



UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Centro Politécnico Superior



Departamento de Ingeniería Química y
Tecnologías del Medio Ambiente

ESTUDIO DEL HINCHAMIENTO DE SILICATOS LAMINARES CON LÍQUIDOS IÓNICOS

**Proyecto Fin de Carrera
Ingeniería Química**

Autora: Beatriz Aranda Ferrández
Director: Alejandro Galve Guinea

Convocatoria: Marzo 2011

Mi más sincero agradecimiento a todos los que han hecho posible la realización de este proyecto, en especial:

a Alejandro Galve y a los doctores Joaquín Coronas y Carlos Téllez, por su tiempo e inestimable ayuda;

a mis amigos de clase, por su apoyo y por todo el tiempo compartido durante esta larga etapa como estudiante;

a Ángel, por haber estado siempre ahí en estos últimos años;

y, por último, a mis padres (Justo y Marisa) y a mis hermanos (Luis y Javier), por su enorme paciencia y confianza en mi.

RESUMEN

El presente proyecto se enmarca dentro de la investigación de materiales nanoestructurados del grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza y del Instituto de Nanociencia de Aragón (INA). Se ha partido de diferentes silicatos laminares: JDF-L1, Nu-6(1) y AM-4 ya utilizados en el Departamento con el objeto de mejorar los procesos químicos y de proponer nuevas aplicaciones.

Estos materiales nanoestructurados tienen diferentes aplicaciones en el campo de la ingeniería química y de la industria en general como son la síntesis de membranas y materiales compuestos, catalizadores, etc... Por otra parte, los líquidos iónicos son unas sustancias que se están revelando como muy potentes agentes químicos para sintetizar y modificar materiales nanoestructurados.

Se ha realizado la síntesis de cada uno de los silicatos laminares tomando como referencia los procedimientos seguidos hasta ahora en el Departamento. A su vez, se ha llevado a cabo la selección de una serie de líquidos iónicos que pudieran servir como agentes de intercalación para cada silicato laminar.

Se ha conseguido un método para la intercalación de JDF-L1 con uno de los líquidos iónicos. También se ha encontrado una nueva estructura, por determinar, al tratar este mismo silicato con otro de los líquidos.

Todos los materiales obtenidos se han caracterizado con diversas técnicas como son el análisis termogravimétrico (TGA), la difracción de rayos X (XRD), la espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), la adsorción de nitrógeno y la microscopía electrónica de barrido (SEM).

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| 1. Introducción teórica | 1 |
| 1.1 Materiales laminares. JDF-L1, Nu-6(1) y AM-4 | 1 |
| 1.1.1 Titanosilicatos | 1 |
| 1.2 Líquidos iónicos | 4 |
| 1.3 Procesos de hinchamiento y deslaminación | 5 |
| 1.4 Indexación de la estructura y refinamiento Pawley | 6 |
| 1.5 Objetivo y alcance | 7 |
| 2. Procedimiento experimental | 9 |
| 2.1 Síntesis de silicatos laminares | 9 |
| 2.1.1 Síntesis de JDF-L1 | 9 |
| 2.1.2 Síntesis de Nu-6(1) | 9 |
| 2.1.3 Síntesis de AM-4 | 10 |
| 2.2 Hinchamiento de silicatos laminares con líquidos iónicos | 10 |
| 2.2.1 Hinchamiento de JDF-L1 | 11 |
| 2.3 Caracterización con diversas técnicas | 14 |
| 2.4 Indexación del JDF-L1 | 15 |
| 3. Resultados | 17 |
| 3.1 Análisis termogravimétrico (TGA) | 17 |
| 3.2 Difracción de rayos X (XRD) | 18 |
| 3.3 Indexación del JDF-L1 protonado | 22 |
| 3.4 Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) | 24 |
| 3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 27 |
| 3.6 Adsorción de nitrógeno | 28 |
| 4. Conclusiones y trabajo futuro | 29 |
| 5. Bibliografía | 31 |
| Anexo I. Materiales porosos. Zeolitas y titanosilicatos | 35 |
| Anexo II. Líquidos iónicos | 41 |
| Anexo III. Procedimiento experimental | 43 |
| Anexo IV. Resultados | 47 |
| Anexo V. Técnicas de caracterización | 63 |

1. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

1.1 Materiales laminares

En este proyecto se va a trabajar con materiales zeolíticos laminares, concretamente la Nu-6(1)^[1], que está constituida básicamente a partir de unidades tetraédricas $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$; con el titanosilicato laminar microporoso tipo OPT (octaédrico-pentaédrico-tetraédrico), concretamente el JDF-L1^[2,3], cuya estructura está formada por tetraedros de SiO_4 y pirámides de base cuadrada TiO_5 ; y, por último, con un titanosilicato laminar consituído por octaedros de TiO_6 y tetraedros de SiO_4 , el AM-4^[4].

La deslaminación de este tipo de materiales tiene aplicaciones muy importantes en catálisis^[5,6] debido al pequeño tamaño de partícula que se puede llegar a producir, con una alta relación área externa/espesor y con un grosor teórico del orden de una lámina individual de cualquiera de los sólidos considerados, lo cual facilita el acceso a sitios activos y a poros. También permiten aumentar la selectividad de membranas mixtas^[7,8] de polímero-zeolita. Por otro lado, se ha reportado la inmovilización de enzimas^[9,10] sobre estas láminas, que presentan grupos hidroxilos y superficies externas ordenadas. Por último, también son de gran utilidad en la producción de materiales nanocomuestos de polímero-silicato deslaminado^[11] con propiedades tensiles mejoradas.

1.1.1. Titanosilicatos

Dentro de los materiales con estructura tipo OPT, los más importantes son los titanosilicatos, entre los que caben destacar los ETS-4 y ETS-10 al ser los primeros que se descubrieron. Este tipo de materiales consisten en unidades de SiO_4 y poliedros MO_n [$n = 5,6$] con $\text{M}=\text{Zr, Sn, Ti}$ ^[12]. Sus principales aplicaciones como polvo cristalino tienen que ver con el intercambio iónico de metales^[13] y con la adsorción de pequeñas moléculas con amoniaco^[14]. Para otras aplicaciones como la separación de mezclas de H_2/N_2 , H_2/CO_2 y $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_6$, se han preparado membranas de umbita^[15], titanosilicato con fórmula molecular $\text{K}_2(\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2})\text{Si}_3\text{O}_9 \bullet \text{H}_2\text{O}$ ^[16] que se puede sintetizar con diferentes estructuras isomórficas: $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \bullet \text{H}_2\text{O}$ ^[17], $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9 \bullet \text{H}_2\text{O}$ ^[18], $\text{K}_2\text{SnSi}_3\text{O}_9 \bullet \text{H}_2\text{O}$ ^[19] y $\text{K}_2\text{ZrGe}_3\text{O}_9 \bullet \text{H}_2\text{O}$ ^[20]. De esta forma existen dos titanosilicatos laminares, el JDF-L1 y el AM-4, que se describen a continuación.

El JDF-L1 es un titanosilicato laminar de fórmula empírica $\text{Na}_4\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22} \bullet 4\text{H}_2\text{O}$, con una estructura consistente en pirámides de base cuadrada TiO_5 (ver Figura 1) donde cada uno de los vértices está unido a tetraedros SiO_4 formando láminas continuas $[\text{TiO} \bullet \text{O}_4(\text{SiO}_3)_4]$, sólo hay uniones Si-O-Si, Ti-O-Si pero no Ti-O-Ti. Ocluidos entre las láminas hay cationes de sodio, para compensar la carga negativa de la estructura, y moléculas de agua.

El armazón Ti/Si-O es rígido pero los cationes interlaminares son intercambiables al no formar parte de este armazón. Los anillos condensados de seis miembros tienen apertura lo suficientemente grande como para permitir la difusión, a lo largo de planos, de pequeñas moléculas como el H₂^[2,21]. El JDF-L1 ha sido recientemente deslaminado^[22] para obtener el material denominado UZAR-S1.

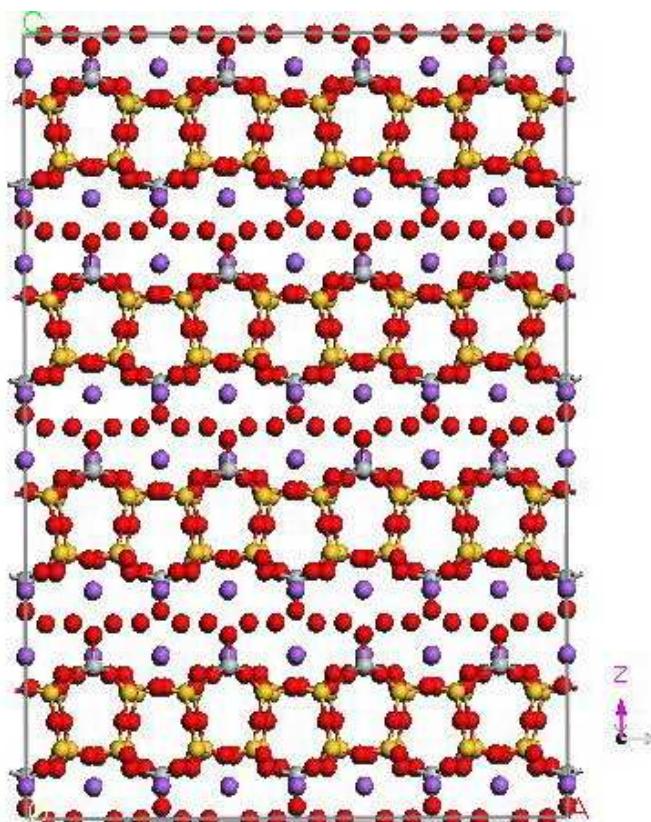


Figura 1: Representación de JDF-L1 a lo largo de la dirección [010]. Gris: octaedros de Ti; marrón: tetraedros de Si; rojo: O; morado: Na⁺.

El AM-4 es un titanosilicato laminar de fórmula empírica Na₃(Na,H)Ti₂O₂(Si₂O₆)₂. Su estructura, tal como se muestra en la Figura 2, está compuesta por octaedros de TiO₆ y tetraedros de SiO₄ que forman capas perpendiculares a la dirección cristalográfica. Cada capa consiste en sándwiches de cinco pisos y entre cada capa hay cationes de sodio y moléculas de agua. En concreto, la mitad de los sodios está en los espacios interlaminares y el resto en el interior de las láminas. A diferencia del JDF-L1, éste tiene uniones Ti-O-Ti, la principal característica de esta estructura son las cadenas en zigzag de octaedros TiO₆ unidos por los bordes y conectados por los vértices con tetraedros de SiO₄^[23].

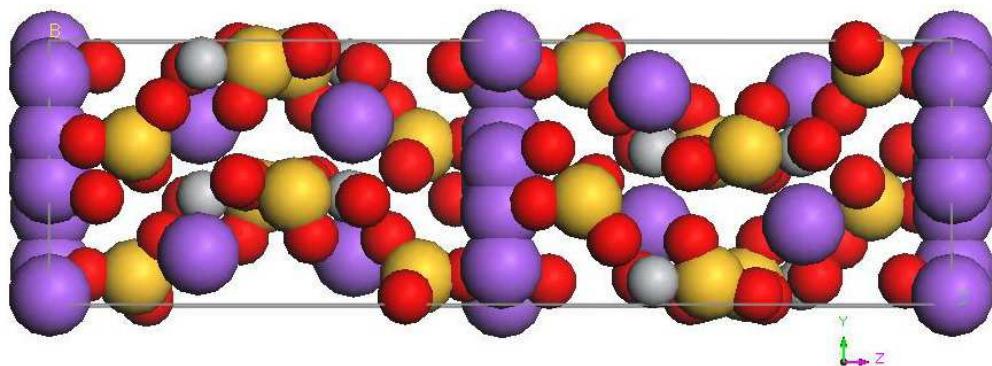


Figura 2: Estructura del titanosilicato AM-4 a lo largo de la dirección [100]. Gris: octaedros de Ti; marrón: tetraedros de Si; rojo: O; morado: Na^+ .

Dentro del grupo de las zeolitas, existen zeolitas laminares como las MCM-22P^[24], PREFER^[25] y Nu-6(1) que pueden dar lugar a materiales porosos deslamинados o exfoliados como son la ITQ-2^[26], ITQ-6^[27] e ITQ-18^[28], respectivamente.

Concretamente, la Nu-6(1) es un aluminosilicato laminar de fórmula empírica $\text{C}_{40}\text{N}_8\text{Si}_{24}\text{O}_{52}$. Su estructura consiste en láminas formadas por tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ y $[\text{SiO}_3\text{OH}]$ (ver Figura 3). Entre capa y capa existen moléculas de 4,4'- bipiridina. Esta zeolita puede tener aluminio sustituyendo al silicio y formando tetraedros $[\text{AlO}_4]$ ^[1].

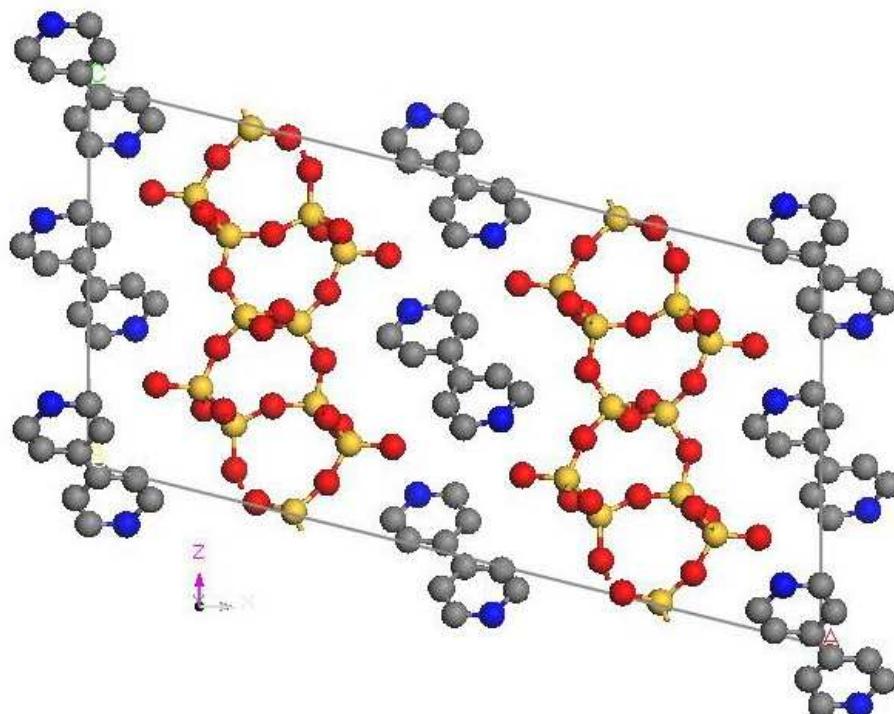


Figura 3: Representación de la Nu-6(1) a lo largo de la dirección [010]. Marrón: Si; rojo: O; gris: H; azul-gris-gris claro: 4,4'-bipiridina.

1.2 Líquidos iónicos

Una importante característica de los líquidos iónicos es la posibilidad de ajustar sus propiedades variando las estructuras de cationes e iones. En este proyecto se han seleccionado tres tipos de líquidos iónicos, unos basados en imidazol, otros basados en piridinio y otros en la capacidad eutéctica de la urea con otros compuestos^[29]:

- Líquidos iónicos basados en imidazol: Gilman y cols.^[30] usaron varias sales de trialquil imidazol que contenían, además de dos grupos metil, una tercera cadena alquil adjunta al imidazol a través de uno de los nitrógenos que contiene éste^[29]. En este caso se eligieron dos: Bromuro de 1-etil-3-metil imidazol (EMIM) y cloruro de 1-hexil-3-metil imidazol (HXMIM).
- Líquidos iónicos basados en fosfonio, piridinio, quinolinio: Byrne y cols.^[31] produjeron silicatos laminares modificados con trihexiltetradecil fosfonio tetrafluoroborato y muestran una expansión del espacio basal, mejorando la estabilidad térmica^[29]. Se eligió concretamente Tetrafluoroborato de N-etil piridinio (Etpy)
- Líquidos iónicos basados en la capacidad de la urea de formar mezclas eutéticas con otros compuestos: No es un líquido iónico propiamente dicho pero lo trataremos para tal función. En este caso interesaba un compuesto que pudiera penetrar fácilmente en las láminas de los silicatos laminares a estudiar. Por ello, se escogió entre todos posibles el cloruro de colina que era el que poseía un menor tamaño^[32].

La estructura de cada uno de ellos se muestra en la Figura 4:

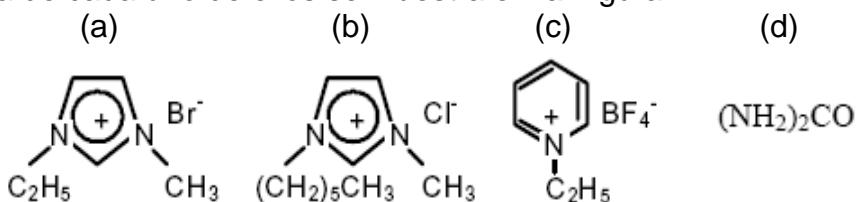


Figura 4: Estructura de los distintos líquidos iónicos^[29]: a) Bromuro de 1-etil-3-metil imidazol; b) Cloruro de 1-hexil-3-metil imidazol; c) Tetrafluoroborato de n-etil piridinio; d) Urea.

1.3 Hinchamiento y deslaminación

En la Figura 5 se muestra un esquema de toda la secuencia de productos que pueden obtenerse a partir de precursores laminares combinando los procesos de hinchamiento, calcinación y deslaminación:

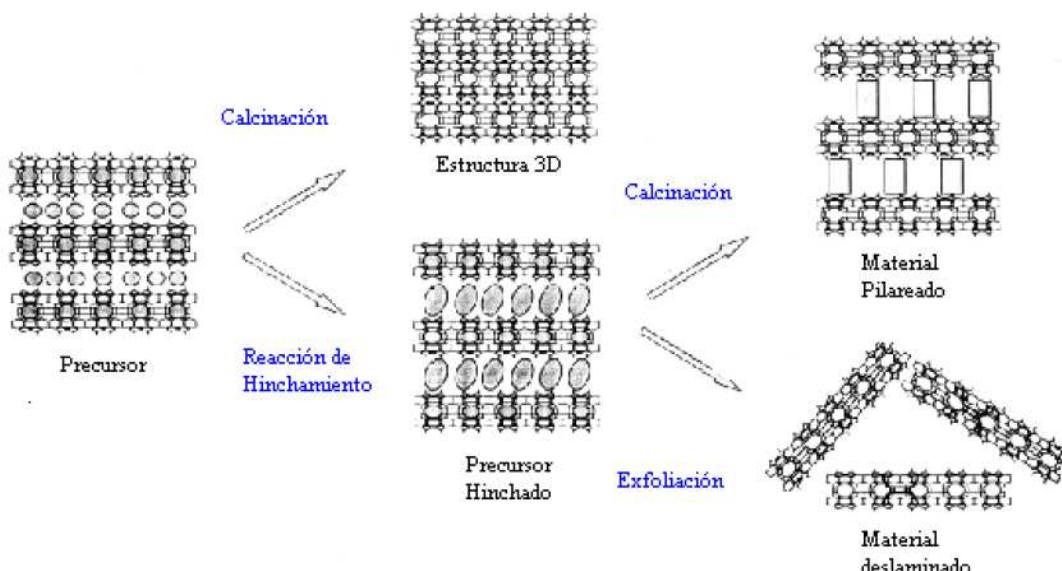


Figura 5: Secuencia de productos de las etapas de hinchamiento y deslaminación^[28].

Los materiales bidimensionales laminares se caracterizan por contener enlaces relativamente débiles entre las láminas. En principio éstas pueden separarse mediante intercalación de moléculas huésped^[33].

La intercalación es una reacción de intercambio iónico. Esta reacción tiene lugar de forma reversible cuando un ión de una disolución se intercambia por otro de igual signo que se encuentra unido a la partícula; el material sobre el que se realiza intercambio generalmente es insoluble en el medio de reacción. Si el nuevo catión intercalado es de mayor volumen que el original se produce un aumento de la separación laminar, lo que queda reflejado en la difracción de rayos X mediante un desplazamiento a ángulos más bajos del pico relacionado con el espaciado entre láminas. A este hecho se le denomina hinchamiento o expansión.

Esta capacidad de modificar tanto el espaciado interlaminar como la disposición espacial de las láminas en los sólidos laminares se ha utilizado para generar nuevos materiales porosos con aplicaciones en campos como la catálisis. Las arcillas y los titanatos pilareados son ejemplos de catalizadores con tamaños de poros mayores y controlados^[33].

Las arcillas han demostrado que pueden hincharse mediante intercambio de sus cationes por otros de mayor tamaño; así por ejemplo el grado de separación interlaminar de las arcillas denominadas esmectitas^[34] depende del

tamaño del catión y de su estado de hidratación y el proceso de hinchamiento está controlado mediante un balance de fuerzas de atracción y repulsión^[35].

Al igual que con las arcillas, los titanatos pueden ser pilareados para producir, después de calcinación, materiales más porosos y térmicamente estables^[36]. El pilareado de titanatos consiste en un primer hinchamiento con alquilamina seguido de otro intercambio con polioxocation. Sin embargo, aunque los materiales resultantes mostraron un aumento de la superficie externa éste no era elevado. Fue en 1991 cuando se reportó el pilareado de un titanosilicato con un segundo hinchamiento con tetraetil ortosilicato (TEOS) cuando se consiguieron óxidos metálicos laminares con alta superficie externa^[36, 37].

