

ESTUDIO DEL CRECIMIENTO *in-situ* DE NANOCUSTERS DE Mn
INTERCALADOS EN UNA MICA SINTÉTICA DE ALTA CARGA (Na-2-MICA)

LISSETTE DYANNA RUIZ BRAVO

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2015

ESTUDIO DEL CRECIMIENTO *in – situ* DE ESTUDIO DEL CRECIMIENTO *in – situ* DE NANOCUSTERS DE Mn INTERCALADOS EN UNA MICA SINTÉTICA DE ALTA CARGA (Na-2-MICA)

LISSETTE DYANNA RUIZ BRAVO

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Químico

Director

Luis Alejandro Galeano
Doctor en Reactividad y Tecnología Química

Codirectora

M. Carolina Pazos Zarama
Doctora en Ciencias Químicas

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2015

Las ideas y conclusiones aportadas en el siguiente trabajo de grado son responsabilidad exclusiva del autor.

Artículo 1ro del Acuerdo No. 324 del 11 de octubre 11 de 1966 emanado por el Honorable Consejo Directivo de la Universidad de Nariño

Nota de Aceptación

LUIS ALEJANDRO GALEANO

Director

SONIA XIMENA DELGADO

Jurado

ALFREDO CALDERÓN

Jurado

San Juan de Pasto, Noviembre de 2015

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Vicerrectoría de Investigaciones, Relaciones exteriores y Postgrados de la Universidad de Nariño (VIPRI), por brindar el soporte financiero para la realización de esta investigación a través del proyecto docente titulado “Formación in – situ de nanoclusters metálicos intercalados en arcillas naturales y sintéticas” con código 557 del 2012.

A mi director Dr. Luis Alejandro Galeano por su valiosa asesoría y colaboración a lo largo del desarrollo de esta investigación.

Agradezco de manera especial a mi codirectora, Dra. M. Carolina Pazos, por su constante orientación, paciencia, dedicación y valiosos aportes en el planteamiento y desarrollo de este trabajo. Muchas gracias por la confianza, el respaldo incondicional, las palabras de aliento y los consejos, así como también por el apoyo para la consecución de reactivos, aclaración de dudas y realización de varios análisis necesarios para la continuación oportuna de esta investigación.

A cada uno de los integrantes del grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis – GIMFC, de la Universidad de Nariño. En especial a Anita, Pedro y Joseph, gracias por las asesorías y la resolución de muchas de las dudas que se me presentaron en el desarrollo de la investigación.

A cada uno de los integrantes del cuerpo docente del departamento de Química por contribuir a mi formación profesional.

Al personal de Laboratorios especializados de la Universidad de Nariño por su colaboración en el desarrollo de la parte experimental de este trabajo. De manera especial, a Jenny Mera por facilitar en muchas ocasiones los materiales necesarios para la continuación y fluidez de este trabajo.

Agradecimientos especiales a mi familia, quienes con su paciencia y apoyo han contribuido a la consecución exitosa de cada una de las metas que me he propuesto, muchas gracias.

Muchas gracias Luce, gracias por tu infinita colaboración como compañera de laboratorio y sobre todo como amiga incondicional, gracias por tu paciencia y por estar en los momentos más difíciles siempre con una palabra de aliento y de acciones positivas para no desistir.

Gracias a mis amigos, Giova, Caro y Jhon por su apoyo total e incondicional.

DEDICATORIA

Al apoyo incondicional de mi familia, quienes con su comprensión, cariño y paciencia, han motivado la perseverancia para el alcance de todos los objetivos que hasta ahora me he planteado. Gracias!

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	21
1. OBJETIVOS	24
2. ESTADO DEL ARTE	25
2.1 MARCO TEÓRICO.....	25
2.1.1 Filosilicatos.....	25
2.1.2 Filosilicatos sintéticos.....	28
2.1.3 Estructura y clasificación de las micas sintéticas	29
2.1.4 Propiedades fisicoquímicas de las micas sintéticas	32
2.1.4.1 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)	32
2.1.4.2 Propiedades estructurales.....	33
2.1.4.3 Propiedades texturales.....	33
2.1.4.4 Hidratación e hinchamiento.....	34
2.1.5 Pilarización de Aluminosilicatos	34
2.1.6 “Clusters” o Agregados Polinucleares	36
2.2 ANTECEDENTES	37
2.2.1 Obtención de micas sintéticas.....	37
2.2.2 Intercambio Catiónico.....	40
2.2.3 Pilarización de Aluminosilicatos Laminares Sintéticos.	40
2.2.4 Incorporación de agregados (“clusters”) metálicos en aluminosilicatos. ...	42
2.3 Técnicas de caracterización fisicoquímica de aluminosilicatos modificados.	43

3.	METODOLOGÍA	46
3.1	Síntesis de la <i>Na-2-mica</i>	46
3.2	Formación <i>in – situ</i> de nanoclusters sulfurados de manganeso intercalados en la <i>Na-2-mica</i> sin pilarización previa.	49
3.2.1	Homoionización de la <i>Na-2-mica</i> con manganeso sin pilarización previa.	49
3.2.2	Efecto de la temperatura de sulfidización con H ₂ S.....	49
3.2.3	Efecto de la neutralización ácido – base, antes del tratamiento térmico... ..	51
3.2.4	Efecto del tipo de atmósfera empleada en el tratamiento térmico final.	51
3.2.5	Crecimiento <i>in – situ</i> de nanoclusters de manganeso intercalados en la <i>Na-2-mica</i> previamente expandida con hexadecilamina.....	51
3.3	Estudio de la Pilarización de la <i>Na-2-mica</i>	52
3.3.1	Preparación de la solución Intercalante.	52
3.3.2	Ensayos de pilarización de la <i>Na-2-mica</i>	53
3.4	Formación <i>in – situ</i> de nanoclusters sulfurados de Mn intercalados en una mica previamente modificada con (Al ₁₃) ⁷⁺	57
3.4.1	Homoionización de la <i>Na-2-mica</i> con Mn ²⁺ previamente modificada con (Al ₁₃) ⁷⁺	57
3.4.2	Formación y crecimiento de nanoclusters de MnS en los materiales previamente modificados con (Al ₁₃) ⁷⁺	58
3.5	Caracterización fisicoquímica de los materiales.....	58
3.5.1	Difracción de Rayos X en polvo y en placa orientada (DRX).	58
3.5.2	Análisis Químico Elemental por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA).....	59
3.5.3	Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).	59
3.5.4	Fluorescencia de rayos X.....	60
3.5.5	Análisis térmico simultáneo (DSC-TGA).	60
4.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	61

4.1	Síntesis y caracterización de la <i>Na-2-mica</i>	61
4.2	Crecimiento <i>in – situ</i> de nanoclusters de MnS intercalados en la <i>Na(H₂O)-2-mica</i>	64
4.2.1	Homoionización con manganeso de la <i>Na(H₂O)-2-mica</i>	64
4.2.2	Efecto de la temperatura de sulfidización con H ₂ S en los materiales.....	65
4.2.3	Efecto de la atmósfera y temperatura usada en el tratamiento térmico final en la formación y crecimiento de nanoclusters de MnS.	69
4.2.4	Efecto de la neutralización ácido – base previa al tratamiento térmico final en la formación y crecimiento de nanoclusters de MnS.	73
4.2.5	Formación y crecimiento de nanoclusters de MnS en una mica previamente expandida con hexadecilamina.	76
4.3	Estudio de la pilarización de la <i>Na(H₂O)-2-mica</i> y preparación de nanoclusters de MnS en la mica previamente modificada con oligocaciones Keggin (Al ₁₃) ⁷⁺	80
4.3.1	Modificación de la <i>Na(H₂O)-2-mica-c</i> con (Al ₁₃) ⁷⁺	80
4.3.2	Efecto del intercambio con litio previo a la modificación de la <i>Na(H₂O)-2-mica</i> con (Al ₁₃) ⁷⁺	84
4.3.3	Efecto de la densidad de pilares y tiempo de tratamiento en la etapa de intercalación en el estudio de la pilarización de la <i>Na(H₂O)-2-mica</i>	88
4.3.4	Estudio de la pilarización de la <i>Na(H₂O)-2-mica</i> previamente organofilizada (órgano - mica).	94
4.4	Preparación de nanoclusters de MnS en una mica previamente modificada con (Al ₁₃) ⁷⁺	97
4.4.1	Efecto de la densidad de pilares 10, 20 y 30 meq Al ³⁺ / g de mica en la formación y crecimiento de nanoclusters de MnS en la mica previamente modificada con (Al ₁₃) ⁷⁺	97
4.4.2	Efecto de la temperatura de tratamiento químico con H ₂ S (50, 100 y 150 °C) en la formación y crecimiento de nanoclusters de MnS en una mica previamente modificada con (Al ₁₃) ⁷⁺ (20 meq Al ³⁺ /g mica).	102
	CONCLUSIONES	105
	RECOMENDACIONES	107

