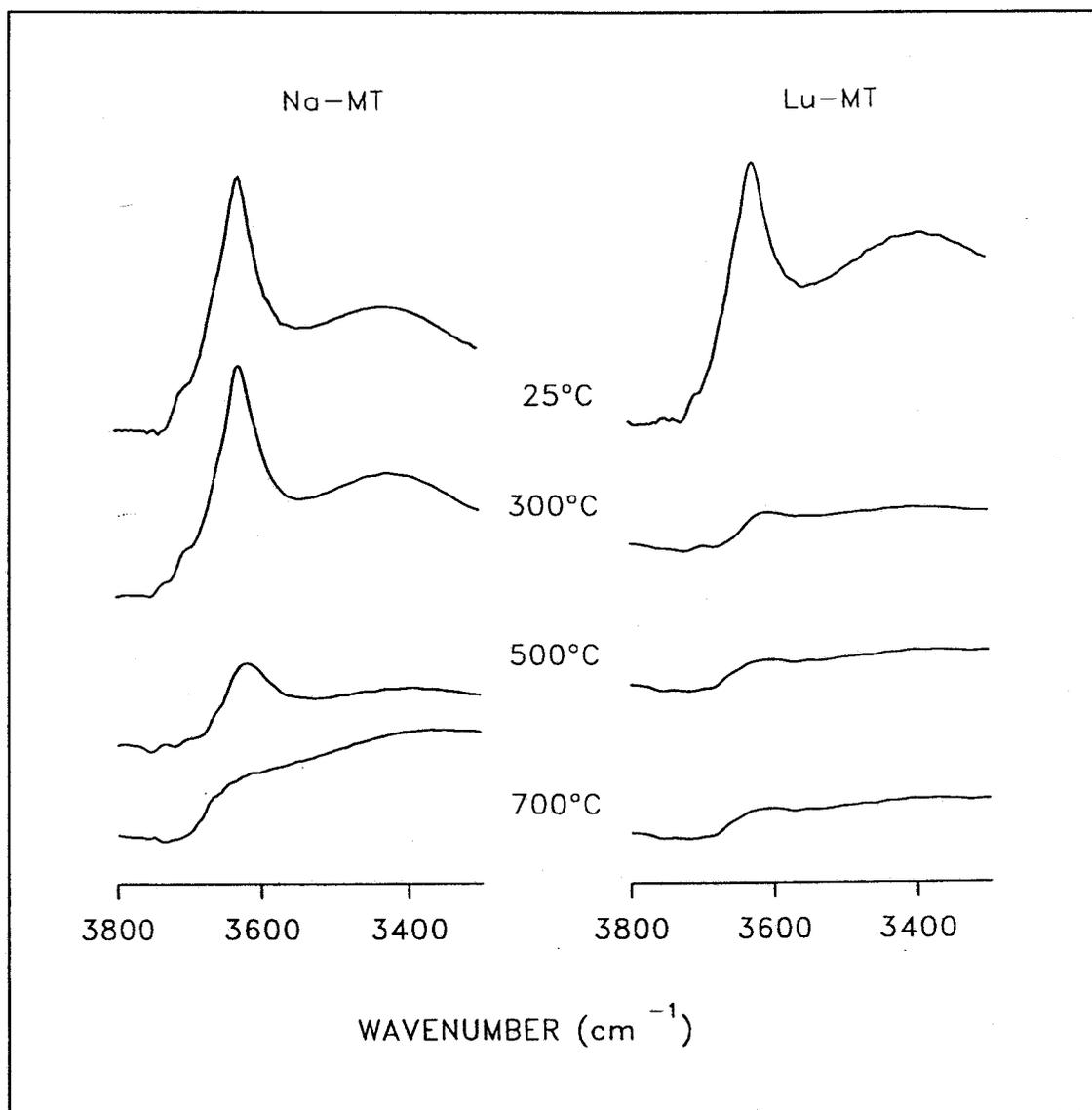


Figura VI.6 Espectros de IRTF en la región 3800-3300 cm<sup>-1</sup> de las muestras Na-MT y Lu-MT, precalentadas durante 6h en aire a las temperaturas indicadas.

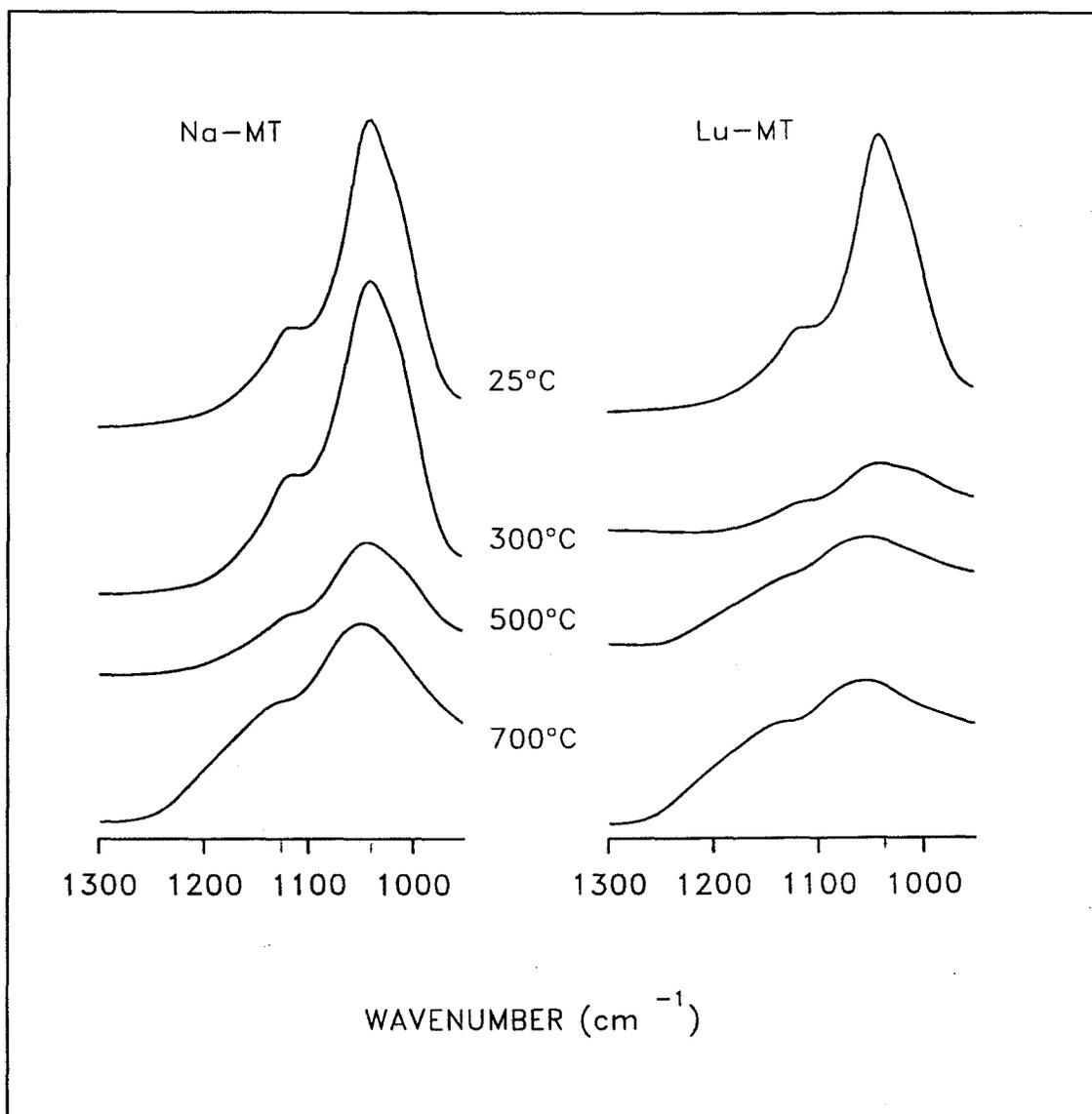
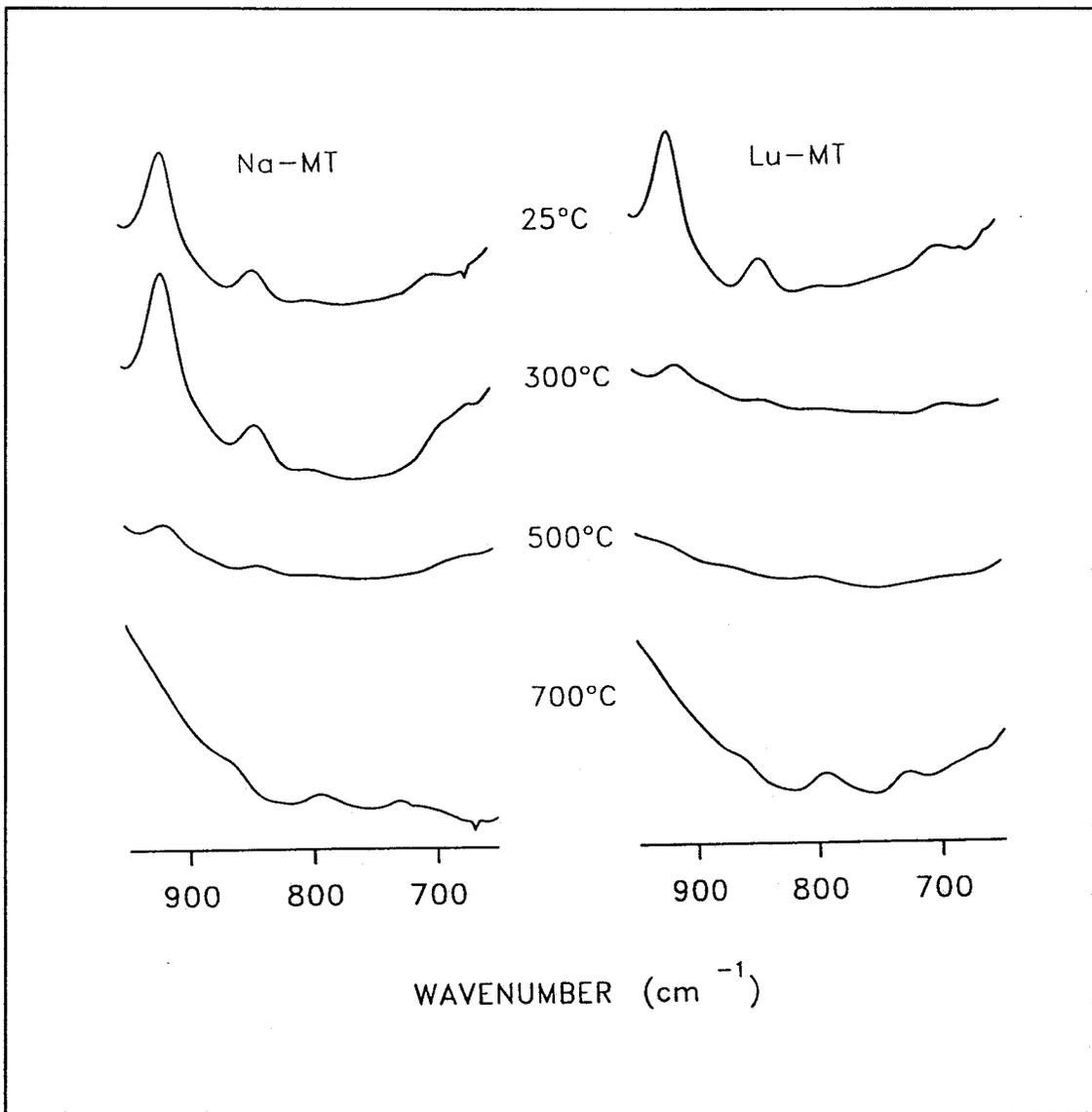


Figura VI.7 Espectros de IRTF en la región 1300-950  $\text{cm}^{-1}$  de las muestras Na-MT y Lu-MT, precalentadas durante 6h en aire a las temperaturas indicadas.



**Figura VI.8** Espectros de IRTF en la región 950-650 cm<sup>-1</sup> de las muestras Na-MT y Lu-MT, precalentadas durante 6h en aire a las temperaturas indicadas.

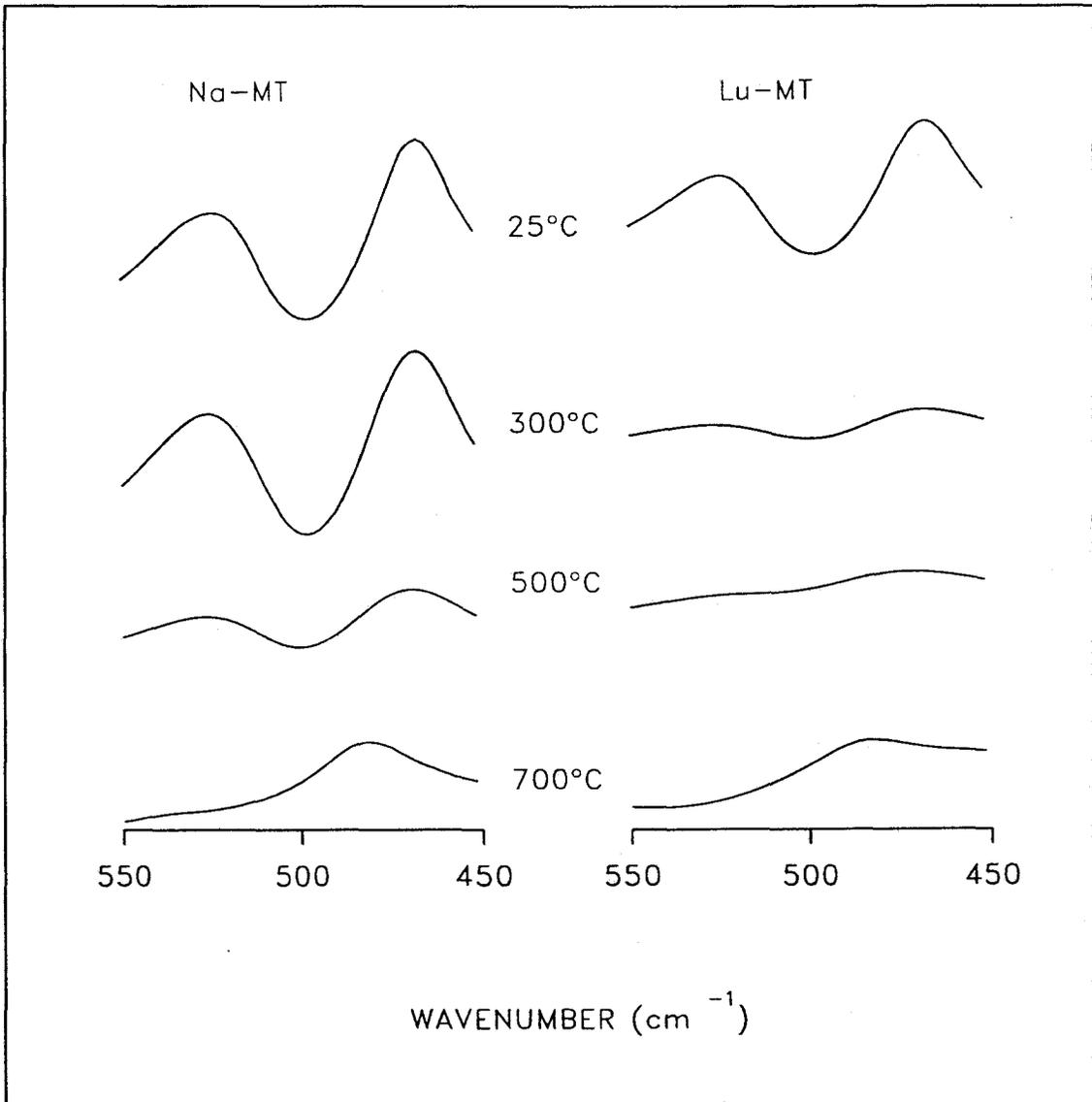


localicen en la base de los huecos ditrigonales (53). Ello, a su vez, está de acuerdo con los datos obtenidos a partir de los agregados orientados, pues las muestras tratadas a temperaturas igual o superiores a 500°C, no expanden.

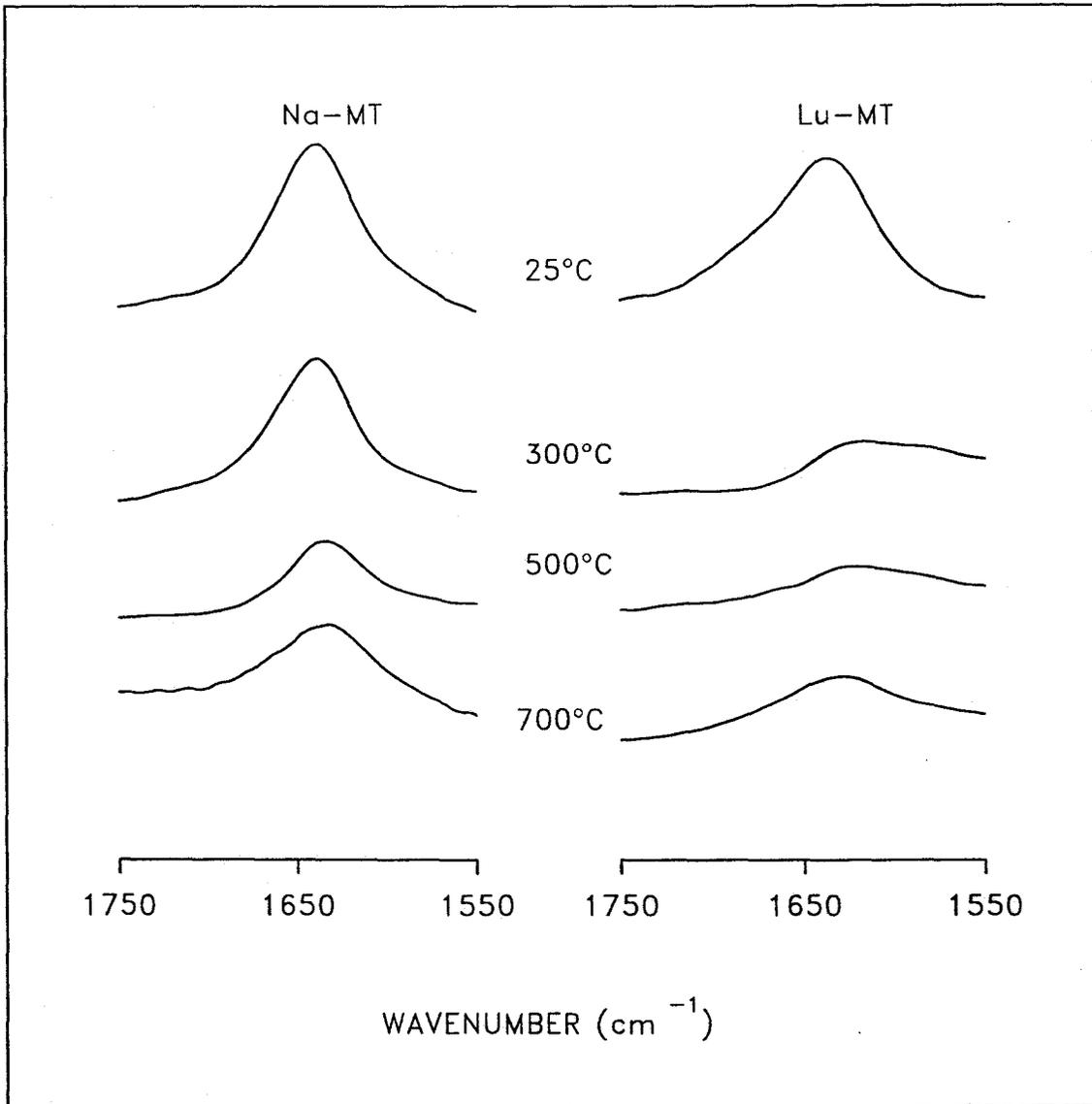
Una disminución en el coeficiente de absortividad (71) podría cooperar también en el efecto mencionado.

En las muestras iniciales, se observan en la región de 540-450  $\text{cm}^{-1}$ , figura VI.9, dos bandas de absorción, centradas a 525 y 467  $\text{cm}^{-1}$ . La primera de ellas se ha atribuido a vibraciones Si-O-Al<sup>VI</sup>, la segunda a vibraciones Si-O (oxígeno basal). En las muestras homoionizadas con Lu(III), no sólo la banda centrada a 465  $\text{cm}^{-1}$  sufre desplazamiento al ser sometidas a tratamientos térmicos, sino también la banda a 525  $\text{cm}^{-1}$  se afecta, llegando incluso a desaparecer en las muestras tratadas a 700°C. De modo que, paralelamente al alojamiento de los iones lutecios en los huecos ditrigonales, lo cual perturbaría el entorno de los oxígenos basales (desplazamiento de la banda de absorción de Si-O, a 465  $\text{cm}^{-1}$ ), debe producirse la emigración de algunos cationes interlaminares a los huecos octaédricos, lo cual produciría perturbaciones en los oxígenos apicales (banda de absorción Si-O-Al<sup>VI</sup>, a 525  $\text{cm}^{-1}$ ).

Esta hipótesis se justificará más adelante por los datos obtenidos por EXAFS, ya que en las muestras calentadas a 500°C se inicia un proceso de hidrólisis y oligomerización de los cationes interlaminares hidratados como consecuencia del cual se generan protones. Los mismos no se han podido poner de manifiesto en el espacio interlaminar por la espectroscopía IRTF, en la región 1750-1550  $\text{cm}^{-1}$ , figura VI.10, donde debería aparecer, junto a la banda correspondiente al agua molecular, 1635  $\text{cm}^{-1}$ , otra centrada a 1700  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a iones hidronios (72). La única posibilidad restante es la emigración de los protones desde el espacio interlaminar, donde se producen, a vacantes en la capa octaédrica.



**Figura VI.9** Espectros de IRTF en la región 500-450 cm<sup>-1</sup> de las muestras Na-MT y Lu-MT, precalentadas durante 6h en aire a las temperaturas indicadas.



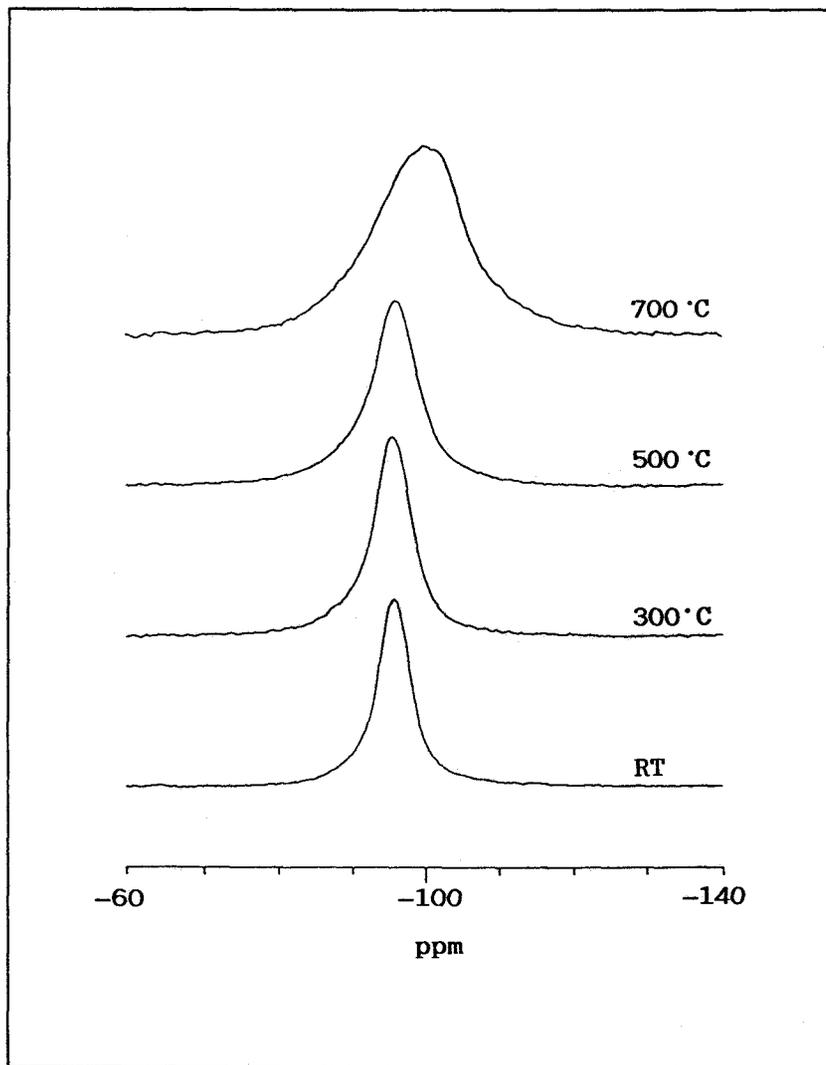
**Figura VI.10** Espectros de IRTF en la región 1750-1550  $\text{cm}^{-1}$  de las muestras Na-MT y Lu-MT, precalentadas durante 6h en aire a las temperaturas indicadas.

Un estudio mediante **MAS-NMR** para los núcleos  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$ , confirma y complementa el estudio de los cambios estructurales producidos en la red tras los tratamientos ya mencionados.

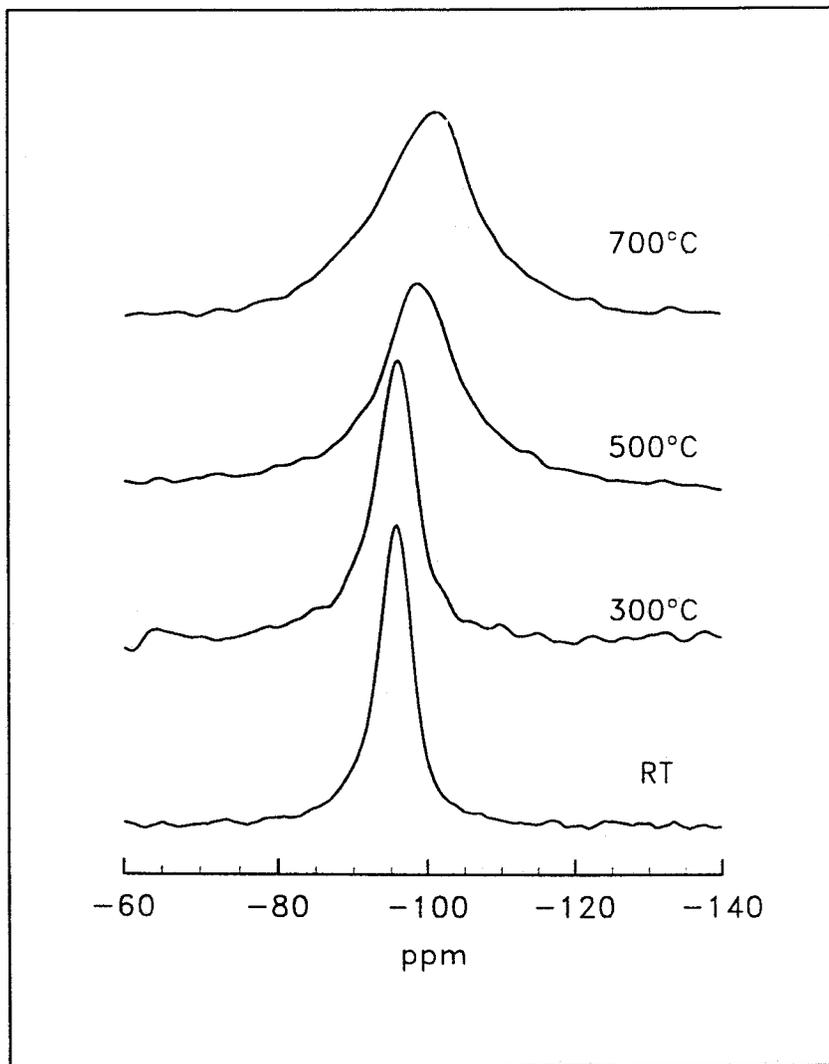
En las figuras VI.11 y VI.12, se presentan los espectros MAS-NMR del  $^{29}\text{Si}$  para las muestras Na-MT y Lu-MT, respectivamente. En las muestras sin tratar aparece una señal centrada a -95,6 ppm, atribuible a entornos  $\text{Q}^3$  (0Al) (60) con una ligera asimetría hacia campos más bajos debido a átomos de silicio con tetraedros vecinos de Al -  $\text{Q}^3$  (1Al). Tras los tratamientos térmicos, la señal de  $^{29}\text{Si}$  en la muestra de referencia, Na-MT, no sufre variación alguna; sin embargo, en Lu-MT, ésta se va ensanchando y se desplaza hacia campo más alto, efecto análogo al ocurrido en las muestras saturadas con Li(I) cuando se calientan a  $300^\circ\text{C}$  (73), siendo interpretado como una neutralización parcial de la carga laminar (56).

Paralelamente, en las figuras VI.13 y VI.14, se presentan para las muestras saturadas con Na(I) y Lu(III) los espectros MAS-NMR del núcleo  $^{27}\text{Al}$ . El mismo consiste en dos señales, correspondientes a dos posibles entornos del aluminio estructural: octaédrico,  $\text{Al}^{\text{VI}}$  (~0 ppm) y tetraédrico,  $\text{Al}^{\text{IV}}$  (~67 ppm) (31), junto a diversas bandas laterales de rotación para cada banda central, asociadas con el giro físico de la muestra (3,5 kHz).

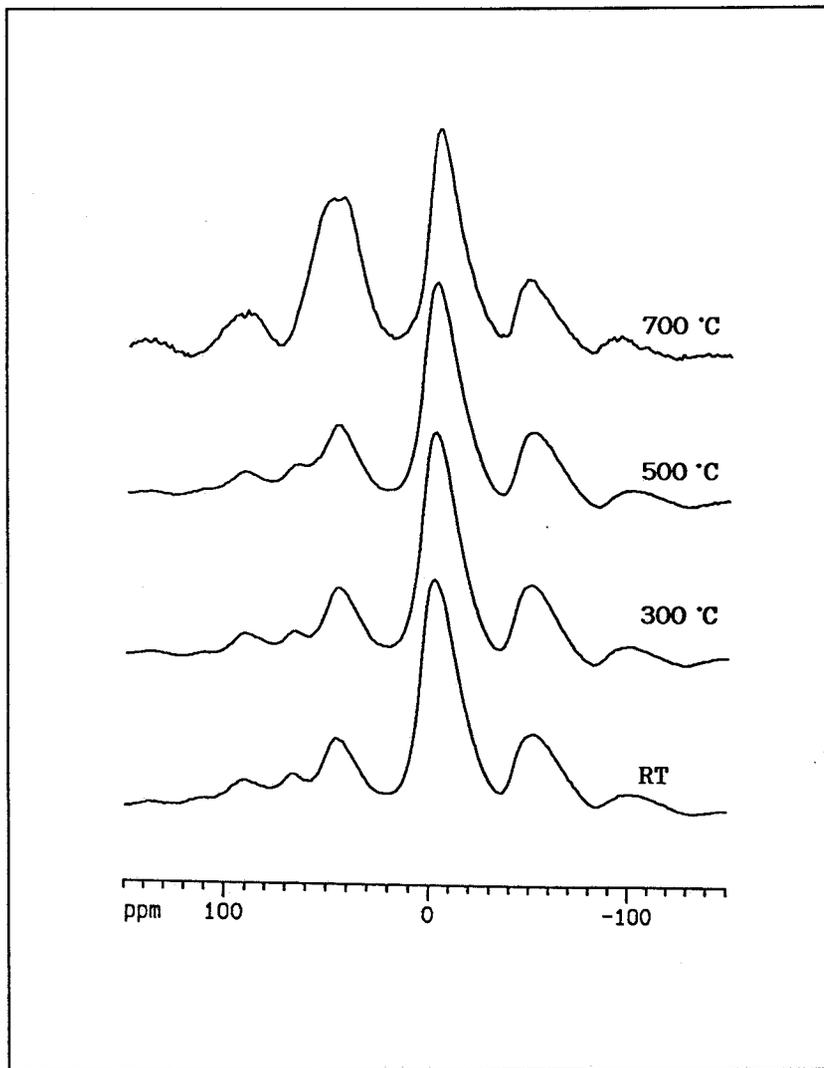
Tras el calentamiento a  $300^\circ\text{C}$ , en las muestras Lu-MT, se produce una disminución de la señal  $\text{Al}^{\text{IV}}$ , la cual desaparece al calentar a  $500^\circ\text{C}$ , pudiendo ser ello explicado por una disminución en la simetría de los núcleos  $\text{Al}^{\text{IV}}$ , provocando un incremento de los efectos cuadrupolares de primer y segundo orden, con un ensanchamiento de la señal y disminución de la intensidad aparente (32), mientras que en la muestra Na-MT no se observa ningún cambio a estas temperaturas.



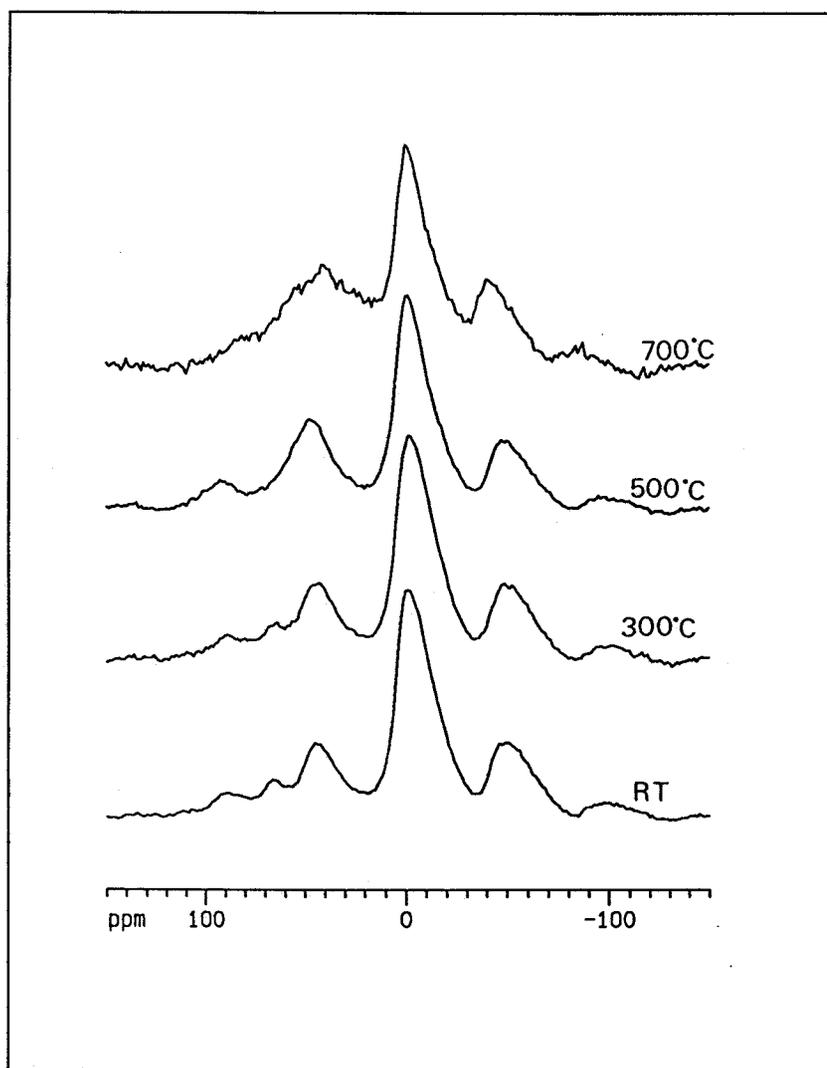
**Figura VI.11** Espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR de las muestras Na-MT, precalentadas durante 6h al aire a las temperaturas indicadas.



**Figura VI.12** Espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR de las muestras Lu-MT, precalentadas durante 6h al aire a las temperaturas indicadas.



**Figura VI.13** Espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR de las muestras Na-MT, precalentadas durante 6h al aire a las temperaturas indicadas.



**Figura VI.14** Espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR de las muestras Lu-MT, precalentadas durante 6h al aire a las temperaturas indicadas.

A 700°C, en la muestra Na-MT se observa la aparición de una nueva banda centrada a ~54 ppm, asignada en la bibliografía a aluminios pentacoordinados que pueden ser originados como consecuencia de la deshidroxilación del Al<sup>VI</sup>, cuya señal disminuye en intensidad.

Se han realizado **medidas de absorción de Rayos X**, en una fuente de Radiación Sincrotrón, debido a la sensibilidad al orden a corto alcance de esta espectroscopía, con el objeto de obtener información estructural directa respecto de los cationes intercambiables, Lu(III), en la montmorillonita.

En la figura VI.15a se han representado los espectros de absorción de los umbrales L<sub>III</sub>, L<sub>II</sub> y L<sub>I</sub> de Lu(III) tal y como se registran. Dichos espectros tienen que ser tratados hasta eliminar todas las contribuciones ajenas a las oscilaciones EXAFS. Así, en un primer paso se ha eliminado la absorción de fondo debida a los otros elementos presentes en la muestra (figura VI.15b). A continuación se ha determinado la energía del umbral de absorción (figura VI.15c), media altura del salto y se ha eliminado la absorción del elemento estudiado, simulando el tránsito en el caso de que estuviera en fase gaseosa. en un tercer paso se ha reconvertido la escala de energías, pasando a representar a E, en eV, a representar a E-E<sub>0</sub>, en unidades del vector de onda k, calculado de acuerdo con la expresión:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{h^2} \cdot (E - E_0)}$$

Una vez realizados estos tratamientos preliminares de los espectros de absorción se han obtenido las oscilaciones EXAFS, figura VI.15d. Dado que dichas oscilaciones son una superposición de las distintas contribuciones (capas en torno al átomo central) resulta difícil obtener una información cualitativa. Sin

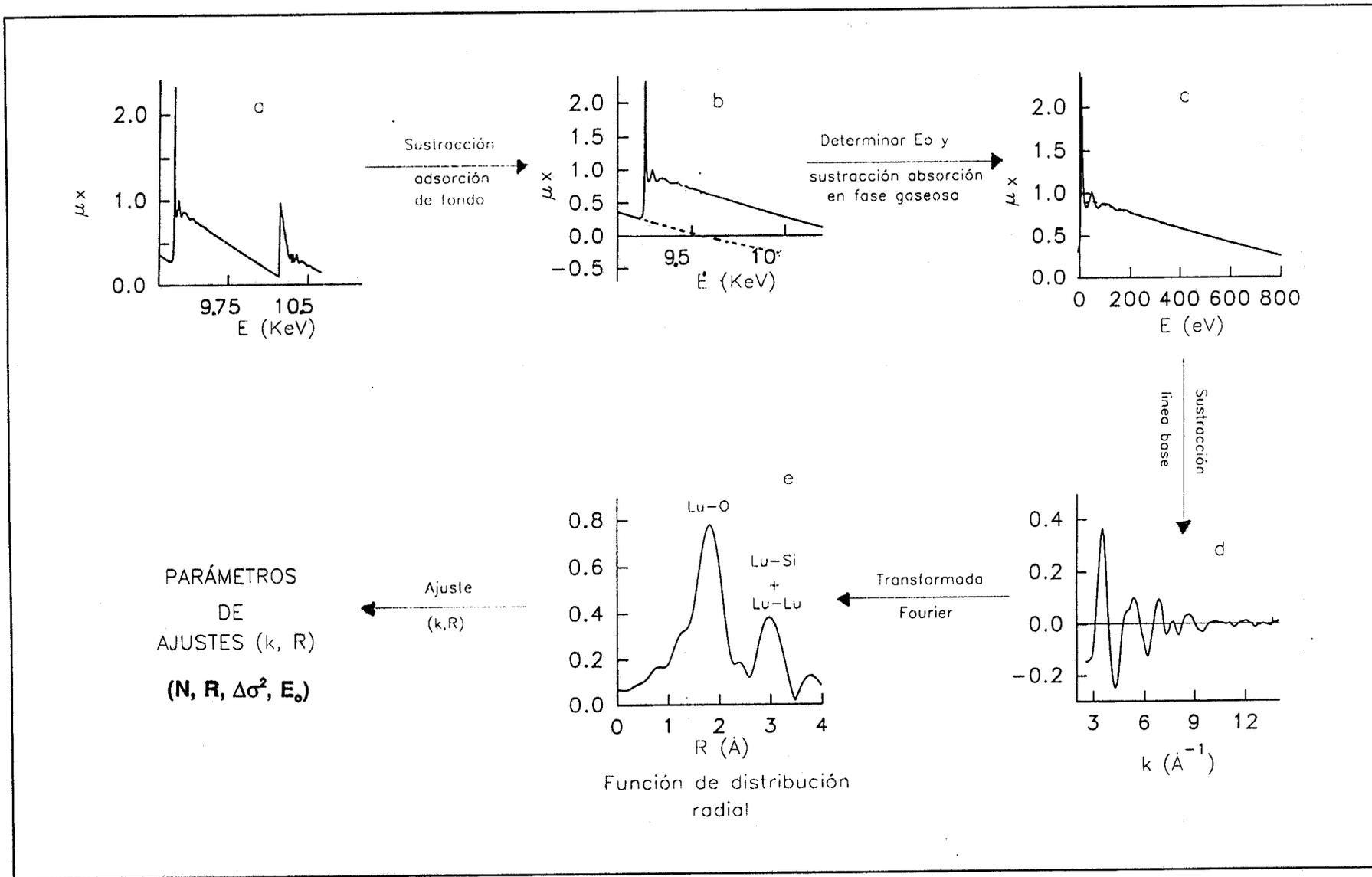


Figura VI.15 Análisi de los espectros EXAFS

embargo la transformada de Fourier de esa señal proporciona una función de distribución radial, donde cada máximo corresponde a una capa de coordinación, figura VI.15e. Del ajuste del espectro EXAFS, representado en la figura VI.15d o de su transformada de Fourier, figura VI.15e, se obtienen los parámetros estructurales N y R, así como el factor de Debye-Waller,  $\Delta\sigma^2$ , y desplazamiento del potencial interno,  $\Delta E_0$ .