La deslaminación o exfoliación es un proceso que se aplica sobre el material hinchado y consiste en la separación de las láminas, seguida de la eliminación del catión orgánico de intercambio. Este proceso supone un cambio estructural importante ya que por un lado, se reduce el tamaño de los cristales originales produciendo láminas de espesor del orden de pocos nanómetros; y, por otro lado, se conduce a un gran aumento de superficie externa y a una fuerte disminución de la microporosidad. También se ha demostrado que mejora la accesibilidad de los sitios catalíticos sin disminuir su actividad.

1.4 Indexación de la estructura y refinamiento Pawley

En un patrón de difracción cada familia de planos produce un único pico que puede ser definido por los tres subíndices característicos de la familia de planos. Cada reflexión puede ser representada por la fórmula:

$$Q = h \cdot a^* + k \cdot b^* + l \cdot c^*$$

Siendo a^* , b^* y c^* los parámetros de celda de la celda unidad recíproca.

El indexamiento consiste en obtener un sistema cristalino con sus correspondientes parámetros de celda y asignar una familia de planos a cada pico del difractograma de forma que se adecúe al patrón de difracción obtenido^[38]. Los parámetros a obtener son el sistema cristalino, los parámetros de celda (longitudes y ángulos, algunos de ellos vienen definidos por el sistema cristalino) y los índices hkl de cada difracción. Para ello la ecuación anterior se modifica:

$$\frac{1}{d^2} = A \cdot h^2 + B \cdot k^2 + C \cdot l^2 + 2 \cdot D \cdot k \cdot l + 2 \cdot E \cdot h \cdot l + 2 \cdot F \cdot h \cdot k$$

$$A = a^* a^*, B = b^* b^*, C = c^* c^*$$

$$D = b^* c^*, E = c^* a^*, F = a^* b^*$$

Para resolver la ecuación se deben conocer el sistema cristalino y sus parámetros o los índices de las reflexiones para obtener el sistema cristalino.

Lo normal es presuponer un sistema cristalino y ajustar los índices cambiando los parámetros de celda. Existe un gran número de algoritmos para realizar la indexación, los más usados son TREOR^[39] e ITO, en este proyecto se utilizó TREOR.

Conociendo la celda unidad es posible simular su difractograma ya que viene determinada por la siguiente fórmula:

$$I(\theta) = \sum_{hkl} p_{hkl} (2\theta - 2\theta_{hkl}) I_{hkl}$$

$$I_{hkl} = M_{hkl} P_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2$$

donde

M_{hkl} : multiplicidad de la reflexión;

hkl , P_{hkl} : corrección de orientación preferida;

$p_{hkl}(2\theta - 2\theta_{hkl})$: función de forma apropiada (Gaussian, Lorentz, Pseudo-Voight, Pearson...).

Mediante un método iterativo y minimizando una función error es posible refinar diversos parámetros de la celda unidad así como modelos atómicos del interior de la celda y obtener diversos parámetros de forma de los picos del difractograma^[40,41].

En este proyecto se utilizó el refinamiento Pawley, que permite refinar los parámetros de celda independientemente de su contenido. En los cálculos de este algoritmo no se tiene en cuenta el interior de la celda unidad. Este método permite refinar picos independientemente para cada pico esperado por la ley de Bragg.

1.5 Objeto y alcance

A lo largo del presente proyecto existen cuatro objetivos fundamentales que se mencionan a continuación:

- 1.- Síntesis de los diferentes materiales laminares utilizados: JDF-L1, Nu6(1) y AM-4 por procedimientos ya utilizados en el departamento.
- 2.- Selección de los líquidos iónicos utilizados que servirán como agentes de intercalación para los distintos silicatos nombrados anteriormente.
- 3.- Reacciones de hinchamiento de las zeolitas y titanosilicatos con los diferentes líquidos iónicos y estudio de la influencia de diversos factores en los resultados. Estos factores son la temperatura, el tiempo de reacción y la concentración de líquido iónico en cada caso.

4.- Caracterización de los materiales obtenidos mediante diversas técnicas analíticas: Difracción de rayos X (XRD) que permitirá saber la conformación molecular en cada caso, análisis termogravimétrico (TGA) para poder determinar las pérdidas de peso de cada material, espectometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) que servirá para caracterizar las muestras desde el punto de vista cualitativo basándose en la absorbancia de determinados grupos funcionales, microscopía electrónica de barrido (SEM) con la que se podrá observar la disposición de las láminas, adsorción de nitrógeno para medir la superficie específica de las muestras seleccionadas. Para llevar a cabo esta última técnica será necesaria la calcinación de la muestra.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de silicatos

2.1.1 Síntesis de JDF-L1:

La síntesis se llevo a cabo tal y como se describe en el artículo de Rubio y cols.^[42] Los reactivos empleados fueron hidróxido sódico (lentejas, Scharlab), agua destilada, solución de silicato de sodio (27% en peso de SiO₂, 8% en peso de Na₂O, 65% en peso de H₂O, Sigma Aldrich) y una solución de cloruro de titanio (III) (20% en peso de H₂O con 3% en peso de HCl, Alfa Aesar). Se preparó un gel con la siguiente composición molar 4,2 SiO₂:TiO₂:2,9 Na₂O:101 H₂O. Siguiendo el procedimiento, se elaboró una solución alcalina mezclando 10,05 g de silicato de sodio con 1,42 g de NaOH y 6,54 g de H₂O sobre la que se añadieron 6,75 mL de la solución violeta de TiCl₃ con lo que se obtuvieron 26,25 g de gel. Para concluir se agitó el gel una hora, con intensidad decreciente (ya que su fluidez aumenta) a temperatura ambiente. Se midió el pH (a disolución en agua 1:100) que fue de 11 para finalmente ser desgasificado en un baño de ultrasonidos durante tres minutos. Tras ello se añadió a un autoclave de teflón, el cual a su vez se introdujo en la estufa durante aproximadamente 96 horas a 230°C. El producto fue lavado exhaustivamente con agua y centrifugado a 10000 rpm durante diez minutos, este procedimiento se repitió tres veces, el producto se secó a 100 °C durante 24 horas, aproximadamente se obtuvieron 3,8 g de JDF-L1. Se molieron 79 mg de esta síntesis que se añadieron como semillas a una nueva síntesis hidrotermal siendo esta vez el tiempo de síntesis 24 h. El producto se lavó con agua destilada y centrifugó a 10000 rpm durante 10 minutos. Este procedimiento se repitió tres veces y posteriormente se secó a 100 °C durante 24 h.

2.1.2 Síntesis de Nu-6(1):

La síntesis se llevo a cabo tal y como se describe en el trabajo de Gorgojo y cols.^[43] Se disolvieron 1,82 g de 4,4'-bipiridina (Sigma Aldrich) en 10,08 g de etanol (Alfa Aesar) constituyendo la disolución A. Por otro lado se preparó la disolución B, para la cual 20,06 g de silicato de sodio (27% en peso de SiO₂, 8% en peso de Na₂O, 65% en peso de H₂O, Sigma Aldrich) se diluyeron en 13,38 g de agua destilada. Finalmente, se disolvieron 0,62 g de sulfato de aluminio (Alfa Aesar) y 1,52 g de ácido sulfúrico (98 %, Sigma Aldrich) en 22,78 g de agua destilada formando la disolución C. La composición molar de la mezcla es la siguiente: 0,12 4,4'-bipiridina: SiO₂: 0,03 Al₂(SO₄)₃: 30,3 H₂O Se añadieron sucesivamente las disoluciones B y C sobre la A con agitación vigorosa y se metió en un autoclave de teflón y éste, a su vez, en una estufa. Después de cuatro días a 120 °C con rotación, los sólidos son aislados por

filtración y lavados con agua destilada hasta alcanzar un pH de 7. Para terminar se secó en una estufa a 100 °C durante aproximadamente 24 horas.

2.1.3 Síntesis de AM-4:

La síntesis se llevó a cabo tal y como se describe en el trabajo de Ambrog y cols.^[44] Los reactivos empleados fueron una disolución de silicato de sodio (27% en peso de SiO₂, 8% en peso de Na₂O, 65% en peso de H₂O, Sigma Aldrich), agua destilada, hidróxido de sodio (lentejas, Scharlab) y TiO₂ (99,8 %, polvo, Merck). Se preparó el gel añadiendo sobre 10,05 g de la disolución de silicato de sodio, 1,42 g de NaOH, 6,55 g de agua destilada y 0,855 g de TiO₂. Este gel, cuya composición molar es 2,9 Na₂O: 4,2 SiO₂:TiO₂: 68 H₂O, se agitó a temperatura ambiente durante una hora. Tras la agitación, se midió el pH a dilución en agua 1:100, teniendo éste un valor de aproximadamente 12. Despues, se introdujo el gel en un autoclave y se metió en una estufa a 230°C durante 6h. Finalmente, se extrajo el producto del autoclave, se diluyó en agua destilada y se centrifugó tres veces en las mismas condiciones que las síntesis anteriores. El producto limpio se secó en una estufa a 100 °C durante 24 horas.

2.2 Hinchamiento de silicatos laminares

En la Tabla 1 se puede ver un resumen de las condiciones llevadas a cabo al tratar los tres silicatos laminares con los distintos líquidos iónicos:

L.I. 1: urea+cloruro de colina

L.I. 2: bromuro de 1-etil-3-metil imidazol

L.I. 3: cloruro de 1-hexil-3-metil imidazol

L.I. 4: tetrafluoroborato de n-etil piridinio

Se utilizaron dos aminas: bromuro de hexadecil trimetilamonio y nonilamina.

1x, 2x: se refiere a la proporción entre el silicato laminar y el líquido iónico (1:1, 1:2 respectivamente).

Tabla 1: Cuadro resumen de las condiciones utilizadas en el tratamiento de cada líquido iónico (ver Figura 4) con los silicatos laminares.

| | JDF-L1 | Nu6(1) | AM-4 |
|--|--|---|---|
| | Condiciones | Condiciones | Condiciones |
| L.I. 1 | T(°C)=80,100,120, 140 y 160. t _{reacción} (h)=16. | T(°C)=80,100,120 y 140. t _{reacción} (h)=16. | T(°C)=80, 100,120 y140. t _{reacción} (h)=16. |
| L.I. 1 + bromuro de hexadecil trimetilamonio | T(°C)=80, 100,120 y140. t _{reacción} (h)=16. | T(°C)=80, 100,120 y140. t _{reacción} (h)=16. | - |
| L.I. 1 + nonilamina | T(°C)=40, 60, 80, 100, 120 y 140. | - | - |

| | | | |
|--------|---|---|---|
| L.I. 2 | T(°C)=60, 80. t _{reacción(h)} =1, 6, 16. Rel.molar=1x, 2x. | - | - |
| L.I. 3 | T(°C)=60, 80. t _{reacción(h)} =1, 6, 16. Rel.molar=1x, 2x. | - | - |
| L.I. 4 | T(°C)=60, 80. t _{reacción(h)} =1, 6, 16. Rel.molar=1x, 2x. | - | - |

Además de estos experimentos se llevaron a cabo los siguientes:

- JDF-L1 protonado tratado con L.I. 4 en condiciones: 1x 16h 60 °C; 1x 16h 80 °C; 2x 16h 80 °C.
- Nu-6(1) tratado con L.I. 1 en las siguientes condiciones:
Con arginina a pH's: 5,52, 7,80 y 9,09.
Con bromuro de hexadecil trimetilamonio a pH 8.
Con bromuro de hexadecil trimetilamonio y TPAOH a pH's 10,92 y 13.

2.2.1 Hinchamiento de JDF-L1:

- Tratamiento con urea+cloruro de colina

El líquido iónico se preparó según Abbot y cols.^[32].

Se añadieron 11,63 g de cloruro de colina a 10 g de urea (1 cloruro de colina: 2 urea), se introdujeron en un matraz y se calentaron a 100 °C en un baño de glicerina (Alfa Aesar) durante unos minutos. A continuación, cuando ya estaban fundidos, se añadieron 200 mg de JDF-L1. La mezcla se dejó reaccionar durante 16 horas a la temperatura de operación en cada caso (80, 100, 120, 140, 160 °C) con reflujo y agitación. Al cabo de este tiempo, el sólido se lavó exhaustivamente con agua destilada y se separó el sólido por centrifugación (15 minutos a 10000 r.p.m.). El proceso de lavado-centrifugación se repitió tres veces. El material limpio se secó en la estufa durante 5 horas a 80 °C.

Por otra parte, el experimento a 100 °C se repitió sedimentando y separando finos y gruesos, que se lavaron posteriormente de forma exhaustiva y secados en una estufa durante 5 horas a 80 °C.

- Tratamiento con urea+cloruro de colina+bromuro de hexadecil trimetilamonio

Se añadieron 11,63 g de cloruro de colina a 10 g de urea (1 cloruro de colina: 2 urea), se introdujeron en un matraz y se calentaron a 120 °C en un baño de glicerina (Alfa Aesar) durante unos minutos. Una vez que la mezcla

estaba fundida se añadieron 1,16 g (3,1828 mmoles) de bromuro de hexadecil trimetilamonio bajando la temperatura hasta la de trabajo, en cada caso (80, 100, 120, 140 °C). A continuación, se añadieron 200 mg de JDF-L1 ($2,4213 \cdot 10^{-4}$ moles) de tal forma que la relación molar fue 1 JDF-L1: 13,14 bromuro de hexadecil trimetilamonio. La mezcla se dejó reaccionar durante 16 horas a la temperatura de operación con reflujo y agitación. Al cabo de este tiempo, el sólido se lavó con agua destilada de forma exhaustiva y se separó por centrifugación (15 minutos a 10000 r.p.m.). El proceso de lavado-centrifugación se repitió cuatro veces. El material limpio se secó en una estufa a 80 °C durante 5 horas.

- Tratamiento con urea+cloruro de colina+nonilamina

Se añadieron 11,63 g de cloruro de colina a 10 g de urea (1 cloruro de colina: 2 urea) introduciéndose en un matraz. La mezcla se calentó a 120 °C en un baño de glicerina (Alfa Aesar) hasta la formación del líquido. Una vez formado el líquido iónico se añadieron 1,7 g (0,011 moles) de nonilamina bajando la temperatura hasta la de operación. Cuando éstos ya habían fundido, se añadieron 200 mg ($2,4213 \cdot 10^{-4}$ moles) de JDF-L1 siendo la relación molar 1 JDF-L1: 45,43 nonilamina. La mezcla se dejó reaccionar durante 16 horas a la temperatura de trabajo con reflujo y agitación. Después de este tiempo, el sólido se lavó con agua destilada y se separó mediante centrifugación (15 minutos a 10000 r.p.m.). Este proceso se repitió tres veces. El material limpio se secó en una estufa durante cinco horas a 80 °C.

- Tratamiento con bromuro de 1-etil-3-metil imidazol

Se introdujeron 185 mg de bromuro de 1-etil-3-metil imidazol, en el caso de 1x, y 25 mL de agua destilada en un matraz, la mezcla se calentó en un baño de glicerina (Alfa Aesar) a 100 °C durante unos minutos. A continuación, cuando ya había fundido, se añadieron 200 mg de JDF-L1. Se dejó todo reaccionar a la temperatura y tiempo de operación en cada caso con reflujo y agitación. Después de este tiempo, el sólido se lavó con agua destilada y se filtró, separando así el sólido. Este proceso de lavado y filtración se llevó a cabo tres veces. El material limpio se secó en una estufa durante cinco horas a 80 °C.

- Tratamiento con cloruro de 1-hexil-3-metil imidazol

Se introdujeron 196 mg de 1-hexil-3-metil imidazol de cloro (condiciones 1x) y 25 mL de agua destilada en un matraz, la mezcla se calentó en un baño de glicerina (Alfa Aesar) a 100 °C durante unos minutos. A continuación, se añadieron 200 mg de JDF-L1. Se dejó todo reaccionar el tiempo y a la temperatura de trabajo correspondientes en cada caso con reflujo y agitación vigorosa. Después de este tiempo, se lavó con agua destilada el sólido y se filtró para separarlo. Este proceso se repitió tres veces. El material limpio se secó en una estufa durante cinco horas a 80 °C.

- Tratamiento con tetrafluoroborato de n-etil piridinio

Se introdujeron en un matraz 189 mg de tetrafluoroborato de n-etil piridinio (1x) y 25 mL de agua destilada, calentándose a 100 °C durante unos minutos en un baño de glicerina (Alfa Aesar). A continuación, se añadieron 200 mg de JDF-L1 y la mezcla se dejó reaccionar durante el tiempo y temperatura de operación correspondiente en cada caso con reflujo y agitación. Después de este tiempo, el sólido se lavó de forma exhaustiva con agua destilada y se separó mediante filtración. El proceso de lavado se repitió tres veces. El material limpio se secó en una estufa durante cinco horas a 80 °C.

- Síntesis de JDF-L1 protonado y tratamiento con tetrafluoroborato de n-etil piridinio

El experimento se llevó a cabo en las siguientes condiciones: concentración 2x; temperatura 80 °C y tiempo de reacción 16 horas, concentración 1x; temperatura 60 °C y tiempo de reacción 16 horas, y concentración 1x; temperatura 80 °C y tiempo de reacción 16 horas.

Para protonar JDF-L1 se añadió ácido acético a 50 mL de agua destilada hasta obtener un pH=4. A continuación, se añadieron 500 mg de JDF-L1 subiendo el pH rápidamente hasta un valor de aproximadamente 8 y agitando continuamente. Por último, se siguió añadiendo ácido acético hasta estabilizar un pH de 4,40 y se dejó durante cuatro minutos agitando. Después se centrifugó durante 10 minutos a 10000 r.p.m., esta operación se repitió tres veces. Una vez lavado el sólido se dejó secar en una estufa a 80 °C durante 5 horas.

Cuando ya se tiene sintetizado el JDF-L1 protonado se llevó a cabo el experimento procediendo como se describe en el apartado anterior en las condiciones ya mencionadas.

- Extracción e intercambio de JDF-L1

Para llevar a cabo el intercambio, se tomó JDF-L1 tratado con urea+cloruro de colina a 120 °C y se disolvió en 25 mL de NaCl (2M). El proceso se llevó a cabo a temperatura ambiente y a 80 °C.

Para la extracción, se tomaron 200 mg de JDF-L1 tratado con urea+cloruro de colina a 120 °C y se añadieron a 25 mL de HCl (37%) en etanol (0,1M). La mezcla se dejó reaccionar durante 8 horas a 55 °C.

Los hinchamientos de los demás silicatos laminares se describen con detalle en el Anexo III.3.

2.3 Caracterización

Una vez realizados los experimentos anteriores se procedió a caracterizar las muestras mediante diferentes técnicas (Anexo V). De esta forma, se sabía si el proceso de hinchamiento ha sido efectivo en cada caso.

Se analizaron las propiedades de las muestras sintetizadas y modificadas mediante termogravimetría (TGA). El método utilizado fue con un calentamiento de 30 °C a 500 °C con una rampa de temperatura de 10 °C/min, en atmósfera de nitrógeno con un caudal de 30 mL(STP)/min. El equipo utilizado fue un modelo Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e.

Se analizaron cada una de las muestras por difracción de rayos X (XRD) para conocer su estructura y parámetros estructurales de las partículas obtenidas después de la síntesis e hinchamiento llevados a cabo con cada silicato laminar. Los difractogramas fueron realizados en un difractómetro modelo Rygaku/Max System por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza con difracción CuK α en el intervalo de 2,5 a 40°, con un paso de 0,03° y tiempo de toma de datos por punto de 1s. Muestras de JDF-L1 protonado fueron medidas en la línea española del sincrotrón de Grenoble con una radiación con una longitud de onda de 0,82637 Å y midiendo desde 2θ= 2 hasta 30 °.

Se analizó la morfología de las muestras que habían sufrido algún tipo de cambio al aplicar las técnicas anteriores mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). De esta forma, se pudieron observar la forma y tamaño de los cristales sintetizados. El equipo utilizado fue JEOL JSM 6400 del Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza).

La estructura porosa y la superficie específica del material hinchado se midieron mediante adsorción/desorción de nitrógeno. Antes de la medida, las muestras fueron calcinadas empezando con una temperatura de 100 °C y llegando hasta 450 °C a 1°C/min. El equipo empleado fue un Micrometrics Tistar 3000 del CREG-INA.

La composición química, vibraciones fundamentales y estructura rotacional vibracional de las muestras de síntesis e hinchadas se analizaron mediante análisis de espectrometría infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) utilizando un equipo de modelo ATI Mattson Génesis Series FTIR TM del CREG-INA.

2.4 INDEXACIÓN DEL JDF-L1

El difractograma obtenido del tratamiento de JDF-L1 con el líquido iónico urea+cloruro de colina a 100 °C se intentó indexar y refinar mediante el método de Pawley no obteniéndose resultados aceptables. Se supuso que habría otra sustancia y se identificaron algunos picos presentes como pertenecientes a nitrato de sodio. Se realizó una reacción en la que se lavó exhaustivamente, para eliminar tal nitrato soluble, y se obtuvo un pico nuevo ligeramente a la derecha. No se consiguió refinar el diagrama de difracción incluyendo los dos picos, lo que indica la presencia de dos fases. Una de las dos fases corresponde a la estructura tetragonal del JDF-L1 mientras que la otra mantiene los mismos picos cambiando únicamente el pico correspondiente a la dirección [100], este pico se obtiene a un ángulo de 9,61° que se correspondería con una disminución de la distancia entre láminas debida al tratamiento con líquido iónico, posiblemente debida a la desaparición de Na⁺ interlaminar. Si se aplica la ley de Bragg se obtiene que ese ángulo corresponde a una distancia de 4,61 Å en vez de los 5,36 Å que tiene el JDF-L1 de espacio interlaminar. Las dos fases individualmente pudieron ser indexadas y refinadas individualmente una siendo tetragonal y la otra monoclínica.

