

R-15067

T. 1088



---

Departamento de Química Inorgánica, UNSE  
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, CSIC

---



UNIVERSIDAD  
de SEVILLA

## **Estudio del sistema saponita/Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O en condiciones hidrotérmicas**

191 79923

Ana Carmen Perdigón Aller  
Sevilla, Abril 2002

UNIVERSIDAD DE SEVILLA  
FACULTAD DE CIENCIAS

Curso: 150 Número: 283  
Sevilla, 11 de abril de 2002

*Rosa Maura*

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Dpto. Química Inorgánica  
Facultad de Ciencias  
desde el día 22/4/02  
9/5/02  
15 de abril de 2002

PROFESOR DE

~~*[Signature]*~~



DEPARTAMENTO DE  
QUÍMICA INORGÁNICA



---

Departamento de Química Inorgánica, UNSE  
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, CSIC

---



UNIVERSIDAD  
de SEVILLA

## Estudio del sistema saponita/ $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{O}$ en condiciones hidrotérmicas

Memoria presentada por

**Ana Carmen Perdigón Aller**

Para optar al Grado de Doctor

Directores

**D. Miguel Ángel Castro Arroyo**

Profesor Titular del Dpto. Química Inorgánica  
de la Universidad de Sevilla

**D. María Dolores Alba Carranza**

Científico Titular del ICMSE  
del Consejo Superior de Investigaciones Científicas



---

Departamento de Química Inorgánica, UNSE  
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, CSIC

---



Miguel Ángel castro Arroyo, Profesor Titular de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla, y María Dolores Alba Carranza, Científico Titular del ICMSE del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, como Directores responsables de este trabajo,

AUTORIZA la presentación a trámite de la Tesis Doctoral de Ana Carmen Perdigón Aller, titulada "Estudio del sistema saponita/Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O en condiciones hidrotérmicas".

Sevilla, 4 de abril de 2002

Miguel Ángel Castro Arroyo

María Dolores Alba Carranza



---

Departamento de Química Inorgánica, UNSE  
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, CSIC

---



Leopoldo Contreras Buceta, Secretario del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla,

CERTIFICA:

Que en la Comisión Permanente del Consejo de Departamento se dio Visto Bueno a la presentación de la Tesis Doctoral de Ana Carmen Perdigón Aller.

Y para que conste y surta los efectos oportunos, firmo el presente en Sevilla, a 5 de abril de 2002.

La Tesis que presento ha sido elaborada y desarrollada gracias a una Beca de Investigación dentro del Programa Sectorial de Formación de Profesorado Universitario y Personal Investigador, convocatoria de 1998, concedida por el Ministerio de Educación y Cultura.

*Si yo anduviera solo  
mil veces me hubiera perdido en los caminos.  
Mil amigos  
me han llevado de la mano a lo que hoy digo.*

Gabriel Celaya

## **AGRADECIMIENTOS**

- Grupo "Química del Estado Sólido", FQM-212. Universidad de Sevilla.  
Dra. M<sup>a</sup> Dolores Alba Carranza  
Dr. Rafael Alvero Reina  
Dr. Ana Isabel Becerro Nieto  
Dr. Miguel Angel Castro Arroyo  
D. Moisés Naranjo Muñoz  
Dr. Jose María Trillo Leyva
- Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Sevilla.
- Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. CSIC.
- Dr. Stuart Clarke. Universidad de Cambridge. Reino Unido.
- Dr. Bradley Chmelka. Universidad de California, Santa Bárbara. EE. UU.

*A mis padres*

## ÍNDICE

<b>I. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS .....</b>	<b>1</b>
Referencias .....	6
<b>II. HIPÓTESIS Y METODOLOGÍA .....</b>	<b>7</b>
Referencias .....	12
<b>III. MÉTODOS EXPERIMENTALES CONVENCIONALES .....</b>	<b>13</b>
Difracción de Rayos X .....	14
Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico .....	15
Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido bajo Giro en Ángulo Mágico .....	15
Referencias .....	20
<b>IV. <math>^1\text{H}</math> (SP) MAS NMR .....</b>	<b>21</b>
Materiales .....	25
Metodología .....	28
Resultados y Discusión .....	28
Conclusiones .....	39
Referencias .....	41
<b>V. <math>^1\text{H} \leftrightarrow ^{27}\text{Al}</math> (2D) CP/MAS NMR .....</b>	<b>43</b>
Materiales y Método .....	47
Resultados y Discusión .....	49
Conclusiones .....	54
Referencias .....	55
<b>VI. MATERIALES .....</b>	<b>56</b>
Preparación de las muestras de partida .....	57
Caracterización de los materiales de partida y de referencia .....	58
Tratamientos hidrotérmicos .....	64
Referencias .....	70



<b>VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>72</b>
Experimentos hidrotérmicos a 300° C con un volumen de disolución constante y cantidades crecientes de Lu <sup>3+</sup> .....	73
Experimentos hidrotérmicos a 300° C con una cantidad de Lu <sup>3+</sup> constante y volúmenes de disolución crecientes .....	108
Experimentos hidrotérmicos a 200° C con una cantidad de Lu <sup>3+</sup> y un volumen de disolución constantes .....	121
Referencias .....	131
<b>VIII. CONCLUSIONES .....</b>	<b>133</b>

## **I. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS**

La actividad científica del Grupo de Investigación denominado “Química del Estado Sólido”, en cuyo seno se ha realizado el presente trabajo, se centra, desde hace una docena de años, en el estudio de los mecanismos de interacción de los iones  $4f$ , localizados en el espacio interlaminar de silicatos laminares, al ser sometidos a tratamientos térmicos e hidrotérmicos.<sup>1</sup> El interés generado por esta clase de materiales, fundamentado en el conocimiento de los procesos involucrados en dichas transformaciones, ha permitido obtener resultados relevantes a nivel de química básica relacionados con aplicaciones tan importantes como la adsorción, la catálisis ácida, y el uso de estos sólidos como materiales *fijadores* en el almacenamiento definitivo de residuos radioactivos de elevada actividad (RRAA).

De forma general, los mecanismos de interacción de los iones lantánidos con la red del silicato laminar, en el transcurso de diversas series de tratamientos térmicos e hidrotérmicos, se pueden clasificar en dos grandes grupos.<sup>2</sup>

En el caso de que el tratamiento sea térmico y no se superen los  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se producen reacciones de polimerización de los iones localizados en el espacio interlaminar. Estas reacciones de hidrólisis van acompañadas de la formación de diversas especies constituidas por polihidroxocaciones o polioxocaciones.

Si el tratamiento es hidrotérmico, o siendo térmico se superan los 800 °C, ocurren interacciones entre los iones interlaminares y los átomos de silicio localizados en la red del silicato, las cuales producen, en el seno de la reacción, la aparición de fases cristalinas denominadas disilicatos de tierras raras.

El hallazgo de unas condiciones hidrotérmicas especialmente favorables para la generación de disilicatos, - temperaturas considerablemente inferiores a las descritas en los diagramas de fases a partir de los sistemas binarios SiO<sub>2</sub>-óxidos metálicos -,<sup>3</sup> supuso un avance no sólo a nivel de química básica sino también en relación con una de sus aplicaciones fundamentales, la inmovilización de radionucleidos en depósitos geológicos profundos.

Los proyectos diseñados en la actualidad para el almacenamiento definitivo de los residuos radiactivos de alta actividad, procedentes en gran medida de la actividad industrial, médica e investigadora, consisten en un sistema de sucesivas barreras de seguridad. La garantía para sellar los contenedores que albergan estos residuos, reside, en último término, en la capacidad de las barreras naturales, compuestas básicamente por montmorillonitas, para impedir o retardar su dispersión en la biosfera. El mecanismo de formación del disilicato de lutecio a partir de silicatos laminares no descrito con anterioridad en las condiciones indicadas, aportó un proceso posible y eficaz para el almacenamiento definitivo de los residuos radiactivos a temperaturas tan bajas como 400 °C.<sup>4</sup>

Un análisis posterior, llevado a cabo sobre un grupo de esmectitas que incluía además de dos montmorillonitas, una saponita, una hectorita y una beidellita, homoionizadas todas ellas en iones lutecio, reveló las propiedades estructurales de los silicatos laminares responsables del aumento de la actividad del sistema.<sup>5</sup> En primer lugar, la presencia de sustituciones isomórficas de aluminio en las capas tetraédricas de las láminas y, en segundo lugar, el carácter trioctaédrico de la red, causan un aumento de la reactividad del material en la formación de la fase disilicato de lutecio. Otro aspecto importante relacionado con el mecanismo de reacción es la permanencia de la estructura del aluminosilicato tras el tratamiento hidrotérmico. Finalmente, se realizaron ensayos con la muestra más reactiva de las analizadas - una saponita homoionizada en

iones lutecio - a temperaturas próximas a las realmente esperadas en un almacenamiento geológico profundo, 200 °C, obteniéndose la formación de la fase disilicato en un tiempo de tratamiento de tres meses.

Los resultados mencionados, de indudable interés en el marco de la aplicación descrita, plantearon, consecuentemente, una serie de objetivos que constituyen los fundamentos de esta Tesis. Así, los objetivos marcados han sido:

1.- Explorar la reacción de formación de la fase disilicato de lutecio, eligiendo como punto de partida precursores diferentes a los utilizados hasta el momento. A partir del silicato laminar más reactivo de los estudiados, saponita natural, y disoluciones a diferentes concentraciones de iones lutecio, mediante tratamiento hidrotérmico es posible plantear una situación más cercana a la esperada en un almacenamiento geológico profundo que aquella examinada en trabajos previos. Además, este sistema de estudio, a diferencia del anterior, en el que el ión lantánido se localizaba en el espacio interlaminar del silicato, permite variar la cantidad de iones lutecio, barriendo un rango de concentraciones, y así conocer el grado de extensión de la reacción en diferentes estadios, hasta el extremo teórico en el que todo el silicio de la red del silicato fuese capaz de reaccionar, y desaparecer, de forma total, la estructura laminar inicial.

2.- Comparar la reactividad del sistema compuesto por el silicato laminar y la disolución de iones lutecio, en la formación del disilicato de lutecio, con la reactividad de aquéllos formados bien por  $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$ , utilizando un método cerámico para la síntesis, bien por  $\text{SiO}_2$ /disolución de  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$  sometidos a tratamiento hidrotérmico

3.- Determinar si la formación de la fase disilicato es posible, a partir de un nuevo sistema de reacción, a las temperaturas mínimas alcanzadas en los estudios previos, resultando de especial relevancia en su papel como *fijadores* eficaces de los residuos radioactivos de alta actividad.

4.- Analizar la estructura química de la matriz bidimensional en el curso de los tratamientos hidrotérmicos. Se pretende, para ello, desarrollar una nueva metodología,

basada en técnicas de Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido, que permita conocer la localización particular de los iones constituyentes del material de partida.

5.- Comparar, con toda la información obtenida, el mecanismo de inmovilización de los iones lutecio bajo estas condiciones con aquél observado para el caso de silicatos laminares homoionizados en dichos iones. Ello debe permitir una acotación realista de las posibles aplicaciones postuladas al principio de esta Memoria.

## Referencias

---

- (1) (a) S. Bernal, J.M. Trillo. Selectivities of rare-earth oxide catalysts for dehydration of butanols. *J. Catal.* (1979), **66**, 184-190. (b) R. Alvero, I. Carrizosa, J.A. Odriozola, J.M. Trillo. Hydration of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  under mild conditions. *J. Less-Comm. Met.* (1985), **109**, 197-207.
- (2) (a) A. Muñoz-Páez, M.D. Alba, M.A. Castro, R. Alvero, J.M. Trillo. Geometric structures of lanthanide ions within layered clays as determined by EXAFS: from the Lu(III) hydrate to the disilicate. *J. Phys. Chem.* (1994), **98**, 9850-9860. (b) J.M. Trillo, M.D. Alba, M.A. Castro, A. Muñoz, J. Poyato, M.M. Tobías. Local environment of lanthanum ions in montmorillonite upon heating. *Clay Miner.* (1992), **27**, 423-434.
- (3) J. Felsche. The crystal chemistry of the rare-earth silicates. Structure and bonding. (1973), **13**, 99-197.
- (4) J.M. Trillo, M.D. Alba, M.A. Castro, A. Muñoz, J. Poyato. Interaction of multivalent cations with layered clays. Generation of lutetium disilicate upon hydrothermal treatment of Lu-montmorillonite. *Inor. Chem.* (1994), **33**, 3861-3862.
- (5) (a) M.D. Alba, A.I. Becerro, M.A. Castro, A.C. Perdigón. Hydrothermal reactivity of Lu-saturated smectites: Part I. A long-range order study. *Am. Miner.* (2001), **86**, 115-123. (b) M.D. Alba, A.I. Becerro, M.A. Castro, A.C. Perdigón. Hydrothermal reactivity of Lu-saturated smectites: Part II. A short-range order study. *Am. Miner.* (2001), **86**, 124-131.

## **II. HIPÓTESIS Y METODOLOGÍA**



Tras el análisis exhaustivo de aspectos relacionados de forma directa o indirecta con la formación de estos nuevos compuestos silicatos, incluyendo tanto resultados propios como de otros Grupos de Investigación, se postula la siguiente hipótesis de trabajo.

Se parte, en un principio, de la idea de que las esmectitas muestran una reactividad similar en el proceso, con independencia de la localización inicial de los iones lutecio, bien estén ubicados en la interlámina o en el seno de una disolución acuosa. Se supone, en primer lugar, que la aproximación entre los cationes lantánidos y los silicios reticulares se mantiene en el nuevo sistema. Durante el curso de la reacción se debe producir, simultáneamente, un proceso de intercambio de los iones lutecio en el interior del espacio interlaminar, además de la colisión de estos iones con la superficie externa cargada del material. En segundo lugar, la alta movilidad de estos iones bajo las referidas condiciones hidrotérmicas no ha de variar de aquélla observada para los sistemas basados en silicatos laminares homoionizados en iones lantánidos. Por tanto, se postula que la reactividad vendrá determinada por dos factores: cantidad de iones lutecio en disolución y cantidad de agua utilizada en el tratamiento.

En este sentido se postula que en el sistema propuesto será posible en todo momento el desarrollo de la reacción, siempre que exista en el medio suficiente lutecio, llegando en último extremo al consumo completo de la fuente de silicio.

Teniendo en cuenta las consideraciones referidas a la hipótesis de trabajo y los objetivos descritos anteriormente, se ha elegido la metodología que se detalla a continuación. Se ha considerado de interés la elección de la esmectita que resultó más reactiva en el estudio precedente, saponita natural, orientando el trabajo hacia la observación de comportamientos extremos, que puedan servir para aceptar o rechazar las hipótesis iniciales.

Se incluye, a continuación, una somera descripción de la estructura de las esmectitas trioctaédricas –con especial atención al mineral saponita, objeto del presente estudio-, resumen de lo contenido en dos publicaciones de carácter general elegidas por su autoridad.<sup>1, 2</sup> Se presenta, a su vez, una exposición de la estructura de la fase disilicato de lutecio, que junto con las esmectitas, constituyen las muestras sólidas del sistema de estudio.

Las esmectitas son un grupo de silicatos laminares 2:1 con carga laminar variable en el rango 0,5-1, cuya estructura se describe en la figura II.1. Las dos caras exteriores de cada capa están formadas por la unión de tetraedros  $\text{SiO}_4$  compartiendo tres de sus vértices en una asociación hexagonal. Los vértices libres, completados con OH, forman una lámina intermedia de octaedros, en la que en el grupo que nos ocupa, denominado trioctaédrico, la totalidad de las posiciones octaédricas se encuentran ocupadas por iones magnesio. La estructura descrita hasta este punto corresponde al mineral talco con un balance neutro de carga.

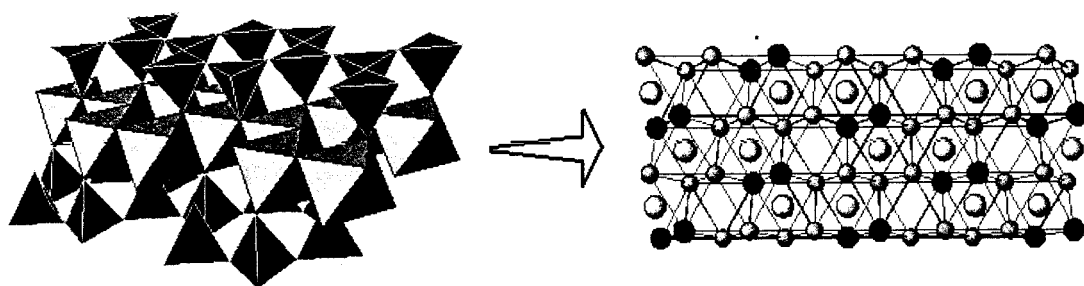
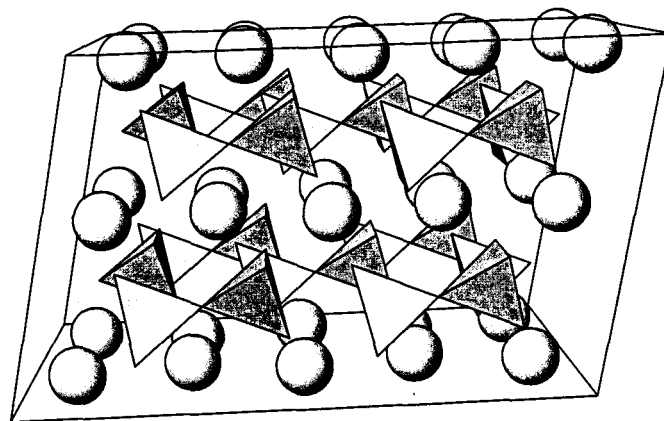


Figura II.1. Estructura de una esmectita vista lateralmente.

La aparición de sustituciones isomórficas de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  en la capa tetraédrica origina una carga laminar negativa que es compensada por cationes

situados en la región interlaminar, intercambiables por otros de una disolución acuosa. La esmectita así generada recibe el nombre de saponita.

Por otro lado, el grupo de compuestos 1:2, también denominados de los disilicatos, se manifiesta a lo largo de toda la familia lantánida y se constituye a partir de diversas configuraciones de empaquetamiento de dobles tetraedros de composición  $\text{Si}_2\text{O}_7$ , negativamente cargados, con cationes lantánidos que neutralizan su carga. La variedad de estas posibles configuraciones proporcionan un considerable polimorfismo, caracterizado por temperaturas de transición entre 1300 y 1500 °C. Se conocen hasta siete variedades polimórficas, que se designan, con las letras A, B, C, D, E, F y G, siguiendo la nomenclatura empleada para las de los sesquióxidos de tierras raras. De todas ellas, el ión tripositivo lutecio solo cristaliza en la estructura disilicato tipo C, única fase de la familia estable desde temperatura ambiente hasta el punto de fusión de dicho compuesto. Pertenece al sistema monoclinico, grupo espacial  $C2/m$ . Es posible explicar el amplio rango de estabilidad de este tipo de estructuras en base a un empaquetamiento hexagonal compacto de iones oxígeno, que contiene cationes lutecio en los huecos octaédricos y silicios en los tetraédricos, en capas alternas (001). Una representación de la misma se incluye en la figura II.2. Los tetraedros  $\text{SiO}_4$  tienen un grado de distorsión muy pequeño comparado con el de otras configuraciones de disilicatos. Igualmente,



**Figura II.2.** Estructura del  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  mostrando las unidades disilicato (parejas de tetraedros que comparten un vértice) y la secuencia de átomos de lutecio.

los oxígenos que coordinan octaédricamente a los iones lantánidos lo hacen de una forma casi regular. Una característica adicional de este tipo de estructuras es el

ángulo de  $180^\circ$  que forma la entidad Si-O-Si que constituye el doble tetraedro de la red.<sup>3</sup>

Los tratamientos realizados pueden dividirse en series separadas, las cuales han sido elegidas en atención a los objetivos anteriormente mencionados. La esmectita seleccionada, en su estado natural, se ha puesto en contacto, en una primera serie de tratamientos, con volúmenes constantes de disoluciones preparadas a distintas concentraciones de lutecio. Se procedió al tratamiento hidrotérmico del sistema a  $300^\circ\text{C}$  durante 48 h con el objeto de analizar la variación de la reactividad respecto al sistema saponita homoionizada en iones lutecio. Se ha incorporado a la serie el tratamiento de  $\text{SiO}_2$  con una disolución de nitrato de lutecio en condiciones similares al resto de los experimentos. Asimismo, en una segunda serie de tratamientos hidrotérmicos a  $300^\circ\text{C}$  se mantuvo constante la relación estequiométrica ión lutecio: saponita natural variando la cantidad de agua y, por tanto, la concentración de la disolución. Se incorpora en la serie, una nueva variable, la cual informará del papel desempeñado por el agua en el proceso de formación del disilicato de lutecio. Finalmente, en una última serie, se emplearon temperaturas inferiores –  $200^\circ\text{C}$  - similares a las alcanzadas en estudios previos, con el fin de estudiar el comportamiento del nuevo sistema bajo estas condiciones.

Como consecuencia de los antecedentes expuestos, el desarrollo de las hipótesis planteadas exige acudir a un grupo relativamente extenso de técnicas experimentales, algunas especialmente desarrolladas para esta investigación.

El acceso a estas técnicas no habría sido posible sin la colaboración inestimable de las personas que cito en la Presentación de esta Memoria, ni sin la ayuda, no menos valiosa, de otras que no aparecen por no estar vinculadas a la investigación. A todas ellas, mi sincero agradecimiento.

## **Referencias**

---

- (1) D. M. Moore, R. C. Reynolds (1989). X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. *Oxford University Press*, Oxford.
- (2) R. E. Grim (1968). Clay Mineralogy: *McGraw-Hill Book Company*, New York.
- (3) J. Felsche. The Cristal Chemistry of the Rare-Earth Silicates. *Structure and Bonding* (1973), **13**, 99-197.

### **III. MÉTODOS EXPERIMENTALES CONVENCIONALES**

Se describen, en este capítulo, las características instrumentales de las técnicas experimentales, empleadas en el desarrollo de la Memoria y consideradas de uso convencional: Difracción de Rayos X (XRD), Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (DTA/TG) y Espectroscopia Magnética Nuclear de Estado Sólido bajo Giro en Ángulo Mágico (MAS-NMR), así como las condiciones de adquisición de los datos. Se emplean las siglas inglesas en la denominación abreviada de las técnicas por ser las más ampliamente difundidas entre la comunidad científica internacional.

### **Difracción de Rayos X**

Los difractogramas presentados en esta Memoria se adquirieron en un difractómetro Siemens, modelo Kristalloflex D500, equipado con contador de centelleo. Se empleó radiación  $\text{Cu K}\alpha$ , con filtro de níquel, trabajando a un voltaje de aceleración de 36 kV y una corriente de 26 mA. Los diagramas se obtuvieron de muestras orientadas al azar en un portamuestras de aluminio y se registraron ángulos  $2\theta$  comprendidos entre  $3^\circ$  y  $70^\circ$ , con incrementos de  $0,05^\circ$ . Cada punto se obtuvo mediante el registro de la intensidad recibida en el detector durante un intervalo de 10 segundos. La adquisición de datos se realizó con el programa DACO-MP<sup>®</sup> de Siemens. Los diagramas obtenidos fueron modificados mediante la sustracción de una función blanco seleccionada interactivamente en cada caso.

La determinación de las distintas fases cristalinas presentes en cada muestra se llevó a cabo mediante las fichas JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standard Data Cards; 1980) y los datos recogidos por G. Brown.<sup>1</sup>

### **Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico**

Las medidas de Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico se llevaron a cabo usando un equipo Seiko, modelo TG-DTA 6300, dotado de ordenador para la adquisición y procesado de los datos mediante el empleo del software denominado EXTAR600®. El aparato está equipado con una balanza de doble brazo horizontal que permite realizar medidas de Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico simultáneamente. La sensibilidad del aparato en el termograma es de 0,2 µg.

El equipo lleva acoplado un horno cerámico refrigerado por aire que puede actuar en un amplio rango de temperatura, desde ambiente hasta 1500 °C. El sistema está provisto de un juego de termopares de Pt-Pt/Rh 13%.

Se utilizaron para las medidas pocillos de Pt/Rh 10%, por presentar una transferencia térmica mayor que los pocillos de alúmina, siendo especialmente apropiados para el estudio de minerales. En dichos pocillos se colocaron cantidades de muestra del orden de 35 mg. Como material de referencia se utilizó alúmina calcinada.

Los experimentos se realizaron al aire, empleándose una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y un rango de temperatura entre 30 °C y 1000 °C. Una vez finalizada la medida, el sistema se dejó enfriar libremente sin variar las condiciones atmosféricas de aquéllas empleadas en los procesos de calentamiento.

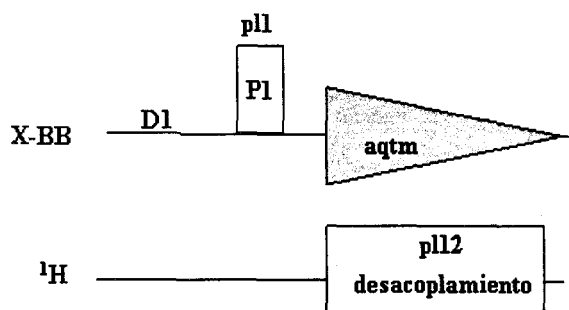
### **Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido bajo Giro en Ángulo Mágico**

La totalidad de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido bajo Giro en Ángulo Mágico (MAS NMR) incluidos en la Memoria se han registrado en un espectrómetro de alta potencia Bruker DRX400, provisto de una sonda multinuclear. Las muestras se compactaron en rotores cilíndricos de óxido de circonio de 4 mm de



diámetro, material que no interfiere en los núcleos a estudiar,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$ . Los rotores se giraron bajo el ángulo mágico a una frecuencia de 12 kHz. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente, utilizándose como referencias externas tetrametilsilano y una disolución de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1M, respectivamente.

La adquisición de los espectros de los núcleos  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  se llevaron a cabo mediante dos programas de pulso diferentes: secuencia de pulso simple con desacoplamiento de protones y experimentos de transferencia de polarización.



**Figura III.1.** Programa de pulso simple con desacoplamiento de protones.

En la figura III.1 se incluye una representación esquemática de un programa de pulso simple con desacoplamiento de protones. Consiste en una secuencia similar al experimento de pulso simple, en el que la adquisición

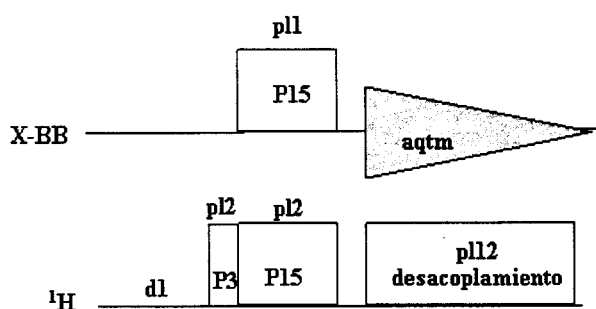
de la señal se simultanea con un pulso continuo y de alta potencia por el canal del protón. Para obtener una información cuantitativa del espectro y evitar efectos de NOE la potencia de desacople se apaga inmediatamente después de la adquisición.<sup>2</sup> Se recomienda el uso de esta clase de experimentos en aquellos casos en que las interacciones dipolares heteronucleares entre el núcleo a estudiar y el protón sean de tal magnitud que no pueden ser eliminadas por el giro de la muestra a altas velocidades. El ángulo de inclinación del pulso se optimizó siguiendo las indicaciones de Lippmaa y col.<sup>3</sup> según la siguiente ecuación:  $\alpha = 30^\circ / (I + 1/2)$ , siendo I el número cuántico de espín. La longitud del pulso varió de 2,58  $\mu\text{s}$  a 2,92  $\mu\text{s}$  en el caso del núcleo  $^{29}\text{Si}$  y se mantuvo en 1,10  $\mu\text{s}$  en el caso del  $^{27}\text{Al}$ .

**Tabla III.1.** Parámetros de NMR de los núcleos estudiados usando una secuencia de pulso simple con desacoplamiento de protones.

Z	Isótopo	Abundancia natural (%)	Spin (I)	Frecuencia de NMR (MHz) a un campo de 9,359T	Tiempo de espera, d1 (s)	Potencia de pulso canal BB, p11 (dB)	Potencia de desacople canal $^1\text{H}$ , p12 (dB)
14	$^{29}\text{Si}$	4,67	1/2	79,460	3	6	2
13	$^{27}\text{Al}$	100	5/2	104,229	0,5	6	2

En la Tabla III.1 se incluyen algunas de las características de los núcleos estudiados, así como las condiciones en las que se han llevado a cabo las medidas.

Si la resolución de los espectros de pulso simple no era suficiente para diferenciar todos los entornos de  $^{29}\text{Si}$  presentes, se recurrió a comparar dichos espectros con aquellos obtenidos mediante transferencia de polarización entre los núcleos  $^1\text{H}$  y  $^{29}\text{Si}$  ( $^1\text{H} \leftrightarrow ^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR). En los experimentos de transferencia de polarización, CP MAS NMR, el núcleo objeto de estudio no se excita a través de un pulso directo de radiofrecuencia, sino mediante transferencia de la magnetización a partir del protón excitado previamente. Por tanto, sólo aquellos núcleos que posean interacción dipolar heteronuclear con el protón serán observables.



**Figura III.2.** Secuencia de pulso con transferencia de polarización, CP MAS NMR.

La secuencia de pulso del experimento CP MAS NMR, representada en la figura III.2, comienza con la excitación del protón a través de un pulso de radiofrecuencia (p12, p3). A continuación, se aplican dos pulsos simultáneos, uno a través del canal X-BB (p11) y otro a través del canal

del protón (p12) y se mantienen los dos canales abiertos un tiempo p15, de forma que la transferencia de magnetización del protón al silicio sea efectiva. Por último, la adquisición de la señal se realiza a través del canal X-BB mientras se aplica un pulso de desacople por el canal del protón.

La potencia de pulso por el canal del protón, p12, se fijó a 2dB y la potencia del canal BB, p11, se ajustó para posibilitar la transferencia de polarización, según la condición de Hartman-Hahn:<sup>4</sup>

$$\gamma_{\text{H}} \cdot B_{\text{H}} = \gamma_{\text{BB}} \cdot B_{\text{BB}}$$

siendo  $\gamma_i$  la constante giromagnética de cada núcleo.

La condición de Hartman-Hahn se calculó inicialmente para una muestra de referencia, kaolinita, que posee un alto número de protones a una distancia lo suficientemente corta como para que la transferencia de polarización sea altamente efectiva y el entorno alrededor del núcleo a estudiar,  $^{29}\text{Si}$ , sea bastante homogéneo. Una vez encontrada, la relación se optimizó en la propia muestra objeto de estudio. Además del cálculo de la condición de Hartman-Hahn se optimizó el tiempo de contacto entre ambos núcleos, p15 a 1 msec. Se utilizó en todas las medidas la misma potencia de desacople (p12) que en el experimento de pulso simple con desacoplamiento de protones y el tiempo de espera entre pulsos, d1, se optimizó en 1 s.

El experimento CP MAS NMR permite distinguir dentro de una estructura entornos químicos de núcleos próximos a protones. Debido a que la interacción dipolar entre núcleos se establece a través del espacio no es necesario que los núcleos estén unidos por enlaces químicos.

La técnica descrita no permite el análisis cuantitativo de los espectros ya que tan sólo aparecen reflejados aquellos núcleos que presentan interacción dipolar con el protón. A pesar de esta limitación, la técnica presenta las siguientes ventajas:

- Aumenta la sensibilidad de núcleos poco abundantes como  $^{29}\text{Si}$ , obteniéndose en un tiempo menor una mejor relación señal/ruido del espectro.
- Acorta el tiempo del experimento. La adquisición está gobernada por el tiempo de relajación del protón, facilitando la medida de núcleos que se relajan mal.
- Permite hacer un estudio de la distancia y movilidad de los protones que actúan como fuente de polarización.

Independientemente de la secuencia de pulso utilizada para la adquisición de los datos, el resultado de la medida consiste en una representación de la magnitud de la polarización frente al tiempo, FID. La transformada de Fourier de las FIDs acumuladas genera mediante el algoritmo creado por Cooley-Tukey el espectro en el dominio de frecuencia.<sup>5</sup> Esta operación matemática crea una función compleja. Es preciso, por tanto, que el operador corrija adecuadamente la parte real, de manera que dé lugar a un espectro de la mayor calidad posible. Ello se realiza a través de un procedimiento denominado

“corrección de fases”, en el cual se emplean las correcciones de “orden cero” y de “primer orden”. El error de orden cero es el resultado de la diferencia de fase entre el transmisor y el detector, mientras que el de orden uno se debe, fundamentalmente, a la pérdida de señal durante un breve período de tiempo (de 10 a 1000  $\mu$ s), inmediatamente posterior al pulso, en el que el sistema necesita recuperar la electrónica y no es posible la detección inmediata de la señal. Se debe tener en cuenta, en la posterior interpretación de los resultados, que al tratarse de un proceso interactivo se incorporan en los espectros pequeñas imprecisiones en el centro de gravedad de las señales obtenidas.

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, con una contribución relativa de ruido superior. Esta operación implica cierta pérdida de resolución del espectro y provoca un ensanchamiento de la señal obtenida. El valor de la función exponencial se ajustó a 15 KHz, valor que permitió mejorar la sensibilidad del espectro sin afectar a su resolución.

El tratamiento completo de los datos se ha realizado a través del programa informático MestRe-C versión 2.3a, distribuido gratuitamente en la red por el Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Santiago de Compostela.

## Referencias

---

- (1) G. Brown (1961). The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. *Mineralogical Society (Clay Minerals Group)*, London.
- (2) J.K.M. Sanders, B.K. Hunter (1993). Modern NMR spectroscopy. *Oxford University Press*, New York.
- (3) E. Lippmaa, A. Samoson, M. Mägi. High-resolution  $^{27}\text{Al}$  NMR of aluminosilicates. *J. Am. Chem. Soc.* (1986), **108**, 1730-1735.
- (4) S.R. Hartmann, E.L. Hahn. *Phys. Rev.* (1962), **128**, 2042.
- (5) J.W. Cooley, J.W. Tukey. *Math. Comp.* (1965), **19**, 297.

#### **IV. $^1\text{H}$ (SP) MAS NMR**

El tratamiento hidrotérmico de la saponita natural con disoluciones a distintas concentraciones de  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$  ocasiona ciertas modificaciones estructurales tanto en la red de la esmectita como en el espacio interlaminar, cuya naturaleza no siempre es posible analizar mediante el estudio a largo alcance del material. Es por ello necesario, como se ha señalado en el capítulo anterior, el uso de técnicas que aporten información acerca del orden a corto alcance de los elementos constituyentes del sistema. Más concretamente, un seguimiento de las especies protonadas de la esmectita en estudio, permitirá el análisis de los cambios producidos en la saponita natural tras ser sometida a las condiciones detalladas en el capítulo Hipótesis y Metodología de la Memoria.

Técnicas experimentales como Espectroscopia de Infrarrojos (FTIR), Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (DTA/TG), Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-VIS) o Valoraciones Ácido-Base, si bien proporcionan información estructural de las zonas protonadas del sistema, ninguna de ellas ofrece medidas directas de la acidez del material.<sup>1</sup> De tal forma, técnicas clásicas como las mencionadas FTIR o DTA/TG permiten únicamente el estudio parcial de estas especies; en el caso de FTIR, informando acerca de la naturaleza de los protones y en el caso de la técnica DTA/TG, permitiendo su análisis cuantitativo.

Existe, por tanto, una necesidad clara de desarrollar una metodología original que permita obtener una visión directa y completa de los protones constitutivos del sólido

– grupos hidroxilos del retículo y agua de hidratación de los cationes situados en la interlámina –.

Entre las técnicas convencionales, la Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido es la única, a diferencia de las anteriormente mencionadas, que informa tanto de la naturaleza de los sitios ácidos en el sólido de estudio como del número y distribución de los mismos. Debido a que la posición de las señales, en un espectro adquirido a través de un pulso simple es función de la naturaleza del entorno químico del protón, y que el área bajo la curva es proporcional a la cantidad de protones existente en cada caso, la técnica  $^1\text{H MAS NMR}$  permite realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de los lugares protonados del sistema.<sup>2</sup>

De manera adicional, la obtención de espectros de protones con una resolución tal que permita el estudio separado de cada entorno químico presente en las muestras, será el primer paso, como se describe en el siguiente capítulo, para el desarrollo de la metodología  $^1\text{H} \leftrightarrow ^{27}\text{Al} (2\text{D}) \text{ CP/MAS NMR}$ , que llevará a la identificación de entornos de aluminio con igual número de coordinación y distinto entorno químico mediante correlación espacial entre los núcleos  $^1\text{H}$  y  $^{27}\text{Al}$ .

Se presenta como novedad, en este capítulo, la aplicación de la técnica  $^1\text{H MAS NMR}$  a un grupo de esmectitas naturales, que permitirá posteriormente el análisis simultáneo y detallado del estado de la red y de la composición del espacio interlaminar de la saponita después de ser sometida a tratamiento hidrotérmico.

Debido a la baja resolución de los espectros de protones convencionales en Estado Sólido, adquiridos con una secuencia de pulso simple, la técnica de  $^1\text{H MAS-NMR}$  ha permanecido hasta el momento en un segundo plano. El ensanchamiento que presentan las señales de protones en estado sólido debido, en mayor medida, a interacciones dipolares tanto homonucleares como heteronucleares y, en menor medida, a la anisotropía de desplazamiento químico, han hecho que se abandone, en la actualidad, el uso de secuencias de pulso sencillas y se aborde, en un primer intento, técnicas experimentales que sincronizan secuencias de pulso múltiple con la frecuencia de giro del rotor. Así, secuencias de pulso utilizadas en la actualidad, por ejemplo CRAMPS o WAHUHA, sí



conlleven una mejora en la calidad de los espectros de algunas de las especies analizadas pero, en cambio, implican una serie de complicaciones adicionales. Por una parte, es necesaria una renovación importante en la instrumentación.<sup>3</sup> Por otra, la utilización de velocidades de giro relativamente bajas, necesarias para conseguir una buena sincronización entre la secuencia de pulso y el giro del rotor,<sup>4</sup> no mejora la resolución de los espectros de protones en los silicatos.<sup>5</sup> Una segunda alternativa ha sido la deuteración parcial de las muestras. Una reducción en la concentración de protones del sistema produce una disminución en las interacciones dipolares protón-protón, principales causantes de la baja resolución de los espectros.<sup>6</sup> La mejora en la medida, en este caso, implica un elevado coste económico y una manipulación complicada en la preparación de la muestra.

Se presentan como novedad en este capítulo espectros de  $^1\text{H}$  MAS NMR de alta resolución adquiridos con una secuencia de pulso simple convencional. La elección adecuada de muestras sensibles a la técnica, el uso de campos magnéticos altos y el giro a velocidades de hasta 12 kHz de los rotores, han permitido la obtención de señales con una alta resolución en tiempos de adquisición cortos y con un instrumental sencillo.<sup>7</sup> Se propone en este capítulo, por tanto, el estudio de los espectros de protones, adquiridos mediante una secuencia de pulso simple, de una serie de miembros de la familia de las esmectitas, representativas de los grupos trioctaédricos (con la totalidad de los huecos octaédricos ocupados principalmente por iones magnesio) y dioctaédricos (con cuatro de cada seis huecos octaédricos ocupados fundamentalmente por cationes aluminio), escogida por la alta variabilidad tanto en la carga laminar, desde 0,6 a 1,1, como en el origen octaédrico o tetraédrico de la misma. Las muestras fueron homoionizadas para el estudio con cationes que proporcionaron al sólido distintos grados de acidez.

Se añadieron dos minerales sin carga, miembros finales de la serie dioctaédrica y trioctaédrica, la pirofilita y el talco respectivamente, únicos silicatos cuyos espectros de protones aparecen descritos en la bibliografía.<sup>8</sup>

La finalidad del presente capítulo es proporcionar una visión general de las características diferenciales de los espectros de  $^1\text{H}$  MAS-NMR, punto de partida para su aplicación en el sistema objeto de estudio.

## Materiales

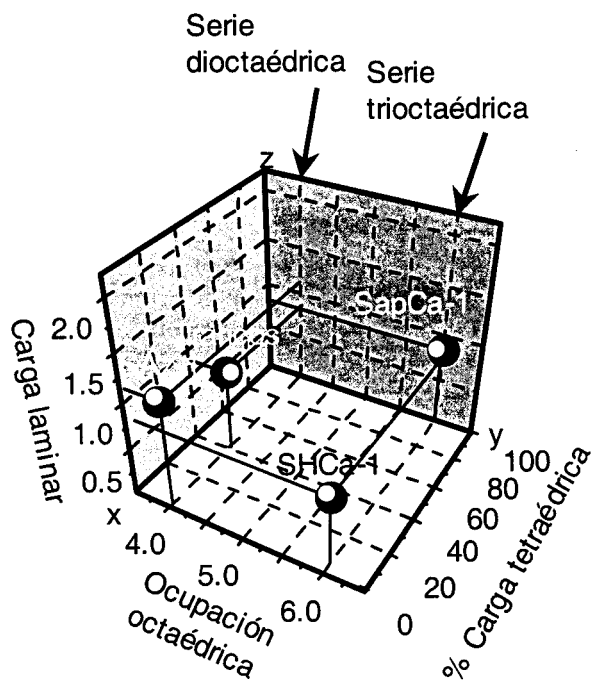
En la tabla IV.1 se presentan las composiciones químicas y los nombres abreviados de las muestras elegidas para el desarrollo del capítulo.<sup>9</sup> Se incluyen, como se señaló en la sección anterior, dos filosilicatos sin carga, la pirofilita y el talco, descritos respectivamente como miembros finales de la serie dioctaédrica y trioctaédrica.