PRODUCTOS DE DIVULGACIÓN CIENTÍFICA.....	108
BIBLIOGRAFÍA.....	110
ANEXOS.....	120

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Clasificación de los filosilicatos.	27
Tabla 2. Cantidad de cationes orgánicos y agua de micas orgánicas C12-n-mica y C18-n-mica.	33
Tabla 3. Cantidades empleadas en la preparación de la solución intercalante por gramo de mica.	53
Tabla 4. Análisis Químico Elemental Na-2-mica. Fluorescencia de Rayos X (FRX).	63

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Capa filosilicatos.....	25
Figura 2. Variación del espaciado basal en función de la carga laminar.	27
Figura 3. Representación esquemática de un filosilicato tipo 2:1	29
Figura 4. Estructura trioctaédrica en una mica.....	30
Figura 5. Estructura dioctaédrica en una mica.....	31
Figura 6. Estructura hidratada de la <i>Na-4-mica</i>	32
Figura 7. Estructura propuesta. Policación Keggin $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$	36
Figura 8. Curvas DSC - TGA del $Al(NO_3)_3 \cdot xH_2O$	46
Figura 9. Curvas DSC - TGA de $Mg(NO_3)_2 \cdot xH_2O$	48
Figura 10. Montaje experimental para la preparación de los nanoclusters (MnS)..	50
Figura 11. Esquema de la modificación de la mica por intercalación - pilarización.....	54
Figura 12. Modificación de la Na-2-mica previamente homoinizada con litio.....	55
Figura 13. Esquema experimental de la evaluación del efecto de la densidad de pilares método 1 y 2.....	56
Figura 14. Modificación a diferentes densidades de pilares (10,20 y 30 meq de Al^{3+} /g de mica) de la Na-2-mica organofilizada con hexadecilamina.	57
Figura 15. Difractograma Na-2-mica hidratada sintetizada por el método sol – gel.....	61
Figura 16. Difractogramas $Na(H_2O)_2$ -mica y $Mn(H_2O)_2$ -mica DRX en polvo. Señales d_{001} . (d): Distancia interlaminar.	64
Figura 17. DRX – polvo evaluación del efecto de la temperatura de tratamiento químico con H_2S (50, 100 y 150 °C) en el proceso de formación in – situ de nanoclusters MnS.	66

Figura 18. Capacidad de intercambio catiónico CIC (meq/100 g de mica), porcentaje de carga compensada (%CC), contenido de Mn (% p/p) y eficiencia de incorporación de Mn (%Mn _{EI}) en función de la temperatura de sulfidización (50, 100 y 150 °C).	68
Figura 19. DRX – polvo efecto de la atmósfera (inerte vs. oxidante) en el tratamiento térmico final (200 °C).	70
Figura 20. DRX – polvo efecto de la atmósfera (inerte vs. oxidante) en el tratamiento térmico final (400 °C).	71
Figura 21. a) Capacidad de intercambio catiónico CIC (meq/100 g de mica), porcentaje de carga compensada (%CC), contenido de Mn (% p/p) y eficiencia de incorporación del Mn (%Mn _{EI}); b) Resumen gráfico de la formación de nanoclusters en función de la temperatura y atmósfera en el tratamiento térmico final	72
Figura 22. Diagrama de Pourbaix para las principales especies del manganeso.	74
Figura 23. DRX - polvo efecto de la neutralización ácido – base antes del tratamiento térmico final	75
Figura 24. DRX – polvo expansión de la Na(H ₂ O)-2-mica mediante organofilización (C16-2-mica)	76
Figura 25. Estructura propuesta para la representación inclinada de bicapa tipo parafina C16-mica	77
Figura 26. DRX – polvo preparación de nanoclusters de MnS en una órgano - mica C16-2-mica.	78
Figura 27. DRX – polvo efecto de la calcinación a 400 °C sobre la estructura de MnS(100)C16200N ₂ en atmósfera inerte	79
Figura 28. Capacidad de intercambio catiónico CIC (meq/100 g de mica), porcentaje de carga compensada (%CC), contenido de Mn (% p/p) y eficiencia de incorporación de Mn (%Mn _{EI}) en la sulfidización de nanoclusters de MnS intercalados en una órgano - mica	80
Figura 29. DRX – polvo mica preparada por el método cerámico Na(H ₂ O)-2-mica-c y Al ₁₃ -mica-c(20)500 vs. DRX - placa orientada Al ₁₃ -mica-c(20)	82
Figura 30. Representación del proceso de la intercalación/modificación de la Na(H ₂ O)-2-mica-c con la solución oligomérica de (Al ₁₃) ⁷⁺	83
Figura 31. DRX – polvo comparación de Na(H ₂ O)-2-mica vs. Li(H ₂ O)-2-mica.	85

Figura 32. DRX – polvo Li(H ₂ O)-2-mica; Al ₁₃ -Li(20)500 y DRX - placa orientada Al ₁₃ -Li(20).....	86
Figura 33. Representación del efecto del intercambio con litio previo a la intercalación de la Na(H ₂ O)-2-mica con (Al ₁₃) ⁷⁺	87
Figura 34. Efecto de la densidad de pilares (10, 20 y 30 meq Al ³⁺ /g de mica) sobre la intercalación por dos métodos 1 y 2.....	90
Figura 35. Evolución de la expansión del material intercambiado a 20 meq de Al ³⁺ /g de mica como (Al ₁₃) ⁷⁺ en función de la temperatura y tiempo de intercalación.....	91
Figura 36. Capacidad de intercambio catiónico CIC (meq/100 g de mica), porcentaje de carga compensada %CC y contenido de Al en forma de óxido (%Al ₂ O ₃) como efecto de la carga de (Al ₁₃) ⁷⁺ (10, 20 y 30 meq Al ³⁺ /g de mica).....	92
Figura 37. DRX - placa orientada evaluación de la densidad de pilares (10, 20 y 30 meq de Al ³⁺ /g de mica) en la C16-2-mica. Representación gráfica del posible comportamiento del catión de Keggin en la interlámina organofilizada..	94
Figura 38. DRX – polvo tratamiento térmico de las muestras previamente organofilizadas e intercaladas con (Al ₁₃) ⁷⁺	95
Figura 39. Capacidad de intercambio catiónico (meq/100 g de mica) y contenido de Al ₂ O ₃ (% p/p) en los materiales previamente organofilizados y modificados con (Al ₁₃) ⁷⁺	96
Figura 40. DRX – polvo intercambio con Mn ²⁺ de los materiales previamente modificados con diferentes cargas de aluminio. (a) 10 meq Al ³⁺ /g de mica; (b) 20 meq Al ³⁺ /g de mica; (c) 30 meq Al ³⁺ /g de mica; (d) sin modificación con (Al ₁₃) ⁷⁺ ...	98
Figura 41. Contenido de Al (% p/p Al ₂ O ₃) en los materiales modificados con diferentes cargas (10,20 y 30 meq de Al ³⁺ /g de mica) y contenido de manganeso (% p/p) después de la homoinización.....	99
Figura 42. DRX en polvo preparación de nanoclusters intercalados de MnS en una mica previamente modificada con diferentes cargas de (Al ₁₃) ⁷⁺ . (a) 10 meq Al ³⁺ /g de mica; (b) 20 meq Al ³⁺ /g de mica; (c) 30 meq Al ³⁺ /g de mica; (d) sin modificación con (Al ₁₃) ⁷⁺	100
Figura 43. (a) Capacidad de intercambio catiónico CIC (meq/100 g de mica), porcentaje de carga compensada (%CC), contenido de Al (% p/p/ Al ₂ O ₃), contenido de Mn (% p/p) y eficiencia de incorporación del Mn (%Mn _{EI}). (b) Representación de la formación de nanoclusters de MnS en materiales previamente modificados variando la carga de (Al ₁₃) ⁷⁺ (10, 20 y 30 meq Al ³⁺ /g de mica)..	101

Figura 44. DRX – polvo efecto de la temperatura de sulfidización en la preparación de nanoclusters intercalados de MnS en la mica previamente modificada con 20 meq de Al^{3+} /g mica. 103

Figura 45. (a) Capacidad de intercambio catiónico CIC (meq/100 g de mica), porcentaje de carga compensada (%CC), contenido de Al (% p/p Al_2O_3), contenido de Mn (% p/p) y eficiencia de incorporación del Mn (% Mn_{EI}). (b) Representación de la formación de nanoclusters intercalados de MnS en la mica modificada con $(Al_{13})^{7+}$ en función de la temperatura de sulfidización (50, 100 y 150 °C). 104

LISTA DE ANEXOS

Pág.