3. RESULTADOS

3.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

Como puede observarse en el Anexo IV (figura 32) no se obtuvieron cambios al aplicar esta técnica a los diferentes tratamientos llevados a cabo con el titanosilicato AM-4. En el caso de la zeolita Nu-6(1), la curva de TGA (Figura 27 del Anexo IV) llevó a pensar que se había producido una protonación de la bipiridina entre las capas ya que muestran una única caída a diferencia de la Nu-6(1) sin tratar, que muestra dos caídas. Sin embargo, al analizar este material con rayos X no se observaron cambios en su estructura como se verá posteriormente. En el caso del titanosilicato JDF-L1 tratado con urea+cloruro de colina se obtuvo el termograma de la figura 6:

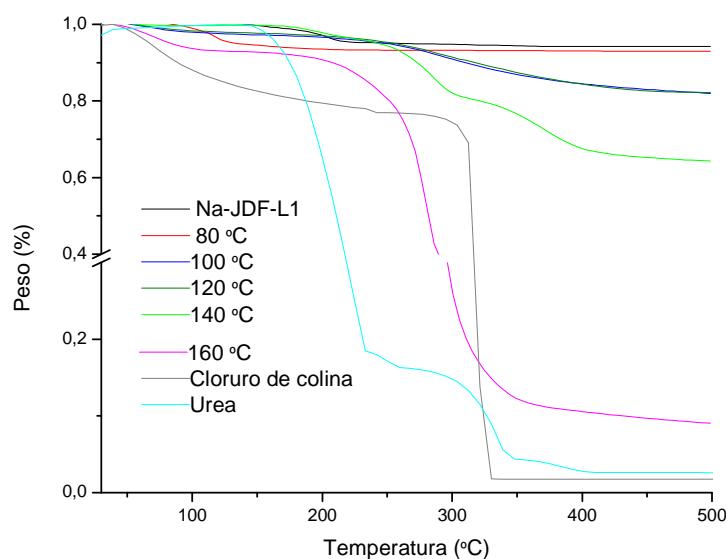


Figura 6: TGA de JDF-L1 tratado con urea+cloruro de colina a distintas temperaturas.

Como puede observarse en la Figura 6, a 140 °C parece que se forma un sólido en el que apenas se incorpora JDF-L1 y sí el líquido iónico. Éste se degrada casi del todo, y a 400 °C el resíduo en torno al 10 % confirma lo dicho. El resto de resultados de JDF-L1 al aplicar los distintos tratamientos descritos en el procedimiento se pueden ver en el anexo IV.

A continuación, se muestra el termograma obtenido al tratar el JDF-L1 protonado (ver Figura 7), sintetizado tal y como se indica en el procedimiento experimental, con tetrafluoroborato de n-etyl piridinio:

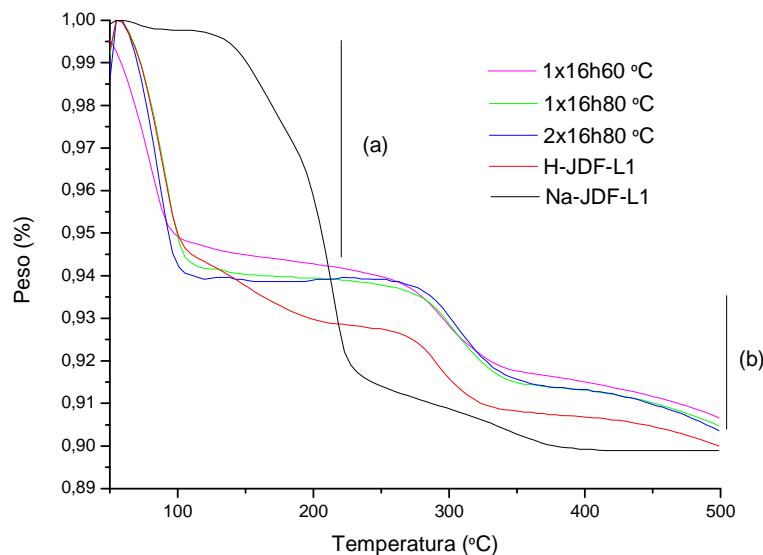


Figura 7: Termograma del JDF-L1 previamente protonado y posteriormente tratado con tetrafluoroborato de n-etil piridinio.

Como puede observarse, al protonar el JDF-L1 se ha conseguido extraer por completo el Na^+ . Pueden distinguirse dos pérdidas de peso: (a) debida al agua; y (b) debida al líquido iónico que, si no se ha incorporado hinchando la estructura, simplemente estaría intercambiado iónicamente en la superficie externa del material. En el otro caso, a 60 °C, la pérdida de peso es muy pequeña con lo que se puede decir que el tratamiento no ha funcionado a esta temperatura.

3.2 Difracción de rayos X (XRD)

La Figura 8 muestra el resultado de aplicar esta técnica al JDF-L1 tratado con urea+cloruro de colina a diferentes temperaturas. A 80 °C no se observan cambios apreciables en la estructura del JDF-L1:

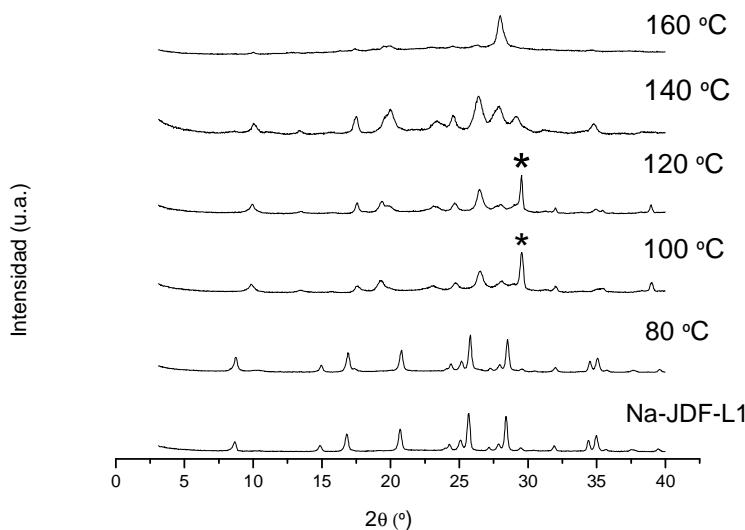


Figura 8: XRD de JDF-L1 tratado con urea+cloruro de colina a diferentes temperaturas.*: nitrato de sodio.

Cuando se produce la intercalación, el pico a menor ángulo se desplaza hacia menores ángulos (ley de Bragg). Como esto no se observa aquí, en la Figura 8, se puede concluir que no se ha llegado a producir la intercalación del catión colínico a ninguna de las temperaturas trabajadas.

En el producto obtenido a 100 y 120°C se observan además picos que no corresponden al JDF-L1 y que comienzan a verse a 140 °C. Un estudio de estos picos mostró que correspondían a nitrato de sodio, posiblemente no eliminado en el proceso de lavado. Además, a 160 °C se observa la desaparición casi completa de los picos correspondientes al JDF-L1. Esto junto a la gran pérdida de peso que se observa en la TGA sugiere que se produce una reacción en el líquido iónico actuando el JDF-L1 de catalizador.

Al llevar a cabo la sedimentación de gruesos y lavado exhaustivo de finos y gruesos del JDF-L1 tratado con urea+cloruro de colina a 100 °C, se obtiene la Figura 9. La designación de finos y gruesos se refiere a las dos fases diferentes en que se separó el material para ser mejor lavado y eliminar así el material amorf.

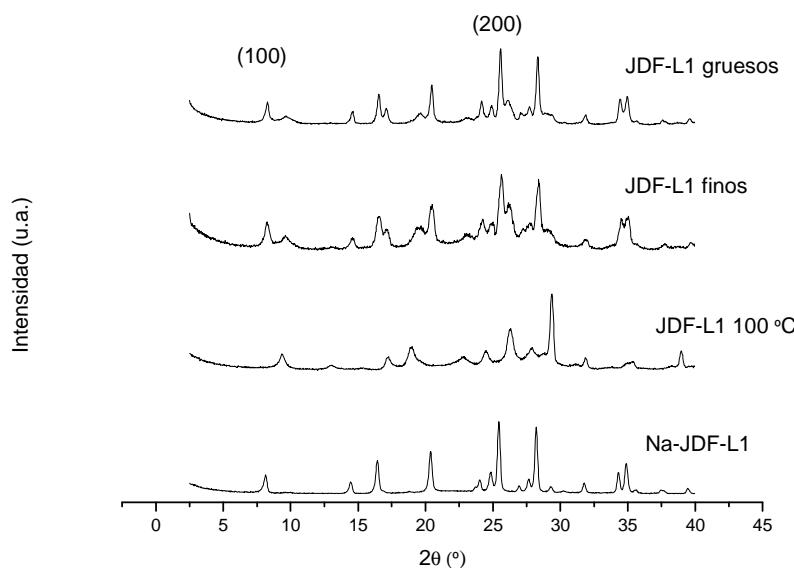


Figura 9: XRD de JDF-L1 tratado con urea+cloruro de colina a 100 °C, sedimentado y lavado.

Como se muestra en la Figura 9 y habiendo sido lavado intensivamente la muestra para eliminar restos de líquido iónico, se observa que se mantienen los picos característicos del Na-JDF-L1, también se observa el pico del JDF-L1 tratado a 100 °C a un ángulo de 9,61° que se correspondería con una disminución de la distancia entre láminas debida al tratamiento con líquido iónico, posiblemente debida a la desaparición de Na^+ interlaminar. Si se aplica la ley de Bragg se obtiene que ese ángulo corresponde a una distancia de 4,61 \AA en vez de los 5,36 \AA que tiene el JDF-L1 de espacio interlaminar. Esta disminución del espacio interlaminar puede ser debida a que se haya intercambiado el Na^+ por H^+ . También se puede ver que el pico del nitrato de sodio desaparece.

La Figura 10 muestra los resultados de aplicar rayos X a las muestras de JDF-L1 tratado con urea+cloruro de colina y posteriormente intercambiadas y extraídas como se describe en el procedimiento. Se observa que la muestra intercambiada con cloruro sódico a 80°C tiene el mismo difractograma que el Na-JDF-L1. En el intercambio a temperatura ambiente no se puede apreciar nada al no haber prácticamente estructura. En el caso de la extracción se puede identificar algún pico del JDF-L1 pero muy ligeramente. En cualquier caso la cantidad de estructura destruida es importante.

Se llevaron a cabo también LA-XRD (rayos X a ángulo bajo) de 0 a 10 ° en alguna de estas muestras pero no aportaron ninguna información relevante al no aparecer ningún pico nuevo con respecto a sus respectivos XRD.

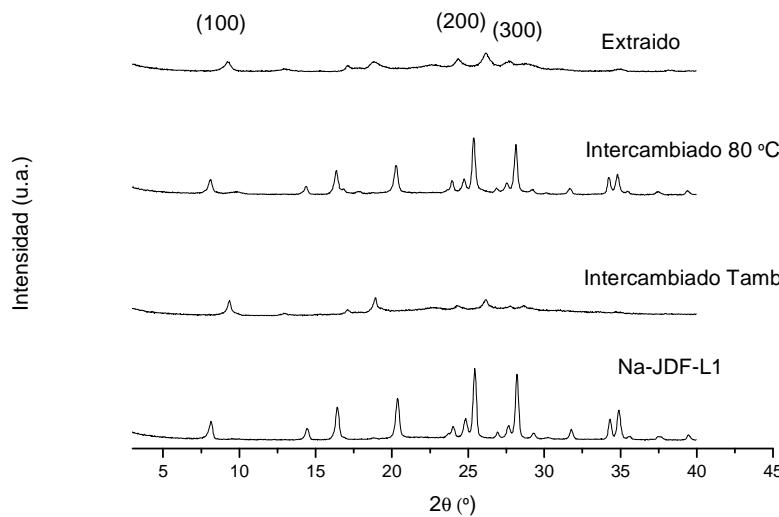


Figura 10: XRD de JDF-L1 tratado con urea+cloruro de colina a 100 °C intercambiado y extraído.

Al tratar el JDF-L1 con tetrafluoroborato de n-etil piridinio el difractograma es el que se muestra en la Figura 11. Los demás tratamientos llevados a cabo con este mismo silicato laminar no muestran ningún cambio como puede observarse en el Anexo IV.

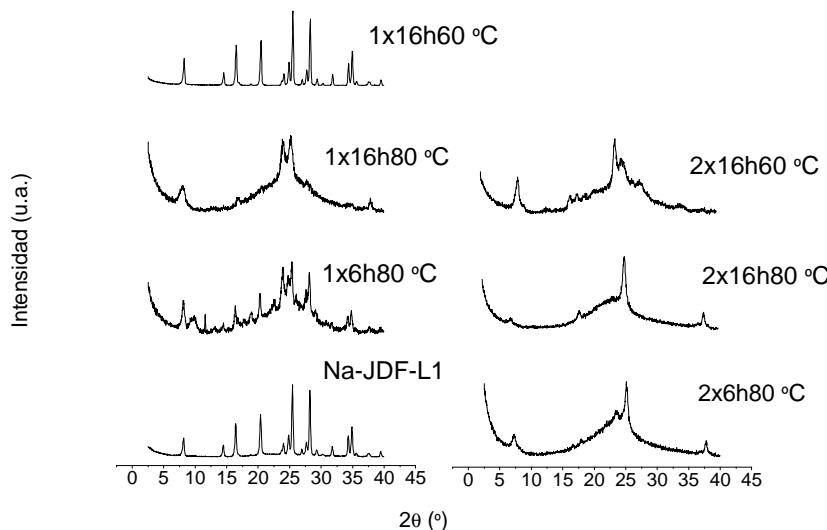


Figura 11: XRD de Na-JDF-L1 tratado con tetrafluoroborato de n-etil piridinio a distintas condiciones.

En este caso la temperatura y el exceso de tetrafluoroborato de n-etil piridinio se muestran como los parámetros importantes, en los casos que se producen cambios es con 80 °C y/o 2x de concentración de tetrafluoroborato de n-etil piridinio. Los cambios que se observan son una amorfización de la

muestra produciéndose en dos casos un desplazamiento a la izquierda del primer pico, correspondiente al espaciado entre láminas. En el caso del tratamiento con 2x y 80 °C el pico se desplaza a un ángulo de 7,03 ° correspondiendo a una distancia entre láminas de 6,31 Å mientras que en el caso de 2x y 80°C el pico está a un ángulo de 7,27° correspondiente a un espaciado de 6,08 Å. Los demás experimentos aunque se produjo amorfización no hubo desplazamiento del pico. El resto de condiciones pueden verse en el Anexo IV.

En el hinchamiento normal de Na-JDF-L1 se ha observado que al tratar este titanosilicato con histidina se produce una ligera protonación del mismo que favorece dicho hinchamiento. En este caso, al no interesar utilizar una disolución con histidina, se obtuvo el material seco protonado y se trató con tetrafluoroborato de n-etil piridinio en las condiciones que habían dado algún cambio en el material sin protonar (Figura 11). El difractograma resultante se puede observar en la Figura 12:

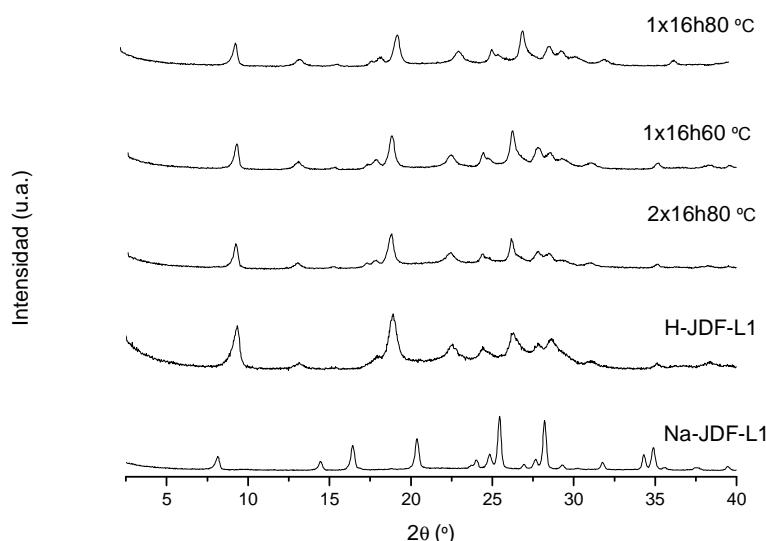


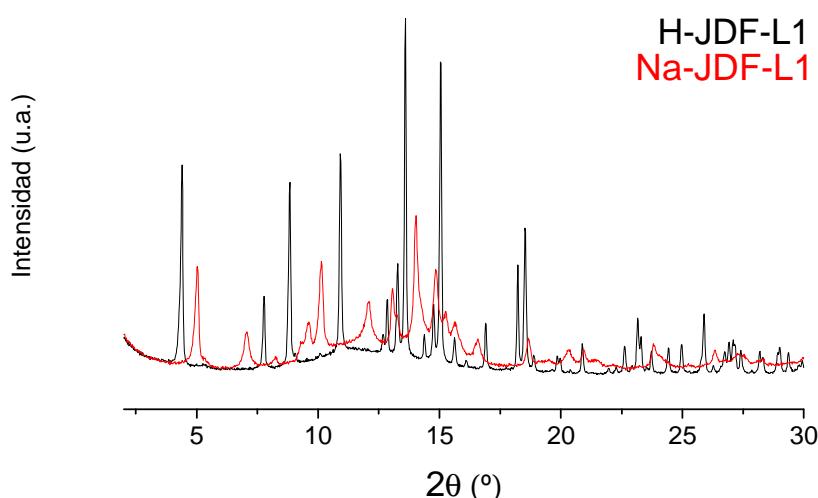
Figura 12: Rayos X de H-JDF-L1 al tratarlo con tetrafluoroborato de n-etil piridinio.

Como se puede observar en la Figura 12, los picos característicos del H-JDF-L1 se mantienen lo que nos indica que no hay cambio de estructura. No existe ningún desplazamiento del primer pico por lo que se puede decir que no ha habido hinchamiento. Cabe destacar el primer pico del Na-JDF-L1 que se desplaza hacia la derecha cuando se protona obteniendo H-JDF-L1.

3.3 Indexación del H-JDF-L1

El difractograma del JDF-L1 protonado (ver Figura 13), H-JDF-L1, muestra cambios en los picos que son reflejo de cambios en la estructura del material, se indexaron los resultados de rayos X. Se utilizó el programa TREOR para la indexación de los picos. Tras la indexación se obtuvo como sistema cristalino más probable el sistema monoclinico con unos parámetros de celda $a=9,4655$, $b=7,249$, $c=6,824$ Å y $\beta=99,1^\circ$. Se llevó a cabo un refinamiento Pawley con el programa Materials Studio con estos parámetros de celda lográndose un $R_{wp}=4,69$ y $R_p=3,65$.

En la Figura 14 se muestran los resultados del refinamiento Pawley realizado a la muestra. Estos valores son distintos de los parámetros de celda del JDF-L1 que tiene una estructura tetragonal con parámetros de celda $a=b=7,3673$ y $c=10,6998$ Å. La desprotonación ha producido una menor distancia entre láminas así como una disminución del parámetro a . Esto es debido a la sustitución del Na^+ interlaminar por H^+ , de menor tamaño que el Na^+ . Se produce también un cambio en la celda cristalina produciéndose una ligera inclinación en la celda unidad que se refleja en el cambio de sistema cristalino y en la aparición de un ángulo de 99° en vez de tener todos los ángulos 90° de la estructura tetragonal de la JDF-L1. Esto puede ser debido al acercamiento de las láminas de silicato, que podría haber producido una ligera inclinación. La introducción de H^+ en la estructura sustituyendo al Na^+ produce un menor espaciado entre láminas, esto se traduce en una menor longitud del parámetro de celda y en la aparición de un ángulo de 99° en la celda unidad. La caracterización de este material por fluorescencia reveló que la eficacia de la protonación era de un 90%.



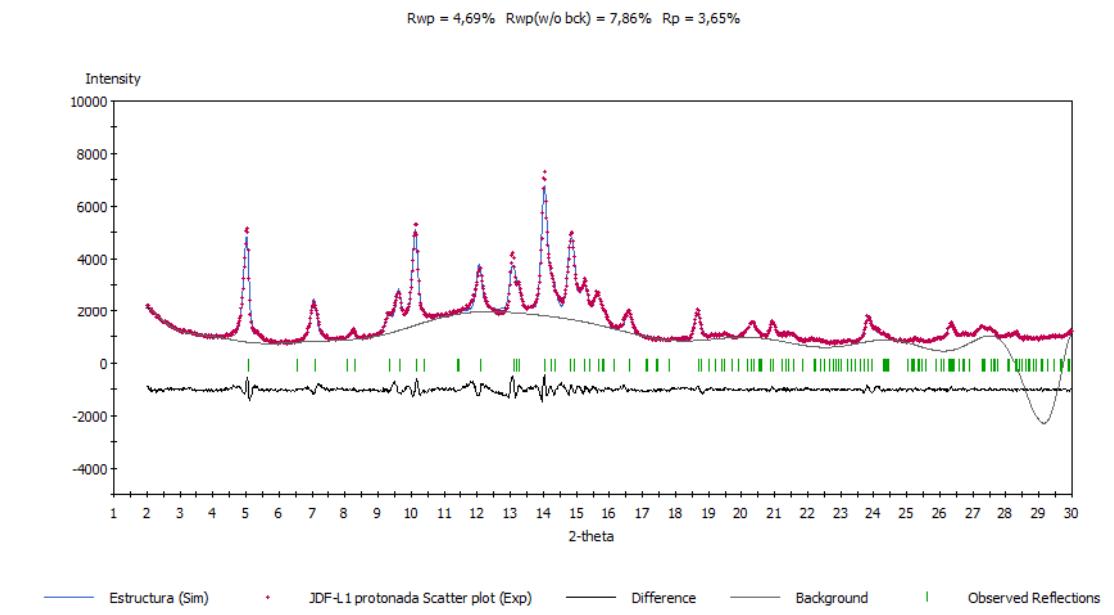


Figura 14: Resultados de refinamiento Pawley de H-JDF-L1.