**Tabla IV.1.** Composición química de las esmectitas seleccionadas.

Nombre abreviado	Si <sup>4+</sup> (4)	Al <sup>3+</sup> (4)	Al <sup>3+</sup> (6)	Fe <sup>3+</sup> (6)	Mg <sup>2+</sup> (6)	Li <sup>+</sup> (6)	Ti <sup>4+</sup> (6)	M <sup>+</sup>
Talco	8,00	—	—	—	6,00	—	—	—
SHCa-1 <sup>a</sup>	7,96	0,04	0,04	—	5,30	0,66	—	0,66
SapCa-1 <sup>b</sup>	7,20	0,80	—	0,14	5,79	—	—	0,80
Pirofilita	8,00	—	4,00	—	—	—	—	—
Trancos <sup>c</sup>	7,64	0,36	3,09	0,28	0,69	—	—	0,87
SAz-1 <sup>c</sup>	7,97	0,03	2,71	0,14	1,13	—	0,02	1,14

<sup>a</sup> Hectorita, <sup>b</sup> Saponita, <sup>c</sup> Montmorillonita.

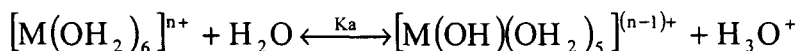
En la figura IV.1 se han representado, en una gráfica tridimensional, las muestras con carga atendiendo a la ocupación de la capa octaédrica y al origen de la carga laminar, poniéndose de manifiesto las características estructurales diferenciales de las muestras. En el eje *y* se ha representado la ocupación octaédrica, en el eje *x* el % de carga tetraédrica, y en el eje *z* la carga laminar. Las muestras pertenecientes a la serie dioctaédrica, montmorillonita Trancos y Arizona, aparecen localizadas en la parte izquierda del eje *y*, diferenciándose entre sí en la procedencia de la carga laminar. Sustituciones isomórficas de iones aluminio por magnesio en la capa octaédrica sitúan a la montmorillonita Arizona en la parte anterior de la gráfica con un 100 % de la carga laminar originada en la capa octaédrica. Sustituciones isomórficas de iones silicio por aluminio en la capa tetraédrica sitúan a la



**Figura IV.1.** Representación de las muestras escogidas en función de su carga laminar, ocupación octaédrica y % de carga tetraédrica.

montmorillonita Trancos en una posición intermedia del eje  $x$ , con un  $\sim 40\%$  de la carga total de la lámina de procedencia tetraédrica y un  $\sim 60\%$  de procedencia octaédrica. En la parte derecha del eje  $y$  se sitúan las especies pertenecientes al grupo trioctaédrico. La esmectita trioctaédrica denominada saponita debe el  $100\%$  de la carga laminar a sustituciones isomórficas de iones silicio por iones aluminio en la capa tetraédrica, apareciendo en la zona posterior derecha de la gráfica. Por último, la esmectita trioctaédrica denominada hectorita debe prácticamente el  $100\%$  de su carga laminar a sustituciones de iones magnesio por iones litio en la capa octaédrica, situándose en la parte anterior derecha de la gráfica.

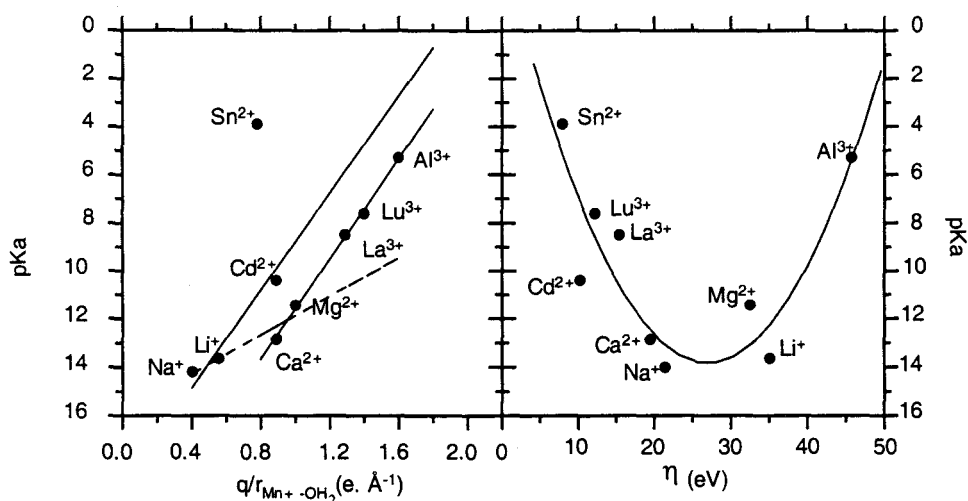
La homoionización de las muestras con diferentes iones metálicos proporciona al sólido un ancho rango de acidez tipo Brönsted, que también ha sido analizada a través de la técnica  $^1\text{H MAS-NMR}$ . En términos generales, la acidez de los aquoiones metálicos depende de la fuerza del enlace entre el átomo metálico cargado y el átomo de oxígeno perteneciente al agua de hidratación. A medida que la fuerza del enlace aumenta, los protones están menos atraídos por el átomo de oxígeno y son cedidos a las moléculas de agua vecinas como se muestra en el equilibrio:



Se ha elegido una colección de cationes de cambio que presenta una alta variabilidad en los siguientes parámetros: valores de radio iónico, desde  $0,51 \text{ \AA}$  a  $1,06 \text{ \AA}$ , rango de cargas formales que van desde cationes monovalentes a cationes trivalentes y valores de dureza absoluta entre  $7,93 \text{ eV}$  y  $45,77 \text{ eV}$ .

Como ilustración, en la parte izquierda de la figura IV.2 aparecen correlacionados los valores de acidez en disolución de los cationes escogidos para el estudio,  $(\text{p}K_a)^{10}$  con la atracción coulombica del ión metálico por los electrones del átomo de oxígeno del agua.<sup>11</sup> Los cationes unidos por líneas continuas que poseen, según Porterfield,<sup>11</sup> una comparable dureza, aumentan la fuerza ácida con el parámetro electrostático, es decir, a medida que se avanza hacia la derecha del eje  $x$  de la gráfica los cationes unidos por líneas continuas presentan valores cada vez mayores de  $\text{p}K_a$ . Con líneas discontinuas se han representado iones que además de ser considerados de similar dureza por Shriver et al.,<sup>12</sup> poseen cargas

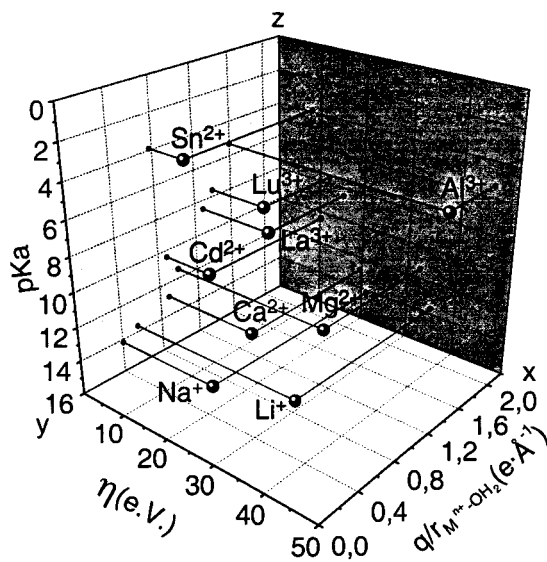
pequeñas y, por tanto, muestran una acidez baja. Independientemente de los valores de dureza establecidos por los autores, se deduce de la representación que el parámetro acidez no es una función simple de la atracción electrostática. La capacidad de formar enlaces de



**Figura IV.2.** Representación de los valores de pKa para el ión metálico  $M^{n+}$  en función de la atracción electrostática (izquierda), y en función del valor de la dureza absoluta de cada catión (derecha).

naturaleza covalente también va a determinar su valor final. Para ilustrar este hecho, en la parte derecha de la figura IV.2 se han representado los valores de pKa de los cationes frente a la escala de dureza absoluta establecida por Pearson.<sup>13</sup> Los enlaces químicos entre las moléculas del agua de hidratación y los cationes metálicos muestran contribuciones covalentes y electrostáticas. Así, los cationes con los mayores y menores valores de dureza, es decir, con contribuciones predominantemente covalentes o iónicas respectivamente, situados en los extremos de la gráfica de la parte derecha de la figura IV.2 presentan los mayores parámetros de acidez.

En la figura IV.3 se interrelacionan los dos parámetros que gobiernan la acidez de los cationes metálicos. En el eje  $y$  aparece la contribución electrostática calculada para cada catión por Porterfield y representada en la parte izquierda de la figura IV.2. En el eje  $x$  se representa el valor de la dureza absoluta descrita anteriormente en la parte derecha de la figura IV.2. Por último, en el eje vertical  $z$ , aparecen los valores de la fuerza de acidez, pKa. Se observa que cationes con valores muy altos o muy bajos de dureza, ambos extremos del eje  $x$ , y con un alto estado de oxidación, parte posterior de la gráfica tridimensional, presentan un mayor carácter ácido. Ello se debe a que forman aductos muy



**Figura IV.3.** Representación de los valores de  $pK_a$ ,  $\eta$  y  $q/r$  de los cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$  y  $\text{Al}^{3+}$ .

estables, de manera que los protones del agua de hidratación pueden desprenderse fácilmente. Cationes metálicos situados en la parte central de la gráfica, con valores intermedios de dureza y un parámetro electrostático medio-bajo, poseen un carácter ácido menor, situándose en la parte inferior del eje  $z$ . La acidez tan alta que se observa en el ión  $\text{Sn}^{2+}$  es proporcionada por su mínima dureza, que compensa el valor reducido del parámetro electrostático.

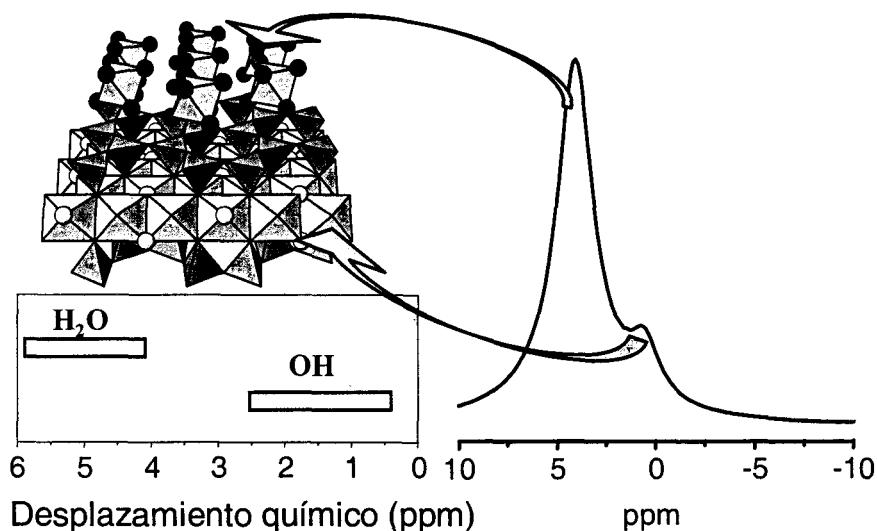
## Metodología

Las medidas se realizaron en un espectrómetro Bruker DRX-400, bajo un campo magnético de 9,39 T, equipado con una sonda de 4 mm. Las muestras se empaquetaron en rotores de óxido de zirconio y se giraron bajo el ángulo mágico a una velocidad de 12 kHz. Para la realización de las medidas se usó un pulso de radiofrecuencia de  $90^\circ$ , una potencia de 0 db y un tiempo de espera de 5 s. Para eliminar el agua de hidratación de los cationes situados en la interlámina de las esmectitas y separar las dos contribuciones que aparecen en los espectros de protones, se adquirieron los espectros tanto de las muestras hidratadas como de las muestras deshidratadas. Las muestras se calentaron en el horno a una temperatura de  $150^\circ\text{C}$  el tiempo suficiente para eliminar completamente el agua molecular y se empaquetaron en los rotores en una atmósfera de helio para evitar su rehidratación.

## Resultados y discusión

La figura IV.4 ilustra un espectro de protones perteneciente a la muestra saponita en su estado inicial. Desde un punto de vista general, el espectro típico de una esmectita está constituido por dos componentes, que aparecen resueltos en los espectros de las esmectitas pertenecientes al grupo trioctaédrico y como una única contribución en los espectros de

protones de esmectitas pertenecientes al grupo dioctaédrico. Los dos componentes a los que se hace referencia son, por un lado, un pico situado a campos más altos (0,5-2,0 ppm) que se correlaciona con los protones de los grupos hidroxilo de la estructura del silicato. Se trata de protones localizados en una zona de exceso de carga negativa y sufren, por tanto, un mayor apantallamiento. Una segunda contribución, centrada a campos más bajos (4,0-6,0 ppm), se corresponde con los protones del agua. Los protones, menos apantallados, se sitúan en una zona de déficit de carga junto a los cationes interlaminares.<sup>7</sup> La figura se acompaña de un pequeño cuadro en el que se detallan los rangos de los desplazamientos químicos de las señales pertenecientes a los grupos hidroxilos estructurales.



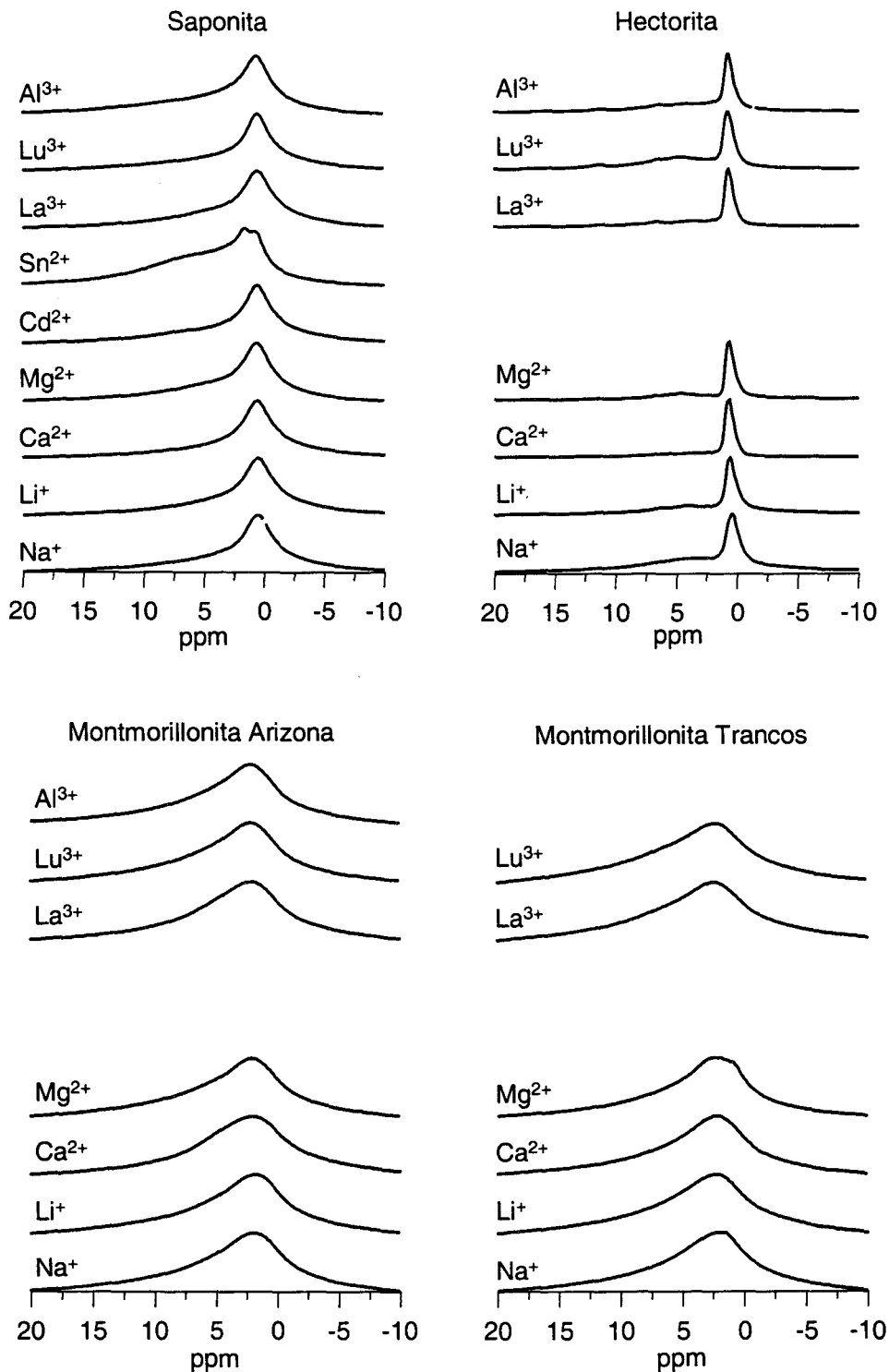
**Figura IV.4.** Representación esquemática de un silicato laminar trioctaédrico acompañado de un espectro típico de  $^1\text{H}$  MAS NMR. Se acompaña de un cuadro donde se muestran los rangos de desplazamientos químicos de las señales de protones para las especies hidroxilos estructurales y moléculas de agua interlaminares.

#### Contribución del grupo hidroxilo

Los espectros de  $^1\text{H}$  MAS NMR de las cuatro esmectitas deshidratadas y homoionizadas en los cationes indicados en la parte izquierda de cada diagrama se presentan en la figura IV.5. Con el fin de eliminar el agua de hidratación y aislar la señal de los hidroxilos estructurales, como se describió en la sección de materiales, las muestras se calentaron “ex situ” a 150 °C.

Los espectros exhiben una única señal correspondiente a los grupos OH de las esmectitas, excepto en la saponita intercambiada con iones estaño. En este caso, que será

posteriormente analizado con detalle, la señal asignada a las moléculas de agua sigue observándose aunque reducida y la contribución de los OH aparece como un doblete.



**Figura IV.5.** Espectros de  $^1\text{H}$  MAS NMR de las muestras deshidratadas. En la parte izquierda de los espectros se detallan los cationes de cambio de cada muestra.

En primer lugar se aborda el estudio del desplazamiento químico de la señal en las cuatro muestras. Las señales de los grupos hidroxilo son idénticas independientemente de la naturaleza del catión interlaminar que posea aunque sufren desplazamientos según al grupo al que pertenece la esmectita, trioctaédrico o dioctaédrico. Para las esmectitas trioctaédricas, saponita y hectorita, las señales aparecen centradas a 0,4 ppm y 0,8 ppm respectivamente y las señales correspondientes a los espectros de las esmectitas dioctaédricas, montmorillonita Trancos y montmorillonita Arizona, a 1,9 ppm y 2,5 ppm.

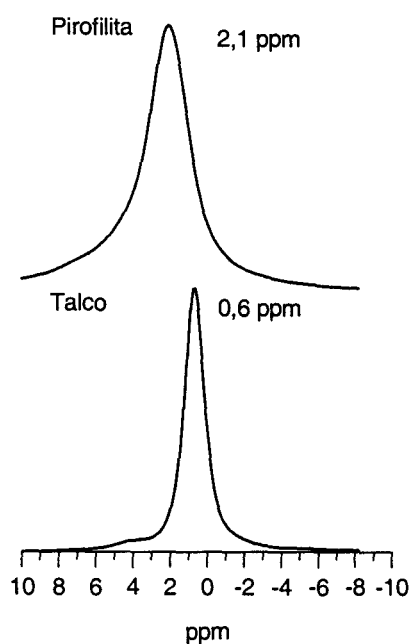
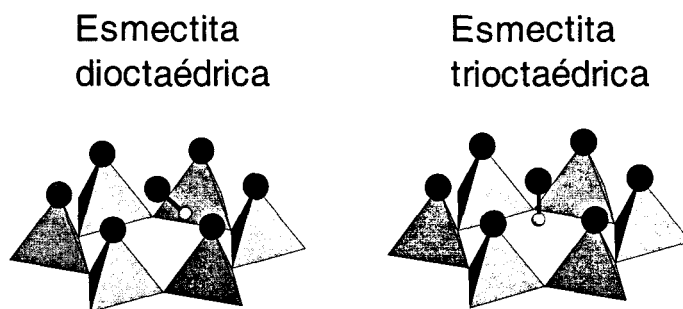


Figura IV.6. Espectros de  $^1\text{H}$  MAS NMR de la pirofilita y el talco.

En la figura IV.6 se han representado los espectros de  $^1\text{H}$  MAS NMR de los dos miembros finales, sin carga, de las series trioctaédrica y dioctaédrica, el talco y la pirofilita. Los espectros muestran una única contribución correspondiente a los grupos hidroxilos estructurales centrados a 0,6 ppm y 2,1 ppm respectivamente, de acuerdo con la tendencia general. Las señales de los OH de las muestras trioctaédricas aparecen a campos más altos, es decir, los protones sufren un mayor apantallamiento que los correspondientes a los OH de las muestras dioctaédricas que aparecen a campos más bajos.

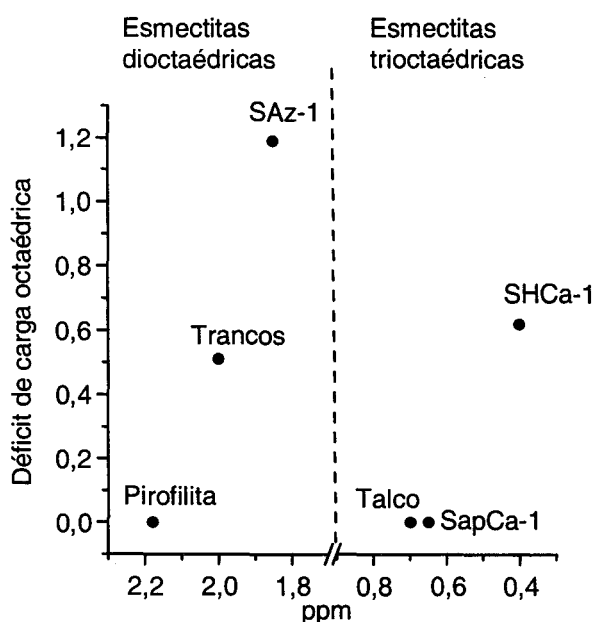
Para ilustrar este hecho en la figura IV.7 se ha incorporado una representación de la cavidad pseudo-hexagonal, formada por los tetraedros de silicio de la lámina tetraédrica, tanto para una esmectita dioctaédrica (parte izquierda) como para una esmectita trioctaédrica (parte derecha). En las esmectitas trioctaédricas, el eje del enlace OH es perpendicular al plano  $ab$  y cae en el centro de la cavidad hexagonal. En las esmectitas dioctaédricas el eje del enlace OH forma un ángulo de  $\sim 16^\circ$  con el plano  $ab$ <sup>14</sup> y, como consecuencia de esta característica estructural, se produce una interacción entre el protón del grupo hidroxilo y los átomos de oxígeno apicales de la lámina tetraédrica. Los puentes de hidrógeno así formados provocan un desapantallamiento de los protones, apareciendo la señal en el espectro de protones de muestras dioctaédricas a campos más bajos.





**Figura IV.7.** Representación esquemática de la cavidad pseudo-hexagonal de la lámina tetraédrica que contiene el grupo hidroxilo estructural de una esmectita dioctaédrica (izquierda) y una esmectita trioctaédrica (derecha).

Para una misma ocupación octaédrica, los desplazamientos químicos de las señales se ven influenciados, únicamente, por el déficit de carga laminar octaédrico, siendo independientes de la naturaleza del catión interlaminar. Este efecto se ha puesto de manifiesto en la figura IV.8. En ella aparece representado el déficit de carga octaédrica frente al desplazamiento químico. En cada serie, los silicatos sin carga, la pirofillita y el talco, con los protones más



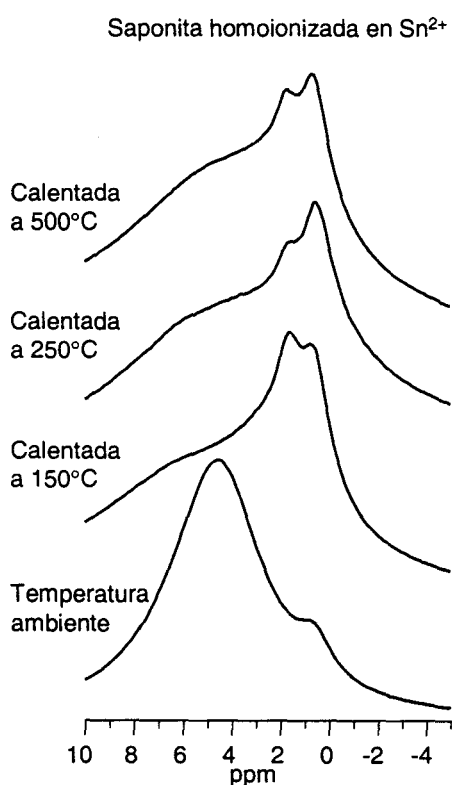
**Figura IV.8.** Valores de los desplazamientos químicos de las señales de  $^1\text{H MAS NMR}$  correspondientes a las especies hidroxilos estructurales como función del déficit de carga de cada muestra.

desapantallados, se sitúan a los campos más bajos. A medida que la carga procedente de la capa octaédrica aumenta, la señal se desplaza hacia campos más altos, de forma que, a continuación de la pirofillita y del talco, se observa la montmorillonita Trancos en la serie dioctaédrica y la saponita en la serie trioctaédrica, seguidas de la montmorillonita Arizona y la hectorita, con los protones más apantallados, en las series respectivas. Este efecto se debe a la deslocalización por toda la lámina del exceso de carga negativa generado por sustituciones isomórficas

en la capa octaédrica. A medida que aumenta la carga octaédrica los protones se muestran más apantallados. Sin embargo, si la carga laminar proviene de la capa tetraédrica, ésta

tiende a localizarse en los átomos de oxígeno basales y el efecto en el apantallamiento del protón del grupo hidroxilo es prácticamente inapreciable.<sup>15</sup>

Por último, y antes de abordar el estudio de la anchura a media altura de los espectros presentados en la figura IV.5, se analiza la anomalía exhibida por la muestra



**Figura IV.9.** Espectros de  $^1\text{H}$  MAS NMR de la muestra saponita homoionizada en iones  $\text{Sn}^{2+}$ , a temperatura ambiente, a 150°C, 250°C y 500°C.

saponita intercambiada con iones estaño y deshidratada a 150 °C. Después del proceso de calentamiento se observa en el espectro una reducción de la banda centrada a 4,75 ppm correspondiente a las moléculas de agua y un doblete centrado a 0,60 ppm en la banda del OH.

Con el fin de eliminar por completo la componente del agua la muestra se calentó hasta una temperatura de 500 °C. En la figura IV.9 se han dibujado los espectros de  $^1\text{H}$  MAS NMR para la saponita saturada en iones estaño a temperatura ambiente, a 150 °C, 250 °C y 500 °C. Incluso en el caso de la saponita calentada a 500 °C, la señal del agua residual y el doblete de la señal de OH permanecen, infiriéndose un enlace catión metálico-

moléculas de agua extremadamente fuerte. Ambas señales pueden ser explicadas en base a la alta acidez del estaño. Los cationes permanecen fuertemente ligados a las moléculas de agua, formándose compuestos hidroxilados estables, responsables del doblete de las señales. Hay que reseñar que cationes de una acidez similar al estaño, como por ejemplo el aluminio, no se comportan de forma similar. El radio iónico mucho más pequeño de los cationes aluminio (0,51 Å frente a 0,93 Å) permite que estos iones se acomoden en las cavidades hexagonales de la lámina tetraédrica después de la deshidratación, rodeándose de seis oxígenos basales vecinos.

Con el objetivo de analizar la anchura de las señales a mitad de altura de los espectros de  $^1\text{H MAS NMR}$ , en la tabla IV.2 se detallan, como ejemplo indicativo, los valores correspondientes de las muestras homoionizadas en iones sodio, así como el contenido en hierro y aluminio de cada una de las muestras. Son muchos los parámetros estructurales y composicionales que influyen en el valor de la anchura a mitad de altura de las señales de  $^1\text{H MAS NMR}$ . En principio se observa que las muestras trioctaédricas presentan señales más estrechas que las muestras dioctaédricas. Como se ha descrito en la figura IV.6, el grupo hidroxilo en las esmectitas dioctaédricas posee un cierto grado de libertad, el ángulo de  $\sim 16^\circ$  que forma con el plano *ab* permite movimientos vibracionales que ensanchan la señal. El pico correspondiente a las esmectitas dioctaédricas se manifiesta como una media de las diferentes orientaciones que puede adoptar el grupo hidroxilo, con una anchura superior al de las esmectitas trioctaédricas, en cuyo caso, el grupo OH presenta una única orientación. En cada serie, las muestras sin sustituciones isomórficas, talco y pirofilita, son las que presentan señales más estrechas, debido a una mayor homogeneidad en el entorno químico de los grupos hidroxilo.

**Tabla IV.2.** Contenido en hierro y aluminio por celda unidad y anchura a mitad de altura (fwhh) de las señales de OH estructurales de las esmectitas seleccionadas.

Muestras		Contenido en aluminio	Contenido en hierro	fwhh (ppm)
Tríoctaédricas	Talco	----	----	$\sim 1,2$
	Saponita	0,80	0,14	$\sim 4,3$
	Hectorita	0,08	----	$\sim 1,2$
Dioctaédricas	Pirofilita	4,00	----	$\sim 2,8$
	Montmorillonita Trancos	3,45	0,28	$\sim 7,9$
	Montmorillonita Arizona	2,74	0,14	$\sim 7,3$

Otros factores a tener en cuenta a la hora de explicar el ensanchamiento de las señales de  $^1\text{H MAS NMR}$  son, por un lado, la incorporación de impurezas paramagnéticas en la muestra - se detalla en la tabla el contenido en hierro de cada esmectita - y, por otro, la presencia de núcleos activos en NMR, como el aluminio, que provocan acoplamientos

dipolares heteronucleares con los protones. Se debe mencionar también que aunque la pirofilita posea la mayor cantidad de aluminio, la banda de los OH presenta una anchura relativamente baja, debido a la ausencia de impurezas paramagnéticas y de sustituciones isomórficas en la lámina.

### Contribución del agua

En la figura IV.10 se presentan los espectros adquiridos a temperatura ambiente de las cuatro esmectitas intercambiadas con los cationes especificados a la izquierda de cada espectro.

En los espectros de las muestras dioctaédricas, el agua y los hidroxilos estructurales aparecen como una única contribución. Los protones correspondientes a los hidroxilos reticulares resuenan a campos más bajos y son más anchos que los pertenecientes a las muestras trioctaédricas, como se ha mencionado en la sección anterior. En los espectros de las muestras trioctaédricas los dos componentes, hidroxilos estructurales y agua interlaminar aparecen como dos picos independientes.

Se observa una dependencia clara de los valores de los desplazamientos químicos de las señales de los protones del agua con la naturaleza del catión que se localiza en el espacio interlaminar. Para ilustrar este efecto, se han representado en la figura IV.11 los valores de desplazamiento químico de las señales para cada esmectita frente a los valores de los pKa obtenidos para cada catión hidratado, extrapolados a una dilución infinita (a la izquierda), y frente a los valores de dureza absoluta para cada catión (a la derecha). Debido a que existe un cierto grado de solapamiento entre las señales correspondientes al agua de coordinación del catión interlaminar y la señal de los grupos OH, los desplazamientos químicos se han calculado después de substrair al espectro adquirido de la muestra a temperatura ambiente aquél obtenido de la muestra deshidratada y ajustándolo matemáticamente a una función Lorentziana (datos no adjuntados en la Memoria).

Existe una dependencia cuasilineal entre los valores de los desplazamientos químicos encontrados para cada catión y su valor de pKa. Sin embargo, la pendiente y la intersección en el origen de cada representación es particular de cada esmectita. Para una correcta interpretación de los datos debe considerarse, en primer lugar, que los valores de

pKa, extrapolados de medidas potenciométricas, se han tomado considerando que los cationes se encuentran en una disolución de concentración diluida al infinito, suponiendo por tanto, la concentración de agua constante.

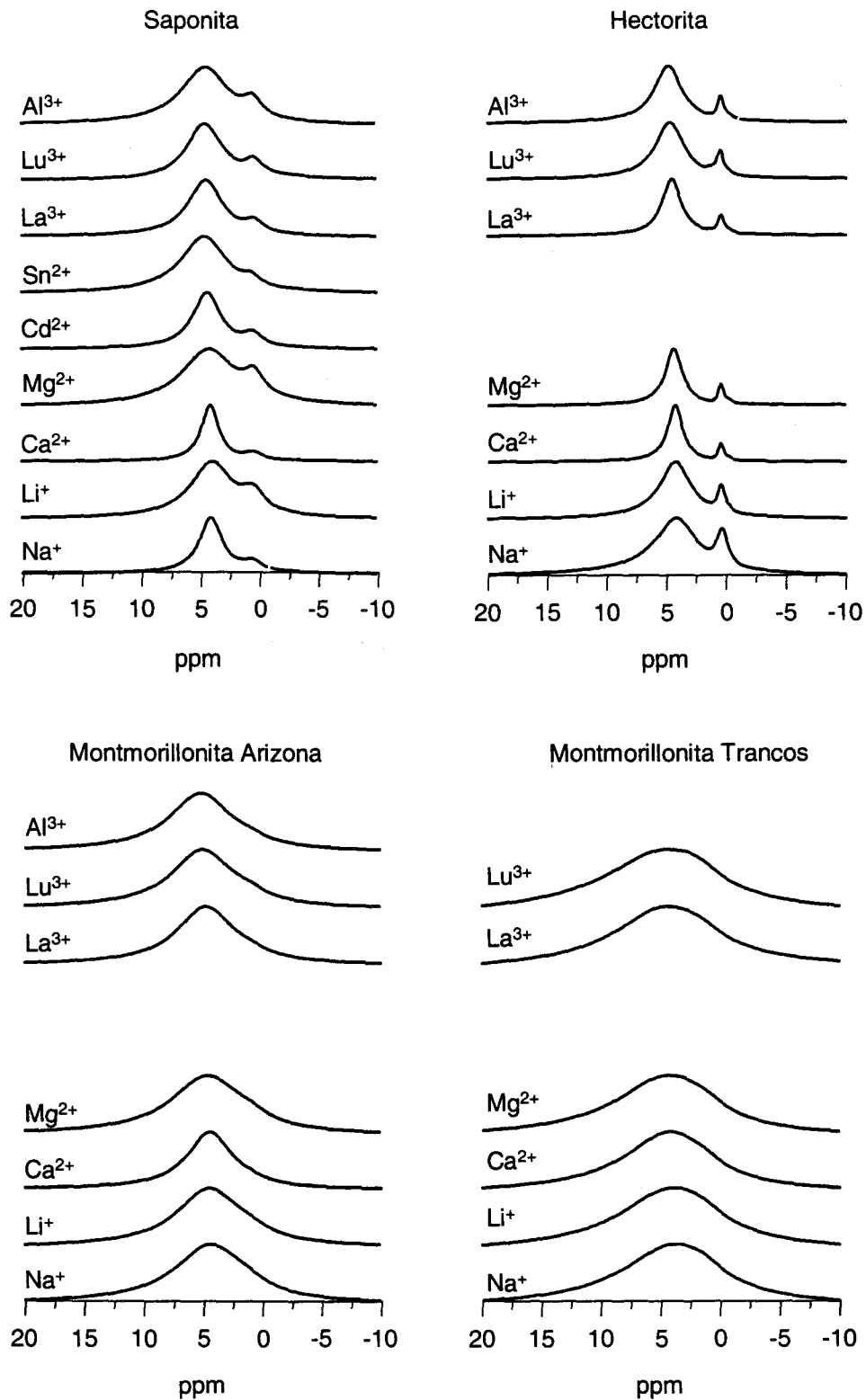
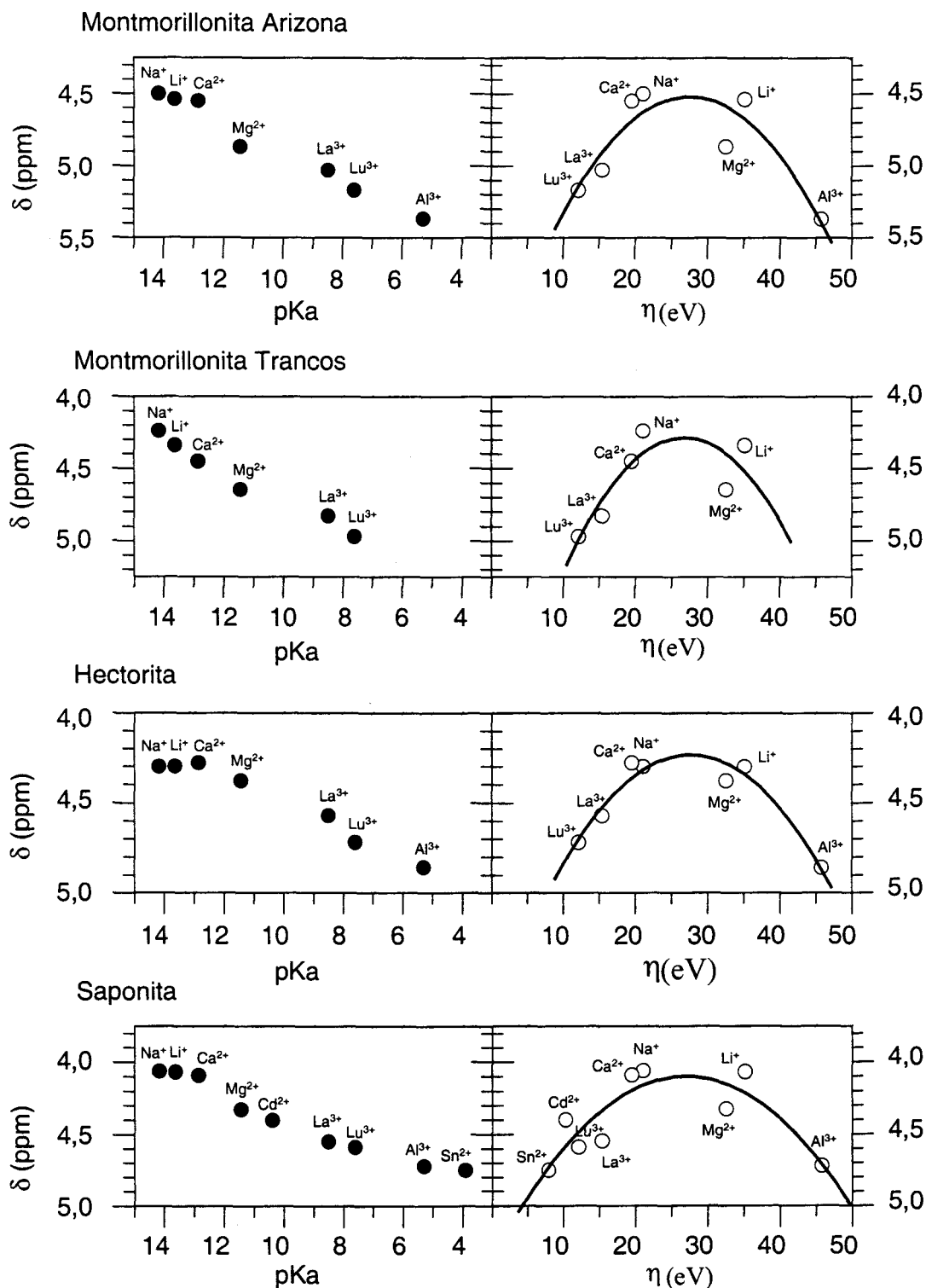


Figura IV.10. Espectros de  $^1\text{H}$  MAS NMR de las muestras hidratadas.

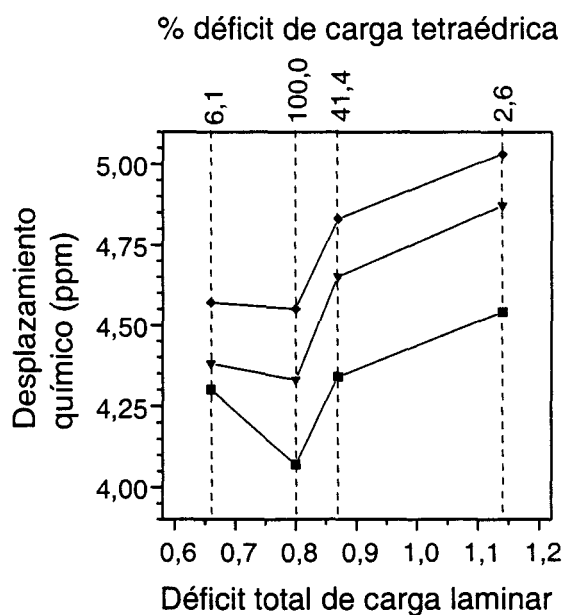


**Figura IV.11.** Valores de los desplazamientos químicos de las señales de  $^1\text{H}$  MAS NMR correspondientes a las moléculas de agua interlaminares como una función de los valores de pKa para el ión metálico  $\text{M}^{n+}$  (izquierda), y como una función de los valores de dureza absoluta para cada catión (derecha).

Sin embargo, el sistema sólido escogido se encuentra bastante alejado de la situación descrita, por lo que los valores de pKa no son necesariamente constantes. Además de la dilución, hay que tener en cuenta que la carga laminar de cada sistema es diferente y que la concentración de cada catión estará en concordancia tanto con la carga del sólido como con la carga del catión. Los valores de pKa deben ser considerados solo desde un punto de vista cualitativo.