Los espectros de absorción de la muestra de Lu-MT sometida a tratamientos térmicos a temperaturas crecientes se han procesado de la forma indicada más arriba, obteniéndose las funciones representadas en la figura VI.16. Aquí aparecen representados solo hasta  $k=12\text{\AA}^{-1}$ ; a pesar de que la relación señal/ruido aún esté muy por encima del límite de detección, porque a valores de k más alto empieza a aparecer la línea blanca del pico de absorción  $L_{II}$  del lutecio (ver figura VI.15a).

En la figura VI.16 se aprecian diferencias considerables, en amplitud y posición de los nodos, entre las muestras sometidas a distintos tratamientos. El espectro más simple e intenso es el de la muestra sin tratar. El tratamiento a  $300^\circ\text{C}$  causa en el espectro EXAFS una disminución general de la intensidad; sin embargo, no se observan cambios apreciables en la posición de los nodos, indicando que sólo se han producido pequeños cambios en la esfera de coordinación alrededor del ion Lu(III). A esta misma conclusión se llega al comparar la transformada de Fourier, sin corregir, de ambos espectros, cuya parte imaginaria y absoluta se ha representado en la figura VI.17. En ambos casos aparece un pico centrado a  $\sim 1,9\text{\AA}$ , con la única diferencia de que en la muestra tratada a  $300^\circ\text{C}$  es menos intenso. En ambas muestras, con sólo un examen visual del espectro, tanto en el espacio k como R, se observa una única esfera de coordinación (solo hay un pico bien definido en la transformada de Fourier).

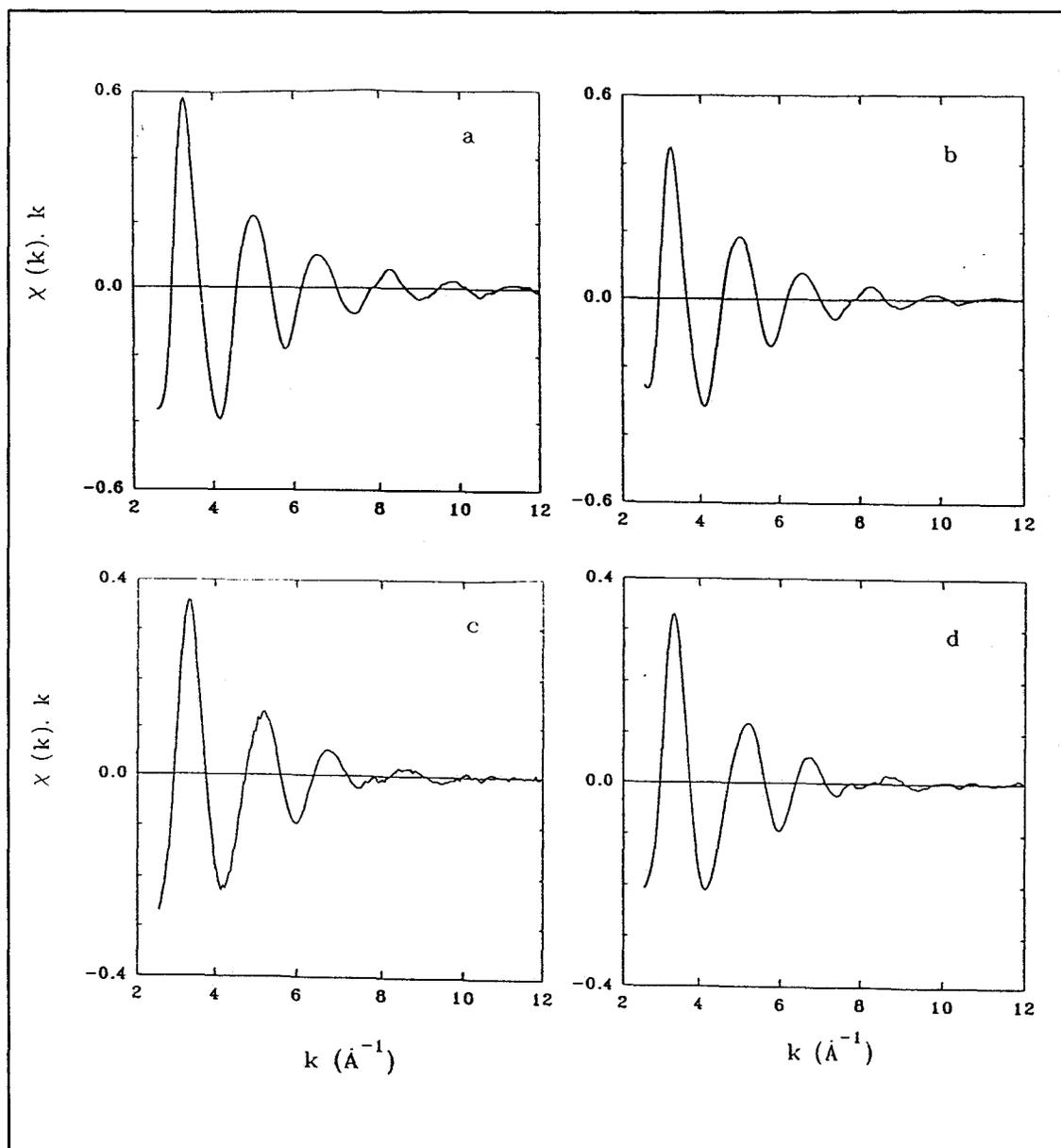
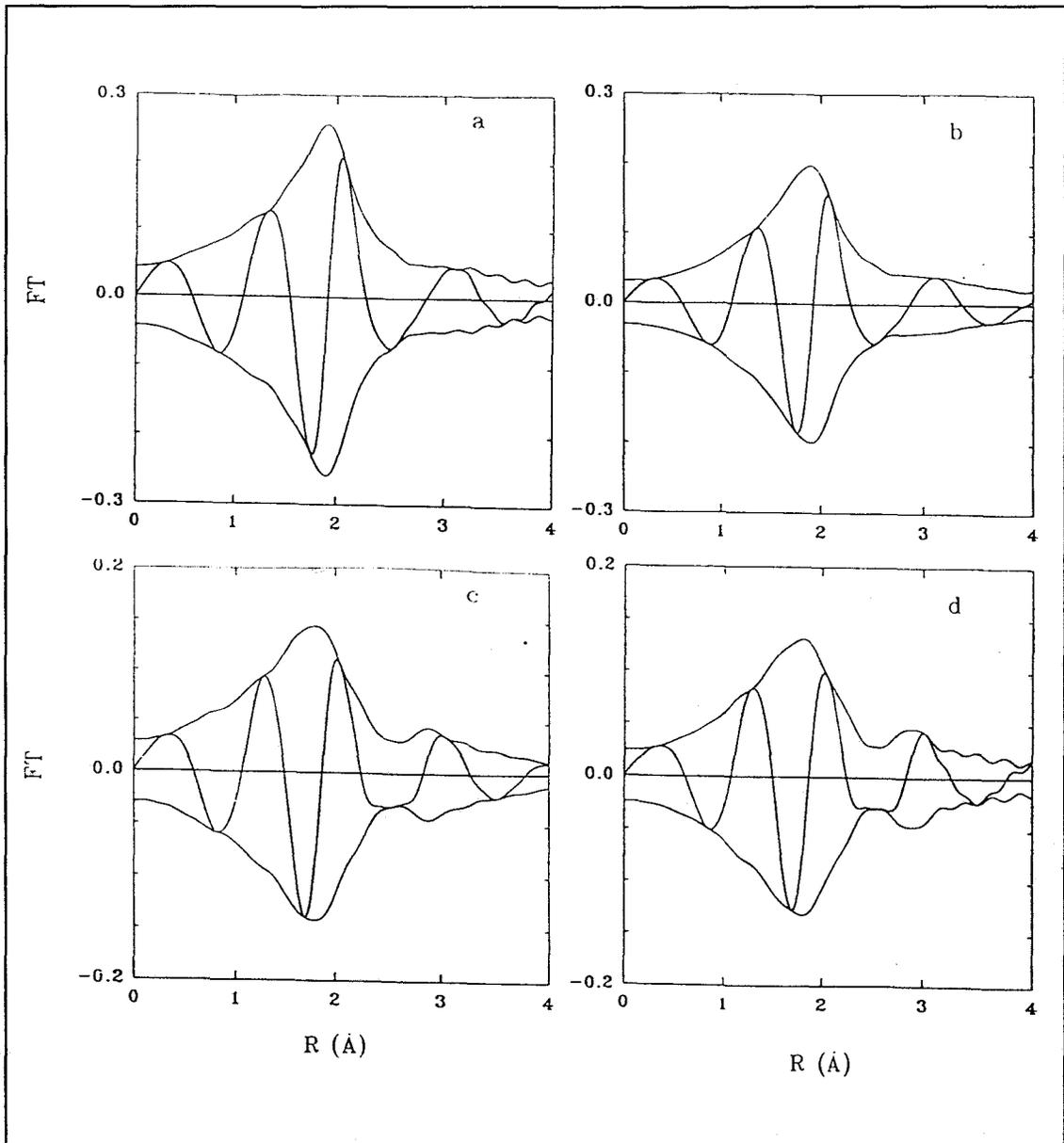


Figura VI.16 Espectros EXAFS, Lu  $L_{III}$ , de Lu-MT pretratada 6h al aire a) 25°C, b) 300°C, c) 500°C y d) 700°C y equilibradas al aire.



**Figura VI.17** Transformada de Fourier de las oscilaciones EXAFS para Lu-MT pretratada 6h al aire a a) 25°C, b) 300°C, c) 500°C y d) 700°C y equilibradas al aire.

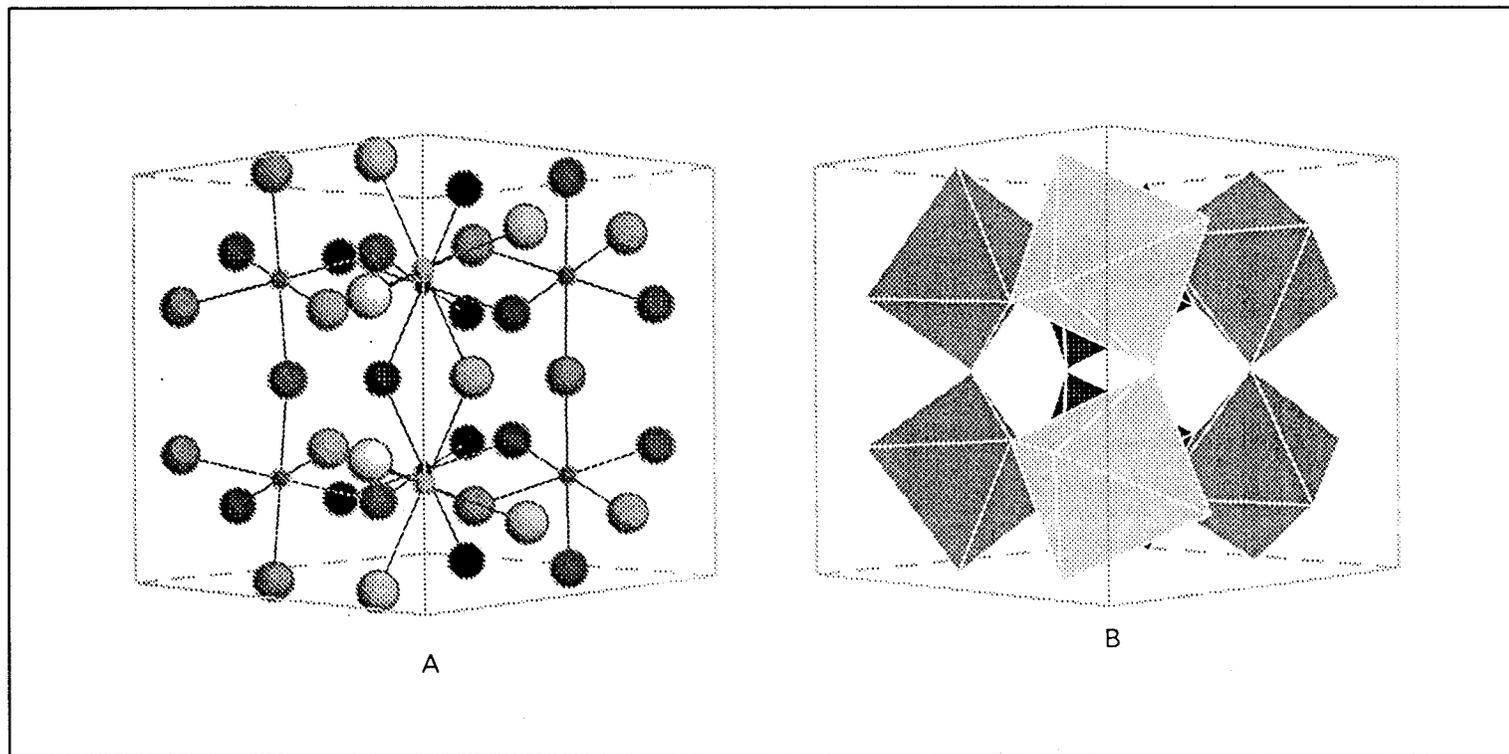
En las muestras tratadas a 500° y 700°C, además de una disminución en la amplitud de la oscilación, aún más marcada que en la muestra tratada a 300°C, se aprecian cambios en la posición de los nodos, particularmente entre 5 y 7 Å<sup>-1</sup>, figura VI.16c y d, lo cual puede deberse a la existencia de una o varias contribuciones adicionales. Como una confirmación de esta hipótesis, en la transformada de Fourier sin corregir, figura VI.17c y d, junto al pico principal, que aparece ligeramente modificado, aparece un segundo pico de menor intensidad a aproximadamente 3,0 Å.

Antes de realizar los ajustes de los espectros se realizó un estudio de los entornos de coordinación que puede presentar el lutecio en las muestras analizadas. Teniendo en cuenta el estado de oxidación del lutecio y la posición del pico más intenso en la transformada de Fourier, la principal contribución al espectro EXAFS debe corresponder al oxígeno. Los entornos de coordinación estables alrededor de los iones Lu(III) que implican iones oxígeno en la primera esfera de coordinación son el hidrato o acuocomplejo, el óxido y el hidróxido. El acuocomplejo es la especie estable en disolución acuosa y, en primera aproximación, no cabe esperar que se altere su estructura en el proceso de impregnación. En este complejo, la primera esfera de coordinación alrededor de los iones Lu(III) está formada por un promedio de ocho moléculas de agua a una distancia de 2,34Å (74). A diferencia de lo que ocurre con el lantano, la coordinación en el entorno próximo al lutecio en el hidróxido es muy diferente de la del acuocomplejo, lo cual permite diferenciar entre ambas estructuras. El hidróxido Lu(OH)<sub>3</sub>, cuya celda unidad se ha representado en la figura VI.18, se puede describir como formado por octaedros ligeramente distorsionados de átomos de oxígeno a 2,24Å del Lu central, unidos por los vértices a otros seis octaedros (75). Cada átomo de oxígeno está coordinado a dos átomos de lutecio, con lo cual la estructura es muy abierta. Como puede apreciarse en la Tabla VI.3 (MODELO II), que resume los datos estructurales, no aparecen contribuciones Lu-Lu para distancias inferiores a 4,0Å. El óxido puede

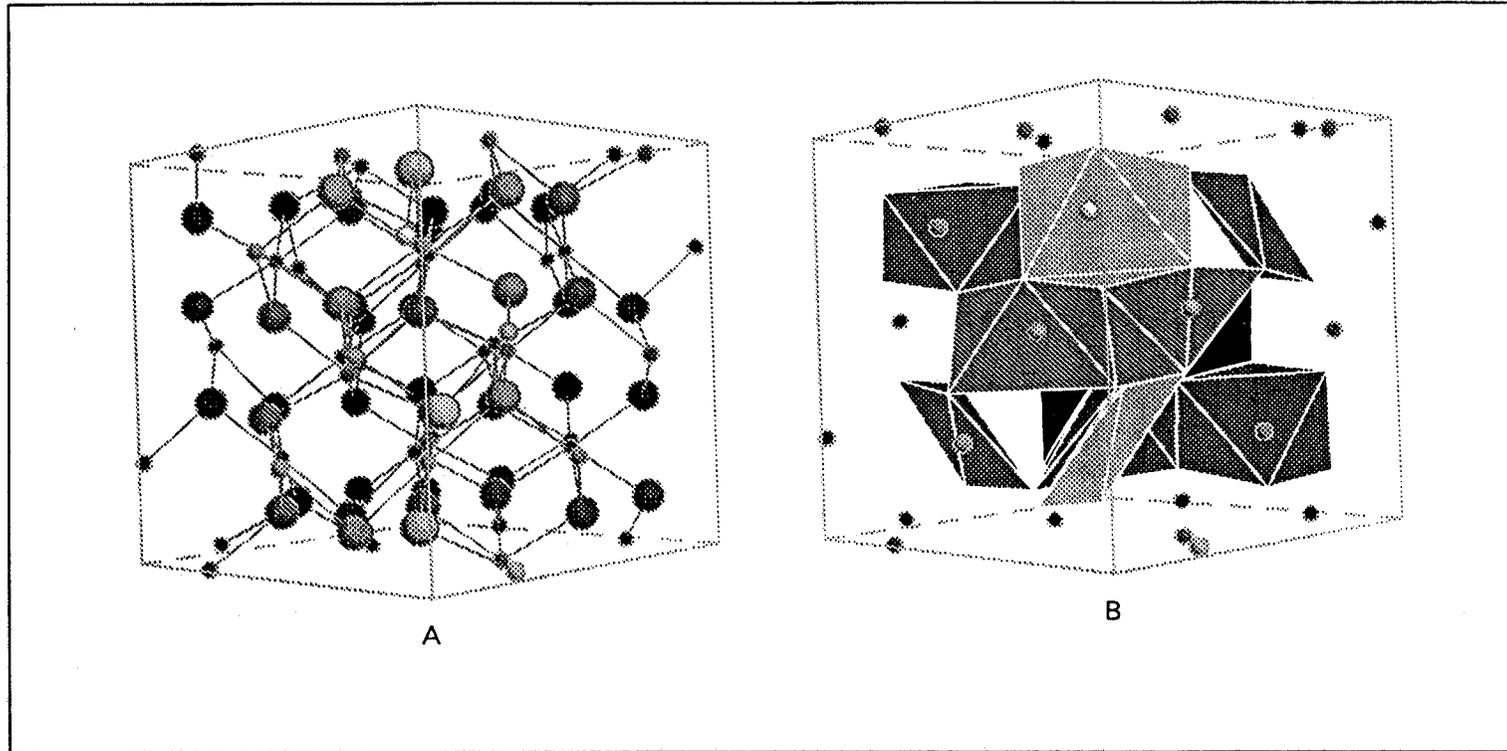
**Tabla VI.3**

Datos cristalográficos de los compuestos cristalinos de Lu<sup>3+</sup>

COMPUESTO	MODELO	ABS-SCA PAR	R(Å)	N	Ref.
[Lu(H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> ] <sup>3+</sup>	I	Lu-O	2,33	7,9	74
Lu(OH) <sub>3</sub>	II	Lu-O	2,24	6,0	75
		Lu-O	4,03	6,0	
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	III	Lu-O	2,23	6,0	76
		Lu-Lu	3,44	6,0	
		Lu-Lu	3,94	6,0	



**Figura VI.18** Celda unidad del  $\text{Lu}(\text{OH})_3$  cristalino. (A) Posición relativa de los átomos mostrando los enlaces Lu-O. (B) Esquema mostrando los octaedros que comparten los vértices.



**Figura VI.19** Celda unidad del  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  cristalino. (A) Posición relativa de los átomos mostrando los enlaces Lu-O. (B) Esquema mostrando los octaedros que comparten los vértices.

describirse como formado por tres tipos de lutecio no equivalentes situados en el centro de octaedros ligeramente distorsionados. Como puede apreciarse en la figura VI.19, en la que se han representado dos perspectivas de la celda unidad, la estructura es más compacta que la del hidróxido, debido a que los octaedros están más próximos entre sí. Como consecuencia de ello, hay doce contribuciones Lu-Lu para distancias inferiores a 4,0Å, seis a 3,44Å y seis a 3,94Å incluidas también en la Tabla VI.3 (MODELO III) (76). Las estructuras de los compuestos que se incluyen en esta tabla se han simplificado promediando las distancias próximas entre sí ( $\Delta R \leq 0.03\text{Å}$ ).

Una vez conocidos los entornos de coordinación estables en los que el ión Lu(III) está rodeado de átomos de oxígeno, el análisis de los espectros EXAFS se realizó en dos etapas. En la primera, dichos espectros fueron comparados con los espectros calculados a partir de los parámetros estructurales (distancia de enlace y número de coordinación) de los compuestos cristalinos o el acuocomplejo descritos anteriormente. Una vez determinada a que estructuras eran más similares, se llevó a cabo un proceso iterativo de ajuste no lineal del espectro EXAFS experimental dejando oscilar los parámetros estructurales en torno al valor del compuesto cristalino con el que presentaban más semejanzas. Los parámetros de ajuste no estructurales, factor de Debye-Waller,  $\Delta\sigma^2$ , y corrección del potencial interno  $\Delta E_0$ , se dejaron libres, aunque se intentó mantener una coherencia para todo el conjunto de muestras: enlaces similares en diferentes muestras deben tener factores de Debye-Waller y correcciones de potencial interno análogos.

En general se ha intentado mantener esa coherencia en todo el proceso de ajuste. En cada caso se ha miminizado la varianza -la diferencia entre el espectro experimental- y el calculado, pero sin perder de vista que el objetivo del análisis no es el nero ejercicio matemático de reproducción de la señal experimental. Esto siempre puede conseguirse incrementando el número de

capas y dejando todos los parámetros variar sin límite. Lo que aquí se ha pretendido es determinar de forma inequívoca a que entorno tipo se parece más el lutecio en las muestras estudiadas. Para ello se ha reducido el número de capas al mínimo, tres en el caso más complejo, y los parámetros de ajuste no estructurales se han mantenido entre ciertos valores, e.g. para las contribuciones Lu-O  $-8,5 < \Delta E_0 < -6,1$  eV y para las Lu-Lu  $10 < \Delta E_0 < 17$ .

Los parámetros obtenidos para los mejores ajustes de los espectros EXAFS de cada una de las cuatro muestras, así como sus desviaciones estándar, calculadas a partir de la matriz de covarianza y del nivel de ruido estimado a partir del cociente señal/ruido en cada barrido, se han incluido en la Tabla VI.4. También en esta tabla está indicado el modelo al cual se aproxima más el entorno obtenido en cada una de las muestras. En la tabla VI.5 se incluye información complementaria sobre el ajuste: rangos de filtrado mediante transformada de Fourier ( $\Delta k$  y  $\Delta R$ ), número de puntos independientes calculados a partir de los mismos  $N_p$ , grados de libertad,  $\nu$ , y bondad del ajuste,  $\epsilon_p^2$ .

Como observación de carácter general, en la Tabla VI.4 se puede apreciar la gran precisión en las distancias de enlace,  $R$  (Å), característica de la técnica, que en el peor de los casos es de tres centésimas de Armstrong. La precisión en los números de coordinación es notablemente inferior, como es normal también cuando se emplea esta técnica. En estos parámetros no son de extrañar errores del 15-20%, aunque en nuestro caso la indeterminación en la contribución más intensa, capa Lu-O a la distancia más corta, es del orden del 1-2%.

En relación a la información contenida en la Tabla VI.5, los rangos de ajuste vienen determinados por la posición del primer nodo (valor de  $k$  en que la función se anula) y por la aparición del umbral de absorción  $L_{II}$ . Como el número de capas se ha reducido al mínimo, los grados de libertad son altos en todos los casos (se podrían incluir hasta cuatro capas más) lo que aumenta la fiabilidad del ajuste. La bondad del mismo se ha estimado matemáticamente con el

**Tabla VI.4**

Parámetros de coordinación para las muestras Lu-montmorillonita tratadas 6h al aire a las temperaturas indicadas, obtenidos a partir del ajuste de los espectros EXAFS medidos a la temperatura del nitrógeno líquido. Las desviaciones estándares han sido calculadas a partir de la relación señal/ruido estimada para cada barrido.

MUESTRA	CAPA	N	R(Å)	$\Delta\sigma^2(\text{Å}^2) \times 10^{-3}$	$E_0$ (eV)
Sin tratamiento	Lu-O (MOD.I)	$7,7 \pm 0,1$	$2,30 \pm 0,01$	$8,0 \pm 0,6$	$-8,6 \pm 0,3$
300°C aire	Lu-O (MOD.I)	$6,5 \pm 0,1$	$2,29 \pm 0,01$	$9,4 \pm 0,5$	$-7,3 \pm 0,2$
500°C aire	Lu-O (MOD.II+III)	$5,9 \pm 0,1$	$2,22 \pm 0,01$	$14,7 \pm 0,3$	$-6,5 \pm 0,1$
	Lu-Lu (MOD.III)	$2,8 \pm 0,4$	$3,28 \pm 0,01$	$13,2 \pm 1,4$	$17,0 \pm 1,2$
	Lu-O (MOD.II)	$5,8 \pm 0,3$	$4,07 \pm 0,02$	$32,7 \pm 2,9$	$-7,0 \pm 0,5$
700°C aire	Lu-O (MOD.III)	$5,4 \pm 0,2$	$2,22 \pm 0,01$	$14,6 \pm 0,8$	$-6,1 \pm 0,3$
	Lu-Lu (MOD.III)	$2,8 \pm 0,8$	$3,33 \pm 0,03$	$12,3 \pm 3,6$	$10,0 \pm 2,7$

parámetro  $\epsilon_0^2$ , el cual presenta valores muy bajos en todos los casos, con excepción de la muestra tratada a 500°C. Por último hay que señalar que en la muestra tratada a temperatura ambiente y en la tratada a 700°C se ha ajustado directamente el espectro EXAFS sin filtrar. En las representaciones que se discuten a continuación se observa que con ello el espectro parece menos limpio y el ajuste peor, pero así se aumenta el número de puntos independientes del espectro y se elimina una manipulación matemática del mismo, posible fuente de distorsión. A continuación se hace una discusión detallada de los resultados para cada una de las muestras.

Comenzando con la muestra tratada a temperatura ambiente, teniendo en cuenta que presenta un espaciado basal  $\sim 15\text{\AA}$ , lo cual indica que el ion interlaminar se encuentra hidratado, y que el orden alrededor del ion Lu(III) no se mantiene por encima de la primera esfera de coordinación puesto que hay una sola contribución en el espectro de EXAFS y un pico en la Transformada de Fourier, es probable que el ion lutecio retenga agua en su primera esfera de coordinación, en una estructura similar a la que presenta el acuocomplejo, Tabla VI.3 (MODELO I). Estas expectativas se confirman con los resultados obtenidos del ajuste de los datos EXAFS, que proporciona los parámetros incluidos en la Tabla VI.4, los cuales son muy similares a los datos estructurales del acuocomplejo, tanto en distancia (2,30 frente a 2,33Å), como en número de coordinación (7,7 frente a 7;9). En las figuras VI.20 y VI.21 donde se incluyen los espectros originales y el espectro teórico, en el espacio  $k$  y  $R$ , respectivamente.

En la muestra calentada a 300°C, figura VI.22 y VI.23, todos los parámetros de ajuste son similares, siendo la única diferencia la disminución en el número de coordinación para la contribución Lu-O (7,7 en Lu-MT sin tratar y 6,5 en Lu-MT, tratada a 300°C en aire), indicando que estas muestras retienen básicamente la estructura del acuocomplejo deshidratado. Adicionalmente, el factor de Debye-Waller ( $\Delta\sigma^2$ ) es ligeramente superior, atribuible a un aumento

Tabla VI.5

Rangos de filtrado de las transformadas de Fourier, número de puntos independientes  $N_p$ , de grados de libertad  $\nu$  y valores de la bondad en el ajuste ( $\epsilon_\nu^2$ ).

MUESTRA	$\Delta k$	$\Delta R$	$N_p$	$\nu$	$\epsilon_\nu^2$
Lu-MT R.T.*	3,2-12,0	0,0-4,0	23,0	19,0	1,2
Lu-MT 300°C aire	2,9-12,0	0,0-4,0	23,0	19,0	1,2
Lu-MT 500°C aire	2,9-12,0	0,0-4,5	26,0	14,0	32,2
Lu-MT 700°C aire*	3,2-12,0	0,0-4,0	23,0	15,0	2,5

\* Se han usado los datos sin filtrar, con objeto de aumentar los grados de libertad.  $\Delta k$  y  $\Delta R$  indican los rangos de ajustes.

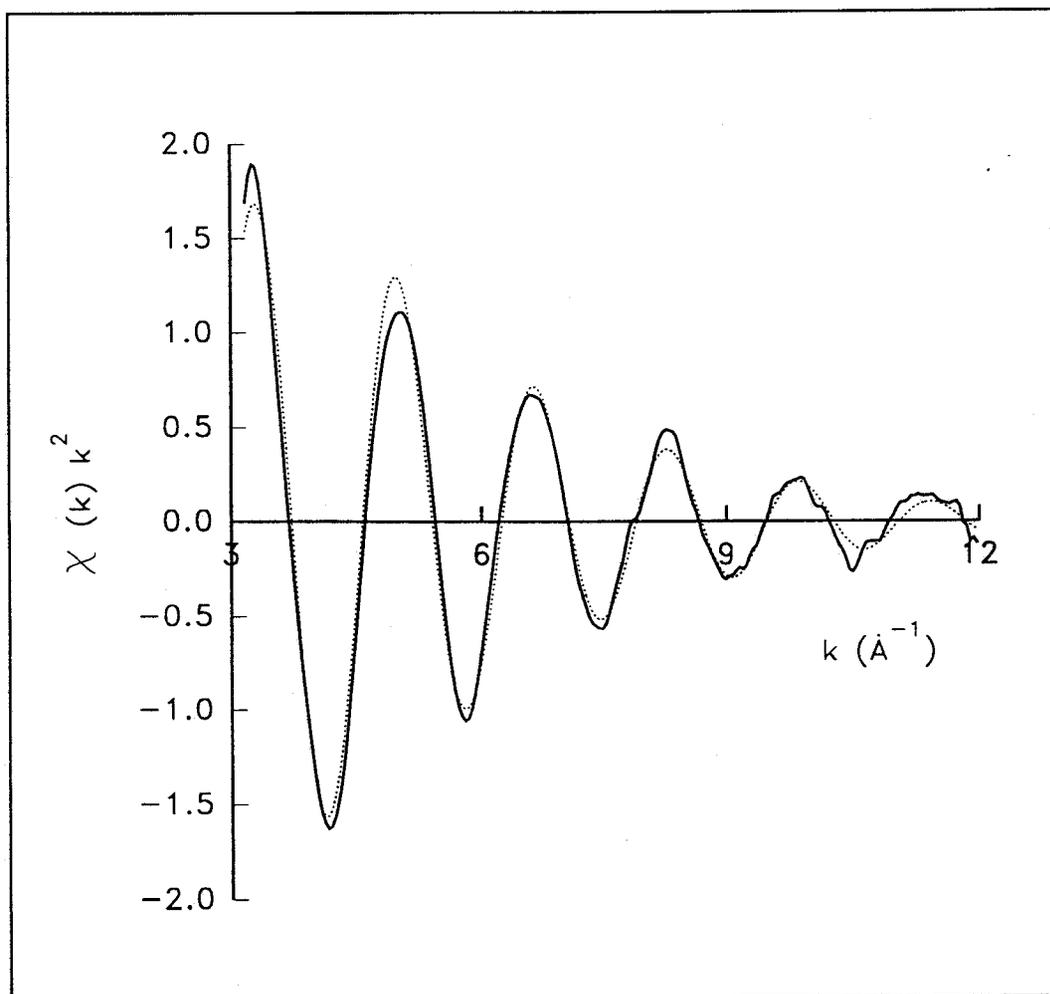
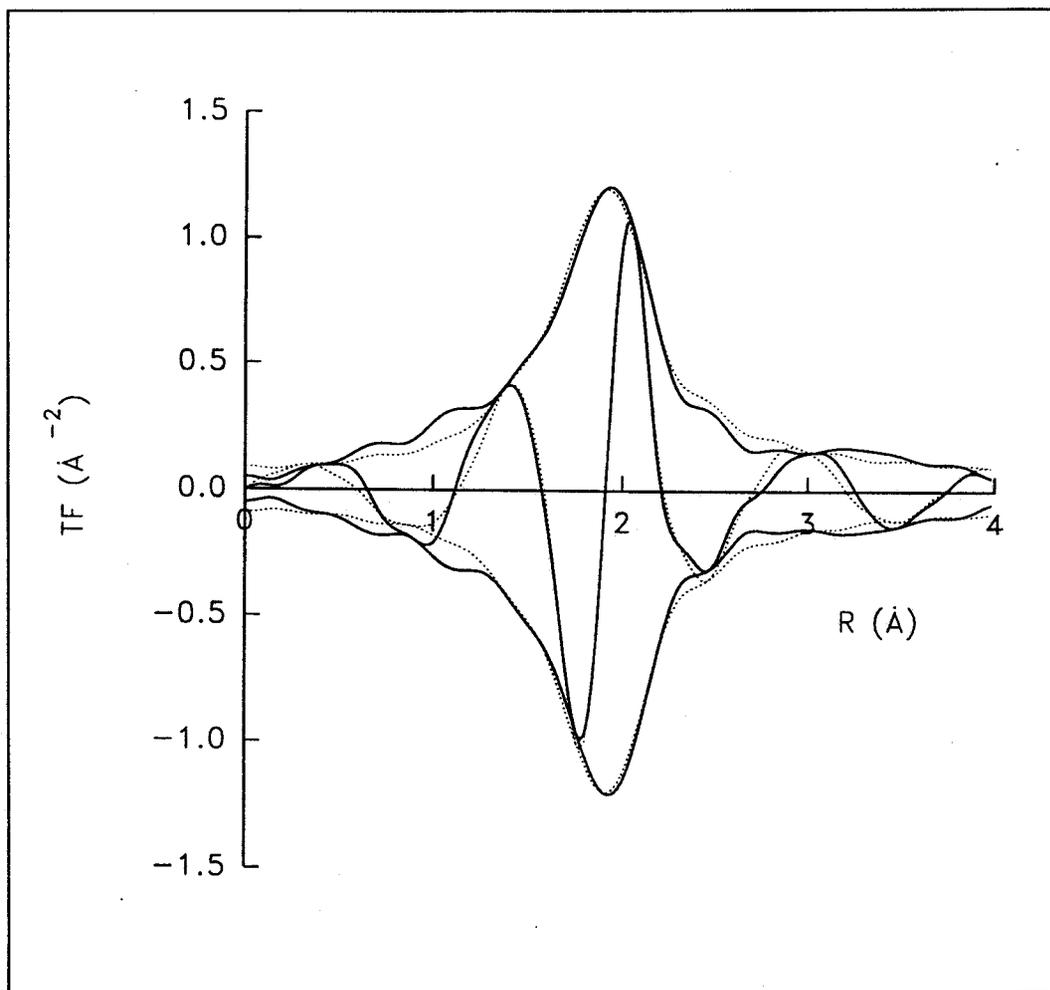


Figura VI.20 Espectro EXAFS de los datos crudos (-) y ajuste (···) en el espacio  $k$ , para Lu-MT sin tratar.



**Figura VI.21** Transformada de Fourier ( $k^2$ ,  $\Delta k= 3.2-12.0\text{\AA}$ ) del espectro EXAFS de los datos crudos (-) y ajuste ( $\cdots$ ), para Lu-MT sin tratar.

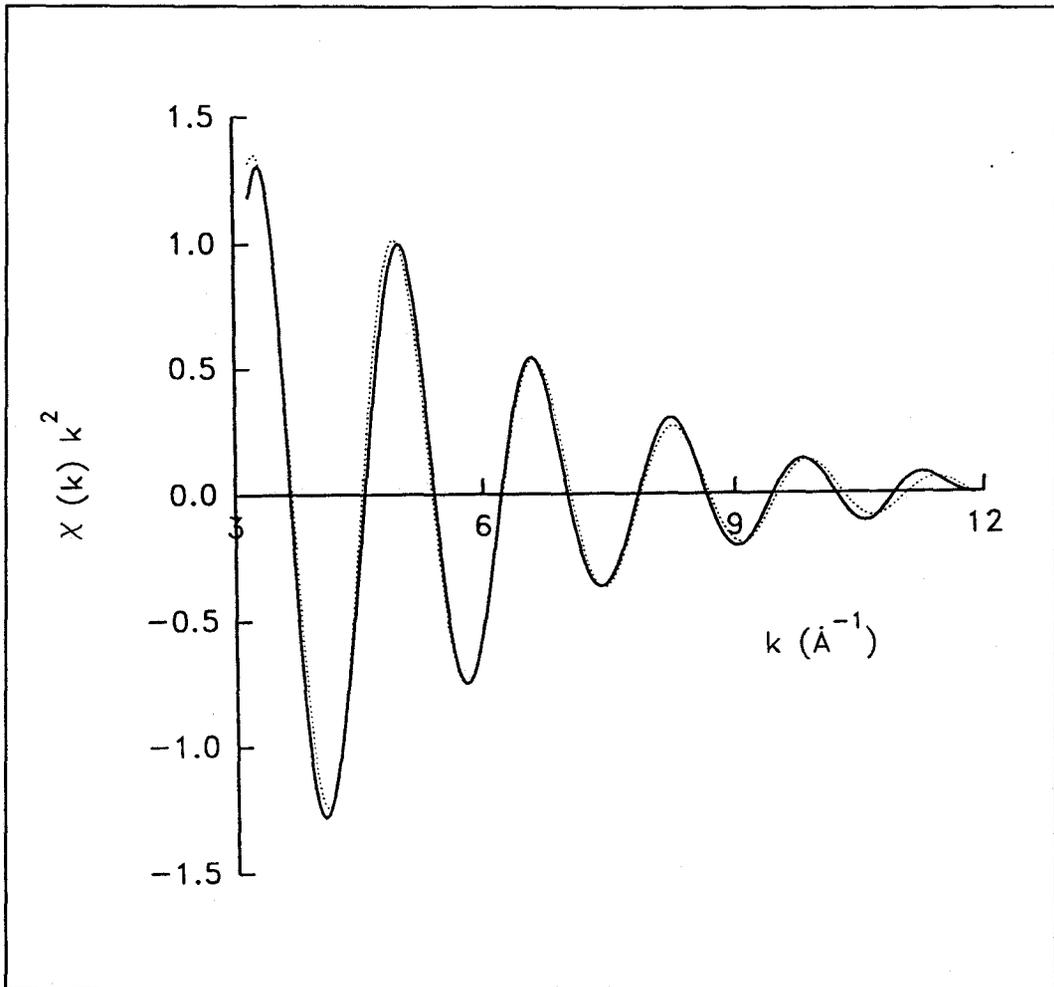
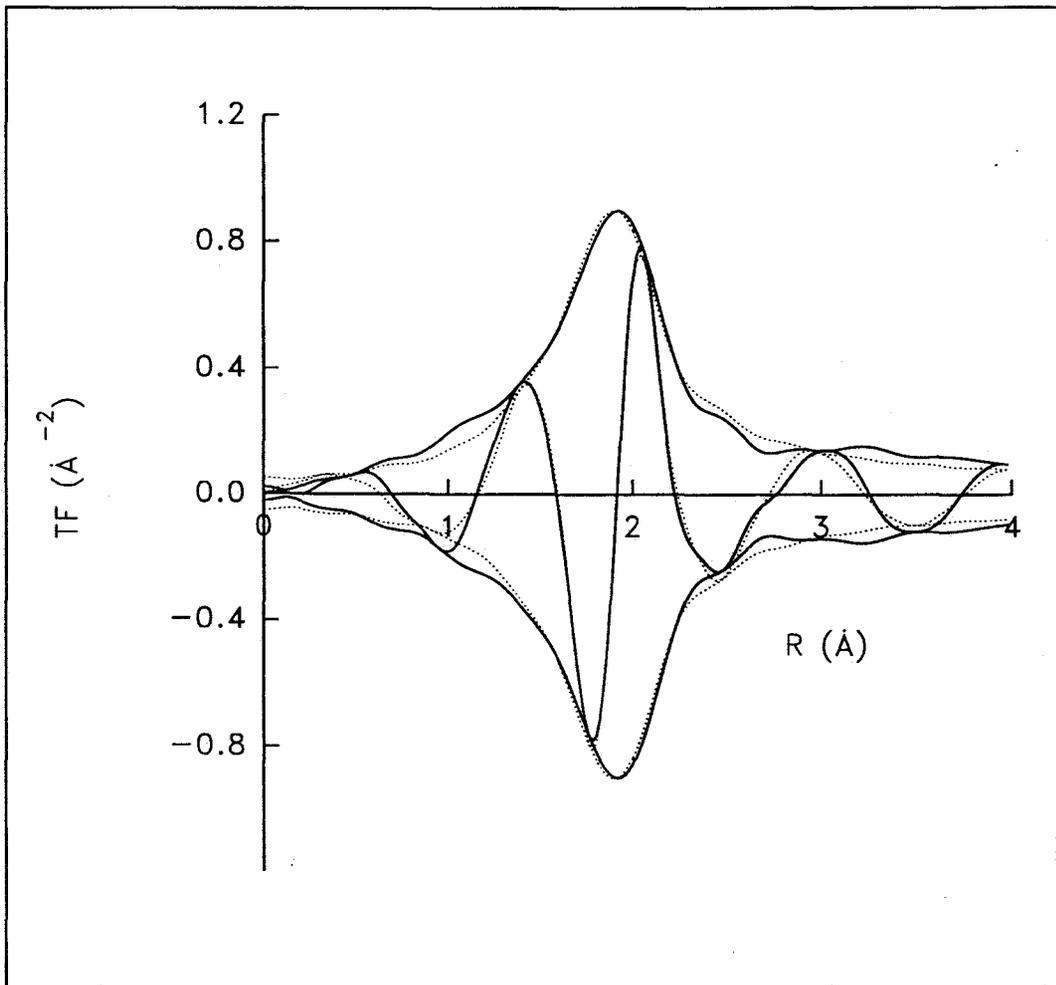


Figura VI.22 Espectro EXAFS de los datos filtrados (-) y ajuste (···) en el espacio  $k$ , para Lu-MT tratada en aire 6h a 300°C.