3.4 Espectrometría Infrarroja (FTIR)

Esta técnica se explica detalladamente en el Anexo V. En este apartado únicamente mostraremos los resultados obtenidos al aplicar la técnica al JDF-L1 tratado con urea+cloruro de colina a 100 °C y al tratarlo con tetrafluoroborato de n-etil piridinio. El resto de resultados se muestran en el Anexo IV.

La Figura 15 muestra el espectrograma correspondiente a finos y gruesos, discutidos en el apartado 3.2, del JDF-L1 tratado con urea+cloruro de colina a 100 °C:

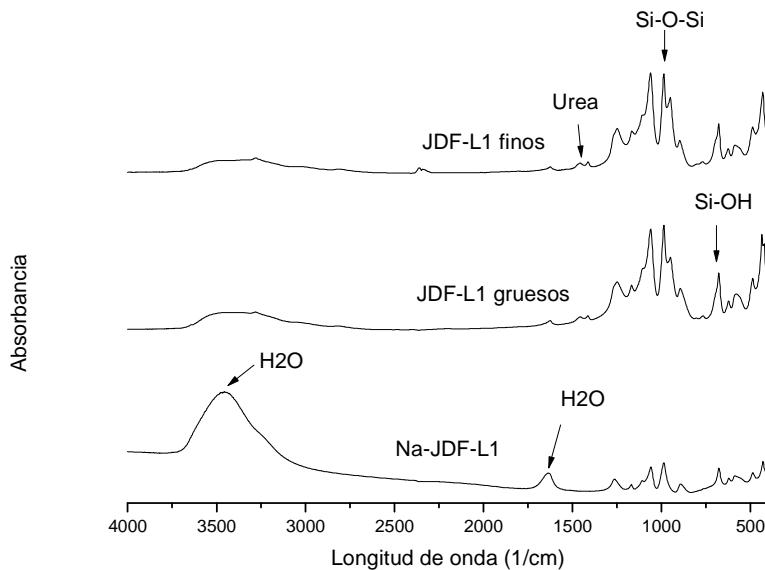


Figura 15: FTIR del JDF-L1 tratado con urea+cloruro de colina a 100°C, separado en finos y gruesos y lavado de forma exhaustiva.

Como puede observarse en la Figura 15, los picos de finos y gruesos son muy similares; sin embargo, hay cambios al comparar ambos con el infrarrojo del Na-JDF-L1. Se puede ver que aparece un pico nuevo a una longitud de 1300 cm^{-1} , que se corresponde con la urea. Los demás picos están igual al Na-JDF-L1 con la excepción de dos picos correspondientes al agua que sólo aparecen en éste último. El pico a 3500 cm^{-1} , que se corresponde con el agua adsorbida, prácticamente desaparece en los materiales tratados con urea y cloruro de colina. Se puede decir que, aunque no se haya producido un desplazamiento del pico de XRD de ángulo más bajo, el material está presente en la muestra como indica la TGA y el FTIR sin que se observe cambio en la estructura.

La Figura 16 muestra el resultado de aplicar esta técnica a las muestras tratadas con tetrafluoroborato de n-etil piridinio:

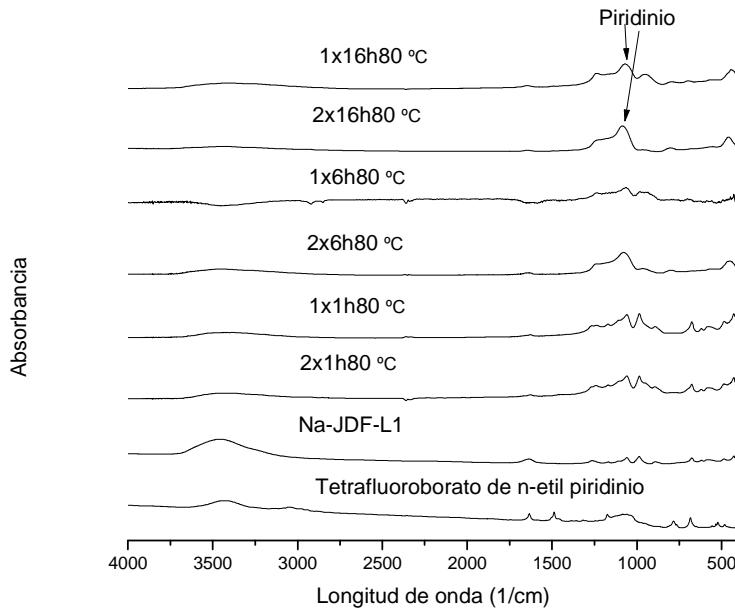


Figura 16: FTIR del JDF-L1 al tratarlo con tetrafluoroborato de n-etyl piridinio.

El pico a 3500 cm^{-1} que aparece en la Figura 16, que se corresponde con el agua adsorbida, prácticamente desaparece al tratarlo con tetrafluoroborato de n-etyl piridinio. En condiciones de 16 y 6 horas, se ve un pico a 1200 cm^{-1} que tiene similitud con el pico del tetrafluoroborato de n-etyl piridinio a esta misma longitud de onda. Por tanto, se puede concluir que este líquido iónico ha podido introducirse ligeramente en el JDF-L1.

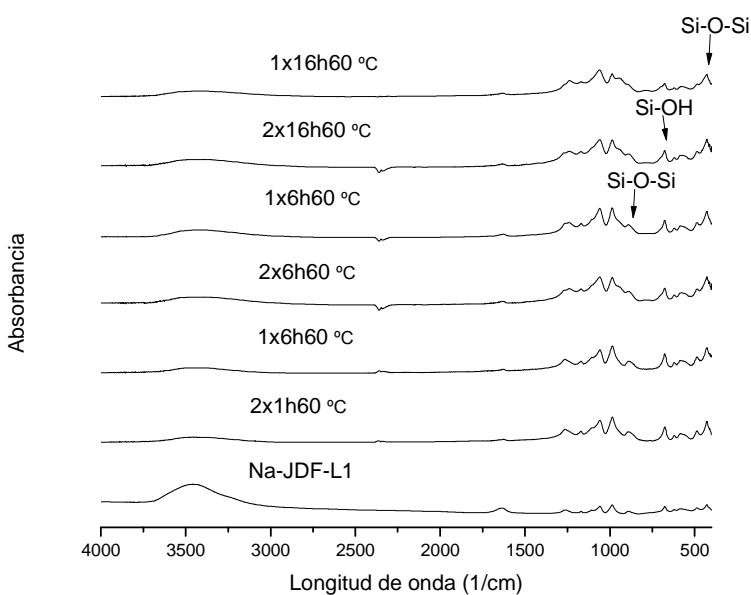


Figura 17: FTIR de JDF-L1 tratado con tetrafluoruro de n-etyl piridinio.

En la Figura 17 se puede observar que en estas condiciones, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, los FTIR son prácticamente iguales a la del JDF-L1 de partida. Sigue desapareciendo el pico correspondiente al agua (3500 cm^{-1}) tal y como se ha explicado anteriormente.

3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 18 se muestra cómo se mantiene la forma y tamaño de las láminas de JDF-L1 aunque se observa cierta degradación de los bordes de las mismas.

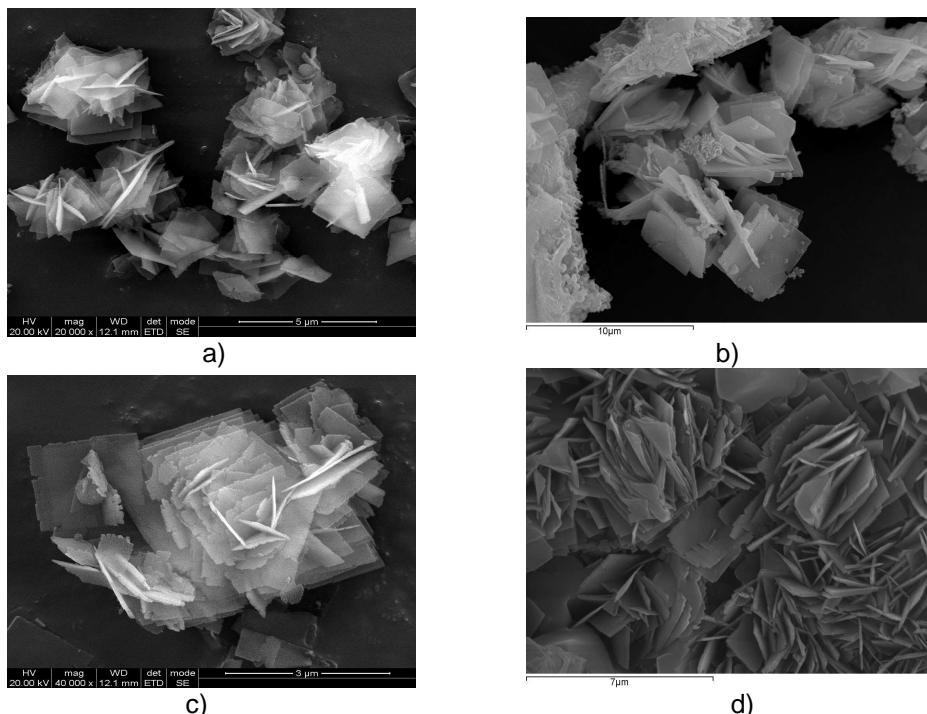


Figura 18: SEM de JDF-L1 puro: a) 20000 aumentos; c) 40000 aumentos; y JDF-L1 tratado con urea+cloruro de colina a 100 °C: b) 7000 aumentos; d) 8000 aumentos.

Además se realizó un análisis químico a esta misma muestra obteniéndose los elementos mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2: Tabla de datos del análisis químico realizado al JDF-L1 tratado con urea+cloruro de colina a 100 °C. Los datos están expresados en átomos.

| Medida | O | Na | Si | Ti | Na/Si | Na/Ti | Ti/Si |
|--------|-----|----|----|----|-------|-------|-------|
| 1 | 86 | 2 | 24 | 1 | 0,08 | 2,00 | 0,04 |
| 2 | 83 | 4 | 15 | 3 | 0,27 | 1,33 | 0,20 |
| 3 | 137 | - | 37 | 8 | - | - | 0,22 |
| 4 | 73 | 3 | 20 | 5 | 0,15 | 0,60 | 0,25 |
| 5 | 74 | 5 | 15 | 4 | 0,33 | 1,25 | 0,27 |

Como puede verse las relaciones Na/Si y Na/Ti cambian de forma importante, no así en la correspondiente a Ti/Si. Esto puede significar que realmente ha habido intercambio entre Na^+ y H^+ . En la primera medida es probable que se enfocara material amorfó por lo que no se tuvo en cuenta en el cálculo de la fórmula del material. Esta fórmula dio por resultado $\text{Na}_{1,5}\text{H}_{2,5}\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22} \cdot 1,2 \text{ H}_2\text{O}$.

También se realizó análisis por microscopía electrónica (ver Anexo IV) al JDF-L1 resultante del tratamiento de extracción e intercambio así como a la Nu-6(1) tratada con urea y cloruro de colina a una temperatura de 100 °C a la que se aplicó el método de hinchamiento descrito en el procedimiento experimental con arginina a pH=9,09.

3.5 Adsorción de Nitrógeno: método BET

El método BET se realizó a la muestra de JDF-L1 tratado con el primer líquido iónico a 100 °C e intercambiada a temperatura ambiente con cloruro de sodio (ver Figura 19), previamente calcinada. Se obtuvo una superficie específica de 30,28 m²/g. Sin embargo, una superficie BET óptima para muestras calcinadas está en torno a 59,1 m²/g^[8]. Es posible que el hecho de que quedase amina cuaternaria dentro de la estructura contribuyese a este valor de superficie. Por otra parte, también puede deberse a que no se ha producido deslaminación y la muestra es JDF-L1, lo cual es apoyado por los XRD.

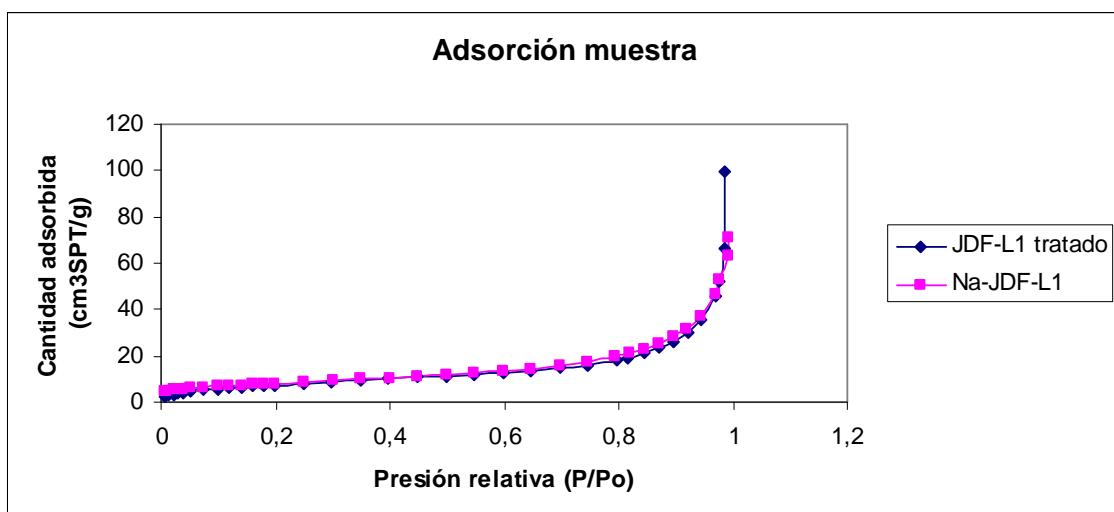


Figura 19: Método BET aplicado al JDF-L1+urea+cloruro de colina a 100 °C extraído con NaCl.

A priori, la isoterma parece de tipo III, según la clasificación de la IUPAC, característica de procesos de adsorción en sólidos no porosos en los que la interacción adorbente-adsorbato es débil y el área específica es baja. En realidad, el hecho de que el volumen adsorbido no sea completamente nulo a la presión relativa menor convierte esta isoterma en tipo II, si bien tanto el volumen adsorbido como el área específica son muy bajos.

4. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

En el presente proyecto se han sintetizado los distintos silicatos laminares con los que se ha trabajado, tratándolos posteriormente con diferentes líquidos iónicos siguiendo diferentes procedimientos para estudiar el posible hinchamiento de cada uno de ellos. El trabajo realizado se puede resumir en los siguientes puntos:

- 1) Se han sintetizado los tres silicatos laminares sin impurezas. Los sólidos obtenidos de las síntesis se han caracterizado mediante técnicas como XRD y TGA.
- 2) No se ha logrado hinchar JDF-L1 con tetrafluoroborato de n-etil piridinio al seguir un procedimiento nunca utilizado anteriormente en silicatos laminares. Sin embargo, se observa cierto daño estructural y amorfización conforme transcurre la reacción. La caracterización se realizó mediante técnicas de XRD, TGA y FTIR.
- 3) Se ha conseguido cambiar, posiblemente colapsando las láminas, la estructura del JDF-L1 al tratarlo con urea+cloruro de colina a una temperatura de 100 °C. También, se ha indexado dicha estructura. La caracterización se ha llevado a cabo aplicando XRD, TGA, FTIR, SEM y adsorción de nitrógeno.

Como trabajo futuro queda la determinación y posterior refinamiento Rietveld de la estructura encontrada al tratar JDF-L1 con urea+cloruro de colina a 100 °C. También podrían determinarse qué cambios suceden en la estructura del JDF-L1 durante su protonación proponiendo un modelo atómico y realizando un refinamiento Rietveld, encontrar las condiciones óptimas de protonación. Esto último ha comenzado a estudiarse determinándose que las condiciones óptimas de pH son entre 4,5 y 6,5 consiguiéndose extraer en torno al 90-95% del sodio presente en el JDF-L1. Además, probar su tratamiento con el resto de líquidos iónicos utilizados para el JDF-L1.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Zanardi, S.; Alberti, A.; Cruciani, G.; Corma, A.; Fornés, V.; Brunelli, M., *Crystal structure determination of zeolite Nu-6(2) and its layered precursor Nu-6(1)*. Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 4933-4937.
- [2] Roberts, M.A.; Sanka, G.; Thomas, J.M.; Jones, R.H.; Dus, H.; Chen, J.; Pang, W.; Xu, R., *Synthesis and structure of a layered titanosilicate catalyst with fivecoordinate titanium*. Nature 381 (1996) 401-404.
- [3] Lin, Z.; Rocha, J.; Brandao, P.; Ferreira, A.; Esculcas, A.P.; Jesús, J.D.Pd.; Philippou, A.; Anderson, M.W., *Synthesis and Structural Characterization of Microporous Umbite, Penkvilksite and Other Titanosilicates*. J. Phys. Chem. B 101 (1997) 7114-7120.
- [4] Jeong, H.K.; Nair, S.; Vogt, T.; Dickinson, L.C.; Tsapatsis, M., *A highly crystalline layered silicate with three-dimensionally microporous layers*. Nat. Mater. 2 (1) (2003) 53-58.
- [5] Zubowa, H.L.; Schneider, M.; Schreier, E.; Eckelt, R.; Richter, M.; Fricke, R., *The influence of the expanding and exfoliating conditions on the structural transformation of the layered zeolite Nu-6(1)*. Microporous Mesoporous Mater. 109 (2008) 317-326.
- [6] Prieto, G.; Martinez, A.; Concepcion, P.; Moreno-Tost, R., *Cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch synthesis: structural and in situ spectroscopic characterisation on reverse micelle-synthesised Co/ITQ-2 model catalysts*. J. Catal. 266 (1) (2009) 129-144.
- [7] Choi, S.; Coronas, J.; Jordan, E.; Oh, W.; Nair, S.; Oronato, F.; Shantz, D.F.; Tsapatsis, M., *Layered silicates by swelling of AMH-3 and nanocomposite membranes*. Angew. Chem. Int. Ed. 47 (3) (2008) 552-555.
- [8] Rubio, C.; Casado, C.; Gorgojo, P.; Etayo, F.; Uriel, S.; Téllez, C.; Coronas, J., *Exfoliated titanosilicate material UZAR-S1 obtained from JDF-L1*. Eur. J. Inorg. Chem. 1 (2010) 159-163.
- [9] Corma, A.; Fornes, V.; Rey, F., *Delaminated zeolites: An efficient support for enzymes*. Adv. Mater. 14 (2002) 71-74.
- [10] Corma, A.; Fornes, V.; Jorde, J.L.; Rey, F.; Fernández-Lafuente, R.; Guisan, J.M.; Mateo, B., *Electrostatic and covalent immobilisation of enzymes on ITQ-6 delaminated zeolitic materials*. Chem. Commun 5 (2001) 419-420.
- [11] Lee, J.H.; Jung, D.; Hong, C.E.; Rhee, K.Y.; Advani, S.G., *Properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites prepared by melt intercalation with a PP-g-MA compatibilizer*. Composites Science and Technology 65 (2005) 1996-2002.
- [12] Kostov-Kytin, V.; Mihailova, B.; Kalvachev, Yu.; Tarassov, M., *Atomic arrangements in amorphous sodium titanosilicate precursor powders*. Microporous Mesoporous Mater. 86 (2005) 223-230.
- [13] Pertierra, P.; Salvadó, M.A.; García-Granda, S.; Khainakov, S.A.; García, J.R., *Thermal behavior of $K_2MSi_3O_9$ center dot H_2O with the structure of umbite ($M = Sn$) and kostylevite ($M = Pb$) minerals*. Thermochim. Acta 423 (2004) 113-119.