Anexo A. Curvas de calibración Espectroscopía de Absorción atómica.	120
Anexo B. Capacidad de intercambio catiónico (CIC), porcentaje de carga compensada (%CC), contenido de Mn (% p/p), eficiencia de incorporación del Mn (%Mn _{EI}) y contenido de Al (% p/p de Al ₂ O ₃) del conjunto de materiales sintetizados.	121

GLOSARIO

CELDA UNIDAD: Estructura cristalina que se origina a partir de la geometría y los números de coordinación de los elementos que la forman.

COORDINACIÓN: Capacidad que poseen los elementos para combinarse con otros elementos dentro de una estructura cristalina.

ESPACIADO BASAL: Distancia que comprende el espesor de la lámina y el espacio interlaminar.

ESPACIO INTERLAMINAR: Es el espacio existente entre dos láminas consecutivas, donde residen los cationes de compensación de carga lamiar.

ESTADOS DE OXIDACIÓN: La suma de las cargas positivas o negativas de un átomo, indirectamente indica el número de electrones que el átomo ha aceptado o cedido.

ESTEQUIOMETRÍA: Cantidad de moles apropiadas con las que se debe trabajar una reacción.

HINCHAMIENTO: Absorción de agua en el espacio interlaminar por hidratación de los cationes que allí se encuentran, tiene como consecuencia la expansión de las láminas.

NANOCLUSTER: Agregados polinucleares a escala nanométrica, que contienen desde unos pocos hasta algunos miles de átomos con enlace metal – metal que forman estructuras cerradas o triangulares.

ORGANOFILIZACIÓN: Modificación de un material usando surfactantes orgánicos, por lo general lineales y de cadena larga.

PRECURSORES: Son compuestos que se utilizan inicialmente y se someten a las diversas reacciones para la obtención del material deseado.

SULFIDIZACIÓN: Tratamiento químico con H_2S gaseoso.

SURFACTANTE: Agentes químicos conocidos también como tensoactivos, son sustancias que modifican la relación entre dos superficies variando la tensión superficial entre dos fases en contacto.

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizó una mica hidratada de alta carga (*Na-2-mica*) por el método sol – gel produciendo un material con elevada homogeneidad en el grado de hidratación; las técnicas de caracterización (DRX, FRX y CIC) comprobaron la obtención de la fase *Na-2-mica*. Se estudió la pilarización de la *Na-2-mica* con el polícatión de Keggin mediante varios ensayos que incluyeron el efecto de la previa expansión de la interlámina con hexadecilamina (organofilización); el estudio reveló que no fue posible lograr una expansión adecuada de la región interlaminar del material por medio de esta aproximación estándar, debido a la elevada carga laminar y a los sitios fuertemente ácidos de la mica; tras la calcinación, en la mayoría de los casos se formaron partículas de Al_2O_3 entre las láminas de la mica (Al_2O_3 –mica).

Se prepararon materiales funcionalizados a escala nanométrica a través de la formación *in – situ* de nanoclusters de MnS en la *Na-2-mica*. El análisis conjunto tras la modificación reveló que la formación de nanoclusters se vio favorecida a bajas temperaturas de sulfidización. En cuanto al efecto de la atmósfera en el tratamiento térmico final, el ambiente oxidante llevó a la formación de agregados de tipo *MnOx* que afectaron las propiedades del material, por lo que la atmósfera recomendable para la generación y estabilización de los nanoclusters de MnS fue la inerte (nitrógeno). El estudio de la temperatura de tratamiento térmico sugirió que los nanoclusters se formaron en una estructura micro-encapsulada y su estabilidad se vio favorecida a bajas temperaturas de calcinación (200 °C). Finalmente la formación de nanoclusters de MnS incorporados en la Al_2O_3 – *mica* se restringió respecto al contenido de Al, posiblemente porque la fase alúmina interlaminar impidió el crecimiento de los nanoclusters, por lo que se depositaron sobre la superficie del sólido.

Palabras clave: Nanoclusters de MnS, Na-2-mica, Cation de Keggin (Al_{13})⁷⁺.

ABSTRACT

A high-charge hydrated mica was synthesized (*Na-2-mica*) by the sol – gel method producing a highly homogeneous hydrated layered phase; the physicochemical characterization (XRD, XRF and CEC) proved that a *Na-2-mica* phase was obtained. The pillaring of the *Na-2-mica* with the Keggin polycation as interlayering agent was studied by several ways including previous swelling of the interlayer by hexadecylamine (“*organophilization*”); the study revealed that proper expansion of the interlayer region could not be obtained by means of this standard approach because of the very high interlayer charge and the strong acidic sites present in mica-like materials, which apparently caused the hydrolysis and disaggregation of the Keggin polycation; upon heating in most of the cases the interlayered Al_2O_3 particles formed between the sheets of the mica (Al_2O_3 – mica).

Materials functionalized at nanoscale were prepared through *in – situ* growing of MnS nanoclusters in the *Na-2-mica*. The combined analyses upon modification showed that formation of the nanoclusters was favored at low temperatures of sulfidation, since high values lead to collapse of the mica sheets, raising out that 100 °C was the most proper temperature for this process. Regarding the effect exerted by the nature of the atmosphere along the final thermal treatment, the oxidizing environment led to form *MnOx* aggregates allowing us to state out that most recommendable atmosphere in order to form and stabilize *MnS* nanoclusters was the inert one (nitrogen). The study about the effect of the temperature of thermal treatment suggested that nanoclusters formed in a micro-encapsulated structure, its stability got favored at low calcination temperatures (200 °C). In the other hand, neutralization of the acid content in the material immediately after the sulfidation step and before the final thermal treatment, caused the partial loss of crystallinity in the mica. Finally, formation of *MnS* nanoclusters incorporated on the Al_2O_3 – *mica* was restricted by the Al content.

Keywords: MnS nanoclusters, Na-2-mica, Keggin’s cation (Al_{13})⁷⁺.

INTRODUCCIÓN

El estudio de la síntesis de materiales funcionalizados a escala nanométrica utilizando arcillas como precursores de la matriz inorgánica, en donde se intercalan especies químicas dentro de la estructura laminar porosa, ha sido un tema de gran interés y desarrollo en las últimas décadas, debido a sus potenciales aplicaciones como catalizadores en fase heterogénea¹, dispositivos ópticos, opto-electrónicos, magnéticos y aplicaciones electroquímicas².

Los silicatos laminares son redes inorgánicas bidimensionales con alta reactividad intra – cristalina, de tal forma que pueden incorporar en la región interlaminar iones simples, iones grandes como los tipo Keggin, especies orgánicas y compuestos de coordinación como los “clusters”³. Entre los filosilicatos laminares sintéticos, las micas sintéticas de composición química $\text{Na}_n[\text{Si}_{8-n}\text{Al}_n]\text{Mg}_6\text{F}_8\text{O}_{20} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, presentan ventajas con respecto a los minerales de origen natural como por ejemplo la alta pureza, la elevada capacidad de hinchamiento, capacidad de intercambio iónico y control de la carga laminar desde la síntesis⁴.

Los nanoclusters metálicos (los compuestos a intercalar), son agregados polinucleares que contienen desde unos pocos hasta miles de átomos, y pueden cambiar su estructura alrededor de uno o más átomos metálicos. Los nanoclusters metálicos adoptan las propiedades intrínsecas del metal de partida, potencializando sus características. Es así como por ejemplo, los nanoclusters a base de manganeso muestran interesantes propiedades catalíticas⁵ debido al potencial redox variable que puede presentar este metal⁶.

La inmovilización de nanoclusters metálicos dentro de la estructura interlaminar de los filosilicatos laminares, permite controlar las propiedades del material funcionalizado, como por ejemplo el tamaño de los “clusters”, las propiedades químicas que le confieren los metales específicos y la estabilidad química tanto de los compuestos intercalados como de la arcilla precursora.

¹ PRAUS, P., MATYS, J., KOZÁK, O., (2012). Critical evaluation of montmorillonite catalytic activity by means of photodecomposition of phenol. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(1), 1900–1906.

² SHIBATA J, SHIMIZU K, TAKADA Y, SHICHI A, YOSHIDA H, SATOKAWA S., (2004). Structure of active Ag clusters in Ag zeolites for SCR of NO by propane in the presence of hydrogen. *Journal of Catalysis*, 227(2), 367–74.

³ WELLER, M., (1994). Inorganic Materials Chemistry. *Oxford Science Publications*, 1(1), 367-368.

⁴ ALBA, M., CASTRO, M., NARANJO, M., PAVON, E., (2006). Hydrothermal reactivity of Na-n-micas (n=2, 3, 4). *Chemistry of Materials*, 18(1), 2867-2872.