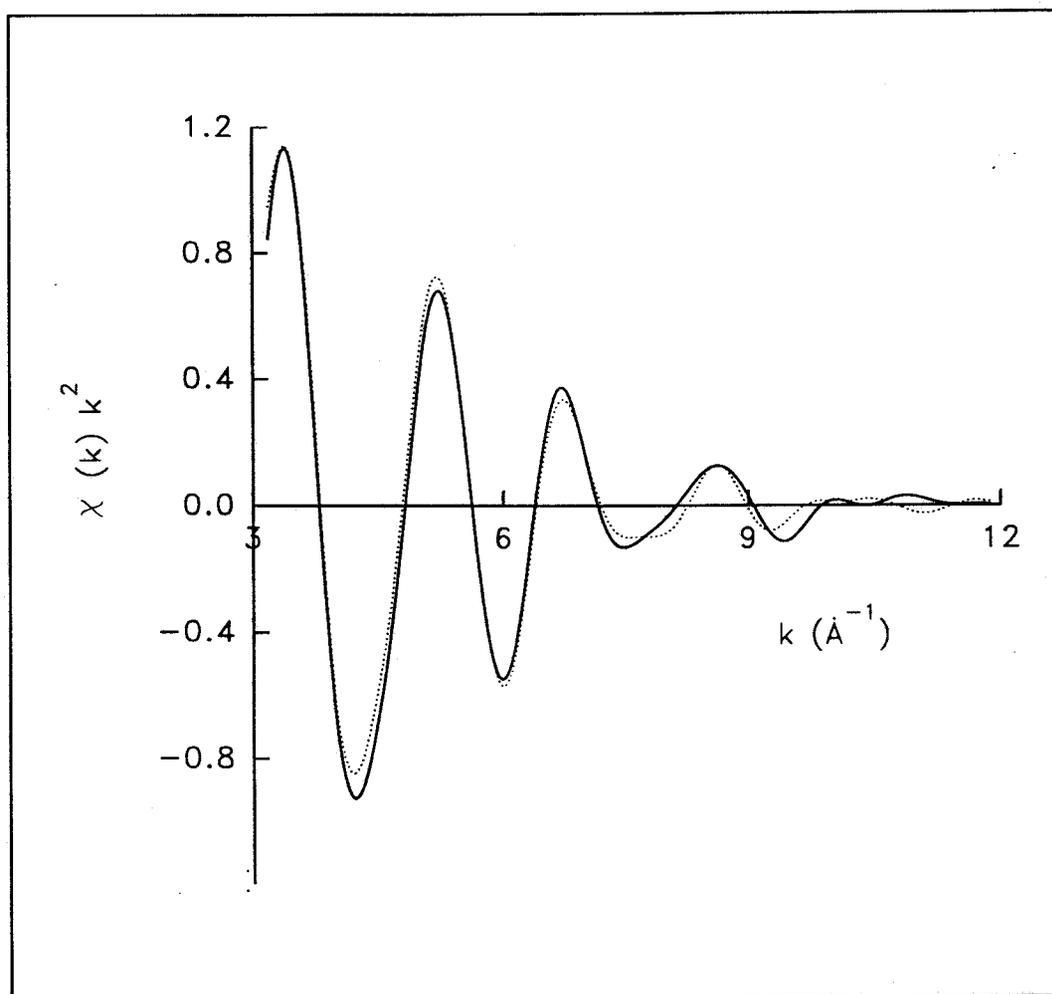
**Figura VI.23** Transformada de Fourier ( $k^2$ ,  $\Delta k = 3.2-12.0 \text{ \AA}$ ) del espectro EXAFS de los datos filtrados (-) y ajuste (··), para Lu-MT tratada 6h en aire a  $300^\circ\text{C}$ .

en el desorden o a la presencia de heterogeneidad, inducida por este tratamiento térmico. La distancia de coordinación permanece igual que en la muestra inicial, dentro de un límite de precisión de  $\pm 0,01 \text{ \AA}$ .

En ambas muestras, y como se ha indicado antes, se obtiene una mayor precisión en la distancia de coordinación (error  $<0,5\%$ ) que en el número de coordinación ( $\sim 1-2\%$ ). Sin embargo, es de destacar que las desviaciones estándares de los parámetros EXAFS en ambas muestras son mucho más pequeñas que las usuales en esta técnica. Los factores de Debye-Waller ( $\Delta\sigma^2$ ), relacionados con el desorden estático y térmico, son del orden de  $8-9 \times 10^{-3}$ , similares a los valores obtenidos previamente por otros autores (77) y la corrección del potencial interno ( $E_0$ ), está entre  $-5$  y  $-10$  eV, como para cada contribución Lu-O en todas las muestras.

Las muestras tratadas a  $500^\circ\text{C}$  y  $700^\circ\text{C}$  presentan marcadas diferencias estructurales con respecto a las anteriores. El espectro de la muestra tratada a  $500^\circ\text{C}$  no ha podido ajustarse con ningún conjunto de parámetros de los modelos anteriormente citados, acuocomplejos, hidróxidos u óxidos. Por tanto, hemos tenido que probar diferentes combinaciones de los modelos I-III, siendo necesario por ello un mayor número de capas obteniéndose un alto grado de imprecisión en los parámetros de ajuste y valores más elevados del parámetro  $\epsilon_0^2$  y del factor de Debye-Waller. El mejor ajuste, figuras VI.24 y VI.25, se obtiene para una combinación de capas que implica la presencia simultánea de óxido e hidróxido.

El primer compuesto, hidróxido, está representado por contribuciones Lu-O a  $2,24 \text{ \AA}$  y  $4,03 \text{ \AA}$ ; el segundo por Lu-O a  $2,23 \text{ \AA}$  y Lu-Lu a  $3,44 \text{ \AA}$ . Como la primera esfera de coordinación presenta una distancia muy similar en ambos compuestos ( $\Delta R = 0,007 \text{ \AA}$ ), se ha considerado como una sola contribución promediando dichos valores. Las siguientes capas son diferentes tanto en distancia como en naturaleza del átomo retrodispersor y no es necesario un



**Figura VI.24** Espectro EXAFS de los datos filtrados (-) y ajuste (···) en el espacio  $k$ , para Lu-MT tratada en aire 6h a 500°C.

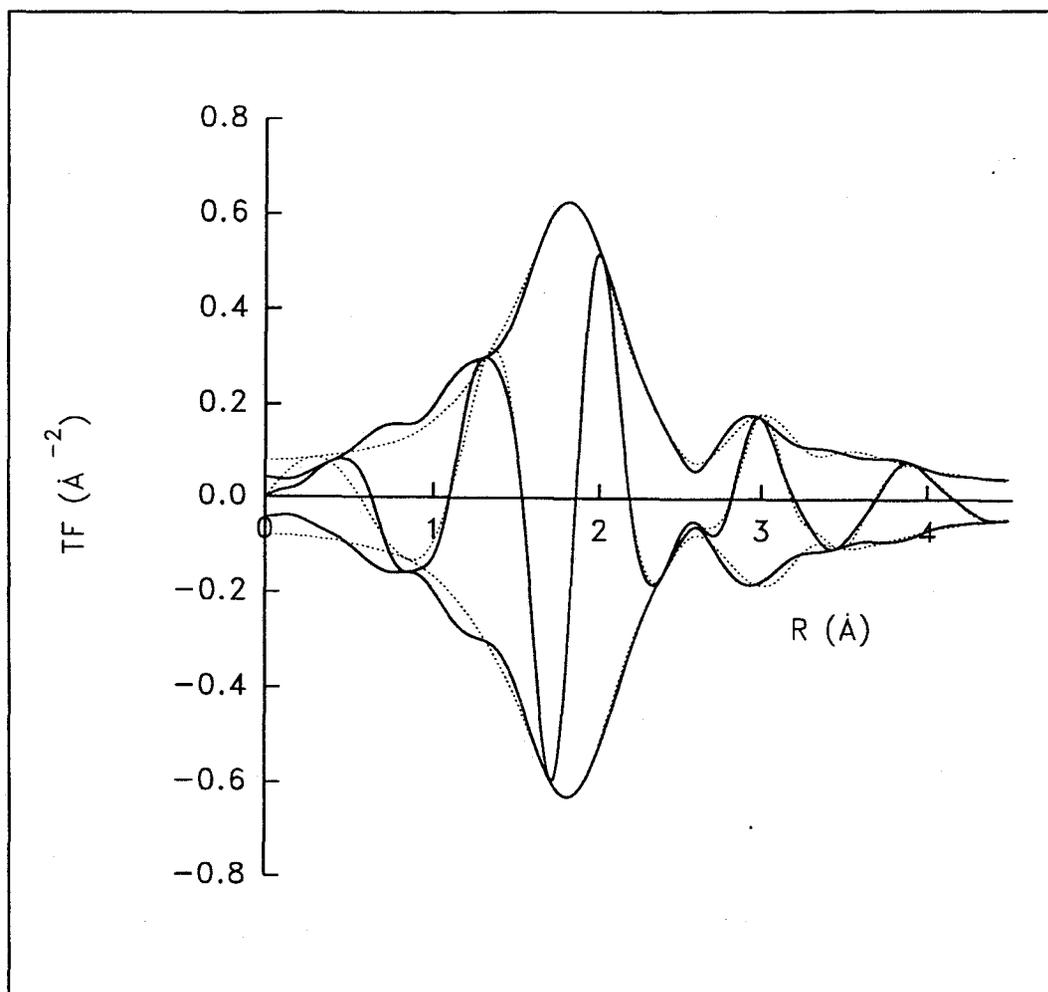


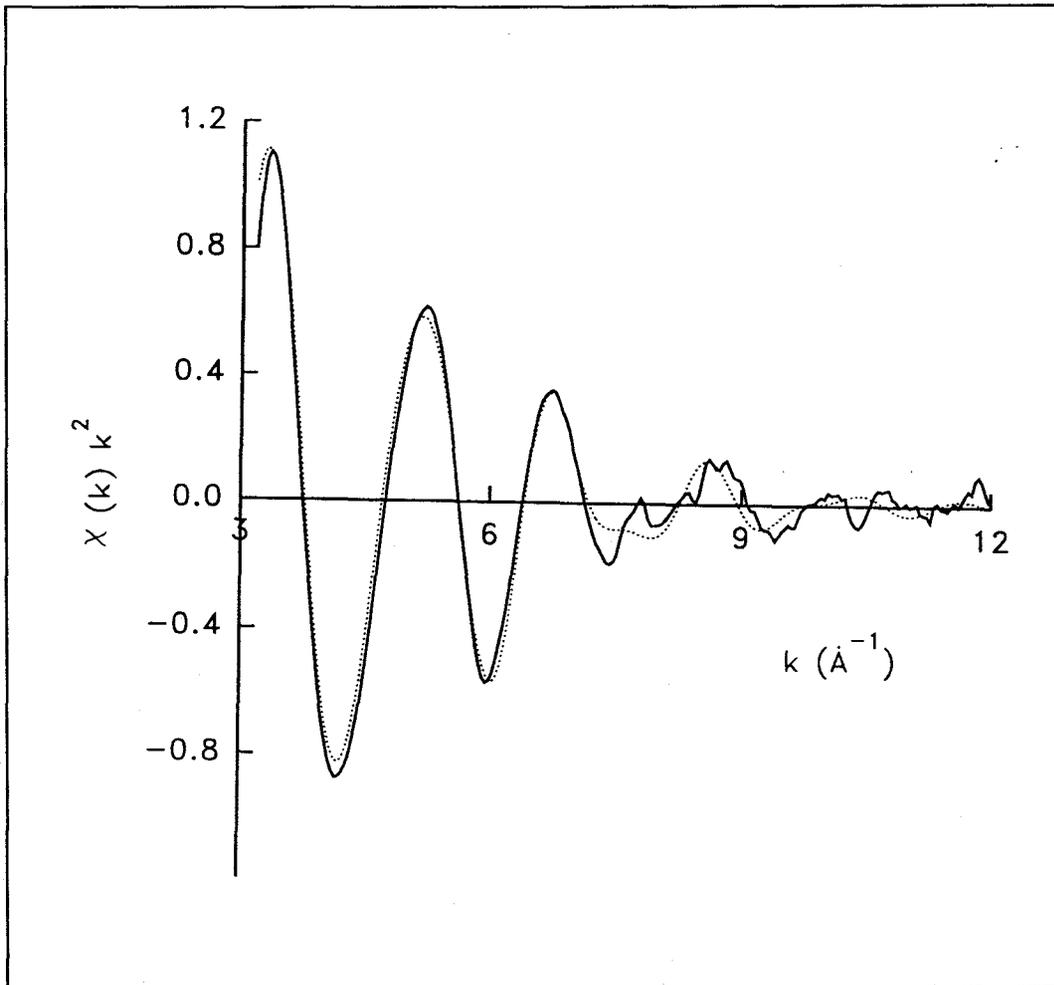
Figura VI.25 Transformada de Fourier ( $k^2$ ,  $\Delta k= 3.2-12.0\text{\AA}$ ) del espectro EXAFS de los datos filtrados (-) y ajuste (---), para Lu-MT tratada 6h en aire a 500°C.

promediado de ellos. De este análisis, se deduce la presencia simultánea del óxido e hidróxido de lutecio en concentraciones comparables, aunque no se puede estimar el porcentaje de cada compuesto.

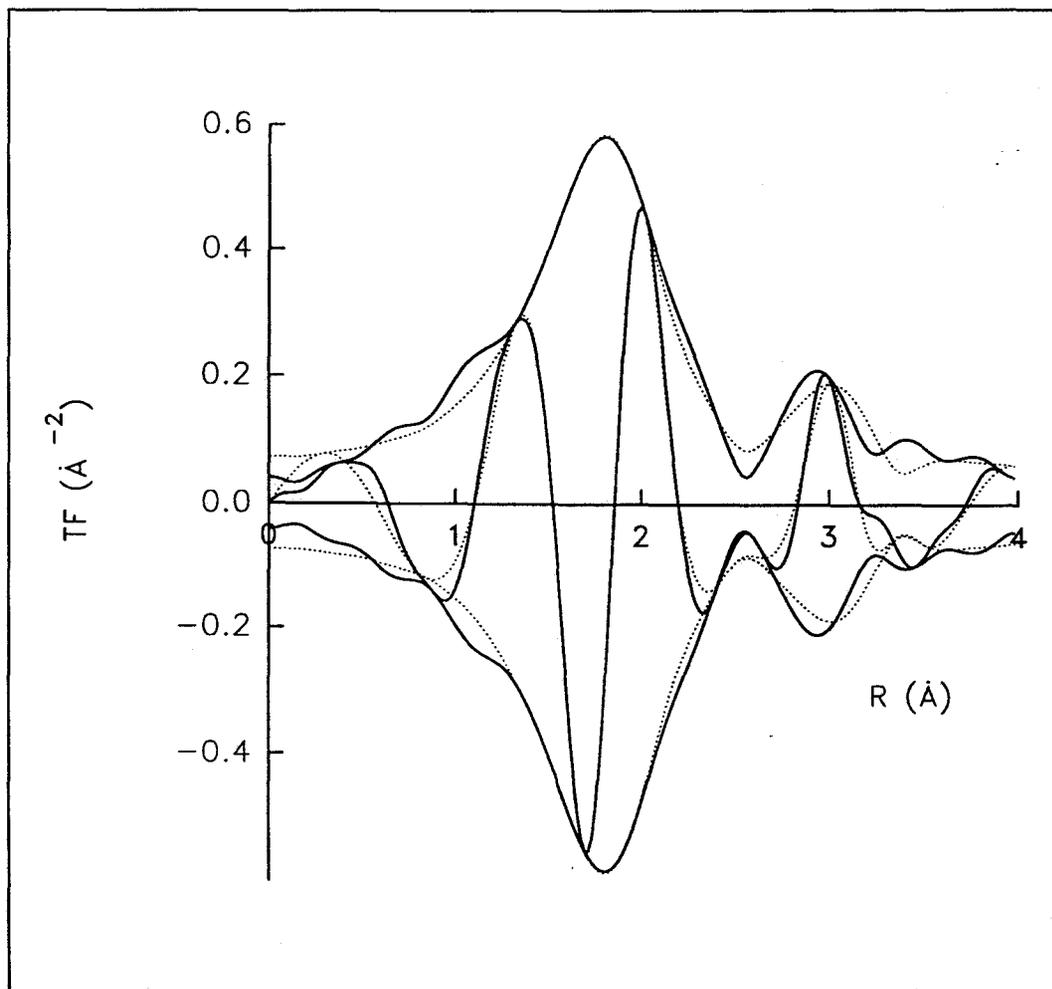
En el caso de la muestra tratada a 700°C el espectro EXAFS, figura VI.26 y VI.27, se ajusta a un solo modelo (MODELO III). En esta muestra hay una disminución tanto en distancia como en el número de coordinación para la primera capa de Lu-O, comparado con las muestras iniciales, en concordancia con los cambios que se producen al pasar de acuocomplejo a óxido de lutecio. El valor del número de coordinación de la contribución Lu-Lu (2,8) es mucho menor que en el del óxido cristalino (6,0), lo cual es lógico teniendo en cuenta que los agregados  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  deben ser bastante pequeños ya que no presentan picos de difracción de Rayos X.

En ambas muestras Lu-MT, tratadas a 500° y 700°C, las desviaciones estándares son inferiores al 1% para la distancia, mientras que para el número de coordinación es mayor, sobre todo en el caso de la contribución Lu-Lu (4% para Lu-O y 20% para Lu-Lu).

Un estudio similar en muestra La-MT mostraba una evolución análoga de las estructuras en torno al ión lantánido, siendo la principal diferencia entre las muestras homoionizadas con lutecio y lantano (70) que en la primera los cambios estructurales de acuocomplejo a óxido son completos tras tratar la muestra a 700°C durante 6 horas, mientras que en La-MT, después de un tratamiento similar, sólo el 50% de los iones presentan este entorno. Una de las razones para esta diferencia podría ser el mayor radio del ion La(III) comparado con el del Lu(III) (1,15 Å frente a 0,93 Å), interfiriendo ello en los cambios estructurales. Además, el acuocomplejo de La(III) es más voluminoso que el correspondiente a Lu(III), dado que contiene 9 moléculas de agua en vez de 8 (74).



**Figura VI.26** Espectro EXAFS de los datos crudos (-) y ajuste (···) en el espacio  $k$ , para Lu-MT tratada en aire 6h a  $700^\circ\text{C}$ .



**Figura VI.27** Transformada de Fourier ( $k^2$ ,  $\Delta k= 3.2-12.0\text{\AA}$ ) del espectro EXAFS de los datos crudos (-) y ajuste (---), para Lu-MT tratada 6h en aire a  $700^\circ\text{C}$ .

## VI.2.Tratamientos hidrotérmicos.

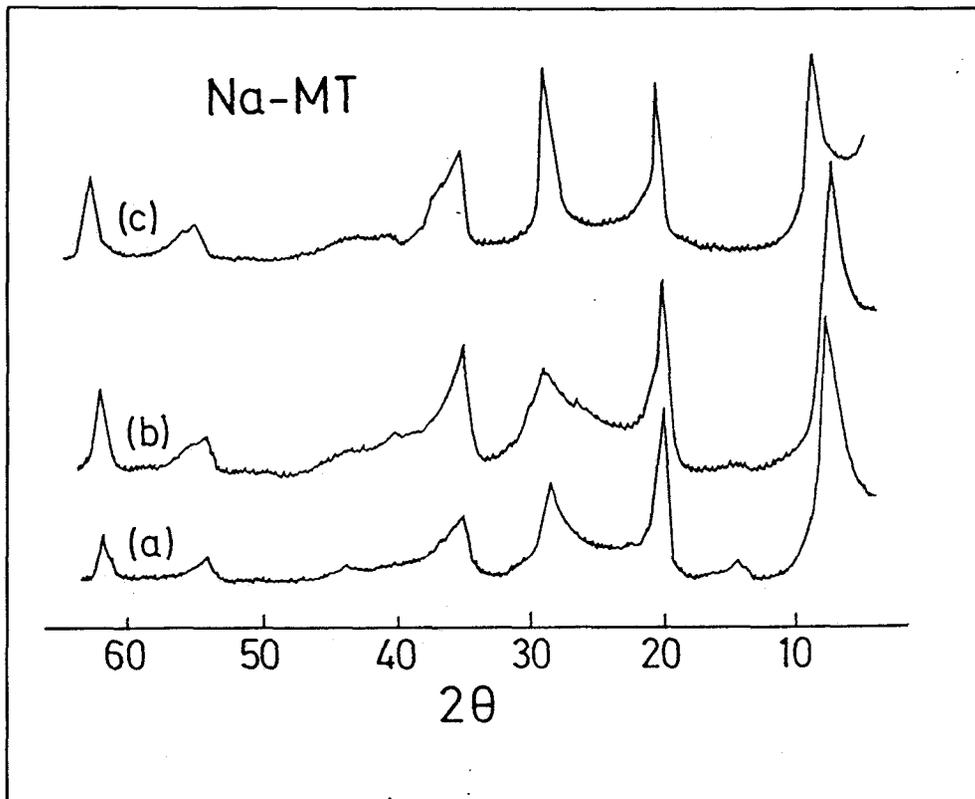
El estudio por **difracción de rayos X**, descrito en la *Tesis Doctoral de M.A.Castro (70)*, indica que mientras que las muestras sódicas son inertes ante los tratamientos hidrotérmicos, tal y como se deduce de sus difractogramas, figura VI.28, las intercaladas con lutecio se ven notablemente afectadas.

Así, en la figura VI.29, se pueden observar las bandas propias de la montmorillonita, basales y *hk* (espaciado interlamilar 14,7 Å), junto a un grupo de nuevas líneas de difracción, algunas de ellas muy agudas, compatibles con la aparición de una nueva fase cristalina, correspondiente a  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . A 500°C, se obtienen diagramas más complejos, los cuales pueden explicarse por la coexistencia de varias fases nuevas, tales como  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , junto con las ya mencionadas.

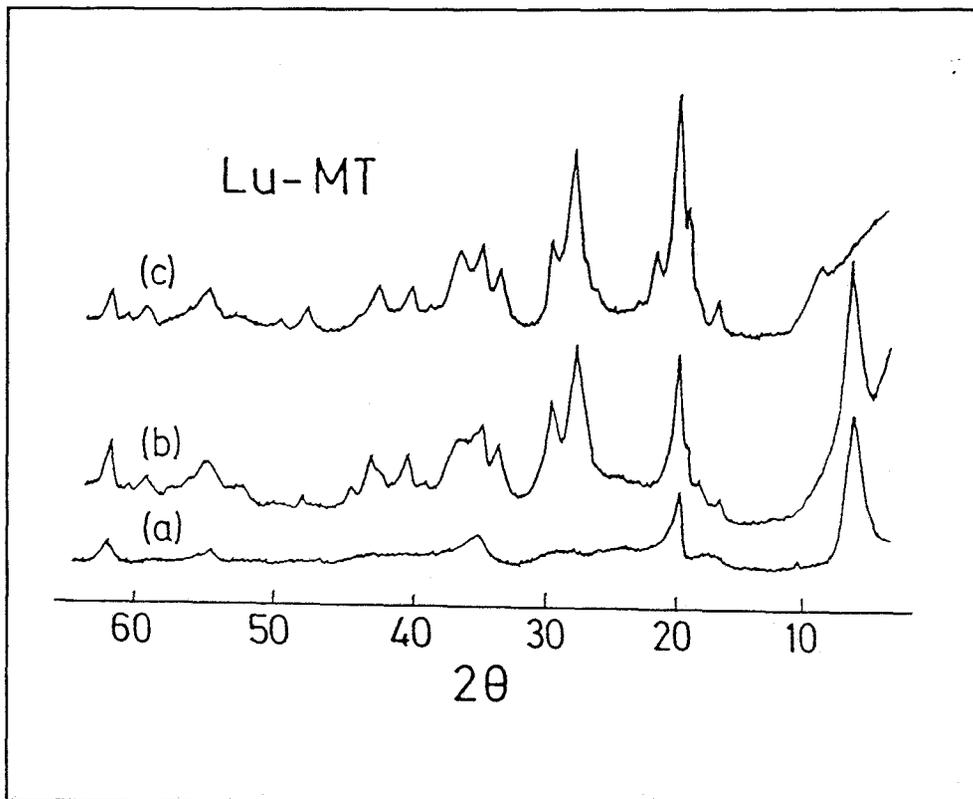
Este resultado implica el desarrollo de un mecanismo de fijación de iones lutecio, consistente en la formación de una nueva estructura cristalina descrita en la literatura sólo a muy altas temperaturas (900°-1800°C) (78).

Ello genera nuevas expectativas en relación con el efecto barrera que las bentonitas pueden ejercer frente a los residuos radiactivos de alta actividad. Es por eso, que en la presente Tesis se ha continuado con el estudio de los tratamientos hidrotérmicos en montmorillonitas intercaladas con lutecio, con el objeto de:

- (i) Examinar el deterioro producido en la red de las esmeectitas como consecuencia de este tratamiento, por medio del microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDX) y espectroscopía MAS-NMR. Se ha realizado este estudio debido a que los diagramas de rayos X denotan la permanencia, en cierto grado, de la estructura de partida.



**Figura VI.28** Diagrama de DRX de Na-MT inicial (a) y tratada hidrotérmicamente bajo una presión de vapor de 10 MPa durante 24h a 400°C (b) y 500°C (c).

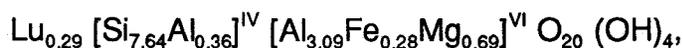


**Figura VI.29** Diagrama de DRX de Lu-MT inicial (a) y tratadas hidrotérmicamente bajo una presión de vapor de 10 MPa durante 24h a 400°C (b) y 500°C (c).

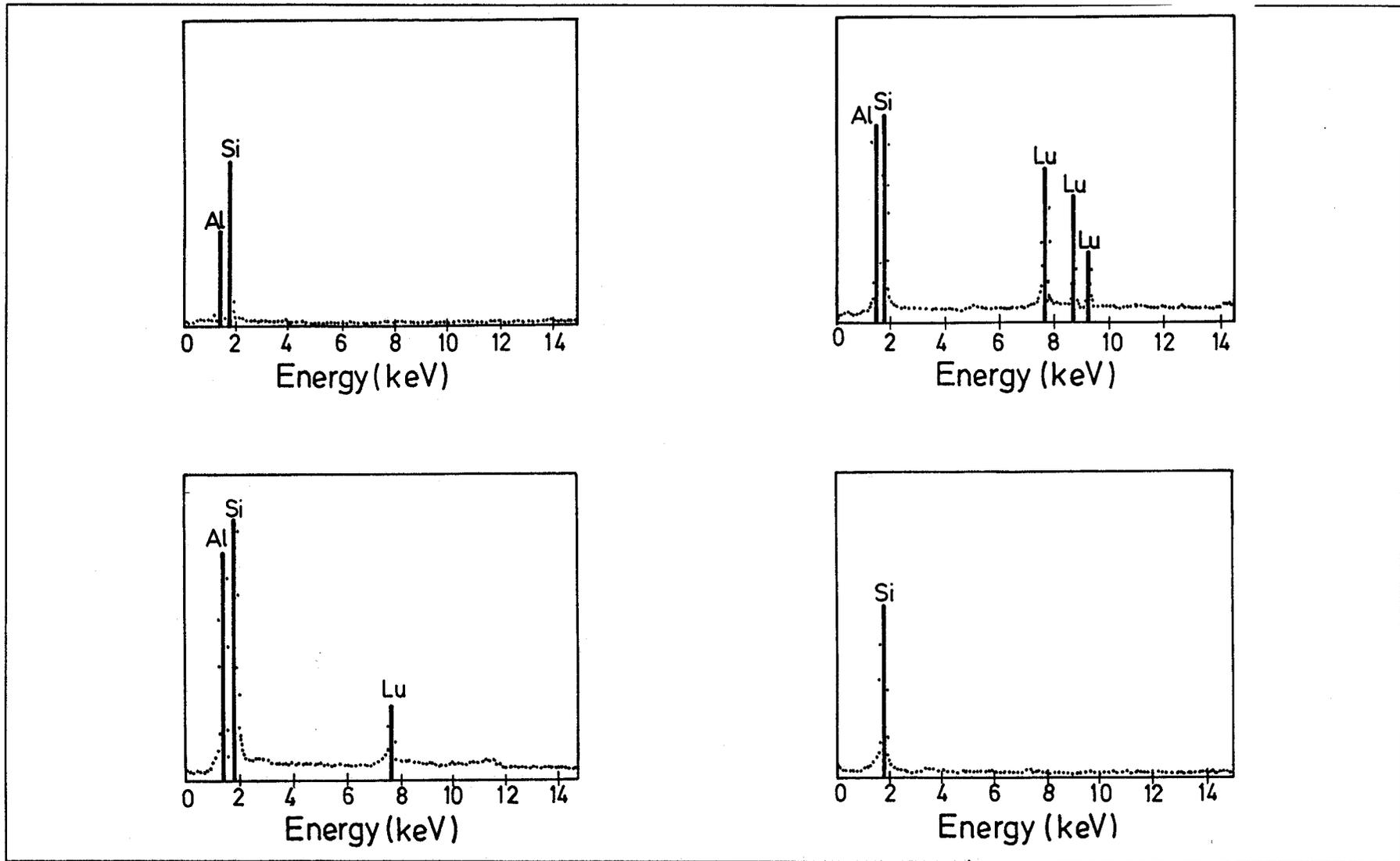
- (ii) Poner de manifiesto si el proceso de generación de la fase disilicato es cuantitativo, por medio de espectroscopía de absorción de rayos X (EXAFS), puesto que a partir de los diagramas de difracción de rayos X no es posible establecer si dicha fase coexiste en el espacio interlaminar con otras especies de lutecio intercambiables con el medio a través del proceso de cambio iónico, típico de estos materiales.

La figura VI.30 muestra las **líneas de emisión de rayos X** para las muestras tratadas hidrotérmicamente a 400°C. En contraposición a la muestra de referencia, Na-MT, la cual presenta una composición homogénea, con una relación Si/Al próxima a la de la muestra sin tratar, las muestras saturadas con lutecio poseen una composición que varía considerablemente de unas partículas a otras. Así, junto con partículas cuya composición es próxima a la muestra sin tratar, nos encontramos otras enriquecidas en aluminio, algunas en cuya composición sólo hay Si y O, y partículas con un alto contenido en lutecio, que se corresponderían con la fase  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Teniendo en cuenta la fórmula estructural de una montmorillonita saturada con iones lutecios:



y considerando que todo el ion de cambio pasase a disilicato, un cálculo estequiométrico sencillo daría lugar a la implicación en el proceso de 6,9 celdas unidad por cada mol de nuevo compuesto, obteniéndose con ello respecto del compuesto inicial, un 9,65% de  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Estos resultados permiten justificar la observación de una nueva fase a través de los diagramas de difracción de rayos X (DRX) y del microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDX), así como la permanencia, en cierto grado, de la estructura de partida, pues de estos cálculos se deduce que sólo el 3,81% del silicio se ve implicado en la



**Figura VI.30** Líneas de emisión de rayos X de Lu-MT tratada hidrotérmicamente durante 24h a 400°C y 10 MPa. análisis de cuatro partículas que muestran composición muy diferente.

generación de esta nueva fase. El 8,40% del aluminio pasaría a sustituir al lutecio como catión de cambio, compensando el déficit de carga remanente.

Con respecto a las muestras tratadas hidrotérmicamente a 500°C, las microfotografías muestran en las partículas, figura VI.31, segregaciones de otras de morfología claramente diferente; sin embargo, no ha sido posible observar las diferentes composiciones por microanálisis de energía dispersiva, ya que no se han encontrado partículas aisladas, por lo que las líneas de emisión de rayos X muestran una composición promedio de las partículas, debido al grosor relativamente elevado de la capa examinada.

En las muestras Na-MT, tratadas hidrotérmicamente, figura VI.32, no se han apreciado variaciones en los **espectros MAS-NMR** para los núcleos  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$ ; sin embargo, se producen progresivos cambios en dichas señales para Lu-MT, figura VI.33, a medida que se eleva la temperatura de reacción, de acuerdo con los datos ya presentados.

A 400°C el espectro de  $^{29}\text{Si}$  muestra un hombro centrado a -89,5 ppm, asignable a un disilicato de lantánido con un ángulo  $\text{SiOSi} \approx 180^\circ$  (32), mientras que a 500°C, ambas señales,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$ , se modifican apreciablemente. La señal correspondiente al aluminio tetraédrico ( $\delta = -67$  ppm) desaparece y se observan varios entornos de silicio con diferentes grados de condensación, desde  $\text{Q}^0$  a  $\text{Q}^4$  (79).

Estas conclusiones son fundamentales para estimar la posible retención de radionucleidos por las "barreras de ingeniería", bentonitas, en los depósitos de residuos nucleares; de ahí, que sea importante poner de manifiesto si el proceso de generación de fase disilicato es cuantitativo o si por el contrario, en fase coexiste con cationes lutecios interlaminares aislados. Para ello, se ha estudiado el entorno local de los iones  $\text{Lu(III)}$ , en las muestras Lu-MT tratadas

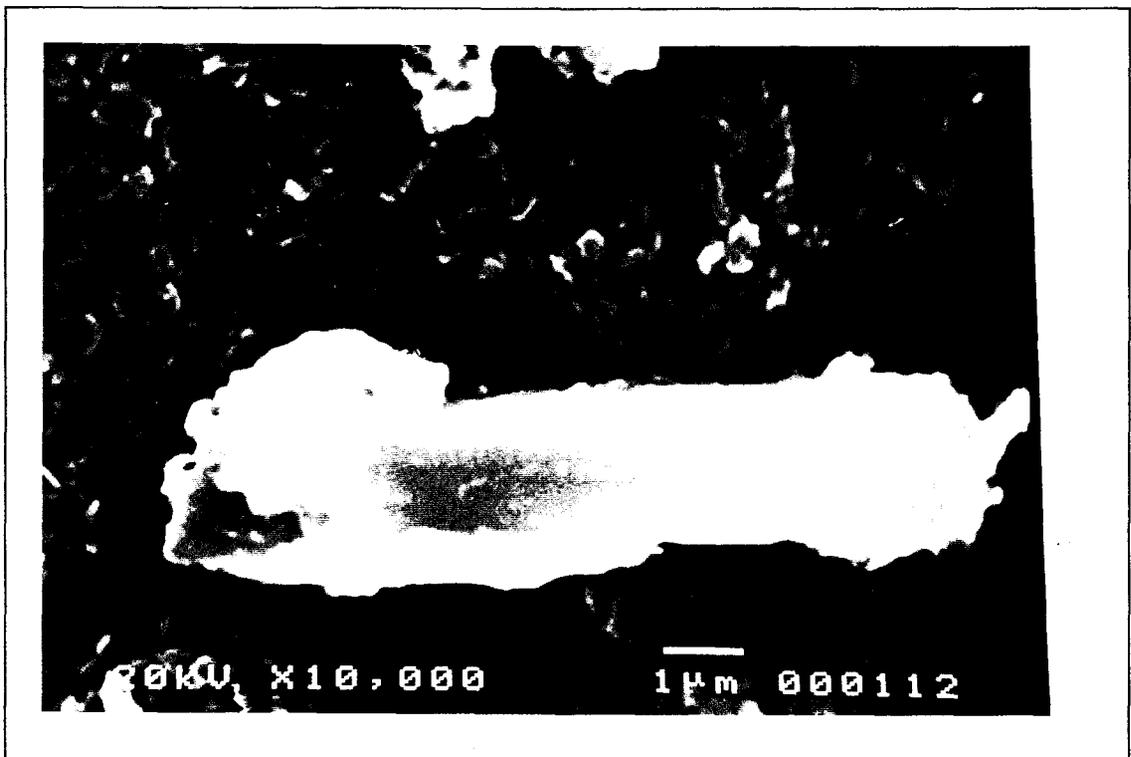
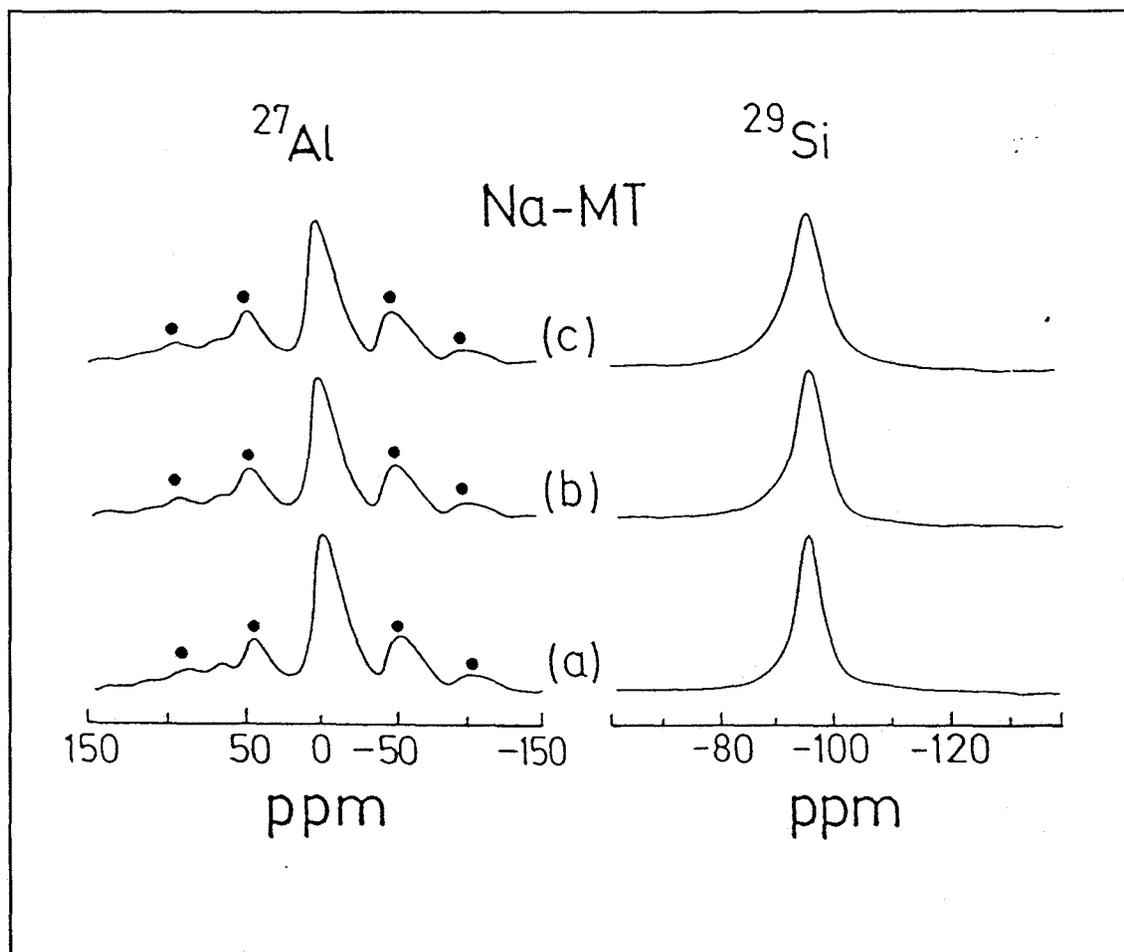
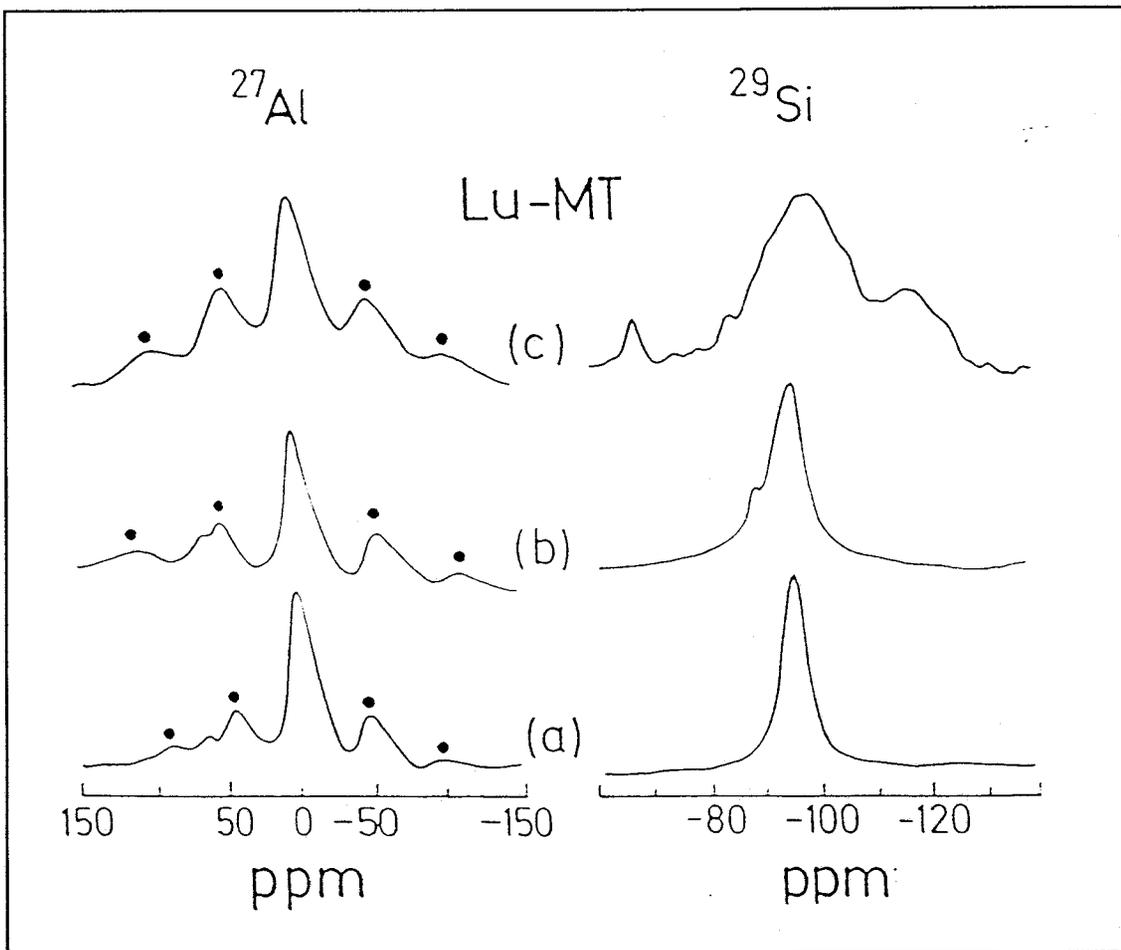


Figura VI.31 Partícula de Lu-MT tratada hidrotérmicamente durante 24h a 500°C y 10 MPa.