- [14] Navascués, N.; Skouras, E.D.; Nikolakis, V.; Burganos, V.N.; Téllez, C.; Coronas, J.; Santamaría, J., *Exploring chemical composition effects on umbite structure and gas separation properties using atomistic simulations*. Desalination 199 (2006) 368-370.
- [15] Sebastián, V.; Lin, Z.; Rocha, J.; Téllez, C.; Santamaría, J.; Coronas, J., *Synthesis, characterization, and separation properties of Sn- and Ti-silicate umbite membranes*. Chem. Mater. 18 (2006) 2472-2479.
- [16] Ilyushin, G.D., *New data on crystal-structure of umbite $K_2ZrSi_3O_9 \cdot H_2O$* . Inorg. Mater. 29 (1993) 1128-1133.
- [17] Poojary, D.M.; Bortun, A.I.; Bortun, L.N.; Clearfield, A., *Syntheses and X-ray powder structures of $K_2ZrSi_3O_9$ center dot H_2O and its ion-exchanged phases with Na and Cs*. Inorg. Chem. 36 (1997) 3072-3079.
- [18] Lin, Z.; Rocha, J.; Brandao, P.; Ferreira, A.; Esculcas, A.P.; Jesús, J.D.Pd.; Philippou, A.; Anderson, M.W., *Synthesis and structural characterization of microporous umbite, penkvilksite and other titanosilicates*. J. Phys. Chem. B 101 (1997) 7114-7120.
- [19] Lin, Z.; Rocha, J.; Valente, A., *Synthesis and characterisation of a framework microporous stannosilicate*. Chem. Commun. (1999) 2489-2490.
- [20] Plevert, J.; Sánchez-Smith, R.; Gentz, T.M.; Li, H.; Groy, T.L.; Yaghi, O.M.; O'Keeffe, M., *Synthesis and characterization of zirconogermanates*. Inorg. Chem. 42 (2003) 5954-5959.
- [21] Du, H.; Fang, M.; Chem, J.; Pang, W., *Shyntesis and characterization of a novel layered titanium silicate JDF-L1*. J. Mater. Chem. 6 (11) (1996) 1827-1830.
- [22] Ferraris, G.; Bloise, A.; Cardoni, M., *Layered titanosilicates-A review and some results on the hydrothermal synthesis of bafertisite*. Microporous Mesoporous Mater. (2007).
- [23] Dadachov, M.S.; Rocha, J.; Ferreira, A.; Lin, Z.; Anderson, M.W., *Ab initio structure determination of layered sodium titanium silicate containing edge-sharing titanate chains (AM-4) $Na_3(Na,H)Ti_2O_2[Si_2O_6]$ center dot 2,2H₂O*. Chem. Commun. (1997) 2371-2372.
- [24] Lawton, S.; Leonowicz, M.E.; Partridge, R.; Chu, P.; Rubin, M.K., *Twelve-ring pockets on the external surface of MCM-22 crystals*. Microporous Mesoporous Mater. 23 (1998) 109-117.
- [25] Schreyeck, L.; Caullet, P.; Mougenel, J.C.; Guth, J.L.; Marler, J., *A layered microporous aluminosilicate precursor of fer-type zeolite*. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 21 (1995) 2187-2188.
- [26] Corma, A.; Fornes, V.; Pergher, S.B.; Maesen, T.L.M.; Buglass, J.G., *Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts*. Nature 396 (1998) 353-356.
- [27] Corma, A.; Díaz, U.; Domíne, M.E.; Fornes, V., *New aluminosilicate and titanosilicate delaminated materials active for acid catalysis, and oxidation reactions using H₂O₂*. J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 2804-2809.
- [28] Corma, A.; Fornés, V.; Díaz, U., *ITQ-18 a new delaminated stable zeolite*. Chem. Commun. (2001) 2642-2643.

- [29] Kim, N.H.; Malhotra, S.V.; Xanthos, M., *Modification of cationic nanoclays with ionic liquids*. Microporous Mesoporous Mater. 96 (2006) 29-35.
- [30] Gilman, J.W.; Awad, W.H.; Davis, R.D.; Shields, J.; Harris, R.H.; Davis, C.; Morgan, A.B.; Sutto Jr., T.E.; Callahan, J.; Trulove, P.C.; Delong, H.C., *Polymer/layered silicate nanocomposites from thermally stable trialkylimidazolium-treated montmorillonite*. Chem. Mater. 14 (2002) 3776.
- [31] Byrne, C.; McNally, T.; Armstrong, C.G., *Proc. of Polymer Processing Society, PPS 2005*. Americas Regional Meeting, Quebec, Agosto 2005.
- [32] Abbott, A.P.; Capper, G.; Davies, D.L.; Rasheed, R.K. and Tambyrajah, V., *Novel solvent properties of choline-chloride/urea mixtures*. Chem. Commun. (2003) 70-71.
- [33] Roth, W.J.; Vartuli, J.C., *Preparation of exfoliated zeolites from layered precursors. The role of pH and Nature of Intercalating Media*. Stud. Surf. Sci. Catal. 141 (2002) 273-279.
- [34] Gutarra, A., *Materials Adsorbentes II: Arcillas*. Curso del Cyted (Ciencia y Tecnología para el desarrollo) (2005).
- [35] Laird, D.A., *Influence of layer charge on swelling of smectites*. Appl. Clay Sci. 34 (2006) 74-87.
- [36] Kooli, F.; Sasaki, T.; Mizukami, F.; Watanobe, M.; Martin, C.; Rives, V., *Characterization and acidic properties of silice pillared titanates*. J. Mater. Chem. 11 (2001) 841-845.
- [37] Udomsak, S.; Anthony, R.G.; Lott, S.E., *Silicon-amine intercalated titanates as novel supports for hydrotreating catalyst*. Appl. Catal., A 122 (1995) 111-124.
- [38] Accelrys Software Inc., Materials Studio Release Notes, Release 4.3, San Diego: Accelrys Software Inc., 2008.
- [39] Warner, P.E.; Eriksson, L.; Westdahl, M., *TREOR, a semi-exhaustive trial and error powder indexing program for all symmetries*. J. Appl. Crystallogr. 18 (1985) 367-370.
- [40] McCusker, L.B.; Von Dreele, R.B.; Cox, D.E.; Louer, D.; Scardi, P., *Rietveld refinement guidelines*. J. Appl. Crystallogr. 32 (1999) 36-50.
- [41] Navascués N, *Tesis Doctoral, Centro Politécnico Superior, Universidad de Zaragoza*, 2008.
- [42] Rubio C, *Proyecto Fin de Carrera, Centro Politécnico Superior, Universidad de Zaragoza*, 2008.
- [43] Gorgojo, P.; Galve, A.; Uriel, S.; Téllez, C.; Coronas, J., *Direct exfoliation of layered zeolite Nu-6(1)*. Microporous Mesoporous Mater. (2010).
- [44] Ambroj D., *Proyecto Fin de Carrera, Centro Politécnico Superior, Universidad de Zaragoza*, 2009.
- [45] Davis, M.E., *Ordered porous materials for emerging applications*. Nature, 417 (2002) 813-821.
- [46] Clearfield, A., *Structure and ion exchange properties of tunnel type titanium silicates*. Solid State Sci. 3 (2001) 103-112.

- [47] Veltri, M.; Vuono, D.; De Luca, P.; Nagy, J.B.; Nastro, A., *Typical data of a new microporous material obtained from gels with titanium and Silicon.* J. Therm. Anal. Calorim. 84 (2006) 247-252.
- [48] Saxton, R.J., *Crystalline microporous titanium silicates.* Top. Catal. 9 (1999) 43-57.
- [49] Balmer, M.L.; Bunker, B.C.; Wang, L.Q.; Peden, C.H.F.; Su, Y., *Solid-State Si MAS NMR Study of Titanosilicates.* J. Phys. Chem. B 101 (1997) 9170-9179.
- [50] Nagayama, S. and Kobayashi, S., *A novel polymer-supported scandium catalyst which shows high activity in water.*, Angew. Chem. Int. Ed. 39 (2000) 567-569.
- [51] Rocha, J.; Lin, Z., *Microporous Mixed Octahedral-Pentahedral-Tetrahedral Framework Silicates.* Rev. Mineral. Geochem. 57 (2005) 173-201.
- [52] Stark, A.; Ott, D.; Kralisch, D.; Kreisel, G.; Ondruschka, B., *Ionic liquids and green chemistry: a lab experiment.* J. Chem. Educ. 87 (2010).

ANEXOS

ANEXO I. MATERIALES POROSOS. ZEOLITAS Y TITANOSILICATOS

I.1 Materiales zeolíticos

I.1.1 Sólidos porosos:

Los sólidos porosos continúan despertando un gran interés, tanto científico como técnico, debido a su capacidad para interactuar con los átomos, iones y moléculas. Las aplicaciones tradicionales de estos materiales, por tanto, incluyen intercambio iónico, adsorción para separación y catálisis^[45].

La distribución de tamaños, formas y volumen de los espacios porosos en estos materiales determina su capacidad para desarrollar la función deseada en una aplicación particular. Actualmente, muchas investigaciones se centran en conseguir la uniformidad del tamaño, forma y volumen de los poros para dirigir estos materiales a propiedades de aplicación superiores. Además del espacio poroso, los átomos que lo configuran también son importantes ya que los capacitan para determinadas aplicaciones. Por ejemplo, si los tamices moleculares son de sílice, son hidrofóbicos y adsorben componentes orgánicos del agua, mientras que si estos tamices son aluminosilíceos son hidrófilos y se utilizan para adsorber agua a partir de solventes orgánicos^[45].

I.1.2 Nacimiento de titanosilicatos

Las zeolitas son los productos comerciales más valiosos como catalizadores, agentes ablandadores de agua, intercambiadores de iones y secuestrantes^[46]; sin embargo, presentan algunas limitaciones principalmente derivadas del tamaño de poro debido a que no sirven para catalizar moléculas de elevado tamaño.

En los últimos años se está invirtiendo un gran esfuerzo en la investigación de nuevos materiales que sirvan para solucionar este problema. Aunque hace años que se tiene conocimiento de las propiedades catalíticas del titanio, existía la duda de si era posible la sustitución isomórfica de este elemento en la estructura de las zeolitas. La primera mención de titanio contenido en tamices moleculares data de 1967 cuando Young patentó este material^[47]. Sin embargo, dada la confusión sobre la reproducibilidad de la síntesis y el estado del titanio en estos sólidos, unida al hecho de que el parámetro de Pauling

$\rho=0,515$ para el Ti^{+4} es mucho mayor que para el Si^{+4} , por lo que parecía que la incorporación sería difícil^[48].

El descubrimiento en 1983 de un titanosilicato microporoso cristalino que actuaba como catalizador con peróxido de hidrógeno, el TS-1, supuso un gran descubrimiento en la comunidad zeolítica^[48]. Desde entonces, la investigación de nuevos materiales multifuncionales ha resultado en la preparación exitosa de varios titanosilicatos microporosos y laminares con aplicaciones potenciales en catálisis, intercambio iónico y procesos de separación^[12]. Actualmente, no hay duda de que el titanio puede ser isomórficamente sustituido por silicio en la estructura zeolítica^[48] y se reconoce que la combinación de grupos tetraédricos y octaédricos, como en el caso de los titanosilicatos, puede resultar también en la formación de estructuras abiertas que exhiben propiedades de intercambio iónico y catalíticas^[46].

I.2 Titanosilicatos

Los titanosilicatos consisten en unidades tetraédricas de SiO_4 y poliedros TiO_n [$n=5, 6$]. Su manera de conexión determina el tipo de topología de la estructura^[12]. Los átomos de titanio incorporados en la estructura pueden tener coordinación tetraédrica $[TiO_4]$, octaédrica $[TiO_6^{2-}]$, pentaédrica o combinaciones de las anteriores. Al igual que las zeolitas, en su estructura hay cationes para compensar la carga negativa de la estructura y moléculas de agua. La Figura 20 muestra una vista de un sodio-titanosilicato a lo largo del eje [001]^[46].

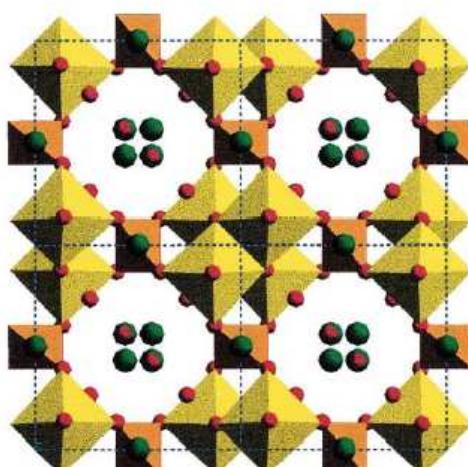


Figura 20: Vista de un sodio-titanosilicato^[46]. Octaedros TiO_6 (amarillos) unidos mediante oxígenos (rojos) a tetraedros SiO_4 . Los canales están llenos con moléculas de Na^+ (verde) y moléculas de agua (rojo).

Los titanosilicatos se preparan bajo condiciones hidrotermales, en autoclaves revestidas de teflón, a temperaturas en un rango de 120 a 230 °C y tiempos que varían entre unas pocas horas y 30 días. El pH del gel de síntesis es normalmente alto (en un rango de 10-13, después de dilución 1:100). El

sembrado del gel con una pequeña cantidad de la fase deseada es una práctica común^[47].

El descubrimiento de este nuevo grupo de prometedores materiales ha estimulado los esfuerzos para la síntesis de nuevos titanosilicatos con propiedades ácido-base y estéricas adaptadas a nuevas aplicaciones. La optimización de las propiedades de los titanosilicatos conocidos y el desarrollo de nuevas estructuras titanosilíceas se facilita mediante el entendimiento de sus estructuras cristalinas, de las geometrías de coordinación y configuración de los enlaces Ti-Si en la estructura de enlaces covalentes.

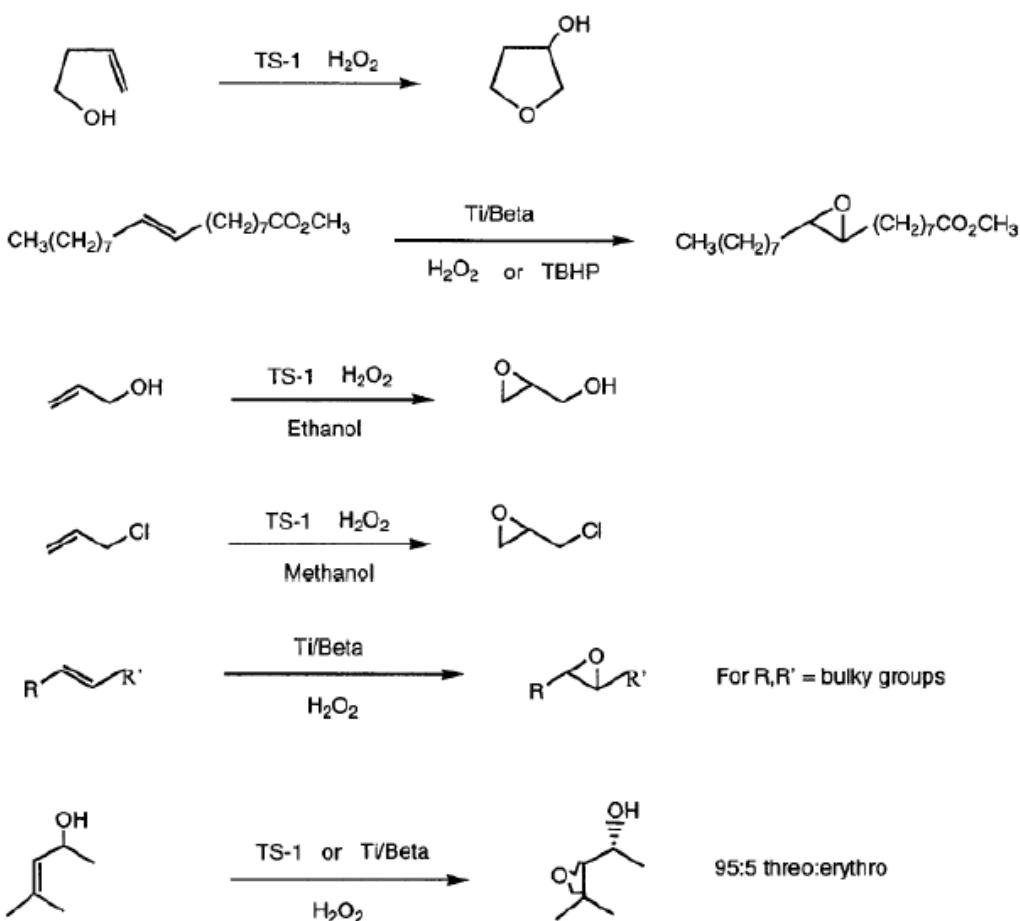
Características como el tamaño de la apertura del anillo o el espaciado laminar influyen en la selectividad estérica, mientras que la coordinación geométrica y las configuraciones de enlace controlan la distribución de los centros activos, influyendo en sus propiedades ácido-base y en la selectividad del material^[49]. Los esfuerzos de muchos investigadores se dirigen hacia la elucidación del mecanismo del crecimiento del cristal para desarrollar estrategias de síntesis que permitan preparar titanosilicatos con la funcionalidad y sistema de poros deseados y para controlar la calidad de los productos^[12].

I.3 Principales campos de aplicación

I.3.1 Catalizadores:

A día de hoy, sólo continúa el uso de oxígeno molecular para reacciones orgánicos dentro del campo de los procesos biológicos. Los procesos basados en peróxido de hidrógeno proporcionan una atractiva alternativa ya que el único subproducto es el agua. La llegada de los catalizadores titanosilíceos ha hecho posible muchas síntesis y transformaciones orgánicas medioambientalmente aceptables. Estos catalizadores proporcionan la rutina de uso de oxidantes de peróxido de hidrógeno o hidroperóxidos de alquino incluso en química fina^[48].

En la Figura 21 se recogen algunas reacciones clásicas de oxidación donde han sido aplicado estos titanosilicatos microporosos y H₂O₂ como alternativa a las aplicaciones convencionales^[48].

**Figura 21:** Reacciones de oxidación catalizadas por titanosilicatos.

Algunos trabajos han mostrado que muchos titanosilicatos zeolíticos pueden usarse para catalizar reacciones de oxidación e hidroxilación en varios procesos, mientras que otros titanosilicatos con estructuras únicas son efectivos en la eliminación selectiva de cesio de vapores de desecho con altas concentraciones de sodio^[49].

Un campo emergente en el que las zeolitas en general y los titanosilicatos en particular están siendo aplicados, es el de los catalizadores ácidos de Lewis sólidos. Kobayashi y Nagayama^[50] mostraron cómo la actividad y la vida de un catalizador de ácido de Lewis microencapsulado en polímero y soportado sobre pasa considerablemente a su análogo homogéneo. Los titanosilicatos han demostrado ser ácidos de Lewis activos en solventes alcohólicos y ofrecen ventajas sobre otros catalizadores ácidos de Lewis sólidos. Esta utilidad ha sido ya demostrada en diferentes reacciones para el TS-1 y el Ti-beta^[48]. Los titanosilicatos microporosos ofrecen los beneficios usuales de un catalizador heterogéneo (fácil recuperación, regeneración, etc.) además de una geometría bien definida en las posiciones catalíticas^[48].

I.3.3 Preparación de nuevos materiales:

En algunos casos, los nuevos materiales sintéticos se obtienen mediante combinación de módulos de minerales para formar materiales híbridos. Los silicatos laminares son una fuente conocida de dichos módulos, así como otros compuestos laminares son una fuente conocida de dichos módulos, así como otros compuestos inorgánicos. En particular, las capas de baja carga tetraédrica-octaédrica-tetraédrica (TOT) de arcillas minerales, se usan para preparar organo-arcillas complejas, materiales nanocompuestos y pilareados. Se está estudiando esta posibilidad con algunos titanosilicatos laminares^[22].

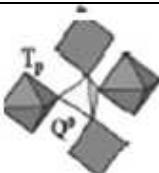
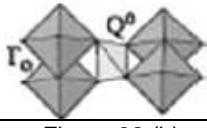
Como ocurre con las zeolitas convencionales, la inserción de heteroátomos en la estructura de los titanosilicatos es un importante proceso porque permite un ajuste fino de sus propiedades. La sustitución de titanio y silicio por otros elementos requiere una juiciosa elección de las fuentes con las cuales se introduce en el gel de síntesis.

Como ejemplos de estas aplicaciones: el ETS-10, después de intercambio iónico con Mn, Fe, Co, Ni o Cu es un catalizador fotoactivo y sirve para descomponer acetaldehído bajo luz ultravioleta (UV)^[51]. El compuesto CdS/ETS-4 produce hidrógeno a partir del agua bajo irradiación de luz visible^[51].

En la Tabla 3 aparece un listado con las características estructurales más importantes de estos materiales; adicionalmente, se muestran las estructuras de dos de ellos (Figuras 22 (a) y (b)).

Tabla 3: Características estructurales de algunos titanosilicatos y silicatos. Estructura Tp:Ti⁴⁺ en 5º grado de coordinación y T_o es en 6º grado. Q_n:SiO₄ unido a un SiO₄ adyacentes^[12].

| Nombre | Clasificación | Fórmula química | Estructura |
|--------|---|---|---------------|
| ETS-4 | Titanosilicato microporoso sintético de la Zorita | H ₂ Ti ₄ Si ₁₂ O ₃₈ (TiO)Na ₈ ·8,5H ₂ O | |
| GTS-1 | Titanosilicato microporoso | HNa ₃ Ti ₄ O ₄ (SiO ₄) ₃ ·4H ₂ O | |
| ETS-10 | Titanosilicato microporoso | (Na,K ₂)-TiSi ₅ O ₁₃ | Figura 22 (a) |
| AM-4 | Titanosilicato laminar | Na ₄ Ti ₂ Si ₈ O ₂₂ | |
| TS-1 | Titanosilicato microporoso estructura tipo MFI | Na _n (H ₂ O)[Al _n Si _{96-n} O ₁₉₂]-MFI n<2 | |

| | | | |
|-----------------|---|---|---|
| Ti-beta | Titanosilicato microporoso isoestructural con la zeolita Beta | $M_{2/n}AlO_2aSiO_2$ M: catión, n: valencia y $5 < a < 10$ | |
| Paranatisite | Titanosilicato denso | $Na_8Ti_{3,5}O_2(OH)_2(SiO_4)_4$ |  |
| Natisite | Titanosilicato denso | $Na_2(TiO)(SiO_4)$ |  |
| Sitinakite | Titanosilicato microporoso | $Na_2Ti_2O_3SiO_4 \cdot 2H_2O$ |  |
| Montmorillonita | Silicato laminar | $(NaCa)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot n(H_2O)$ | Figura 22 (b) |

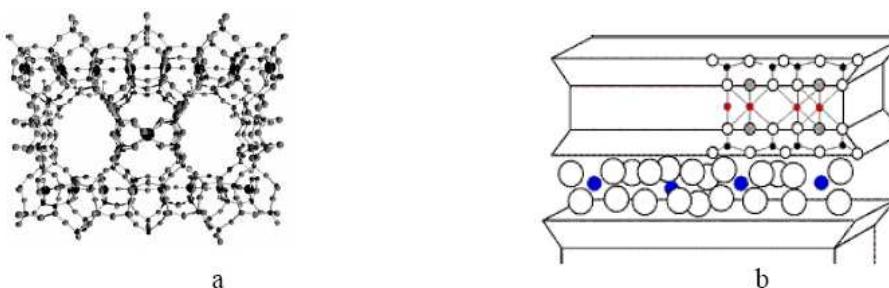


Figura 22: a) ETS-10:Tetraedros SiO_4 y octaedros TiO_6 . b) Montmorillonita:negro, Si:blanco, O(pequeño) y H_2O (grande):gris, hidroxi:rojo, Al/Mg y azul, cationes intercambiables.