Se observa en todos los casos que a medida que los pKa de los cationes se hacen menores, los protones están más desapantallados y las señales se desplazan hacia campos más bajos. En el segundo tipo de correlación estudiada (parte derecha de la gráfica), los cationes con los mayores o menores valores de dureza absoluta están conectados con desplazamientos químicos a campos bajos. Valores bajos de dureza se corresponden con aductos catión-agua, con una fuerte contribución covalente, y valores altos de dureza con contribución claramente iónica. En ambos casos, los cationes se encuentran fuertemente enlazados y los protones altamente desapantallados. Al igual que con el parámetro pKa, los valores de dureza utilizados deben considerarse desde un punto de vista cualitativo, ya que fueron obtenidos de cationes aislados y deben ser diferentes a los esperados para la situación actual, en la que los cationes interlaminares se encuentran rodeados de varios ligandos. La relación obtenida entre las medidas de  $^1\text{H MAS NMR}$  y los parámetros pKa y dureza absoluta, modulados por cada sistema sólido, indican, independientemente de cualquier consideración teórica, la importancia real de estas medidas. Así, la lectura de los valores de los desplazamientos químicos de los protones de las moléculas de agua proporciona una información directa de la capacidad del sólido para ceder protones. En la figura IV.12 se han representado los valores de los desplazamientos químicos de los protones del agua interlaminar respecto a los valores de carga laminar para tres cationes representativos. A medida que aumenta la carga laminar de la esmectita, la señal correspondiente a los protones del agua se desplaza hacia campos más bajos. Al aumentar la carga de la esmectita los cationes están más concentrados en el espacio interlaminar y muestran una mayor acidez. Con excepción de la saponita, las demás esmectitas presentan la misma tendencia. La saponita debe su carga fundamentalmente a sustituciones isomórficas en la capa tetraédrica. El exceso de carga negativa tiende a localizarse en los oxígenos basales, de forma que los cationes interlaminares interaccionan simultáneamente

con el agua interlaminar y con los oxígenos de la lámina del silicato. Esta interacción reduce la carga positiva del catión<sup>16</sup> y, consecuentemente, su acidez.



**Figura IV.12.** Valores de los desplazamientos químicos de las señales de  $^1\text{H}$  MAS NMR correspondientes a las cuatro esmectitas saturadas con iones  $\text{Li}^+$  (círculos),  $\text{Mg}^{2+}$  (triángulos),  $\text{La}^{3+}$  (diamantes), como una función del déficit de carga laminar de cada muestra. Los valores de déficit de carga tetraédrica para cada muestra, expresados en %, se incluyen en la parte superior del eje x.

## Conclusiones

En este capítulo se ha demostrado, por primera vez, que el uso combinado de campos magnéticos fuertes y altas velocidades de giro del rotor, permiten la obtención de espectros de  $^1\text{H}$  MAS NMR de una resolución suficiente como para llevar a cabo el estudio de las dos fuentes de protones en las esmectitas (hidroxilos estructurales y agua de coordinación del catión interlaminar).

La señal de los protones de los grupos hidroxilo estructurales viene modulada por la naturaleza de la esmectita y no depende de la naturaleza del catión interlaminar. Los desplazamientos químicos de estas señales se ven influenciados, sin embargo, por el grado de ocupación de la capa octaédrica –los OH estructurales están más desapantallados en las esmectitas dioctaédricas- y de la carga octaédrica –se produce un desplazamiento hacia campos más altos a medida que aumenta la carga debido a un mayor apantallamiento-. La anchura a media altura de la señal depende tanto de la ocupación octaédrica –las señales de



protones de los OH estructurales de las esmectitas trioctaédricas son más estrechas que la de las dioctaédricas-, como de la existencia de impurezas paramagnéticas y de las interacciones dipolares con otros núcleos activos en NMR.

La señal de protones del agua de coordinación del catión interlaminar varía tanto con la naturaleza de dicho catión como con la naturaleza de la esmectita. Existe una relación directa entre la posición de la señal en el espectro y los diferentes parámetros asociados a la acidez, ( $pK_a$  y  $\eta$ ). Un aumento en la acidez del sólido se refleja en un desplazamiento de la señal hacia campos más bajos. De esta forma, el método <sup>1</sup>H MAS NMR se revela como un modo directo de estimar la acidez de cationes confinados en sólidos porosos.

## Referencias

---

- (1) (a) T. Xu, N. Kob, R.S. Drago, J.B. Nicholas, J.F. Haw. A solid acid catalyst at the threshold of superacid strength: NMR, calorimetry, and density functional theory studies of silica-supported aluminum chloride. *J. Am. Chem. Soc.*(1997), **119**, 12231-12239. (b) A. Taouli, A. Klemt, M. Breede, W. Reschetilowski. Acidity investigations and determination of integrated molar extinction coefficients for infrared-absorption bands of ammonia adsorbed on acidic sites of MCM-41. *Stud. Surf. Sci. Catal.* (1999), **125**, 307-314. (c) J.P. Osegovic, R.S. Drago. A solid acidity scale based on the P-31 MAS-NMR shift of chemisorbed triethylphosphine oxide. *J. Catal.*(1999), **182**, 1-4. (d) D.J. Jones, G. Aptel, M. Brandhorst, M. Jacquin, J. Jimenezjimenez, A. Jimenezlopez, P. Mairelestorres, I. Piwonski, E. Rodriguezcastellon, J. Zajac, J. Roziere. High-surface-area mesoporous titanium phosphate-synthesis and surface-acidity determination. *J. Mater. Chem.* (2000), **10**, 1957- 1963.
- (2) S.C. Kohn. Solubility of H<sub>2</sub>O in nominally anhydrous mantle minerals using  $^1\text{H}$  MAS NMR. *Am. Miner.* (1996), **81**, 1523-1526.
- (3) D.R. Kinney, I-S. Chuang, G.E. Maciel. Water and the silica surface as studied by variable-temperature high-resolution  $^1\text{H}$  NMR. *J. Am. Chem. Soc.* (1993), **115**, 6786-6794.
- (4) L.M. Ryan, R.E. Taylor, A.J. Paff, B.C. Gerstein. An experimental study of resolution of proton chemical shifts in solid: combined multiple pulse NMR and magic spinning. *J. Chem. Phys.* (1980), **72**, 508-515.
- (5) A.T. Bell, A. Pines *NMR Techniques in Catalysis*. Ed.: Dekker, pp. 247.
- (6) A. Thursfield, M.W. Anderson.  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  solid-state NMR studies of methanol adsorbed on a series of acidic microsporous zeotype materials. *J. Phys. Chem.* (1996), **100**, 6698-6707.
- (7) M.D. Alba, A.I. Becerro, M.A. Castro, A.C. Perdigón. High-resolution  $^1\text{H}$  MAS NMR spectra of 2:1 phyllosilicates. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (2000), 37-38.

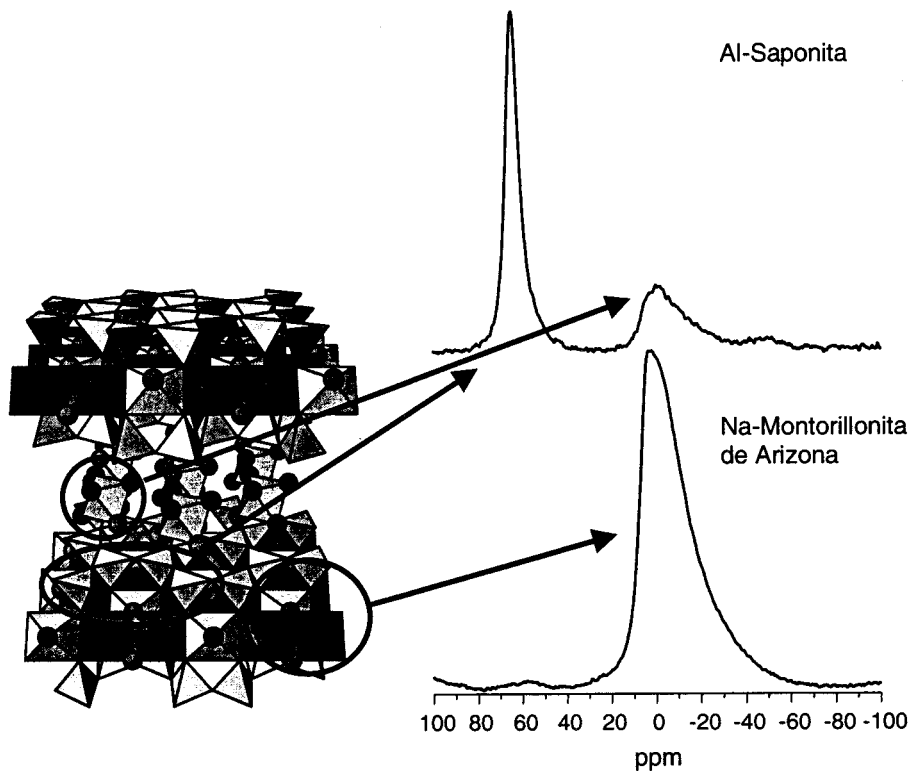
- (8) J.P. Yesinowski, H. Eckert, G.R. Rossman. Characterization of hydrous species in minerals by high-speed <sup>1</sup>H MAS-NMR. *J. Am. Chem. Soc.* (1988), **110**, 1367-1375.
- (9) R.E. Grim (1968) *Clay Mineralogy*: McGraw-Hill Book Company, New York.
- (10) C.F. Baes, R.E. Mesmer (1986) *The hydrolysis of cations*. Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, F.L.
- (11) W.W. Porterfield (1993) *Inorganic Chemistry. A unified approach*. Academic Press, Inc., San Diego.
- (12) D.F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford (1990) *Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, Oxford.
- (13) R.G. Pearson. Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. *Inorg. Chem.* (1988), **27**, 734-740.
- (14) R. Calvet, R. Prost *Clay Miner.*, (1971), **19**, 175-185
- (15) G. Sposito, R. Prost. *Chem. Rev.*, (1982), **82**, 553.
- (16) (a) V. Laperche, J.F. Lambert, R. Prost, J.J. Fripiat. *J. Phys. Chem.* (1990), **94**, 8821.  
(b) B. Casal, P. Aranda, J. Sanz, E. Ruiz-Hitzky. Interlayer adsorption of macrocyclic compounds (Crown-Ethers and Cryptands) in 2/1 Phyllosilicates. 2. Structural Features. *Clay Miner.* (1994), **29**, 191-203.

V.  $^1\text{H} \leftrightarrow ^{27}\text{Al}$  (2D) CP/MAS NMR

Es un hecho conocido que tanto tratamientos térmicos e hidrotérmicos, como el contacto con disoluciones ácidas provocan la migración de ciertos cationes constituyentes de la red de las esmectitas.<sup>1,2</sup> El estudio de la movilidad del aluminio estructural, dentro y fuera de la red, en el transcurso de la formación de la fase disilicato de lutecio, bajo condiciones de acidez y temperatura elevada, suministrará un conocimiento adicional de los procesos que han tenido lugar en el seno de la reacción. Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido (NMR) es una técnica adecuada para el estudio de materiales amorfos y microcristalinos, ya que analiza parámetros sensibles al entorno local del poliedro de coordinación del núcleo en estudio. Por consiguiente, es una técnica que puede aplicarse a materiales sólidos con independencia de la existencia, o no, de orden a largo alcance en sus estructuras. Con este fin, la técnica MAS NMR pulso simple del núcleo  ${}^{27}\text{Al}$  ha sido hasta el momento una herramienta poderosa para el estudio estructural de aluminosilicatos.<sup>3</sup> El estudio de este núcleo ha recibido un especial interés por ser idóneo para su investigación en MAS NMR, debido a su elevada abundancia natural y por ser el constituyente principal de muchos sistemas sólidos.

Sin embargo, la información que se obtiene a partir de un experimento convencional de pulso simple del isótopo  ${}^{27}\text{Al}$  sobre la localización precisa del núcleo es incompleta, aún en las mejores condiciones analíticas, mediante el uso de campos magnéticos fuertes, velocidades de giro altas y pulsos de radiofrecuencia que generan

ángulos bajos. En la figura V.1 se representan los espectros de  ${}^{27}\text{Al}$  MAS NMR de una saponita homoionizada en iones aluminio (Al-SapCa-1), y de una montmorillonita Arizona homoionizada en iones sodio (Na-SAz-1). Los espectros se acompañan de una representación de la estructura general de las esmectitas. Las muestras seleccionadas poseen aluminio en las tres posiciones posibles en un silicato laminar. El aluminio, como constituyente de la lámina del silicato, puede ocupar posiciones octaédricas o posiciones tetraédricas. En cambio, el aluminio localizado en el espacio interlaminar, como catión de cambio, adopta una coordinación octaédrica.

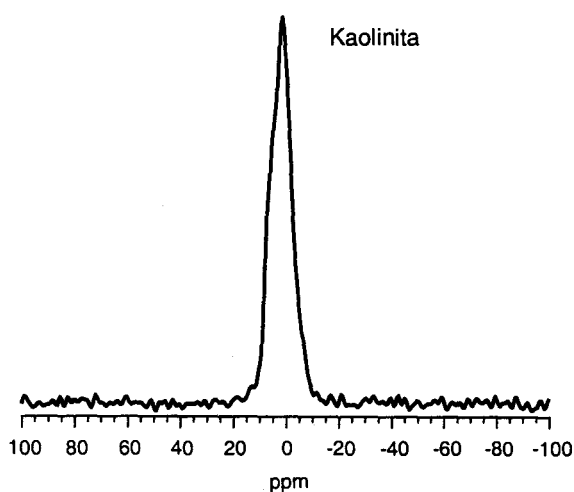


**Figura V.1.** Representación de la estructura de una esmectita acompañada de los espectros de  ${}^{27}\text{Al}$  pulso simple MAS NMR de una saponita homoionizada en iones aluminio (parte superior) y de una montmorillonita de Arizona homoionizada en iones sodio (parte inferior).

El espectro de  ${}^{27}\text{Al}$  para Na-SAz-1, con aluminio octaédrico laminar, consiste en un único pico centrado a  $\sim 0$  ppm, asignado a entornos octaédricos. El espectro de  ${}^{27}\text{Al}$  para Al-SapCa-1, con aluminio en la capa tetraédrica y en el espacio interlaminar, presenta dos picos centrados, uno a  $\sim 0$  ppm que corresponde a aluminio octaédrico, y otro a  $\sim 67$  ppm que corresponde a aluminio tetraédrico. Las dos localizaciones de aluminio con coordinación octaédrica aparecen en los espectros correspondientes a cada muestra, a desplazamientos químicos similares. Por tanto, aluminios situados en diferentes lugares

estructurales con igual número de coordinación no pueden ser diferenciados en base al espectro de  ${}^{27}\text{Al}$  MAS NMR pulso simple. La técnica permite la identificación del número de coordinación de los átomos aluminio en una estructura concreta, siendo mucho menos sensible a la naturaleza de los ligandos.

Se presenta en este capítulo una metodología, denominada HETCOR, aplicada por primera vez a la familia de los filosilicatos, que permite distinguir, no sólo diferentes



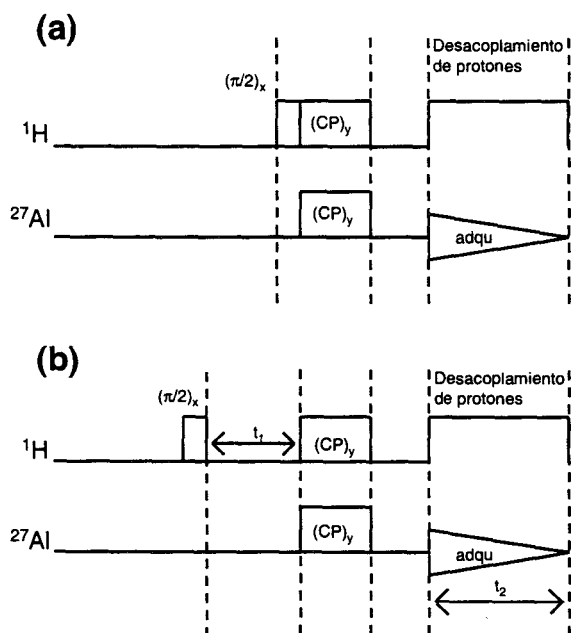
**Figura V.2.** Espectro de  ${}^{27}\text{Al}$  MAS NMR pulso simple de la muestra kaolinita.

entornos de coordinación del aluminio, sino asignar una localización estructural concreta a través de correlaciones entre el aluminio y especies espacialmente próximas, vía acoplamiento dipolar heteronuclear. La técnica HETCOR permite distinguir entre varios aluminios asociados con especies protonadas gracias a la correlación específica entre  ${}^1\text{H}$  y  ${}^{27}\text{Al}$  en un espectro de MAS NMR bidimensional. A través de los espectros 2D es posible identificar el grupo químico en el que se origina la magnetización y las especies químicas que la reciben.

El desarrollo de esta metodología ha salvado ciertas dificultades a la hora de aplicar experimentos de polarización cruzada a núcleos cuadrupolares ( $I > 1/2$ ). Por un lado, el cálculo de la condición de Hartman-Hahn se complica. Para evitar en lo posible este problema, se ha elegido como referencia una muestra bien caracterizada y altamente cristalina denominada kaolinita. Se presenta en la figura V.2 el espectro de  ${}^{27}\text{Al}$  MAS NMR caracterizado por un único entorno de aluminio octaédrico centrado a  $\sim 0$  ppm. La simetría de la señal y la ausencia de bandas laterales de rotación indican que no hay interacciones cuadrupolares residuales, y hacen de la kaolinita un estándar ideal para calibrar las condiciones de Hartman-Hahn.<sup>4</sup> En segundo lugar, se requieren espectros de  ${}^1\text{H}$  MAS NMR caracterizados para poder correlacionar adecuadamente las señales. En el capítulo anterior, se describieron los espectros de  ${}^1\text{H}$  MAS NMR de un amplio número de

esmeclitas elegidas por sus características estructurales diferenciales, eliminando cualquier grado de indefinición en este sentido.<sup>5</sup>

En la figura V.3 se describe el programa de pulsos utilizado para la adquisición de los espectros. En la parte superior se representa un experimento típico de polarización



**Figura V.3.** Secuencia de pulso de un experimento CP (a) y un experimento HETCOR (b).

En la parte inferior aparece la secuencia de pulsos correspondiente al experimento HETCOR. En ambos casos existe un periodo de preparación en el que los núcleos se relajan, un periodo de excitación del protón mediante un pulso de  $90^\circ$ , un periodo de interacción en el que se transfiere la polarización del protón al aluminio, y un periodo de detección, en el que se lleva a cabo la adquisición de la señal ( $t_2$ ). El experimento HETCOR requiere un quinto periodo, denominado de evolución, antes del periodo de interacción en el cual la magnetización del  ${}^1\text{H}$  decae un tiempo ( $t_1$ ). La transformada de Fourier de las FIDs recogidas durante el periodo final (dominio  $t_2$ ) da lugar a una serie de espectros que reflejan los desplazamientos químicos del  ${}^{27}\text{Al}$ . Una segunda transformada de Fourier, en el dominio  $t_1$ , es el responsable de la resolución de los espectros en dos dimensiones.

## Materiales y Método

Para la aplicación de la metodología se ha escogido como sistema modelo un conjunto de muestras representativas de la familia de las esmeclitas con una alta variabilidad de entornos químicos de  ${}^{27}\text{Al}$ . Las tres posiciones mencionadas, que pueden ocupar los iones aluminio en la red del silicato se describen a continuación con más detalle:



- a) Los iones aluminio localizados en la capa tetraédrica se hallan rodeados por tres tetraedros ocupados por silicio. Los tetraedros aparecen dispuestos en un mismo plano, formando una cavidad hexagonal en contacto con el espacio interlaminar. Los grupos OH de la red de la esmectita se localizan en el centro del hueco hexagonal con una orientación distinta en el caso de esmectitas dioctaédricas y esmectitas trioctaédricas.
- b) Los iones aluminio localizados en la capa octaédrica se encuentran rodeados por cuatro oxígenos y dos hidroxilos.
- c) Por último, los iones aluminio localizados en el espacio interlaminar poseen una coordinación octaédrica. El aluminio hidratado se localiza en el espacio interlaminar compensando la carga laminar negativa como un acuocomplejo:  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ .

El conjunto de muestras elegidas, incluida la saponita motivo principal de estudio de esta Memoria, exhibe las posibles posiciones del aluminio mencionadas en las esmectitas. Con un solo tipo de aluminio se han escogido la saponita homoionizada en sodio, con iones aluminio en la capa tetraédrica, y la montmorillonita Arizona homoionizada en sodio, con aluminio en la capa octaédrica. Con dos tipos diferentes de aluminio encontramos la muestra saponita intercambiada con iones aluminio, que posee aluminio tetraédrico y octaédrico en el espacio interlaminar, la beidellita sódica, con aluminio en las capas octaédrica y tetraédrica.

Los experimentos de  $^1\text{H} \leftrightarrow ^{27}\text{Al}$  HETCOR se han llevado a cabo en el equipo descrito en la sección de técnicas instrumentales. Se empleó una velocidad de giro del rotor de 12 kHz, similar a la usada en el cálculo de las condiciones de Hartman-Hanh. En cada uno de los experimentos 2D se han recogido entre 80 y 120 FID's, con un incremento en  $t_1$  de 5  $\mu\text{s}$ . Con el objetivo de mejorar la relación señal/ruido, en ambas dimensiones, las FID's se han multiplicado por una función seno-cuadrado. Las transformadas de Fourier se han calculado en modo de valor absoluto. El número de scans y el tiempo de contacto se han optimizado en cada espectro.

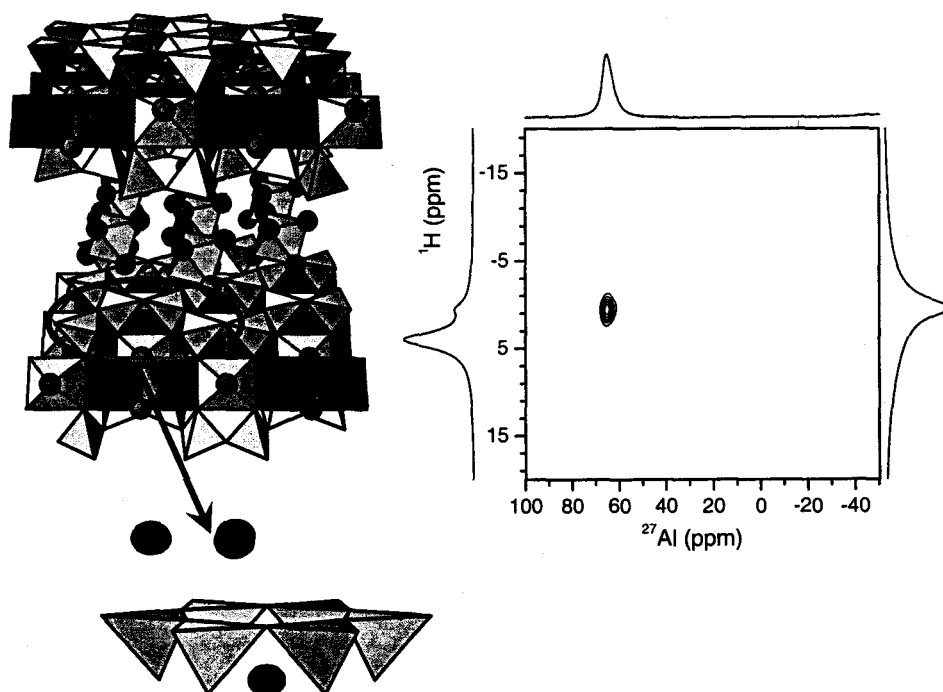
## Resultados y discusión

En los espectros de correlación heteronuclear  ${}^1\text{H}\leftrightarrow{}^{27}\text{Al}$  en dos dimensiones el número de picos cruzados, representados como líneas de contorno, está relacionado con las diferentes posiciones de aluminio en la muestra y con la existencia de distintas fuentes de polarización. Se han dibujado los datos experimentales, obtenidos para el conjunto de muestras estudiadas, siguiendo un esquema similar en todos los casos. En el eje vertical se ha representado la escala de desplazamientos químicos del protón, dominio F1, y en el eje horizontal la escala de desplazamientos químicos del aluminio, dominio F2, mostrándose en su interior los picos cruzados de cada espectro mediante diagramas de contorno. En la parte superior, fuera del cuadrado mencionado, se ha dibujado el espectro 1D de pulso simple de  ${}^{27}\text{Al}$ . Asimismo, para separar las dos contribuciones del espectro de  ${}^1\text{H}$  (SP) MAS NMR (hidroxilos estructurales y agua interlaminar) se presentan dos espectros de  ${}^1\text{H}$  a ambos lados del diagrama de contorno, correspondientes a la muestra hidratada, a la izquierda, y a la muestra deshidratada, a la derecha. Finalmente, se ha adjuntado, en la parte izquierda de cada figura, un esquema estructural de cada esmectita, resaltando las interacciones heteronucleares en cada caso.

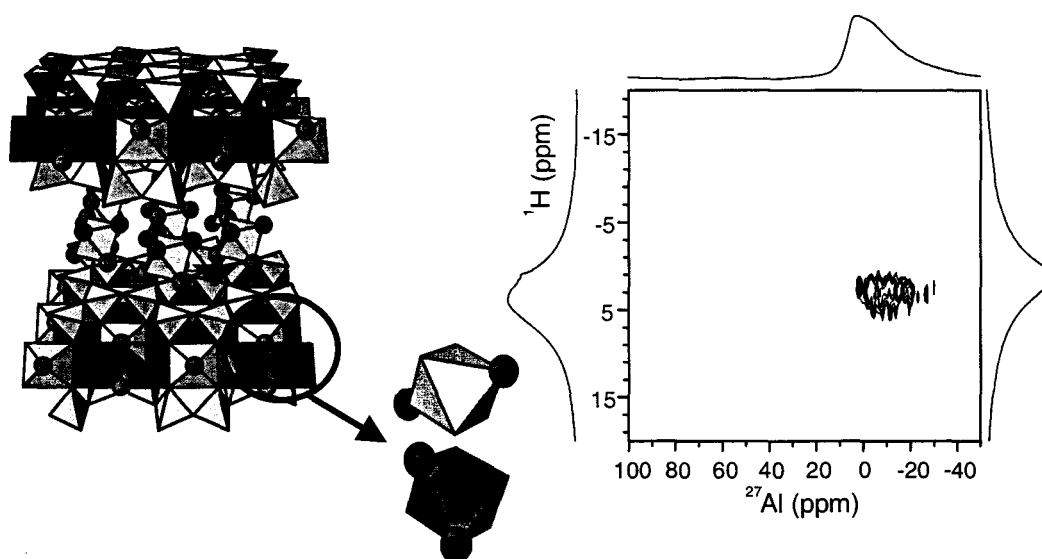
### Iones aluminio en un único entorno

En la figura V.4 se presenta el espectro de correlación heteronuclear  ${}^1\text{H}\leftrightarrow{}^{27}\text{Al}$  en dos dimensiones de la muestra saponita saturada en iones sodio. La saponita posee sustituciones isomórficas de iones silicio por iones aluminio en la capa tetraédrica. En el espectro 2D aparece un único pico cruzado cuyas coordenadas son  $\sim 65$  ppm en el dominio de  ${}^{27}\text{Al}$ , desplazamiento químico correspondiente al aluminio tetraédrico, y  $\sim 0,6$  ppm en el dominio del  ${}^1\text{H}$ , coincidiendo con el rango de desplazamientos químicos de los OH estructurales. Como refleja la existencia de un único pico en el espectro, de las dos fuentes de polarización, existentes en la muestra, hidroxilos estructurales y agua interlaminar, sólo una de ellas es efectiva. La mayor eficacia en transferir polarización por parte de los hidroxilos frente al agua interlaminar, se debe a que los grupos hidroxilo se encuentran más próximos a los aluminios tetraédricos y además su movilidad es inferior.

La figura V.5 muestra el espectro en dos dimensiones de la esmectita montmorillonita de Arizona saturada en iones sodio, en el que aparece un único pico que correlaciona la señal de  ${}^{27}\text{Al}$  a  $\sim 0$  ppm (aluminio en coordinación octaédrica) con la señal de  ${}^1\text{H}$  a 2 ppm (grupo OH estructural). Al igual que en la muestra saponita los protones del grupo hidroxilo de la red de la esmectita se comportan como única fuente de polarización. En este caso, existe un número menor de fuentes de polarización, dos por cada núcleo de aluminio, mientras que en la muestra anterior existían tres por cada aluminio. Sin embargo, existe un mayor número de núcleos receptores 2,71 frente a 0,80 en la montmorillonita de Arizona y los grupos OH, que actúan como ligandos del poliedro de coordinación del aluminio en la capa octaédrica, se encuentran más próximos a los aluminio que en la muestra saponita.



**Figura V.4.** Espectro de correlación heteronuclear  ${}^1\text{H}\leftrightarrow{}^{27}\text{Al}$  en 2D de Na-SapCa-1. Se acompaña de un espectro de  ${}^{27}\text{Al}$ (SP) MAS NMR, dominio F2, y de dos espectros  ${}^1\text{H}$ (SP) MAS NMR, dominio F1, para esta muestra hidratada (izquierda) y deshidratada (derecha). En la parte izquierda de la gráfica se incluye una representación estructural de la muestra con el objeto de ilustrar la fuente de polarización.



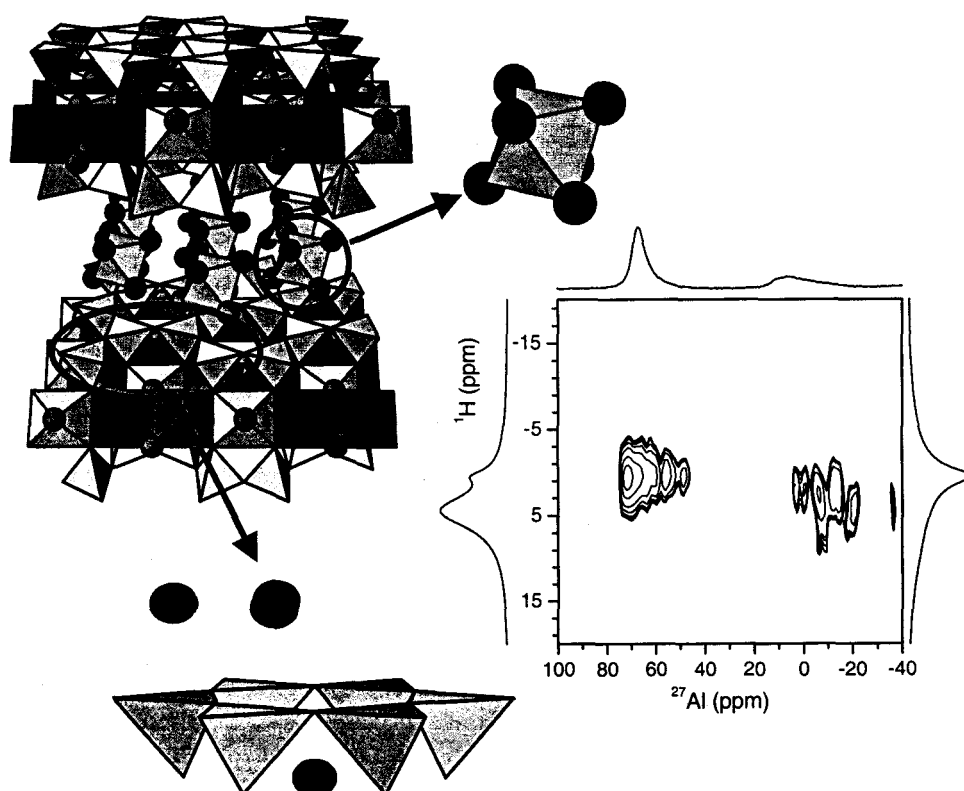
**Figura V.5.** Espectro de correlación heteronuclear  $^1\text{H} \leftrightarrow ^{27}\text{Al}$  en 2D de Na-SAz-1. Se acompaña de un espectro de  $^{27}\text{Al}$ (SP) MAS NMR, dominio F2, y de dos espectros  $^1\text{H}$ (SP) MAS NMR, dominio F1, para esta muestra hidratada (izquierda) y deshidratada (derecha). En la parte izquierda de la gráfica se incluye una representación estructural de la muestra con el objeto de ilustrar la fuente de polarización.

### Iones aluminio en distintos lugares estructurales

En esta sección se analizan espectros de muestras donde coexisten aluminios en más de una posición estructural.

En primer lugar se presenta una muestra con aluminio en la capa tetraédrica y en el espacio interlaminar, saponita intercambiada con iones aluminio, cuyo espectro adquirido en dos dimensiones se presenta en la figura V.6. El espectro de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR pulso simple muestra dos señales centradas a  $\sim 60$  ppm, asignada a aluminio con coordinación cuatro, y a 0 ppm, asignada a aluminio hexacoordinado. En el espectro de correlación heteronuclear en dos dimensiones se observa que cada aluminio posee una fuente de polarización independiente. La señal de aluminio tetraédrico aparece correlacionado con la señal de protones a  $\sim 0,6$  ppm correspondiente a los grupos OH estructurales. La señal de aluminio octaédrico, por su parte, se relaciona a través de un pico cruzado con la banda de protones a  $\sim 4,7$  ppm del agua interlaminar. Así, el aluminio situado en la lámina tetraédrica está espacialmente correlacionado con los grupos hidroxilos estructurales, del mismo modo al observado en la muestra en ausencia de iones aluminio en el espacio interlaminar (véase figura V.4), y el catión situado en el espacio interlaminar se

correlaciona con los protones del agua, a través de interacciones dipolares heteronucleares. Este nuevo tipo de interacción se produce con los protones que se hallan, lógicamente, más cercanos a los núcleos de aluminios de esta muestra. Aunque el número de interacciones por núcleo de aluminio es sensiblemente mayor a los dos casos anteriores, doce protones por cada aluminio, ello no se traduce en un aumento relativo de este pico cruzado. La alta movilidad de los protones, pertenecientes a las moléculas de agua interlaminar, junto al mayor valor de las interacciones cuadrupolares, deben ser responsables del efecto descrito.

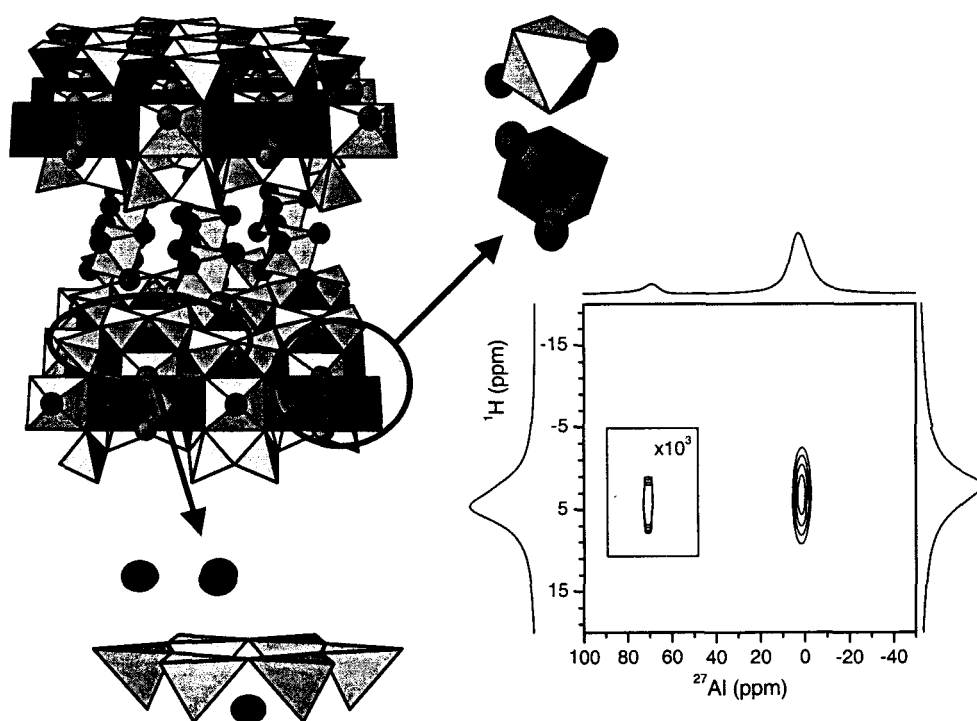


**Figura V.6.** Espectro de correlación heteronuclear  ${}^1\text{H}\leftrightarrow{}^{27}\text{Al}$  en 2D de Al-SapCa-1. Se acompaña de un espectro de  ${}^{27}\text{Al}$ (SP) MAS NMR, dominio F2, y de dos espectros  ${}^1\text{H}$ (SP) MAS NMR, dominio F1, para esta muestra hidratada (izquierda) y deshidratada (derecha). En la parte izquierda de la gráfica se incluye una representación estructural de la muestra con el objeto de ilustrar la fuente de polarización.

Este tipo de polarización, diferente al hallado para la muestra anterior, permite la diferenciación entre núcleos de aluminio octaédricos reticulares y núcleos de aluminio octaédricos interlaminares, y constituye la principal aportación de la nueva metodología.

Una combinación de aluminio tetraédrico y octaédrico en la red de un silicato se encuentra en la beidellita intercambiada con iones sodio, esmectita perteneciente al grupo

dioctaédrico con sustituciones isomórficas de silicio por aluminio en la capa tetraédrica. En la figura V.7 se ha representado el espectro de correlación heteronuclear  $^1\text{H} \leftrightarrow ^{27}\text{Al}$  en dos dimensiones. Se han utilizado dos escalas con el fin de poder observar todas las señales presentes en el espectro. Las dos señales del espectro  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR pulso simple centradas respectivamente a  $\sim 60$  ppm ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) y a  $\sim 0$  ppm ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ) aparecen correlacionadas, en forma de dos picos cruzados, con la señal de protones centrada a  $\sim 2,0$  ppm (grupos hidroxilo), de acuerdo con lo establecido en las muestras precedentes. A diferencia de la muestra anterior, ambos aluminios ocupan posiciones en el interior de la red del aluminosilicato, localizados en las capas tetraédrica y octaédrica, respectivamente.



**Figura V.7.** Espectro de correlación heteronuclear  $^1\text{H} \leftrightarrow ^{27}\text{Al}$  en 2D de Na-B. Se acompaña de un espectro de  $^{27}\text{Al}$ (SP) MAS NMR, dominio F2, y de dos espectros  $^1\text{H}$ (SP) MAS NMR, dominio F1, para esta muestra hidratada (izquierda) y deshidratada (derecha). En la parte izquierda de la gráfica se incluye una representación estructural de la muestra con el objeto de ilustrar la fuente de polarización.

La técnica de  $^1\text{H} \leftrightarrow ^{27}\text{Al}$  (HETCOR) MAS NMR permite diferenciar localizaciones extra o intrared de aluminios con coordinación seis. En el caso de tratarse de aluminios situados en el interior de la lámina, en la capa octaédrica, éstos se correlacionan con protones de los grupos hidroxilo estructurales más cercanos y con una menor movilidad. En el caso de aluminios hexacoordinados en el espacio interlaminar los protones del agua

de hidratación se comportan como única fuente de polarización por cercanía y mayor accesibilidad al aluminio en esta localización. La diferencia de intensidad observada en las dos señales del espectro de la beidellita se puede explicar en base a dos factores: (i) la relación  $\text{Al}^{\text{VI}}/\text{Al}^{\text{IV}}$  en esta muestra es aproximadamente 4,5 y (ii) la distancia entre los grupos hidroxilos y el aluminio de la capa octaédrica es inferior a la distancia entre los mismos y los aluminios de la capa tetraédrica y la eficacia de polarización es inversamente proporcional a la distancia entre el núcleo que actúa como fuente de polarización y el núcleo receptor.

## Conclusiones

El uso combinado de espectroscopia de alta resolución con una secuencia de pulso que permite la correlación heteronuclear entre protones y aluminio, hace posible distinguir no sólo aluminios con distinto número de coordinación, sino también aluminios con igual número de coordinación pero distinto entorno químico.

Por tanto, la aplicación de esta metodología en la Investigación desarrollada en la presente Memoria será fundamental. Este método permitirá hacer un seguimiento de los entornos aluminios en distintas localizaciones, tanto intrared (aluminio tetraédrico y octaédrico) como localizaciones extrared (aluminio octaédrico), clave en la reactividad de las esmectitas para la formación de la fase disilicato durante los tratamientos hidrotérmicos.

## Referencias

---

- (1) W.F. Jaynes, S.J. Traina, J.M. Bigham, C.T. Johnston. Preparation and characterization of reduced-charge hectorite. *Clays and Clay Minerals* (1992), **40**, 300-305.
- (2) A. Corma, A. Mifsud, E. Sanz. Influence of the chemical composition and textural characteristics of Palygorskite on the acid leaching of octahedral cations. *Clay Miner.* (1987), **22**, 225-232.
- (3) (a) J. Sanz, J.M. Serratos.  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  high-resolution MAS NMR spectra of phyllosilicates. *J. Am. Chem. Soc.* (1984), **106**, 4790-4793. (b) J.G. Thompson.  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy of 2:1 clay minerals. *Clay Miner.* (1984), **19**, 229-236. (c) G. Engelhart, D. Michel (1987). *High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites*. J. Wiley, Chichester, New York, Toronto, pp. 485.
- (4) M.D. Alba, A.I. Becerro, M.A. Castro, A.C. Perdigón. Two-dimensional heteronuclear  $^1\text{H} \leftrightarrow ^{27}\text{Al}$ -correlated MAS NMR spectra of layered silicates. *Chem. Comm.* (2001), 249-250.
- (5) M.D. Alba, A.I. Becerro, M.A. Castro, A.C. Perdigón. High-resolution  $^1\text{H}$  MAS NMR spectra of 2:1 phyllosilicates. *Chem. Comm.* (2000), 37-38.