**Figura VI.32** Espectro de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR de Na-MT inicial (a) y tratada hidrotérmicamente durante 24h a 10 MPa a 400°C (b) y 500°C (c).



**Figura VI.33** Espectro de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR de Lu-MT inicial (a) y tratada hidrotérmicamente durante 24h a 10 MPa a 400°C (b) y 500°C (c).

hidrotérmicamente a 400°C, por **espectroscopía EXAFS**.

En la figura VI.34 se muestra la función EXAFS sin filtrar de la muestra tratada hidrotérmicamente, observándose diferencias apreciables, tanto en amplitud, como en la posición de los nodos con respecto a las muestras tratadas térmicamente, figura VI.16. El tratamiento hidrotérmico causa un cambio general de la función EXAFS y un desplazamiento del segundo máximo de la transformada de Fourier, figura VI.35.

En esta muestra el mejor ajuste es compatible con la presencia de una fase disilicato,  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , presentada en la figura VI.36, la cual puede describirse como una estructura tipo c (red monoclinica, grupo espacial  $C2/m$ ), siendo éste el único miembro en la familia de disilicatos de lantánidos que es estable desde temperatura ambiente hasta su punto de fusión (78). Este amplio rango de estabilidad es posible explicarlo en base a un empaquetamiento hexagonal compacto de iones oxígeno que contiene cationes lantánidos en huecos octaédricos y silicio en los tetraédricos, en capas paralelas alternas [001]. Los tetraedros  $\text{SiO}_4$  tienen un grado de distorsión muy pequeño, comparado con otras configuraciones de disilicatos (distancia media Si-O=  $1,63 \pm 0,01$  Å). Igualmente, los oxígenos que coordinan octaédricamente a los lantánidos lo hacen de una forma casi regular. Una característica adicional de este tipo de estructuras es el ángulo de 180° que forma la entidad Si-O-Si que constituye el doble tetraedro de la red.

En la Tabla VI.6 (MODELO IV) se presentan los datos cristalográficos del disilicato de lutecio en la Tabla VI.7, los parámetros de ajuste y en la Tabla VI.8 información adicional del ajuste. Las distancias de coordinación, 2,21 Å para Lu-O; 3,44 Å para Lu-Si y 3,52 Å para Lu-Lu, son similares al del disilicato aunque algo más pequeñas que para el cristal ( $\Delta R \leq 0,05$  Å) con desviaciones estándares por debajo del 1%. Los números de coordinación son también algo más

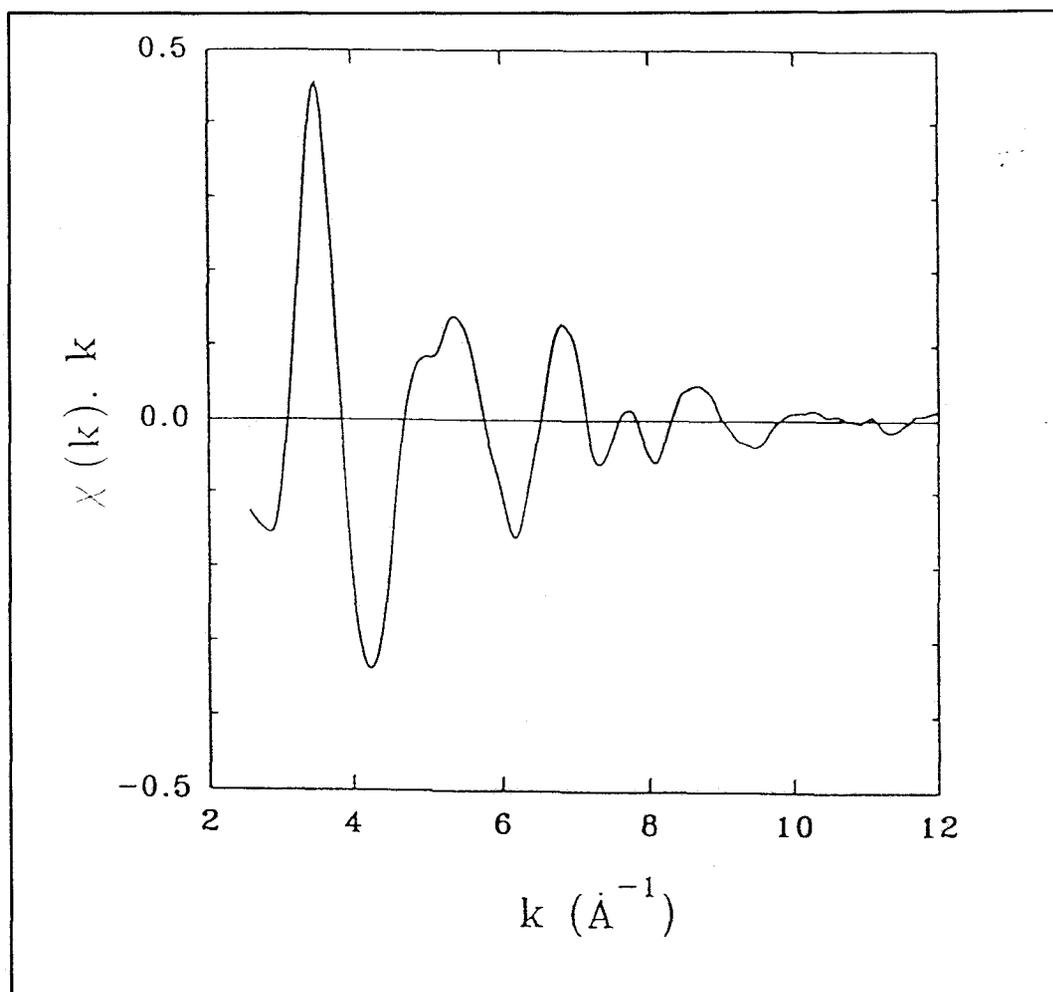
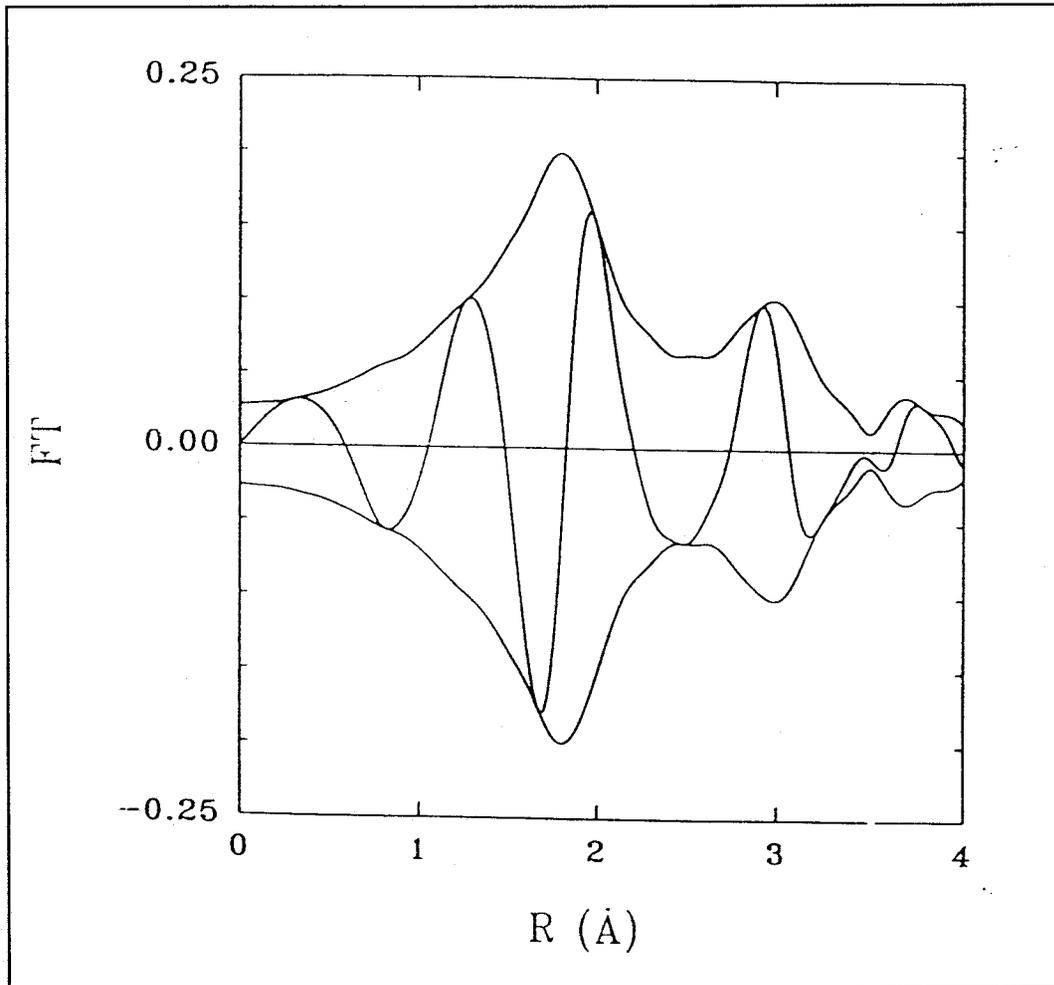


Figura VI.34 Espectro EXAFS, Lu L<sub>III</sub>, de Lu-MT tratado hidrotérmicamente a durante 24h a 400°C y 10 MPa, y equilibrado al aire.



**Figura VI.35** Transformada de Fourier de las oscilaciones EXAFS para Lu-MT tratada hidrotérmicamente durante 24h a 400°C y 10 MPa, y equilibrada al aire.

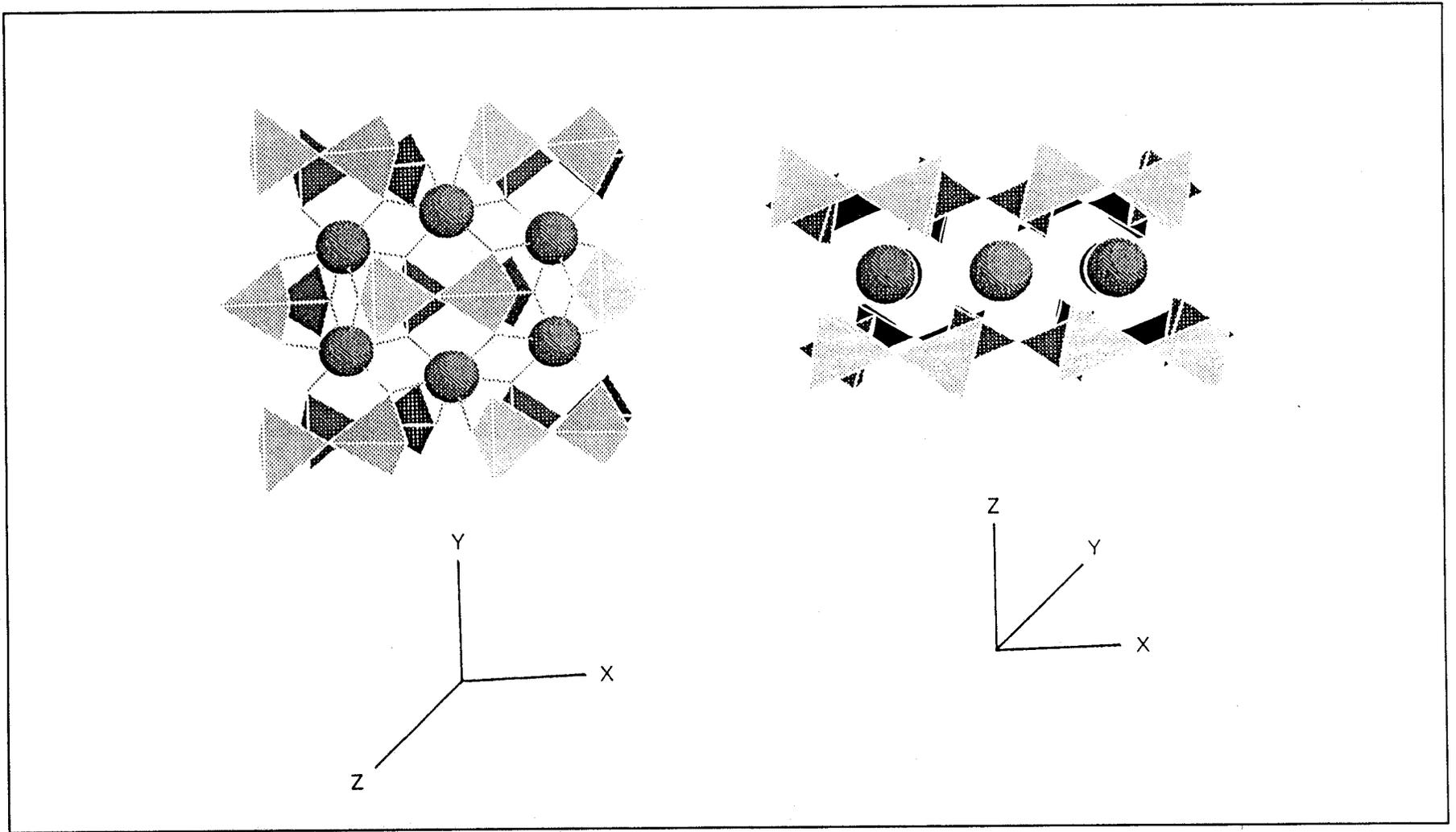


Figura VI.36 Dos perspectivas de la estructura Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

pequeños que los valores obtenidos en el cristal y las desviaciones estándares son del 2 y 10% para la contribución Lu-O y Lu-Si, respectivamente. Los factores de Debye-Waller,  $\Delta\sigma^2$ , y de corrección del potencial interno,  $\Delta E_0$ , siguen la misma tendencia que en las muestras tratadas térmicamente. dado que la esfera de coordinación lu-Si es una clara indicación de la nueva fase disilicato, en las figuras VI.37 y VI.38 se incluyen representaciones en el espacio k y R de dichas contribuciones junto con la primera esfera de coordinación Lu-O, la más intensa del espectro. En dichas figuras puede observarse que ambas contribuciones tienen intensidades comparables, particularmente para valores de k medios y altos. Por último resulta llamativa la gran indeterminación en el número de coordinación de la contribución Lu-Lu. Dicha contribución es minoritaria (N.C.= 1, R= 3,52Å) y está muy próxima a la capa anterior mucho más intensa (Lu-Si, N.C.= 5,6; R= 3,44Å) lo que origina una gran incertidumbre, particularmente en el número de coordinación, inherente a la combinación de distancias que muestra esta estructura cristalina.

A pesar de ello, el ajuste es muy bueno, como puede apreciarse en las figuras VI.39 y VI.40, dado que reproduce razonablemente la señal experimental de un compuesto cristalino (que presumiblemente tendría un número infinito de capas) sólo con las tres capas más intensas (las que aparecen a las distancias más cortas). También es de destacar que como en los espectros anteriores, este espectro no ha sido suavizado ni sometido a ningún procedimiento de filtrado. Todos estos resultados no hacen más que confirmar la información obtenida por difracción de Rayos X. ahora bien, mientras que el examen de los diagramas de difracción no permiten excluir la presencia de otros entornos de coordinación, no cristalinos, en torno a los iones lutecio, ni permite deducir el porcentaje de iones lutecio que forman parte del disilicato cristalino, el análisis de los espectros EXAFS arroja luz sobre esos aspectos. La calidad del ajuste, cuantificado con el parámetro  $\epsilon_v^2$ , indica que el único entorno presente alrededor del ión Lu(III) es el mencionado.

Tabla VI.6

Datos cristalográficos del  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

COMPUESTO	MODELO	ABS-SCA PAIR	R(Å)	N	Ref.
$\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	IV	Lu-O	2,24	6,0	78
		Lu-Si	3,49	6,0	
		Lu-Lu	3,53	2,0	

**Tabla VI.7**

Parámetros de coordinación para la muestra Lu-MT, tratada hidrotérmicamente durante 24h a 400°C y 10 MPa, obtenidos a partir de los espectros recogidos sin tratamiento "in situ" en celdas EXAFS a la temperatura del nitrógeno líquido.

MUESTRA	CAPA	N	R (Å)	$\Delta\sigma^2$ (Å <sup>2</sup> ) x 10 <sup>-3</sup>	E <sub>o</sub> (eV)
400°C 100atm 24h	Lu-O (MOD.IV)	5,3 ± 0,1	2,21 ± 0,01	7,3 ± 0,5	-9,3 ± 0,2
	Lu-SI (MOD.IV)	5,6 ± 0,6	3,44 ± 0,01	9,7 ± 1,6	-0,4 ± 0,7
	Lu-Lu (MOD.IV)	1,0 ± 0,9	3,52 ± 0,03	5,0 ± 5,0	-13,0 ± 4,5

**Tabla VI.8**

Rangos de filtrado de las transformadas de Fourier, número de puntos independientes  $N_p$ , de grados de libertad  $\nu$  y valores de la bondad en el ajuste ( $\epsilon_v^2$ ).

MUESTRA	$\Delta k$	$\Delta R$	$N_p$	$\nu$	$\epsilon_v^2$
Lu-MT 400°C 100 atm*	3,2-11,9	0,0-4,0	23,2	11,2	19,8

\* Se han usado los datos sin filtrar, con objeto de aumentar los grados de libertad.  $\Delta k$  y  $\Delta R$  indican los rangos de ajustes.

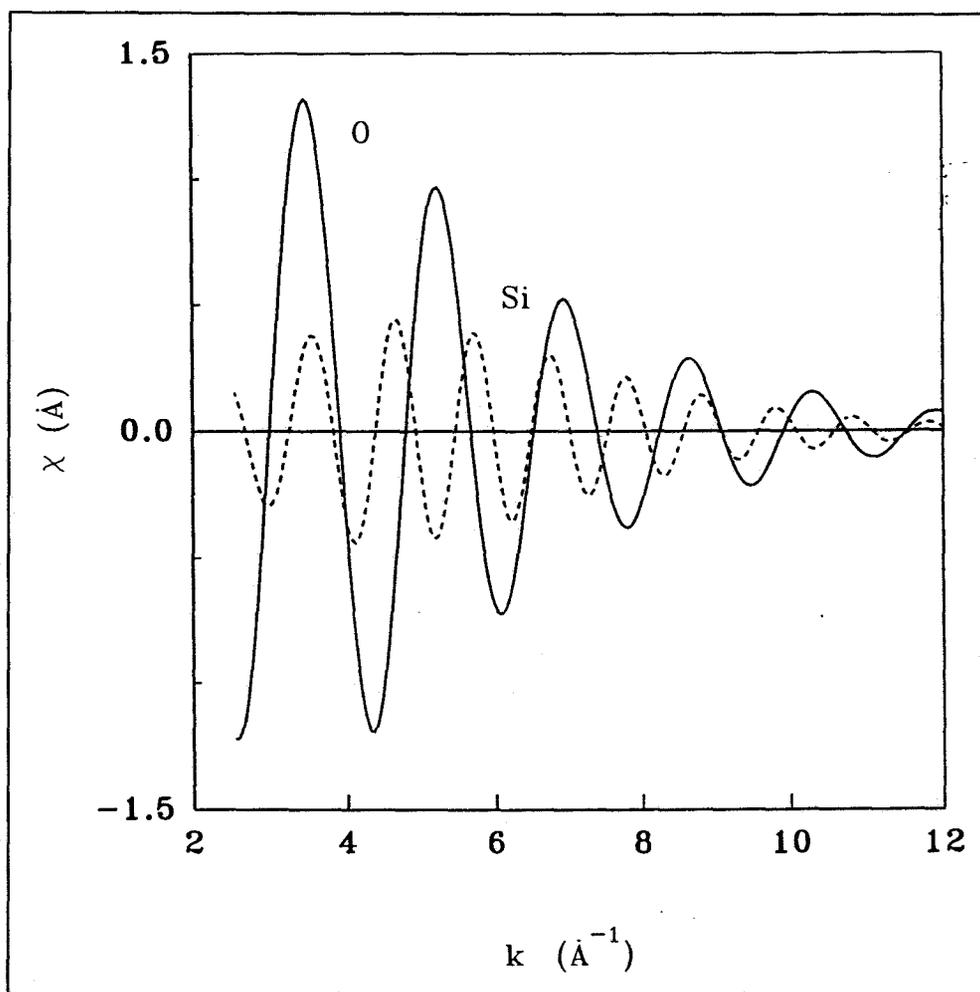
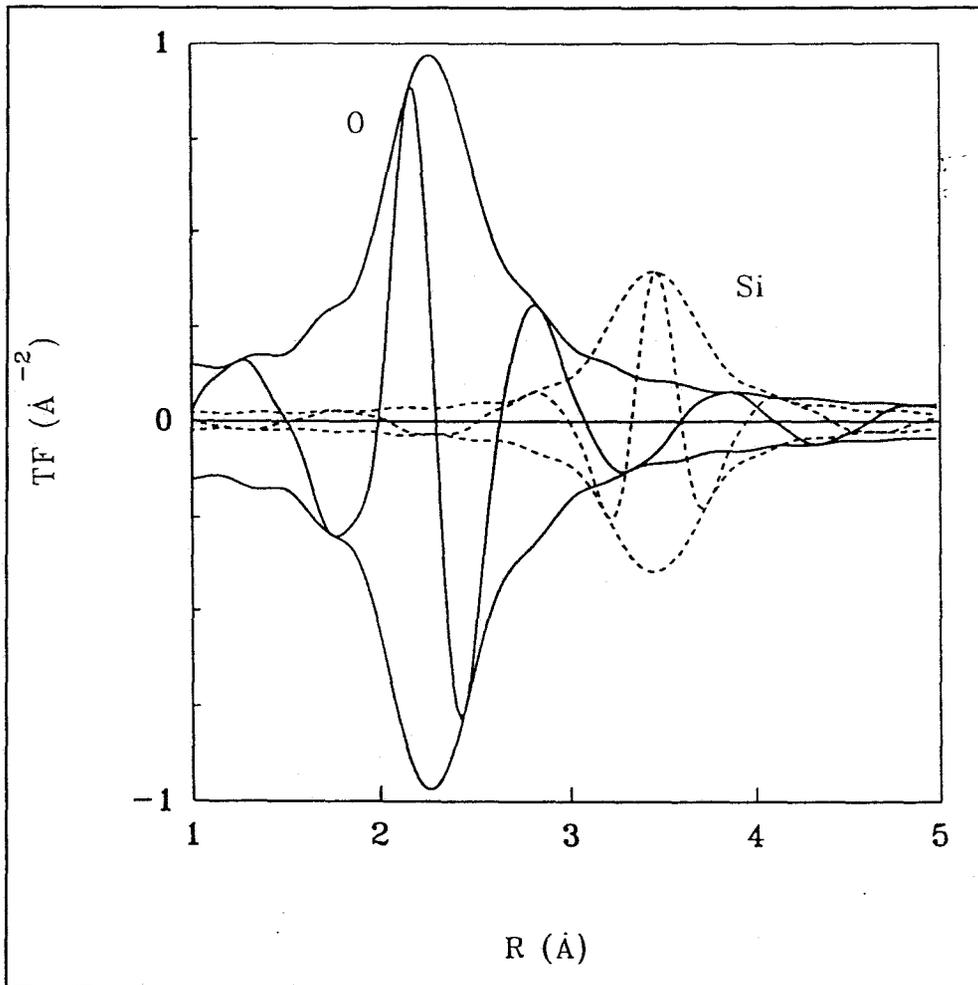


Figura VI.37 Representación comparativa en el espacio  $k$  de la contribución Lu-O (-) y Lu-Si (···) calculados con los parámetros de ajuste.



**Figura VI.38** Representación comparativa en el espacio R de la contribución Lu-O (-) y Lu-Si (---) calculados con los parámetros de ajuste.

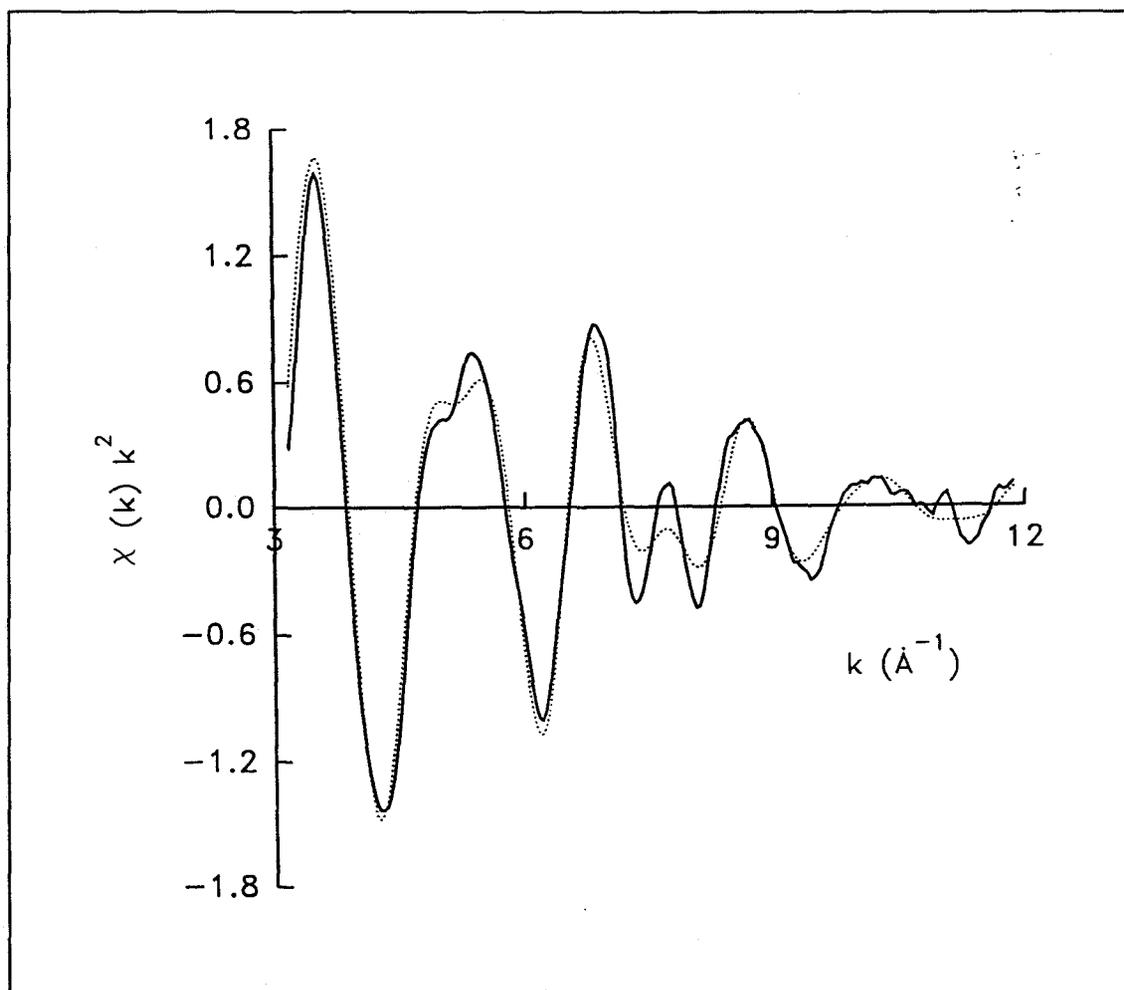


Figura VI.39 Espectro EXAFS de los datos crudos (-) y ajuste (··) en el espacio  $k$ , para Lu-MT tratada hidrotermalmente durante 24h a 400°C y 10 MPa.

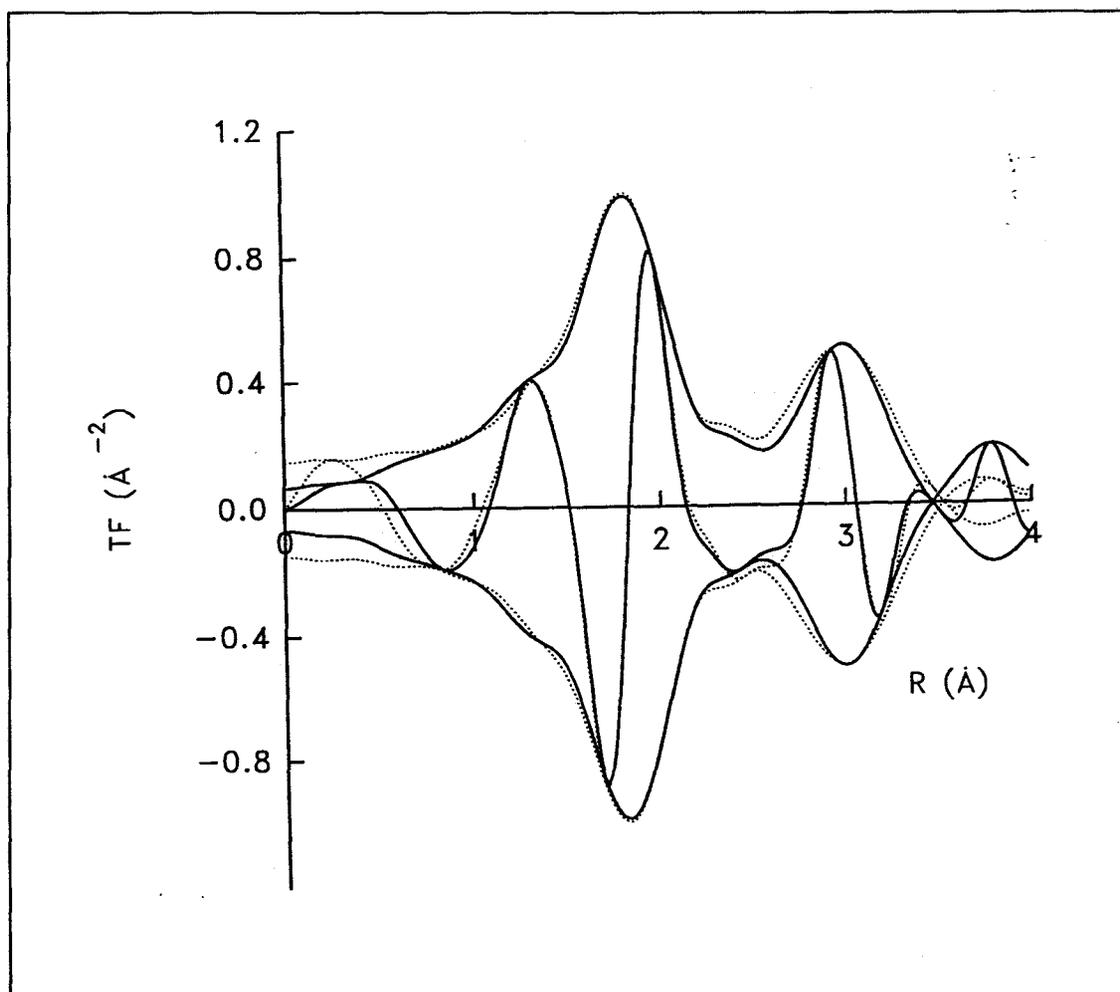
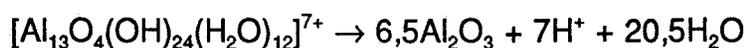


Figura VI.40 Transformada de Fourier ( $k^2$ ,  $\Delta k= 3.2-12.0\text{\AA}$ ) del espectro EXAFS de los datos crudos (-) y ajuste ( $\cdots$ ), para Lu-MT tratada hidrotermalmente a  $400^\circ\text{C}$ .

## VII. MONTMORILLONITAS MODIFICADAS POR PILARES DE OXIDO DE ALUMINIO.

### VII.1.Composición química

La preparación de una montmorillonita modificada por pilares de óxido de aluminio consiste, esencialmente, en la sustitución de sus cationes de cambio iniciales por el precursor  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ , el cual se descompone posteriormente en el propio espacio interlamilar, a una temperatura superior a 300°C, según:



En el caso de la montmorillonita Trancos, el valor experimental de su capacidad de cambio catiónico es próximo a 100 mEq/100g, Tabla IV.2. Dicho

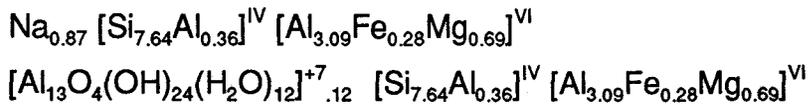
valor se corresponde teóricamente con 0,73 unidades de déficit de carga laminar por celda unidad, si se tiene en cuenta el peso molecular de la muestra Na-MT, igual a 728. Por otra parte, la fórmula estructural, determinada a través de análisis químico por fluorescencia de rayos X y la deconvolución del espectro MAS-NMR del  $^{29}\text{Si}$ , establece una carga laminar de 0,87 unidades. Ambos valores son del orden de magnitud de los observados en otras montmorillonitas y poseen una buena concordancia, teniéndose en cuenta la precisión en la determinación de la capacidad de cambio catiónico.

Como en las montmorillonitas ocurre una constancia grande del producto de los parámetros  $a$  y  $b$  de la celda unidad, igual a  $46,5 \text{ \AA}^2$ , en el caso de estado formal de oxidación uno del catión interlaminar, habría uno neutralizando  $53,4 \text{ \AA}^2$ . Si una muestra se saturase con el ión precursor  $\text{Al}_{13}(0,54)$ , éste compensaría la carga de 8,0 celdas unidad, o bien una extensión de  $374 \text{ \AA}^2$ , con un tamaño estimado de una esfera de  $\sim 3 \text{ \AA}$  de radio. Esta situación favorecería, desde un punto de vista electrostático, la incorporación de aniones junto a un exceso del ion  $\text{Al}_{13}(0,54)$  y especies monómeras.

En general, los trabajos que se publican no prestan atención a este aspecto de la caracterización de la montmorillonita conteniendo pilares. En primer lugar interviene la naturaleza y proporción de especies existentes en la disolución de Al(III) hidrolizada. A este respecto destaca el artículo publicado por Bottero et al, en *J.Phys.Chem.* (80), donde se modifica la relación inicial OH/Al entre 0 y 2,5, interpretándose cuantitativamente la curva de valoración potenciométrica con la ayuda de medidas de espectroscopía MAS-NMR de  $^{27}\text{Al}$ . La relación específica OH/Al igual a 1,84, empleada en este trabajo, se corresponde, de acuerdo con el estudio mencionado, con un 10% de especies monómeras y 90% de polímera, principalmente  $\text{Al}_{13}(0,54)$ .

Se han analizado las muestras de montmorillonita Trancos intercaladas con Na(I),  $Al_{13}(0,54)$  y  $Al_{13}(0,54)/La(III)$ , mediante **fluorescencia de rayos X**, obteniéndose los resultados que se expresan en la Tabla VII.1.

Se observa un incremento del 6.49% en  $Al_2O_3$  de la muestra sódica a las pilareadas. Si se consideran las fórmulas estructurales:



el incremento teórico debe ser del 6,6%. En consecuencia, el valor experimental es marcadamente próximo al calculado. De ahí podría deducirse que la intercalación ha sido la ideal; sin embargo, puede haber habido una compensación entre especies monómeras y un exceso de  $Al_{13}(0,54)$ .

Este aspecto de la caracterización del material no suele ser objeto de atención, como ya se ha indicado. Entre las escasas referencias bibliográficas, se examinan, a continuación, las más importantes.