ANEXO II. LÍQUIDOS IÓNICOS

Los líquidos iónicos son sales normalmente orgánicas con puntos de fusión por debajo de 100 °C. Este tipo de líquidos han generado un importante interés en muchos campos de la industria debido a las siguientes características: presiones de vapor cercanas a cero, buen funcionamiento como disolvente para materiales orgánicos, inorgánicos y poliméricos, polaridad ajustable, efectos de catálisis selectiva, estabilidad química y térmica, no inflamabilidad y gran conductividad iónica. Otro importante aspecto de los líquidos iónicos es su fácil reciclaje debido a que las moléculas orgánicas pueden ser fácilmente separadas por destilación directa sin pérdida de líquido iónico^[52].

Los líquidos iónicos pueden ser producidos con una gran variedad de cationes y aniones. Los cationes orgánicos más comunes contienen nitrógeno como derivados de imidazol y piridinio; otros compuestos están basados en cationes de fosfonio o tetraalquilamonio; los aniones más comunes incluyen $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{CF}_3\text{COO}]^-$ y $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$,...

Además de controlar la capacidad de equilibrio hidrofílico-lipofílico de la estructura de los líquidos iónicos a partir de una selección adecuada de los iones que los constituyen, una importante propiedad éstos es su estabilidad térmica. Esto es una ventaja para superar la baja estabilidad térmica de modificadores orgánicos convencionales que son usados para aumentar la dispersión, humedad y compatibilidad de nanopartículas en medios orgánicos. El tratamiento de silicatos laminares, nanotubos de carbón u otro tipo de nanopartículas con líquidos iónicos apropiados pueden abrir nuevas vías de preparación de nanocomuestos de polímero de termoplásticos de altas temperaturas o de termoestables con altas temperaturas de curación.

Los líquidos iónicos contienen cationes de cadena larga. En hinchamiento de materiales laminares se suelen usar aminas cuaternarias. La eficiencia de intercalación de estas aminas que constituyen el líquido es normalmente medida con el hinchamiento del espacio basal por análisis XRD, mientras que la estabilidad térmica es estudiada por análisis termogravimétricos, TGA. Además de estas técnicas existen otras que nos ayudan a ver si el hinchamiento se ha llevado a cabo como se verá en la parte experimental^[29].

ANEXO III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

III.1 REACTIVOS UTILIZADOS

Hidróxido de sodio (lentejas, Scharlab, pureza=99%), silicato de sodio(Sigma Aldrich 27% SiO₂, 10% NaOH), agua destilada, tricloruro de titanio (Alfa Aesar, 20% en una disolución 3% HCl), urea (Sigma Aldrich, >99%), cloruro de colina (Sigma Aldrich, >98%), bromuro de hexadecil trimetil amonio (Sigma Aldrich, >98%), nonilamina (Alfa Aesar, 98%), arginina (Sigma Aldrich, >98%), ácido clorhídrico (6N, Scharlab), hidróxido de tetrapropil amonio (Sigma Aldrich, disolución acuosa al 20%), 4,4' bipiridina (Fluka >99%), cloruro de sodio (Panreac), bromuro de 1-etil-3-metil imidazol (Alfa Aesar, 98%), cloruro de 1-hexil-3-metil imidazol (Alfa Aesar, 98%), tetrafluoroborato de n-etil piridinio (Sigma Aldrich, >98%), ácido acético (pureza=98%, Alfa Aesar), ácido sulfúrico (pureza=98%), sulfato de aluminio(Alfa Aesar).

III.2 CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE LÍQUIDO IÓNICO.

La cantidad añadida de líquido iónico en cualquiera de los cuatro casos presentes en este proyecto se determinó mediante equivalentes:

$$\begin{aligned} n^{\circ} \text{ equivalentes}(l.i.) &= n^{\circ} \text{ equivalentes}(silicato) \\ n^{\circ} \text{ mmoles}(l.i.) \cdot \text{valencia}(l.i.) &= n^{\circ} \text{ mmoles}(silicato) \cdot \text{valencia}(silicato) \end{aligned}$$

$$mg(l.i.) = \frac{\text{valencia}(silicato)}{\text{valencia}(l.i.)} \cdot mg(silicato) \cdot \frac{PM(l.i.)}{PM(silicato)}$$

Siendo el silicato JDF-L1, Nu-6(1) y AM-4 en cada caso; el líquido iónico urea+cloruro de colina, bromuro de 1-etil-3-metil imidazol, cloruro de 1-hexil-3-metil imidazol y tetrafluoroborato de n-etil piridinio en cada caso; valencia es el número de sodios intercambiables por mol. Todos los cálculos se hicieron para 200 mg de silicato.

III.3 EXPERIMENTOS

III.3.1 Hinchamiento de Nu-6(1):

- Tratamiento con urea+cloruro de colina

Se añadieron 11,63 g de cloruro de colina a 10 g de urea (1 cloruro de colina: 2 urea), se introdujeron en un matraz y se calentaron a 120 °C en un baño de glicerina (Alfa Aesar) durante unos minutos. A continuación, cuando ya

estaban fundidos, se añadieron 200 mg de Nu-6(1). La mezcla se dejó reaccionar durante 16 horas a la temperatura de operación en cada caso (80, 100, 120, 140 °C) con reflujo y agitación. Al cabo de este tiempo, el sólido se lavó exhaustivamente con agua destilada y se separó por centrifugación (15 minutos a 10000 r.p.m.). El proceso de lavado-centrifugación se repitió tres veces. El material limpio se secó en la estufa durante 5 horas a 80 °C.

- Tratamiento con urea+cloruro de colina+bromuro de hexadecil trimetilamonio

Se añadieron 11,63 g de cloruro de colina a 10 g de urea (1 cloruro de colina: 2 urea), se introdujeron en un matraz y se calentaron a 120 °C en un baño de glicerina (Alfa Aesar) durante unos minutos. Una vez formado el líquido iónico se introdujeron 1,16 g de bromuro de hexadecil trimetilamonio y se bajó la temperatura a la correspondiente en cada caso (80, 100, 120, 140 °C). A continuación, una vez fundido todo, se añadieron 200 mg de Nu-6(1). La mezcla se dejó reaccionar durante 16 horas a la temperatura de operación en cada caso con reflujo y agitación. Al cabo de este tiempo, el sólido se lavó con agua destilada de forma exhaustiva y se separó por centrifugación (15 minutos a 10000 r.p.m.). El proceso de lavado-centrifugado se repitió cuatro veces. El material limpio se secó en una estufa a 80 °C durante 5 horas.

- Tratamiento de la Nu-6(1) tratada con urea+cloruro de colina a 100 °C (Nu-6(1) protonada):

Este experimento se llevó a cabo a diferentes pH's: 5,52, 7,80 y 9,09. En las condiciones de pH 9 se realizó además otro experimento cambiando el tiempo de reacción a una semana.

Se diluyeron 250 mg de Nu-6(1) tratada con urea+cloruro de colina a 100 °C una vez limpia y seca, 0,4355 g de arginina y 0,75 g de bromuro de hexadecil trimetilamonio en 25 mL de agua destilada. Se midió el pH de la mezcla a dilución en agua 1:100, siendo aproximadamente de 11. Se añadió HCl hasta conseguir el pH de trabajo. La mezcla se agitó a 80 °C durante 20 horas. Tras este tiempo, el material se enfrió y se comprobó que el pH era aproximadamente el de trabajo. A continuación, se lavó exhaustivamente con agua destilada y se filtró repitiendo el proceso tres veces. El material limpio se secó en una estufa a 80 °C durante 24 horas.

Otro experimento se llevó a cabo a pH = 8 añadiendo sólo bromuro de hexadecil trimetilamonio.

El siguiente experimento se llevó a cabo a pH's 10,92 y 13.

Se diluyeron 250 mg de Nu-6(1) tratada y 0,75 g de bromuro de hexadecil trimetilamonio en 25 mL de agua destilada. El pH de la mezcla fue de 8. Se añadió TPAOH hasta llegar al pH de trabajo. Se dejó reaccionar durante 20 horas a 80 °C. Después de este tiempo, se comprobó el pH (8,70), se lavó la

muestra exhaustivamente y se filtró repitiendo el proceso tres veces. Luego, se secó en una estufa a 80 °C durante 24 horas.

III.3.2 Hinchamiento de AM-4:

- Tratamiento con urea+cloruro de colina

Se añadieron 11,63 g de cloruro de colina a 10 g de urea (1 cloruro de colina: 2 urea), se introdujeron en un matraz y se calentaron a 120 °C en un baño de glicerina (Alfa Aesar) durante unos minutos. A continuación, cuando ya estaban fundidos, se añadieron 200 mg de AM-4, previamente molida. La mezcla se reaccionó durante 16 horas a la temperatura de operación (80, 100, 120, 140 °C) con reflujo y agitación. Al cabo de este tiempo, el sólido se lavó exhaustivamente con agua destilada y se separó el sólido por centrifugación (15 minutos a 10000 r.p.m.). El proceso de lavado-centrifugación se repitió tres veces. El material limpio se secó en la estufa durante 5 horas a 80 °C.

ANEXO IV. RESULTADOS

IV.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

Al llevar a cabo la extracción e intercambio de la muestra tratada a 100 °C se obtuvo el gráfico de la Figura 23:

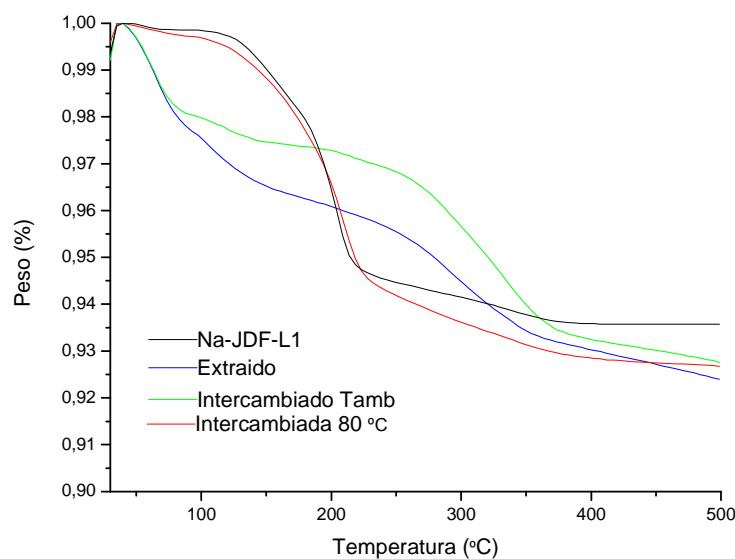


Figura 23: TGA de JDF-L1 tratado con urea+cloruro de colina a 100 °C intercambiado y extraído.

Se observa (Figura 23) que tanto el intercambiado a temperatura de 80°C, como se describe en el procedimiento experimental, como el extraído vuelven a la estructura original de la JDF-L1; sin embargo, el proceso de intercambio a temperatura ambiente no ha sido eficaz, ya que la curva termogravimétrica difiere bastante de la curva de la zeolita sin tratar.

El JDF-L1 tratado con urea+cloruro de colina a 100 °C y luego sedimentado y lavado exhaustivamente muestra el termograma de la Figura 24:

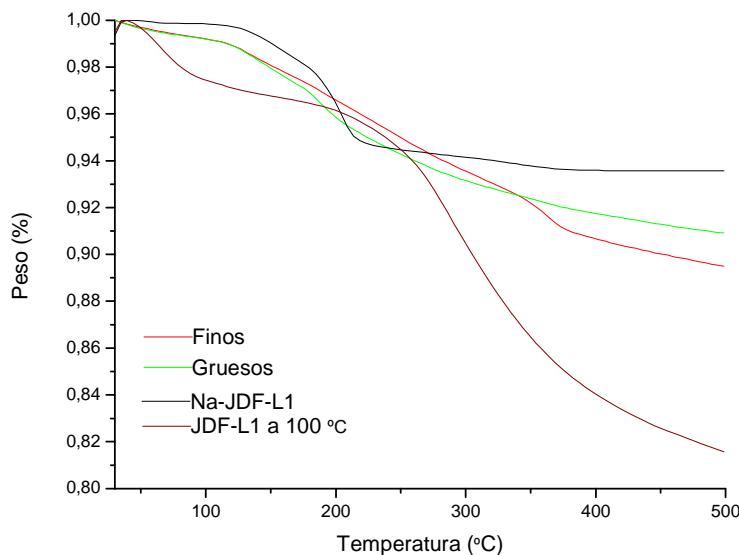


Figura 24: JDF-L1 tratado con urea+cloruro de colina a 100 °C sedimentado, separado en finos y gruesos y lavado exhaustivamente.

En la Figura 24 no se observa prácticamente pérdida de peso en ninguna de las dos curvas de finos y gruesos y se aprecia que es muy similar al JDF-L1 sin tratar.

En el caso del tratamiento de la JDF-L1, los termogramas obtenidos al añadir al líquido iónico, constituido por urea y cloruro de colina, bromuro de hexadecil trimetilamonio por un lado y nonilamina por otro se observan en las Figuras 25 y 26:

Con bromuro de hexadecil trimetilamonio:

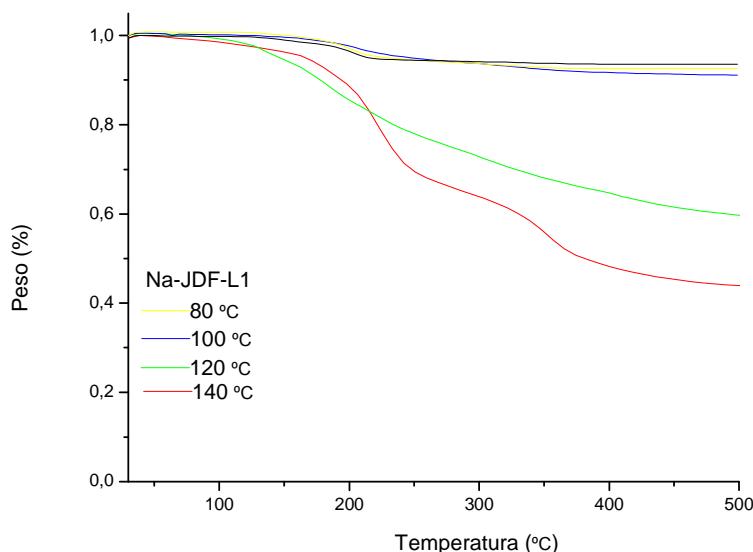


Figura 25: Termograma del JDF-L1 tratado con urea+cloruro de colina+bromuro de hexadecil trimetilamonio.

Con nonilamina:

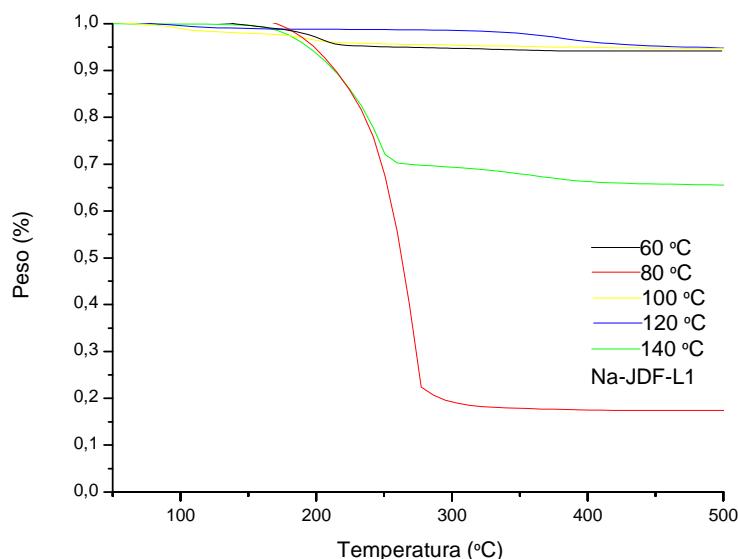


Figura 26: Termograma del JDF-L1 tratado con urea+cloruro de colina+nonilamina.

En el primer caso a temperaturas de 120 °C y 140 °C se ve un importante cambio con respecto a la línea base; lo mismo ocurre con el segundo caso a temperatura de 80 °C. Estos datos serán contrastados con los obtenidos al aplicar la técnica de rayos X para estar seguros de si realmente el silicato se ha hinchado.

Al tratar JDF-L1 con tetrafluoroborato de n-etil piridinio se observan los siguientes cambios en la Figura 27:

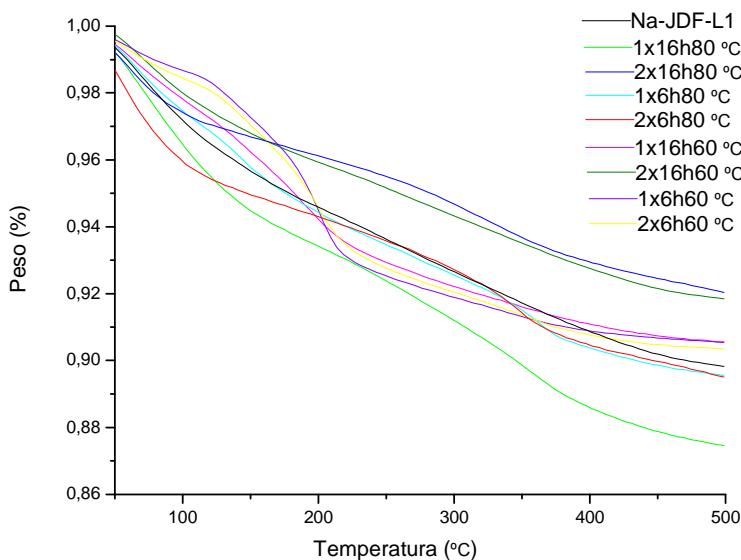


Figura 27: TGA de JDF-L1 tratado con tetrafluoroborato de n-ethyl piridinio.

No se observaron cambios en las reacciones de una hora por lo que no se han representados sus TGA en la Figura 27. En este caso las únicas muestras que muestran pérdida de peso son las tratadas con un tiempo de reacción de 16 horas tanto a 60 °C como a 80°C.

Los termogramas correspondientes al tratamiento de JDF-L1 con los dos líquidos iónicos que faltan, bromuro de 1-etil-3-metil imidazol y cloruro de 1-hexil-3-metil imidazol, no se han impreso debido a que la curva es la misma que la del JDF-L1 de partida.

Los resultados obtenidos para la Nu-6(1) tratada con urea+cloruro de colina (ver Figura 28) nos dicen que puede haber una protonación de la 4,4' bipiridina al haber un sólo salto en cada termograma, en vez de dos, de las muestras tratadas. Por esto se llevaron a cabo los tratamientos de hinchamiento de la muestra a 100 °C descritos en el Anexo III.3.1. Al estar la 4,4' bipiridina protonada es más fácil extraerla del titanosilicato.

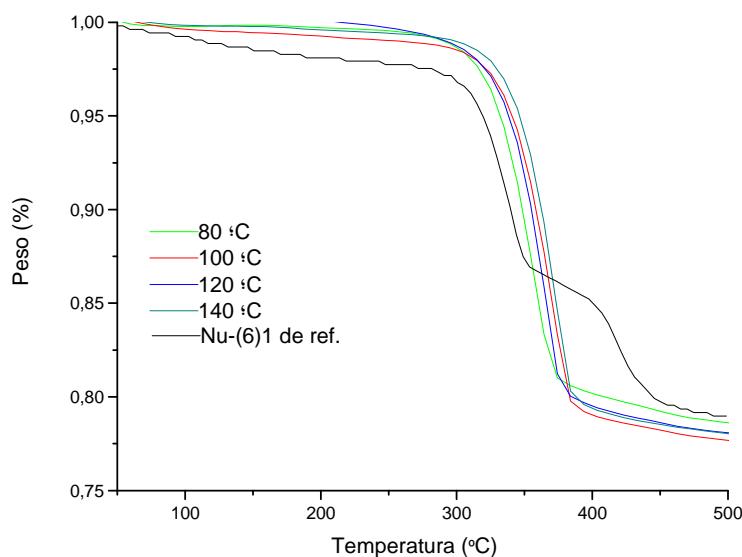


Figura 28: TGA correspondiente a la Nu-6(1) tratada con urea+cloruro de colina.