⁵ NOVAK, T., (2008). Manganese-modified porous silicates. *National institute of chemistry*. 19(1), 1000.

⁶ HOUSECROFF C., SHARPE A., (2006). Química Inorgánica, 1(1). Pearson Prentice Hall.

En otros estudios se comprobó el crecimiento *in – situ* de nanoclusters metálicos de MnS dentro de las láminas de filosilicatos naturales, mediante el tratamiento con una corriente de sulfuro de hidrógeno en fase gaseosa y se evidenció la influencia de la temperatura en el crecimiento de los compuestos. De tal forma que con temperaturas superiores a 200 °C se presentaba un colapso parcial del material, por lo que se determinó que se requerían estudios más profundos para mejorar la estabilidad química de los nanoclusters intercalados⁷.

Las propiedades químicas de los nanoclusters metálicos intercalados en el interior de los silicatos laminares dependen de varios factores como son: la naturaleza del filosilicato, el tipo de catión metálico y las temperaturas de tratamiento químico con H₂S y del tratamiento térmico de los compuestos intercalados.

La influencia del material de partida es determinante, puesto que la intercalación de nanoclusters metálicos se basa en las propiedades de capacidad de intercambio y propiedades de expansión. En este sentido, la evaluación del crecimiento de nanoclusters encapsulados dentro de silicatos sintéticos puede presentar ventajas significantes en comparación con los silicatos naturales, debido a su alta pureza y cristalinidad. En este trabajo, se comprobó por primera vez, la influencia positiva del origen sintético de los silicatos de alta carga Na₂[Si₆Al₂]Mg₆F₈O₂₀ en la intercalación de nanoclusters de MnS conservando las propiedades de la estructura cristalina a temperaturas superiores a los 200 °C.

Por otra parte, el método de pilarización es ampliamente utilizado para mejorar la estabilidad química y las propiedades texturales de los materiales tipo arcilla, puesto que logra aumentar el área superficial y proporcionar una porosidad uniforme. La pilarización de un material depende en gran medida de la estabilidad térmica del aluminosilicato, la capacidad de expansión y la carga laminar del sólido, la acidez intrínseca del material y a la densidad de pilares que está asociado con la relación de meq Al³⁺ por gramo de arcilla. En este trabajo, se estudió por primera vez la formación y crecimiento de nanoclusters metálicos de MnS sobre la mica sintética de alta carga (*Na-2-mica*), sometida previamente al proceso de pilarización con el fin de controlar el crecimiento de estas especies químicas confinadas entre los pilares de la interlámina modificada. Se evaluaron conjuntamente temperaturas de sulfidización y tratamiento térmico final, además del tipo de atmósfera usadas en estos dos procesos. Se logró verificar por un lado la influencia de la acidez y la carga laminar del material sobre el polication pilarizante de Keggin independientemente de la carga de (Al₁₃)⁷⁺ y por otro lado, se determinó la formación de partículas de Al₂O₃ en la interlámina.

Esta trabajo se realizó como contribución al proyecto de investigación “*Formación in – situ de nanoclusters metálicos intercalados en arcillas naturales y/o sintéticas*”

⁷ GALEANO L. A., GIL A., VICENTE M. A., (2011). Strategies for immobilization of manganese on expanded natural clays: Catalytic activity in the CWPO of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104(1), 252-260.

y constituye un aporte a las líneas de investigación de materiales funcionales y aprovechamiento de minerales adscritas al grupo de investigación en materiales funcionales y catálisis (GIMFC) de la Universidad de Nariño.

2. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar la obtención de nanoclusters de manganeso intercalados en una mica sintética de alta carga (Na-2-mica) previamente pilarizada, mediante crecimiento *in situ* con H₂S.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Preparar la mica sintética *Na-2-mica* y estudiar la obtención de su forma pilarizada empleando un policatión de aluminio como agente intercalante.
- b) Preparar nanoclusters sulfurados de Mn intercalados en la *Na-2-mica* estimando el efecto de: (i) temperatura de sulfidización, (ii) neutralización ácido – base intermedia, (iii) temperatura y (iv) atmósfera (N₂ o aire sintético) de calcinación, sobre el crecimiento *in situ* bajo flujo constante de H₂S.
- c) Preparar nanoclusters sulfurados de Mn intercalados en la *Na-2-mica* previamente modificada con (Al₁₃)⁷⁺, estimando el efecto de: (i) densidad de pilares y (ii) temperatura de sulfidización, sobre el crecimiento *in situ* bajo flujo constante de H₂S.
- d) Caracterizar los sólidos resultantes mediante: Análisis químico elemental por espectroscopía de absorción atómica (EAA), Capacidad de intercambio catiónico (CIC), Difracción de rayos X (DRX), análisis textural por adsorción de nitrógeno y, opcionalmente, análisis térmico (DSC-TGA).

2. ESTADO DEL ARTE

2.1 MARCO TEÓRICO

2.1.1 Filosilicatos.

Los filosilicatos son minerales cuyas estructuras están constituidas por capas bidimensionales orientadas paralelamente, subdivididas en dos simetrías principales: Octaedros (O) y tetraedros (T) (Figura 1)^{8,9}.

Figura 1. Capa filosilicatos.



Fuente: GALEANO, L., (2011). Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn. En Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca.

Las capas O comprenden un empaquetamiento de oxígenos e hidroxilos en el cual se sitúan en coordinación octaédrica principalmente el magnesio y aluminio. Las capas T están constituidas por tetraedros $(MO_4)^{4-}$ en los cuales el catión (M) predominante es el Si^{4+} , pero frecuentemente puede ser substituido por Al^{3+} y ocasionalmente por Fe^{3+} en cantidades variables. Los tetraedros se unen entre sí a través de iones O^{2-} situados en sus tres vértices basales quedando uno libre

⁸NEWMAN, A., BROWN G., (1987). The chemical constitution of clays. *Chemistry of clays and clay minerals*, 6(1).

⁹GRIM, E., (1968). Origin and Mineralogy of Clays: Clays and the environment. Clay mineralogy. New York: MacGraw-Hill Book Company, Inc.

^{10,11}. Estos tetraedros se organizan para formar una red hexagonal que se repite casi indefinidamente a escala molecular, en dos dimensiones¹².

La estructura de una lámina de un *mineral de arcilla* es el resultado de la condensación de capas tetraédricas con capas octaédricas, que proviene de compartir oxígenos o hidroxilos apicales (libres). Esta condensación es geoméricamente posible debido a que los oxígenos involucrados, tanto en las capas O como en las T, tienen aproximadamente la misma distancia entre ellos (O-O ~ 0,27 Å)¹³. Cuando la lámina es conformada por una capa tetraédrica y una octaédrica, el mineral resultante se denomina tipo 1:1 o TO. Si por el contrario, el acoplamiento ocurre entre dos capas tetraédricas y una octaédrica en medio de aquéllas, se trata de un mineral tipo 2:1 o TOT.

Cuando las capas tetraédricas y octaédricas se condensan en una lámina, la estructura resultante puede ser eléctricamente neutra o cargada negativamente. La neutralidad se alcanza si: (a) la capa octaédrica contiene cationes trivalentes (usualmente Al³⁺ y Fe³⁺) en dos terceras partes de estos sitios disponibles y vacantes en la restante tercera parte o (b) todos los sitios octaédricos se encuentran ocupados por cationes divalentes (usualmente Mg²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺), y (c) la capa T contiene Si⁴⁺ en todos los tetraedros. Por otra parte, la lámina puede quedar con una carga neta negativa por: (a) sustitución parcial de Si⁴⁺ por Al³⁺ y/o Fe³⁺ en la capa T; (b) sustitución de Al³⁺ o Mg²⁺ por cationes de menor carga en los sitios octaédricos, y/o (c) presencia de vacantes catiónicas en los sitios octaédricos. Esta deficiencia en la carga laminar es una de las características más importantes de los filosilicatos tipo 2:1, ya que induce a ocupar el espacio entre láminas (espacio interlaminar) con cationes en distinto grado de hidratación que permiten compensar el déficit de carga. En los filosilicatos tipo 2:1, la carga laminar negativa puede variar entre 0,2 equivalentes por celda unidad para algunas montmorillonitas y hectoritas, hasta 2,0 equivalentes por celda unidad para algunas micas (valores por celda unidad).