En un trabajo de Figueras et al (81), sobre dos montmorillonitas distintas, se expresan medidas de incremento de aluminio, en forma de  $Al_2O_3$ , las cuales llegan a superar el 25%. Dichos valores significan una incorporación muy superior a la teórica. La relación OH/Al de la disolución empleada, igual a 2, corresponde a una proporción de  $Al_{13}(0,54)$  próxima al 90%, es decir apropiada. En cambio, el pH final de la suspensión disolución-silicato se ajusta a un valor muy alto, de 6. Ello puede dar lugar a una muestra final, una vez descompuesto el precursor, con  $Al_2O_3$  soportado además de intercalado. El pH final medido en el trabajo presente ha oscilado entre 4,32 y 4,77. En el caso de una muestra conteniendo alúmina libre, probablemente en un elevado estado de dispersión sobre la superficie del silicato, las propiedades serían notablemente

Tabla VII.1

## Contenido en Aluminio

---

Muestra	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
Na-MT	23,6
Al-CLMT	30,09
Al/La-CLMT	30,09

---

condicionadas, particularmente la actividad catalítica.

Singh y col. (82) emplean unas condiciones más próximas a las nuestras, alcanzando el pH final un valor alrededor de 4 unidades. En la disolución previa de Al(III) con relación OH/Al igual a 1,82, distinguen entre especies monoméricas y poliméricas por el procedimiento de extracción con 8-quinolinolato, estimando una proporción de la última fracción de 65,5%. En un análisis de la fase líquida en equilibrio con la montmorillonita suspendida, obtienen el resultado de que las especies polímeras acceden al espacio interlaminar en un 97,8%, correspondiendo al aluminio interlaminar un estado formal de oxidación de 0,6, frente al valor de 0,54 en el catión de Keggin.

En el caso de las muestras de Singh y col., el resultado corresponde, aparentemente, a una intercalación casi cuantitativa con el catión  $Al_{13}(0,54)$ , acompañada de una proporción pequeña de especies monómeras. Sin embargo, puede hacerse a este estudio la crítica de que la fase líquida de la suspensión restablece su situación de equilibrio, parcialmente, tras el proceso de cambio iónico, falseando ello los resultados del análisis.

No es posible en las muestras que vienen estudiándose el establecimiento seguro del rendimiento de la intercalación con el catión  $Al_{13}(0,54)$ . Ahora bien, debe controlarse, al menos, la cantidad de aluminio incorporado y constatar su aproximación al valor teórico. Las condiciones de preparación pueden, en otro caso, hallarse muy lejos de las apropiadas. Por ejemplo, Kikuchi y col. (83) emplean una relación OH/Al de la disolución original igual a 2,5 y consideran que todo el aluminio no intercambiable, una vez llevada a cabo la intercalación, se corresponde con la especie precursora del pilar. De acuerdo con el estudio mencionado anteriormente de Bottero (80), para dicha relación ocurre una disminución importante de la concentración del catión  $Al_{13}(0,54)$  y un aumento

de especies  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , descrita previamente su existencia por Rubin y Hayden (84), a partir de una relación OH/Al de 2,3.

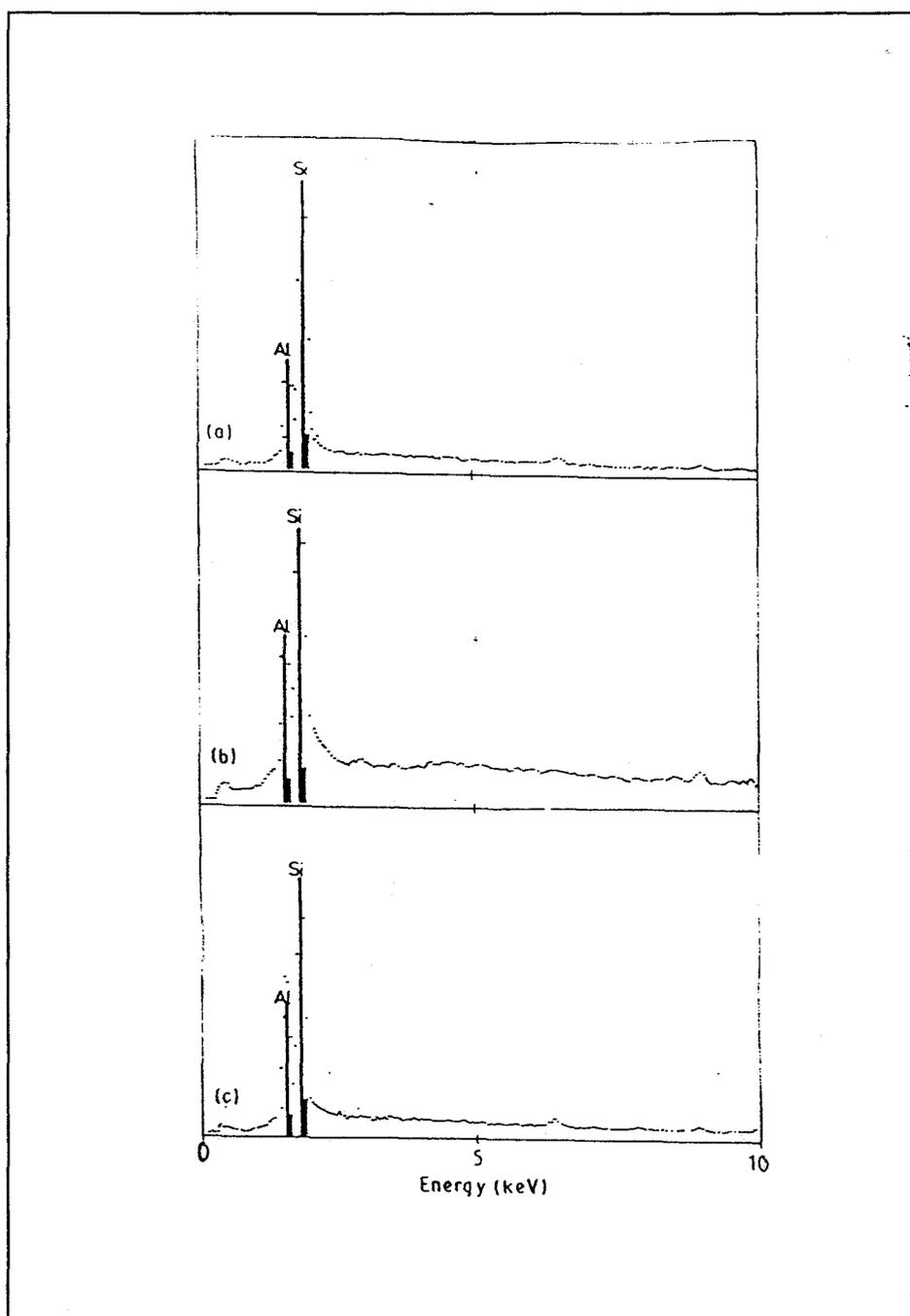
Con el objeto de investigar la homogeneidad en la composición de las muestras pilareadas, se ha llevado a cabo el microanálisis de las mismas por **dispersión de energías de rayos X (EDX)**, no habiéndose observado variación alguna en la composición. La figura VII.1 muestra el diagrama de las muestras sódica (a), pilareadas con Al(III) (b) y con Al(III)-4%La(III) (c); la relación entre las intensidades para los elementos Si y Al se corresponde con la proporción molar deducida del análisis químico, efectuado por fluorescencia de rayos X, 2,1 en la muestra Na-MT y 1,5 para las Al-CLMT y Al/La-CLMT.

Se han examinado las muestras, a fin de establecer diferencias en la morfología de las partículas, por **microscopía electrónica de barrido**. Las microfotografías expresan en todos los casos estados elevados de agregación. Las montmorillonitas pilareadas muestran un mayor contenido de partículas pequeñas, de diámetro inferior a  $1 \mu\text{m}$  y una mayor microporosidad. La adición de Lantano no produce diferencias observables mediante esta técnica experimental.

## VII.2. Estudio del efecto de tratamientos térmicos e hidrotérmicos

### VII.2.1. Estabilidad Térmica.

El **difractograma de rayos X** de las muestras pilareadas (figura VII.2) posee la totalidad de las reflexiones  $hk$  características de la montmorillonita así como varios órdenes de reflexiones basales, lo cual es indicativo de un buen ordenamiento. Con el objetivo de conseguir una mejora en la estabilidad térmica de las muestras pilareadas, a través de una distribución homogénea del catión



**Figura VII.1** Espectros de energía dispersiva de radiaciones X de las muestras, sódicas (a), pilareadas con Al(III) (b) y con Al(III)-4%La(III) (c), tratadas a 300°C.

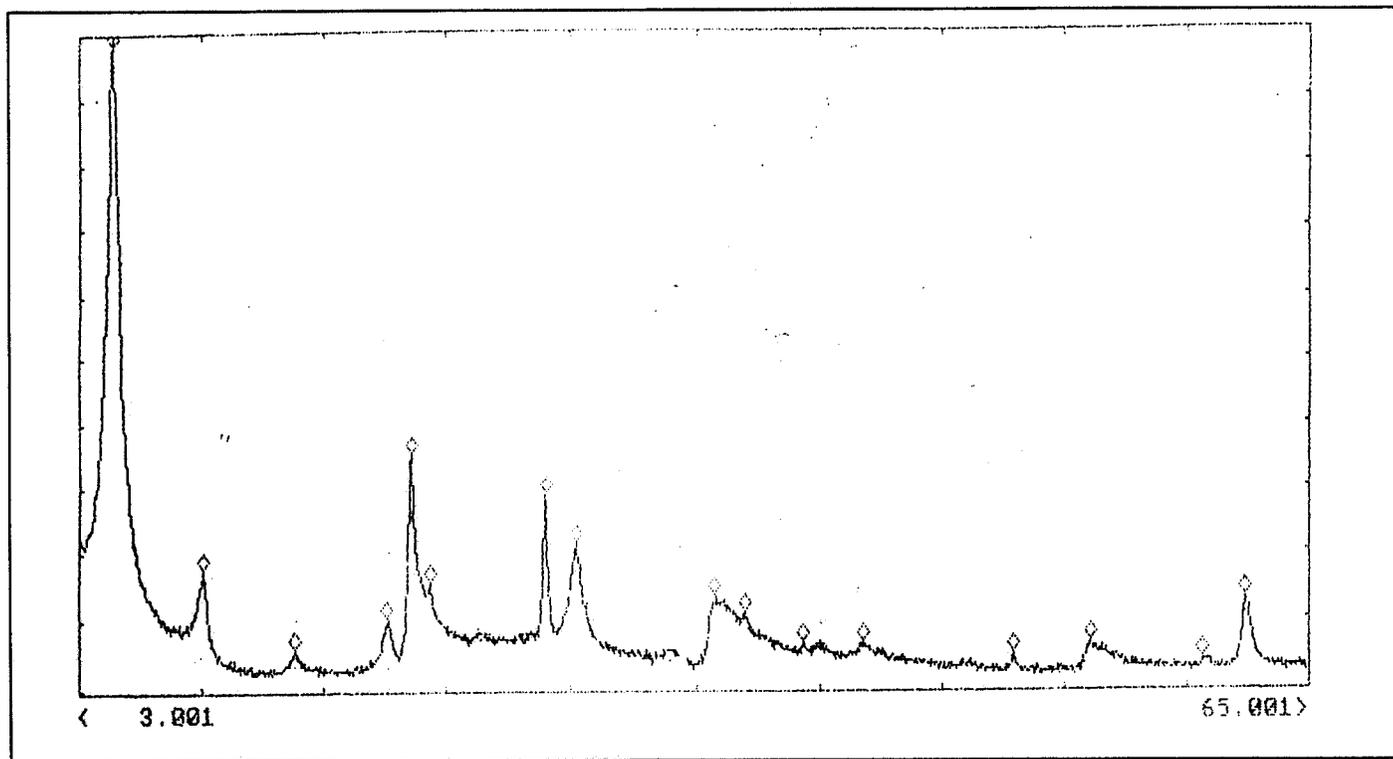


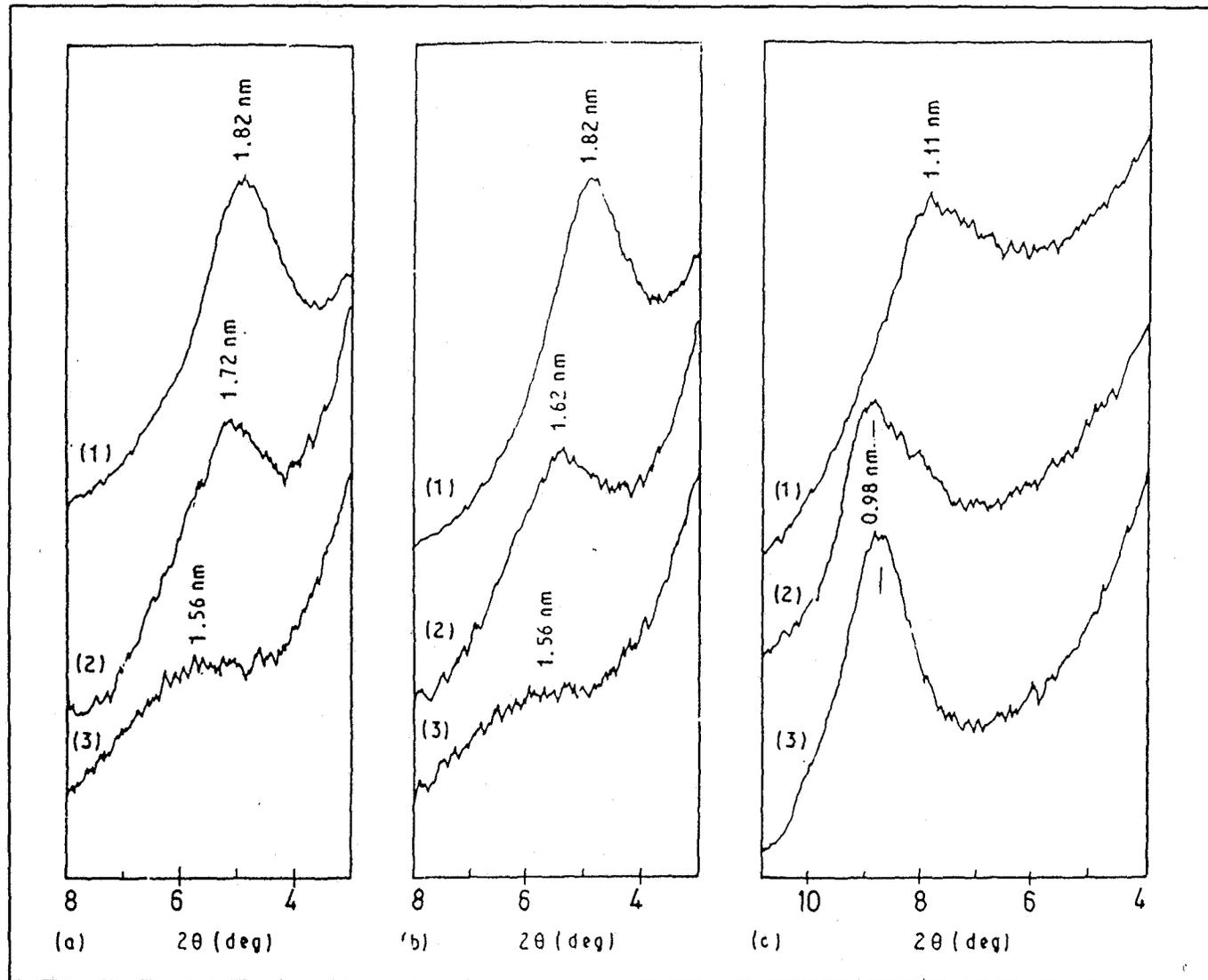
Figura VII.2 Diagrama de DRX, en polvo, de una montmorillonita de Wyoming pilareada, Al-CLMW.

$Al_{13}$  (0,54), se ha atendido a los factores influyentes: un tamaño de partículas pequeño y el envejecimiento de la disolución del precursor por reflujo, de acuerdo con Bartley y col. (85).

Como se observa en la figura VII.3 las arcillas pilareadas, muestran un espaciado basal inicial  $\sim 18,2 \text{ \AA}$ , superior al de la muestra Na-MT de referencia, lo cual es debido a la presencia interlaminar del catión de Keggin. El espaciado a  $300^\circ\text{C}$ , aproximadamente  $17,2 \text{ \AA}$ , es superior, en muchos casos, al usualmente expresado en la bibliografía, en condiciones análogas de experimentación (86). Si bien existen diversos casos en los que se han conseguido espaciados basales muy superiores, alcanzándose valores de hasta  $26 \text{ \AA}$ , los volúmenes de microporos medidos son análogos a los nuestros (87).

El comportamiento de las muestras pilareadas frente a los tratamientos térmicos, tabla VII.2 y VII.3, es similar al señalado en la bibliografía para otras muestras estudiadas, si bien es de hacer notar que aún a  $500^\circ\text{C}$  se mantiene un valor del espaciado basal superior a  $17 \text{ \AA}$ . A esta temperatura, la principal modificación que se produce es una disminución de la intensidad de la reflexión [001], aparentemente debido a una pérdida del orden a largo alcance en la dirección del eje c. Sin embargo, a partir de  $700^\circ\text{C}$  se observa en el diagrama de DRX un ensanchamiento de la banda indicando mayor heterogeneidad, aunque siguen apareciendo las reflexiones *hk*.

El efecto de la adición de iones lantánidos se manifiesta en valores ligeramente inferiores del espaciado a  $500^\circ$  y  $700^\circ\text{C}$ . Así pues, no se puede concluir la existencia de un efecto promotor positivo sobre el espaciado basal.



**Figura VII.3** Diagrama de DRX para las muestras policristalinas no orientadas: a) Al-CLMT, b) Al/La-CLMT y c) Al/Lu-CLMT, calentadas durante 6h al aire a: 1) 300°C, 2) 500°C y 3) 700°C.

Tabla VII.2

Espaciado basal (Å) de las muestras Trancos calentadas 6 horas en aire, a partir de los diagramas de DRX.

TEMPERATURA (°C)	Na-MT	Al-CLMT	Al/La- CLMT	Al/Lu- CLMT
RT	12,6	19,2	18,8	19,0
300	12,6	18,2	18,4	16,4
500	9,9	17,2	16,2	--
700	9,9	16,1 (b.a)	b.a	--

b.a.: banda ancha.

**Tabla VII.3**

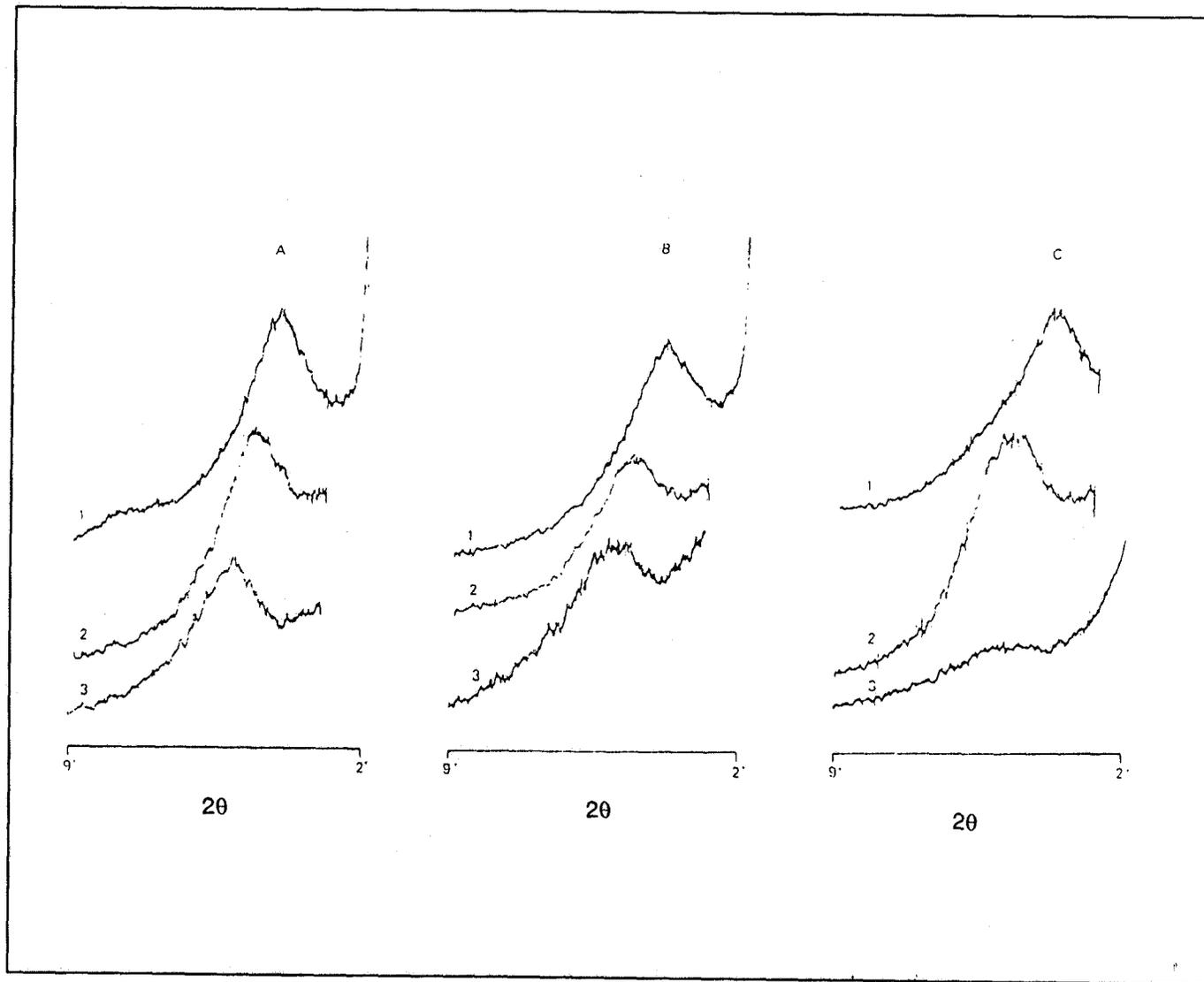
Espaciado basal (Å) de las muestras de Wyoming calentadas 6 horas en aire, a partir de los diagramas de DRX.

TEMPERATURA (°C)	Na-MW	Al-CLMW	Al/La- CLMW	Al/Lu- CLMW
RT	12,5	18,4	18,9	18,8
300	9,8	18,2	17,7	17,3
500	9,6	17,7	17,6	17,0
700	9,6	16,8	17,0	17,0

El estudio de la capacidad de expansión de las montmorillonitas se ha llevado a cabo por DRX sobre agregados orientados, figura VII.4, expresándose los resultados en las Tablas VII.4 y VII.5. Las muestras intercaladas con iones Na(I) no pierden su capacidad de expandir en todo el intervalo de temperatura. En cambio, las muestras pilareadas no expanden tras el tratamiento a temperaturas superiores a 300°C, lo cual se halla de acuerdo con la formación de pilares.

No es usual en los estudios sobre montmorillonitas conteniendo pilares el empleo de la *dimensión b* de la celda unidad, la cual se relaciona directamente con la cristalinidad (88), (89), y depende de las sustituciones isomórficas y del grado de hidratación. En la tabla VII.6 se muestran los valores de *b* para tres de las muestras estudiadas. En el caso de la montmorillonita saturada con sodio, se observa una disminución apreciable a partir de 500°C, temperatura a la cual se inicia la pérdida de grupos OH estructurales. En cambio, en las muestras conteniendo pilares ocurre una disminución notable a 400°C, lo cual implica un cierto reajuste estructural, al que no suele hacerse mención en los trabajos sobre estos materiales. Ello estaría de acuerdo con los datos de ATD/TG, los cuales manifiestan que la deshidroxilación se inicia a menor temperatura en las montmorillonitas conteniendo pilares. A partir de 500°C, el diagrama de DRX muestra en la línea correspondiente a la reflexión [060] una banda, la cual se va ensanchando y no permite medir con precisión el valor de *b*.

Entre las propiedades más utilizadas para caracterizar las montmorillonitas conteniendo pilares, se halla la superficie específica  $S_{\text{BET}}$ , obtenida a partir de las **isotermas de adsorción de Nitrógeno**, tablas VII.7-VII.14. Los valores iniciales de las muestras descritas hasta ahora en la bibliografía no superan los 80 m<sup>2</sup>/g, alcanzándose valores más altos de 200 m<sup>2</sup>/g con la formación de pilares. En nuestro caso tenemos valores análogos para la



**Figura VII.4** Diagrama de DRX de agregados orientados de las muestras a) Al-CLMT, b) Al/La-CLMT y c) Al/Lu-CLMT, pretratadas 6h al aire a: 1) 300°C, 2) 500°C y 3) 700°C.

**Tabla VII.4**

Espaciado basal (Å) de las muestras Trancos calentadas 6 horas al aire, a partir de los agregados orientados.

TEMPERATURA (°C)	Na-MT	Al-CLMT	Al/La- CLMT	Al/Lu- CLMT
RT	15,5	21,5	22,1	21,5
300	15,5	18,8	18,6	17,7
500	12,63	17,5	17,0	17,7(b.a)

**Tabla VII.5**

Espaciado basal (Å) de las muestras de Wyoming calentadas 6 horas al aire, a partir de los agregados orientados.

TEMPERATURA (°C)	Na-MW	Al-CLMW	Al/La- CLMW	Al/Lu- CLMW
RT	15,2	18,8	22,6	19,2
300	15,2	17,0	18,8	17,7
500	11,9	16,8	16,8	16,8

Tabla VII.6

---

Dimensión b (Å) de la celda unidad.

TEMPERATURA (°C)	Na-MT	Al-CLMT	Al/La-CLMT
300	8,973	8,970	8,964
400	8,970	8,946	8,946
500	8,957	8,936	--

---

Tabla VII.7

Isotermas de adsorción-desorción de Nitrógeno de Na-MT a 77°K.

P/P <sub>0</sub>	300°C		500°C		700°C	
	Vads	Vdes	Vads	Vdes	Vads	Vdes
0,026	25,0	25,3	19,7	20,5	7,67	8,70
0,03	25,6	26,2	20,5	21,0	8,18	9,46
0,05	28,0	28,6	22,5	23,1	8,7	10,2
0,10	30,1	30,7	24,2	25,3	10,2	12,0
0,20	34,6	32,8	26,9	27,3	12,5	14,3
0,30	36,1	36,7	28,6	32,5	12,5	14,8
0,40	37,0	38,3	28,8	31,7	14,1	16,1
0,45	40,1	42,5	31,0	33,2	15,6	15,9
0,50	39,8	41,6	32,1	32,1	15,9	19,9
0,60	44,6	45,2	34,7	39,7	19,9	23,0
0,65	44,0	65,7	36,7	38,0	19,7	44,0
0,75	45,2	66,3	40,2	64,8	22,3	46,0
0,80	46,7	66,0	40,2	66,6	32,0	50,1
0,90	50,6	85,5	55,7	69,7	38,4	55,5

Tabla VII.8

Isoterma de adsorción-desorción de Nitrógeno de Al-CLMT a 77°K.

P/P <sub>o</sub>	300°C		500°C		700°C	
	Vads	Vdes	Vads	Vdes	Vads	Vdes
0,026	78,4	78,0	43,6	44,5	30,6	30,8
0,03	78,8	79,2	44,5	44,9	31,3	30,2
0,05	83,7	84,1	47,4	47,6	33,1	33,3
0,10	86,7	87,3	49,0	50,6	35,1	36,1
0,20	92,0	92,2	51,9	56,0	38,1	35,9
0,30	94,7	95,3	54,6	55,7	40,9	41,7
0,40	94,9	95,3	55,5	55,7	42,7	43,1
0,45	93,5	99,0	57,8	58,9	44,4	45,6
0,50	95,7	98,6	56,6	59,6	43,5	49,2
0,60	103	105	60,4	60,9	48,2	48,6
0,65	107	128	66,1	76,4	50,2	70,6
0,75	109	128	67,0	78,0	53,8	78,4
0,80	110	128	68,1	82,7	57,3	68,1
0,90	122	169	79,8	89,0	62,5	82,1

Tabla VII.9

Isoterma de adsorción-desorción de Nitrógeno de Al/La-CLMT a 77°K.

P/P <sub>0</sub>	300°C		500°C		700°C	
	Vads	Vdes	Vads	Vdes	Vads	Vdes
0,026	61,9	62,0	54,9	57,4	32,7	33,0
0,03	62,8	63,1	56,4	58,3	33,5	34,0
0,05	67,1	67,6	60,3	61,3	36,2	37,5
0,10	69,9	69,4	61,3	62,7	37,9	38,5
0,20	74,5	76,2	65,2	67,2	41,3	41,3
0,30	77,2	77,5	67,6	70,6	43,7	45,2
0,40	77,0	79,0	64,2	69,1	44,9	45,8
0,45	79,9	80,2	71,6	72,1	47,2	48,1
0,50	79,0	81,5	70,1	72,1	46,2	48,7
0,60	83,6	84,6	72,5	81,4	50,7	53,7
0,65	84,9	102	78,9	109	52,2	74,3
0,75	88,0	109	82,4	121	56,7	79,2
0,80	89,2	106	83,3	117	56,1	81,6
0,90	102	135	90,2	244	61,9	90,4

Tabla VII.10

Isoterma de adsorción-desorción de Nitrógeno de Al/Lu-CLMT a 77°K.

P/P <sub>0</sub>	300°C		500°C		700°C	
	Vads	Vdes	Vads	Vdes	Vads	Vdes
0,026	48,8	49,1	27,5	30,5	7,4	11,7
0,03	49,9	50,6	29,2	30,5	11,3	13,0
0,05	55,0	52,8	31,8	33,5	14,5	15,1
0,10	57,9	58,2	33,9	33,0	14,6	17,0
0,20	61,4	61,7	34,8	38,2	16,2	15,6
0,30	63,9	64,4	37,3	37,8	16,2	16,7
0,40	63,9	64,8	39,1	40,8	17,7	19,1
0,45	62,8	67,9	39,5	41,6	16,2	19,3
0,50	64,8	67,6	40,3	50,2	18,0	19,8
0,60	70,8	94,7	45,9	67,8	19,5	22,0
0,65	72,4	92,8	48,1	66,1	19,5	26,7
0,75	77,4	89,7	51,9	71,7	23,0	29,6
0,80	85,2	103	55,4	71,7	22,5	27,5
0,90	85,6	104,0	67,8	76,8	24,0	50,5

Tabla VII.11

Isoterma de adsorción-desorción de Nitrógeno de Na-MW a 77°K.

P/P <sub>o</sub>	300°C		500°C		700°C	
	Vads	Vdes	Vads	Vdes	Vads	Vdes
0,026	5,09	5,09	5,44	6,04	3,27	3,65
0,03	5,45	5,45	6,04	6,34	3,65	4,04
0,05	6,73	6,55	6,95	7,25	4,23	4,23
0,10	7,09	7,27	7,70	8,46	4,23	4,62
0,20	8,73	8,73	8,46	9,52	5,38	5,77
0,30	8,55	8,55	9,06	9,52	6,73	7,12
0,40	8,91	9,09	10,1	9,97	6,92	7,31
0,45	10,5	10,4	10,7	11,0	7,31	7,69
0,50	11,1	11,3	11,2	13,0	8,27	8,27
0,60	12,9	12,9	13,1	15,0	9,81	11,2
0,65	12,2	12,2	12,8	18,9	9,23	14,6
0,75	14,2	18,4	14,4	19,2	14,2	16,3
0,80	16,0	20,0	19,5	32,0	14,4	19,0
0,90	19,1	24,0	26,6	33,4	18,1	29,0

Tabla VII.12

Isoterma de adsorción-desorción de Nitrógeno de Al-CLMW a 77°K.

P/P <sub>o</sub>	300°C		500°C		700°C	
	Vads	Vdes	Vads	Vdes	Vads	Vdes
0,026	85,7	85,7	27,7	30,6	15,0	16,5
0,03	84,2	86,8	28,6	31,1	17,2	18,9
0,05	90,6	91,4	30,6	31,1	18,1	20,8
0,10	94,3	94,8	31,6	33,0	20,2	21,0
0,20	97,4	97,4	34,0	33,0	19,8	20,8
0,30	100	101	35,0	37,4	20,7	23,1
0,40	97,4	97,7	34,0	43,2	21,6	26,1
0,45	136	137	36,4	35,4	--	--
0,50	134	136	35,4	37,9	22,2	28,7
0,60	142	142	37,9	40,8	22,2	29,2
0,65	144	157	41,3	47,6	25,2	29,2
0,75	150	167	41,7	51,0	24,8	31,6
0,80	147	171	46,6	51,9	27,0	31,3
0,90	162	170	57,3	56,3	41,1	51,2

Tabla VII.13

Isoterma de adsorción-desorción de Nitrógeno de Al/La-CLMW a 77°K.

P/P <sub>0</sub>	300°C		500°C		700°C	
	Vads	Vdes	Vads	Vdes	Vads	Vdes
0,026	67,4	67,4	49,9	50,3	32,1	32,9
0,03	68,3	68,6	51,2	50,1	32,9	32,9
0,05	72,2	70,8	52,1	55,0	39,1	38,2
0,10	74,9	77,0	58,0	57,6	39,1	40,3
0,20	78,6	80,0	59,8	61,2	38,2	40,6
0,30	80,9	81,5	61,4	62,5	41,8	42,4
0,40	78,8	76,5	61,4	62,0	42,9	42,6
0,45	81,5	82,7	63,4	63,1	45,0	45,9
0,50	74,0	81,5	61,1	61,1	42,4	43,2
0,60	86,1	90,4	65,6	75,9	--	--
0,65	82,2	101,0	64,0	72,6	46,8	54,1
0,75	88,4	106,0	70,6	80,6	50,0	58,5
0,80	88,8	111,0	69,1	79,3	48,8	67,6
0,90	92,0	128,0	76,4	84,6	56,8	78,5

Tabla VII.14

Isoterma de adsorción-desorción de Nitrógeno de Al/Lu-CLMW a 77°K.

P/P <sub>0</sub>	300°C		500°C	
	Vads	Vdes	Vads	Vdes
0,026	50,5	50,3	16,1	17,2
0,03	50,3	51,4	17,0	17,8
0,05	54,4	55,7	18,7	18,4
0,10	56,3	57,8	19,3	21,0
0,20	59,6	60,4	21,3	23,3
0,30	58,7	60,0	23,3	24,4
0,40	59,1	60,2	23,0	23,9
0,45	59,8	62,8	23,6	25,3
0,50	60,2	62,2	25,0	25,6
0,60	64,9	75,7	26,4	31,3
0,65	65,4	74,8	27,6	35,6
0,75	66,5	75,3	29,0	35,9
0,80	67,7	75,7	29,0	36,5
0,90	68,4	77,0	36,8	59,5

montmorillonita Wyoming sin pilares y superiores, 100 m<sup>2</sup>/g, para la montmorillonita Trancos, como se discute más adelante.

El empleo de la magnitud  $S_{\text{BET}}$ , no obstante la generalidad de su uso, es dudoso, dada la dificultad de aplicar la ecuación BET a sólidos microporosos (90). A pesar de ello, y con el propósito de cumplir con el objetivo de comparar el comportamiento de nuestras muestras con el de otras descritas en la bibliografía, se ha examinado la evolución de la magnitud  $S_{\text{BET}}$  con el tratamiento térmico, tablas VII.15 y VII.16.

En las montmorillonitas intercaladas con Na(I), Na-M, calcinadas a 300°C, como las láminas están colapsadas, las moléculas de nitrógeno no acceden al espacio interlaminar y, en consecuencia, sólo se estima la superficie externa, de ahí la similitud entre los valores de  $S_{\text{BET}}$  y  $S_t$ , calculada la última magnitud a partir de las curvas t. A partir de 700°C, se observa, en general, un importante efecto de la sinterización, disminuyendo considerablemente el valor de la superficie externa.

Las muestras pilareadas poseen valores de  $S_{\text{BET}}$  similares a los que se expresan en la bibliografía, observándose una disminución importante con los tratamientos térmicos, de forma paralela al espaciado basal, si bien los valores son aún notablemente superiores a los de las montmorillonitas sódicas, prácticamente el doble.

En la bibliografía se ha dado una importancia injustificada a la variación de la  $S_{\text{BET}}$  con el espaciado basal, en cuanto a caracterizar este tipo de muestras. Incluso se ha publicado la existencia de una relación lineal en muestras pilareadas con óxido de cromo (91), no siendo en cualquier caso, esta relación tan simple. En este sentido, se encuentran los datos presentados por Yamanaka y col. (92), en los que para una montmorillonita modificada

Tabla VII.15

Valores de magnitudes texturales obtenidos de las isothermas de adsorción de  $N_2$  y  $H_2O$ , para las muestras obtenidas a partir de la montmorillonita Tranco.

MT	TTO. (°C)	$S_{BET}$	$S_t$	$V_m^*$	$V_m^{**}$	DRX	$V_m^{***}$	$V_{aq}^\dagger$
Na-MT	300	108	100	0,01	--	12,6	0,00	--
	500	85	87	0,00	--	9,9	0,00	--
	700	38	42	0,00	--	9,9	0,00	--
Al-CLM	300	276	100	0,09	0,09	18,2	0,22	0,07
	500	160	90	0,04	0,04	17,2	0,19	0,03
	700	121	59	0,03	0,04	16,1 b.a	0,18	0,01
Al/La-CLM	300	225	95	0,07	0,06	18,2	0,22	0,07
	500	198	73	0,06	0,06	16,2	0,17	--
	700	129	69	0,03	0,04	b.a	--	--
Al/Lu-CLM	300	187	99	0,05	0,04	16,3	0,2	--
	500	109	59	0,03	0,02	--	--	--
	700	47.6	29	0,01	0,01	--	--	--

\* volúmen de microporos obtenidos de las curvas-t. ( $cm^3/g$ )

\*\* volúmen de microporos obtenidos de la substración de la isoterma de adsorción de Na-MT. ( $cm^3/g$ )

\*\*\* volúmen de microporos calculados a partir de  $d(001)$ . ( $cm^3/g$ )

† volúmen de agua molecular interlaminar calculado a partir de las isothermas de adsorción de agua. ( $cm^3/g$ )

$S_{BET}$ ,  $S_t$  ( $m^2/g$ )

DRX: Espaciado basal  $d(001)$ , Å.

Tabla VII.16

Valores de magnitudes texturales obtenidos de las isotermas de adsorción de  $N_2$ , para las muestras sometidas a partir de la montmorillonita Wyoming.

MW	TTO. (°C)	$S_{BET}$	$S_t$	$Vm^*$	$Vm^{**}$	DRX	$Vm^{***}$
Na-MW	300	31	31	0,00	--	9,8	0,00
	500	32	28	0,00	--	9,6	0,00
	700	23	21	0,00	--	9,6	0,00
Al-CLM	300	289	41	0,13	0,13	18,3	0,24
	500	122	29	0,04	0,04	17,9	0,23
	700	107	21	0,02	0,02	16,8	0,20
Al/La-CLM	300	235	39	0,10	0,10	17,7	0,22
	500	81,6	28	0,07	0,08	17,3	0,21
	700	105	25	0,04	0,05	17,0	0,20
Al/Lu-CLM	300	169	30	0,07	0,08	17,3	0,26
	500	70	26	0,02	0,02	17,0	0,25
	700	81	--	--	--	17,0	0,25

\* volúmen de microporos obtenidos de las curvas-t. ( $cm^3/g$ )

\*\* volúmen de microporos obtenidos de la substración de la isoterma de adsorción de Na-MW. ( $cm^3/g$ )

\*\*\* volúmen de microporos calculados a partir de d(001). ( $cm^3/g$ )

$S_{BET}$ ,  $S_t$  ( $cm^3/g$ )

DRX: Espaciado basal d(001), Å.

por pilares de óxido de hierro, su superficie específica aumenta con valores crecientes de la temperatura hasta 350°C y, a partir de ahí, disminuye gradualmente; simultáneamente, el espaciado basal disminuye al aumentar la temperatura hasta 250°C.

Como un último ejemplo, de la bibliografía podemos mencionar cómo la  $S_{\text{BET}}$  de una montmorilonita pilareada con óxido de aluminio se ha hallado que disminuye con la temperatura de calcinación desde 340 m<sup>2</sup>/g hasta 125,6 m<sup>2</sup>/g, mientras que el espaciado basal disminuye simultáneamente desde 18,1 Å a 17,7 Å, menos de un 3% (93).

En otros casos, se ha usado en la bibliografía para caracterizar las esmectitas pilareadas el volumen total de poros a presión relativa próxima a la unidad, asumiendo que a esta presión el llenado de poros se produce por condensación en estado líquido. De nuevo, se calcula incorrectamente el llenado de microporos, a partir del volumen total. Sterte y col. (94) muestran cambios en la estructura de poros, después de someter a tres muestras pilareadas con óxido de aluminio a tratamientos térmicos, resultando que los valores más grandes del volumen total de poros (0,26 cm<sup>3</sup>/g) se corresponden con las áreas superficiales más pequeñas (143 m<sup>2</sup>/g). El espaciado basal que miden Sterte y col., por DRX, es de unos 19 Å, mientras que la distribución del tamaño de poros, considerados de paredes planas y paralelas, obtenida por dichos autores, muestra una contribución prácticamente del 100% al volumen total por parte de poros de 15 a 30 Å. Merece ser tenido en cuenta que 19-9,6 (espesor t-o-t)= 9,4 Å, sería el espaciado interlaminar, medido por DRX.