Como se puede observar en la Figura 28, prácticamente no existe pérdida de peso significativa pero la curva es algo diferente a la original. Por ello, se tomó la muestra tratada a 100 °C y se aplicó el método de hinchamiento descrito en el procedimiento experimental. El termograma resultante es el siguiente (Figura 29):

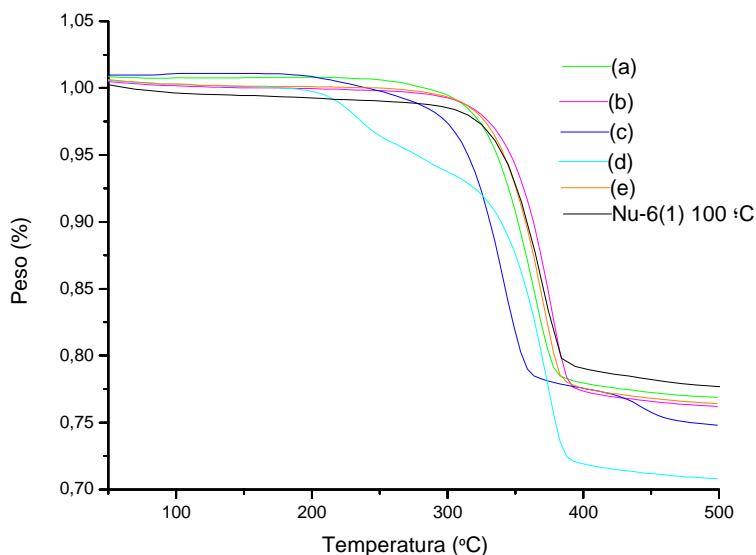


Figura 29: Termograma correspondiente a los diferentes tratamientos de hinchamiento aplicados a la Nu-6(1). (a) Con arginina a pH=7,80; (b) Con hexadecil a pH=8,00; (c) Con bromuro de hexadecil trimetilamonio y TPAOH a pH=13; (d) Con arginina a pH=9,09; (e) Con bromuro de hexadecil trimetilamonio y TPAOH a pH=10,92.

Como puede observarse la pérdida de peso es prácticamente la misma que con la Nu-6(1) tratada con urea+cloruro de colina a 100 °C, lo que indica que no se ha producido ningún tipo de hinchamiento.

Al tratar este mismo silicato, Nu-6(1) añadiendo bromuro de hexadecil trimetilamonio a la urea+cloruro de colina, la gráfica resultante se muestra en la Figura 30:

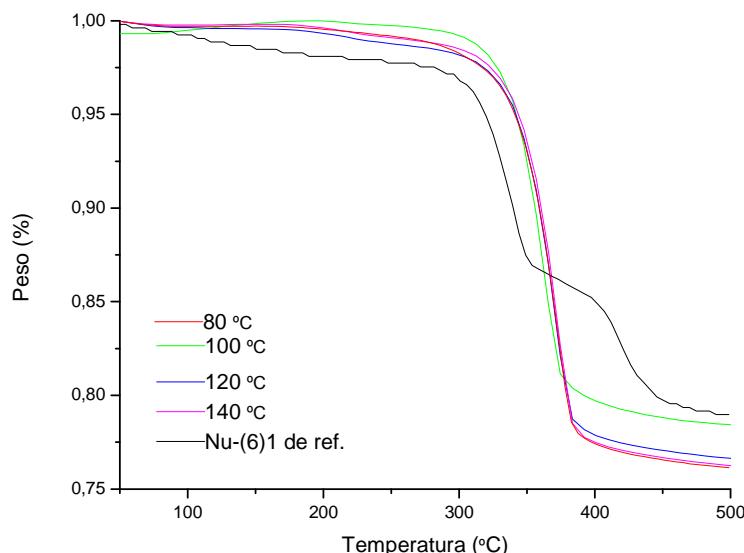


Figura 30: Termograma de la Nu-6(1) al tratarlo con urea+cloruro de colina+bromuro de hexadecil trimetilamonio.

Como puede observarse la pérdida de peso es muy similar y pasa lo mismo que en el caso anterior (Figura 29).

Al tratar AM-4 con urea+cloruro de colina se obtiene la gráfica de la Figura 31:

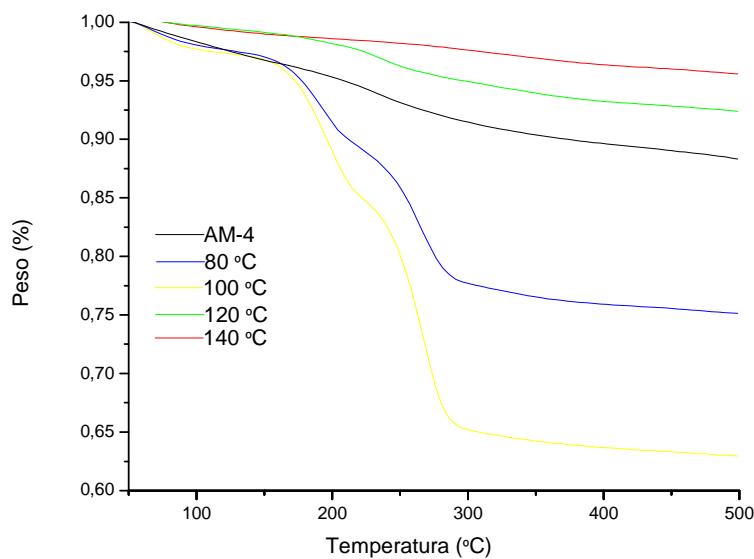


Figura 31: Termograma del AM-4 tratado con urea+cloruro de colina.

Como puede observarse en la Figura 31, existe una pérdida de peso a 80 °C y 100 °C lo que contrastaremos con el resultado de rayos X para saber si el tratamiento ha sido eficaz como parece indicar esta grafica.

IV.2 Difracción de Rayos X (XRD)

Al tratar el Nu-6(1) con urea+cloruro de colina a diferentes temperaturas se obtiene el difractograma de la Figura 32:

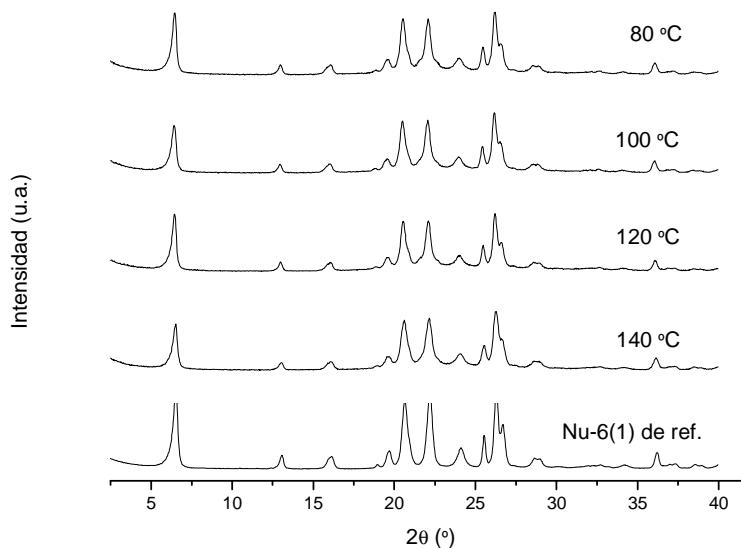


Figura 32: Difractograma de la Nu-6(1) tratado con urea+cloruro de colina a diferentes temperaturas.

Como se ve, no existe cambio con respecto al difractograma de la Nu-(6)1 por lo que no ha habido intercalación del líquido iónico en el espacio interlaminar. Al aplicar el tratamiento de hinchamiento descrito en el procedimiento experimental a la Nu-6(1) tratada a 100 °C se obtiene la gráfica de la Figura 33:

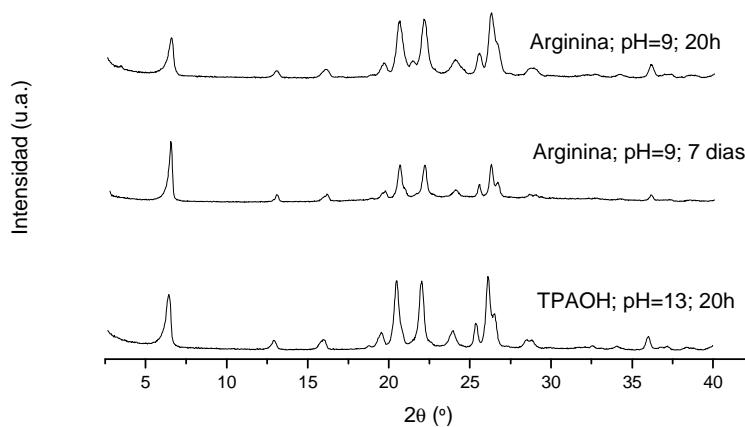


Figura 33: Difractograma de la Nu-6(1) tratada a 100 °C con urea+cloruro de colina tras aplicarle diferentes tratamientos de hinchamiento.

Como se puede observar en la Figura 33, se tiene exactamente el mismo difractograma que la Nu-6(1) tratada con urea+cloruro de colina a 100 °C por lo que no se ha producido ningún tipo de hinchamiento.

El difractograma obtenido al tratar este titanosilicato añadiendo bromuro de hexadecil trimetilamonio al líquido iónico constituido por urea y cloruro de colina es el de la Figura 34:

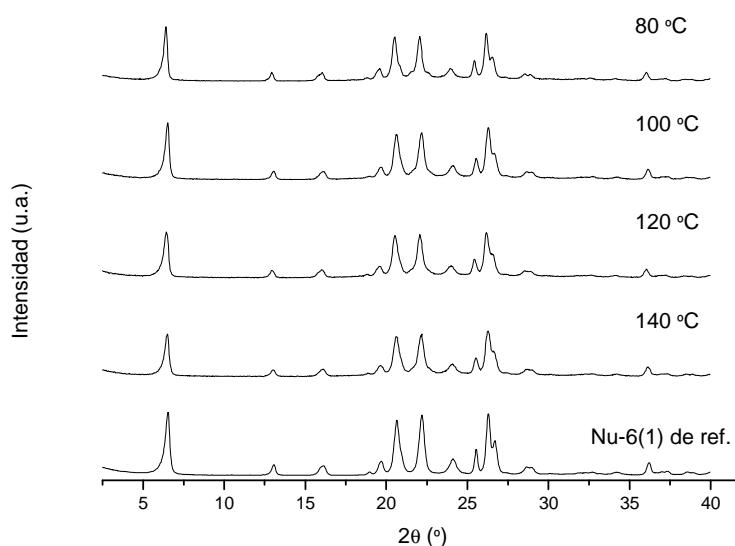


Figura 34: Diffractograma de la Nu-6(1) al tratarla con urea+cloruro de colina+bromuro de hexadecil trimetilamonio.

Al igual que en la Figura 33, en la Figura 34 no se ve cambio con respecto a Nu-6(1) de referencia.

Cuando se trata JDF-L1 con urea+cloruro de colina añadiendo bromuro de hexadecil trimetilamonio y nonilamina en cada caso se obtienen los difractogramas de las Figuras 35 y 36, respectivamente:

Con bromuro de hexadecil trimetilamonio:

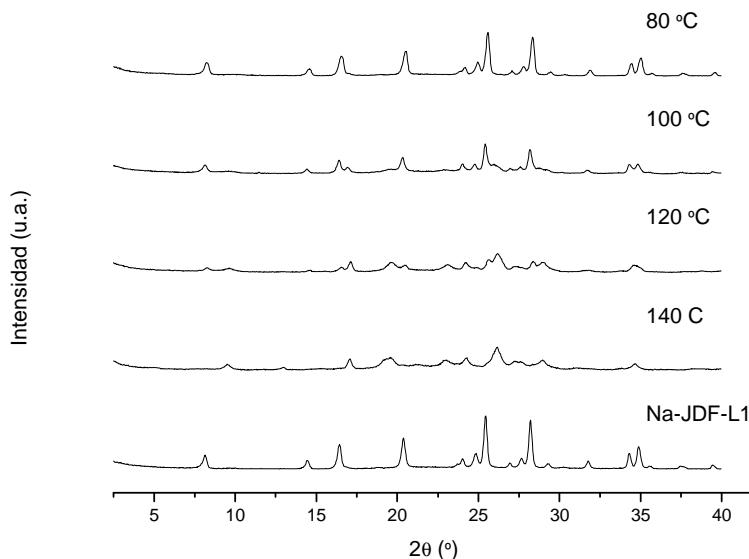


Figura 65: Diffractograma obtenido del JDF-L1 al tratarlo con urea+cloruro de colina+bromuro de hexadecil trimetilamonio.

Con nonilamina:

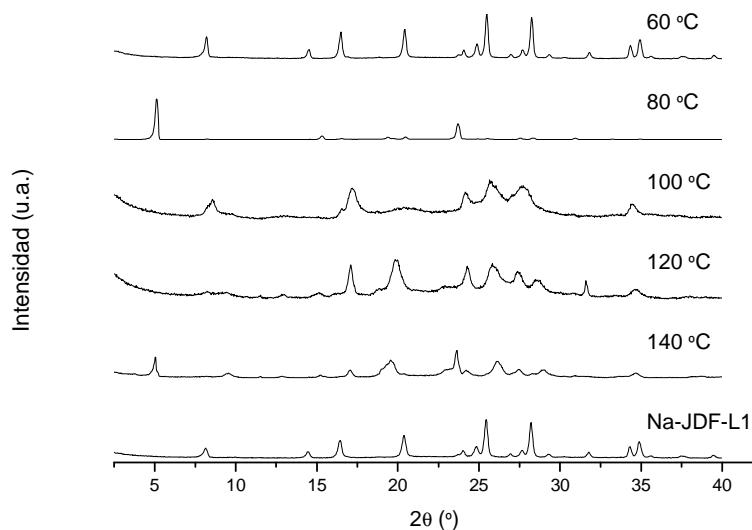


Figura 36: Difractograma del JDF-L1 tratado con urea+cloruro de colina+nonilamina.

En este caso, Figura 36, cambian los picos con respecto al JDF-L1 sin tratar, lo cual está de acuerdo con la pérdida de peso que salía en la TGA. Los picos nuevos que aparecen pueden corresponder a la nonilamina que no haya sido eliminada por completo en el lavado. No puede hablarse de hinchamiento porque el resto de picos de JDF-L1 no se observan en ninguna de las muestras tratadas, salvo en la correspondiente a 60 °C donde sólo tenemos JDF-L1.

Al tratar este mismo titanosilicato con los dos líquidos iónicos que faltan, bromuro de 1-etil-3-metil imidazol y cloruro de 1-hexil-3-metil imidazol, no se muestra ningún cambio con respecto al Na-JDF-L1 como se ve en las Figuras 37, 38, 39 y 40:

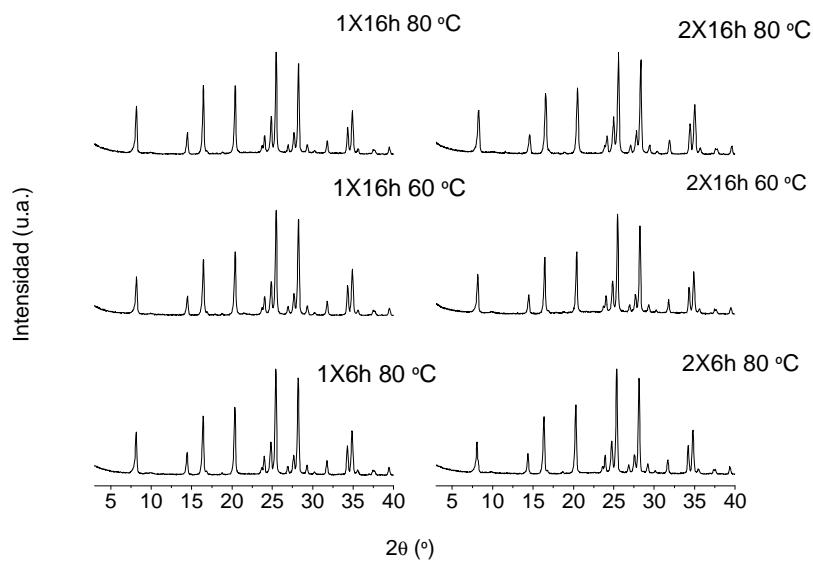


Figura 37: Diffractograma del JDF-L1 al tratarlo con bromuro de 1-etil-3-metil imidazol.

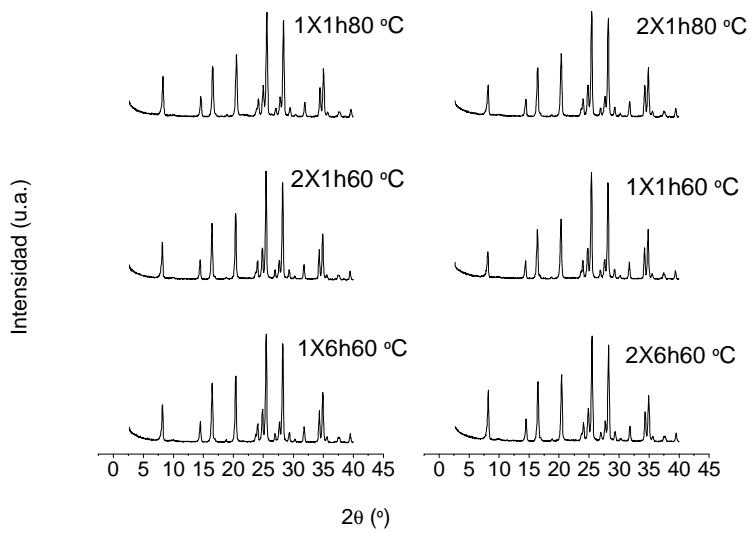


Figura 38: Diffractograma del JDF-L1 tratado con bromuro de 1-etil-3-metil imidazol.

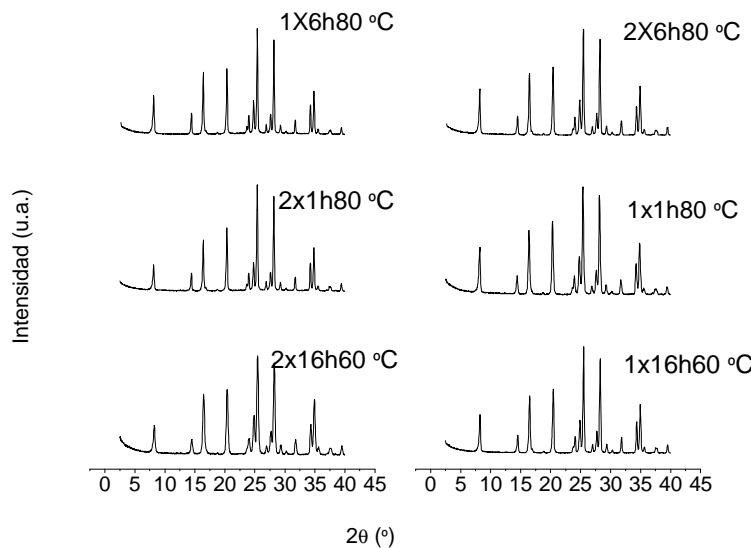


Figura 39: Diffractograma del JDF-L1 tratado con cloruro de 1-hexil-3-metil imidazol.

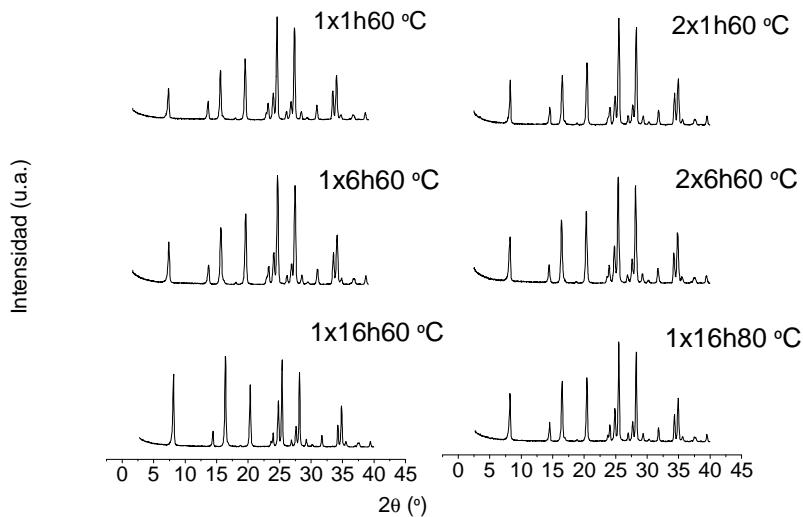


Figura 40: Diffractograma del JDF-L1 tratado con cloruro de 1-hexil-3-metil imidazol.

Finalmente, al tratar el último silicato laminar, AM-4 con el líquido iónico formado por urea y cloruro de colina se observa, en la Figura 41, una amorfización del material sin que se vea un hinchamiento del mismo, a pesar de que el primer pico se desplaza ligeramente hacia la derecha.