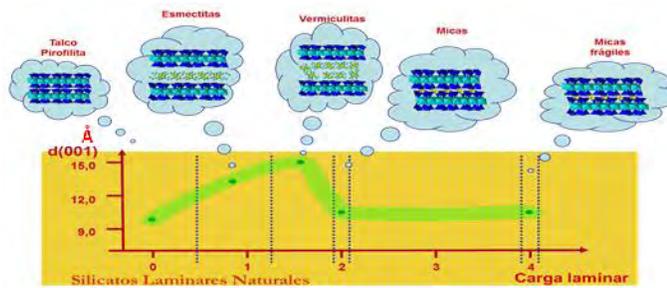
¹⁰NEWMAN, A., BROWN G. Op. cit.

¹¹MOLINARD, A. Physicochemical and gas adsorption properties of ion exchanged alumina pillared clays. En: Doctoral Thesis, University of Antwerp (UIA), (1994). Citado en: GALEANO, L. Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn. En: Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca, (2011).

¹²MURRAY, H., (2006). Structure and composition of the clay minerals and their physical and chemical properties. *Applied Clay Mineralogy Elsevier Amsterdam*.

¹³PAVÓN, E., (2011). Mecanismos de interacción de cationes inorgánicos en el espacio interlaminar de micas expansibles de alta carga. En Tesis de Doctorado, Universidad de Sevilla.

Figura 2. Variación del espaciado basal en función de la carga laminar.



Fuente: PAVÓN, E., (2011). Mecanismos de interacción de cationes inorgánicos en el espacio interlamina de micas expansibles de alta carga. En Tesis de Doctorado, Universidad de Sevilla.

La clasificación de los filosilicatos debe considerar, como mínimo, el tipo de condensación estructural (número de capas O y T que constituyen cada lámina), el déficit de carga laminar “ z ” (expresado en términos de la fórmula unidad aniónica respectiva) y el grado de ocupación de la capa octaédrica (di- o tri-octaédrica). En la Tabla 1 se presenta una clasificación general de los filosilicatos, en función de estos criterios de diferenciación^{14,15}.

Una de las características más importantes de los filosilicatos es el espesor de su lámina, ya que se puede evaluar directamente mediante la difracción de rayos X (DRX). El espesor de la lámina sumado a la distancia interlamina a lo largo del eje cristalográfico c corresponde al espaciado basal. En la figura 2 se puede observar la variación del espaciado basal, en función a la carga laminar dependiendo del tipo de silicato.

¹⁴BROWN, G., NEWMAN, A., RAYNER, J., WEIR, A., (1978). The Chemistry of Soil Constituents. Chichester: John – Wiley & Sons.

¹⁵BELVER, C., (2004). Arcillas químicamente modificadas: Caracterización y aplicación como catalizadores en la eliminación de óxidos de nitrógeno. En Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca.

Tabla 1. Clasificación de los filosilicatos.

Estructura Laminar			
<u>Tipo de</u>	<u>Grupo</u>	<u>Subgrupo</u>	<u>Especies</u>
1:1 (TO)	Caolines $\underline{z}=0$	Tri	Serpentina
		Di	Caolinita/Haloisita
2:1 (TOT)	Talco- Pirofilita $\underline{z}=0$	Tri	Talco
		Di	Pirofilita
	Micas $\underline{z}=2$	Tri	Flogopita
		Di	Moscovita
		Di	Illita
	Vermiculitas $\underline{z}=1,2 - 1,8$	Tri	Vermiculita
		Di	Vermiculita
Esmectitas $\underline{z}=0,4 - 1,2$	Tri	Saponita / Stevensita	
	Di	Montmorillonita/ Beidellita	
2:1:1 (TOTO)	Cloritas $\underline{z}= \text{variable}$	Tri	Mg- clorita
		Di	Al- clorita
Estructura en fibras			
	Láminas 2:1		Sepiolita/ Paligorskita

Fuente: GALEANO L. A., GIL A., VICENTE M. A., (2011). Strategies for immobilization of manganese on expanded natural clays: Catalytic activity in the CWPO of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104(1), 252-260.

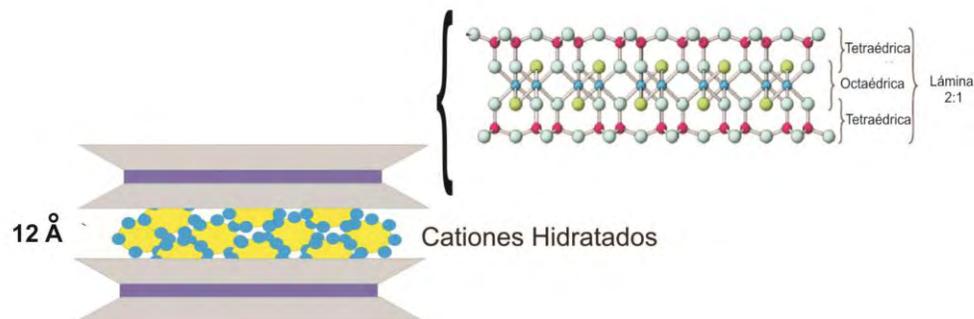
2.1.2 Filosilicatos sintéticos

Algunos filosilicatos sintéticos presentan características estructurales de la familia de los silicatos laminares 2:1. Su estructura cristalina se compone de capas compuestas de tetraedros de sílice fusionados a un borde compartido de una lámina octaédrica ya sea de magnesia o alúmina. El apilamiento de las capas conduce habitualmente a una banda *Van der Waals* entre las capas de la lámina. Como en los filosilicatos naturales, la sustitución isomórfica (por lo general de Si^{4+} por Al^{3+}) dentro de las capas genera cargas negativas, normalmente compensadas por cationes que residen entre las láminas¹⁶.

¹⁶GIANNELIS, E., (2000). Polymer-Layered Silicate Nanocomposites Emerging Scientific Commercial Opportunities. *Advanced Research Workshop on Nanostructured Films and Coatings*, 3(1), 78.

Las sustituciones en las capas octaédricas y/o tetraédricas inducen un déficit en las cargas positivas que se equilibra por cationes localizados en el espacio interlaminar (Figura 3). Las cavidades en la capa octaédrica pueden ser ocupadas por elementos divalentes y proporcionar así un carácter trioctaédrico. El carácter dioctaédrico está presente cuando los elementos trivalentes ocupan dos tercios de las cavidades octaédricas y se genera una vacante¹⁷. En el caso de los silicatos naturales, usualmente se encuentran valores intermedios entre estas dos situaciones límite.

Figura 3. Representación esquemática de un filosilicato tipo 2:1.



Fuente: Esta investigación.

Entre las diversas propiedades de los materiales sintéticos, es de gran importancia destacar que en comparación con las micas naturales, las micas sintéticas poseen alta capacidad de hinchamiento y capacidad de intercambio iónico, que las convierte en materiales únicos por su potencial para la eliminación de contaminantes nocivos, como cationes radioactivos, metales pesados, compuestos orgánicos y moléculas no biodegradables^{18,19}. Estos materiales poseen una densidad de carga modulable que determina su capacidad de intercambio catiónico (CIC) e influye sobre la expansibilidad. Esta última depende además, de la difusión de los cationes en los espacios interlaminares durante la reacción de intercambio iónico, que se puede afectar seriamente por la selectividad de los iones²⁰.

2.1.3 Estructura y clasificación de las micas sintéticas

Las micas son filosilicatos tipo 2:1 que sostienen firmemente cationes de capa intermedia hidratados y poseen además una elevada carga laminar. Este tipo de

¹⁷JABER, M., MIEHÉ – BRENDLÉ, J., (2008). Synthesis, characterization and applications of 2:1 phyllosilicates and organophyllosilicates: Contribution of fluoride to study the octahedral sheet. *Microporous and Mesoporous Materials*, 107(1), 121–127.

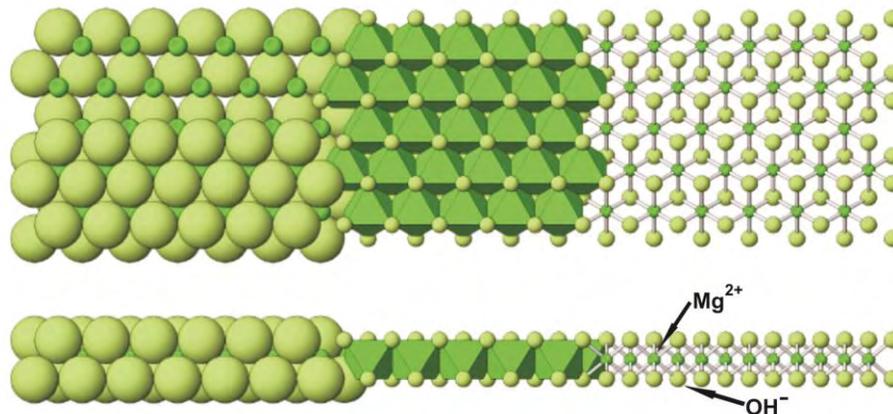
¹⁸WELLER, M. Op. Cit.