La caracterización de la textura de esmectitas pilareadas requiere el estudio de la microporosidad, no de los mesoporos, si se desea observar el efecto de formación de pilares. El llenado de microporos ocurre a presiones relativas muy bajas.

Con el objeto de hacer una evaluación de la microporosidad, se ha calculado el volumen de microporos experimental por dos métodos diferentes, el primero de ellos a partir de las curvas-t, figuras VII.5 y VII.6, y el segundo a través de la substracción de la isoterma de adsorción de nitrógeno correspondiente a la muestra saturada con ión sodio (95), figura VII.7. Como se muestra en las tablas VII.15 y VII.16, ambos valores coinciden, lo cual implica un grado de fiabilidad bueno en los valores estimados del volumen de microporos.

Se ha calculado, por otra parte, el volumen interlaminar teórico,  $V_t$ , a partir del espaciado basal, después de sustraer el volumen ocupado por los pilares. El área superficial de una unidad  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  es próxima a  $110 \text{ \AA}^2$  según Fripiat y col. (96), por lo que el pilar final puede considerarse como una esfera de unos  $3 \text{ \AA}$  de radio. Ello daría lugar a un espaciado de unos  $17 \text{ \AA}$ . Si comparamos este valor con el volumen de microporos,  $V_m$ , para las montmorillonitas pilareadas calentadas a  $300^\circ\text{C}$ , podemos observar que éste es sólo el 30% del esperado a partir de los resultados de  $d(001)$ . Hay muy pocos datos en la bibliografía acerca del volumen de microporos, pero el valor máximo medido para montmorillonitas pilareadas con óxido de aluminio se encuentra próximo a  $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$  (97), (98).

Hasta ahora la estabilidad térmica de los pilares se había estimado, casi exclusivamente, a partir de las medidas del espaciado basal. Sin embargo, la disminución del volumen accesible con temperaturas de calcinación crecientes, es más elevada que la del espaciado basal, no observándose ningún efecto promotor positivo de los iones lantánidos.

Paralelamente, se han llevado a cabo medidas de **isotermas de adsorción de agua**, a partir de las cuales se han representado las curvas-t, usando como curvas de referencias las adecuadas de Brunauer (99). En la VII.8 para Li-MT, calentada previamente a  $300^\circ\text{C}$  a vacío o en aire, la curva-t consiste en una

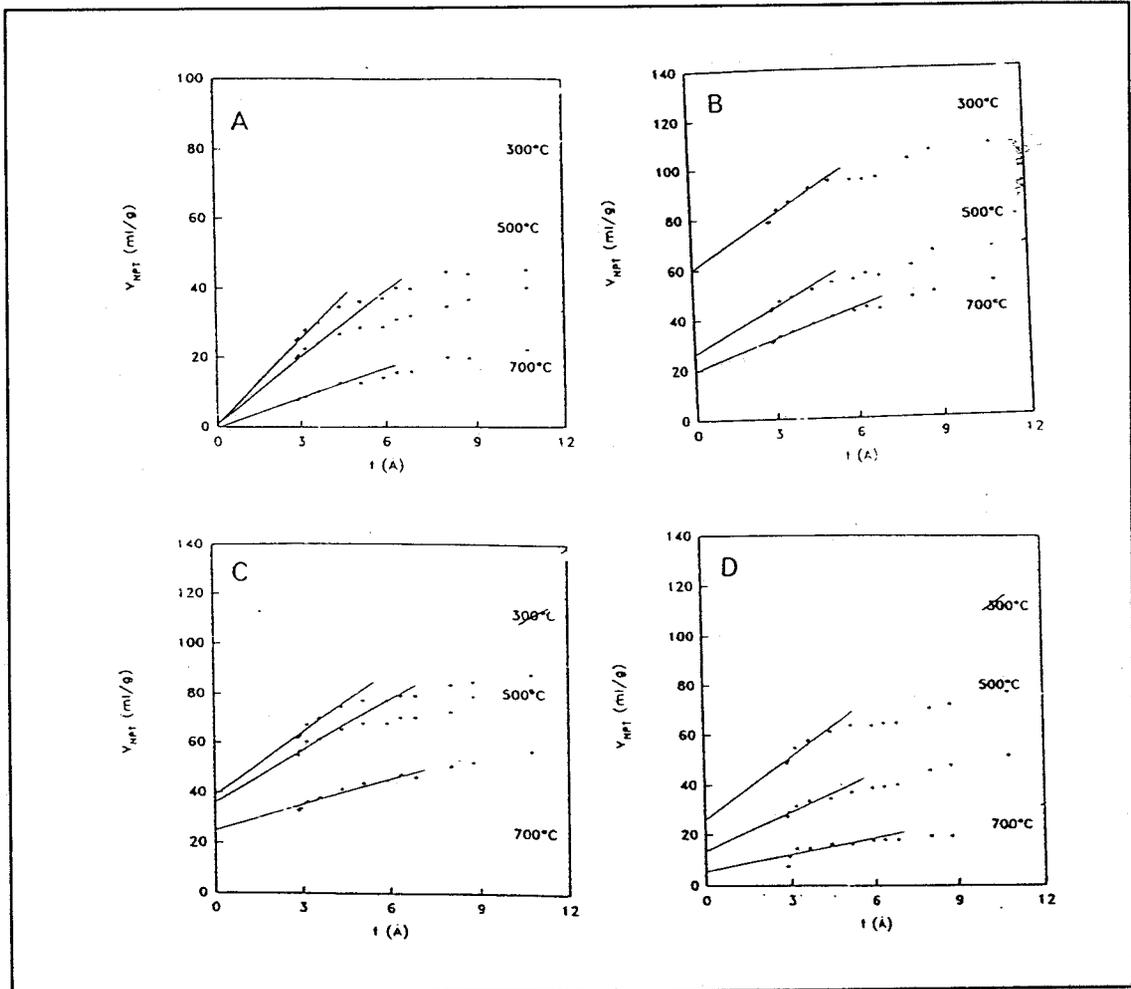


Figura VII.5 Curvas-t de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77.35K de las muestras a) Na-MT, b) Al-CLMT, c) Al/La-CLMT y d) Al/Lu-CLMT, calentadas 6h al aire a las temperaturas indicadas.

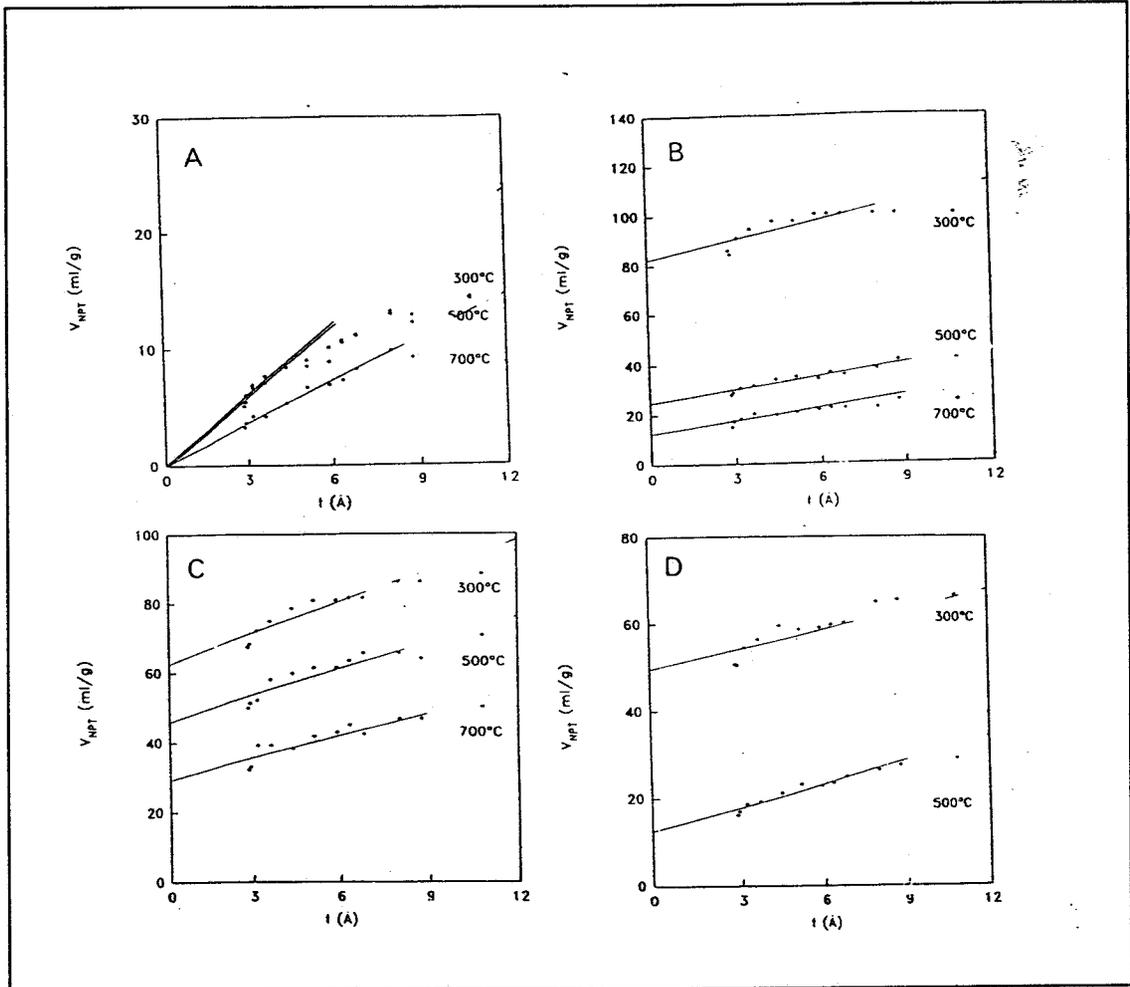


Figura VII.6 Curvas-t de las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77.35K de las muestras a) Na-MW, b) Al-CLMW, c) Al/La-CLMW, d) Al/Lu-CLMW, calentadas 6h al aire a las temperaturas indicadas.

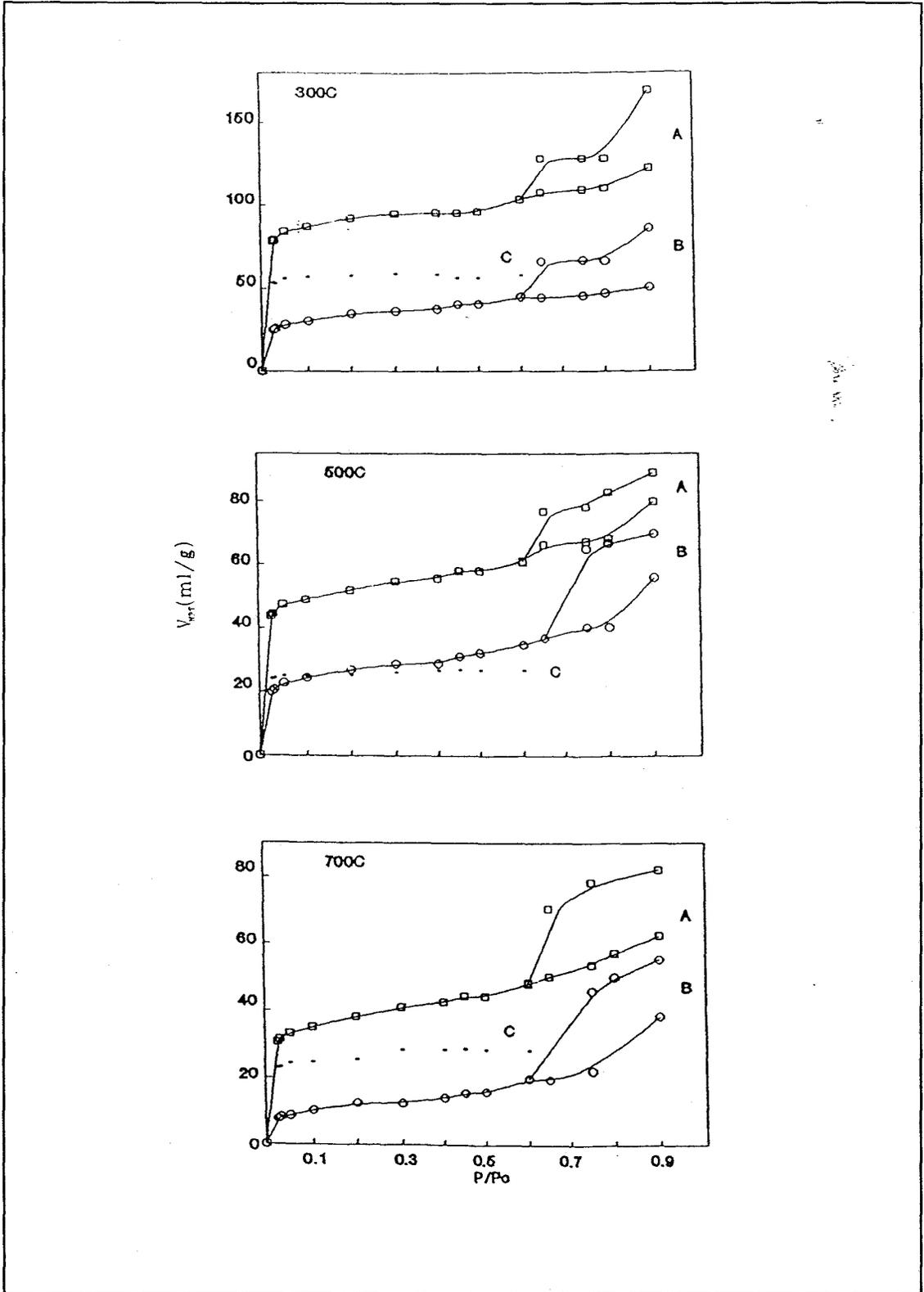


Figura VII.7 Isothermas de adsorción de nitrógeno para A) Al-CLMT y B) Na-MT calcinadas a las temperaturas indicadas. La curva C corresponde a la diferencia entre A y B.

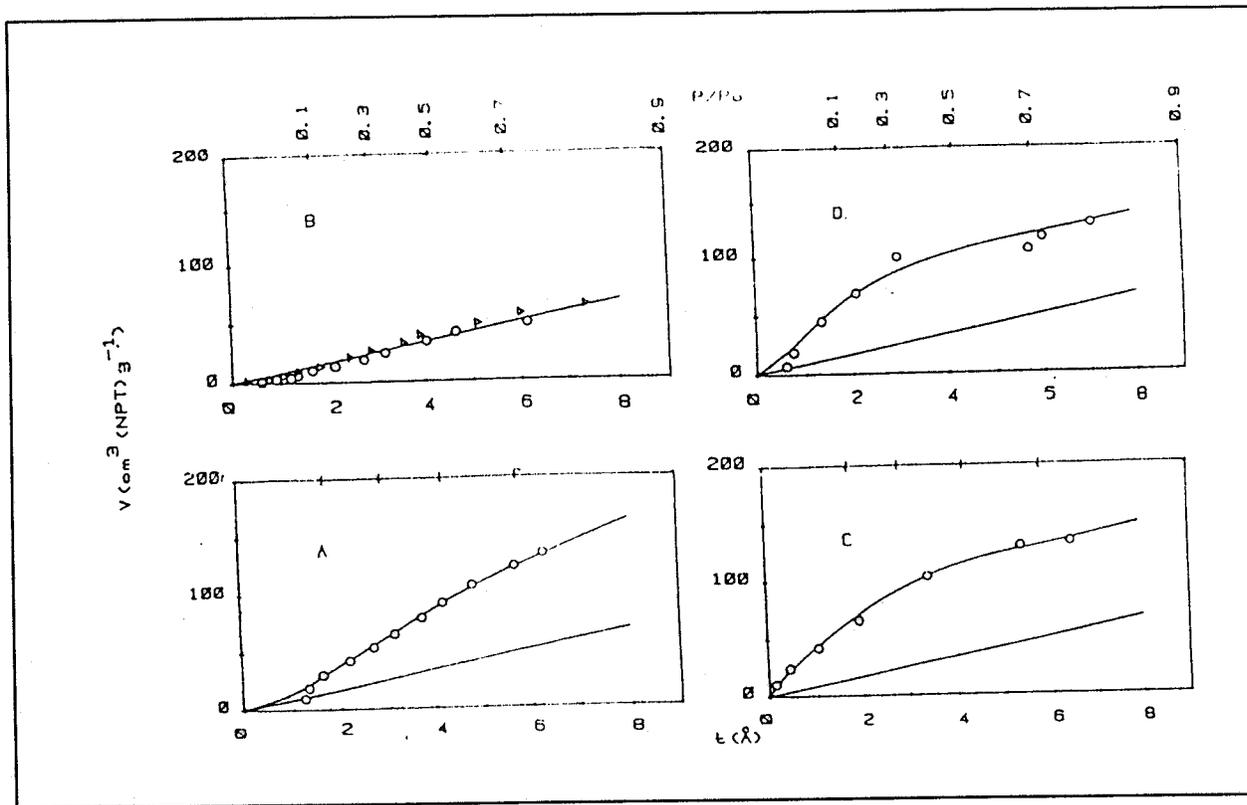
línea recta, reflejando, pues, una ausencia de condensación en mesoporos y de hinchamiento de la arcilla. El área de la superficie específica  $t$  está de acuerdo con la  $S_{\text{BET}}$ , asumiendo una sección eficaz para las moléculas de agua adsorbidas de  $10,6 \text{ \AA}^2$ . La intersección de la recta con el origen de coordenadas indica la ausencia de microporos.

La curva- $t$  para las muestras pilareadas, iniciales y calentadas a  $300^\circ\text{C}$ , consiste en una línea recta a presiones relativas por encima de 0,5, figura VII.8 y VII.9, con pendiente similar a la de Li-MT ( $300^\circ\text{C}$ ). Esto significa que la contribución del agua adsorbida en multicapa respecto al total adsorbido por el sólido es la misma en montmorillonitas pilareadas y no pilareadas.

La intersección de la línea recta con el eje- $y$  corresponde al contenido de agua interlaminar. Como se muestra en la tabla VII.15, dichos valores son del orden de los volúmenes de microporos calculados a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno.

Aparte de incluir el estudio textural descrito, se ha atendido a la evolución de diversos aspectos estructurales de las muestras con los tratamientos. En los **espectros de infrarrojo** de las muestras se observa una disminución de la intensidad de las bandas asociadas con los modos de flexión y tensión de los OH reticulares, al ser calentadas a temperaturas superiores a  $300^\circ\text{C}$ .

En la zona del espectro comprendida entre  $3800\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$ , figura VII.10 y VII.11, existe una banda centrada a  $3630 \text{ cm}^{-1}$ , asignable a los modos de tensión de los OH reticulares, así como un hombro a  $\sim 3670 \text{ cm}^{-1}$ , el cual se ha asociado en la bibliografía a los OH del polioxocación de aluminio usado en el proceso de pilareado (100); sin embargo, incluso en las muestras homoionizadas con iones sodio, se observa la existencia de este hombro.



**Figura VII.8** Curvas-t de adsorción de agua a 20°C de Li-MT inicial (A), calentadas a 300°C (B); de Al-CLMT calentada a 300°C durante 10h (C) y 30h (D).

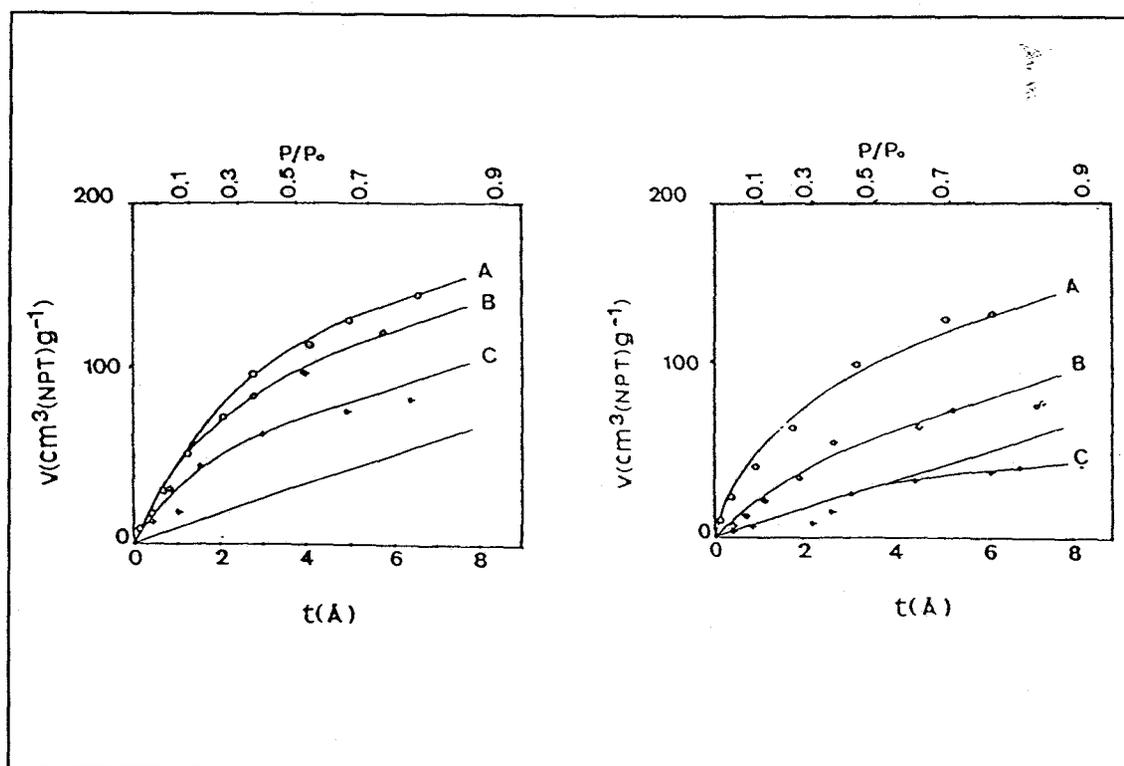
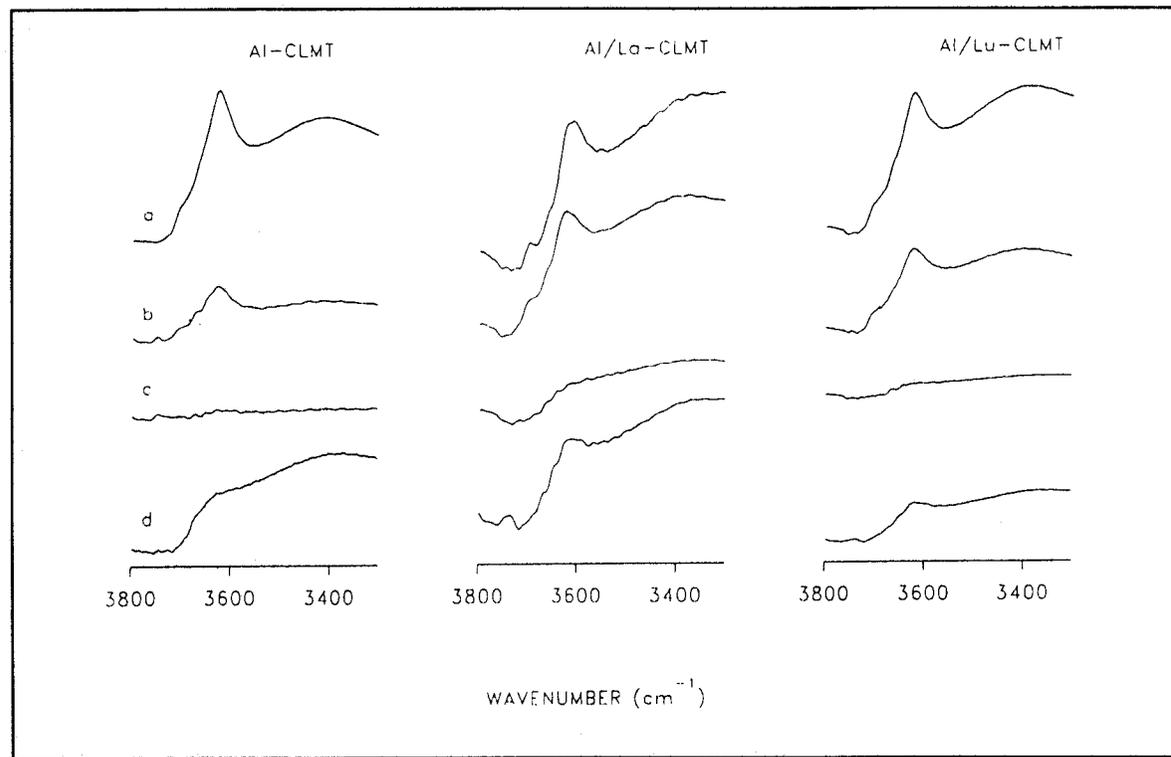
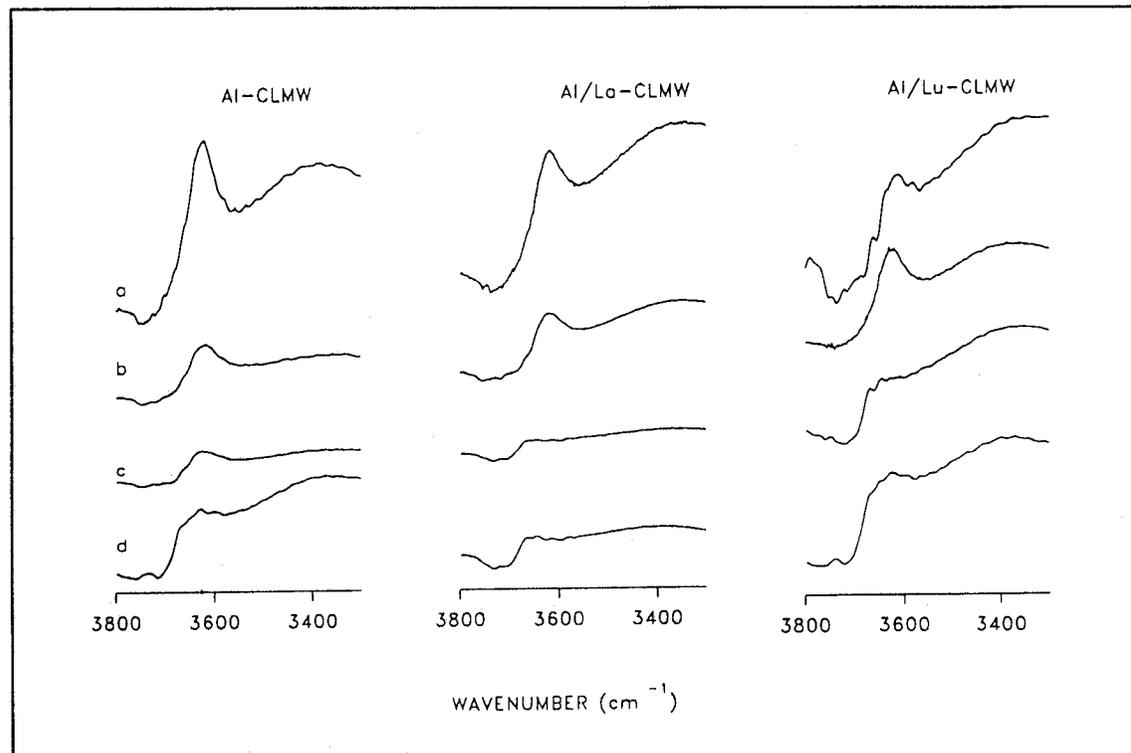


Figura VII.9 Curvas-t de adsorción de agua a 20°C, de las muestras pilareadas, Al-CLMT (izquierda) y Al/La-CLMT (derecha), pretratadas a 300°C durante 10h(A), 20h(B) y 30h(C).



**Figura VII.10** Espectros de IR-TF en la región 3800-3300 cm<sup>-1</sup> para las muestras Trancos pilareadas, pretratadas a : a) 25°C, b) 300°C, c) 500°C y d) 700°C, 6h al aire.



**Figura VII.11** Espectros de IR-TF en la región 3800-3300 cm<sup>-1</sup> para las muestras Wyoming pilareadas, pretratadas a: a) 25°C, b) 300°C, c) 500°C y d) 700°C, 6h al aire.

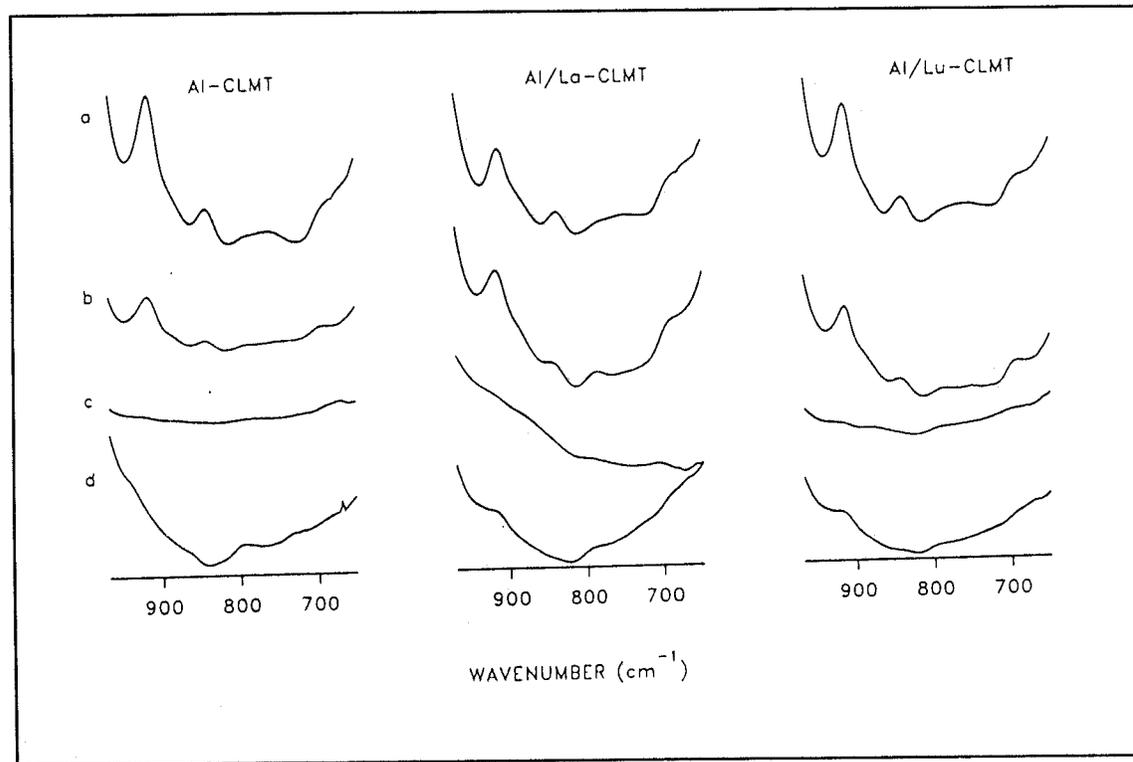
En la zona del espectro comprendida entre 950-650  $\text{cm}^{-1}$ , figura VII.12 y VII.13, aparecen una serie de bandas asignadas en la bibliografía a los modos de flexión de OH estructurales: 914  $\text{cm}^{-1}$  (AlAlOH), 890  $\text{cm}^{-1}$  (AlFeOH), 845  $\text{cm}^{-1}$  (AlMgOH) y 800  $\text{cm}^{-1}$  (MgFeOH, FeFeOH y sílice libre).

Tras calentar las muestras a 300°C, mientras en la de referencia, Na-M, no se producen cambios apreciables, en las muestras pilareadas ocurre una disminución considerable en la intensidad de la banda centrada a 3630  $\text{cm}^{-1}$  y de los modos de flexión de los OH estructurales, sobre todo de la banda centrada a 914  $\text{cm}^{-1}$ , al mismo tiempo que se desplaza ligeramente hacia frecuencias más altas. Ello se puede justificar por la contribución de diversos factores:

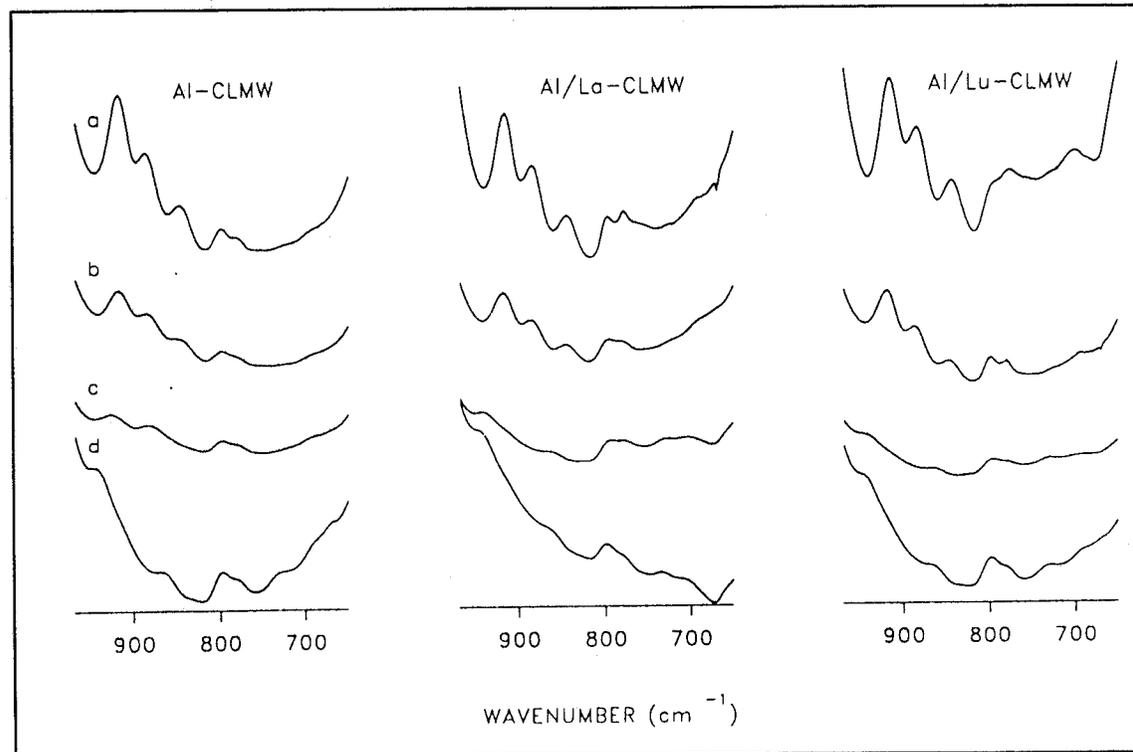
- a) Disminución de grupos OH en la red, tal y como se deduce a partir de los resultados de **ATD-TG**, donde se observa una pérdida de peso continua en la región entre 200-400°C, figura VII.14.
- b) Emigración de protones, procedentes de la deshidratación y deshidroxilación del precursor  $\text{Al}_{13}$  (0,54), a la red, produciéndose un efecto similar al observado cuando el catión de cambio es Li(I) (101).

El **ATD-TG** de la muestra Al-CLMT, como se observa en la tabla VII.17, en el rango de temperatura entre 200° y 400°C muestra una pérdida de peso continua, la cual ha sido interpretada en la bibliografía como debido a un solapamiento de la pérdida de agua adsorbida en la superficie externa y en los microporos generados en la formación de pilares; en oposición a la muestra de referencia, Na-MT, la cual en esta zona no experimenta pérdida de peso (102).

Al igual que en la muestra Na-MT, en las pilareadas el proceso de deshidroxilación se produce en dos etapas, dando lugar en el **ATD** a dos picos endotérmicos a 471° y 621°C; sin embargo, en ambos casos la integral de los mismos es menor que en las muestras sódicas. Ello implica una deshidroxilación parcial previa, originada por la inserción de los pilares.



**Figura VII.12** Espectros de IR-TF en la región 1000-650  $\text{cm}^{-1}$  para las muestras Trancos pilareadas pretratadas a: a) 25°C, b) 300°C, c) 500°C y d) 700°C, 6h al aire.



**Figura VII.13** Espectros de IR-TF en la región 1000-650 cm<sup>-1</sup> para las muestras Wyoming pilareadas, pretratadas a: a) 25°C, b) 300°C, c) 500°C y c) 700°C, 6h al aire.

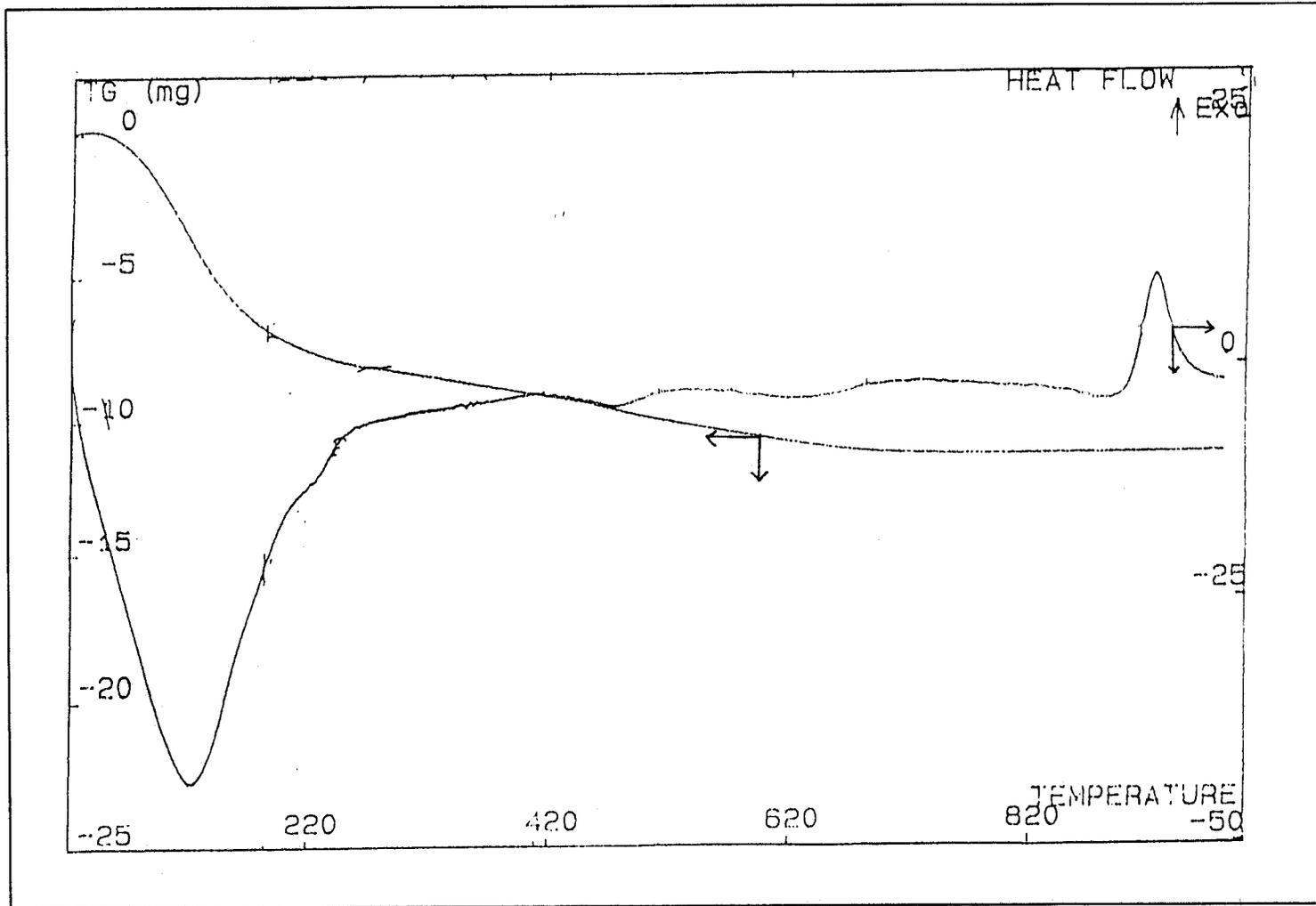


Figura VII.14 ATD-TG de la muestra Al-CLMT sin tratamiento.