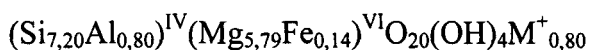


## **VI. MATERIALES**

### Preparación de las muestras de partida

La esmectita seleccionada como objeto de estudio en esta Memoria ha sido suministrada por el Almacén Fuente de Minerales de la Arcilla de la Universidad de Missouri (Columbia). A continuación, se describe la fórmula estructural de la esmectita acompañada de su procedencia y el nombre abreviado:

Saponita (Ballarat, EEUU), SapCa-1:<sup>1</sup>



Tras obtener la fracción menor de dos micras de una saponita libre de carbonatos y materia orgánica, la esmectita se usó como material de partida junto a disoluciones acuosas a diferentes concentraciones de nitrato de lutecio pentahidratado (Aldrich, ref. 43,642-9).

Como material de referencia se empleó la saponita homoionizada en lutecio, Lu-SapCa-1. Para su preparación se saturó una porción de la esmectita natural con iones lutecio mediante suspensión en una disolución de  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ , conteniendo 10 veces la capacidad de cambio (cec) de la esmectita,<sup>2</sup> y agitación magnética continua. Cada día se procedió a su centrifugado y posterior resuspensión del precipitado en una disolución

nueva con 10 cec de  $\text{Lu}^{3+}$ . Tras repetir el proceso cuatro veces y después del último centrifugado, se resuspendió la muestra en un volumen de agua desionizada siguiendo este mismo procedimiento de agitación y centrifugado hasta la eliminación del exceso de  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ . Una vez lavada, la muestra se secó al aire a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  y se molió en un mortero de ágata.

Se utilizó, además, como material de referencia, una porción de  $\text{SiO}_2$  (Aldrich, ref. S-5505) tratada hidrotérmicamente junto a una disolución de nitrato de lutecio.

A lo largo de la Memoria se alude a una fase de disilicato de lutecio puro, preparado a partir de una mezcla de óxidos  $\text{SiO}_2/\text{Lu}_2\text{O}_3$  en la relación 2:1, calentada a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h, punto de referencia para el seguimiento de la formación de la nueva fase creada.<sup>3</sup>

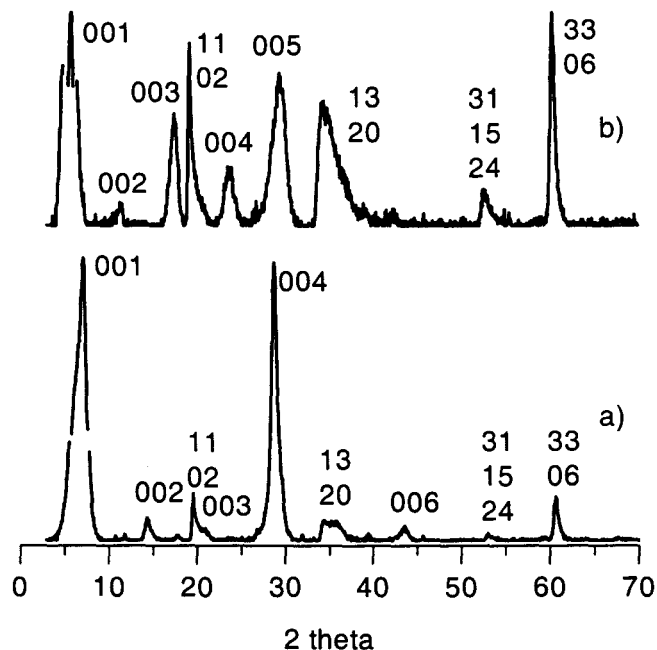
### **Caracterización de los materiales de partida y de referencia**

Los materiales, tanto de partida como aquéllos que se usarán como referencias a lo largo de la tesis, se han caracterizado con un conjunto de técnicas experimentales. En primer lugar, se ha llevado a cabo un estudio general de la estructura del material, atendiendo a su cristalinidad a través de Difracción de Rayos X y teniendo en cuenta los cambios que sufre la estructura de la esmectita tras un tratamiento térmico mediante Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico. En segundo lugar, se describen los entornos observados de diferentes núcleos constituyentes del material por medio de la técnica Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido de los núcleos  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$ .

#### Esmectita natural e intercambiada con $\text{Lu}^{3+}$ :

En la figura VI.1 se presentan los diagramas de Difracción de Rayos X correspondientes a la fracción menor de dos micras de la muestra saponita y de ésta intercambiada con iones lutecio. En los diagramas típicos de las especies pertenecientes a la familia de los filosilicatos 2:1 se distinguen dos tipos diferentes de reflexiones, basales y generales, también denominadas estas últimas reflexiones estructurales.<sup>4</sup>

Las líneas basales 00l, señaladas en la figura VI.1, completamente simétricas, varían su posición  $2\theta$  de acuerdo con la separación de las láminas, la cual se ve determinada por la composición de las mismas, las fuerzas que se establecen entre ellas y por el estado de la muestra (naturaleza del catión interlaminar, cantidad de agua presente en el espacio interlaminar y reacciones químicas a las que el mineral ha sido sometido).<sup>5</sup> El grado de hidratación del catión situado en la interlámina se ve, en gran medida, influenciado por la humedad ambiental, exhibiendo alteraciones importantes en la posición  $2\theta$  de las reflexiones basales, según las condiciones atmosféricas bajo las que se han

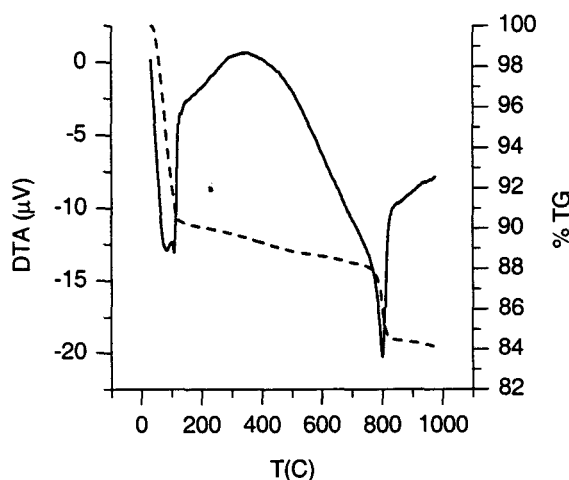


**Figura VI.1.** Diagrama de Difracción de Rayos X de la fracción menor de dos micras de las muestras a) saponita y b) saponita intercambiada con iones  $\text{Lu}^{3+}$ .

realizado las medidas.<sup>6</sup> El material de partida presenta un espaciado basal de 12,3 Å, compatible con la existencia de cationes asociados a una fase monohidrato, mientras que la saponita intercambiada con iones lutecio presenta un espaciado de 15,3 Å, correspondiente a una fase dihidrato.

Las líneas estructurales hk, asimétricas e independientes de las condiciones externas, son características de la estructura laminar, siendo similares en todas las esmectitas. La reflexión 060 presenta un valor de 1,53 Å, típico de muestras de naturaleza trioctaédrica.<sup>7</sup>

A continuación se muestra el estudio de la descomposición térmica de la saponita, el cual permite el análisis de los procesos de deshidratación y deshidroxilación del material. En la figura VI.2 se muestra el análisis térmico diferencial y termogravimétrico de la fracción menor de 2  $\mu\text{m}$  de una saponita natural. No se ha representado el diagrama DTA/TG de la saponita homoionizada en lutecio ya que presenta transformaciones similares a la muestra que se describe. En el diagrama aparecen dos tipos de deshidrataciones, ambas asociadas a picos endotérmicos en el DTA y a pérdidas de peso en el termograma. Se observa, en primer lugar, una considerable disminución de peso a baja temperatura (30-200  $^{\circ}\text{C}$ ), debido a la pérdida del agua interlaminar que depende de la energía de hidratación del catión adsorbido. La segunda pérdida de peso, entre 650  $^{\circ}\text{C}$  y 900  $^{\circ}\text{C}$ , se debe a la deshidroxilación de la red de la saponita con una elevada pendiente en el TG, típico en las muestras trioctaédricas.<sup>8</sup>

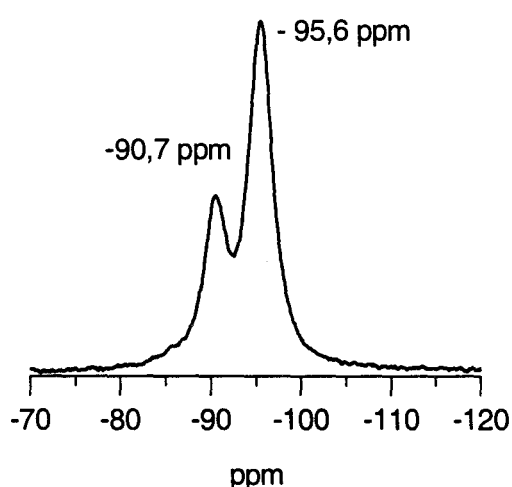


**Figura VI.2.** DTATG de la fracción menor de 2 micras de una saponita natural.

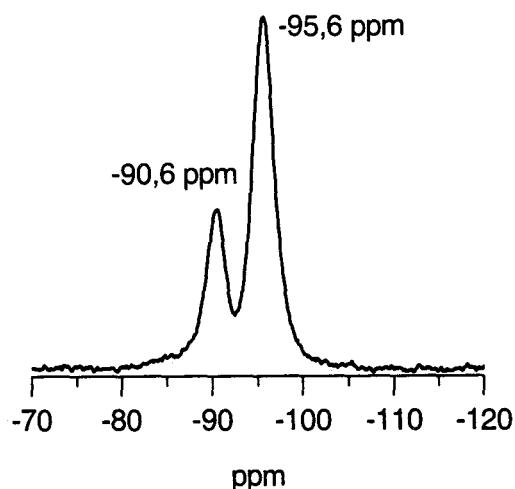
El estudio a corto alcance se ha realizado a través de la técnica MAS NMR de los núcleos  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$ . En las figuras VI.3 y VI.4 se presentan los espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR adquiridos a través de un pulso simple con desacoplamiento de protones y con una secuencia de polarización cruzada entre los núcleos  $^{29}\text{Si}$  y  $^1\text{H}$ , respectivamente.

En un análisis cualitativo de ambos espectros se aprecian dos señales bien definidas. La más intensa, centrada a -95,6 ppm, corresponde a entornos  $\text{Q}^3(0\text{Al})$ , según la clasificación de Liebau.<sup>9</sup> La banda centrada a  $\sim -90,7$  ppm, de menor intensidad se asigna a

entornos  $Q^3(1Al)$ , abundantes en la saponita por la elevada sustitución de Si por Al en la capa tetraédrica.<sup>10</sup>



**Figura VI.3.** Espectro de MAS NMR de  $^{29}Si$  pulso simple con desacoplamiento de protones de la fracción menor de dos micras de la saponita natural.



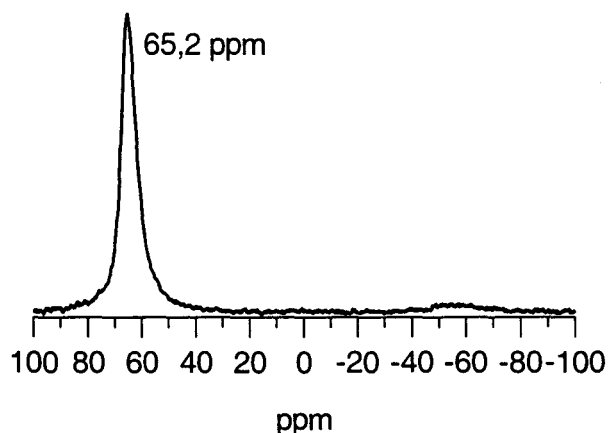
**Figura VI.4.** Espectro de MAS NMR de  $^{29}Si$  con polarización cruzada de la fracción menor de dos micras de la muestra saponita natural.

Los espectros presentados en la figura VI.3 y VI.4 se diferencian en la anchura de banda de las dos contribuciones, más estrechas en las medidas a través de CP, y en la interpretación de las integrales de las contribuciones correspondientes a cada uno de los entornos. En el experimento MAS NMR a través de un pulso con polarización cruzada se adquiere únicamente la señal de los silicios que reciben magnetización de los protones cercanos, entre los cuales la transferencia de polarización es efectiva, siendo la eficacia de polarización variable para cada tipo de pareja H-Si. De tal forma, el número de silicios que producen señal es considerablemente menor al de un experimento de MAS NMR llevado a cabo con una secuencia de pulso simple y la resolución de las señales asociadas a entornos de silicio existentes en la muestra mejora apreciablemente, observándose con mayor nitidez el valle existente entre las dos señales.

El espectro del núcleo  $^{27}Al$  registrado para la saponita natural, fracción menor de dos micras, presentado en la figura VI.5, se caracteriza por una única señal centrada a 65 ppm, correspondiente a  $Al^{IV}$ ,  $q^3(3Si)$ .<sup>11</sup>

La esmectita intercambiada con iones lutecio presenta espectros de MAS NMR de  $^{29}Si$  y  $^{27}Al$  idénticos a la muestra natural.<sup>3</sup> Thompson,<sup>12</sup> demostró que el catión de cambio

hidratado no ejerce ningún efecto apreciable ni en la posición ni en la anchura de las señales de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR, explicó que el agua interlaminar organizada, formando

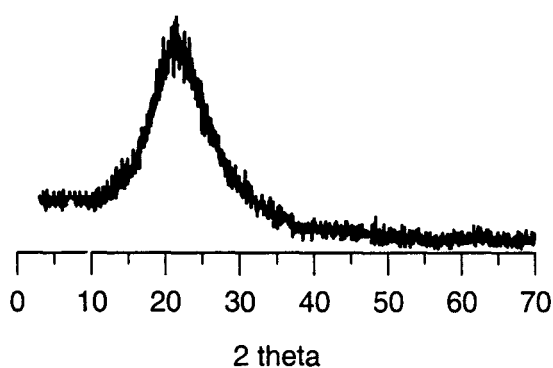


**Figura VI.5.** Espectro de MAS NMR de  $^{27}\text{Al}$  pulso simple con desacoplamiento de protones de la fracción menor de dos micras de la saponita natural.

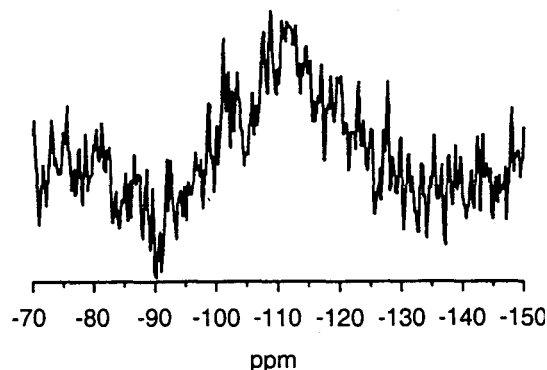
puentes de hidrógeno, se interpone entre el catión interlaminar y el silicio o aluminio tetraédrico.

#### Fase óxido de silicio, $\text{SiO}_2$

En la figura VI.6 se muestra el diagrama de Difracción de Rayos X de la sílice comercial Aerosil. Se observa una banda ancha situada a  $\sim 21^\circ 2\theta$  que pone de manifiesto la estructura amorfa del óxido de silicio usado en la Memoria. Además, se ha incluido en la figura VI.7 el espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR adquirido con un pulso simple. La sílice presenta una señal centrada en la región  $\text{Q}^4(0\text{Al})$  con un máximo de intensidad a  $-110$  ppm. La anchura de la señal en el espectro es compatible con una baja cristalinidad y alta heterogeneidad de los entornos de silicio en el sólido, de acuerdo con los resultados obtenidos en XRD.



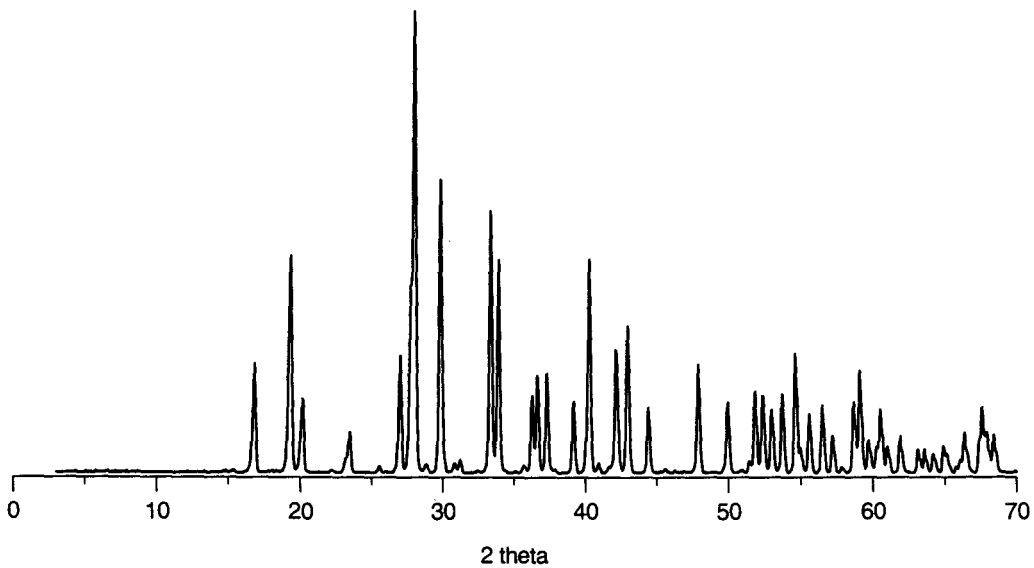
**Figura VI.6.** Diagrama de Difracción de Rayos X de la fase sílice aerosil.



**Figura VI.7.** Espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de la sílice Aerosil.

Fase disilicato de lutecio,  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

En la figura VI.8 se presenta el diagrama de Difracción de Rayos X correspondiente a una mezcla de sílice y óxido de lutecio (2:1) calentado a 1500 °C durante media hora.<sup>3</sup> Tras el tratamiento se observa en el diagrama únicamente el conjunto completo de difracciones correspondiente al disilicato de lutecio (ficha JCPDS N° 34-0509). El conjunto de las reflexiones hkl y los ángulos  $2\theta$  se incluyen en la tabla VI.1.

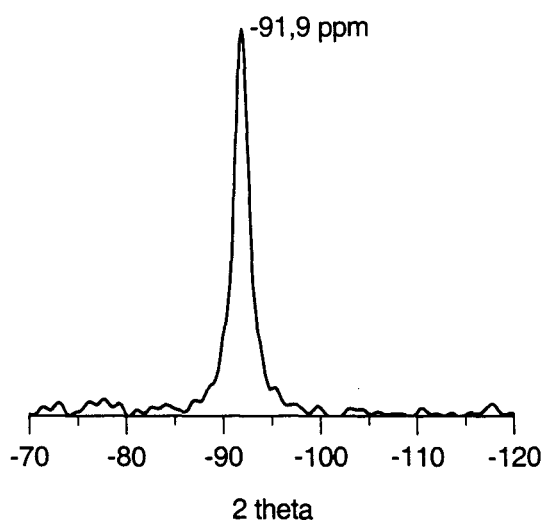


**Figura VI.8.** Diagrama de Difracción de Rayos X de la fase  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

**Tabla VI.1.** Reflexiones hkl y ángulos  $2\theta$  para la fase  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  a partir de una fuente de radiación de 1,54 Å.

hkl	$2\theta$	hkl	$2\theta$	hkl	$2\theta$	hkl	$2\theta$
110	16,723	002	39,054	150	53,631	-402	61,809
001	19,241	131	40,174	132	54,526	060	60,069
020	20,080	040	40,812	-401	54,881	401	63,522
-111	23,361	221	42,046	400	55,498	023	64,122
200	26,924	-202	42,872	-151	56,406	-223	64,841
111	27,666	022	44,294	222	57,135	312	65,140
021	27,951	041	45,493	042	57,764	-422	65,693
-201	29,761	-222	47,772	151	58,604	113	66,020
130	33,266	-132	49,831	-421	59,036	-152	66,303
220	33,817	-241	51,321	420	59,626	421	67,352
-221	36,165	330	51,732	003	60,182	-133	67,548
201	36,545	-331	52,264	-332	60,464	350	67,902
-131	37,208	202	52,883	-203	60,927	-351	68,354





**Figura VI.9.**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de pulso simple del disilicato de lutecio.

El estudio a corto alcance se redujo al análisis del entorno del núcleo  $^{29}\text{Si}$ , único constituyente del material activo en MAS NMR. La figura VI.9 muestra el espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR pulso simple con desacoplamiento de protones de la fase  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , en el que se observa una única señal a  $-91.8$  ppm, de acuerdo con los desplazamientos químicos mostrados para entornos  $Q^1$  en estructuras con ángulos Si-O-Si de  $180^\circ$ .<sup>13</sup>

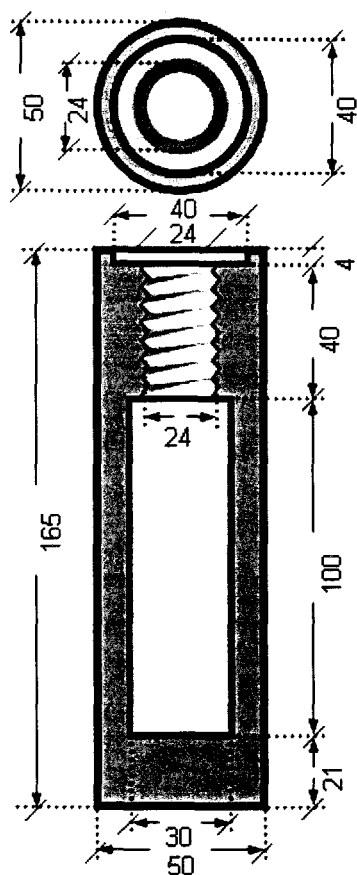
### Tratamientos hidrotérmicos

Los experimentos se llevaron a cabo en reactores hidrotérmicos expresamente diseñados para un correcto desarrollo de los mismos en unas condiciones de temperatura y presión de agua adecuadas. Se eligió como material para su construcción el acero inoxidable denominado T316SS, aleación cuyos componentes mayoritarios se detallan en la tabla VI.2, con una resistencia fisicoquímica a la corrosión adecuada a la temperatura seleccionada. Este tipo de acero ofrece una buena resistencia en condiciones de presión y temperatura no muy elevadas, a las disoluciones diluidas de ácidos inorgánicos tales como sulfúrico, fosfórico o nítrico. A temperaturas superiores a  $100^\circ\text{C}$  las sales cáusticas originan corrosión superficial, aunque el material es bastante resistente a temperatura ambiente.

En la figura VI.10 se muestra el diseño de los reactores construidos a partir de una barra maciza de acero T316SS. Por vaciado de la barra se obtuvo el cuerpo del reactor con

**Tabla VI.2.** Composición elemental de acero inoxidable T316SS utilizado como material de los reactores hidrotérmicos.

Porcentaje de los componentes mayoritarios						
Material	Fe	Ni	Cr	Mo	Mn	Si
Acero inoxidable T316SS	65	12	17	2,5	2,0	1,0



**Figura VI.10.** Reactor hidrotérmico. Las dimensiones están referidas a milímetros.

un diámetro externo de 50 mm y un diámetro interno de 30 mm, como se detalla en la figura. La cabeza del reactor está constituida por un tornillo de métrica 24. Una junta de cobre entre ambas piezas asegura la estanqueidad del reactor. Su capacidad nominal es de 72 ml. Por razones de seguridad los reactores no se llenaron más de unas 3/4 partes del espacio total disponible, empleándose un volumen máximo de agua o disolución de 50 ml.

Los experimentos se llevaron a cabo a temperaturas siempre por debajo de la temperatura crítica del agua, alcanzándose en cada caso la presión de vapor correspondiente. Para optimizar las condiciones de los experimentos se realizaron unas pruebas preliminares: se trató una mezcla de 300 mg Lu-SapCa-1 y 50 ml de agua a distintas temperaturas durante 48 h y finalmente se escogió la temperatura

más baja a la que fue completa la formación del disilicato de lutecio, 300 °C.

En las tablas siguientes se describen las condiciones de los experimentos planteados para la consecución de los objetivos presentados al inicio de la Memoria. Se indican también los componentes del sistema y la molaridad de la disolución utilizada, a temperatura ambiente y a temperatura de 300 y 200 °C. Los volúmenes de agua líquida a 300 y 200 °C han sido tomados de los trabajos de Smith y col.<sup>14, 15</sup>

El conjunto de tratamientos hidrotérmicos llevados a cabo en el laboratorio se han agrupado en cinco baterías independientes. La primera agrupa dos experimentos que servirán de referencia. La segunda batería, con un solo experimento, tratará de analizar la influencia de la matriz de silicio en la reacción. Las tres baterías restantes se han clasificado atendiendo al parámetro que actúa como variable en el experimento. En las baterías denominadas 3 y 4 varía la concentración de  $\text{Lu}^{3+}$  de la disolución utilizada en cada experimento. En la batería 3 se analiza la influencia de la relación estequiométrica

esmectita:Lu<sup>3+</sup> en la reacción de formación del disilicato de lutecio usando volúmenes constantes de disoluciones con diferente número de meq de Lu<sup>3+</sup>. Con la cuarta batería se pretende poner de manifiesto el papel del agua en la reacción, para ello se usaron distintos volúmenes de disolución, manteniendo constante la relación esmectita:lutecio. Por último, en la batería 5 se disminuyó la temperatura de los experimentos hasta valores cercanos a los encontrados en depósitos geológicos planificados para el almacenamiento definitivo de RRAA. Las condiciones experimentales usadas en cada una de estas baterías se recogen en las tablas 3-6.

### Batería 1. Sistemas de referencia

Se describen a continuación los componentes de los sistemas usados como referencia. Los experimentos se llevaron a cabo en los reactores de acero T316SS, a 300 °C, durante 48 h.

Experimento 1. 300 mg de saponita natural + 50 ml de H<sub>2</sub>O.

Experimento 2. 300 mg de Lu-saponita + 50 ml de H<sub>2</sub>O.

### Batería 2. Efecto matriz

En la tabla VI.3 se describe el experimento realizado con una matriz de silicio tridimensional. El sistema se trató en un reactor de acero T316SS a 300 °C durante 48 h.

**Tabla VI.3.** Se detallan los componentes del sistema y la molaridad de la disolución de Lu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> tanto a temperatura ambiente como a 300 °C.

Experimento	Componentes del sistema	Molaridad a temperatura ambiente (M)	Molaridad a temperatura de 300° C (M)
Número 1	300 mg de SiO <sub>2</sub> + 50 ml de Lu (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	12,0*10 <sup>-2</sup>	8,4*10 <sup>-2</sup>

Batería 3. Tratamiento hidrotérmico con disoluciones de nitrato de lutecio a diferentes concentraciones: cantidades variables de Lu<sup>3+</sup> y volumen constante de disolución

Los tratamientos se llevaron a cabo en los reactores de acero T316SS, utilizando una mezcla de 300 mg de saponita natural y de 50 ml de disolución con cantidades crecientes de nitrato de lutecio. Los sistemas se trataron a 300 °C durante 48 h. La cantidad de nitrato de lutecio empleada varió en el rango de 0,8 cec (cantidad algo inferior a la empleada en la batería de referencia) y 32 cec de esta esmectita (un pequeño exceso de la cantidad necesaria para consumir todo el silicio tetraédrico en la reacción). Las condiciones experimentales concretas se detallan en la tabla VI. 4.

**Tabla VI.4.** Condiciones experimentales de la Batería 3 de experimentos.

Experimento	CEC Lu <sup>3+</sup> en la disolución	Molaridad a temperatura ambiente (M)	Molaridad a temperatura de 300 ° C (M)
Número 1	0,8	1,39*10 <sup>-3</sup>	9,93*10 <sup>-4</sup>
Número 2	2	3,48*10 <sup>-3</sup>	2,48*10 <sup>-3</sup>
Número 3	4	6,96*10 <sup>-3</sup>	4,97*10 <sup>-3</sup>
Número 4	8	1,39*10 <sup>-2</sup>	9,93*10 <sup>-3</sup>
Número 5	12	2,09*10 <sup>-2</sup>	1,49*10 <sup>-2</sup>
Número 6	16	2,79*10 <sup>-2</sup>	1,99*10 <sup>-2</sup>
Número 7	20	3,48*10 <sup>-2</sup>	2,49*10 <sup>-2</sup>
Número 8	24	4,18*10 <sup>-2</sup>	2,98*10 <sup>-2</sup>
Número 9	32	5,57*10 <sup>-2</sup>	3,97*10 <sup>-2</sup>

Bsteria 4. Tratamiento hidrotérmico con disoluciones de nitrato de lutecio a diferentes concentraciones: cantidad constante de Lu<sup>3+</sup> y volúmenes variables de disolución

Los tratamientos se llevaron a cabo en los reactores de acero T316SS, utilizando una mezcla de 300 mg de saponita natural con disoluciones de nitrato de lutecio a concentraciones variables. Todas las disoluciones contenían una cantidad de iones lutecio igual a 0,8 cec. El volumen de disolución empleado en cada experimento varió entre un máximo de 50 ml - máximo valor permitido por el diseño del reactor - y 8,67 ml - un

pequeño exceso del volumen necesario para alcanzar la presión de vapor a esa temperatura. Los sistemas se trataron a 300 °C durante 48 h. Las condiciones experimentales concretas se detallan en la tabla VI.5.

**Tabla VI.5.** Condiciones experimentales de la Batería 4 de experimentos.

Experimento	Volumen de disolución (mL)	Molaridad a temperatura ambiente (M)	Molaridad a temperatura de 300 °C (M)
Número 1	50	$1,39 \cdot 10^{-3}$	$9,93 \cdot 10^{-4}$
Número 2	24,79	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$2,22 \cdot 10^{-3}$
Número 3	17,64	$3,95 \cdot 10^{-3}$	$3,24 \cdot 10^{-3}$
Número 4	14,06	$4,95 \cdot 10^{-3}$	$4,32 \cdot 10^{-3}$
Número 5	10,46	$6,66 \cdot 10^{-3}$	$6,50 \cdot 10^{-3}$
Número 6	8,67	$8,03 \cdot 10^{-3}$	$8,67 \cdot 10^{-3}$

#### Batería 5. Tratamiento hidrotérmico a 200 °C a tiempo variable

Los tratamientos se llevaron a cabo en los reactores de acero T316SS, utilizando una mezcla de 300 mg de saponita natural y 50 ml de disolución de nitrato de lutecio con una cantidad de iones lutecio similar a 32 cec. Los sistemas se trataron a 200 °C durante 1 y 2 semanas cada uno. Las condiciones experimentales se detallan en la tabla VI.6.

**Tabla VI.6.** Condiciones experimentales de la Batería 5 de experimentos.

Experimento	Tiempo de reacción (días)	Molaridad a temperatura ambiente (M)	Molaridad a temperatura de 300 °C (M)
Número 1	7	$5,57 \cdot 10^{-2}$	$4,83 \cdot 10^{-2}$
Número 2	14	$5,57 \cdot 10^{-2}$	$4,83 \cdot 10^{-2}$

Una vez llevados a cabo los experimentos, se pretende analizar el grado de formación de la fase disilicato de lutecio y los cambios ocurridos en el seno de las disoluciones y en el material precursor empleando las siguientes medidas experimentales,

algunas de ellas especialmente desarrolladas para la realización del trabajo: Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (DTA/TG) y Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido bajo Giro en Ángulo Mágico (MAS NMR) en una dimensión para los núcleos  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$  y en dos dimensiones para los núcleos  $^1\text{H}$  y  $^{27}\text{Al}$ .

## Referencias

---

- (1) J.L. Post. Saponita from Near Ballarat, California. *Clays and Clay Miner.* (1984), **32**, 147-153.
- (2) S.E. Millar, G.R. Heath, R.D. González. Effects of temperature on the sorption of lanthanides by montmorillonite. *Clays and Clay Miner.* (1982), **30**, 111-122
- (3) A.I. Becerro (1997). Desarrollo de un sistema modelo de análisis estructural de la reactividad química de compuestos de silicio 2D y 3D aplicado de  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Tesis Doctoral*
- (4) G. Brown (1961). The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals. Mineralogical Society (Clay Minerals Group), London, 164-169.
- (5) G.W. Brindley, F.H. Gillery. X-ray identification of chlorite species. *Am. Miner.* (1956), **41**.
- (6) G.W. Brindley, G. Brown (1980). Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification; Mineralogical Society, London, 203-204.
- (7) G.F. Walker. Trioctahedral minerals in Scottish soil-clays. *Miner. Mag.* (1950), **29**, 72-84.
- (8) R.C. Mackenzie. Hydration characteristic of montmorillonite. *Ber. Deut. Keram. Ges.* (1964), **41**, 696-707
- (9) F. Libeau (1985) Structural Chemistry of Silicates: ed. F. Libeau; Springer-Verlag, Berlín
- (10) E. Lipmaa, M. Mägi, A. Samoson, G. Engelhart, A.R. Grimmer. Structural studies of silicates by solid-state high resolution  $^{29}\text{Si}$  NMR. *J. Am. Chem. Soc.*, (1980), **102**, 4889-4893.

- (11) G. Engelhardt, D. Michel, (1987) High Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites; John Wiley and Sons, New York.
- (12) J.G. Thompson.  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy of 2:1 clay minerals. *Clay Miner.*, (1984), **19**, 229-236
- (13) M.D. Alba, A.I. Becerro, M.A. Castro, A.C. Perdigón. Hydrothermal reactivity of Lu-saturated smectites: Part II. A short-range order study. *Am. Miner.*, (2001), **86**, 124-131.
- (14) L.B. Smith, F.G. Keyes. The volumes of unit mass of liquid water and their correlation as a function of pressure and temperature. Part III. *Proceeding of the American Academy of Arts and Sciences*, (1934), **69**, 285-314.
- (15) F.G. Keyes, L.B. Smith, H.T. Gerry. The specific volume of steam in the saturated and superheated condition together with derived values of the enthalpy, entropy, heat capacity and Joule Thomson coefficients. Part IV. *Proceeding of the American Academy of Arts and Sciences*, (1936), **70**, 319-364.



## **VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**EXPERIMENTOS HIDROTÉRMICOS A 300 °C CON UN VOLUMEN DE DISOLUCIÓN CONSTANTE Y CANTIDADES CRECIENTES DE LU<sup>3+</sup>**  
**INFLUENCIA DE LA RELACIÓN ESTEQUIOMÉTRICA SAPONITA:LU<sup>3+</sup> Y DEL EFECTO DE LA MATRIZ DE SILICIO EN LA FORMACIÓN DEL DISILICATO DE LUTECIO**

Se pretende, en el presente capítulo, examinar el comportamiento del sistema saponita/Lu<sup>3+</sup>, en la formación del disilicato, en función de la localización inicial de los iones lutecio, de acuerdo con los objetivos planteados al principio de la Memoria.

En primer lugar, se examina el proceso de formación al poner en contacto disoluciones a distintas concentraciones de lutecio con el silicato laminar de partida. A diferencia de trabajos previos, los iones lantánidos ya no se localizan inicialmente en el espacio interlaminar del aluminosilicato. Esta nueva situación, además, se halla más cercana a la esperada en un almacenamiento geológico profundo. En segundo lugar, se analiza la influencia que ejerce la relación estequiométrica saponita:Lu<sup>3+</sup>, en la generación del disilicato de lutecio, con el fin de determinar si se produce la formación masiva de la nueva fase estudiada en el caso de que el nitrato de lutecio no sea el reactivo limitante. Por último, se analiza la formación del disilicato de lutecio a partir de una red tridimensional de silicio y disoluciones conteniendo iones lutecio trivalentes.

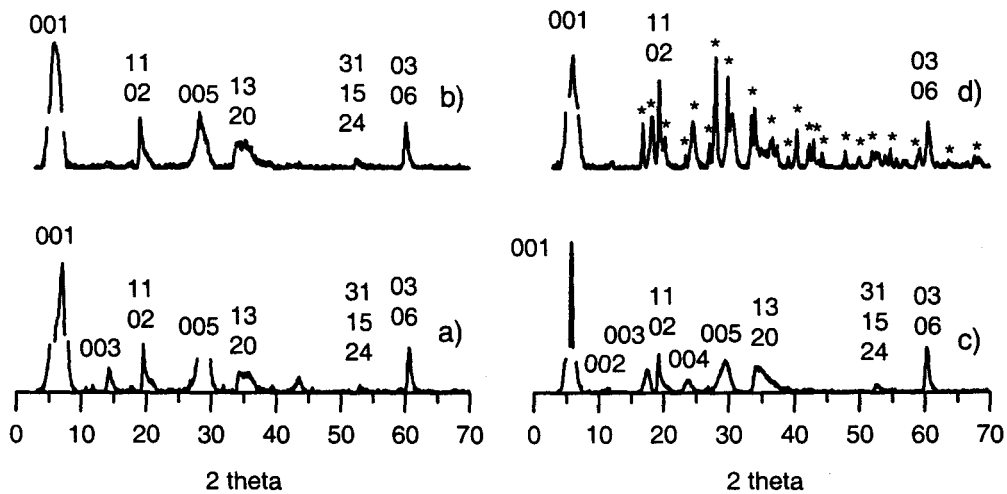
Se describe a continuación el estudio de la formación de la fase  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  a partir de 300 mg de saponita natural, silicato laminar más reactivo en estudios previos, y 50 ml de disolución acuosa a concentraciones variables de nitrato de lutecio. Se incluye también el análisis de la muestra  $\text{SiO}_2$  tratada con 50 ml de disolución de nitrato de lutecio en relación estequiométrica Si:Lu 1:1. Los experimentos se llevaron a cabo a 300 °C durante 48 h, valores de tiempo y temperatura que permitieron realizar el conjunto de medidas en un periodo razonable de tiempo. Se incorporan en el capítulo las muestras de la batería 1, descritas en el capítulo de Materiales, que se utilizarán como referencia para la discusión de los resultados obtenidos a partir de las baterías 2 y 3. En la caracterización de las diferentes muestras, se han empleado las técnicas Difracción de Rayos X, Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico y Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido bajo Giro en el Ángulo Mágico, en una dimensión de los núcleos  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ , y en dos dimensiones de los núcleos  $^1\text{H}$  y  $^{27}\text{Al}$ . A partir de los resultados obtenidos, se ha determinado, en primer lugar, el grado de extensión de la reacción de formación del disilicato de lutecio y, en segundo lugar, se ha realizado un seguimiento de los cambios producidos en la matriz del silicato laminar.

### Estudio a través de la Técnica Difracción de Rayos X

Se presentan en la figura VII.1 los diagramas de Difracción de Rayos X de la saponita natural e intercambiada con iones lutecio antes y después de ser sometidas a tratamiento hidrotérmico. El análisis de estos difractogramas ayudará a diferenciar los cambios que se producen en la esmectita debidos al tratamiento hidrotérmico y aquéllos debidos a la generación de la nueva fase disilicato de lutecio. Se indican en la figura los índices de Miller de las reflexiones basales y generales de la estructura bidimensional de la esmectita, y se han marcado con asteriscos las reflexiones correspondientes a la nueva fase  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

Los diagramas de Difracción de Rayos X obtenidos a partir de las muestras iniciales, tanto la natural con cationes sodio en el espacio interlaminar como aquella homoionizada en iones lutecio, muestran un conjunto similar de reflexiones compatible con la naturaleza del silicato laminar. Sin embargo, las posiciones de los conjuntos de reflexiones basales varían en función del catión interlaminar presente. Así, la muestra

saponita inicial, con cationes sodio en el espacio interlaminar, presenta un espaciado  $d_{001}$  de 12,3 Å, compatible con la existencia en la interlámina de cationes monovalentes asociados a una fase monohidrato. En cambio, la saponita homoionizada en iones lutecio, presenta un espaciado basal mayor, de 15,2 Å, como corresponde a un catión trivalente en una fase dihidrato.<sup>1</sup>



**Figura VII.1.** Diagramas de Difracción de Rayos X de las muestras: a) saponita natural, b) saponita tratada con 50 ml de agua hidrotérmicamente a 300° C durante 48 h, c) saponita homoionizada en iones lutecio, d) saponita homoionizada en iones lutecio tratada con 50 ml de agua a 300° C durante 48 h.

Los diagramas obtenidos tras el tratamiento hidrotérmico, figura VII.1b y VII.1d, en ambos sistemas, muestran las características que se describen a continuación.

Sólo en el caso de la muestra saturada en iones lutecio aparece un conjunto de reflexiones nuevas, asignadas en su totalidad a la nueva fase cristalina disilicato de lutecio, marcadas en la figura con asteriscos.