¹⁹ALBA, M., CASTRO, M., NARANJO, M., PAVON, E. Op. Cit., p. 2867- 2872.

²⁰KOMARNENI, S., RAVELLA, R., PARK, M., Swelling mica-type clays: synthesis by NaCl melt method, ÅR characterization and cation exchange selectivity. En: *Journal of Material Chemistry*. 15 (2005) p. 4241 – 4245.

silicatos laminares se clasifican en función del tipo de lámina y la carga total desarrollada en su estructura²¹. Al igual que en las naturales, las micas también se clasifican en función de su ocupación octaédrica. Si el catión octaédrico predominante tiene estado de oxidación +2 como el Mg^{2+} y está presente en todos los sitios, tal disposición se denomina trioctaédrica (Figura 4) ya que se ocupa la totalidad de los sitios disponibles.

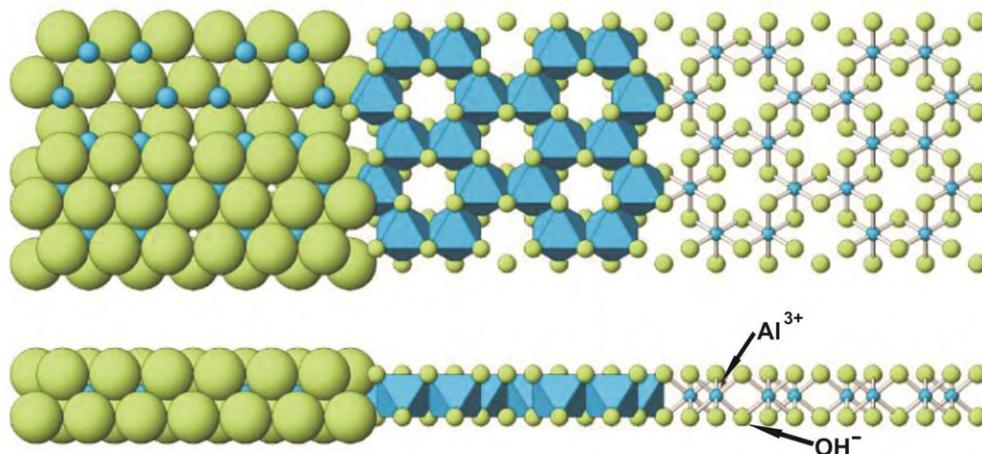
Figura 4. Estructura trioctaédrica en una mica.



Fuente: SCHULZE, D., G., (2002). An introduction to Soil mineralogy. *Soil mineralogy with environmental application*, 1era Edición. Madison, WI.

El otro tipo de disposición, es el denominado dioctaédrica (Figura 5) en el que dos de cada tres sitios octaédricos están ocupados por cationes que tienen estado de oxidación +3 tales como Al^{3+} .

Figura 5. Estructura dioctaédrica en una mica.



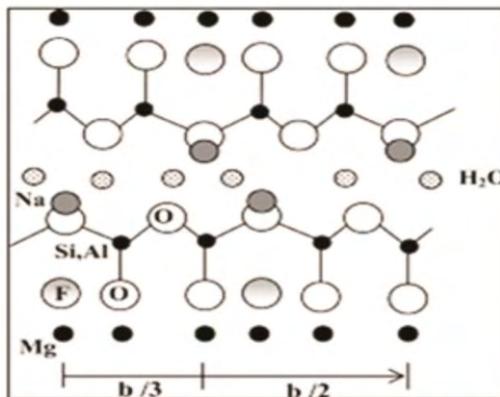
²¹MERMUT, A., Layer charge characteristics of 2:1 silicate clay minerals. En: The Clay Minerals Society. Vol. 6 (1994). Citado en: RAVELLA, R., Swelling mica-type clays of variable charge: synthesis, characterization and ion exchange studies. En: Thesis in Soil Science (2006).

Fuente: SCHULZE, D., G., (2002). An introduction to Soil mineralogy. *Soil mineralogy with environmental application*, 1era Edición. Madison, WI.

Dado que las micas presentan carga negativa neta por la sustitución isomórfica de uno de cada cuatro iones Si^{4+} , se generan unidades de carga negativa por celda unidad, que se equilibra con los cationes presentes en el espacio interlaminar. Los silicatos laminares 2:1 naturales expansibles son aquellos en los que la carga laminar oscila entre 0,4 y 1,8 unidades (para las esmectitas y vermiculitas), en las micas naturales la carga laminar es de una unidad²². Aunque las micas naturales no cumplen con todas las exigencias para su aplicación industrial debido a que su calidad y pureza no son uniformes, además de no ser expansibles, ya que su intercambio catiónico se encuentra muy limitado por la alta tensión entre las láminas, recientemente se ha sintetizado una nueva familia de compuestos que tienen un valor de carga laminar en el rango de las micas frágiles, comprendido entre 2 y 4²³. Estas micas de alta carga presentan alta capacidad de expansión y de intercambio catiónico CIC (entre 247 a 468 meq/100g de mica) y se caracterizan por presentar alto grado de cristalinidad^{24,25}.

La habilidad del intercambio catiónico utilizando cationes orgánicos de gran tamaño y el confinamiento de estos en el espacio interlaminar permite una amplia separación de las láminas (aumenta la longitud de c) de tal modo que le confiere a los materiales derivada polaridad organofílica y potencial aplicación como adsorbentes de contaminantes orgánicos (Figura 6).

Figura 6. Estructura hidratada de la Na-4-mica.



²² PAVÓN, E. Op. cit., p. 8.

²³ PARK, M., LEE, D., CHOI, C. L., KIM, S.S., KIM, K.S., CHOI, K., (2002). Pure Na-4-mica: Synthesis and characterization. *Chemistry of Materials*, 14(1), 2582-2584.

²⁴ ALBA, M., CASTRO, M., NARANJO, M., PAVON, E. Op. cit., p. 2867- 2872.

²⁵ KANZAKI Y., HAYASHI M., MINAMI C., INOUE Y., KOGURE M., WATANABE Y., TANAKA T., (1997). *Langmuir*, 13(1), 3674-3675.

Fuente: KODAMA, T., UEDA, M., NAKAMURO, Y., SHIMIZU, K., KOMARNENI, S., (2004). Ultrafine Na-4-mica: Uptake of alkali and alkaline earth metal cations by ion Exchange. *Langmuir*, 20(1), 4920.

Por lo anterior, preparar silicatos laminares sintéticos con alta carga y estructura típica de las micas, con capacidades elevadas de intercambio catiónico y expansibilidad es muy interesante con el fin de satisfacer una variedad de necesidades industriales. El objetivo principal de producir silicatos laminares sintéticos, es obtener mayor control sobre la pureza de las fases cristalinas en un corto tiempo y a la temperatura más baja posible, además de aprovechar características fisicoquímicas y estructurales especiales.

Estos materiales que se nombran en forma abreviada como *Na-n-mica* (donde n representa la carga nominal por celda unidad), tienen una estructura laminar 2:1 trioctaédrica con alta carga, producida por las sustituciones isomórficas en la capa tetraédrica de Si^{4+} por Al^{3+} . El sodio es el tipo de catión interlaminar que favorece el posterior intercambio por otros cationes. Las micas frágiles son los minerales naturales más parecidos a las micas sintéticas; estos materiales presentan una carga interlaminar mayor a 2 cationes por celda unidad, similares a las fluoroflogopitas trioctaédricas.

2.1.4 Propiedades fisicoquímicas de las micas sintéticas

Las propiedades fisicoquímicas más importantes para las micas sintéticas (comunes también para las arcillas) se derivan de sus características estructurales como son:

- a) Tamaño de partícula extremadamente pequeño (inferior a $2\ \mu\text{m}$).
- b) Morfología laminar (filosilicatos).
- c) Sustituciones isomórficas, que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar²⁶.

En consecuencia a los factores anteriormente presentados, estos materiales presentan las siguientes propiedades:

2.1.4.1 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se define como la suma de todos los cationes intercambiables que un mineral puede adsorber a un determinado pH, y es equivalente a la medida del total de cargas negativas del mineral. Aunque la unidad recomendada por la IUPAC es el $\text{cmol}(+)/\text{kg}$, es numéricamente equivalente a la

²⁶GRIM, E., (1968). Origin and Mineralogy of Clays: Clays and the environment. Clay mineralogy. New York: MacGraw-Hill Book Company, Inc.

forma tradicionalmente empleada en la literatura, meq/100 g de sólido calcinado. Las micas sintéticas presentan valores teóricos de CIC entre 247 a 468 meq/100g de mica²⁷. Se ha caracterizado la CIC indirectamente mediante la capacidad de cambio con cationes de alquilamonio, así las Na-n-micas han mostrado el siguiente comportamiento:

Tabla 2. Cantidad de cationes orgánicos y agua de micas orgánicas C12-n-mica y C18-n-mica.