Tabla VII.17

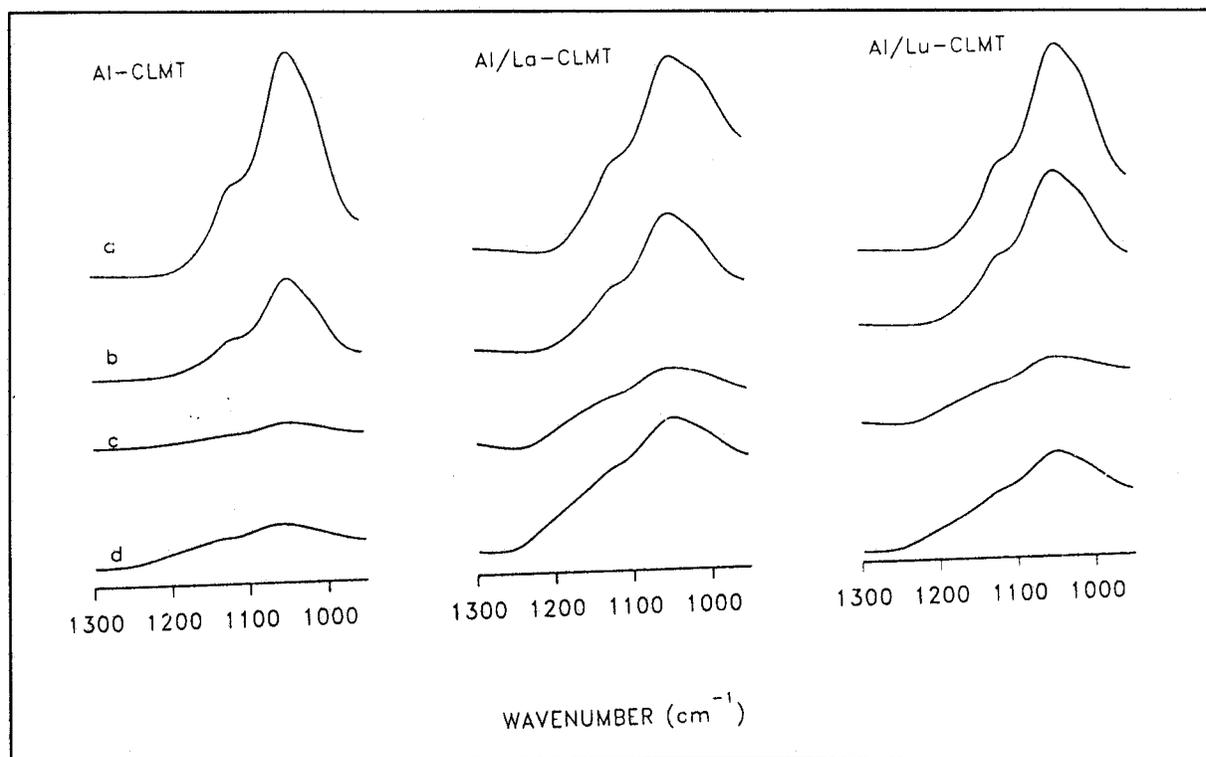
Integrales de las señales de ATD y pérdida de peso, a partir del TG, expresada en %, para las muestras indicadas.

	20-200 (°C)	200-400 (°C)	400-700 (°C)		
	TG (%)	TG (%)	T (°C)	ATD ( $\mu$ Vol.s. mg <sup>-1</sup> )	TG (%)
Na-MT RT	-11,88	-0,43	477	-19,73	-1,2
			639	-76,49	-2,91
Al-MT RT	-16,8	-0,97	471	-7,65	-1,45
			620	-46,95	-2,39
Al-CLMT RT	-16,9	-2,9	471	-7,4	-1,50
			621	-44,5	-2,33
Al-CLMT 300°C	-6,18	-1,79	479	-12,5	-2,4
			622	-23,93	-2,7
Al-CLMT 550°C	-11,9	-0,6	529.5	-5,62	-2,05
Al-CLMT 750°C	-8,9	-0,3	457	-7,39	-0,6

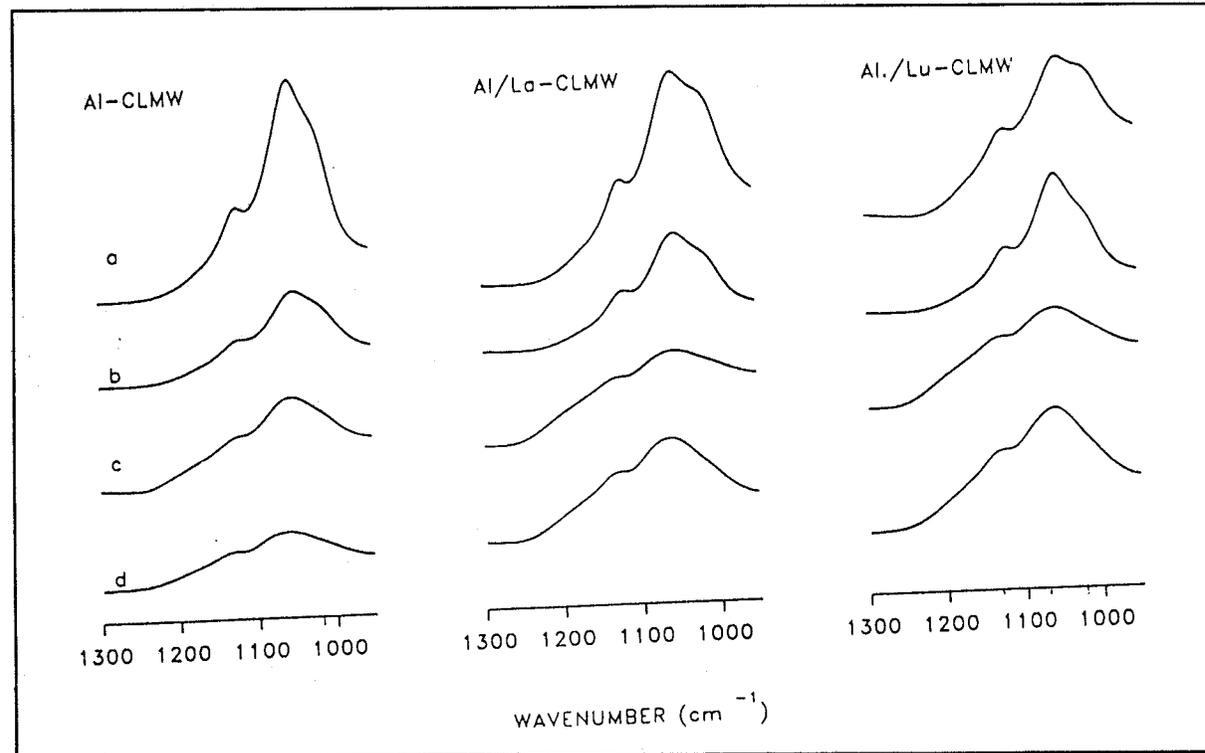
En las muestras tratadas a temperaturas superiores a 500°C, se observa, tanto por IR como por ATD-TG, una deshidroxilación estructural casi completa.

En el **espectro infrarrojo**, región 1300-950  $\text{cm}^{-1}$ , se observan en las muestras sódicas dos bandas de absorción centradas a 1125  $\text{cm}^{-1}$  y 1040  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales han sido atribuidas por Tettenhost (53) a vibraciones de tensión de Si-O (oxígeno apical) y Si-O (oxígeno basal), respectivamente. En las muestras pilareadas, como se observa en las figuras VII.15 y VII.16, junto a estas dos bandas aparece un hombro centrado a  $\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$ . Con el tratamiento térmico, la banda centrada a 1125  $\text{cm}^{-1}$  no se ve muy afectada, pero la banda centrada a 1040  $\text{cm}^{-1}$  se ensancha y disminuye en intensidad.

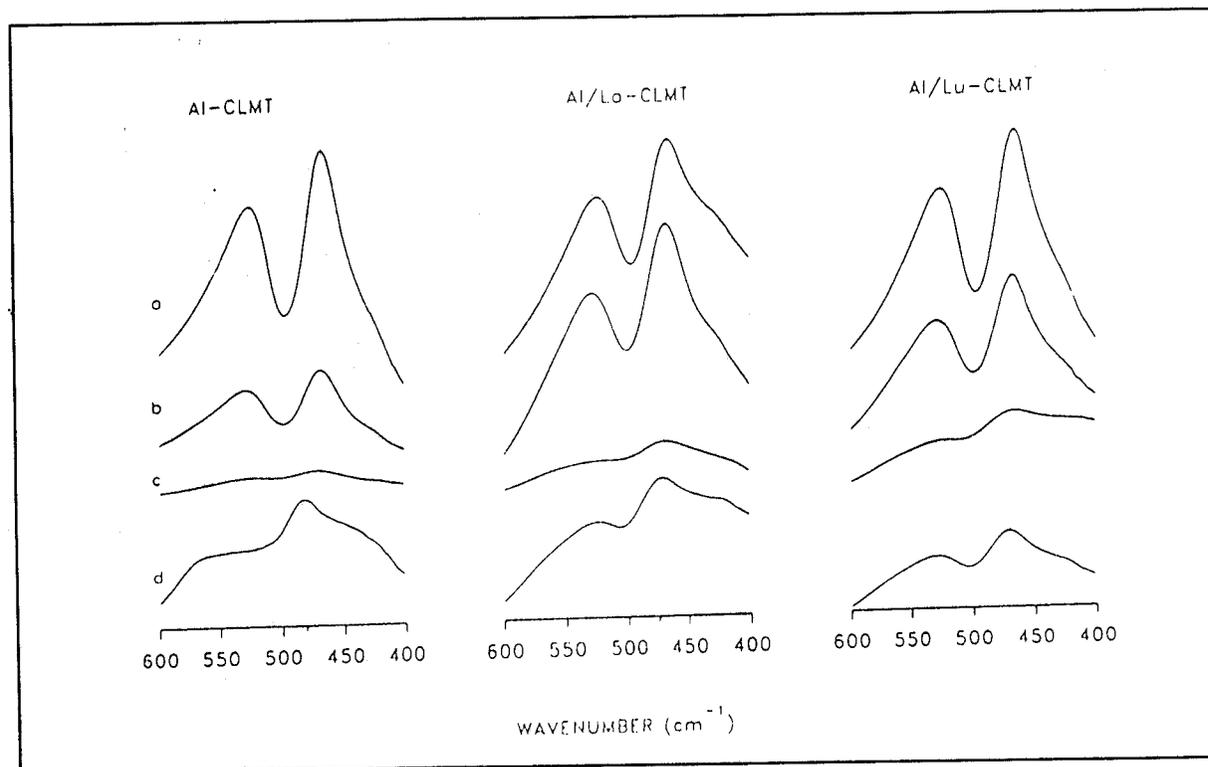
En las figuras VII.17 y VII.18 se pueden observar dos bandas centradas a 525  $\text{cm}^{-1}$  y 467  $\text{cm}^{-1}$ , asignadas previamente (53) a vibraciones Si-O-Al<sup>VI</sup> y Si-O. La banda a 525  $\text{cm}^{-1}$ , con el tratamiento térmico, disminuye su intensidad, mientras que la centrada a 467  $\text{cm}^{-1}$ , no sólo disminuye su intensidad sino que se desplaza a número de ondas más alto, de 467  $\text{cm}^{-1}$  a 480  $\text{cm}^{-1}$ .



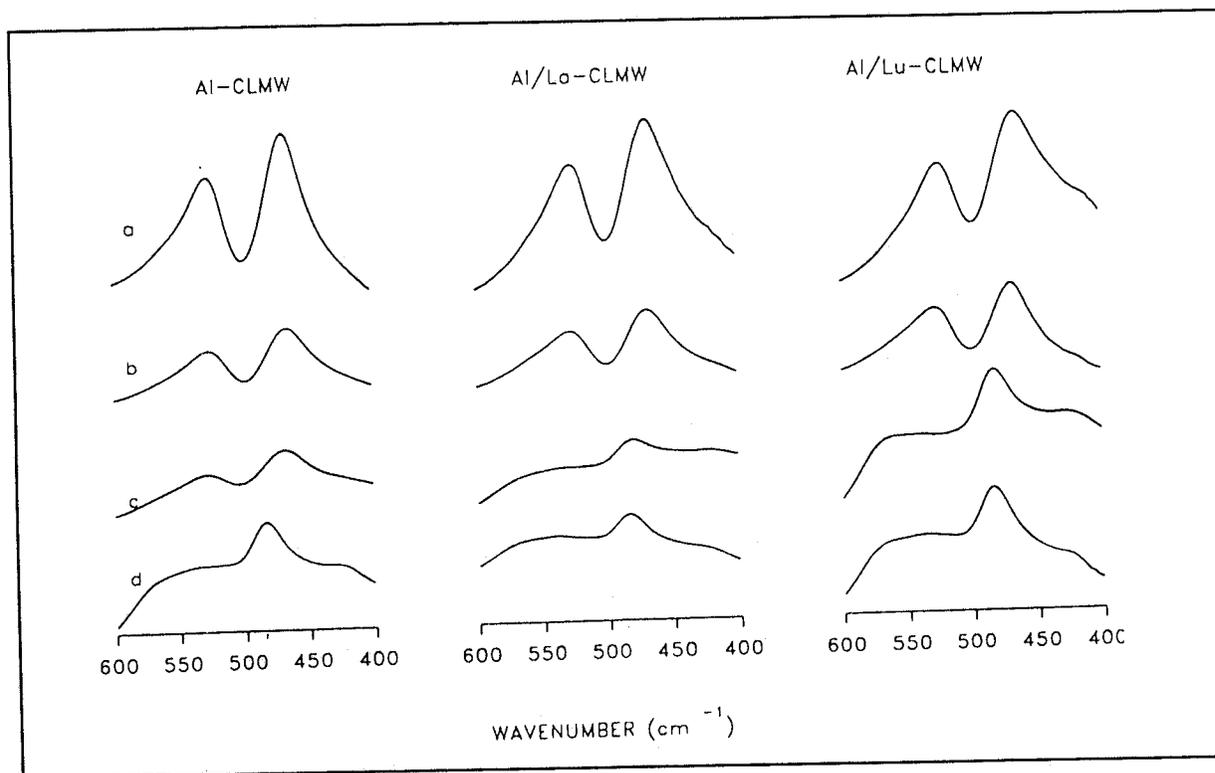
**Figura VII.15** Espectros de IR-TF en la región 1300-950  $\text{cm}^{-1}$  para las muestras Trancos pilareadas a: a) 25°C, b) 300°C, c) 500°C y d) 700°C, 6h al aire.



**Figura VII.16** Espectros de IR-TF en la región  $1300-950\text{ cm}^{-1}$  para las muestras Wyoming pilareadas a: a)  $25^{\circ}\text{C}$ , b)  $300^{\circ}\text{C}$ , c)  $500^{\circ}\text{C}$  y d)  $700^{\circ}\text{C}$ , 6h al aire.



**Figura VII.17** Espectros de IR-TF en la región 600-400  $\text{cm}^{-1}$  para las muestras Trancos pilareadas a: a) 25°C, b) 300°C, c) 500°C y d) 700°C, 6h al aire.



**Figura VII.18** Espectros de IR-TF en la región 600-400  $\text{cm}^{-1}$  para las muestras Wyoming pilareadas a: a) 25°C, b) 300°C, c) 500°C y d) 700°C, 6h al aire.

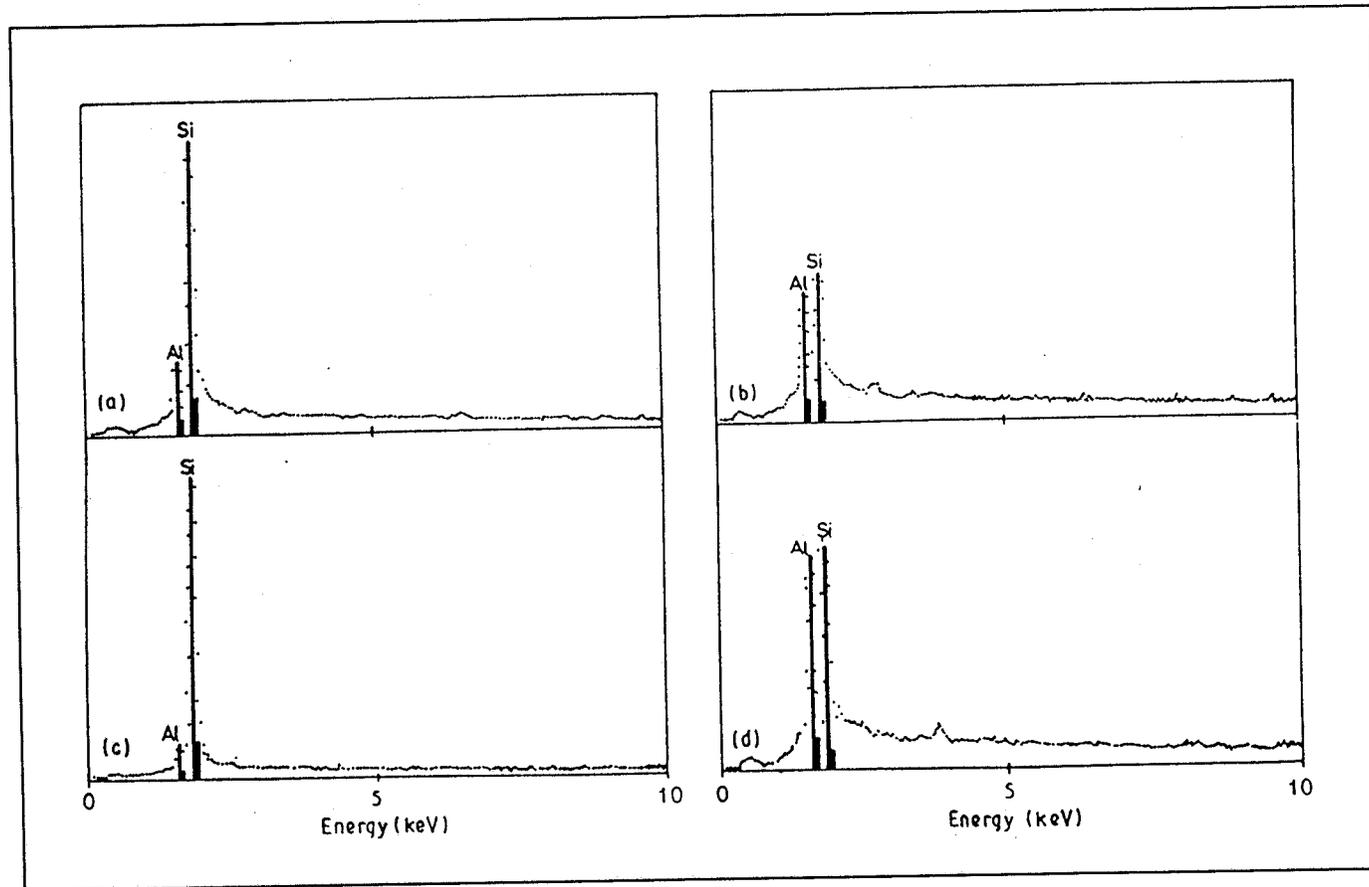
### VII.3.Tratamientos hidrotérmicos.

El tratamiento hidrotérmico a 300°C causa distinto efecto sobre la muestra Na-MT y sobre las montmorillonitas pilareadas. Mientras que la muestra Na-MT presenta una composición homogénea, obtenida a partir del **microanálisis por energía dispersiva de rayos-X**, con una razón Si/Al análoga a la de estas mismas muestras sin tratar, las muestras Al-CLMT y Al/La-CLMT tratadas hidrotérmicamente poseen una composición que varía drásticamente de unas partículas a otras, figura VII.19, lo cual denota una descomposición parcial de las montmorillonitas pilareadas.

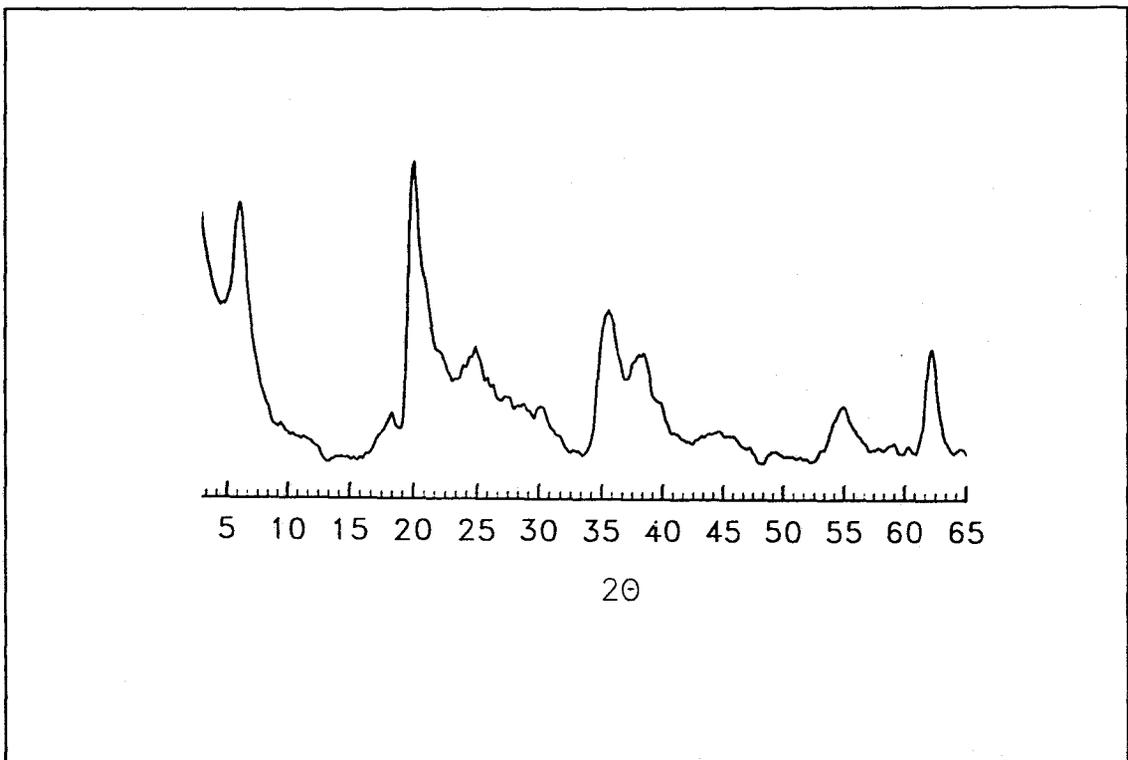
Las figuras VII.20-22 incluyen los **diagramas de difracción de rayos-x** de las muestras Trancos pilareadas sometidas a los distintos tratamientos hidrotérmicos. Los difractogramas presentan las bandas características de este tipo de materiales, ya comentados anteriormente; es decir, las reflexiones basales y las bandas estructurales o bandas *hk*. Asimismo, el valor del espaciado basal medido, el cual no varía en las muestras pilareadas dopadas con iones lantánidos, es de aproximadamente 14,6 Å para las tratadas hidrotérmicamente a 300°C; mientras que las tratadas a 500°C presentan un espaciado basal de 9,5 Å, correspondiente al espaciado basal de las muestras colapsadas. Se observan variaciones en las intensidades de las reflexiones [001] y [003].

En la tabla VII.18 muestra los valores del área superficial específica, obtenidos a partir de las **isotermas de adsorción de Nitrógeno**, espaciado [001], valores de superficie externa, volumen de microporos estimados de las curvas-t y volumen accesible teórico calculado a partir del espaciado basal.

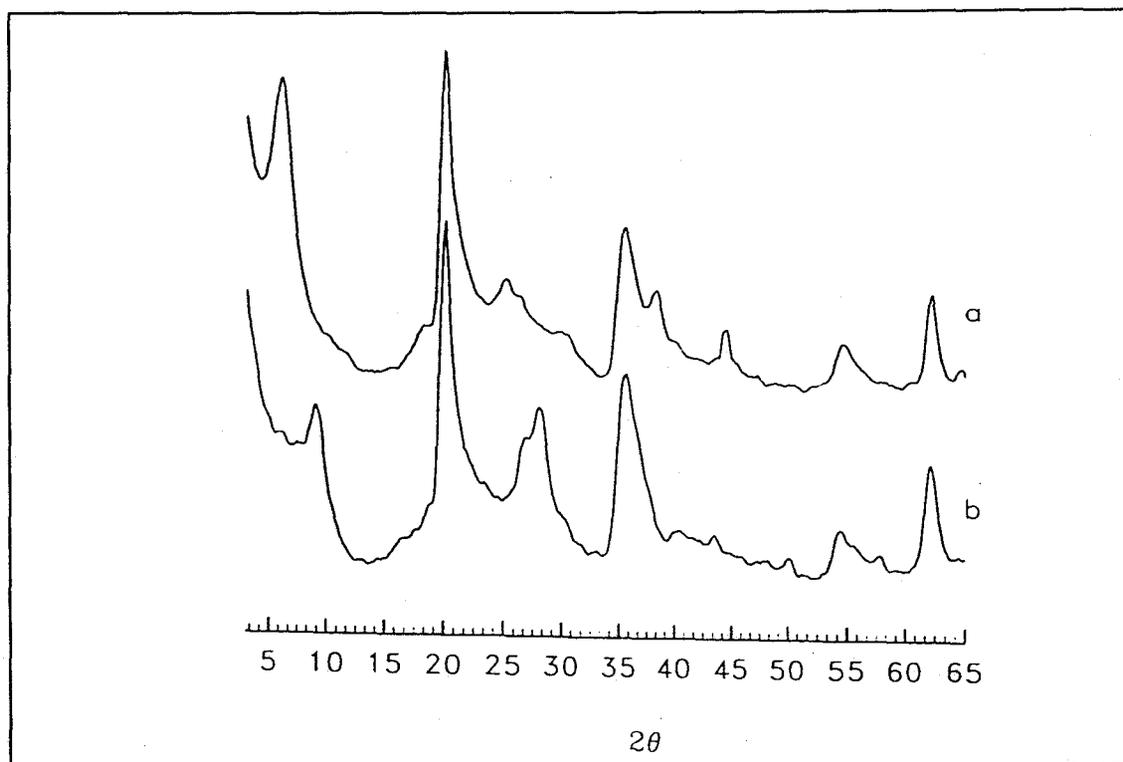
Se produce una contracción bastante apreciable en los valores de la superficie BET, del orden de la superficie externa, dado que se origina una



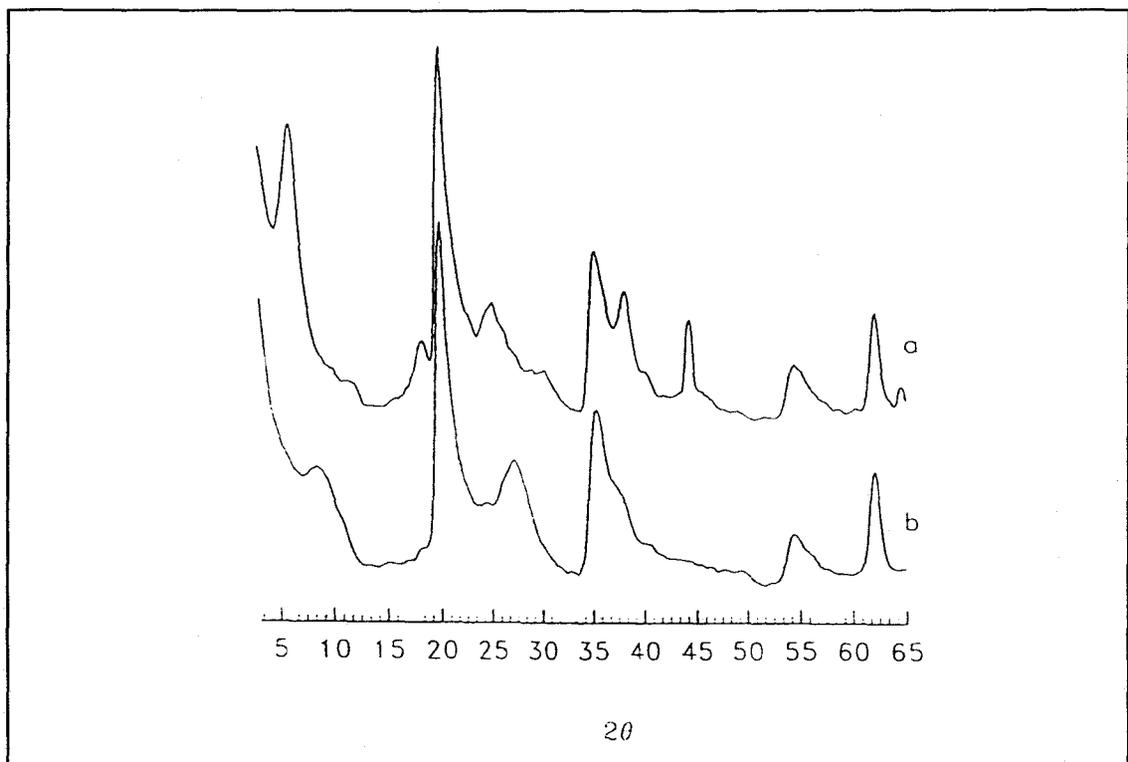
**Figura VII.19** Líneas de emisión de rayos-X de (a,b) Al-CLMT y (c,d) Al/La-CLMT tratadas hidrotérmicamente durante 24h a 300°C y  $8.5 \times 10^6$  Pa.



**Figura VII.20** Diagrama de DRX para la muestra Al-CLMT tratada hidrotérmicamente a 300°C 24 horas.



**Figura VII.21** Diagrama de DRX para las muestras Al/La-CLMT tratada hidrotérmicamente a  $300^\circ\text{C}$  (a) y  $500^\circ$  (b) durante 24 horas.



**Figura VII.22** Diagrama de DRX para las muestras Al/Lu-CLMT tratada hidrotérmicamente a 300°C (a) y 500° (b) durante 24 horas.

Tabla VII.18

Parámetros texturales calculados a partir de las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77K para las muestras tratadas hidrotérmicamente.

	T (°C)	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_t$ ( $m^2/g$ )	$Vm^*$ ( $mL/g$ )	d(001) (Å)	$Vm^{**}$ ( $mL/g$ )
Al- CLMT	300	80,9	54,1	0,013	14,58	0,126
	500	62,2	49,2	0,006	9,52	0,00
Al/La- CLMT	300	91,2	53,8	0,022	14,32	0,12
	500	33,5	31,1	0,000	9,5	0,00
Al/Lu- CLMT	300	62,0	44,3	0,008	14,58	0,126
	500	57,7	41,7	0,007	10,25	0,016

\* Valores obtenidos de las curvas-t.

\*\* Valores teóricos calculados a partir de los valores de d(001).

ausencia casi total de microporos, figuras VII.23-25, tras el tratamiento hidrotérmico; ello a pesar de que las muestras tratadas a 300°C conservan un espaciado basal al que le correspondería un volumen teórico accesible del orden de aproximadamente 0.13 cm<sup>3</sup>/g.

La adición de iones lantánidos no parece ejercer ningún efecto promotor positivo en la estabilidad hidrotérmica de las muestras pilareadas.

Por otra parte, se ha llevado a cabo un estudio por **espectroscopía IR-TF** de las muestras previamente tratadas hidrotérmicamente a 300° y 500°C, bajo las condiciones ya comentadas, obteniéndose los espectros una vez equilibradas al aire.

El calentamiento hidrotérmico a 300°C no produce modificaciones considerables sobre el aspecto general de los espectros obtenido para el conjunto de las muestras, con respecto a las muestras tratadas al aire a estas mismas temperaturas.

En la zona de 3800-3300 cm<sup>-1</sup>, figura VII.26, en las muestras tratadas hidrotérmicamente a 500°C, se observa una disminución apreciable en la intensidad de la banda centrada a ~ 3630 cm<sup>-1</sup>. Paralelamente, se observa un conjunto de cambios para estas muestras en la zona 950-650 cm<sup>-1</sup>, figura VII.27; las bandas correspondientes a los modos de flexión de OH estructurales sufren una disminución apreciable, así como un desplazamiento a número de ondas mas altos.

En las zonas 1300-950 cm<sup>-1</sup> y 600-400 cm<sup>-1</sup>, figuras VII.28 y VII.29, correspondientes a los modos de tensión Si-O estructurales, se produce una disminución en intensidad y ensanchamiento de las bandas, los cuales no van acompañados de desplazamientos como ocurría en estas mismas muestras

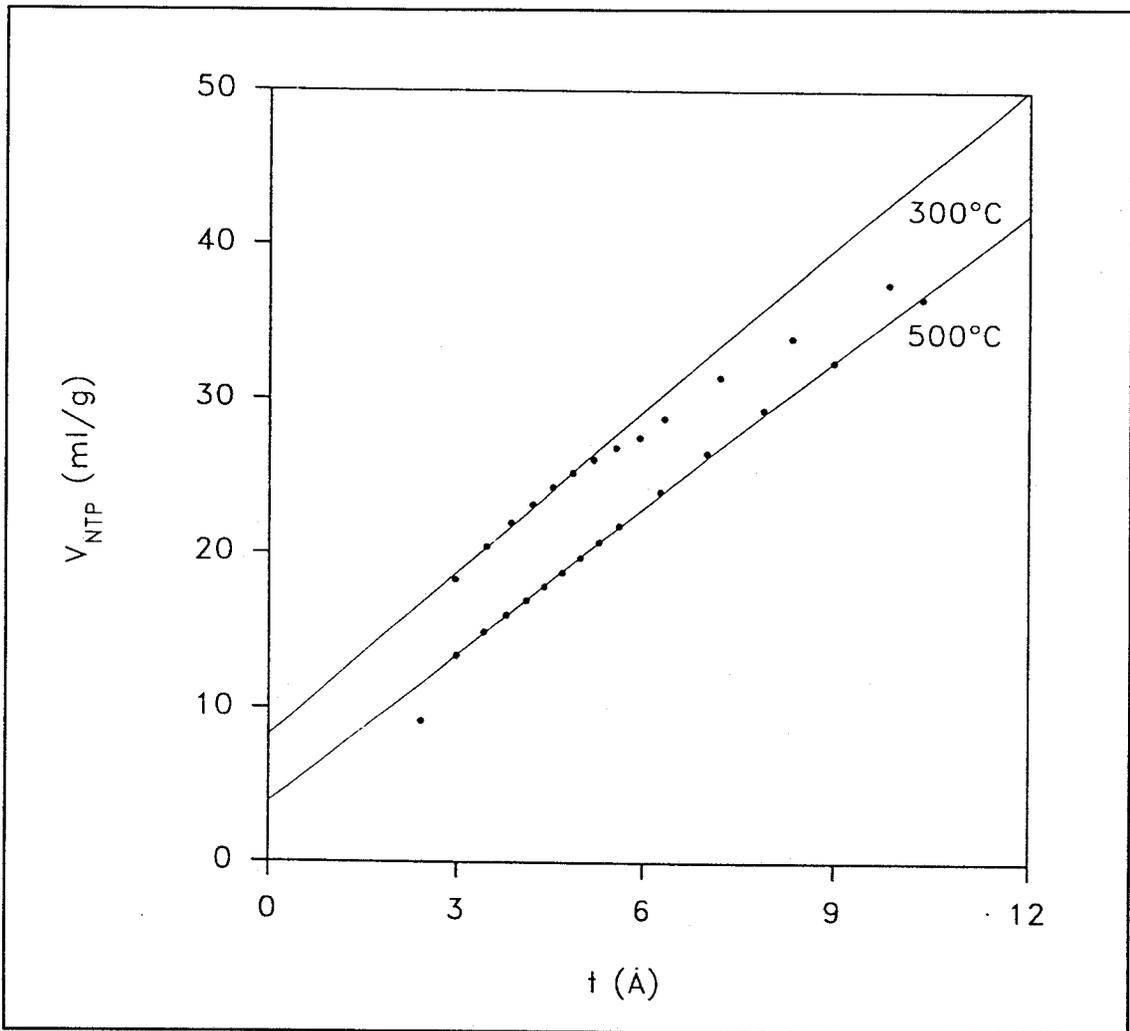


Figura VII.23 Curvas-t de las muestras Al-CLMT tratadas hidrotérmicamente durante 24h a las temperaturas indicadas.

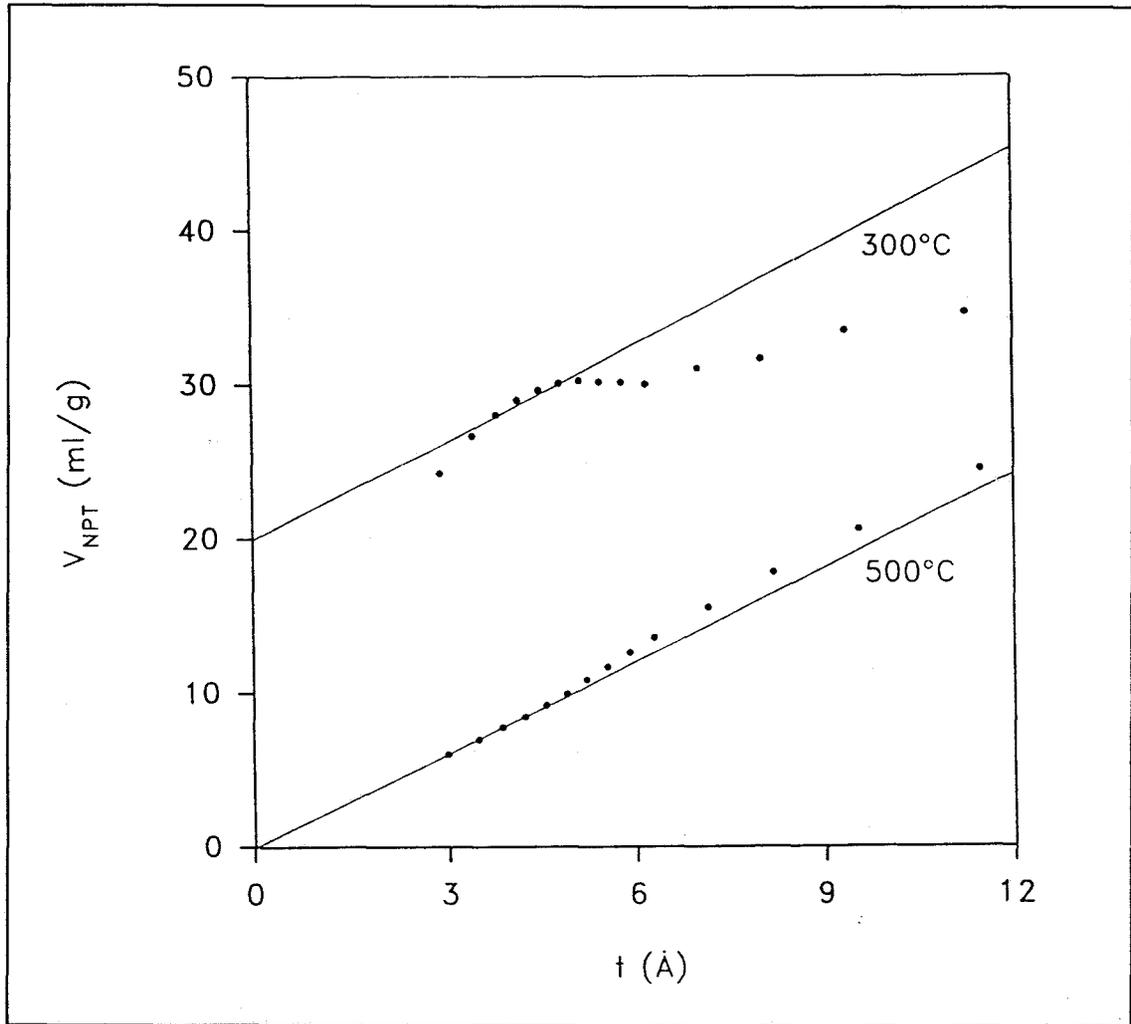


Figura VII.24 Curvas-t de las muestras Al/La-CLMT tratadas hidrotérmicamente durante 24h a las temperaturas indicadas.