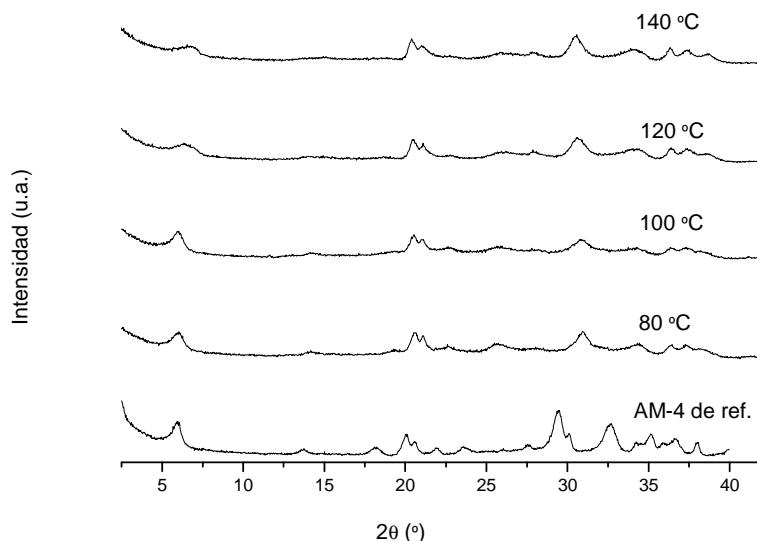


Figura 41: Difractograma del AM-4 al tratarlo con urea+cloruro de colina.

IV.3 Espectometría por infrarrojo (FTIR)

A continuación, en la Figura 42, se muestra el FTIR obtenido del JDF-L1 al ser tratado con urea+cloruro de colina a una temperatura de 100°C y el de éste al ser intercambiado con NaCl a 80 °C y posteriormente ser calcinado:

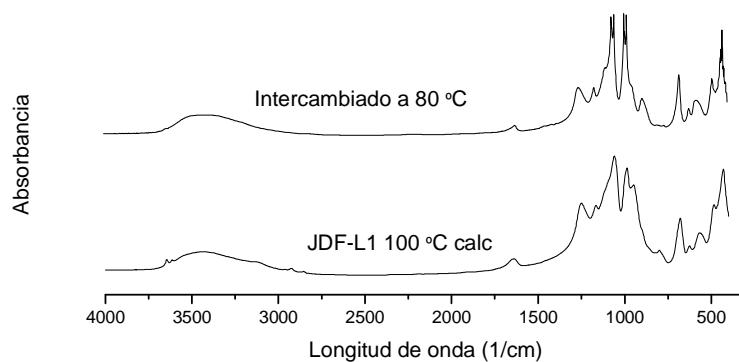


Figura 42: FTIR del JDF-L1+urea+cloruro de colina a 100 °C y de éste intercambiado a $T=80^{\circ}\text{C}$.

Puede observarse que los picos característicos del JDF-L1 están también en el intercambiado, por lo que podemos pensar que es el mismo compuesto.

IV.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

A continuación se muestran los resultados al aplicar esta técnica a la Nu-6(1) tratada con urea+cloruro de colina (Figura 43):

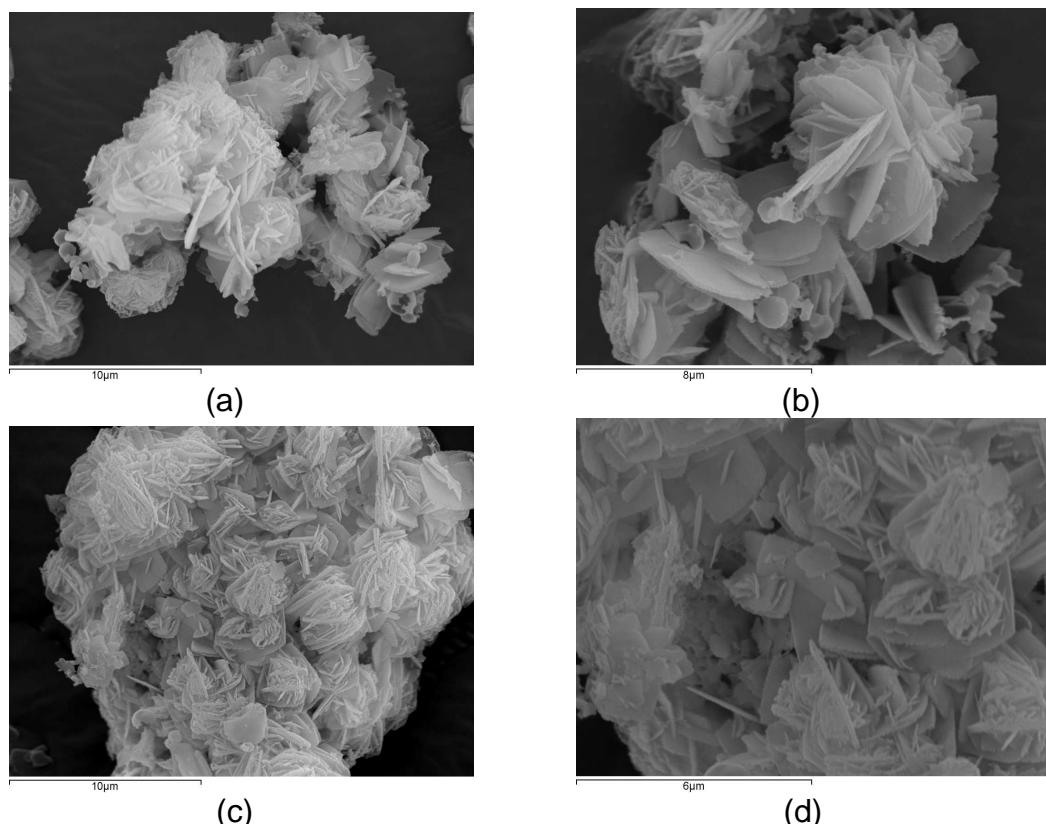


Figura 43: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la Nu-6(1)+urea+cloruro de colina a 100 °C al aplicarle la técnica de hinchamiento con arginina a pH=9: a) 5000 aumentos; b) 7500 aumentos; c) 5000 aumentos; d) 10000 aumentos.

Puede observarse que el tratamiento aplicado no ha hinchado el silicato pero sí que al intentar introducirse entre las láminas ha producido algunas roturas en las láminas como se observa en b).

También se realizó un análisis químico de esta muestra, siendo los resultados los que aparecen en la Tabla 4:

Tabla 4: Tabla de datos del análisis químico aplicado a la Nu-6(1) tratada con urea+cloruro de colina a 100 °C a la que se le sometió a un método de hinchamiento con arginina a pH=9. Los datos están representados en átomos.

| Elemento | Átomos |
|----------|--------|
| O | 90 |
| Al | 1 |
| Si | 34 |

A continuación se muestran los resultados del JDF-L1 tratado con urea+cloruro de colina a 100 °C y posteriormente extraído con etanol (Figura 44):

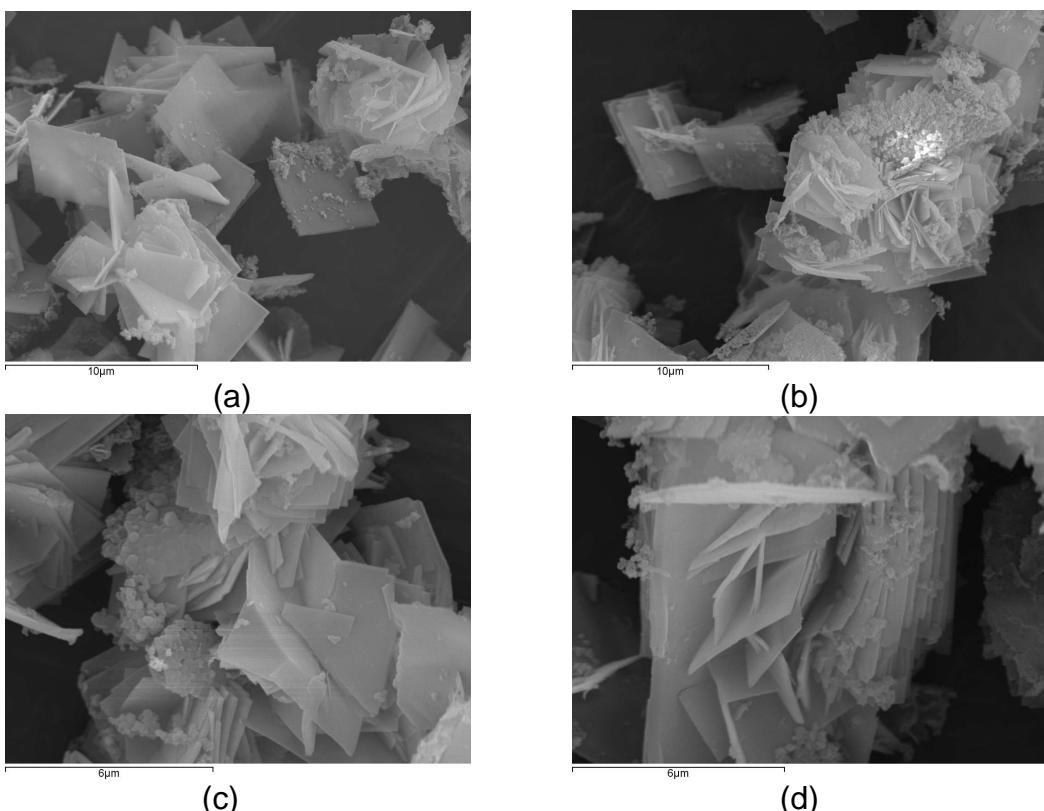


Figura 44: Imágenes de microscopía electrónica de barrido del JDF-L1+urea+cloruro de colina a 100 °C al extraerlo con etanol: a) 5000 aumentos; b) 5000 aumentos; c) 9000 aumentos; d) 9000 aumentos.

Como puede observarse en la Figura 44, existen partes amorfas en la estructura así como láminas rotas.

También se llevó a cabo un análisis químico a la muestra cuyos resultados se muestran en la Tabla 5:

Tabla 5: Tabla de datos del análisis químico aplicado al JDF-L1 tratado con urea+cloruro de colina a 100 °C posteriormente extraído con etanol. Los datos están representados en átomos.

| Medida | O | Na | Si | Ti | Na/Si | Na/Ti | Ti/Si |
|--------|-------|----|----|------|-------|-------|-------|
| 1 | 170 | 1 | 59 | 20 | 0,017 | 0,05 | 0,34 |
| 2 | 405,5 | 1 | 69 | 24,5 | 0,014 | 0,041 | 0,35 |

El cálculo de la fórmula del material dio por resultado $\text{Na}_{0,1}\text{H}_{3,9}\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Esta técnica también se aplicó al JDF-L1 tratado con urea+cloruro de colina a una temperatura de 100 °C y posteriormente intercambiado con cloruro de sodio (ver Figura 45):

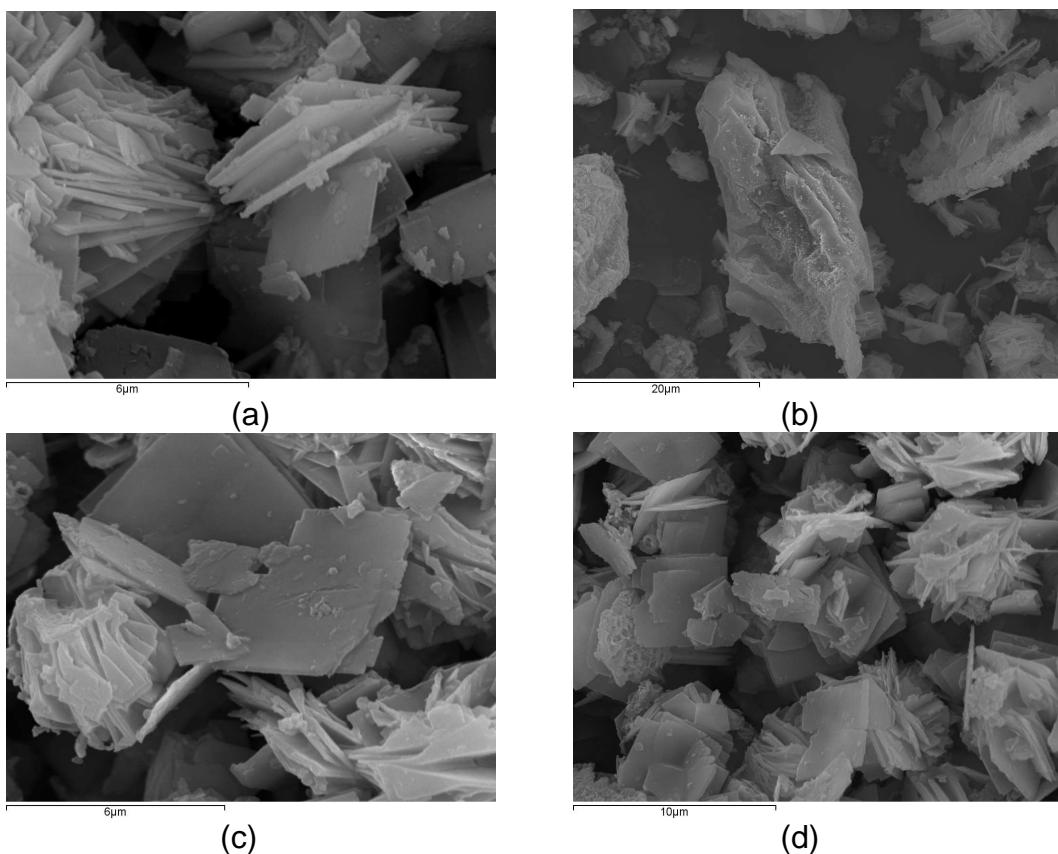


Figura 45: Imágenes de microscopía electrónica de barrido del JDF-L1+urea+cloruro de colina a 100 °C al intercambiarlo con cloruro de sodio a temperatura ambiente: a) 10000 aumentos; b) 2300 aumentos; c) 9000 aumentos; d) 5000 aumentos.

Al igual que en los casos anteriores se observa amorfización y láminas rotas. El análisis químico se muestra en la Tabla 6:

Tabla 6: Tabla de datos del análisis químico aplicado al JDF-L1 tratado con urea+cloruro de colina a 100 °C posteriormente intercambiado con cloruro de sodio a temperatura ambiente.
Los datos están representados en átomos.

| Medida | O | Na | Si | Ti | Na/Si | Na/Ti | Ti/Si |
|--------|-------|----|------|-----|-------|-------|-------|
| 1 | 247 | 1 | 68 | 17 | 0,015 | 0,06 | 0,25 |
| 2 | 191 | 1 | 48,5 | 9,5 | 0,021 | 0,11 | 0,20 |
| 3 | 236 | 1 | 73 | 23 | 0,014 | 0,043 | 0,32 |
| 4 | 149,4 | 1 | 39,6 | 10 | 0,025 | 0,098 | 0,26 |
| 5 | 178,6 | 1 | 84,3 | 22 | 0,012 | 0,045 | 0,26 |

La fórmula del material, una vez calculada, fue $\text{Na}_{0,14}\text{H}_{3,86}\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{27} \cdot 1,1 \text{ H}_2\text{O}$. Como puede observarse, la relación actual de Na/Si ha variado con respecto a la del JDF-L1 puro, que tiene un valor de 0,5. Esto apoya el hecho de que la estructura ha cambiado al haber extraído los sodios con este tratamiento.

ANEXO V. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La síntesis de JDF-L1, Nu-6(1) y AM-4, los líquidos iónicos utilizados y las modificaciones de los tres silicatos laminares han sido caracterizados por diferentes técnicas que nos dan información acerca de:

- Estructura y morfología.
- Composición química.
- Habilidad para adsorber moléculas.

En primer lugar, se caracterizó la síntesis de cada uno de los silicatos laminares para comparar con la bibliografía que la síntesis era correcta y estábamos trabajando con el material auténtico. A continuación, se caracterizaron los líquidos iónicos para poder comparar después con las muestras tratadas. Finalmente, se caracterizaron los silicatos laminares hinchados para saber la efectividad de los tratamientos llevados a cabo en cada caso.

V.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

En el análisis termogravimétrico se registra la masa de una muestra de forma continua a medida que aumenta su temperatura de forma lineal desde la temperatura ambiente hasta la temperatura especificada. La gráfica que muestra la masa en función de la temperatura se denomina termograma. También se puede obtener la derivada además de la curva termogravimétrica.

Esta técnica proporciona información cualitativa y cuantitativa de las muestras acerca del intervalo de estabilidad térmica de los materiales. Las curvas TGA de materiales complejos se utilizan como patrones de identificación constituyendo una base de datos, también se puede determinar la cinética de una reacción a partir de estas curvas siempre que estén bien definidas.

El aparato para realizar el análisis termogravimétrico es una termobalanza que incluye una balanza analítica, un horno, un mecanismo de control y programación de la temperatura del horno, un registrador y un equipo opcional para trabajar en vacío o en una atmósfera a presión controlada. Las temperaturas se miden por medio de termopares. El equipo utilizado se encuentra en el Instituto de Nanociencia de Aragón, modelo Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e como se muestra en la figura. Las muestras se han medido desde 30 °C hasta 500 °C, con una rampa de 10 °C/min utilizando como flujo nitrógeno (ver Figura 46).



Figura 76: Fotografía del equipo TGA.

V.2 Difracción de rayos X (XRD)

Esta técnica analítica de XRD (X-Ray Diffraction) permite obtener información de las fases cristalográficas presentes en la muestra por lo que nos permite determinar la estructura cristalográfica de un compuesto, la identificación de los diferentes componentes de una muestra así como el estudio de imperfecciones de los materiales. Consiste en hacer incidir un haz de rayos X colimado sobre una muestra que es difractado en el espectro por las fases cristalinas.

Los espectros de difracción de rayos X se han llevado a cabo en un difractómetro modelo Rygaku/Max System, de su funcionamiento se encarga el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza.

V.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que consigue la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas debido a su alta resolución y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional. Se basa en el bombardeo de un haz de electrones sobre una muestra. Los electrones emitidos desde la superficie de la muestra como respuesta al bombardeo de electrones dan lugar a la principal señal que se recoge. Se obtiene una imagen topográfica de la superficie de la muestra proporcionada por los electrones de baja energía o los electrones secundarios y de los electrones retrodispersados. Así, se puede estudiar la estructura tridimensional y la textura de superficies porosas.

Los análisis se han llevado a cabo en el equipo JEOL JSM 6400 como muestra la Figura 48 del Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. Este modelo puede generar imágenes de electrones secundarios

y de electrones retrodispersados acelerados con tensiones de 0,2 a 40 kV. Permite observaciones de una resolución de 3,5 nm. Las muestras son previamente recubiertas con una fina capa de oro.



Figura 47: Fotografía del equipo SEM.

V.4 Análisis de adsorción de nitrógeno: método Brunauer-Emmet-Teller (BET)

Este método permite estimar propiedades relacionadas con la porosidad de los materiales como la superficie específica, el volumen de poros, la distribución del tamaño de poros, etc... El método se basa en una adsorción para estimar el área del sólido. Se utilizan una gran variedad de adsorbatos entre los que destacan el N₂, O₂, Ar, Kr, CO₂ y algunos hidrocarburos. La más utilizada es la adsorción de nitrógeno debido a que cubre todo el intervalo de porosidad y a que esta molécula interacciona débilmente con la mayoría de sólidos.

El equipo utilizado se encuentra en el Instituto de Nanociencia de Aragón y su modelo es Micrometrics Tristar 3000 (Figura 47).

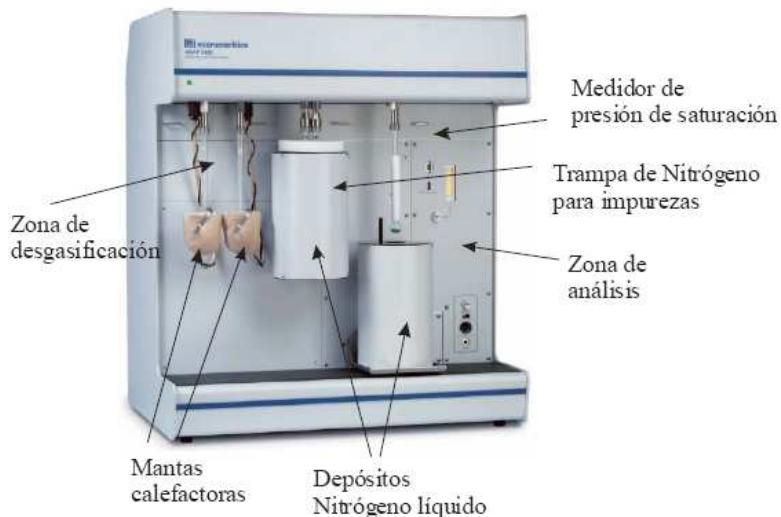


Figura 47: Fotografía del equipo de adsorción de nitrógeno.

V.5 Espectrometría infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectrometría infrarroja más ampliamente utilizada y preferida por los científicos, es la basada en la metodología de la Transformada de Fourier. La radiación utilizada en equipos que emplean esta técnica se corresponde con el infrarrojo lejano, es decir, se utiliza un número de onda comprendido entre 10 y 200 cm^{-1} . La técnica consiste en hacer incidir sobre la muestra una radiación infrarroja de manera que ésta la atraviese, en nuestro caso se prepararon pastillas translúcidas (mezcla de la muestra y bromuro potásico al 1% en peso). Parte de la radiación es absorbida por la muestra y el resto pasa a través de ella (transmisión). Como resultado, se obtiene un espectro característico y único para cada muestra. Cada estructura molecular tiene un único espectro que la define y permite identificarla. La técnica FTIR nos proporciona información cualitativa que nos sirve para identificar materiales desconocidos, determinar la cantidad de componentes de una mezcla y la calidad o consistencia de una muestra. Un espectro infrarrojo representa la huella dactilar de una muestra, representada por los picos de absorción generados que se corresponden con las frecuencias de vibración de los enlaces que constituyen el material.

El equipo utilizado es un modelo IRAffinity-1 Shimadzu y se encuentra en el Instituto de Nanociencia de Aragón.