Material C12-n-mica	Cationes orgánicos (moles/c.u.*)	Material C18-n-mica	Cationes orgánicos (moles/c.u.)
C12-4-mica	3,63	C18-4-mica	4,76
C12-3-mica	2,9	C18-3-mica	3,48
C12-2-mica	1,94	C18-2-mica	2,44

*c.u.: celda unidad. Fuente: PAZOS C., (2010). Structure and activity of porous solids. Efecto de surfactantes en la superficie de materiales basados en filosilicatos. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional de Colombia.

Las cantidades de cationes orgánicos de dodecilamonio intercambiados indican que la cantidad adsorbida es cercana a los valores teóricos de CIC. Sin embargo, el aumento en la cadena alquílica muestra una cantidad de cationes superior a la CIC, debida al aumento en las fuerzas de van der Waals entre las cadenas alquílicas.

2.1.4.2 Propiedades estructurales

En los diagramas de difracción reportados de las muestras *Na-n-mica* la mayoría de reflexiones observadas corresponden con la fase mica hidratada y una cantidad menor es atribuida a impurezas. La reflexión *001* correspondiente al espaciado basal se encuentra entre 12,00 - 12,24 Å²⁸. La presencia de la fase anhidra es despreciable (la reflexión principal aparece alrededor de 8,91 °2θ, con un espaciado basal de 9,90 Å)²⁹. Las impurezas que se observan en menor grado corresponden a la fase forsterita (Mg₂SiO₄) y la fase aluminosilicato de sodio (Na₆Al₄Si₄O₁₇, JCPDS 49-004).

2.1.4.3 Propiedades texturales

Las micas sintéticas de alta carga con cationes sodio como cationes de intercambio presentan áreas superficiales menores a las de las arcillas. Las áreas son del orden

²⁷ PAZOS C., (2010). Structure and activity of porous solids. Efecto de surfactantes en la superficie de materiales basados en filosilicatos. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional de Colombia.

²⁸ PAZOS M.C. Op.cit.

²⁹ KODAMA, T., UEDA, M., NAKAMURO, Y., SHIMIZU, K., KOMARNENI, S. Op. cit., p. 4920.

de 4,5 a 7,0 m²/g, medidas por adsorción de N₂³⁰. Estos materiales tienen alta capacidad de adsorción de cationes de gran tamaño tipo alquilamonio RNH₃⁺ donde R es la cadena alquílica con número de átomos de carbono superior a 12, confinados en el espacio interlaminar y manteniendo estructuras altamente ordenadas y expandidas,^{31,32} como se mostrará más adelante.

2.1.4.4 Hidratación e hinchamiento.

Presentan diferentes propiedades de hidratación en función de la carga laminar y la naturaleza del catión de compensación de carga³³. Estas propiedades se deben al alto grado de sustituciones isomórficas que presentan las micas sintéticas con una carga laminar mayor o igual a 2 unidades que está favorecido por el desplazamiento de la celda unidad a lo largo del parámetro *b* durante el apilamiento de la estructura laminar. Dichas micas sintéticas poseen la habilidad de adsorber una pseudo – monocapa de agua dentro del espacio interlaminar, que conlleva un aumento en el espesor del espaciado basal de hasta 12 Å. El grado de hidratación influye directamente sobre la capacidad de hinchamiento y las propiedades ácido - base de estos nuevos materiales. La formación de complejos de esfera interna en el espacio altamente cargado y confinado induce la acidez Brönsted en el sólido³⁴.

2.1.5 Pilarización de Aluminosilicatos

Debido a la capacidad de hinchamiento e intercambio iónico que se ha observado en los silicatos laminares naturales expansibles se pueden intercalar complejos catiónicos de gran tamaño (oligocaciones hidroxilados) que tras la calcinación dan lugar a óxidos estables que actúan como “pilares” de la estructura, optimizando significativamente sus propiedades texturales y catalíticas. Estos pilares logran abrir el espaciado interlaminar del aluminosilicato, manteniéndolo estable en estas condiciones incluso a temperaturas superiores a 200 °C (donde el sólido pilareado muestra una estructura definida)³⁵. Los espacios interlaminares obtenidos forman una red de microporos, con una distribución usualmente muy homogénea de

³⁰ SHIMIZU, K., NAKAMURO, Y., YAMANAKA, R., HATAMACHI, T., KODAMA, T., (2006). Pillaring of high charge density synthetic micas (Na-4-mica and Na-3-mica) by intercalation of oxides nanoparticles. *Microporus and Mesoporus Materials*, 95(1), 135–140.

³¹ALBA, M., CASTRO, M., ORTA, M., PAVÓN, E., PAZOS, C., VALENCIA J., (2011). Formation of Organo-HighlyCharged Mica. *Langmuir*, 27(1), 9711-9718.

³²PAZOS, C., CASTRO, M., ORTA, M., PAVÓN, E., VALENCIA, J., ALBA M., (2012). Synthetic High-Charge Organomica: Effect of the Layer Charge and Alkyl Chain Length on the Structure of the Adsorbed Surfactant. *Langmuir*, 28(1), 7325-7332.

³³PAVÓN, E., Op.cit., p. 396.

³⁴PAVÓN, E., CASTRO, M., NARANJO, M., ORTA, M., PAZOS, C., ALBA, M., (2013). Hydration properties of synthetic high-charge micas saturated with different cations: An experimental approach. *American Mineralogist*, 98(1), 394–400.

³⁵ARELLANO, S., GALLARDO, T. Y OSORIO, G., (2000). Obtención, caracterización y estudio de la estabilidad térmica de arcillas pilarizadas de aluminio. *Revista de la Sociedad de Química de México*. 44(1), 206.

diámetros entre 4,0 – 9,0 Å, dependiendo de la naturaleza de los pilares, en los que se pueden adsorber y transformar moléculas de diverso tipo. El tipo de pilar, es decir, si está conformado por un sistema único como en el caso de los pilares de Al o es un sistema combinado como los pilares formados por el sistema Al/Fe, influye sobre el espaciado interlaminar, mientras que la distribución y carga de pilares controla el diámetro de poro³⁶.

El polioxocación de Keggin (Al_{13})⁷⁺ es el oligómero intercalante más usado en la pilarización de aluminosilicatos. Este polioxocación comúnmente se prepara en disolución por varios métodos, los cuales tienen en común la hidrólisis de disoluciones de una sal soluble de Al^{3+} (usualmente AlCl_3 o $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ hidratados) por adición de una base hasta alcanzar relaciones molares $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ de 2,0 a 2,5, dependiendo de la concentración inicial del metal. Varios estudios por ^{27}Al -RMN, DRX de ángulo bajo y análisis térmico^{37,38,39} evidenciaron que la composición más probable para el complejo es el tridecámero $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, coincidente con la estructura tipo Keggin de la Figura 7 previamente descrita por Johansson en 1960⁴⁰ para el sulfato básico de aluminio en estado sólido. El complejo consiste en un catión Al^{3+} en coordinación tetraédrica rodeado por 12 octaedros del mismo elemento, en donde las posiciones de los sustituyentes están ocupadas por O^{2-} , OH^- o moléculas de H_2O .

³⁶DELGADO, A. M., (2009). Síntesis y caracterización de sólidos modificados con manganeso a partir de bentonita del Valle del Cauca y su evaluación en la oxidación catalítica de naranja de metilo en medio acuoso diluido. En Trabajo de Grado en Química, Universidad de Nariño.

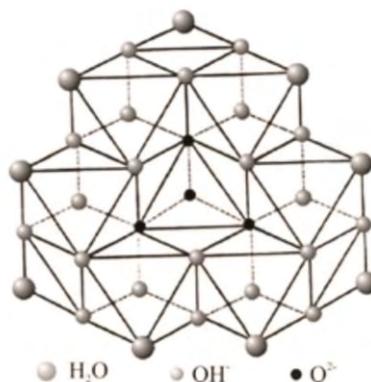
³⁷BOTTERO J.Y., CASES J.M., FIESSINGER F., POIRIER J.E., (1980). Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions. *Journal of Physics Chemistry A*, 84(1), 2933–2939.

³⁸BOTTERO J.Y., TCHOUBAR D., CASES J.M., FIESSINGER F., (1982). Investigation of the hydrolysis of aqueous solutions of aluminum chloride. Nature and structure by small-angle X-ray scattering. *Journal of Physics Chemistry A*, 86(1), 3667–3673.

³⁹BOTTERO J.Y., PARTYCA S., FIESSINGER F., (1982). Differential calorimetric study on the polymer $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ and an amorphous aluminium trihydroxyde gel in aqueous solution. *Thermochemistry A*, 59(1), 221–229.