Ambos difractogramas presentan, en primer lugar, una variación en la posición de las reflexiones basales asociadas a la red del silicato laminar. Tras el tratamiento hidrotérmico, la reflexión 001 corresponde a un espaciado basal de 14,7 Å, en el caso de la muestra natural, y a un espaciado basal de 14,5 Å, en el caso de la muestra saturada en iones lutecio. Estos nuevos valores son compatibles con la presencia de cationes dihidratados en el espacio interlaminar<sup>2</sup> y son interpretados, de acuerdo con estudios previos,<sup>3</sup> en base a la difusión que se produce durante el tratamiento hidrotérmico de iones

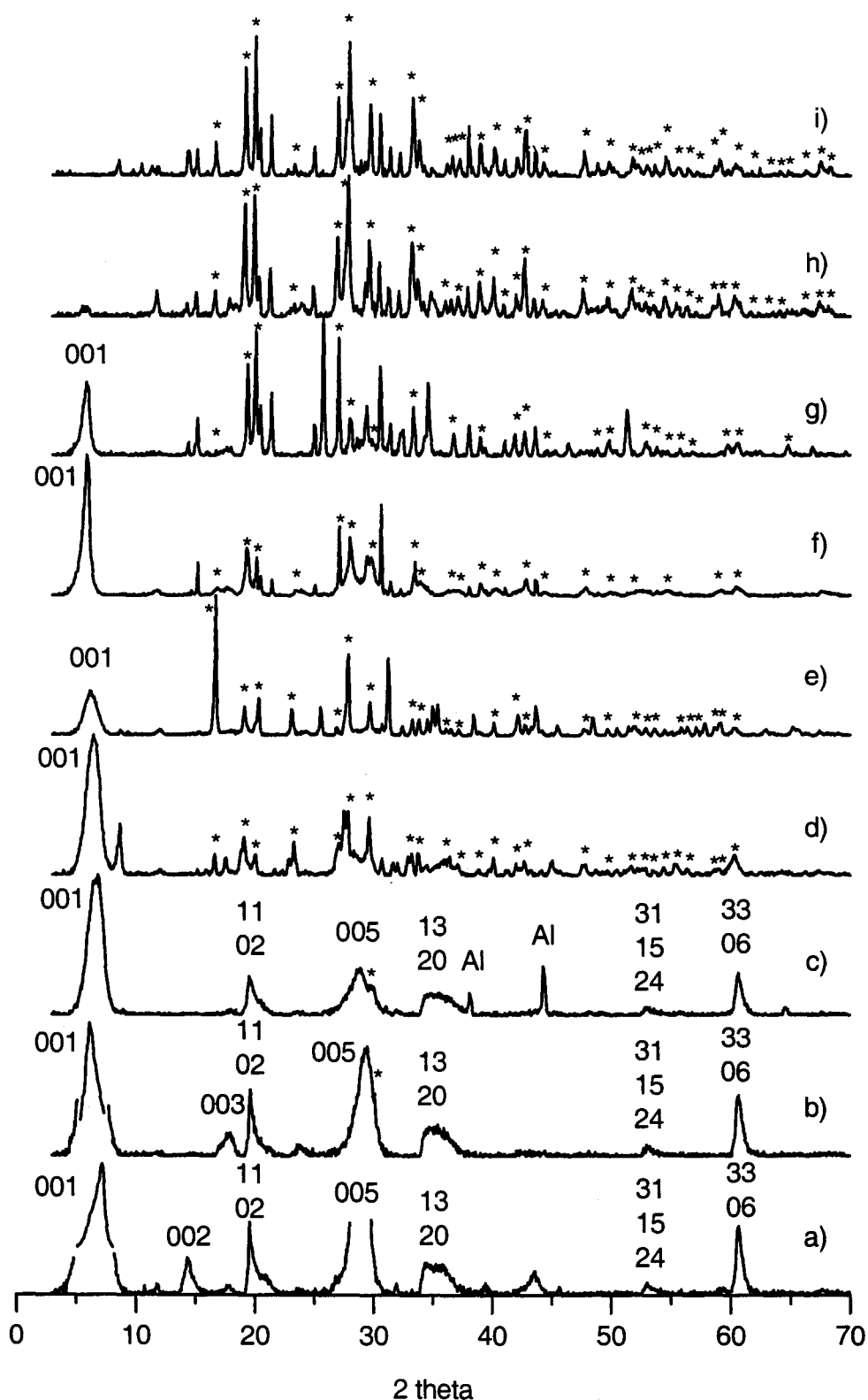
magnesio desde la capa octaédrica del silicato laminar a la interlámina –proceso de lixiviación–. En segundo lugar, no se observan cambios en las reflexiones  $hk$ . Sin embargo, en la muestra saponita intercambiada con lutecio y tratada hidrotérmicamente, algunas reflexiones  $hk$  se hallan modificadas, debido a la superposición con algunos picos de difracción de la nueva fase  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . La difracción 060, cuyo espaciado se relaciona con el parámetro  $b$  de la celda unidad, permanece constante en todos los difractogramas y, por tanto, la dimensión de la celda a lo largo del eje  $b$  tampoco varía con el tratamiento hidrotérmico. Estos resultados evidencian la conservación, aún en el caso de la aparición de una nueva fase, de la estructura cristalina de la saponita. No obstante, se observan variaciones en la posición de las reflexiones basales como consecuencia del tratamiento hidrotérmico.

En la figura VII.2 se representan los diagramas de Difracción de Rayos X obtenidos de las muestras pertenecientes a la batería 3, ordenados de forma creciente de acuerdo con la cantidad de lutecio utilizada en cada experimento. Se ha incluido, asimismo, el difractograma de la saponita inicial en la parte inferior de la figura. Las diferentes reflexiones de cada difractograma se han marcado siguiendo el procedimiento empleado en la figura anterior: índices de Miller para las reflexiones de la esmectita y asteriscos para las reflexiones correspondientes a la fase  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Adicionalmente, en el difractograma de la muestra tratada con 2 cec de lutecio, se indican dos reflexiones debidas al aluminio del portamuestras utilizado en la adquisición de los diagramas.

Una primera observación del conjunto de diagramas de Difracción de Rayos X permite clasificar las variaciones observadas, atendiendo a su origen, en los siguientes grupos:

- a) modificaciones de las reflexiones correspondientes al silicato laminar de partida.
- b) Aparición de las reflexiones correspondientes a la fase  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .
- c) Aparición de reflexiones correspondientes a otras fases cristalinas.

El seguimiento de las reflexiones correspondientes al silicato laminar permite separar los difractogramas en tres bloques claramente diferenciados.



**Figura VII.2.** Diagramas de Difracción de Rayos X de la muestra saponita inicial (a) y de la muestra saponita tratada, dentro de la batería 3, con disoluciones conteniendo 0,8 cec (b), 2 cec (c), 4 cec (d), 8 cec (e), 12 cec (f), 16 cec (g), 24 cec (h), y 32 cec (i) de iones  $\text{Lu}^{3+}$ .

En el primero, que incluye los tratamientos con contenido de lutecio en disolución menor de 8 cec, las variaciones observadas son análogas a las descritas en la figura VII.1. De una parte, la reflexión basal 001 en todos los difractogramas sufre desplazamientos hacia ángulos  $2\theta$  menores, desde espaciados de 12,3 Å en la muestra inicial hasta espaciados basales comprendidos entre 13,0 Å y 14,4 Å. Dicha variación puede ser justificada en base al proceso de lixiviación ya mencionado. De otra, las reflexiones  $hk$  no muestran cambios aunque de nuevo y ahora de modo más severo, en el caso de la muestra tratada con 4 cec de  $\text{Lu}^{3+}$ , algunas reflexiones  $hk$  se hallan modificadas por aparecer superpuestas a las propias de la fase  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Asimismo, estos difractogramas presentan un valor de  $2\theta$  para la reflexión 060 constante a  $60,63^\circ$ , característico de esmectitas de naturaleza trioctaédrica.<sup>4</sup>

En un segundo bloque, analizaremos los difractogramas de las muestras tratadas con 8, 12 y 16 cec. Los cambios más importantes que se observan en estos difractogramas son los siguientes. En primer lugar, la aparición de un número mayor de reflexiones no pertenecientes a la saponita, junto a la desaparición progresiva de éstas, sólo permiten observar con claridad la reflexión 001. En segundo lugar, estas reflexiones continúan desplazándose a ángulos  $2\theta$  menores, alcanzando un valor  $d_{001}$  de 15,2 Å para la saponita tratada con 16 cec de lutecio. Ello podría ser debido, bien a la entrada de iones lutecio entre las láminas de la saponita conforme aumenta el número de estos iones en la disolución, o bien al aumento del proceso de lixiviación, paralelo a la formación creciente de disilicato, que debe conllevar la aparición de cationes trivalentes en el espacio interlaminar de la saponita remanente.

Finalmente, el tercer bloque de difractogramas, formado por las muestras tratadas con las mayores cantidades de lutecio, 24 y 32 cec, no permite observar con claridad ninguna de las reflexiones correspondientes al silicato laminar de partida, indicando una destrucción severa del mismo.

Respecto a la formación de la fase motivo de estudio, disilicato de lutecio, los diagramas de las muestras tratadas con 0,8 y 2 cec de  $\text{Lu}^{3+}$  presentan, además de las reflexiones típicas de la estructura de la saponita, una reflexión perteneciente al disilicato de lutecio situada entorno a  $28^\circ 2\theta$ . Los resultados descritos son una prueba de la

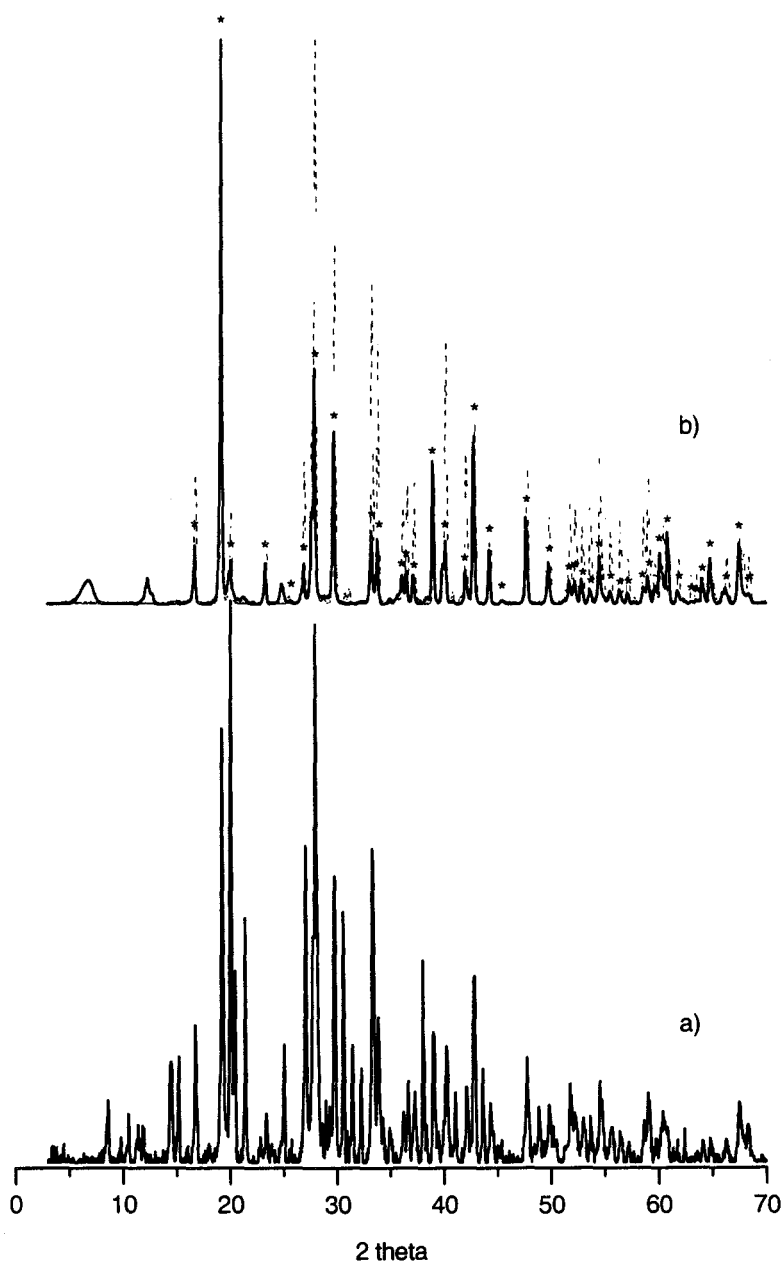
formación incipiente de la nueva fase. Es, sin embargo, a partir del tratamiento de la saponita con 4 cec de lutecio, cuando se observan todas las reflexiones pertenecientes al  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , las cuales se incrementan conforme aumenta el contenido en lutecio.

Los resultados expuestos hasta el momento indican, en relación con uno de los objetivos marcados, que una vez superada la barrera estequiométrica correspondiente a la muestra de referencia saponita homoionizada en iones lutecio, la formación del disilicato de lutecio en condiciones hidrotérmicas a  $300^\circ\text{C}$  durante 48 h, progresa hasta el consumo completo del reactivo saponita. Ello constituye, en sí mismo, un verdadero método de síntesis en condiciones mucho más suaves que las descritas hasta la actualidad.

Por último, se observa en los difractogramas de la figura VII.2, obtenidos a partir de las muestras tratadas con un contenido en lutecio mayor a 2 cec, la aparición creciente de una serie de reflexiones que no corresponden ni a la fase inicial del silicato laminar, ni a la nueva fase de  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . El origen de las mismas puede estar en las nuevas reacciones que tienen lugar en el sistema de estudio entre el silicato laminar y las especies incorporadas, o bien en la precipitación del exceso de iones que existe en el sistema tras el procedimiento de secado empleado para obtener las muestras después de su tratamiento. Con el objeto de determinar su verdadero origen, se procedió a lavar la muestra que presentaba el mayor número de reflexiones no identificadas, la saponita tratada con 32 cec, y obtener un difractograma adicional, cuyo resultado se incluye en la figura VII.3. Se observa que, tras el lavado tan solo permanecen en el diagrama las reflexiones pertenecientes al  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  junto a dos reflexiones anchas situadas a ángulos  $2\theta$  muy bajos, que coinciden con las posiciones que corresponderían a las dos primeras reflexiones basales de la saponita. Posiblemente, el proceso de lavado ha favorecido una elevada orientación de la saponita remanente y sea el responsable de las mismas. En consecuencia, el experimento ratifica que este tratamiento puede ser empleado como un nuevo método de síntesis de la fase disilicato de lutecio de elevada pureza, en condiciones más suaves que las empleadas hasta la actualidad.

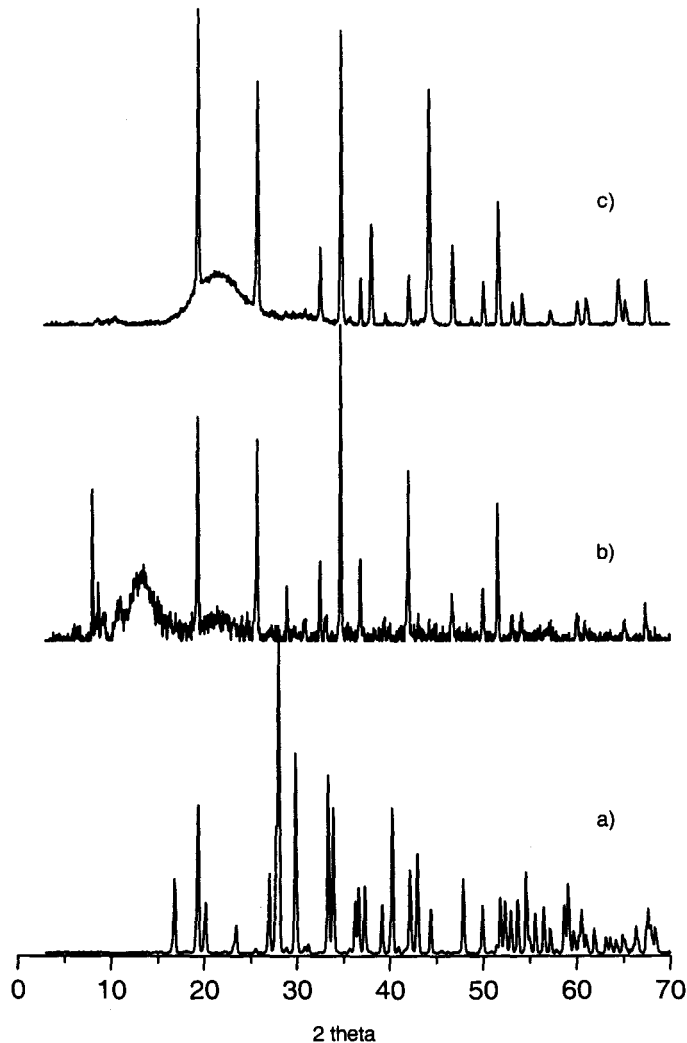
Para concluir el apartado dedicado al estudio de los sistemas mediante la técnica Difracción de Rayos X y con el fin de cumplir con el segundo de los objetivos marcados, se ha comparado la reactividad de la matriz del silicato laminar, como material de partida,





**Figura VII.3.** Diagramas de Difracción de Rayos X de las muestras: a) 300 mg de saponita inicial tratada con una disolución de 32 cec de lutecio a 300° C durante 48 h, b) muestra anterior lavada (línea continua) y diagrama de Difracción de Rayos X de  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (línea discontinua).

con la mostrada por un óxido de silicio tratado hidrotérmicamente con 50 ml de una disolución de  $7,98 \cdot 10^{-2}$  M de nitrato de lutecio, cantidad que corresponde a una relación estequiométrica Si:Lu de 1:1 (batería 2). De manera análoga al caso anterior, la muestra se lavó con el objeto de eliminar las reflexiones procedentes de fases solubles. Se presentan en la figura VII.4 los difractogramas obtenidos para la muestra así tratada, antes y después de lavar junto con el difractograma de una fase pura de  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .



**Figura VII.4.** Diagramas de Difracción de Rayos X de las muestras: a)  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , b)  $\text{SiO}_2$  + disolución de  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$   $7,98 \cdot 10^{-2}$  M, c) muestra anterior lavada.

Tras el tratamiento hidrotérmico del óxido de silicio con la disolución de lutecio no se observan difracciones correspondientes a la fase disilicato, poniéndose de manifiesto la mayor reactividad del silicato laminar en la formación de la fase motivo de estudio. En el difractograma de la muestra tratada, sin embargo, sí aparecen algunas reflexiones superpuestas a la señal típica de sílice aerosil (diagrama c), que permanecen tras el lavado de la muestra y se han asignado a la cristalización del  $\text{SiO}_2$ .

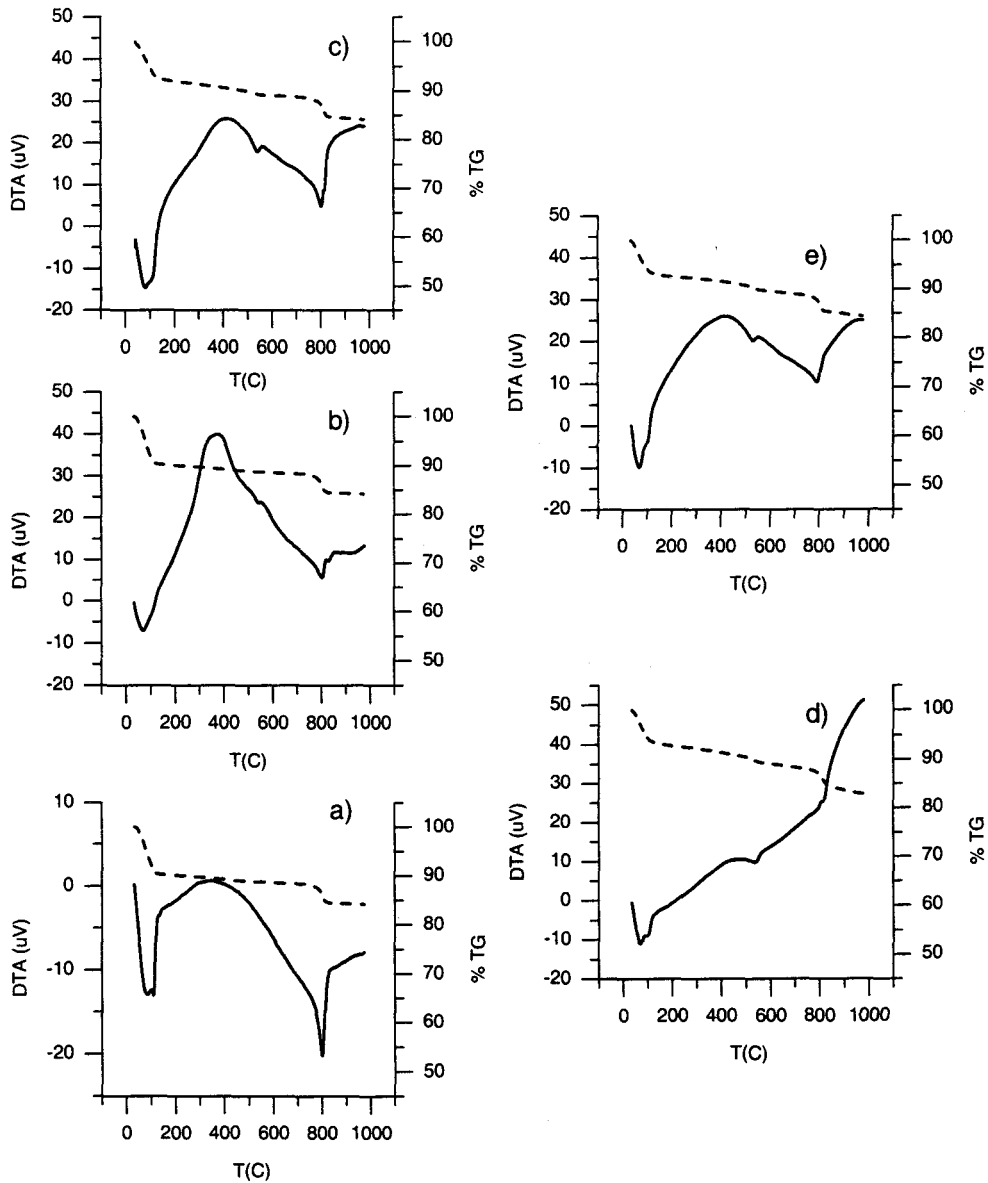
En resumen, las medidas de Difracción de Rayos X presentadas permiten una observación general del crecimiento de la fase  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  y del deterioro de la estructura policristalina del silicato laminar. Los resultados han puesto de manifiesto que, por un lado, el silicato laminar saponita presenta una mayor reactividad que el compuesto de silicio tridimensional empleado y, por otro, que el grado de extensión de la nueva fase disilicato

estaba limitado, en el caso de la saponita saturada en iones lutecio, por la cantidad de lutecio incorporada en la red.

Sin embargo, se ha extraído poca información respecto a las difusiones y cambios que se van produciendo en el silicato laminar tras los diferentes tratamientos. Para profundizar en el tema se incorpora, a continuación, un estudio basado en medidas de Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico de los sistemas y un estudio a corto alcance del sistema a través de la técnica de Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido de los núcleos  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$ . De tal forma, además de proporcionar información complementaria de la formación de la nueva fase, facilitará el seguimiento de los constituyentes de la red y permitirá la detección de nuevos entornos químicos amorfos formados en el transcurso de la reacción no visibles por técnicas de difracción.

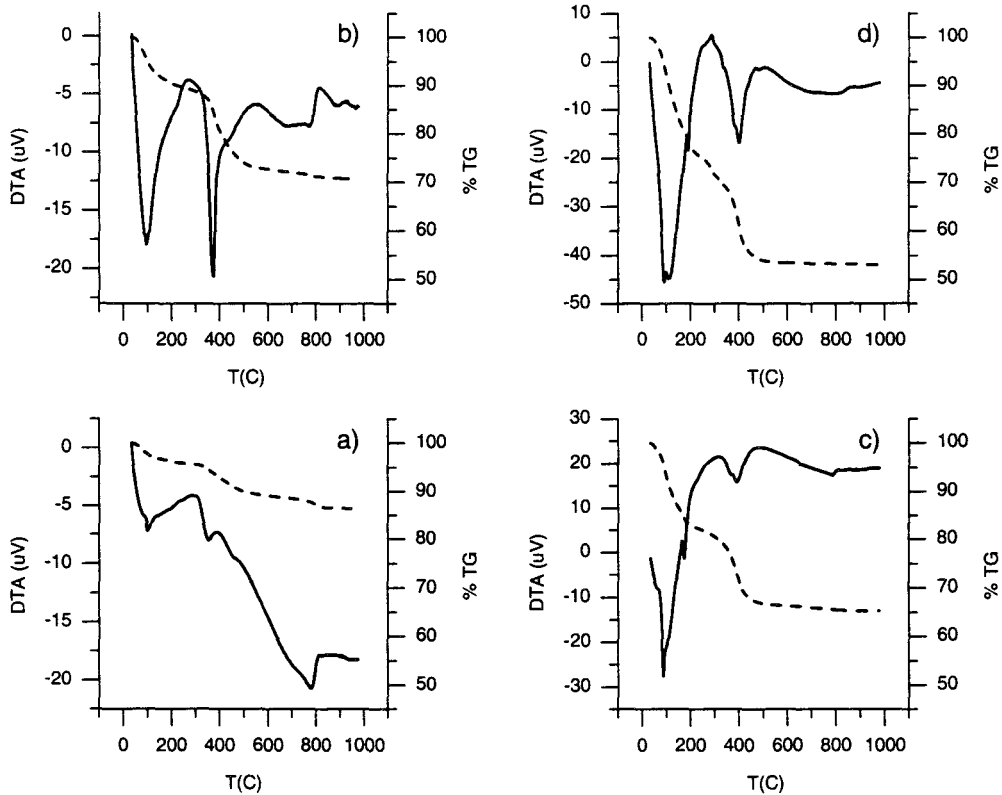
### **Estudio mediante Análisis Térmico Diferencial y Análisis Termogravimétrico**

En las figuras VII.5 y VII.6 se han incluido las señales registradas de DTA/TG obtenidas a partir de las muestras pertenecientes a la batería 3. En la parte inferior izquierda de la figura VII.5 se ha dibujado el diagrama de la saponita natural cuya descripción ayudará a la posterior interpretación de los resultados. En la gráfica correspondiente a la muestra inicial, saponita natural, se observan dos procesos endotérmicos acompañados de pérdidas de peso, en los intervalos de temperatura RT-200 °C y 650-900 °C. El primero de ellos se asigna en la bibliografía a la deshidratación tanto del agua externa superficial de la muestra como de aquella que se encuentra en el espacio interlaminar del silicato – agua de coordinación de los cationes interlaminares y agua interlaminar no enlazada directamente a los mismos.<sup>5</sup> El segundo proceso, de deshidroxilación entre 650 °C y 900 °C, se asocia a la pérdida de los grupos hidroxilos estructurales del silicato laminar. La pérdida de peso observada se halla de acuerdo con la teórica, obtenida considerando todos los grupos OH de la celda unidad de la saponita. No se incluye en la figura el DTA/TG de la fase disilicato de lutecio pura, ya que no muestra, en el intervalo de temperatura examinado, ningún cambio observable en ninguno de los dos registros de acuerdo con la estabilidad del compuesto ya mencionada. No es de esperar, por tanto, la aparición de señales en los DTA/TG de las muestras en estudio debidas a la fase disilicato. En todos los diagramas de DTA/TG de las muestras tratadas se aprecia además



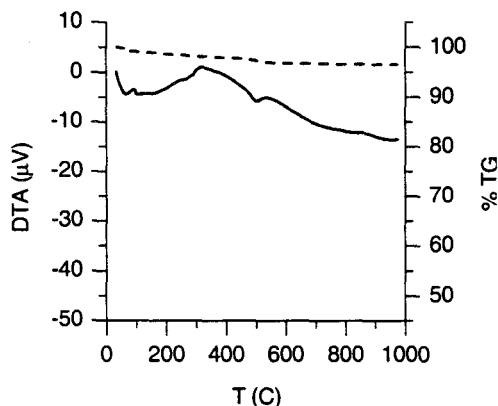
**Figura VII.5.** Diagramas DTA-TG de la muestra saponita inicial (a) y de las muestras tratadas, dentro de la batería 3 de tratamientos, con disoluciones conteniendo 0,8 cec (b), 2 cec (c), 4 cec (d), y 8 cec (e) de iones  $\text{Lu}^{3+}$ .

de los cambios anteriormente descritos para la muestra inicial, un nuevo proceso en el rango de temperatura 200-650 °C, asociado a un conjunto complicado de señales de DTA endotérmicas y acompañado de pérdida de peso en el TG. Dado que este proceso no puede adscribirse, de acuerdo con los datos mostrados, ni a la estructura de la saponita natural inicial ni a la nueva fase de disilicato de lutecio, se adquirió la señal de DTA/TG correspondiente a la muestra lavada con agua, tras el tratamiento con una disolución de  $\text{Lu}^{3+}$  de 32 cec, con el objeto de eliminar fases solubles e identificar las señales mencionadas. En la figura VII.7 se incluyen los resultados obtenidos, empleándose una escala en el eje “y” igual a la mostrada para la misma muestra antes de lavarse (figura VII.6d).



**Figura VII.6.** Diagramas DTA-TG de las muestras tratadas, dentro de la batería 3, con disoluciones conteniendo 12 cec (a), 16 cec (b), 24 cec (c), y 32 cec (d) de iones  $\text{Lu}^{3+}$ .

Las señales relacionadas con el proceso mencionado desaparecen casi por completo, observándose únicamente señales muy débiles situadas en las mismas posiciones que aparecían en la muestra antes de lavar. Los resultados permiten, en primer lugar, asignar definitivamente el proceso a la desaparición de las fases solubles surgidas como consecuencia del exceso de iones presentes durante los tratamientos hidrotérmicos, y en



**Figura VII.7.** Diagrama DTA-TG de la muestra tratada, dentro de la batería 3, con una disolución de  $\text{Lu}^{3+}$  de 32 cec lavada, tras el tratamiento, con agua destilada.

segundo lugar, proceder al estudio de las señales remanentes, que proporcionan información del estado de la saponita después de cada uno de los tratamientos.

En las medidas de las muestras incluidas en la batería 3, representadas en las figuras VII.5 y VII.6, la etapa de deshidratación, comprendida entre temperatura ambiente y  $200^{\circ}\text{C}$ , muestra claramente dos cambios a lo largo de la serie de muestras. En primer lugar, la señal recogida en

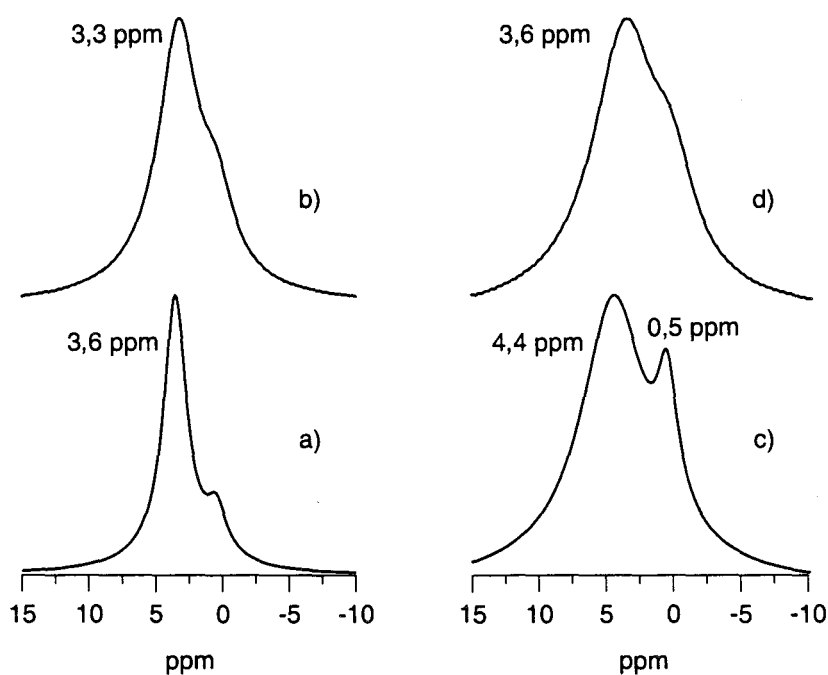
el DTA sufre una primera etapa en la que disminuye su intensidad, conservando aún el perfil de las dos contribuciones propias del agua interlaminar de la saponita, y una segunda etapa en la que cambia la forma de la señal, más aguda y estrecha, y aumenta la intensidad. En segundo lugar, la pérdida de peso asociada a las señales (TG) refleja, asimismo, las dos etapas anteriores. Comienza con una pérdida de peso que alcanza un mínimo en la muestra tratada con 8 cec y continúa con un aumento de la pérdida de peso hasta llegar al máximo en la muestra tratada con 32 cec. Los datos presentados son compatibles, por un lado, con la destrucción progresiva de la red de la saponita y, por otro, con la aparición de fases solubles conforme aumenta el número de iones en la disolución. Ambos procesos han sido ya puestos de manifiesto en la sección anterior de XRD.

Por último, las señales correspondientes a la etapa de deshidroxilación requieren una interpretación más simple ya que no aparecen solapadas con ningún otro proceso del sistema. La señal de DTA y la pérdida de peso asociada al rango de temperatura 650-900 °C proporcionan información del deterioro de la red. La señal de DTA se mantiene a lo largo de la serie hasta la muestra tratada con 24 cec en la que se observa una importante disminución de la intensidad de la señal, siendo prácticamente inapreciable en la muestra tratada con 32 cec de Lu<sup>3+</sup>. Las muestras tratadas hidrotérmicamente con cantidades de lutecio de hasta 8 cec presentan una pérdida de peso del orden del 4,5 %, similar a la mostrada por la saponita original. A partir de esta concentración, se observa una disminución progresiva de la pérdida de peso con el aumento de la cantidad de lutecio empleada en el tratamiento, siendo prácticamente nula a partir de 24 cec.

Los resultados son compatibles con los presentados en la sección de XRD en los que se observa que, en los inicios de la formación del disilicato, la estructura del aluminosilicato laminar de partida se conserva. La red se va destruyendo progresivamente a medida que se produce la reacción de generación de la nueva fase hasta que a partir de 24 cec ya no se observa ninguna reflexión correspondiente a la saponita.

## Estudio mediante Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido bajo Giro en Ángulo Mágico de protones ( $^1\text{H}$ MAS NMR)

Siguiendo con la estructura empleada en secciones anteriores, se consideran, en primer lugar, los espectros de  $^1\text{H}$  de una serie de referencia, que será posteriormente de utilidad para la interpretación de aquéllos obtenidos a partir de las muestras objeto de estudio.



**Figura VII.8.** Espectros de  $^1\text{H}$  MAS NMR adquiridos con un pulso simple de las muestras: a) saponita natural, b) saponita natural tratada con 50 ml de agua a  $300^\circ\text{C}$  durante 48 h, c) saponita homoionizada en iones  $\text{Lu}^{3+}$ , d) saponita homoionizada en iones  $\text{Lu}^{3+}$  tratada con 50 ml de agua a  $300^\circ\text{C}$  durante 48 h.

Se han incluido en la figura VII.8, con este objetivo, los espectros de una saponita natural e intercambiada con lutecio, antes y después de ser sometidas al correspondiente tratamiento hidrotérmico. En los espectros adquiridos a partir de las muestras no tratadas, se observan dos componentes: uno situado a campos más altos, perteneciente a protones de grupos OH estructurales y otro, centrado a campos más bajos, que corresponde a los protones del agua de hidratación de los cationes situados en la interlámina, de acuerdo con lo establecido en el estudio sistemático de las señales, presentado en una sección anterior de esta Memoria.<sup>6</sup>

Por su parte, en los espectros obtenidos a partir de las muestras sometidas a tratamiento hidrotérmico se observa un aumento generalizado de la anchura de las bandas, y un mayor solapamiento de las señales, más pronunciado en la muestra homoionizada en iones lutecio. El proceso de lixiviación asociado al propio tratamiento hidrotérmico, ya mencionado en la sección de XRD, es responsable de la aparición de nuevos cationes en el espacio interlaminar, procedentes de la capa octaédrica reticular.<sup>7</sup> Esta nueva localización de los cationes conlleva, por una parte, un aumento de los posibles valores de desplazamiento químico asociado a los protones del agua interlaminar –ensanchamiento de la señal del H<sub>2</sub>O– y, por otra, la aparición de nuevos entornos para los OH reticulares, tras la creación de las vacantes octaédricas –ensanchamiento de la señal de OH–. Además, en el caso de la muestra saponita intercambiada con iones lutecio, existe una destrucción adicional de la red debido a la generación de una nueva fase, Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, a partir de la matriz del silicato laminar. Este efecto adicional justifica la mayor anchura presentada por los entornos de protones en esta muestra. Sin embargo, en ambos casos la estructura inicial de la esmectita permanece y las dos envolventes mencionadas siguen observándose en el espectro.

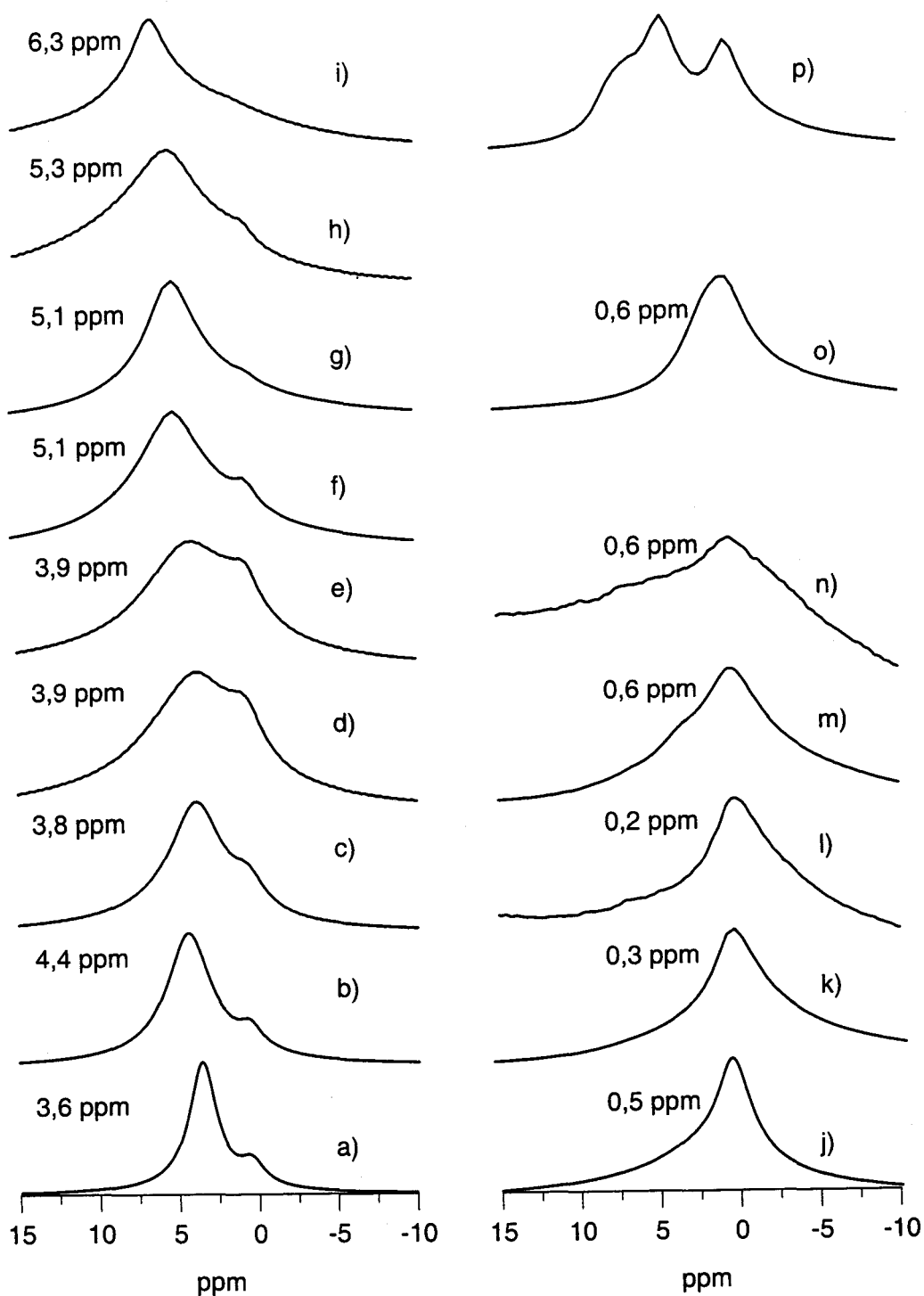
Para terminar la presentación de referencias, se ha adquirido el espectro de <sup>1</sup>H MAS NMR correspondiente a la fase disilicato de lutecio, obtenida a partir del calentamiento de los óxidos binarios de silicio y lutecio, respectivamente. El espectro, no mostrado en la Memoria, presenta un ruido mucho mayor que el de las esmectitas, incluso con un número más elevado de barridos, y una única señal de protones, de muy baja intensidad, centrada a 1,1 ppm. El espectro prácticamente coincide con el obtenido a partir del rotor de óxido de zirconio utilizado para la medida. En consecuencia, no es de esperar la aparición de ninguna señal en los espectros de protones de las muestras que componen la batería 3, relacionada directamente con la fase disilicato.

En la figura VII.9 se han representado los espectros de <sup>1</sup>H MAS NMR de las muestras pertenecientes a la batería 3. Se ha añadido el espectro de <sup>1</sup>H MAS NMR de la muestra saponita natural en la parte inferior. Una visión general de la serie permite identificar tres tipos de variaciones de distinta naturaleza en las señales:



- a) Ensanchamiento y disminución de la banda correspondiente a los hidroxilos reticulares de la saponita.
- b) Ensanchamiento y desplazamiento de la señal correspondiente a las moléculas de agua interlaminar de la saponita hacia campos más bajos.
- c) Aparición de una nueva señal, a campos más bajos de los descritos para las señales procedentes del agua interlaminar, en las muestras sometidas a los tratamientos más severos.

La primera observación es compatible con la destrucción progresiva de la red laminar puesta de manifiesto tanto en la sección de XRD –con la desaparición de las reflexiones correspondientes- como en la sección de DTA/TG- con la desaparición del proceso endotérmico asociado a la deshidroxilación de la esmectita-. De nuevo, se hace evidente que la aparición de la nueva fase disilicato conlleva, por una parte, la desaparición de la estructura de la saponita inicial, y por otra, un nuevo estado de la red debido a la existencia de especies que no forman parte del disilicato de lutecio (iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  principalmente). Estos hechos, se relacionan con las otras dos observaciones. El proceso de lixiviación propio del tratamiento hidrotérmico, junto a la destrucción progresiva de la red de la esmectita, son los responsables de una distribución más heterogénea de cationes en el espacio interlaminar de la esmectita y, por tanto, de una señal más ancha en los espectros correspondientes. Además, el orden de difusión de los iones reticulares descrito en la bibliografía (octaédricos antes que tetraédricos y  $\text{Mg}^{2+}$  antes que  $\text{Fe}^{3+}$  y antes que  $\text{Al}^{3+}$ ) es compatible con el desplazamiento progresivo de la señal a valores de campo más bajos y a un mayor desapantallamiento de los protones.<sup>8</sup> Por último, la señal observada para las muestras más tratadas, situada fuera del rango observado para las moléculas de agua alojadas en el espacio interlaminar de las esmectitas, corrobora de nuevo la destrucción de la misma y se asigna, de acuerdo con la bibliografía, a moléculas de agua superficial de las nuevas fases aparecidas tras la destrucción de completa de la red.