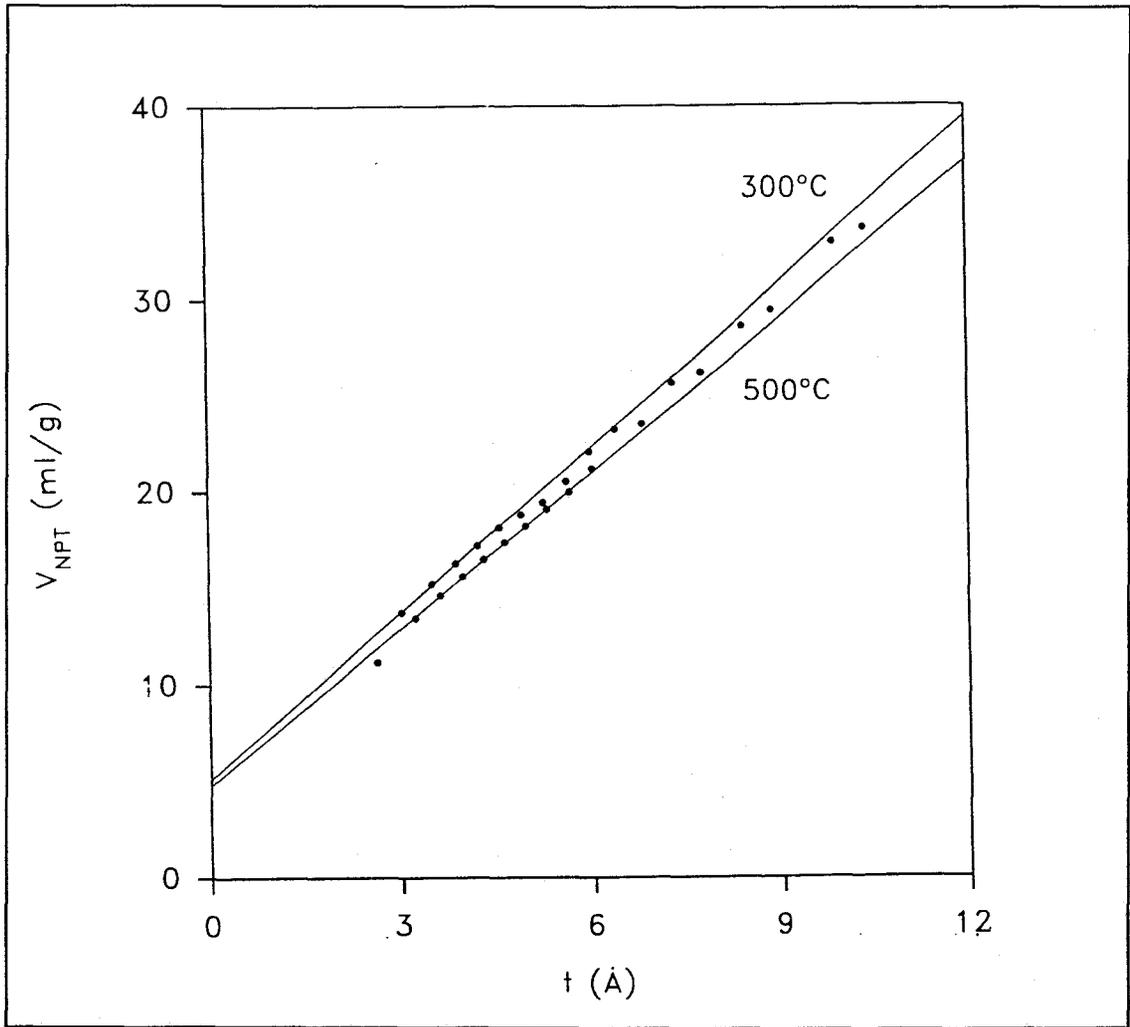
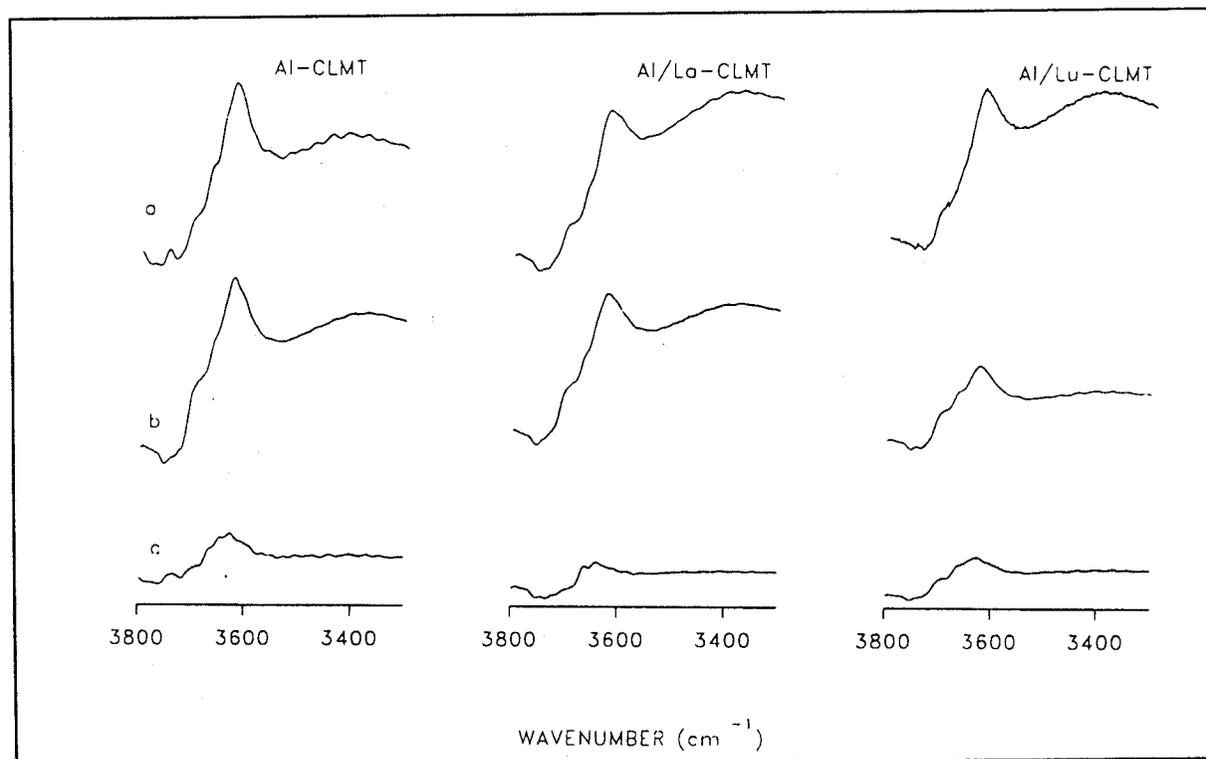
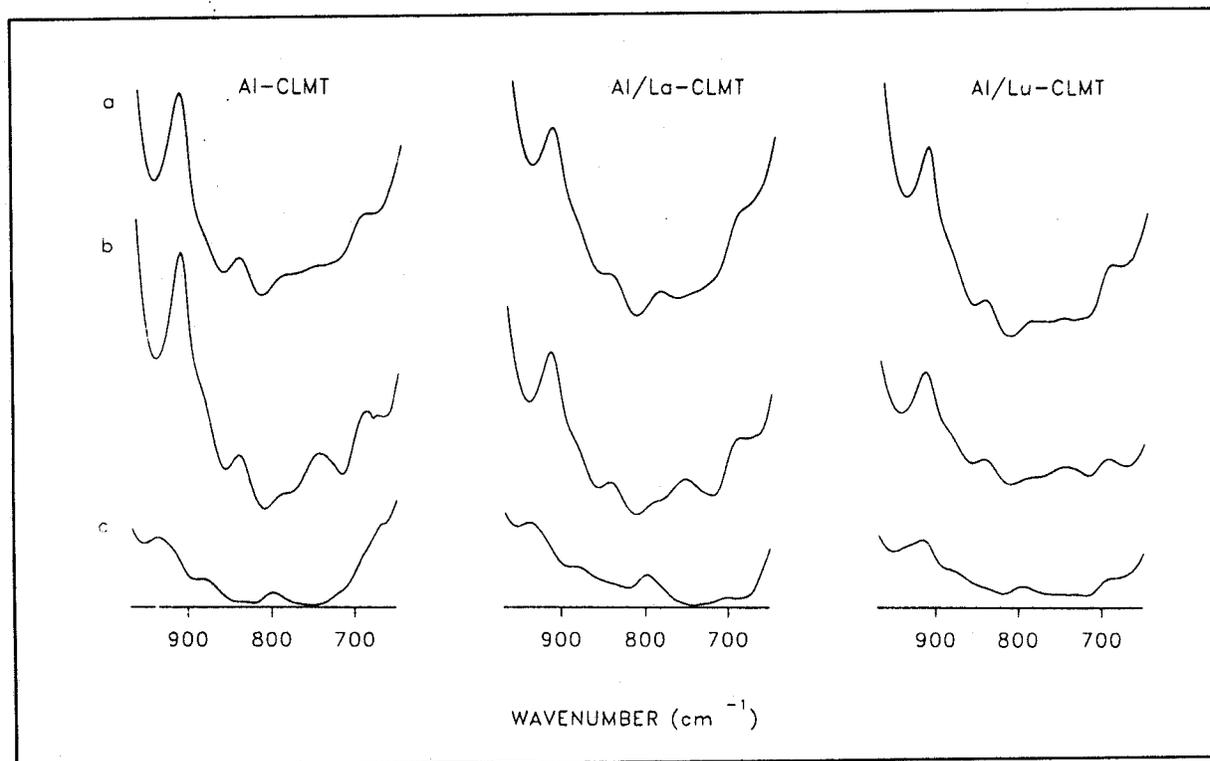


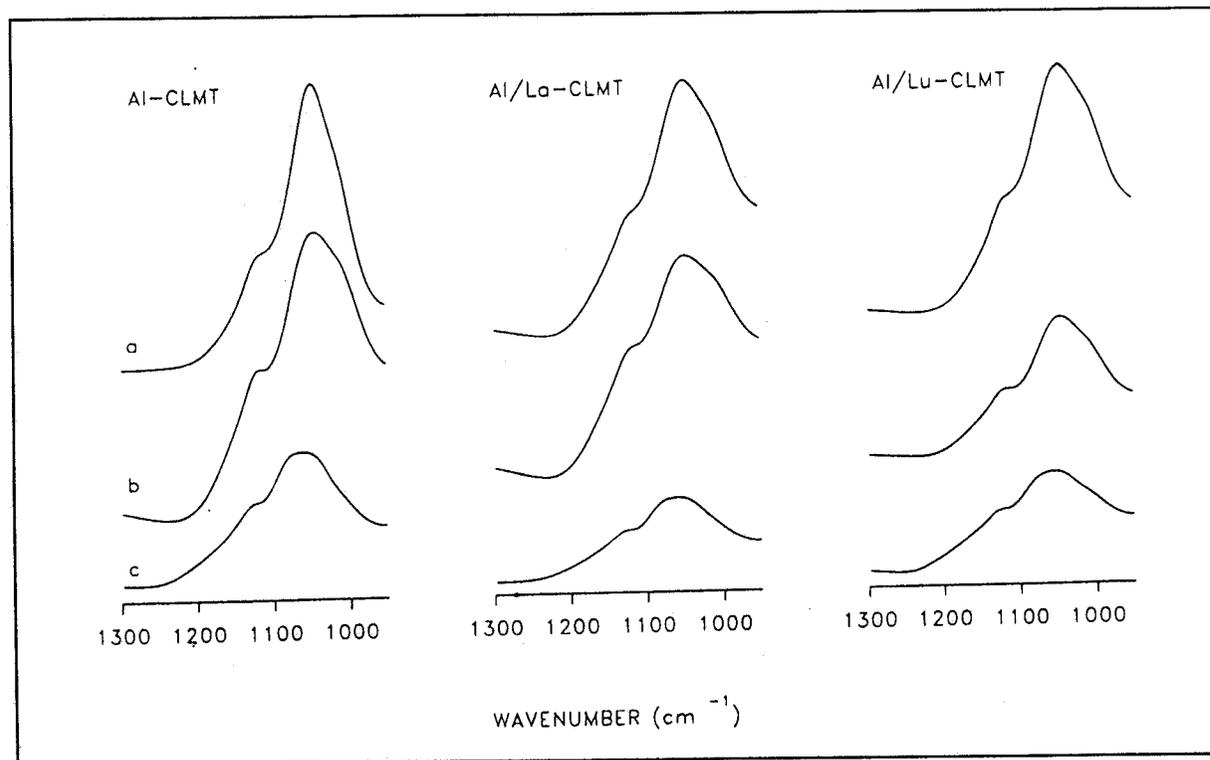
Figura VII.25 Curvas-t de las muestras Al/Lu-CLMT tratadas hidrotérmicamente durante 24h a las temperaturas indicadas.



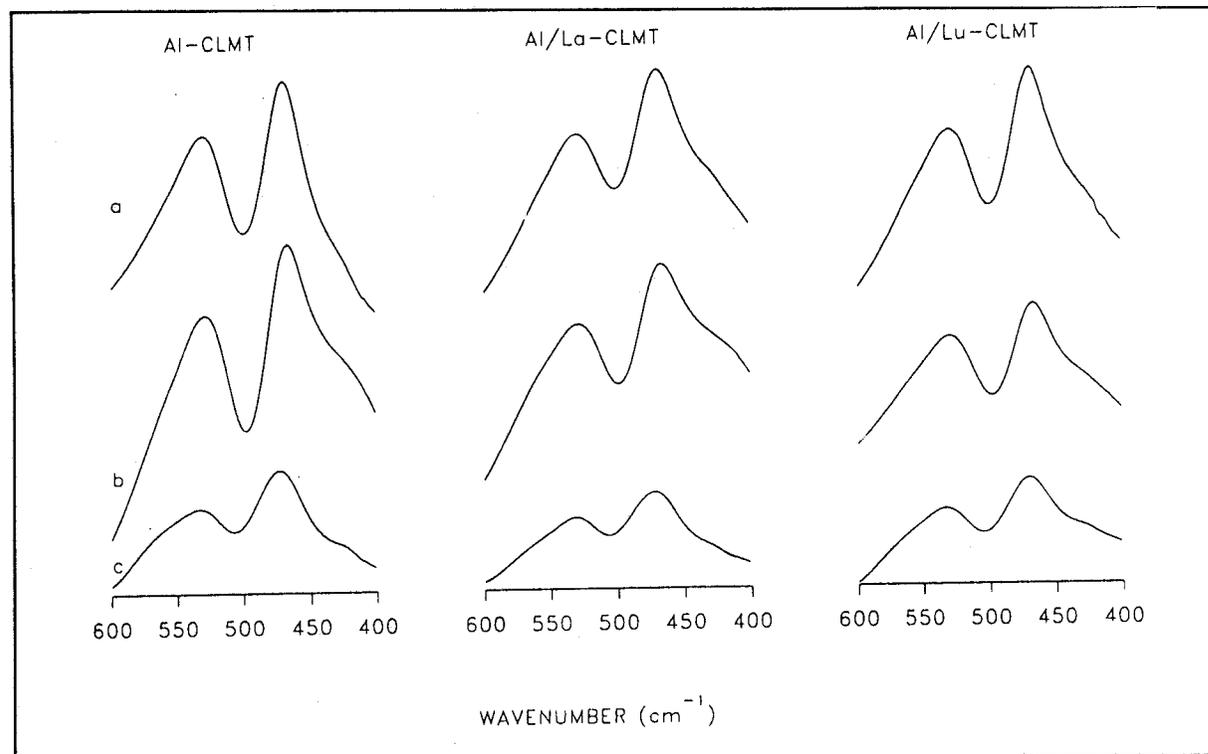
**Figura VII.26** Espectro IRTF en la zona 3800-3300 cm<sup>-1</sup> de las muestras tratadas al aire 6h a 300°C (a) e hidrotérmicamente 24h a 300°C (b) y 500°C (c).



**Figura VII.27** Espectro IRTF en la zona 950-650 cm<sup>-1</sup> de las muestras tratadas al aire 6h a 300°C (a) e hidrotérmicamente 24h a 300°C (b) y 500°C (c).



**Figura VII.28** Espectro IRTF en la zona 1300-950 cm<sup>-1</sup> de las muestras tratadas al aire 6h a 300°C (a) e hidrotérmicamente 24h a 300°C (b) y 500°C (c).



**Figura VII.29.** Espectro IRTF en la zona 600-400 cm<sup>-1</sup> de las muestras tratadas al aire 6h a 300°C (a) e hidrotérmicamente 24h a 300°C (b) y 500°C (c).

calentadas al aire a la misma temperatura.

En un período muy corto de tiempo se ha publicado un número muy elevado de artículos sobre la estabilidad de esmectitas modificadas por pilares. Los mismos pueden clasificarse en dos grupos: los pertenecientes a la caracterización de dichos materiales y aquellos sobre su actividad catalítica.

La caracterización de las esmectitas conteniendo pilares ha consistido fundamentalmente en la medida del espaciado basal y del área superficial específica. La primera propiedad se ha tomado como expresión del volumen accesible entre las láminas del silicato, prestándose una atención especial a su evolución con los tratamientos térmicos. Paralelamente, se ha pretendido interpretar los cambios observados en la superficie BET. El número de trabajos donde se ha estimado el volumen total de poros es muy reducido, siendo prácticamente nulo el de aquellos que calculan el volumen de microporos. Debido a ello, la aceptación de que el espaciado basal, medido por DRX, permite conocer la evolución del volumen interlaminar accesible había conducido en la bibliografía a un conocimiento erróneo acerca de la estabilidad térmica de estos sistemas sólidos, según el cual dichos sistemas aparecen más estables de lo que en realidad son. El mismo debe corregirse de acuerdo con los resultados presentes, avalados por el hecho de referirse a la adsorción de  $N_2$  y  $H_2O$ , así como por el empleo de dos métodos diferentes para el cálculo del volumen de microporos.

Se han aplicado, a las mismas muestras, tratamientos a una presión baja de vapor de agua y a valores extremos elevados, de 8,5-10 MPa. Los efectos estructurales observados, considerados comparativamente, son relevantes frente a las aplicaciones potenciales previstas.

No nos consta estudios previos sobre la homogeneidad en la composición química de los agregados cristalinos, tales como el llevado a cabo en este trabajo por EDX. Hubiera sido de gran interés aplicar dicho estudio a muestras referidas en trabajos clásicos de la bibliografía, en los cuales se incrementa la composición en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en un 25%, cuando el valor teórico, de acuerdo con cálculos sencillos para tales esmectitas, con la incorporación de pilares de óxido de aluminio, es de 6 a 7 por ciento.

Los resultados expresados en los diversos apartados de esta sección de la Memoria ponen de manifiesto el interés de haber aportado, no sólo los mismos, con lo que significan al añadir una serie de precisiones fundamentales, sino también el de una metodología necesaria para la caracterización de esmectitas modificadas por pilares.

## **VIII. CONCLUSIONES**

En el apartado I de la presente Memoria, se han descrito los cuatro objetivos esenciales del trabajo, formulados con anterioridad a la realización del mismo. Todos ellos se relacionan entre sí y surgieron de los antecedentes descritos en la sección II. Si se comparan las conclusiones que se expresan a continuación con las hipótesis responsables del plan de trabajo, expuestas al principio de la Memoria, puede comprobarse el grado variable en el cumplimiento de las mismas. No obstante, en todos los casos permitieron orientar convenientemente el conjunto de las medidas experimentales llevadas a cabo.

## CONCLUSIONES

1. El estado de la montmorillonita saturada con litio y rehidratada, tras haber sido previamente colapsada a 300°C, posee una serie de propiedades esenciales correspondientes al de la muestra inicial. Entre ellas se han comprobado las de expansión, intercambio de litio con sodio, recuperación de la señal de  $^{27}\text{Al}$  tetraédrico en el espectro de RMN y nuevo colapso por tratamiento térmico.

Ello complementa nuestra observación previa acerca del fenómeno que sirve de fundamento al importante ensayo mineralógico de Greene-Kelly, incorrectamente denominado hasta ahora como deshidratación "irreversible".

Se han extremado las condiciones, sometiendo a una misma muestra de montmorillonita intercalada con litio a sucesivos ciclos de colapsos y expansiones. El estado final hidratado reproduce las propiedades esenciales del inicial, al extremo de que la banda en el diagrama de ATD correspondiente a la pérdida de agua de la primera esfera de coordinación del Li(I) interlaminar se vuelve a observar.

2. El estudio de las modificaciones estructurales de la montmorillonita saturada con lutecio, sometida a tratamientos térmicos en aire, ha constituido el segundo objetivo dando lugar a las conclusiones que se expresan a continuación.

El entorno local del Lu(III) en el espacio interlaminar se modifica desde el correspondiente al acuocomplejo, con un número medio de moléculas de agua igual a ocho, hasta el del óxido,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , pasando por el del hidróxido. Tras el tratamiento a 300°C, se observa aún el catión hidratado, si bien el número de coordinación medio ha disminuido a 6,5. Después de calentar la muestra a 500°C, el orden a corto alcance se interpreta como correspondiente a la presencia simultánea de dos fases, hidróxido y óxido.

Finalmente, a 700°C se observa, exclusivamente, el entorno correspondiente al óxido, con contribuciones Lu-Lu, las cuales conducen a pensar en partículas nanoestructuradas inmersas en el silico-aluminato. La situación descrita es diferente de la hallada en un trabajo previo, en nuestro laboratorio, para el La(III), en un sentido cuantitativo. El ión lutecio, como catión de cambio, se muestra más reactivo que el del primer elemento de la serie 4f.

3. La formación de  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  a 400°C y una presión de vapor de agua de 10 MPa se ha observado que corresponde a la totalidad de iones Lu(III) interlaminares.

Los cálculos teóricos realizados y las medidas de MAS-NMR y EXAFS justifican la conclusión anterior permitiendo una descripción racional de los efectos sobre la estructura matriz del silico-aluminato.

Si bien las medidas de EXAFS se vienen empleando usualmente en el estudio de otros sistemas, tales como óxidos activos en catálisis heterogénea, la presente aplicación es singular y ha resultado notablemente eficaz.

4. El análisis de los efectos estructurales causados por los tratamientos térmicos e hidrotérmicos sobre montmorillonita intercalada con cationes mono- y polivalentes se ha completado extendiéndolo a polioxocaciones precursores de pilares. En particular, se ha elegido la especie  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})]^{7+}$ .

Las condiciones de preparación elegidas han conducido a un sistema de microcomposición homogénea, de acuerdo con el análisis por energía dispersiva de rayos X, y a un incremento en el porcentaje de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6,49, próximo al teórico para la montmorillonita saturada con pilares exclusivamente. Dichas propiedades no se cumplen, o se desconocen, con frecuencia en la bibliografía.

De acuerdo con el último objetivo formulado para el desarrollo del trabajo, del estudio de la evolución del volumen real de microporos con los tratamientos térmicos, se han obtenido resultados concretos en la línea de la hipótesis establecida previamente.

Las modificaciones en el espaciado basal no representan a las habidas en el volumen interlaminar cuando las muestras conteniendo pilares sufren tratamientos térmicos. En contra de lo asumido de modo generalizado en la bibliografía, la disminución observada en el volumen de microporos es notablemente superior a lo esperado a partir del parámetro  $d(001)$ , . Ello es de gran relevancia en relación con la aplicación que se pretende de estos sistemas, como sólidos activos en procesos catalíticos heterogéneos. Respecto de la última aplicación mencionada -la más importante prevista- es igualmente imprescindible el conocimiento de la estabilidad frente a tratamientos hidrotérmicos. A una temperatura de 300°C, relativamente baja, aunque a presiones de vapor de agua elevadas, alrededor de 8,5-10 MPa, la muestra sódica de referencia es estable, pero la modificada por pilares muestra una microcomposición variable. Simultáneamente, el volumen real de microporos desciende desde 0,13 mL/g hasta 0,013 mL/g. Estos resultados no anulan el potencial técnico de estos materiales como adsorbentes y catalizadores ácidos, pero exigen un estudio previo de sus propiedades distinto del usual, el cual incluya el estudio experimental a través del conjunto de técnicas complementarias mostrado en este trabajo. Finalmente, el efecto promotor posible de los iones La(III) y Lu(III), incorporados a la disolución del precursor, es poco apreciable, no obstante las previsiones referidas en la bibliografía.

## REFERENCIAS

1. E.Niskanen. Reduction of orientation effects in the quantitative X-ray diffraction analysis of kaolin minerals. *Am. Miner.* **49** (1964) 705-714.
2. J.L.Perez Rodriguez, C.Maqueda, A.Justo. Pyrophyllite determination in mineral mixtures. *Clay Miner.* **33** (1985) 563-566.
3. S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J.Am.Chem.Soc.* **60** (1938) 309-319.
4. B.C.Lippens, J.H.de Boer. Studies on pore systems in catalysis. V. The t-method. *J.Catal.* **4** (1965) 319-323.
5. P.Sánchez, M.Macías, J.L.Pérez. X-ray variance method to determine the crystalline size and lattice distortion of pyrophyllite after mechanical treatment. *Br.Ceram.Trans.J.* **91** (1992) 15-19.
6. F. González, C.Pesquera, I.Benito, S.Mendioroz. Evolución de la textura de una montmorillonita española con pilares de polioxocaciones de Al por efecto del tratamiento térmico. *Proc. 12th Iberoamerican Symp. on Catalysis, Comissao de catálise, Río de Janeiro (eds.)* **2** (1990) 473-484.
7. J.M.Trillo, M.D.Alba, M.A. Castro, J.Poyato, M.M.Tobías. Alumina-pillared montmorillonite: Effect of thermal and hydrothermal treatment on the accessible micropore volumen. *J.Mater.Sci.* **28** (1993) 373-378.
8. D.Plee, F.Borg, L.Gatineau, J.J.Fripiat. High-resolution solid-state  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  nuclear magnetic resonance study of pillared clays. *J.Am.Chem.Soc.* **107** (1985) 2362-2369.
9. E.A.Stern, B.A.Bunker, S.M.Heald. Many body effects on extended X-ray absorption fine structure amplitudes. *Phys.Rev.B*, **21** (1980) 5521-5539.
10. J.W.Cook, D.E.Sayers. Criteria for automatic X-ray absorption fine structure background removal. *J.Appl.Phys.* **52** (1981) 5024-5031.
11. C.Bouldin, E.A.Stern. Extended X-ray absorption fine structure amplitudes. *Phys.Rev.B* **25** (1982) 3462-3473.
12. J.J.Rehr, J.Mustre de León, S.I.Zabinsky, R.C.Albers. Theoretical X-ray Absorption Fine Structure Standars. *J.Am.Chem.Soc.* **113** (14) (1991) 5135-5140.
13. M.Vaarkamp. *Tesis Doctoral*. Universidad de Eindhoven. 1993

14. G.Bunker, D.Crozier, N.Binsted, Y.Ma, A.McKale, E.Stern, M.Vaarkamp, K.Zhang. (1991) Report on the International Workshops on standards and criteria in XAFS. *X-ray Absorption Fine Structure*: Ellis Horwood Limited, Chichester, 754.
15. a) R.W. King, K.R. Williams. The Fourier Transform in Chemistry. Nuclear Magnetic Resonance. Part 1: Introducción. *J.Chem.Educ.* **66** (1989) A213-A219.  
b) idem....Part. 2: The Single Pulse Experiment. *J.Chem.Educ.* **66** (1989) A243-A248.  
c) idem...Part. 3: Multiple-Pulse Experiments. *J.Chem.Educ.* **66** (1989) A93-A99.  
d) idem...Part. 4: Two-Dimensional Methods. *J.Chem.Educ.* **66** (1989) A125-A137.  
e) ide...Part. 5: A Glossary of NMR Terms. *J.Chem.Educ.* **66** (1989) A100-A105.
16. J.K.M. Sanders and B.K. Hunter. (1993) *Modern NMR Spectroscopy. A Guide for Chemist (Second Edition)*: Oxford University Press, Oxford.
- 17.R.J. Kirkpatrick. MAS NMR Spectroscopy of Minerals and Glasses, Capítulo 9 de "Spectroscopic Methods in Mineralogy" F.C. Hawthorne, ed. *Reviews in Mineralogy. Min.Soc.Amer.* **18** (1988).
18. C.A. Fyfe, R.E. Wasylshen. (1984) High-resolution Solid-state MAS NMR investigations of inorganic systems, capítulo 6 de *Solid State Chemistry: Techniques*: Clarendon Press, Oxford.
19. C.A. Fyfe. (1984) *Solid State NMR for Chemistry*: C.R.C. Press, Ontario.
20. R.R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokam. (1987) *Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions*: Clarendon Press, Oxford.
21. R.K. Harris (1986) *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*: Longman, Harlow.
22. J.W. Cooley, J.W. Tukey. *Math.Comp.* **19** (1965) 297.
23. H.van Olphen and J.J.Fripiat (1979) *Data Handbook for Clay Materials and Other Non-Metallic Minerals*: Pergamon Press, Oxford, 346 pp.
24. C.E.Weaver and L.D.Pollard (1973) *The Chemistry of Clay Minerals*: Elsevier, Amsterdam, 213 pp.
25. M.M.Tobías, J.Poyato, J.M.Trillo. Swelling of lanthanide (La, Nd, Gd) montmorillonites heated in air and under vacuum. *J. Mat. Sci.* **24** (1989) 3254-3260.

26. H.Bennett, R.P.Eardley, W.G.Hawley, I.Thwaites. Routine control analysis of high-silica and aluminosilicate materials. A spectrophotometric method based on the use of the Urican SP600 spectrophotometer. *Trans. British Cer. Soc.* **61** (1962) 636-666.
27. F.E.Bear (1964). *Chemistry of the Soil*: American Chemical Society Monograph Series, Von Mostrand Reinhold Company, New York, p.497
28. G.Sposito, R.Prost, J.P.Gaultier. Infrared Spectroscopy study of Adsorbed Water on Reduced-charge Na/Li-Montmorillonites. *Clays and Clay Miner.* **31** (1983) 9-16.
29. R.C.Dinauer (1977) *Minerals in Soil Environments*: Soil Science Society of America Madison, Wisconsin.
30. D.R.Clark, J.M.Bracewell, E.Paterson. Inter-element Relationships from Microprobe Analysis using Multivariate Statistical Methods. *Micron and Microscopica Acta* **16** (1985) 151-157.
31. J.Sanz, J.M.Serratosa.  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  High-Resolution MAS-NMR Spectra of Phyllosilicates. *J.Am.Chem.Soc.* **106** (1984) 4790-4793.
32. G.Engelhardt, D.Michel (1987) *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*: John Wiley and Sons, New York, 485pp.
33. R.L.Frost, P.F.Barron. Solid-State Silicon-29 and Aluminum-27 Nuclear Magnetic Resonance Investigation of the Dehydroxylation of Pyrophyllite. *J.Phys.Chem.* **88** (1984) 6206-6209.
34. D.Tilak, B.Tennakoon, J.M.Thomas, W.Jones, T.A.Carpenter, S.Ramdas. Characterization of Clays and Clay Organic Systems. *J.Chem.Soc. Faraday Trans.1* **82** (1986) 545-562.
35. C.A.Fyfe, J.M.Thomas, J.Klinowsky, G.C.Gobbi. Magic-Angle-Spinning NMR (MAS-NMR) Spectroscopy and the Structure of Zeolites. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **22** (1983) 259-275.
36. R.E.Grim (1968) *Clay Mineralogy*: McGraw-Hill Book Company, New York, 596.
37. V.C.Farmer (1974) *The Infrared Spectra of Minerals*: Mineralogical Society, London, 532.
38. V.C.Farmer. Infrared Spectroscopy in Clay Mineral Studies. *Clay Miner.* **7** (1968) 373-387.

39. H.W.van der Marel, H.Beutelspacher (1976) *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*: Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 396.
40. V.C.Farmer, J.D.Russell. Infrared Absorption Spectrometry in Clay Studies. *Clays and Clay Miner.* **15** (1967) 121-142.
41. J.D.Russell, V.C.Farmer. Infrared Spectroscopic Study of the Dehydration of Montmorillonite and Saponite. *Clay Min. Bull.* **5** (1964) 443-464.
42. J.A.Ballantine, P.Graham, I.Patel, J.Purnell, K.J.Williams, J.M.Thomas. New Differential Thermogravimetric Method using Cyclohexylamine for Measuring the Concentration of Interlamellar Protons in Clay Catalysts. *Proc.Int.Clay Conf.* (1987) 311-318.
43. R.C.Mackenzie (1957) *The Differential Thermal Analysis*: Mineralogical Society, London, 140-163.
44. T.M.El-Akkad, N.S.Flex, N.M.Guindy, S.R.El-Massry, S.Nashed. Nitrogen and water vapour adsorption on monovalent and divalent montmorillonite derivatives and their heats of immersion in polar liquid. *Surf.Tech.* **17** (1982) 69-77
45. F.Guitan Ojea, T.Carballas. Técnicas de Análisis de suelos. *Ed. Pico Scacro*.
46. S.E.Miller, G.R.Heath, R.D.González. Effects of temperature on the sorption of lanthanides by montmorillonite. *Clays and Clay Miner.* **30** (2) (1982) 111-122.
47. G.W.Brindley, S.Yamanaka. A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers. *Am. Miner.* **64** (1979) 830-835.
48. M.Tokarz, J.Shabtai. Cross-linked smectites. IV.Preparation and Properties of hydroxyaluminium-pillared Ce- and La-montmorillonites. *Clays and Clay Miner.* **33** (2) (1985) 89-98.
49. J.Y.Bottero, J.M.Cases. Studies of hydrolyzed Aluminium Chloride solutions: 1.Nature of aluminium species and composition of aqueous solutions. *J.Phys.Chem.* **84** (1980) 2933-2939.
50. F.González García.Influencia del tratamiento térmico sobre la capacidad de hidratación de la montmorillonita (I). *Anal.R.Soc.Esp.Fis.Quím., Ser.B* **45** (1949) 1183-1209.
51. U.Hofmann, R.Klemen. Verlust der Austauschfähigkeit von Lithimionen an Bentrinit durch Erhitzung. *Z.Anorg.Chem.* **262** (1950) 95-99.

52. R.Greene-Kelly. Irreversible dehydration in montmorillonite. *Clay Miner.Bull.* **1** (1952) 121-127.
53. R.Tettenhorst. Cation Migration in Montmorillonites. *Am.Miner.* **47** (1962) 769-773.
54. R.Calvet, R.Prost. Cation Migration into Empty Octahedral Sites and Surface Properties of Clays. *Clays and Clay Miner.* **19** (1971) 175-186.
55. J.Williams, J.H.Purnell, J.A.Ballantine. The mechanism of layer charge reduction and generation in Li<sup>+</sup>-exchanged montmorillonite. *Catal.Lett.* **9** (1991) 115.
56. V.Luca, C.M.Cardile, R.H.Heinhold. High-Resolution Multinuclear NMR Study of cations in Montmorillonite. *Clay Miner.* **24** (1989) 115-119.
57. D.M.C.MacEwan. *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals*, ed. G.Brown; Mineralogical Society: London, 1961.
58. D.J.Cebula, R.K.Thomas, J.W.White. *Clays and Clay Miner.* **29** (1981) 241.
59. S. Yaiv, L. Heller-Kellay. *Clays Clay Miner.* **21** (1973) 199.
60. F.Liebau. *Structural Chemistry of Silicates*, ed. F.Liebau; Springer-Verlag: Berlín, 1985.
61. J.Klinowski, S.Ramdass, J.M.Thomas, C.A.Fyfe, J.S.Hartman. *J.Chem.Soc., Faraday Trans.II*, **78** (1982) 1025.
62. D.Tilak, D.T.B.Tennakoon, J.M.Thomas, W.Jones, T.A.Carpenter, S.Ramdass. Characterization of clays and clay organic systems. *J.Chem.Soc. Faraday Trans.I* **82** (1986) 545-562.
63. P.A.Diddans, J.M.Thomas, W.Jones, J.A.Ballantine, J.H.Purnell. Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Beidellite-Montmorillonite layered silicates and their pillared analogues. *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* (1984) 1340.
64. M.Lipsicas, R.H.Raythatha, T.J.Pinnavaia, I.D.Johnson, R.F.Giese, P.M.Costanzo, J.L.Robert. *Nature* **309** (1984) 229.
65. R.A.Kinsey, R.J.Kirkpatrick, J.Hower, K.A.Smith, E.Oldfield. High resolution aluminuro-27 and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of layer silicates, including clay minerals. *Am.Miner.* **70** (1985) 537-548.
66. D.E.Woessner.Characterization of clay minerals by <sup>27</sup>Al nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Am.Miner.* **74** (1989) 203-215.

67. W.T.Shaller, M.K.Carron, M.Fleischer. Ephesite  $\text{Na}(\text{LiAl}_2)(\text{Al}_2\text{Si}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , a trioctahedral member of the margarite group, and related brittle micas. *Am.Miner.* **52** (1967) 1689-1696.
68. A.Samoson. Satellite transitions high-resolution NMR of quadrupolar nuclei in powder. *Chem.Phys.Letter* **119** (1985) 29-32.
69. S.Komarneni, W.B.White. Hydrothermal reactions of strontium and transuranic simulator elements with clay minerals. *Clays and Clay Miner.* **31** (1983) 113-121.
70. M.A.Castro (1992) *Mecanismos de interacción de cationes mono- y multivalentes con la red de silicatos laminares dioctaédricos*: Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla.
71. M.M.Tobías (1987) *Interacción de Ln(III) (Ln= La, Nd, Gd, Ho, Yb, Lu) con Montmorillonita*: Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla.
72. J.D.Rusell, A.R.Fraser Spectroscopy Evidence for Interaction between Hydronium Ions and Lattice OH Groups in Montmorillonite. *Clays and clay Miner.* **19** (1971) 55-59.
73. J.M.Trillo, M.D.Alba, R.Alvero, M.A.Castro. Reexpansion of Collapsed Li-Montmorillonites; Evidence on the Location of  $\text{Li}^+$  ions. *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* **24** (1993) 1809-1811.
74. A. Habenschuss, F.H.Spedding. The coordination (hydration) structure of rare earth ions in aqueous chloride solutions from x-ray diffraction. I.  $\text{TbCl}_3$ ,  $\text{DyCl}_3$ ,  $\text{ErCl}_3$ ,  $\text{TmCl}_3$  and  $\text{LuCl}_3$ . *J.Chem.Phys.* **73** (1980) 442.
75. D.F.Mullica, W.O. Milligan. Structural Refinement of Cubic  $\text{Lu}(\text{OH})_3$ . *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **42(2)** (1980) 223-227.
76. R.W.G.Wycoff. *Crystal Structures*; Interscience: New York, 1974.
77. D.J.Jones, J.Roziere, P.Olivera-Pastor, E.Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López. Local environment of intercalated lanthanide ions in vermiculite. *J.Chem.Soc.Faraday Trans.* **87(8)** (1991) 3077-3081.
78. J.Flesche. The crystal chemistry of the rare earths silicates. *Structure and Bonding.* **13** (1973) 99-197.
79. E.Lippmaa, M.Mägi, A.Samosan, G.Engelhardt, A.R.Grimmer. *J.Am.Chem.Soc.* **102** (1980) 4889-4893.

87. F.González, C.Pesquera, I.Benito, S.Mendioroz. Evolución de la Textura de una montmorillonita española con pilares de polioxocaciones de Al por efecto del tratamiento térmico. *12º Simposium Iberoamericano de Catálisis*. **2** (1990) 428-439.
88. D.Plee, F.Borg, L.Gatineau, J.J.Fripiat. high-Resolution Solid-State  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  Nuclear Magnetic Resonance Study of Pillared Clays. *J.Am.Chem.Soc.* **107** (1985) 2362-2369.
89. M.H. Stacey. Alumina-pillared clays and their adsorptive properties. *Catal.Today* **2** (1988) 621-631.
90. J.Sterte. Preparation and properties of large-pore La-Al-pillared montmorillonite. *Clays and Clay miner.* **39(2)** (1991) 167-173.
91. J.J.Hagymassy, S.Brunauer, R.S.Mikhail. *J.Colloid Interface Sci.* **29** (1969) 485-491.
92. M.L.Occelli, J.E.Lester. Nature of Active Sites and Cracking Reactions in a Pillared Clay Mineral. *Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.* **24** (1985) 27-32.
93. D.Tilak, B.Tennakoon, J.William, J.M.Thomas. Structural Aspects of Metal-oxide-pillared sheet silicates. *J.Chem.Soc.,Faraday Trans.1.* **82** (1986) 3081-3095.
94. M.L.Occelli, D.H.Finsth. Preparation and characterization of pillared Hectorite catalysts. *J.Catal.* **99** (1986) 316-326.
95. R.Tettenhost. Cation Migration in Montmorillonite. *The Amer.Miner.* **47** (1962) 769-773.

# UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de D. M<sup>o</sup> Dolores Alba Carante.

titulada Modificaciones Estructurales de largo y corto alcance en montmorillonitas intercaladas con Na(I), Li(I), Li(II)

$Al_3O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}$

acordó otorgarle la calificación de Apto "cum laude" por unanimidad.

Sevilla, 14 de Julio

1994

El Vocal,



El Presidente

El Vocal,

Camila

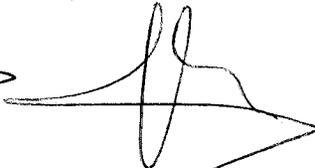
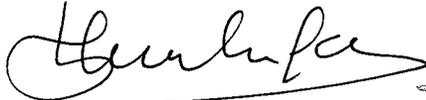


El Secretario,

El Vocal,



El Doctorado,



500557183