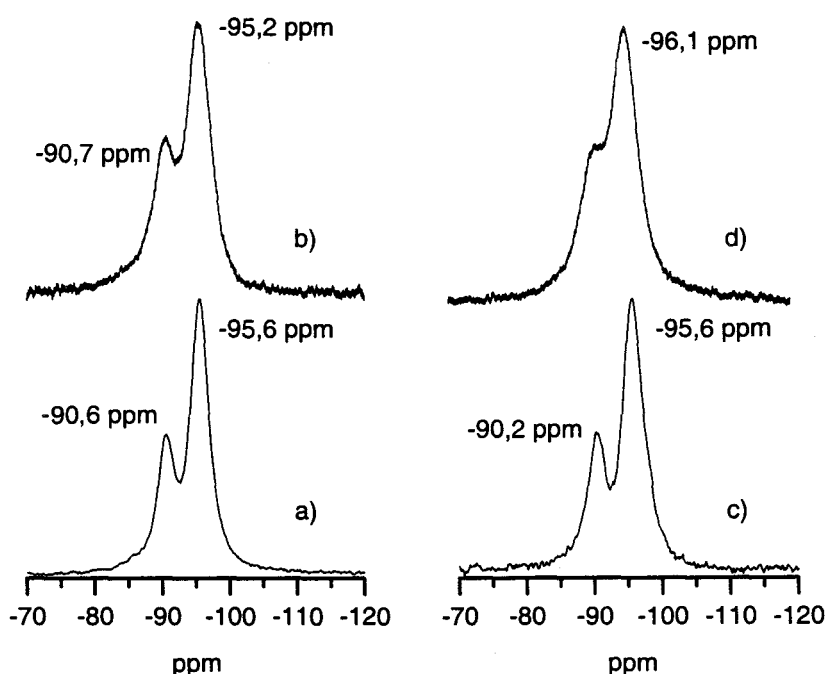


**Figura VII.9.** Espectros de  $^1\text{H}$  MAS NMR adquiridos mediante un pulso simple de las muestras hidratadas (izquierda) y deshidratadas (derecha): a) y j) saponita inicial. El resto pertenecen a las muestras de la tercera batería: saponita sometida a  $300^\circ\text{C}$  durante 48 h en contacto con 50 ml de disolución acuosa de nitrato de lutecio a cantidades crecientes de  $\text{Lu}^{3+}$ : b) y k) 0,8 cec de  $\text{Lu}^{3+}$ , c) y l) 2 cec de  $\text{Lu}^{3+}$ , d) y m) 4 cec de  $\text{Lu}^{3+}$ , e) y n) 8 cec de  $\text{Lu}^{3+}$ , f) 12 cec de  $\text{Lu}^{3+}$ , g) y o) 16 cec de  $\text{Lu}^{3+}$ , h) 24 cec de  $\text{Lu}^{3+}$ , i) y p) 32 cec de  $\text{Lu}^{3+}$

## Estudio mediante Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido bajo Giro en Ángulo Mágico de silicio ( $^{29}\text{Si}$ MAS NMR)

Los espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de las muestras tratadas que se presentan a continuación son de enorme interés para la consecución de los objetivos marcados al inicio del estudio. Por un lado, los espectros de  $^{29}\text{Si}$  informan directamente de la evolución de la muestra inicial, es decir, permiten un seguimiento continuo del silicio situado inicialmente en la capa tetraédrica de la saponita y su incorporación a la nueva fase disilicato. Por otro, informan de la existencia de otros compuestos o entornos de silicio que no corresponden a ninguna de las fases mencionadas y que no pueden observarse a partir de otras técnicas ya empleadas como Difracción de Rayos X.

En esta sección se incorporan espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de las muestras objeto de estudio adquiridos a partir de dos secuencias diferentes de pulso, (pulso simple con desacoplamiento de protones, SP, y polarización cruzada, CP) que suministrarán información complementaria. La combinación de ambas secuencias permitirá separar



**Figura VII.10.** Espectros de MAS NMR del núcleo  $^{29}\text{Si}$  con desacoplamiento de protones de las muestras: a) saponita inicial, b) saponita tratada con 50 ml de agua a  $300^\circ\text{C}$  durante 48 h, c) saponita inicial homoionizada en iones lutecio, y d) saponita inicial homoionizada en iones lutecio tratada con 50 ml de agua a  $300^\circ\text{C}$  durante 48 h.

señales procedentes de silicios en cuyo entorno más cercano se encuentren protones de cualquier naturaleza (como es el caso de la saponita inicial), de aquéllos que formen parte de compuestos libres de protones o se encuentren muy alejados de ellos (en el caso del disilicato).

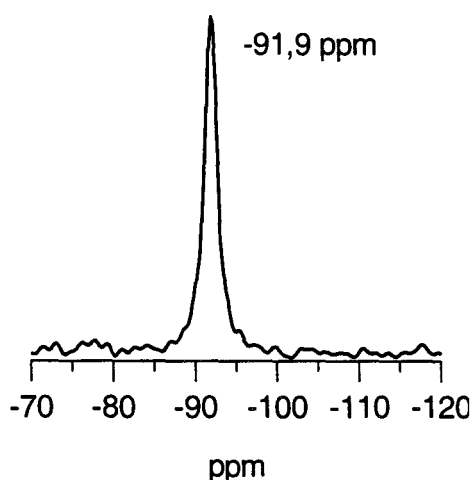
Siguiendo el mismo esquema de secciones anteriores se describe, en primer lugar, una serie de espectros de muestras consideradas de referencia que serán de utilidad para la posterior interpretación de los resultados obtenidos a partir de las muestras de la batería 3.

En la figura VII.10 se representan los espectros de MAS NMR del núcleo  $^{29}\text{Si}$ , adquiridos a través de un pulso simple con desacoplamiento de protones con el fin de obtener una mayor resolución, de las muestras saponita inicial, saponita homoionizada en iones lutecio y las mismas tratadas hidrotérmicamente.

Los espectros de las muestras iniciales presentan dos señales bien caracterizadas, una principal centrada a  $\sim -95,6$  ppm correspondiente a entornos  $Q^3(0Al)$  y otra secundaria, de menor intensidad, centrada a  $\sim -90,6$  ppm correspondiente a entornos  $Q^3(1Al)$  según la clasificación de Liebau.<sup>9,10</sup> La intensidad relativa de ambas señales es compatible con la alta sustitución de silicio por aluminio en la capa tetraédrica de la esmectita. Las dos muestras sin tratar, saponita inicial y saponita homoionizada en lutecio, presentan espectros similares de silicio sin ninguna influencia del catión interlaminar, tal y como cabe esperar cuando el catión se encuentra hidratado en el espacio interlaminar.<sup>11</sup>

El tratamiento de las muestras, en ambos casos, provoca un ensanchamiento de las dos señales mencionadas en los espectros de silicio adquiridos mediante una secuencia de pulso simple con desacoplamiento de protones, debido al desorden creado en los entornos de silicio por el propio tratamiento. Además, en la muestra tratada con iones lutecio en el espacio interlaminar, se produce un efecto añadido. Las bandas presentan un mayor ensanchamiento y, por tanto, una disminución más acusada del valle entre las dos curvas debido a la formación de la nueva fase, disilicato de lutecio, cuya contribución aparece a  $\sim -91,9$  ppm de acuerdo con la bibliografía.<sup>7</sup> En cualquier caso, en ambas muestras, la estructura básica del mineral se mantiene a pesar de las transformaciones en los entornos de los silicios tetraédricos que se observan tras el tratamiento hidrotérmico.

En la figura VII.11 se representa el espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR con desacoplamiento de protones de la fase pura disilicato de lutecio obtenido a partir de una



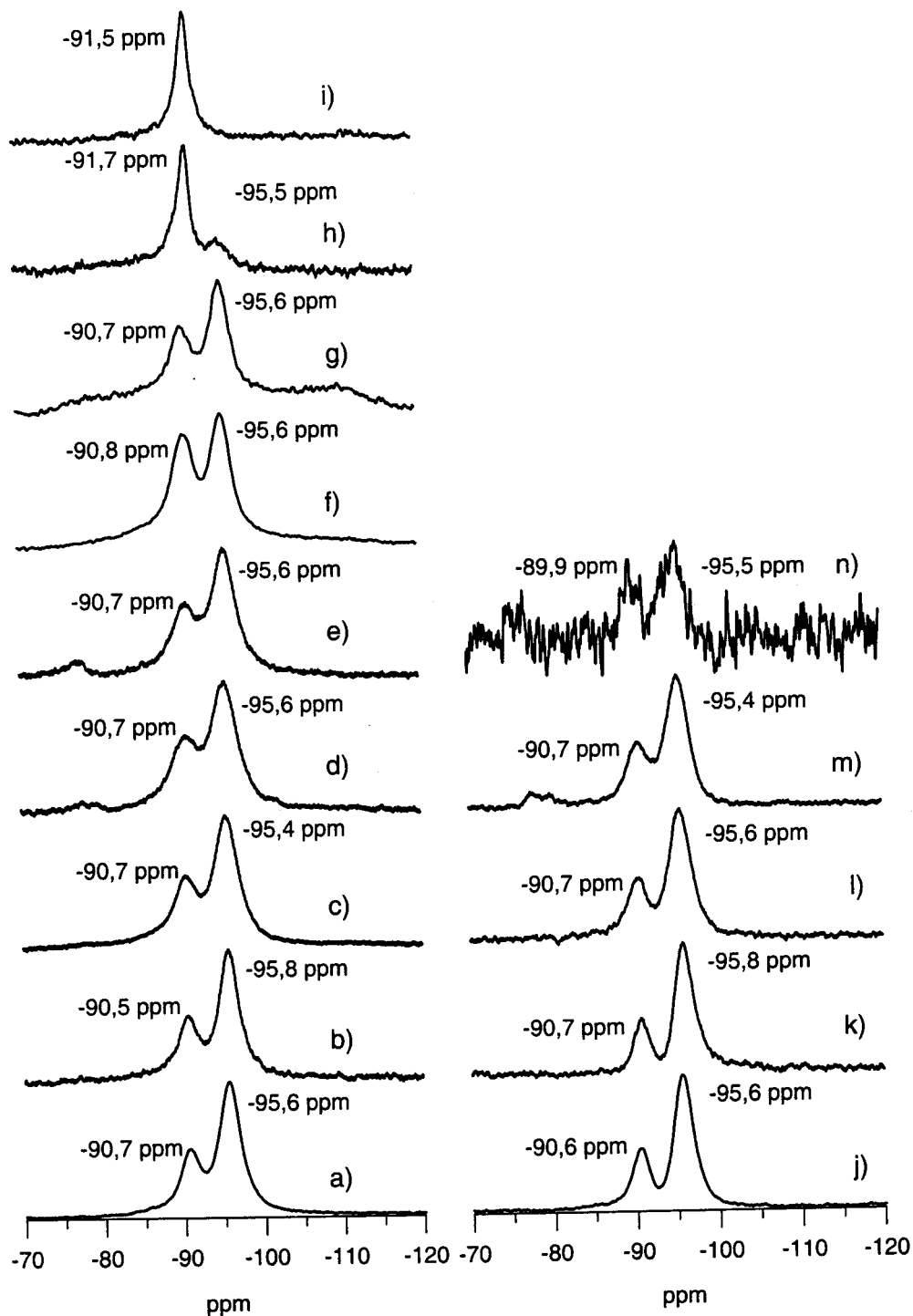
**Figura VII.11.** Espectro de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR con desacoplamiento de protones de la fase disilicato de lutecio.

mezcla 1:2  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  tratada térmicamente a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h al aire. Como se describió en el capítulo de Materiales, en el espectro se observa una sola contribución asignada a los entornos  $Q^1$  de la estructura disilicato de lutecio, con un único entorno de iones silicio con ángulos de enlace Si-O-Si de  $180^\circ$ . Se adquirió a su vez el espectro de silicio del disilicato usando una secuencia de pulso con polarización cruzada. Debido a la ausencia de protones en la muestra y puesto que el experimento de CP/NMR MAS es capaz de mostrar tan solo entornos de silicio próximos a protones, no se

obtuvo ninguna señal. El empleo de dos secuencias, proporciona, por tanto, información complementaria en el estudio de la formación de la fase disilicato de lutecio.

En la figura VII.12 se presentan los espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR adquiridos con desacoplamiento de protones (parte izquierda de la figura) y con polarización cruzada con el núcleo  $^1\text{H}$  (parte derecha de la figura) de las muestras pertenecientes a la batería 3 descritas en el Capítulo de Materiales. Se han añadido, como referencia, en la parte inferior de la figura, los espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de la saponita inicial.

A partir de los espectros de pulso simple con desacoplamiento de protones, se pueden observar tres modificaciones a lo largo de la serie. En primer lugar, las dos señales iniciales, correspondientes a los entornos  $Q^3(1Al)$  y  $Q^3(0Al)$  van ensanchándose y disminuyendo de intensidad, haciéndose inapreciables a partir del espectro asociado a la muestra tratada con 24 cec de  $\text{Lu}^{3+}$ . En segundo lugar, una señal correspondiente a los entornos de silicio de la fase disilicato, centrado alrededor de  $-91,7\text{ ppm}$ , va apareciendo conforme aumenta la cantidad de lutecio en el tratamiento. Ello no es observable de manera nítida en los tratamientos más suaves, debido al solapamiento de esta nueva señal con las adjudicadas a la fase inicial de la saponita. Sin embargo, se puede observar como el valle entre ambas señales se va haciendo cada vez menos pronunciado y como la relación

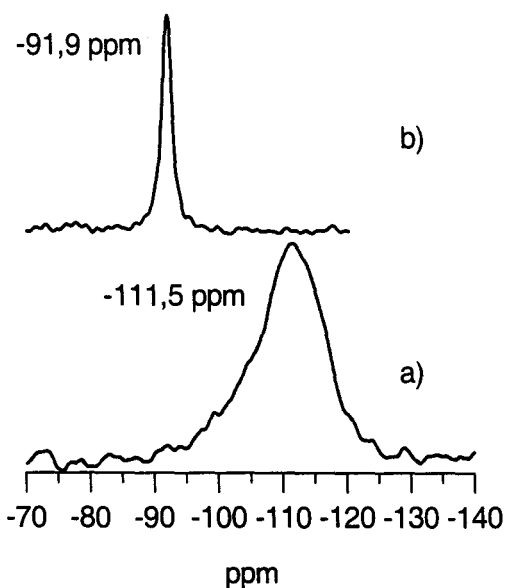


**Figura VII.12.** Espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR de pulso simple con desacoplamiento de protones (izquierda) y polarización cruzada (derecha) de las muestras: a) y j) saponita inicial, fracción menor de dos micras. El resto de los espectros corresponden a las muestras pertenecientes a la batería 3: 300 mg de saponita tratada con disoluciones de nitrato de lutecio a concentraciones variables a 300 °C durante 48 h, b) y k): 0,8 cec de  $\text{Lu}^{3+}$ , c) y l) 2 cec de  $\text{Lu}^{3+}$ , d) y m) 4 cec, e) y n) 8 cec, f) 12 cec, g) 16 cec, h) 24 cec, i) 32 cec.

de intensidades entre ambas también se va invirtiendo. Ambos efectos se consideran causados por la aparición de la mencionada señal. A partir de la muestra tratada con 24 cec de  $\text{Lu}^{3+}$ , la intensidad de la nueva señal es de tal magnitud que su presencia puede observarse directamente. Por último, y en tercer lugar, en varios espectros correspondientes a tratamientos intermedios, se pueden observar nuevas señales en el espectro, de baja intensidad. En las muestras tratadas con disoluciones con 4 y 8 cec a  $\sim -80$  ppm y en la muestra tratada con 16 cec a  $-110$  ppm. Éstas deben corresponder con fases asociadas a entornos de silicio amorfos procedentes de la creciente destrucción de la fase del silicato laminar, los cuales no se han incorporado a la nueva fase disilicato. En cualquier caso, estos entornos desaparecen en las muestras tratadas más severamente, de lo que se infiere una formación extensiva de la fase disilicato de lutecio.

La serie de espectros obtenidos mediante una secuencia de pulsos de polarización cruzada no se halla completa debido a la imposibilidad de obtener espectros para las muestras tratadas con más de 8 cec de  $\text{Lu}^{3+}$ . Ello ha de corresponder con la destrucción progresiva de la red puesta de manifiesto a partir del resto de las técnicas experimentales empleadas. Los resultados mostrados para las muestras que sí produjeron señal son compatibles con los anteriormente descritos para la serie de espectros de pulso simple con desacoplamiento de protones. Por un lado, la señales de silicio correspondientes al silicato laminar se van haciendo más anchas y menos intensas, de manera similar a lo observado con la serie anterior, pero el valle es en todos los casos más pronunciado que en el correspondiente espectro de pulso simple con desacoplamiento de protones, donde se añade la señal correspondiente a la fase disilicato. Por otro, las nuevas señales existentes en los espectros de pulso simple con desacoplamiento de protones son observadas también en estos espectros. Ello implica una cercanía entre los átomos de silicio localizados en estos entornos y átomos de hidrógeno.

Los resultados presentados demuestran que los iones silicio de la saponita reaccionan masivamente con el lutecio para formar la fase disilicato provocando la destrucción de la estructura bidimensional de la red de la esmectita. Este hecho, de especial relevancia para su aplicación en la retención de residuos radiactivos de alta actividad, aseguraría la reactividad del material hasta el consumo completo de los cationes y su aislamiento definitivo.



**Figura VII.13.** Espectros de  $^{29}\text{Si}$  pulso simple con desacoplamiento de protones de la muestra a)  $\text{SiO}_2$  tratada con una disolución de lutecio a  $300^\circ\text{C}$  durante 48 h y b) disilicato de lutecio.

En la figura VII.13 se comparan los espectros de  $^{29}\text{Si}$  SP MAS NMR de las muestras disilicato de lutecio y  $\text{SiO}_2$  tratado con una disolución de nitrato de lutecio a  $300^\circ\text{C}$  durante 48 h. El espectro de la muestra óxido de silicio tratado presenta una banda situada a  $-111,5$  ppm, característica de entornos de silicio  $\text{Q}^4$  claramente diferente a la correspondiente a la fase disilicato de lutecio y algo más estrecha a la mostrada por la sílice Aerosil sin tratar. Aunque el tratamiento de la muestra en condiciones tan suaves no conduce a la formación de disilicato de lutecio, si se produce cierta

cristalización de la sílice amorfa inicial asociada a las reflexiones observadas en el difractograma de la muestra.

### Estudio mediante Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido bajo Giro en Ángulo Mágico de aluminio ( $^{27}\text{Al}$ MAS NMR)

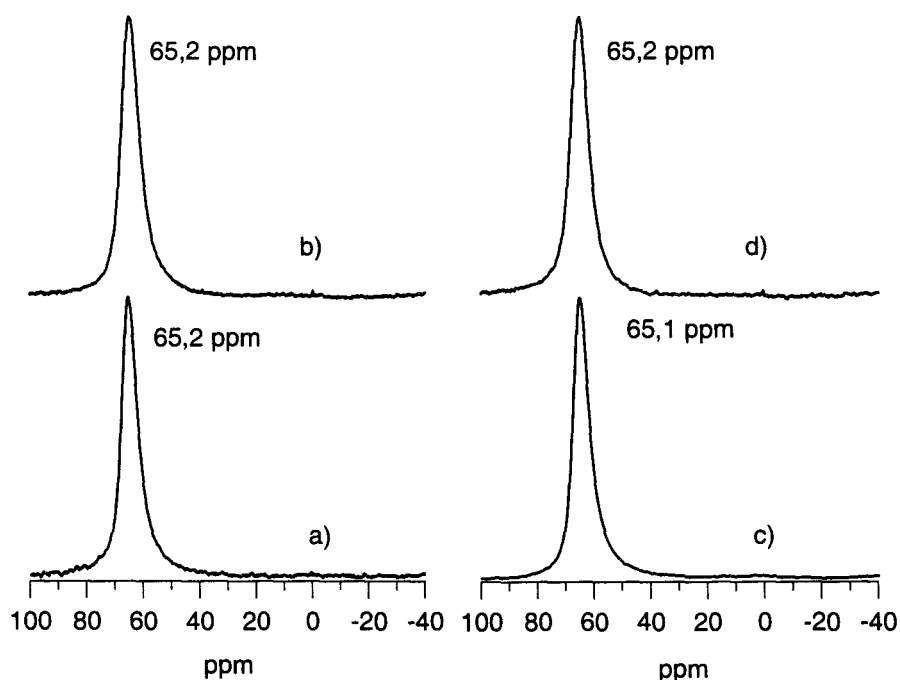
Se aborda en esta sección el estudio de los cationes aluminio desde su localización inicial en la capa tetraédrica de la saponita hasta su posterior difusión hacia posiciones intra o extrared, informando de la coordinación y del entorno químico en el que se encuentran. Para ello, se han adquirido espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de las muestras tratadas con una secuencia de pulso simple con desacoplamiento de protones y con polarización cruzada en dos dimensiones entre el aluminio y el protón.

#### $^{27}\text{Al}$ SP MAS NMR con desacoplamiento de protones

En la figura VII.14 se han representado los espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR adquiridos a través de un pulso simple con desacoplamiento de protones, de las muestras consideradas de referencia, saponita inicial e intercambiada con lutecio antes y después de tratar. Los cuatro espectros presentan una única señal a  $\sim 65,2$  ppm asignada a aluminio con número

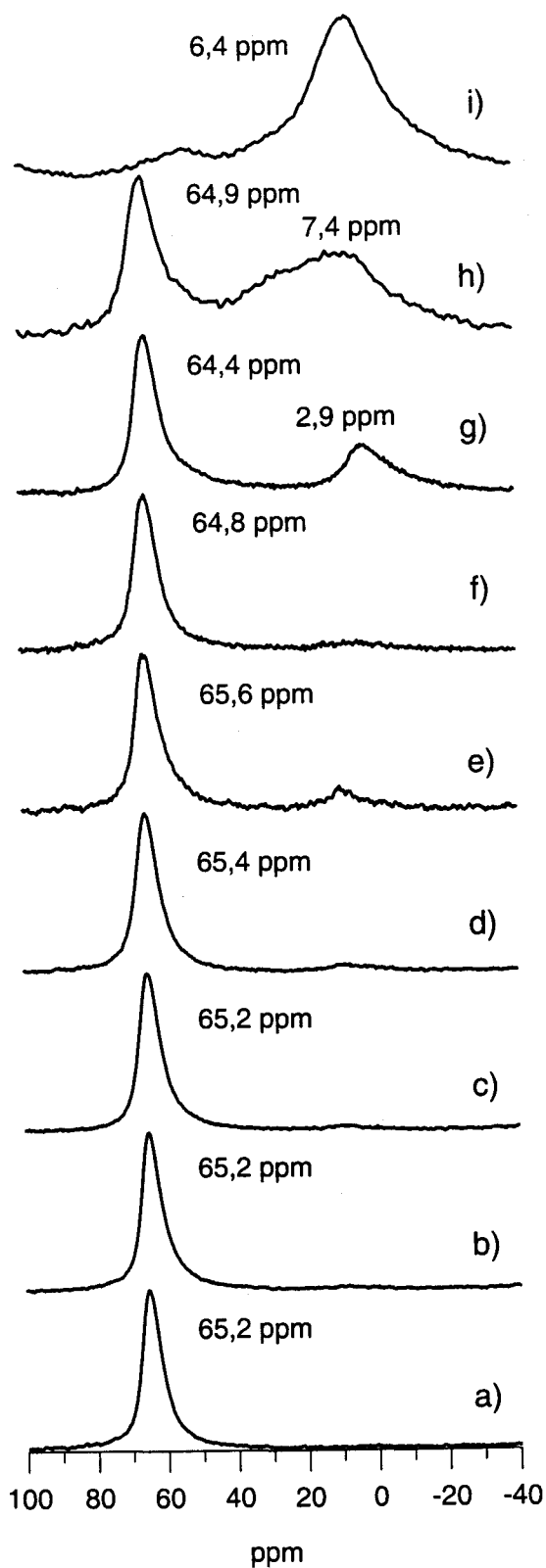


de coordinación 4, cuyo origen se encuentra en las sustituciones isomórficas de silicio por aluminio en la capa tetraédrica de la esmectita.<sup>12</sup> En los espectros de las muestras tratadas las señales situadas a desplazamientos químicos similares sufren un ligero aumento en la anchura poniendo de manifiesto una distorsión en los entornos de aluminio y la conservación de la estructura general de la red del silicato.



**Figura VII.14.** Espectro de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR adquirido a través de un pulso simple con desacoplamiento de protones de las muestras: a) saponita inicial, b) saponita inicial tratada con 50 ml de agua a  $300^\circ\text{C}$  durante 48 h, c) saponita intercambiada con iones lutecio, d) saponita intercambiada con iones lutecio tratada con 50 ml de agua a  $300^\circ\text{C}$  durante 48 h.

La figura VII.15 incluye los espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR adquiridos a través de un pulso simple con desacoplamiento de protones de las muestras pertenecientes a la batería 3, se incluye en la parte inferior el espectro de la saponita inicial. La observación general de la serie de espectros permite realizar las siguientes consideraciones. En primer lugar, la señal centrada entorno a 65 ppm, correspondiente al aluminio tetraédrico de la esmectita,<sup>13</sup> se va ensanchando ligeramente y disminuyendo en intensidad, dada la aparición de otras señales evidente a partir de la muestra tratada con 12 cec de iones  $\text{Lu}^{3+}$ . Ello es compatible con una permanencia mayoritaria de dichos iones en la estructura reticular de la esmectita, la cual va sufriendo un deterioro estructural ya comentado a partir del resto de las técnicas experimentales empleadas. Esta tendencia se hace más pronunciada en la muestra tratada



**Figura VII.15.** Espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR pulso simple con desacoplamiento de protones de la muestra saponita inicial (a) y de la muestra saponita tratada, dentro de la batería 3 de tratamientos, con disoluciones conteniendo 0,8 cec (b), 2 cec (c), 4 cec (d), 8 cec (e), 12 cec (f), 16 cec (g), 24 cec (h), y 32 cec (i) de iones  $\text{Lu}^{3+}$ .

con 16 cec, en la cual la aparición de un nuevo entorno es más apreciable, y muy acusada en la muestra tratada con 24 cec donde, además de existir un mayor número de entornos diferentes de aluminio, la anchura de la señal tetraédrica se hace ahora ostensiblemente mayor. Finalmente, la señal inicial de aluminios tetraédricos desaparece completamente en la muestra tratada con 32 cec de iones lutecio. De nuevo, se deduce la destrucción masiva de la estructura del silicato laminar en esta muestra.

En segundo lugar, en los espectros obtenidos a lo largo de la serie van apareciendo un conjunto de nuevas señales que se resume a continuación:

- a) aparece una señal de escasa intensidad, entorno a 10 ppm, en los espectros tratados con disoluciones conteniendo hasta 12 cec de iones lutecio.
- b) Se observa una señal más pronunciada, a 3 ppm, en la muestra tratada con 16 cec de lutecio.
- c) En la muestra tratada con 24 cec de lutecio se incluye una banda ancha, desde 40 hasta -20 ppm, compuesta al menos por dos señales.
- d) Finalmente, en la muestra tratada con 32 cec de lutecio se ve una señal intensa, centrada alrededor de 9 ppm, acompañada de una pequeña situada a 52 ppm.

Si bien la asignación de estas nuevas señales puede hacerse, de modo general, siguiendo la misma interpretación empleada hasta ahora, basada en una destrucción progresiva de la red y la aparición, simultánea, de nuevos entornos para las especies no directamente involucradas en la fase disilicato de lutecio, la asignación detallada de las mismas resulta complicada y difícilmente realizable a partir, únicamente, del conjunto de espectros presentados. Con el objeto de avanzar en el conocimiento de las mismas, se procederá, a continuación, al estudio de estos nuevos entornos mediante espectros de dos dimensiones, a través de acoplamiento dipolar de los núcleos de aluminio y protón.

Los resultados hasta aquí presentados, indican que la adición de cantidades crecientes de  $\text{Lu}^{3+}$  a una saponita natural bajo condiciones de presión y temperatura, provoca la pérdida de la estructura de aluminosilicato original, desapareciendo por un lado los entornos típicos de aluminio tetraédrico de la saponita y generando nuevos entornos de aluminio.

## $^{27}\text{Al}$ CP/2D MAS NMR

Se ha llevado a cabo un estudio más exhaustivo de los entornos de aluminio a partir de la adquisición, en las muestras en las que ha sido posible, de espectros en dos dimensiones de los núcleos  $^1\text{H}$  y  $^{27}\text{Al}$  vía acoplamiento dipolar heteronuclear mediante el uso de la metodología HETCOR.

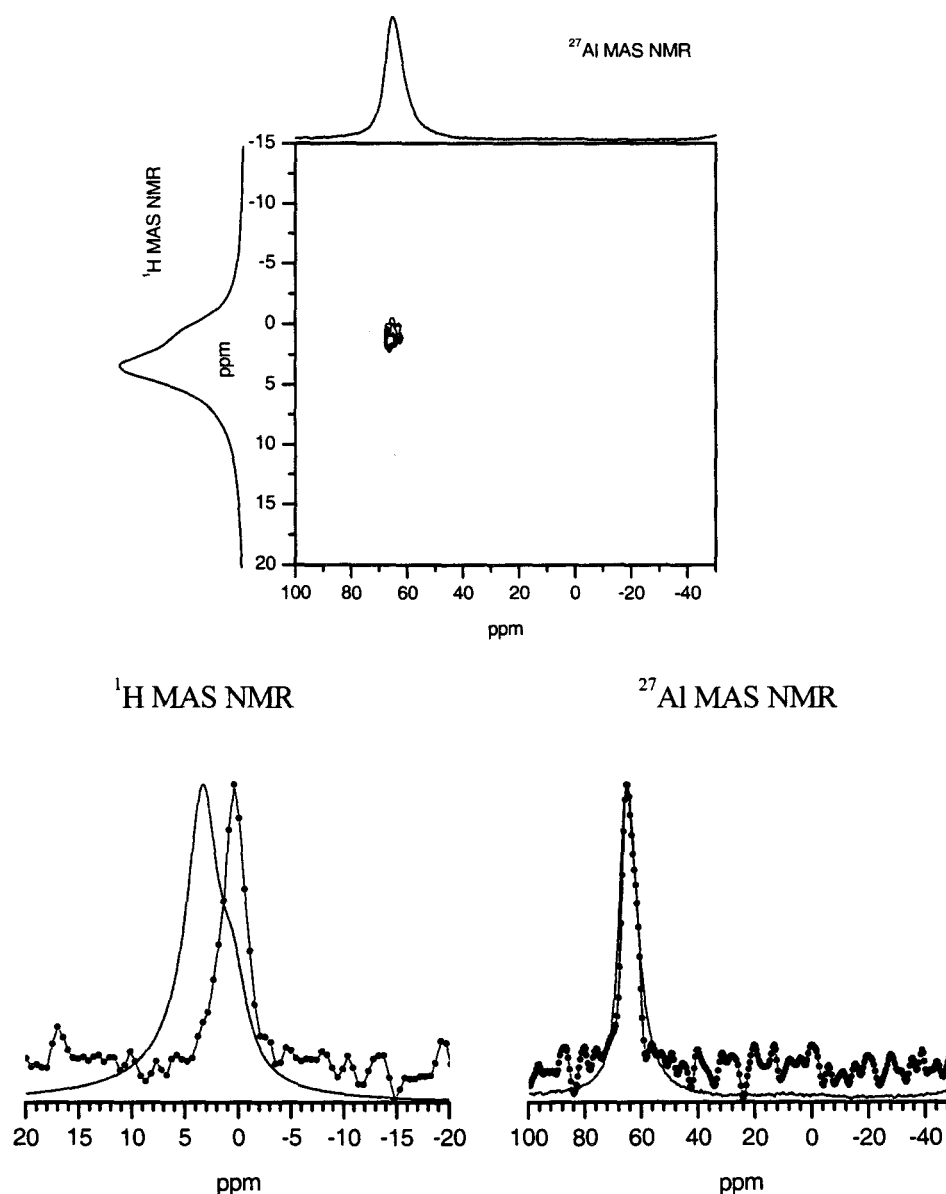
Los espectros de correlación  $^1\text{H}\leftrightarrow^{27}\text{Al}$  en dos dimensiones se presentan mediante diagramas de niveles de contorno. En todos ellos se ha seguido el mismo esquema en la representación. En el eje vertical aparece la escala de desplazamientos químicos del protón, dominio F1, y en el eje horizontal la escala de desplazamientos químicos del aluminio, dominio F2. En la parte superior se ha dibujado el espectro 1D pulso simple de  $^{27}\text{Al}$  y a la derecha el espectro  $^1\text{H}$  (SP) MAS NMR correspondiente a la muestra hidratada. Se presentan además de los espectros en dos dimensiones, las proyecciones horizontales y verticales de los máximos de las señales, superpuestos al espectro en una dimensión adquirido a través de un pulso simple de los núcleos  $^1\text{H}$  MAS NMR y  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR con el fin de facilitar la interpretación de los resultados.

Siguiendo el esquema establecido en secciones anteriores, se presentan a continuación los espectros obtenidos de las muestras de referencia. Dado que el espectro en 2D de la saponita natural se ha estudiado con detalle en el Capítulo que describe el desarrollo de la Metodología, y en el espectro de la muestra inicial saturada en iones lutecio no se observa ninguna diferencia con éste, solo se presentan aquí los espectros obtenidos a partir de las muestras inicial y saturada con iones lutecio, después del tratamiento hidrotérmico a 300 °C durante 48 h.

Se presenta en la figura VII.16 el espectro HETCOR en dos dimensiones de la muestra, saponita natural tratada con 50 ml de agua a 300 °C durante 48 h, y las proyecciones en la dimensión del protón y del aluminio (círculos) del pico existente en el espectro. Las proyecciones se han superpuesto, en la misma figura, a los espectros de  $^1\text{H}$  MAS NMR y  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR adquiridos con un pulso simple (líneas continuas).

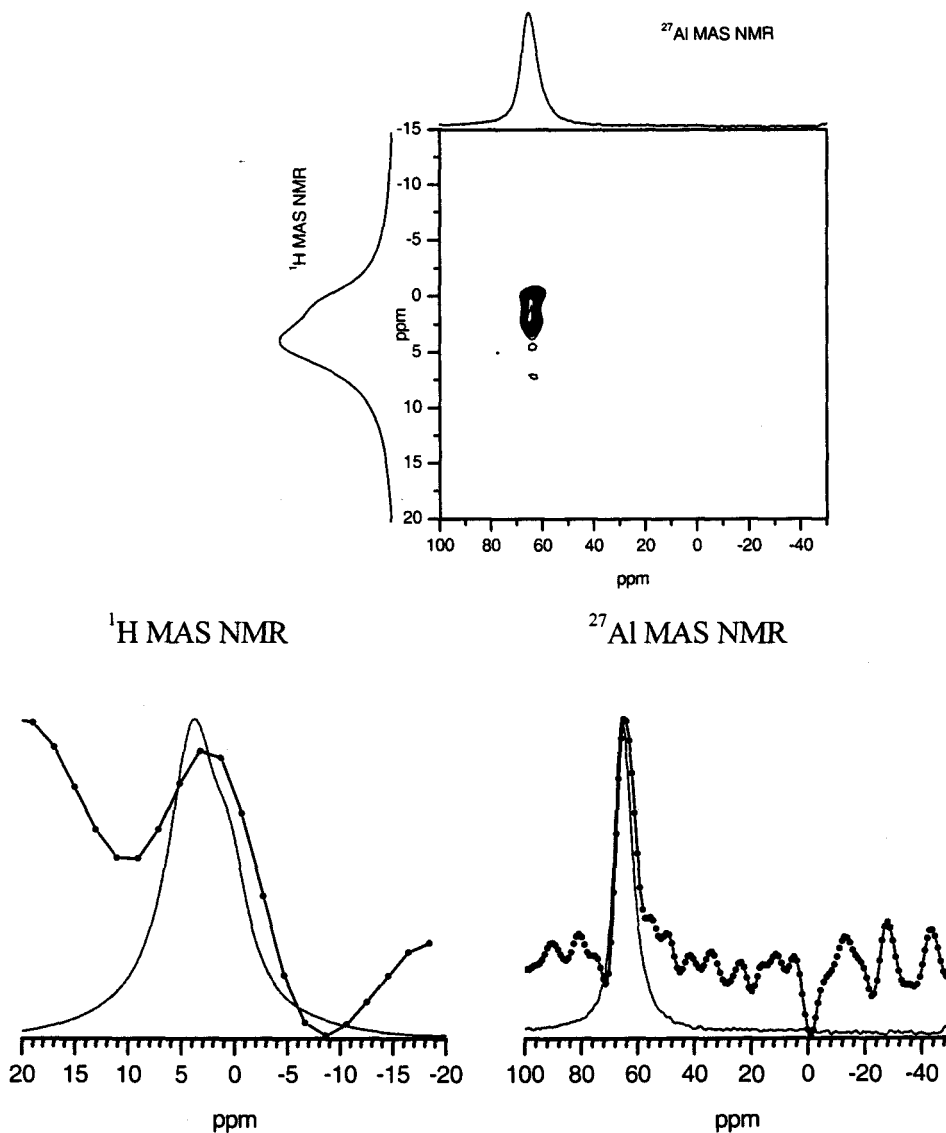
Se observa, en el espectro, un único pico cruzado, que correlaciona, en la dimensión del  $^{27}\text{Al}$ , una señal a  $\sim 65$  ppm (aluminio en coordinación tetraédrica) con la señal centrada a  $\sim 0,5$  ppm, en la dimensión del protón, situada en el rango de desplazamiento químicos de los hidroxilos estructurales.

La proyección de la señal en la dimensión del  $^{27}\text{Al}$ , como se observa en la figura, coincide, por tanto, con la señal obtenida a través de la secuencia de pulso simple asignada a aluminio de la capa tetraédrica en aluminosilicatos.



**Figura VII.16.** Espectro y proyecciones en la dimensión de protón y aluminio (círculos) de la señal obtenida en el espectro en dos dimensiones (HETCOR) superpuestas a los espectros adquiridos con pulso simple (línea continua) de  $^1\text{H}$  MAS NMR y  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR respectivamente, de la muestra saponita tratada con 50 ml de agua a  $300^\circ\text{C}$  durante 48 h.

Se observa también en la figura, que la proyección del mismo pico en la dimensión del protón, presenta únicamente un componente coincidiendo con la señal de los grupos OH del espectro de  $^1\text{H}$  MAS NMR pulso simple. La correlación establecida entre los grupos OH de la red y el aluminio con número de coordinación cuatro, similar a la mostrada por la saponita inicial, indica que el aluminio no ha sufrido ningún cambio detectable en su configuración debido al tratamiento hidrotérmico.



**Figura VII.17.** Espectro y proyecciones en la dimensión del protón y del aluminio (círculos) de la señal obtenida en el espectro en dos dimensiones (HETCOR) superpuestas a los espectros adquiridos con pulso simple (línea continua) de  $^1\text{H}$  MAS NMR y  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR respectivamente, de la muestra: Saponita saturada en iones lutecio tratada con 50 ml de agua a  $300^\circ\text{C}$  durante 48 h.

Para completar las medidas de las muestras de referencia, se adquirió el espectro de correlación  $^1\text{H} \leftrightarrow ^{27}\text{Al}$  HETCOR de la saponita intercambiada con iones lutecio y sometida a tratamiento hidrotérmico. El espectro en dos dimensiones y las proyecciones en la dimensión del protón y del aluminio del pico de correlación observado, aparecen representadas junto a los espectros adquiridos mediante un pulso simple en la Figura VII.17.

De forma similar a la muestra anterior, el diagrama de contorno presenta una única señal cruzada, correlacionada con la señal de aluminio tetraédrico, en el dominio F2, centrada a  $\sim 65$  ppm. A pesar de que la resolución en la dimensión del protón es algo menor que en el caso anterior, la representación de las proyecciones junto a los espectros adquiridos con una secuencia de pulso simple, en la figura VII.17, permite observar que la señal del espectro en dos dimensiones se encuentra correlacionada además, con la señal de los OH estructurales a  $\sim 0,5$  ppm en el dominio F1.

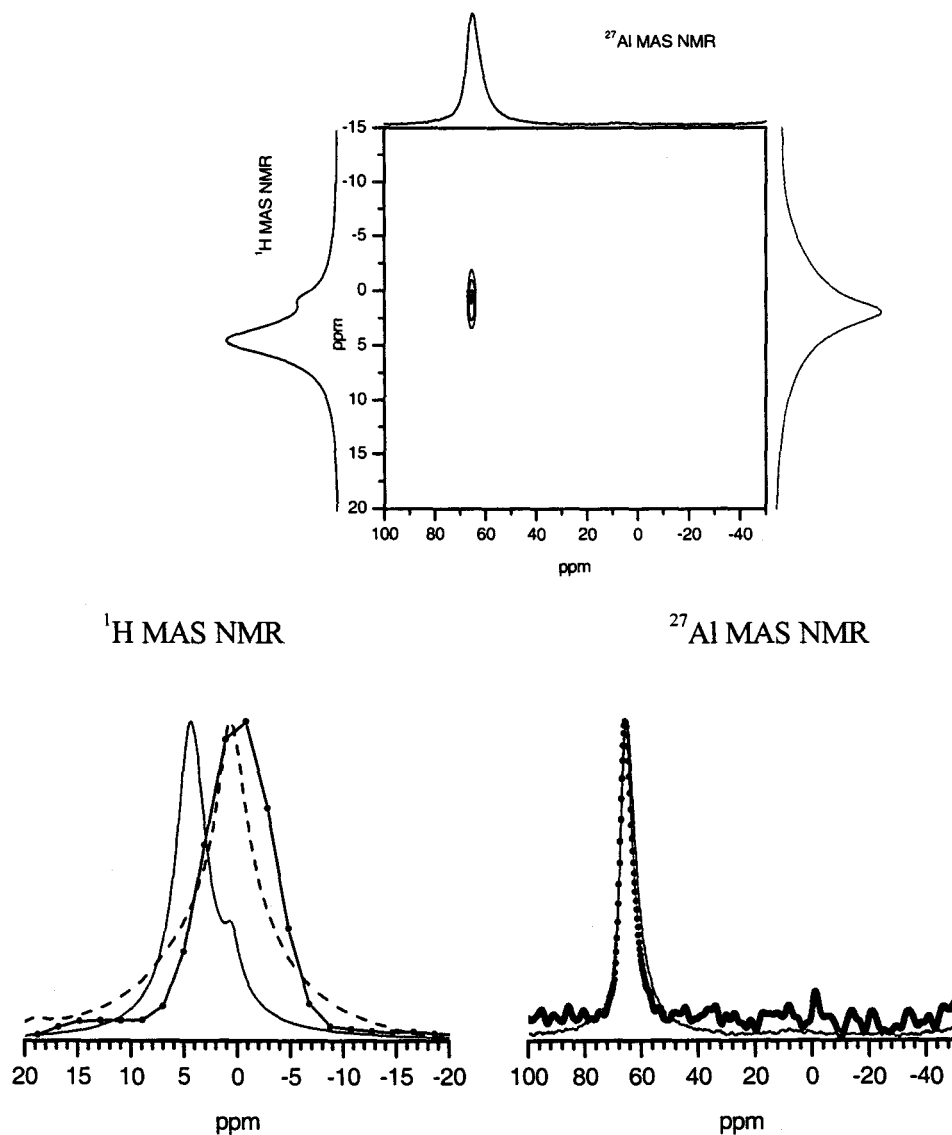
Es posible concluir, por tanto, que no existe migración de los iones aluminio hacia otras posiciones en el sistema, conservando el entorno tetraédrico de partida. Así, el proceso de lixiviación puesto de manifiesto a través de otras técnicas experimentales, no afecta, en este caso, a los entornos de aluminio presentes en la muestra.

Se describen, a continuación, los espectros obtenidos a partir de las muestras tratadas dentro de la batería 3.

El espectro en dos dimensiones y las proyecciones (círculos) en la dimensión del protón y del aluminio de la muestra saponita inicial tratada con una disolución con 0,8 cec de iones  $\text{Lu}^{3+}$  a  $300^\circ\text{C}$  durante 48 h se presenta en la figura VII.18. Sobre las proyecciones se han dibujado los espectros de  $^1\text{H}$  MAS NMR y  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR adquiridos con un pulso simple (línea continua). En el caso del espectro de protones y para diferenciar las dos señales existentes se ha dibujado también el espectro de  $^1\text{H}$  MAS NMR pulso simple adquirido de la muestra deshidratada (línea discontinua).

Al igual que las muestras anteriores, el diagrama de contorno solo posee un pico cruzado. Como se observa tanto en el espectro como en las proyecciones, el pico se

correlaciona en la dimensión del  $^{27}\text{Al}$  con una señal centrada a  $\sim 65$  ppm y en la dimensión del protón con la señal a  $\sim 0,5$  ppm, correspondiente a grupos OH. Se concluye una interpretación similar a los casos anteriores, el aluminio situado en la capa tetraédrica de la saponita no sufre cambios apreciables tras el tratamiento hidrotérmico permaneciendo como aluminio tetraédrico reticular.



**Figura VII.18.** Espectro y proyecciones en la dimensión del protón y del aluminio (círculos) de la señal obtenida en el espectro en dos dimensiones (HETCOR) superpuestas a los espectros adquiridos con pulso simple (línea continua) de  $^1\text{H}$  MAS NMR y  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR respectivamente, de la muestra: Saponita natural tratada con 50 ml de disolución de nitrato de lutecio con 0,8 cec de  $\text{Lu}^{3+}$  a  $300^\circ\text{C}$  durante 48 h.



En la Figura VII.19 se presentan los diagramas de contorno y las proyecciones de los dos picos de correlación existentes en el espectro en dos dimensiones  $^1\text{H} \leftrightarrow ^{27}\text{Al}$  HETCOR de la muestra saponita tratada con una disolución con 2 cec de  $\text{Lu}^{3+}$  a  $300^\circ\text{C}$

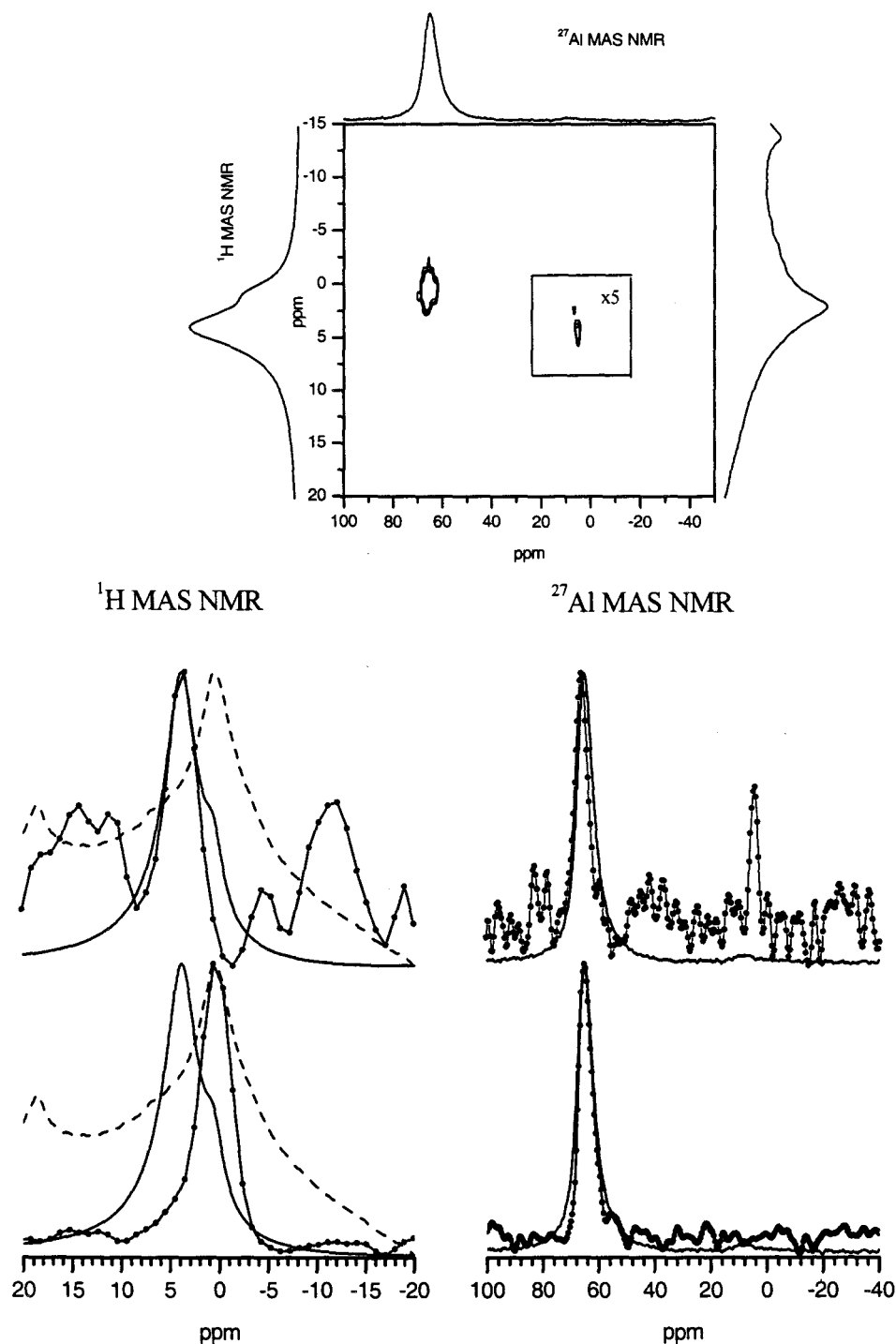


Figura VII.19. Espectro y proyecciones en la dimensión del protón y del aluminio (círculos) de las señales obtenidas en el espectro en dos dimensiones (HETCOR) superpuestas a los espectros adquiridos con pulso simple (línea continua) de  $^1\text{H}$  MAS NMR y  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR respectivamente, de la muestra: Saponita natural tratada con 50 ml de disolución de nitrato de lutecio con 2 cec de  $\text{Lu}^{3+}$  a  $300^\circ\text{C}$  durante 48 h.

durante 48 h (círculos). En la parte inferior de la figura se han dibujado las proyecciones de los dos picos de correlación existentes en la dimensión del aluminio y del protón superpuestas a los espectros adquiridos con un pulso simple (línea continua). En el caso de la dimensión del protón se han representado también junto a las proyecciones, los espectros adquiridos de las muestras deshidratadas (línea discontinua).

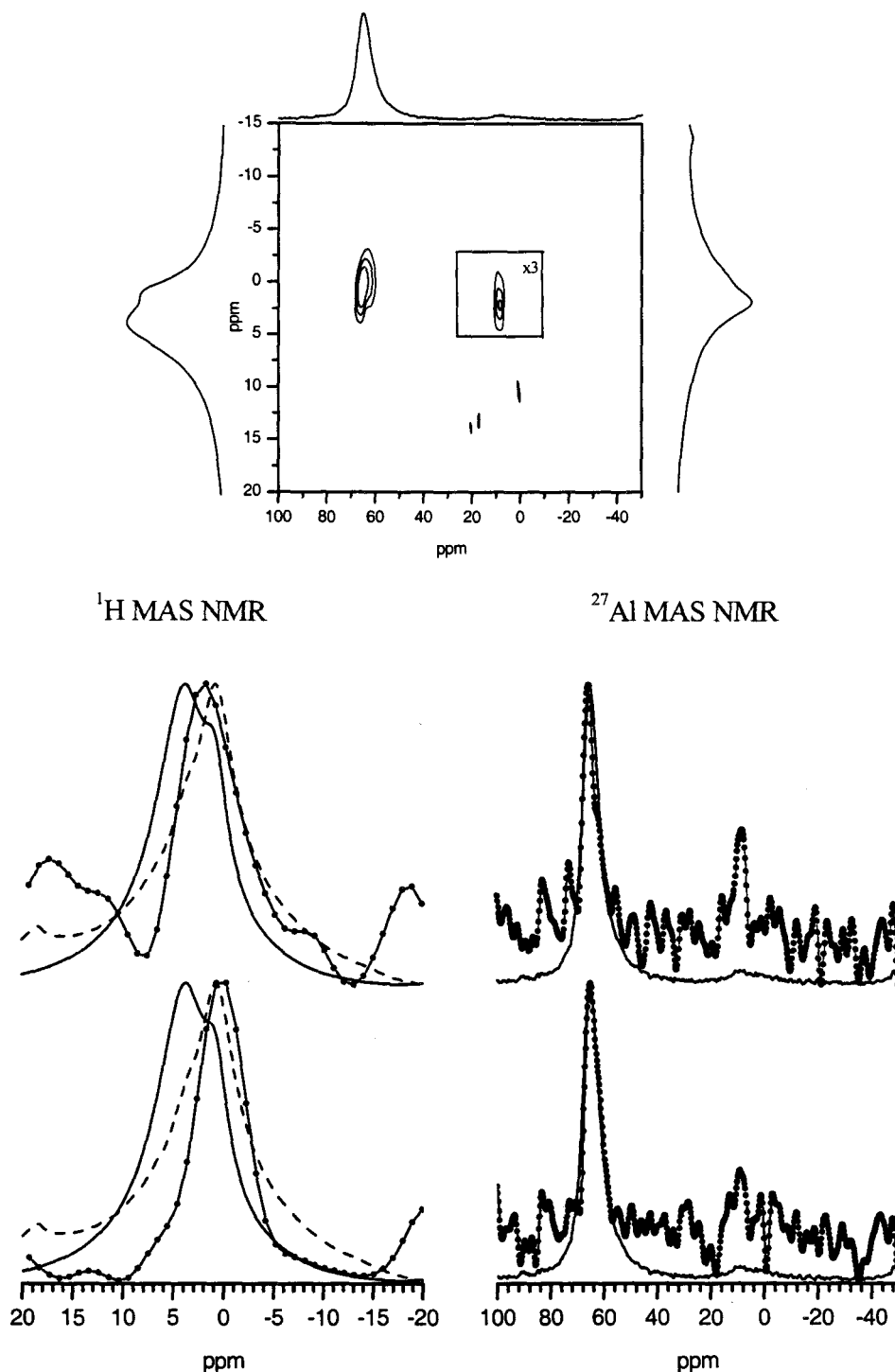
Además de la señal descrita hasta el momento, se observa en el diagrama de contorno, un nuevo pico cruzado, correlacionado con una señal de aluminio a  $\sim 4,3$  ppm, inexistente en el espectro de  $^{27}\text{Al}$  adquirido con un pulso simple. La proyección de esta nueva señal en la dimensión del protón se presenta en la parte inferior izquierda de la figura junto al espectro de  $^1\text{H}$  adquirido con un pulso simple de la muestra a temperatura ambiente y de la muestra deshidratada (línea discontinua).

Se observa como la nueva banda de aluminio se correlaciona con la banda de los protones situada a  $\sim 3,4$  ppm correspondiente a los protones del agua de coordinación. El tratamiento hidrotérmico ha producido una difusión parcial de los átomos de aluminio desde una coordinación tetraédrica hasta una coordinación octaédrica fuera de la red de la esmectita.

El mayor grado de difusión de los cationes ha sido causado principalmente por el proceso de lixiviación asociado al tratamiento hidrotérmico y en menor medida por la formación de disilicato de lutecio. Los resultados obtenidos por XRD, expuestos al comienzo de este capítulo, mostraron que el grado de formación de la nueva fase era incipiente comparado con el grado de formación presentado por una saponita con iones lutecios como catión de cambio y sometida a un tratamiento hidrotérmico con agua, en las mismas condiciones de presión y temperatura que la muestra objeto de análisis.

Por último, en la figura VII.20 se incluye el espectro  $^1\text{H}\leftrightarrow^{27}\text{Al}(2\text{D})$  CP/MAS NMR y las proyecciones en la dimensión del aluminio (derecha) y del protón (izquierda) de las señales obtenidas en el espectro en 2 dimensiones de correlación heteronuclear HETCOR entre el  $^1\text{H}$  y el  $^{27}\text{Al}$  (círculos) de la muestra tratada con 4 cec. Se incluyen los espectros adquiridos con un pulso simple tanto de protones como de aluminio (línea continua) y por

último, para facilitar la interpretación de los datos, en la parte izquierda de la figura se ha añadido el espectro de protones adquirido con un pulso simple de la muestra deshidratada.



**Figura VII.20.** Espectro y proyecciones en la dimensión del protón y del aluminio (círculos) de las señales obtenidas en el espectro en dos dimensiones (HETCOR) superpuestas a los espectros adquiridos con pulso simple (línea continua) de  $^1\text{H}$  MAS NMR y  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR respectivamente, de la muestra: Saponita natural tratada con 50 ml de disolución de nitrato de lutecio con 4 cec de  $\text{Lu}^{3+}$  a  $300^\circ\text{C}$  durante 48 h. Se incluye también el espectro de  $^1\text{H}$  MAS NMR de la muestra deshidratada.

El espectro  $^1\text{H} \leftrightarrow ^{27}\text{Al}$ (2D) CP/MAS NMR presenta dos picos de contorno. Al igual que en las muestras anteriores, el pico más intenso corresponde a un entorno de aluminio tetraédrico correlacionado con protones de los grupos OH de la red de la saponita. La segunda señal de contorno, se correlaciona con una señal de aluminio centrada a  $\sim 8,4$  ppm y con una señal, en el espectro de protones, a 1,8 ppm. Los mismos resultados se pueden observar de manera más clara en las proyecciones dibujadas en la parte inferior de la figura. El segundo pico descrito se trata, por tanto, de una señal de aluminio octaédrico inexistente hasta el momento, correlacionado en la dimensión del protón con desplazamientos químicos fuera del rango correspondiente a una saponita, grupos hidroxilos estructurales  $\sim 0,6$  ppm $^-$  y agua de hidratación del catión interlaminar  $\sim$ entre 3,6 y 5,1 ppm $^-$ . Por tanto, esta nueva señal debe ser debida a una nueva fase de aluminio amorfo procedente de la creciente destrucción del aluminosilicato laminar.

No ha sido posible completar la serie de espectros obtenidos mediante la secuencia de pulso HETCOR. A partir de la muestra tratada con 4 cec de  $\text{Lu}^{3+}$  los cambios en la estructura de la red bidimensional comienzan a hacerse notables. No es posible la realización de experimentos HETCOR en dos dimensiones con las muestras del resto de la batería 3, los cambios producidos en el sistema son de tal magnitud que ya no existen las condiciones idóneas para la transferencia de la polarización entre los núcleos  $^1\text{H}$  y  $^{27}\text{Al}$ .

**EXPERIMENTOS HIDROTÉRMICOS A 300 °C CON UNA CANTIDAD DE LU<sup>3+</sup> CONSTANTE Y VOLÚMENES DE DISOLUCIÓN CRECIENTES**  
**INFLUENCIA DEL VOLUMEN Y LA CONCENTRACIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE LU<sup>3+</sup> EN LA FORMACIÓN DE DISILICATO DE LUTECIO**

En la cuarta batería se pretende estudiar la influencia de dos factores sobre la reactividad del sistema. Al factor anteriormente analizado, - concentración de Lu<sup>3+</sup> en la disolución -, se suma la influencia de la cantidad de agua sobre la formación de Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Los experimentos se realizaron con una saponita natural y distintos volúmenes de disolución de nitrato de lutecio con una cantidad constante, 0,8 cec, de Lu<sup>3+</sup>. Todos los experimentos se llevaron a cabo a una temperatura de 300 °C y un tiempo de 48 h.

La estrategia empleada para el análisis de los resultados es similar a la usada en el capítulo anterior para el estudio de las muestras pertenecientes a la batería 3. Así, con el fin de determinar el grado de formación de la fase disilicato de lutecio, el estado de la red y la posible generación de diferentes fases tras el tratamiento hidrotérmico, se usaron para el análisis las técnicas de Difracción de Rayos X, Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido en una dimensión de los núcleos <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al y Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico. A diferencia del caso anterior, no se aplicó a las muestras la técnica MAS NMR en dos dimensiones de los núcleos <sup>1</sup>H↔<sup>27</sup>Al para el análisis, debido a que los

cambios sufridos por la esmectita y que se presentan a continuación, resultan más suaves que en la batería anterior.

### Estudio a través de la Técnica Difracción de Rayos X

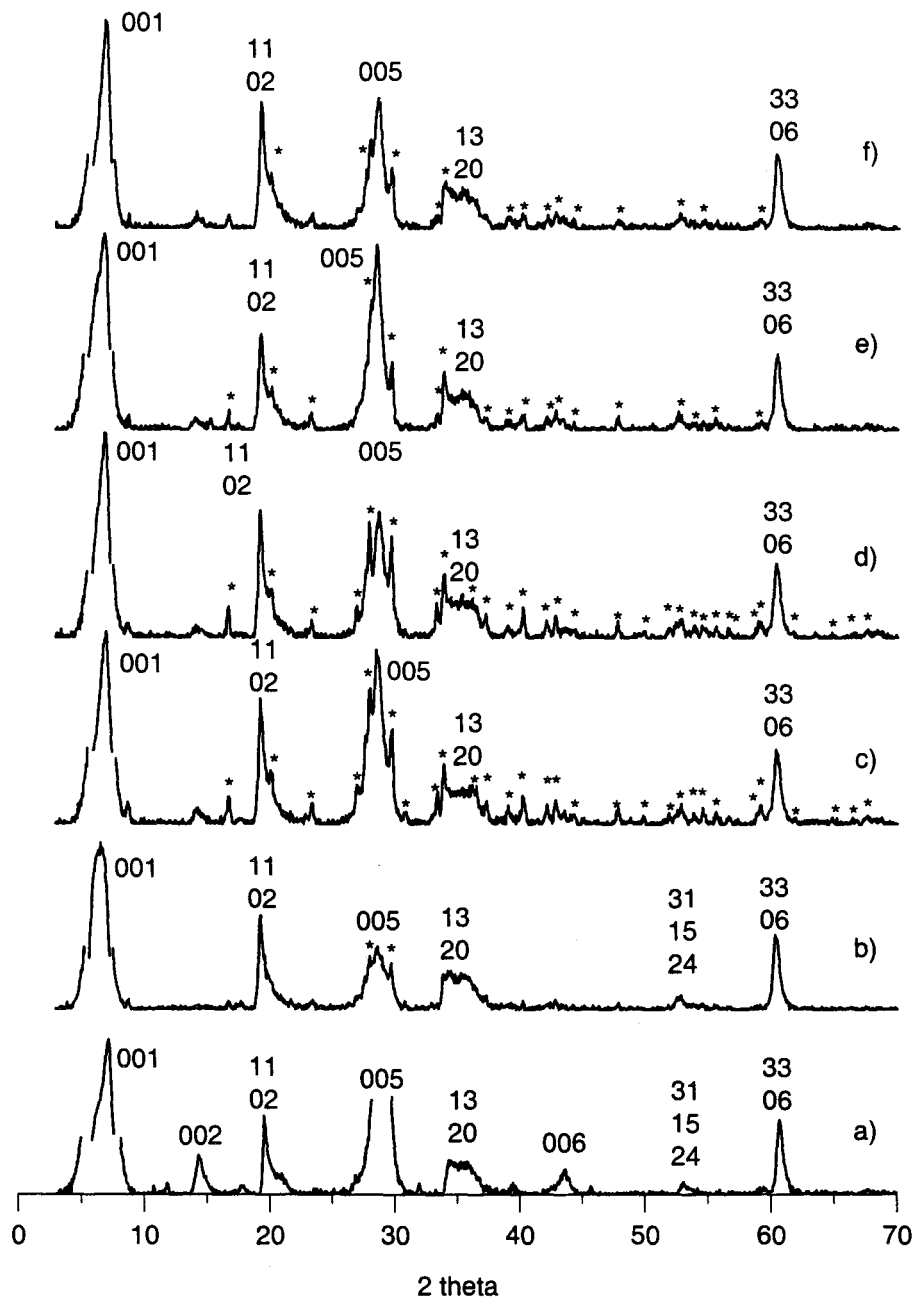
En la figura VII.21 se han representado los difractogramas de las muestras pertenecientes a la batería 4, ordenados por concentraciones crecientes de iones  $\text{Lu}^{3+}$  y volúmenes decrecientes de disolución. Se acompaña, como referencia en la parte inferior de la figura, el diagrama de Difracción de Rayos X de la muestra saponita sin tratar. Se indican en los espectros, las reflexiones pertenecientes a la estructura policristalina de la esmectita, y las reflexiones debidas a la nueva fase disilicato de lutecio, se han señalado con asteriscos.

De forma general, los cambios que se observan en los diagramas de difracción, de doble naturaleza, pueden agruparse en:

- a) Modificaciones de las reflexiones del silicato laminar de partida.
- b) Aparición de las reflexiones correspondientes a la fase disilicato de lutecio.

Debido al uso de disoluciones con un bajo contenido en nitrato, a diferencia de la batería 3, no existen en los difractogramas reflexiones que puedan adjudicarse a la formación de diferentes fases solubles.

Aunque se observan ligeras variaciones en las reflexiones correspondientes a la esmectita, debido a superposiciones con las bandas generadas por la fase disilicato, se conservan en todos los diagramas presentados en la figura VII.21 tanto las reflexiones basales como las generales típicas de la estructura de una esmectita trioctaédrica. Las muestras tratadas exhiben valores de espaciados basales ligeramente superiores a los observados para la saponita inicial,  $\sim 12,8 \text{ \AA}$ , de acuerdo con los resultados presentados en el capítulo anterior para las muestras sometidas a los tratamientos más suaves. La reflexión 060, característica de las esmectitas trioctaédricas, muestra un valor constante de  $1,53 \text{ \AA}$  en todos los diagramas de Difracción de Rayos X representados.<sup>4</sup>

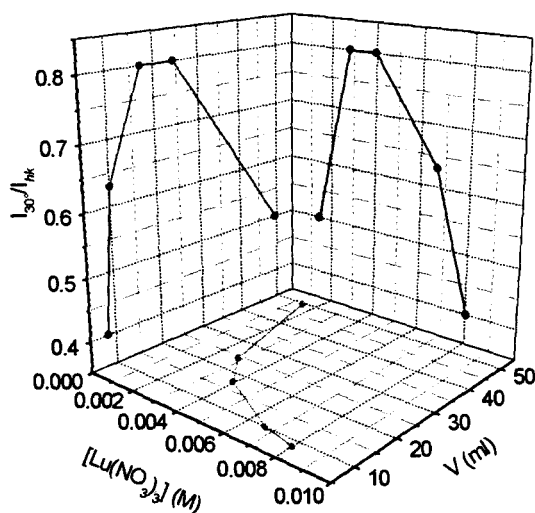


**Figura VII.21.** Diagramas de Difracción de Rayos X de la muestra saponita inicial (a) y de las muestras tratadas, dentro de la batería 4, con disoluciones acuosas conteniendo 0,8 cec de iones lutecio, preparadas a partir de los siguientes valores de volúmenes y concentraciones: b) 50 ml,  $1,39 \cdot 10^{-3}$  M, c) 24,79 ml,  $2,8 \cdot 10^{-3}$  M, d) 17,64 ml,  $3,95 \cdot 10^{-3}$  e) 10,46 ml,  $6,66 \cdot 10^{-3}$  f) 8,67 ml,  $8,03 \cdot 10^{-3}$ .

En relación con el segundo punto, la formación de una nueva fase, todos los diagramas presentan reflexiones correspondientes a  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  si bien, la totalidad de ellos no exhibe el conjunto completo de las mismas. El difractograma de la muestra tratada con 50 ml de disolución es compatible con la formación incipiente de la fase disilicato de lutecio. Se distinguen, además de algunas reflexiones muy débiles marcadas en la figura,

las dos reflexiones principales asociadas a la fase cristalina, situadas a  $28^\circ 2\theta$  y a  $30^\circ 2\theta$ . De igual forma, en el difractograma de la muestra tratada con 8,67 ml de disolución, tampoco aparece el conjunto completo de reflexiones asociados a la nueva fase, aunque en este caso sí se observa un número mayor de reflexiones. Sin embargo, los difractogramas de las muestras intermedias, tratadas con 24,79 ml, 17,64 ml, y 10,46 ml de disolución., incluyen un conjunto más amplio de reflexiones correspondientes a la fase disilicato de lutecio

Para ilustrar el efecto mencionado, de un modo más cuantitativo, se ha calculado la relación de intensidades existente en cada difractograma entre una reflexión propia del disilicato, centrada a  $30^\circ 2\theta$  y una reflexión propia de la esmectita, situado a  $20^\circ 2\theta$ . Estos valores se han representado en un diagrama tridimensional, en la figura VII.22, frente al volumen y a la concentración de la disolución de  $\text{Lu}^{3+}$  usada en cada experimento. Se aprecia, a partir del mismo, como la formación de la fase disilicato de lutecio es más extensa en los tratamientos intermedios que en los experimentos realizados con el mayor y el menor volumen de disolución.



**Figura VII.22.** Representación de la extensión de formación del  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  frente a la concentración y al volumen de la disolución de  $\text{Lu}^{3+}$  utilizada en cada tratamiento

Los resultados presentados ponen de manifiesto que las dos variables analizadas: concentración de lutecio y volumen de disolución, influyen en la formación de la fase motivo de estudio. Si la concentración de lutecio fuera la única variable involucrada en el proceso, a medida que ésta aumentara, debería causar un incremento en la producción de disilicato hasta alcanzar un máximo correspondiente a la transformación total de los iones lutecio en la nueva fase disilicato. Sin embargo, la disminución drástica en la formación de la fase

$\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , para la muestra tratada con la concentración más elevada de iones lutecio, indica la importancia del volumen de disolución en la formación de la fase estudiada. El agua, si bien juega un papel en parte desconocido, se comporta en el transcurso de la reacción



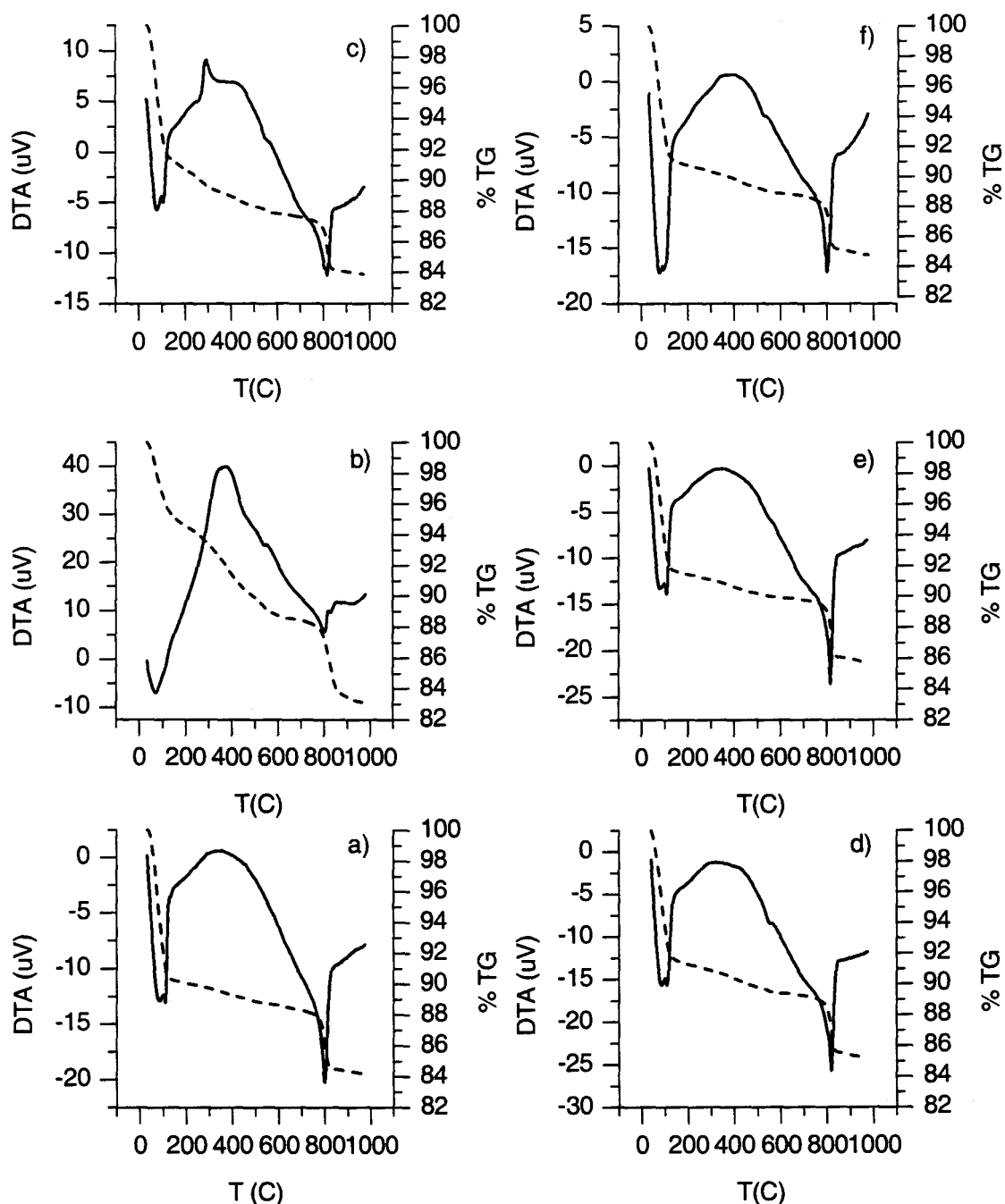
como vehículo de los iones lutecio facilitando el contacto entre dichos iones y las zonas activadas en la capa tetraédrica de la esmectita

### **Estudio mediante Análisis Térmico Diferencial y Análisis Termogravimétrico**

Una vez analizado el conjunto de datos de Difracción de Rayos X, siguiendo la sistemática empleada en el capítulo anterior, los procesos ocurridos en el sistema se han estudiado mediante la técnica Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico.

En la figura VII.23 se presentan los diagramas de Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico de las muestras pertenecientes a la batería 4 junto con el diagrama de la saponita inicial. En los diagramas de las muestras tratadas, a diferencia de los descritos en el capítulo anterior, se observan únicamente dos procesos endotérmicos sin exhibir ningún proceso intermedio. Este hecho concuerda con la idea de que un menor empleo de nitratos evita la formación de fases solubles coexistentes con las estudiadas, como se observó en el caso de la batería 3. De forma similar a la saponita inicial, en los diagramas de las muestras tratadas aparece una banda asociada a la pérdida de agua del catión interlamilar desde temperatura ambiente hasta 200 °C. La banda correspondiente a la deshidratación del agua, más débilmente ligada, lleva asociada un hombro a temperaturas ligeramente superiores formado por la pérdida de agua de la primera esfera de coordinación del catión. Este proceso lleva asociado, para el conjunto de las muestras analizadas, una pérdida de peso de alrededor del 15 %. Por su parte, la banda endotérmica a ~ 800 °C asociada al proceso de deshidroxilación permanece inalterable a lo largo de toda la serie de tratamientos.

Los resultados presentados de DTA/TG para las muestras tratadas de la batería 4 indican que los procesos de deshidratación y de deshidroxilación son muy similares a los obtenidos para la muestra saponita original. Tras el tratamiento hidrotérmico la capacidad de expansión de la estructura del silicato permanece, conservando agua molecular en el espacio interlamilar de la saponita. Además, los grupos hidroxilos desaparecen a la misma temperatura que en la muestra inicial. Los resultados descritos son consistentes con los obtenidos para los tratamientos de las muestras de la batería 3 con cantidades bajas de lutecio.



**Figura VII.23.** Diagramas de Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico de la muestra saponita inicial (a) y de las muestras tratadas, dentro de la batería 4 de tratamientos, con disoluciones acuosas conteniendo 0,8 cec de iones lutecio, preparadas a partir de los siguientes valores de volúmenes y concentraciones: b) 50 ml,  $1,39 \cdot 10^{-3}$  M, c) 24,79 ml,  $2,8 \cdot 10^{-3}$  M, d) 17,64 ml,  $3,95 \cdot 10^{-3}$  M, e) 10,46 ml,  $6,66 \cdot 10^{-3}$  M, f) 8,67 ml,  $8,03 \cdot 10^{-3}$  M.

## Estudio mediante Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido bajo Giro en Ángulo Mágico de protones ( $^1\text{H}$ MAS NMR)

Se ha realizado un estudio de los protones constituyentes del retículo a través de la técnica Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido del núcleo  $^1\text{H}$  de las muestras pertenecientes a la batería 4 cuyos resultados se presentan en la figura VII.24. En la parte de la izquierda se han dibujado los espectros adquiridos con un pulso simple de las muestras hidratadas y en la derecha los espectros de las muestras adquiridos una vez deshidratadas, ordenadas ambas columnas de mayor a menor concentración de la disolución utilizada en el tratamiento.

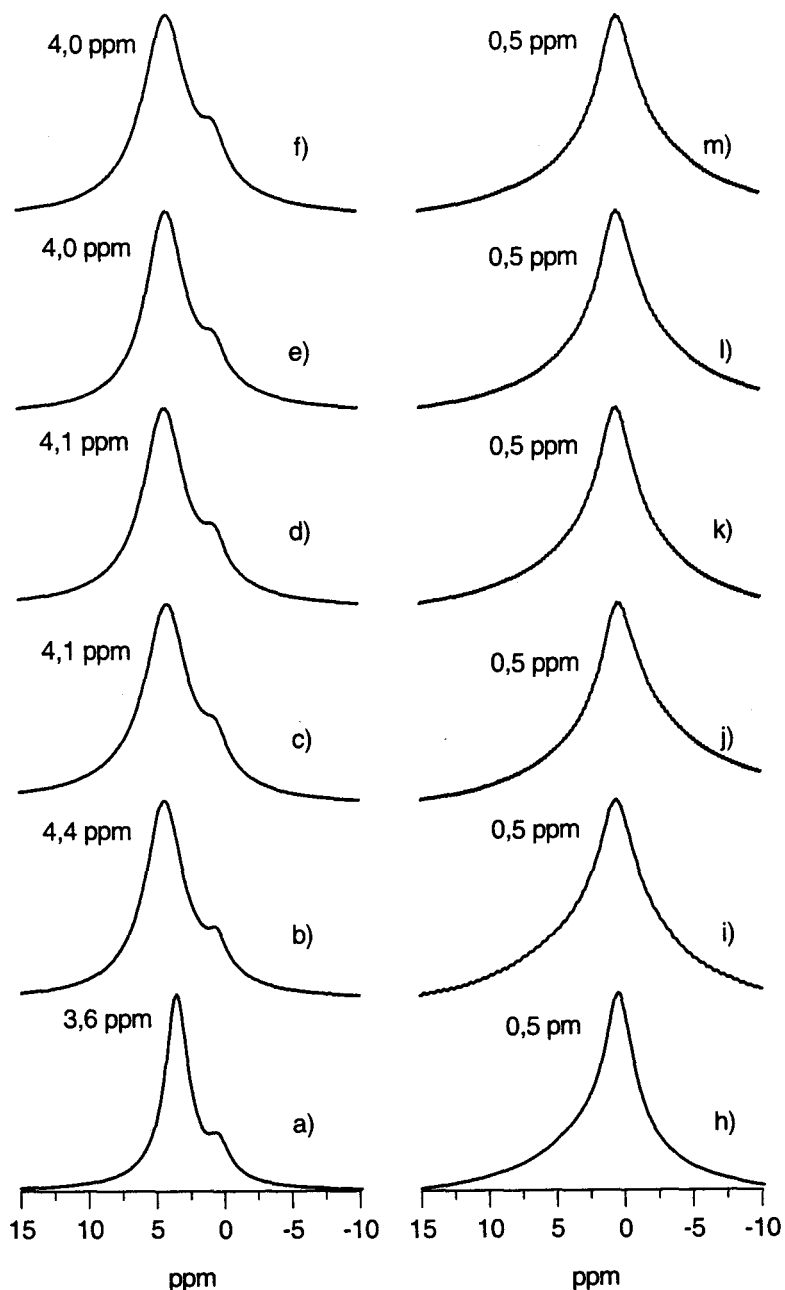
Los espectros de las muestras hidratadas presentan dos contribuciones, una de ellas situada a campos más altos ( $\sim 0,5$  ppm) asignada a grupos hidroxilo estructurales y otra señal centrada a campos más bajos (de 3,6 ppm en la saponita inicial hasta 4,4 ppm en la muestra tratada con 50 ml de agua) asignada a protones del agua de hidratación. Las muestras se calentaron a 200 °C con el fin de eliminar la contribución del agua interlamina y obtener una mayor resolución de la banda de los OH. Así los espectros de las muestras deshidratadas presentan una única señal centrada a 0,5 ppm.

Los espectros de las muestras tratadas sufren dos cambios fundamentales, similares a los presentados por los espectros de las muestras de la batería 3, respecto de la saponita original:

- a) Se aprecia, por un lado, un ensanchamiento y desplazamiento hacia campos más bajos de la banda de los protones del agua de hidratación desde 3,6 ppm de la saponita sin tratar hasta 4,4 ppm de la muestra tratada con 50 ml de disolución.
- b) En segundo lugar, se observa un ensanchamiento de la señal de los OH en todas las muestras tratadas de hasta 1,6 ppm.

El tratamiento hidrotérmico causa, en todos los casos, una difusión de cationes de la red hacia la interlámina que propicia la existencia de cationes de distinta naturaleza en el espacio interlamina y, por tanto, el ensanchamiento de la banda de los protones del agua. De igual manera, la aparición de estos cationes procedentes de la red, causa el

desplazamiento de la señal hacia campos más bajos. Este efecto es máximo en la muestra tratada con un volumen de disolución de 50 ml, con un desplazamiento de la señal a 4,4 ppm. Este resultado es compatible con el mostrado por la reflexión 001 en el difractograma



**Figura VII.24.** Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido de protones de las muestras hidratadas (izquierda) y deshidratadas (derecha) pertenecientes a la batería 4. Los espectros se adquirieron a partir de las muestras de saponita tratada a 300° C durante 48 h con disolución acuosa de lutecio conteniendo 0,8 cec, con los siguientes valores de volúmenes y concentraciones: b) e i) 50 ml,  $1,39 \cdot 10^{-3}$  M, c) y j) 24,79 ml,  $2,8 \cdot 10^{-3}$  M, d) y k) 17,64 ml,  $3,95 \cdot 10^{-3}$  e) y l) 10,46 ml,  $6,66 \cdot 10^{-3}$  f) y m) 8,67 ml,  $8,03 \cdot 10^{-3}$ . Se han añadido los espectros de la muestra saponita inicia hidratada (izquierda) y deshidratada (derecha) en la parte inferior de la figura (espectros a y h).

obtenido para esta muestra, con un desplazamiento a valores  $2\theta$  menores. Ambos datos deben ser causados por el intercambio parcial de los cationes del espacio interlaminar por iones  $\text{Lu}^{3+}$ . Por su parte, tanto el proceso de lixiviación mencionado como la generación del disilicato de lutecio producen vacantes en la red que van acompañadas de la distorsión de los entornos de los protones estructurales causando el ensanchamiento de las señales de los OH las muestras.

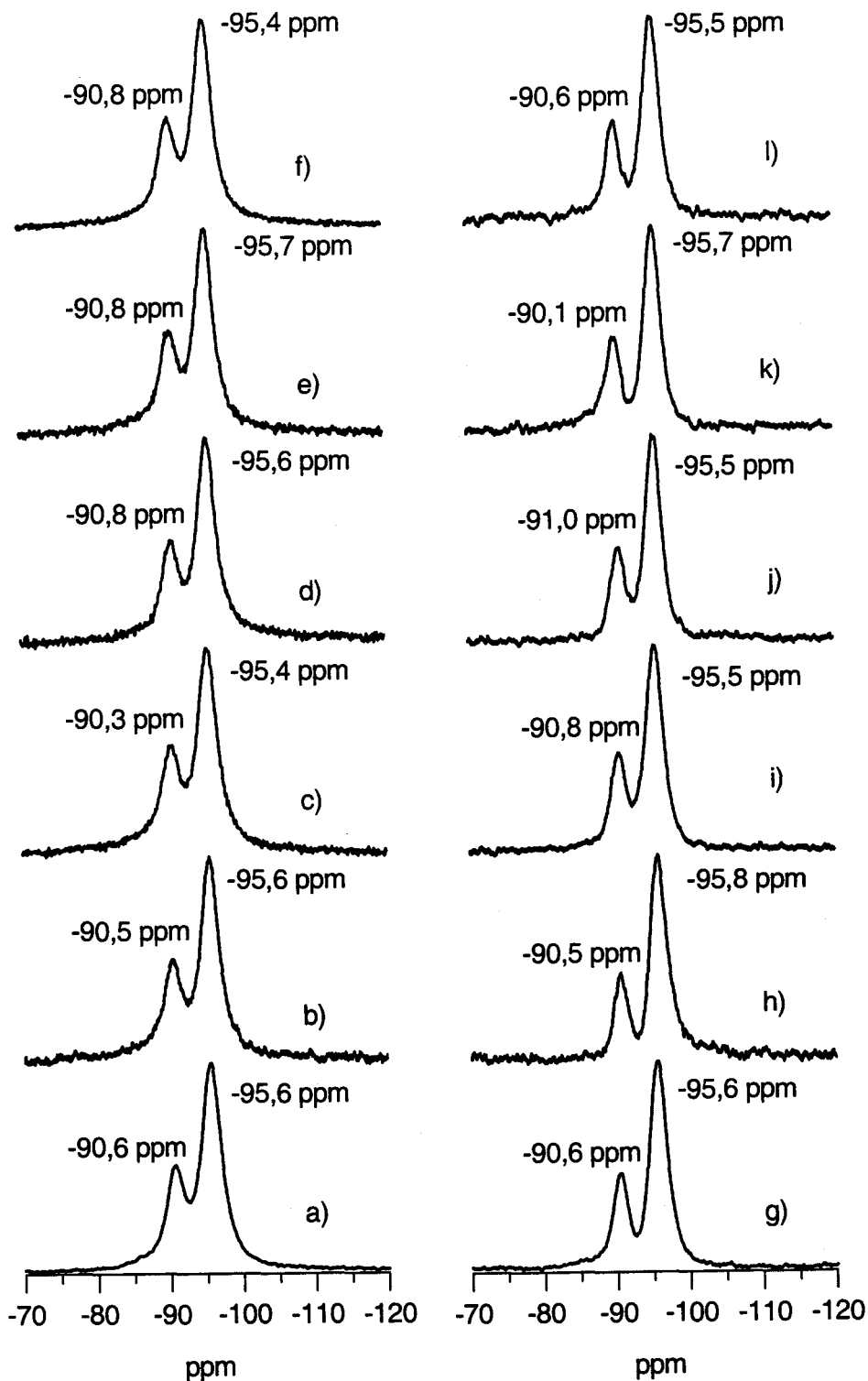
Los resultados obtenidos a través de la técnica Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido de protones son compatibles con los anteriormente presentados en este capítulo y corroboran que la estructura básica de los protones constituyentes de la esmectita, grupos OH y agua de hidratación, permanece en las muestras tratadas en la batería 4.

#### **Estudio mediante Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido bajo Giro en Ángulo Mágico de silicio ( $^{29}\text{Si}$ MAS NMR)**

En la figura VII.25 se han representado los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido del núcleo  $^{29}\text{Si}$  con desacoplamiento de protones (izquierda) y con polarización cruzada (derecha) de las muestras pertenecientes a la batería 4 ordenadas de menor a mayor concentración de la disolución de nitrato de lutecio utilizada en el tratamiento de la saponita. En la parte inferior de la figura se han incluido los espectros de la saponita inicial.

Todos los espectros, adquiridos por pulso simple con desacoplamiento de protones o por transferencia de polarización, muestran las dos señales características de las esmectitas, una más intensa centrada a  $\sim -95,7$  ppm correspondiente a entornos de silicio  $\text{Q}^3(0\text{Al})$  y otra situada a  $\sim 90,6$  ppm asociada a entornos de silicio  $\text{Q}^3(1\text{Al})$ .<sup>10</sup>

En la secuencia de espectros adquiridos con desacoplamiento de protones tan solo se observa una ligera disminución del valle en la muestra tratada con 24,79 ml de disolución  $2,8 \cdot 10^{-3}$ . Teniendo en cuenta que los entornos de silicio de la matriz del silicato laminar no sufren cambios apreciables por los tratamientos, la disminución de la resolución



**Figura VII.25.** Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido del núcleo  $^{29}\text{Si}$  adquiridos con un pulso simple con desacoplamiento de protones (izquierda) y con polarización cruzada entre los núcleos  $^1\text{H}$  y  $^{29}\text{Si}$  de las muestras pertenecientes a la batería 4. Los espectros se adquirieron a partir de las muestras saponita tratada a  $300^\circ\text{C}$  durante 48 h con disolución acuosa de lutecio conteniendo 0,8 cec, con los siguientes valores de volúmenes y concentraciones: b) e h) 50 ml,  $1,39 \cdot 10^{-3}$  M, c) y i) 24,79 ml,  $2,8 \cdot 10^{-3}$  M, d) y j) 17,64 ml,  $3,95 \cdot 10^{-3}$  e) y k) 10,46 ml,  $6,66 \cdot 10^{-3}$  f) y l) 8,67 ml,  $8,03 \cdot 10^{-3}$ . Se han añadido los espectros de la muestra saponita inicial (espectros a y h).

del espectro debe estar causado por la existencia de la nueva fase cuyo entorno de silicio resuena entre ambas señales.

Los espectros adquiridos a través de una secuencia de pulso con polarización cruzada muestran señales más estrechas que aquéllas obtenidas por pulso simple con desacoplamiento de protones. Las señales correspondientes a las distintas contribuciones se estrechan, debido a que sólo dan señal núcleos de silicio capaces de recibir magnetización procedente de protones cercanos. El estrechamiento de las señales permite observar un valle más pronunciado en las contribuciones de los distintos entornos de silicio.

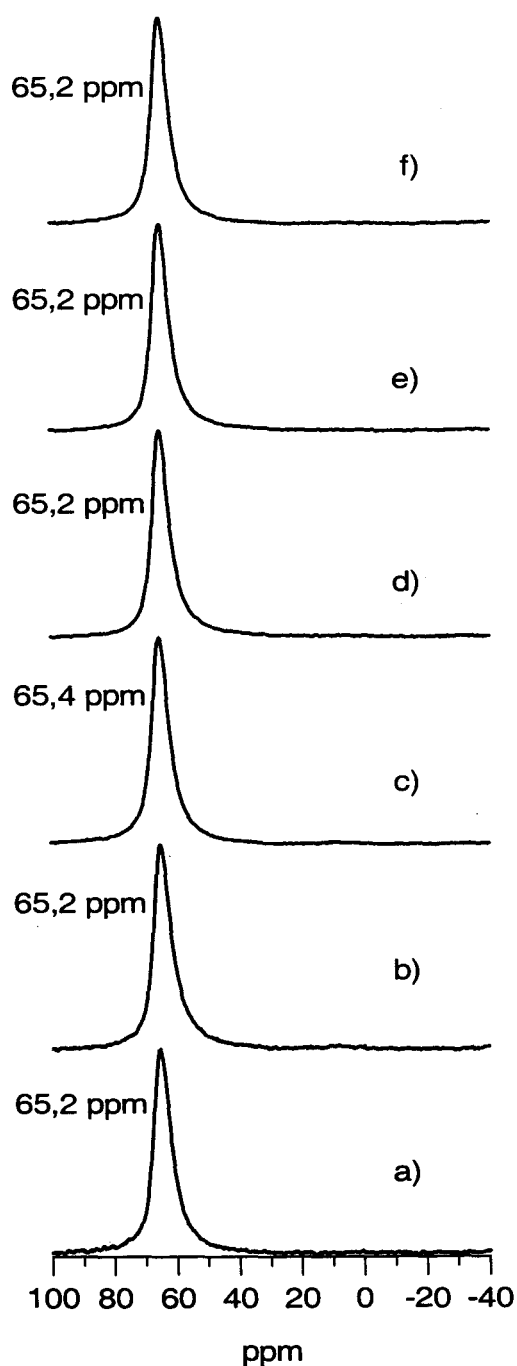
La tendencia presentada es compatible con el comportamiento descrito de las muestras observada por las técnicas anteriormente presentadas.

Por una parte, a medida que aumenta la concentración de la disolución de lutecio utilizada en el tratamiento se produce una mayor formación de la fase disilicato de lutecio con un máximo en la muestra tratada con la disolución de concentración  $2,8 \cdot 10^{-3} \text{M}$ . Por otra, no se observan cambios apreciables en los entornos de silicio remanentes de la matriz del aluminosilicato de partida.

### **Estudio mediante Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido bajo Giro en Ángulo Mágico de aluminio ( $^{27}\text{Al}$ MAS NMR)**

Los espectros de resonancia magnética nuclear del núcleo  $^{27}\text{Al}$  con desacoplamiento de protones de las muestras pertenecientes a la batería 4 se presentan en la figura VII.26 por orden creciente de concentración de lutecio en la disolución utilizada en los tratamientos hidrotérmicos. Se ha añadido en la zona inferior de la figura como referencia el espectro de la muestra saponita inicial.

Todos los espectros muestran una única señal centrada a  $\sim -65,2$  ppm asignada a aluminio en coordinación tetraédrica. El tratamiento hidrotérmico causa un ligero aumento en la anchura de la señal, pero en ningún caso produce una migración de los aluminios de la capa tetraédrica hacia coordinaciones octaédricas intra o extrared.



**Figura VII.26.** Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido del núcleo  $^{27}\text{Al}$  de las muestras pertenecientes a la batería 4. 300 mg de saponita tratada a  $300^\circ\text{C}$  durante 48 h con una disolución acuosa de lutecio 0,8 cec a los siguientes volúmenes y concentraciones b) 50 ml,  $1,39 \cdot 10^{-3}$  M, c) 24,79 ml,  $2,8 \cdot 10^{-3}$  M, d) 17,64 ml,  $3,95 \cdot 10^{-3}$  e) 10,46 ml,  $6,66 \cdot 10^{-3}$  f) 8,67 ml,  $8,03 \cdot 10^{-3}$ . En la parte inferior se ha añadido el espectro de la muestra saponita inicial (a).



Los resultados presentados en el capítulo permiten concluir la influencia de dos factores en la reactividad de la esmectita. La utilización de 0,8 cec de lutecio, produce la formación de la fase disilicato, cuando se dan determinadas condiciones de concentración de  $\text{Lu}^{3+}$  y volumen de disolución utilizada en los tratamientos. Los factores implicados en el desarrollo de la reacción son, por un lado, la concentración de iones lutecio, cuyo aumento en la disolución favorece la síntesis del disilicato y por otro, el volumen utilizado de disolución en el tratamiento al actuar de vehículo, facilitando la difusión de los iones lutecio hasta los lugares activados de la red de la esmectita.

## **EXPERIMENTOS HIDROTÉRMICOS A 200 °C CON UNA CANTIDAD DE Lu<sup>3+</sup> Y UN VOLUMEN DE DISOLUCIÓN CONSTANTES.**

### **UN ACERCAMIENTO A LAS CONDICIONES ESPERADAS EN LOS ALMACENAMIENTOS GEOLÓGICOS PROFUNDOS**

A lo largo de la Memoria se ha analizado la formación de Lu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, a una temperatura que permitiera la realización de los experimentos en una escala de tiempo razonable, y el efecto ejercido sobre la reacción tanto por el volumen como por la concentración de la disolución empleada.

En el capítulo que se desarrolla a continuación se aborda la reacción de formación del disilicato de lutecio en condiciones de temperatura cercanas a las que se prevén existirán en los depósitos geológicos profundos, donde los aluminosilicatos laminares deberán realizar una de sus principales aplicaciones, la retención de residuos radiactivos de alta actividad. El empleo de condiciones más cercanas a las esperadas en los depósitos, con una temperatura de 200 °C y una disolución con un exceso de iones lutecio, permitirá evaluar la utilidad de la reacción de formación motivo de estudio, en relación a la aplicación mencionada. Se presenta en este capítulo una batería de dos muestras tratadas a 200 °C durante 7 y 14 días respectivamente, formadas por la saponita natural y 50 ml de

disolución con una cantidad de lutecio suficiente para que no se comporte como el reactivo limitante, 32 cec.

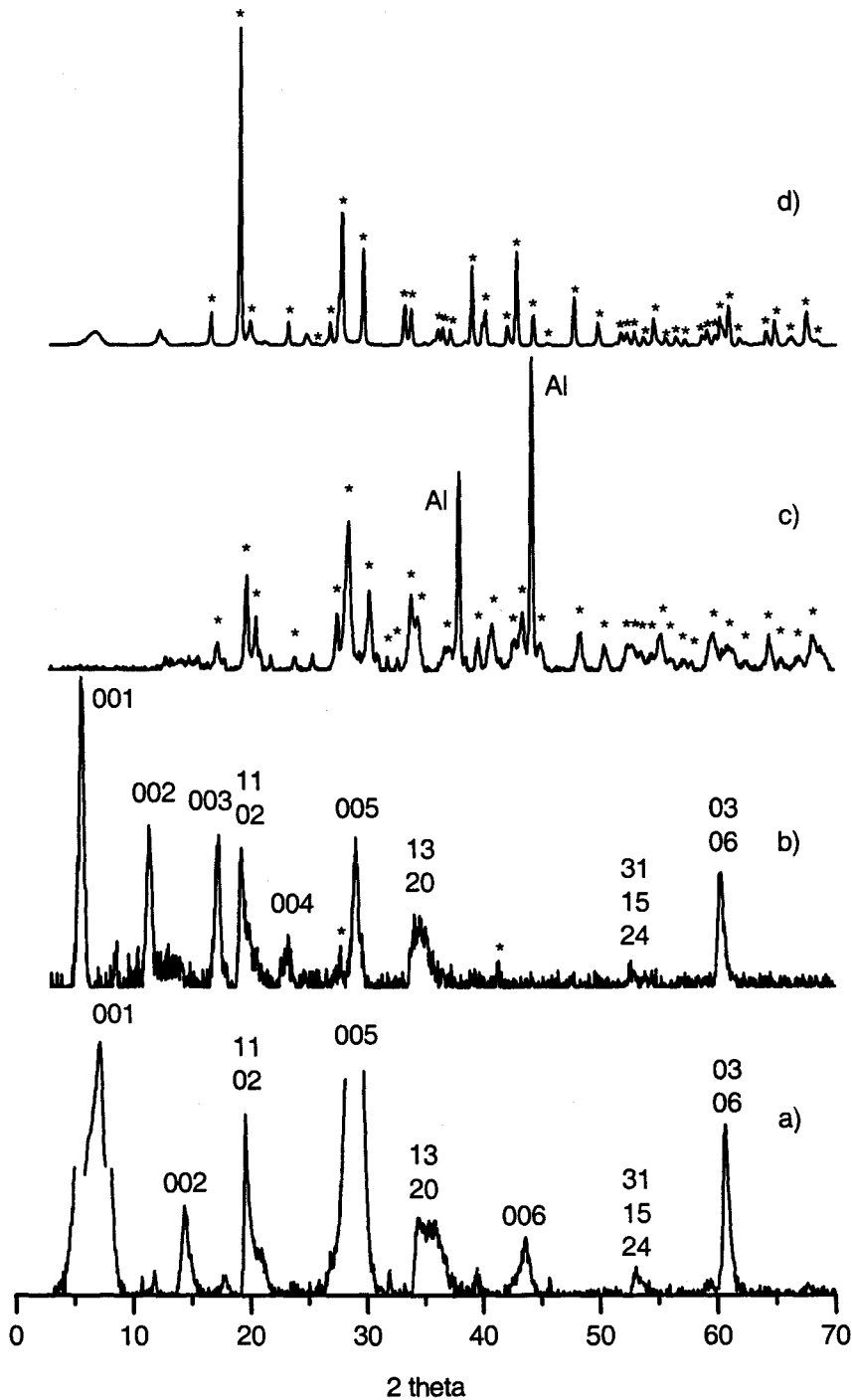
El análisis a largo alcance de los resultados se ha realizado a través de la técnica de Difracción de Rayos X, y el análisis a corto alcance se ha llevado a cabo con la técnica Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido con una secuencia de pulso simple del núcleo  $^1\text{H}$  y con una secuencia de pulso simple con desacoplamiento de protones de los núcleos  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$ .

### Estudio a través de la Técnica Difracción de Rayos X

Se presentan en la figura VII.27 los diagramas de Difracción de Rayos X de las muestras pertenecientes a la última batería. Se acompaña la figura de los diagramas de Difracción de la saponita natural (parte inferior) y de la muestra de la batería 3, saponita tratada con 50 ml de disolución de nitrato de lutecio, 32 cec, a 300 °C durante 48 h y lavada tras el tratamiento hidrotérmico (parte superior). Siguiendo el mismo criterio empleado en secciones anteriores, se incluyen en los difractogramas los índices de Miller correspondientes a las reflexiones de la fase saponita y asteriscos en las reflexiones correspondientes a la fase disilicato. Se ha incluido, asimismo, el símbolo Al para indicar las reflexiones que aparecen en uno de los diagramas procedentes del portamuestras de aluminio empleado.

En la muestra tratada una semana, la reflexión 001, situada a  $5,6^\circ 2\theta$ , exhibe un espaciado de 15,7 Å, compatible con cationes trivalentes rodeados de dos capas de agua situados en la interlámina. La reflexión 060 sigue presentando un valor de espaciado de 1,53 Å, típico de esmectitas trioctaédricas. Se observa también, en el difractograma, un aumento considerable del ruido debido a la escasa cantidad de muestra de la que se dispuso para la medida. El diagrama de Difracción de Rayos X exhibe, además de las reflexiones adjudicadas a la estructura laminar de la esmectita, dos reflexiones a  $28^\circ 2\theta$  y  $42^\circ 2\theta$ , señaladas con asterisco, asociadas a la fase disilicato. A partir del difractograma se deduce que, tras el tratamiento, la muestra presenta la estructura de la saponita con sus láminas expandidas respecto a la saponita inicial, indicando la posible entrada de los iones lutecio en la interlámina, así como la formación incipiente de la nueva fase  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

El diagrama de Difracción de Rayos X del sistema sometido a 200 °C durante catorce días bajo condiciones hidrotérmicas se ha comparado con el difractograma de la misma muestra perteneciente a la batería 3 tratada a 300 °C durante 48 h. Ninguno de ellos



**Figura VII.27.** Diagramas de Difracción de Rayos X de las muestras: a) saponita natural, b) 300 mg de saponita tratada con 50 ml de disolución conteniendo 32 cec de lutecio a 200° C siete días, c) 300 mg de saponita tratada con 50 ml de disolución conteniendo 32 cec de lutecio a 200° C durante catorce días, d) 300 mg de saponita tratada con 50 ml de disolución conteniendo 32 cec de lutecio a 300° C durante 48 h y lavada tras el tratamiento.

presenta reflexiones que se puedan asociar con un silicato laminar, postulando, al igual que ocurría en los tratamientos más severos de la batería 3, la destrucción completa de la estructura bidimensional. Las difracciones existentes, pertenecen en su mayoría a la fase generada disilicato de lutecio a excepción de dos reflexiones asociadas al aluminio del portamuestras utilizado en la medida indicadas en el difractograma de la muestra sometida a 200 °C durante 14 días.

En ambos casos, batería 3 y batería 5, se llega al mismo punto final, la desaparición total de la estructura del silicato laminar y la formación extensiva de la nueva fase disilicato, siempre que la cantidad de lutecio no constituya el reactivo limitante de la reacción. Este resultado, no contemplado hasta ahora en los estudios de evaluación de la eficacia de los aluminosilicatos laminares en la retención de los radionucleidos, debe ser considerado en el diseño actual y la construcción de los almacenamientos definitivos de residuos radiactivos de alta actividad.

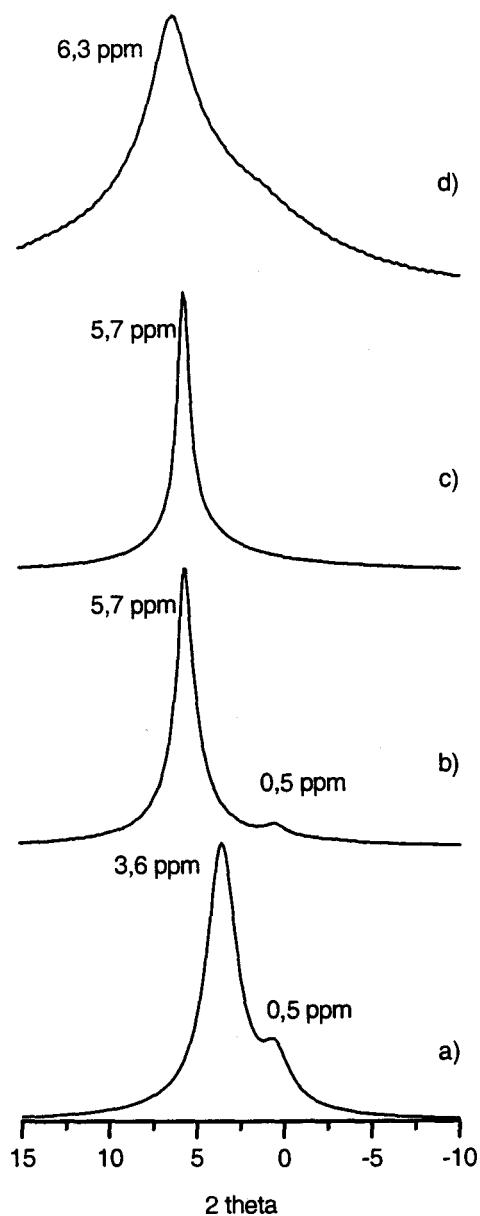
### **Estudio mediante Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido bajo Giro en Ángulo Mágico de protones ( $^1\text{H}$ MAS NMR)**

La figura VII.28 incluye los espectros adquiridos con un pulso simple del núcleo  $^1\text{H}$  de las muestras pertenecientes a la batería 5. Se ha añadido en la parte inferior el espectro de la saponita natural y en la parte superior el de la muestra perteneciente a la batería 3, saponita tratada con 50 ml de disolución conteniendo 32 cec de  $\text{Lu}^{3+}$  a 300 °C durante 48 h y posteriormente lavada.

En los espectros de las muestras tratadas se pueden observar los siguientes cambios de distinta naturaleza en las señales:

- a) Ensanchamiento y disminución de la banda asociada a los OH de la esmectita hasta su completa desaparición
- b) Desaparición de la banda correspondiente a los protones del agua interlaminar y aparición de una nueva señal situada a campos más bajos.

El espectro de protones de la muestra tratada durante una semana presenta una banda situada a 0,5 ppm, al igual que la saponita natural, asociada a los protones de los grupos hidroxilo, aunque de menor intensidad. Es en la muestra tratada durante 14 días, en



**Figura VII.28.** Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido de protones adquiridos con un pulso simple. a) Saponita natural, b) 300 mg de saponita tratada con 50 ml de disolución conteniendo 32 cec de lutecio a 200° C siete días, c) 300 mg de saponita tratada con 50 ml de disolución conteniendo 32 cec de lutecio a 200° C durante catorce días, d) 300 mg de saponita tratada con 50 ml de disolución conteniendo 32 cec de lutecio a 300° C durante 48 h.

la que desaparece por completo la señal, de forma similar a la muestra sometida al tratamiento más drástico descrita para la batería 3. De nuevo se observa como la estructura de la red se deteriora de forma progresiva hasta su completa desaparición, debido a un

doble efecto causado por el tratamiento hidrotérmico. Por un lado el proceso de lixiviación causa daños en las zonas protonadas del sistema y en segundo lugar, y de forma más evidente en la muestra tratada durante 14 días, la formación del disilicato de lutecio provoca la pérdida de los grupos OH del sistema.

En relación con la banda correspondiente al agua de hidratación de la esmectita, ésta desaparece con el primer tratamiento, 200 °C una semana. En su lugar, aparece una nueva banda de protones hacia campos más bajos, situada a 5,7 ppm, asignada a agua superficial tanto en la muestra tratada durante una semana como la tratada durante 14 días a 200 °C. Los cambios reflejados en la banda del agua coinciden con los descritos para las muestras tratadas de manera más drástica en la batería 3, aunque presentan una diferencia notable en la anchura. El tratamiento hidrotérmico de mayor duración a temperaturas bajas crea entornos de protones más homogéneos y unas bandas correspondientes al agua más estrechas.

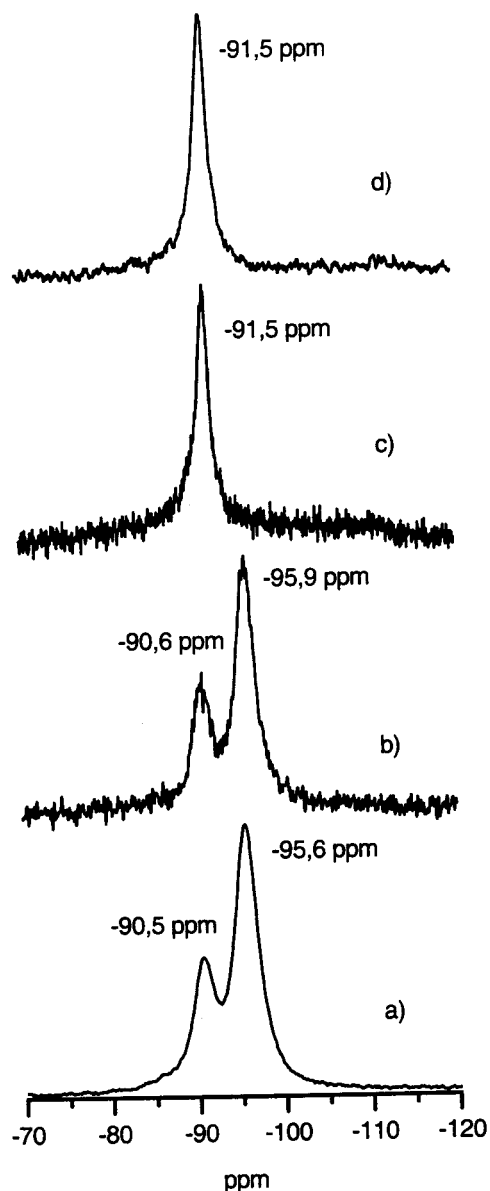
### **Estudio mediante Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido bajo Giro en Ángulo Mágico de silicio ( $^{29}\text{Si}$ MAS NMR)**

El seguimiento de los cambios producidos en la red bidimensional de la esmectita se ha completado con el estudio del principal constituyente de las láminas gracias a la técnica Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido de  $^{29}\text{Si}$ . Se ha utilizado para la adquisición de la señal una secuencia de pulso simple con desacoplamiento de protones. En esta sección no se han utilizado técnicas de transferencia de polarización entre los núcleos  $^1\text{H}$  y  $^{29}\text{Si}$  debido a la pérdida de la principal fuente de polarización, los protones de los grupos hidroxilo.

En la figura VII.29 se incluyen los espectros de silicio de las muestras pertenecientes a la batería 5 junto al espectro de la saponita inicial como referencia y la muestra perteneciente a la batería 3 tratada con una disolución de 32 cec de  $\text{Lu}^{3+}$  a 300 °C durante 48 h.

El espectro del sistema tratado a 200 °C durante una semana presenta las dos señales descritas para la saponita inicial, una señal principal centrada a  $\sim -95,9$  ppm

correspondiente a entornos de silicio  $Q^3(0Al)$  y otra señal secundaria a  $\sim -90,6$  ppm correspondiente a entornos de silicio  $Q^3(1Al)$ .<sup>10</sup> Este espectro es compatible con los resultados de Difracción de Rayos X ya mostrados y recuerda los espectros de  $^{29}Si$  MAS



**Figura VII.29.** Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido de  $^{29}Si$  adquiridos a través de un pulso simple con desacoplamiento de protones. a) saponita natural, b) 300 mg de saponita tratada con 50 ml de disolución conteniendo 32 cec de lutecio a  $200^{\circ}C$  siete días, c) 300 mg de saponita tratada con 50 ml de disolución conteniendo 32 cec de lutecio a  $200^{\circ}C$  durante catorce días, d) 300 mg de saponita tratada con 50 ml de disolución conteniendo 32 cec de lutecio a  $300^{\circ}C$  durante 48 h.

NMR obtenidos para los tratamientos más severos de la batería 3. Se corrobora, por tanto, la existencia mayoritaria de la estructura de la saponita en esta muestra.



Por último, los espectros de la muestra saponita tratada con 50 ml de disolución con 32 cec de iones lutecio a 200 °C durante 14 días, y la misma tratada a 300 °C durante 48 h, presentan una única banda de silicio centrada a  $\sim -91,5$  ppm asignada a entornos de silicio formando parte de la fase disilicato de lutecio. El tratamiento en las condiciones descritas, 200 °C durante 14 días, causa, en el sistema, la desaparición completa de las señales representativas de la saponita junto a la formación extensiva de la fase disilicato de lutecio.

Los resultados presentados indican que, a temperaturas tan suaves como 200 °C, se consigue la formación completa del disilicato de lutecio consumiendo en su síntesis la fuente de silicio, siempre que la cantidad de lutecio no suponga una limitación estequiométrica en la reacción.

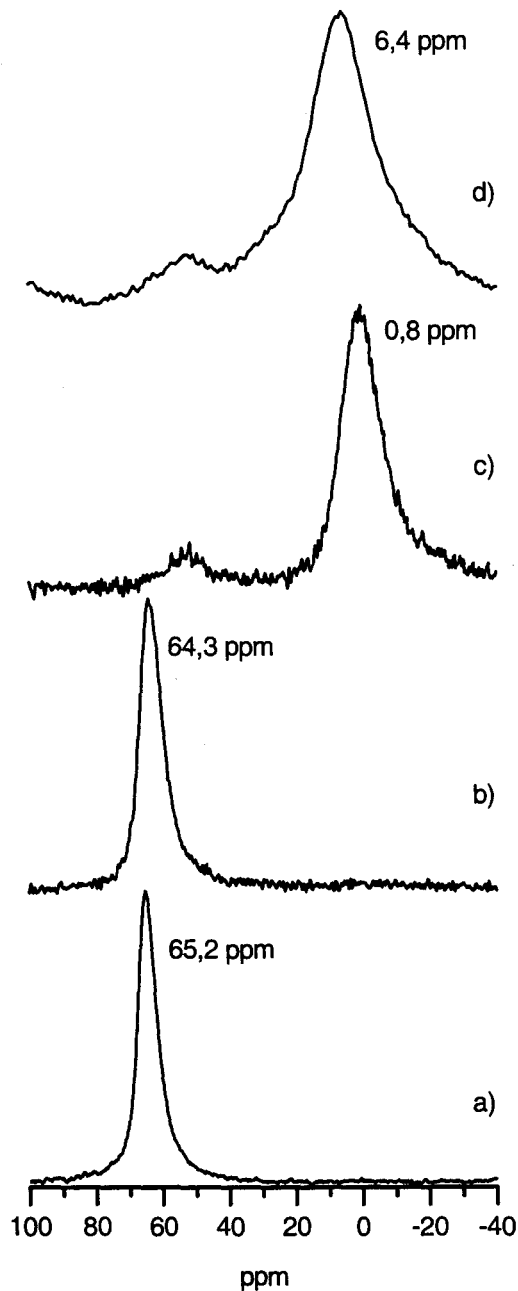
### **Estudio mediante Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido bajo Giro en Ángulo Mágico de aluminio ( $^{27}\text{Al}$ MAS NMR)**

Los espectros de  $^{27}\text{Al}$  adquiridos a través de un pulso simple con desacoplamiento de protones de las muestras de la batería 5 se han representado en la figura VII.30 junto al espectro de la saponita inicial y de la muestra tratada con 32 cec de  $\text{Lu}^{3+}$  a 300 °C durante 48 h.

El sistema tratado durante una semana a 200 °C exhibe en el espectro de aluminio una única señal centrada a  $\sim 64,3$  ppm asignado a entornos de aluminio tetraédrico coincidiendo con el pico que presenta una saponita natural, aunque de una anchura algo mayor. Este resultado, una vez más, es consistente con los mostrados para esta muestra e implica una presencia mayoritaria de la estructura de la saponita.

En la parte superior de la figura VII.30 se incluyen los espectros de aluminio de la muestra tratada a 200 °C durante 14 días y la muestra tratada a 300 °C durante 48 h. Desaparece en ambos espectros la señal correspondientes a entornos  $q^3(0\text{Al})$  y aparecen dos señales nuevas en cada espectro, una situada a ca. 52 ppm,  $\text{Al}^{\text{IV}}$  en ambos casos, y otra a ca. 0,8 ppm en la muestra tratada a 200 °C durante 14 días y a ca. 6,4 ppm en la muestra tratada a 300 °C durante 48 h,  $\text{Al}^{\text{VI}}$ .

La banda correspondiente a aluminio octaédrico en el espectro de la muestra tratada a 300 °C durante 48 h presenta una anchura considerablemente mayor deduciendo un aumento del desorden en los entornos de aluminio.



**Figura VII.30.** Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido de  $^{27}\text{Al}$  adquiridos a través de un pulso simple con desacoplamiento de protones. a) saponita natural, b) 300 mg de saponita tratada con 50 ml de disolución conteniendo 32 CEC de lutecio a 200° C siete días, c) 300 mg de saponita tratada con 50 ml de disolución conteniendo 32 CEC de lutecio a 200° C durante catorce días, d) 300 mg de saponita tratada con 50 ml de disolución conteniendo 32 CEC de lutecio a 300° C durante 48 h.

El proceso de lixiviación sufrido por la esmectita y la formación de la fase disilicato de lutecio producen, en el sistema, cambios drásticos en la estructura predefinida del aluminosilicato.

Una correcta asignación de la banda de aluminio octaédrico aparecida tras el tratamiento hidrotérmico requeriría un estudio más exhaustivo del sistema mediante el uso de técnicas de análisis más sofisticadas, como la presentada en el capítulo V. En esta ocasión no ha sido posible la identificación del origen del aluminio octaédrico por técnicas de transferencia de polarización entre los núcleos  $^1\text{H}$  y  $^{27}\text{Al}$ , debido a la pérdida sufrida de la principal fuente de polarización del sistema, los grupos hidroxilo estructurales.

Los experimentos pertenecientes a la batería 5 suponen finalmente un acercamiento a las condiciones reales de almacenamiento, propuesto para los residuos radiactivos de alta actividad, en formaciones geológicas profundas. Los resultados analizados indican que a partir de un silicato laminar y una disolución conteniendo iones lutecio, además del proceso de interacción iónica se consigue, en un tiempo de reacción de catorce días y a temperaturas tan suaves como  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , la formación de la fase covalente  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  constituyendo un método efectivo en la retención de radionucleidos. Se llega incluso a términos de destrucción completa de la red bidimensional de la saponita en el caso de que la cantidad de iones lutecio no constituya una limitación estequiométrica en el desarrollo de la reacción. La esmectita permanece activa hasta su total desaparición siendo el proceso un verdadero mecanismo de síntesis y obteniéndose de forma aislada la nueva fase disilicato de lutecio.

## Referencias

---

- (1) T. Mozas, S. Bruque, A. Rodríguez. Effect of thermal treatment on lanthanide montmorillonite: Dehydration. *Clay Miner.* (1980), **15**, 421-428.
- (2) J.C. Davidtz, P.F. Low. Relation between crystal-lattice configuration and swelling of montmorillonites. *Clay and Clay Miner.* (1970), **18**, 325-332.
- (3) M.D. Alba, A.I. Becerro, M.A. Castro, A.C. Perdigón. Hidrotermal reactivity of Lu-saturated smectites: Part I. A long-range order study. *Am. Miner.*(2001), **586**, 115-123.
- (4) G.F. Walker. Trioctahedral minerals in Scottish soil-clays. *Miner. Mag.*, **29**, (1950), 72-84.
- (5) R.C. Mackenzie. Hydration characteristic of montmorillonite. *Ber. Deut. Keram. Ges.* (1964), **41**, 696-707.
- (6) M.D. Alba, A.I. Becerro, M.A. Castro, A.C. Perdigón. High-resolution  $^1\text{H}$  MAS NMR spectra of 2:1 phyllosilicates. *Chem. Comm.* (2000), 37-38.
- (7) M.D. Alba, A.I. Becerro, M.A. Castro, A.C. Perdigón. Hydrothermal reactivity of Lu-saturated smectites: Part II. A short-range order study. *Am. Miner.*, (2001), **86**, 124-131.
- (8) A. Corma, A. Mfsud, E. Sanz. Influence of the chemical-composition and textural characteristics of Palygorskite on the acid leaching of octahedral cations. *Clay Miner.* (1987), **22**, 225-232.
- (9) F. Libeau (1985) Structural chemistry of silicates: ed. F. Libeau; Springer-Verlag, Berlín
- (10) E. Lipmaa, M. Mägi, A. Samoson, G. Engelhart, A.R. Grimmer. Structural studies of silicates by solid-state high resolution  $^{29}\text{Si}$  NMR. *J. Am. Chem. Soc.* (1980), 4889-4893.

(11) J.G. Thompson.  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy of 2:1 clay minerals. *Clay Miner.* (1984), **19**, 229-236.

(12) R.A. Kinsey, R.J. Kirkpatrick, K.J. Hower, K.A. Smith, E. Oldfield. High resolution aluminium-27 and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of layer silicates, including clay minerals. *Am. Miner.* (1985), **70**, 537-548.

(13) J. Sanz, J.M. Serratosa, G. Engelhart, A.R. Grimmer.  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  High Resolution MAS-NMR Spectra of Phyllosilicates. *J. Am. Chem. Soc.* (1984), **106**, 4790-4793.

## **VIII. CONCLUSIONES**

1. El sistema de reacción formado por el silicato saponita natural y una disolución conteniendo iones lutecio ha resultado de reactividad similar para formar disilicato de lutecio, bajo condiciones hidrotérmicas, que la saponita homoionizada en este catión.  
La elevada movilidad de los cationes bajo las mencionadas condiciones, junto a la capacidad de difundir por la superficie completa del mineral, debe ser la causa de esta reactividad similar.
2. El aumento progresivo de la concentración de iones lutecio conllevó un aumento en la producción de la fase disilicato, más allá de la producción observada en la saponita homoionizada, limitada en iones lutecio por la capacidad de cambio del mineral.  
Esta formación se extiende, para sistemas conteniendo el mismo número de iones lutecio y silicio, hasta la destrucción total de la saponita natural. En consecuencia, el material presenta una elevada actividad como *fijadores* de residuos radioactivos de alta actividad.
3. Este hallazgo es igualmente observable para temperaturas tan bajas como 200°C, cuando el tratamiento se realiza durante dos semanas. Esta temperatura, del orden de las esperadas en los almacenamientos geológicos profundos de residuos radioactivos de alta actividad, resulta de un atractivo interés en cuanto a la aplicación analizada.
4. En la reacción de formación de la fase disilicato, la cantidad de agua influye de manera directa en la extensión de la reacción. Para cantidades iguales de lutecio, la reactividad varía en función tanto de la concentración del reactivo como de la cantidad de agua total.
5. En cuanto a la metodología desarrollada, las medidas de resonancia magnética nuclear de protones permiten conocer la acidez inherente de un sólido de manera directa. Esta metodología ha de modificar el modo de estudio de esta propiedad en el futuro.
6. Las medidas bidimensionales de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H} \leftrightarrow ^{27}\text{Al}$  no sólo informan del número de coordinación de los núcleos aluminio, sino que también establecen la localización precisa del ión dentro del sólido

# UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes  
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de  
D. Isa Carolina Pedrique Allen  
titulada Estudio de la síntesis de  $\text{Li}(\text{NO}_2)_2/\text{H}_2\text{O}$  en condiciones hidrotermales

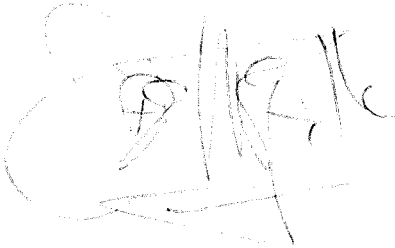
se acordó otorgarle la calificación de Sobresaliente con honores  
por unanimidad

Sevilla, 2 de Diciembre 2002

El Vocal,



El Presidente



El Vocal,



El Secretario,



El Vocal,



El Doctorado,