⁴⁰JOHANSSON G., (1960). The crystal structure of some basic aluminum salts. *Acta Chemica Scandinavica*, 14(1), 771–773.

Figura 7. Estructura propuesta para el polication de Keggin $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$.



Fuente: JOHANSSON G., (1960). The crystal structure of some basic aluminum salts. *Acta Chemica Scandinavica*, 14(1), 771–773.

En cuanto al proceso de pilarización es importante tener en cuenta algunos factores determinantes, dentro de los cuales se destacan: (i) estabilidad térmica del aluminosilicato, es decir la temperatura a la cual el material puede ser sometido dependiendo del proceso, sin que afecte su estructura cristalina; (ii) distancia interlaminar que está relacionada con la capacidad de expansión y la carga laminar del sólido; (iii) densidad de pilares, asociado a la cantidad de Al^{3+} suministrados como $(\text{Al}_{13})^{7+}$ por gramo de arcilla; (iv) naturaleza de los pilares; (v) estabilidad química de los pilares, pero principalmente depende de (vi) la expansibilidad del aluminosilicato de partida y de que la tensión electrostática entre las láminas no sea tan elevada como para impedir el acceso del polication, por impedimento estérico.

2.1.6 “Clusters” o Agregados Polinucleares

Los agregados polinucleares que contienen desde unos pocos hasta algunos miles de átomos con enlaces metal – metal que forman estructuras cerradas o triangulares, se conocen como clusters. Los ligantes que típicamente estabilizan agregados polinucleares son el carbonilo, halogenuros, isocianatos y olefinas. El conjunto de ligantes y átomos metálicos conforman un cluster⁴¹. En su mayoría, los clusters están formados por metales con orbitales *d* largos debido a que favorecen el traslape de orbitales de valencia; así, los metales con estado de oxidación bajo y cargas efectivas pequeñas tienden a formar clusters estables. El gran interés centrado alrededor de estos agregados como potenciales catalizadores y reactivos hacia diferentes especies moleculares, radica en el hecho de que los metales del bloque *d* pueden alternar fácilmente entre varios estados de oxidación, dando lugar

⁴¹CRABTREE, R. (2005). The organometallic chemistry of transition metals. Wiley – Interscience Connecticut.

a una gran versatilidad en su forma de coordinación⁴². Uno de los metales más versátiles en cuanto a sus estados de oxidación es el manganeso. Este metal del bloque *d* presenta un intervalo más amplio entre un estado de oxidación y otro, en comparación a todos los metales de la primera fila del bloque *d*. Los estados de oxidación más bajos están estabilizados por ligantes π aceptores, normalmente en complejos organometálicos; es por esto que la mayoría de sus propiedades catalíticas van de la mano con su labilidad redox⁴³.

2.2 ANTECEDENTES

2.2.1 Obtención de micas sintéticas.

Los métodos de preparación de micas sintéticas de alta carga, han sido un tema interesante de estudio en los últimos 10 años, determinando de esta forma, cuál de ellos es el método que conlleva al desarrollo de un proceso óptimo, simple y adecuado dependiendo de los recursos con los que se cuente. Los métodos más destacados para la preparación de micas sintéticas son el método hidrotérmico⁴⁴, el método de estado sólido⁴⁵ y el método por sol – gel⁴⁶.

Dentro de las técnicas empleadas para el método hidrotérmico está la inducción a la germinación y el crecimiento de cristales de minerales arcillosos en donde los parámetros de control más importantes son la temperatura, el tiempo de tratamiento y el pH de la solución en particular. La concentración de iones en solución (Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , etc) debe ser lo suficientemente alta como para llegar a la sobresaturación crítica. Esta condición se alcanza fácilmente cuando los materiales de partida son geles o cristales, ya que son muy solubles y tienen composiciones similares a las de los minerales arcillosos requeridos. En los primeros reportes sobre micas sintéticas preparadas a partir del método hidrotérmico, se obtuvo la paragonita a 420 °C, la amonio – mica a 300 °C⁴⁷, y la moscovita a 500 - 700 °C⁴⁸. Así mismo, una mica de alta carga, fluoroflogopita denominada Na-4-mica, ha sido sintetizada a través del método hidrotérmico^{49,50}. Se ha demostrado que una serie

⁴²Ibid.

⁴³HOUSECROFF C., SHARPE A. Op. Cit.

⁴⁴ CARRADO, K., DECARREAU, A., PETIT, S., BERGAYA, F., LAGALY, G., (2006). Synthetic clay minerals and purification of natural clays. En *Developments in Clay Science. Handbook of Clay Science*.

⁴⁵ FRANKLIN, K., LEE, E., (1996). Synthesis and ion-exchange properties of Na-4-mica. *Journal of Materials Chemistry*, 6(1), 109–115.

⁴⁶ CARRADO, K., DECARREAU, A., PETIT, S., BERGAYA, F., LAGALY, G. Op. cit.

⁴⁷ DAIMON, N., (1978). Synthetic micas with ultrafine powder. *Scientific American*, 8(1), 9–19.

⁴⁸ ROSENBERG, P., (1987). Synthetic muscovite solid solutions in the system $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *American Mineralogist*, 72(1), 716–723.

⁴⁹CARRADO, K., DECARREAU, A., PETIT, S., BERGAYA, F., LAGALY, G, Op. Cit.

⁵⁰PAULUS, W., KOMARNENI, S., ROY R., (1992). Bulk synthesis and selective exchange of strontium ions in $\text{Na}_4\text{Mg}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}\text{F}_4$ -mica. *Nature*, 357(1), 571–573.

de aluminosilicatos, que comprenden micas, montmorillonitas y zeolitas, se pueden sintetizar hidrotérmicamente a partir de geles de aluminosilicatos en presencia de bases nitrogenadas (hidróxido de amonio e hidróxidos de alquilamonio) y en ausencia de los cationes inorgánicos que normalmente se requieren para su síntesis⁵¹. Este método requiere condiciones de alta temperatura, altas presiones y tiempos muy largos de reacción, lo que presenta un gran inconveniente en el proceso de síntesis.

El método de estado sólido utiliza principalmente geles como materiales de partida. Estos geles se pueden preparar usando: (a) sales orgánicas como tetraetoxisilano (TEOS), aluminato de triisopropilo, acetilacetato de hierro, entre otros precursores de silicio⁵². Estas disoluciones presentan largos periodos de deshidratación (480 h a 31°C) y heterogeneidad indicando una segregación de elementos macroscópicos lo que es un inconveniente para la síntesis posterior del material sintético; (b) utilizando TEOS y Mg^{2+} , Al^{3+} , o nitratos de Fe^{3+} , el calentamiento de los geles debe realizarse a 800 °C para completar la deshidratación^{53,54}, los geles obtenidos son macroscópicamente homogéneos, pero las composiciones minerales del material sintético obtenido son significativamente diferentes a las esperadas, presentando excesos de Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , y un déficit de Si^{4+} lo que implica un gran inconveniente; (c) usando metasilicato de sodio y Mg^{2+} , Al^{3+} , cloruros o sulfatos de Fe^{3+} ⁵⁵, estos geles son homogéneos y sus composiciones están cerca de las esperadas. Estos geles parecen formar filosilicatos laminares del tipo 2:1 cuando contienen Mg^{2+} ⁵⁶. Iriarte-Lecumberri⁵⁷, concluyeron que los geles obtenidos con el método de estado sólido, son más adecuados para la síntesis de materiales de arcilla que tienen una química compleja, tales como micas y esmectitas. En todos los casos, los geles se deben secar a baja temperatura (30 - 60 °C) para prevenir la posible separación en fases de forma parcial y la cristalización⁵⁸. Fluoromicas expandibles han sido sintetizadas a través del método de estado sólido a partir de precursores de talco y fluorosilicato de sodio⁵⁹, y fluoromicas del mismo tipo pueden ser sintetizadas a

⁵¹BARRER, R., DICKS, L., (1967). Chemistry of Soil Minerals. Part IV. Synthetic Alkylammonium Montmorillonites and Hectorites. *Journal of the Chemical Society*, 4(1), 1523-1529.

⁵²DE KIMPE, C., KODAMA, H., RIVARD, R., (1981). Hydrothermal formation of a kaolinite-like product from noncrystalline aluminosilicate gels. *Clays and Clay Minerals*, 29(1), 446-450.

⁵³ROY, R., TUTTLE, O., (1956). Investigations under hydrothermal conditions. *Physics and Chemistry of the Earth*, 1(1), 138-180. .

⁵⁴KLOPROGGE, J., VOGELS, R., (1995). Hydrothermal synthesis of ammonium-beidellite. *Clays and Clay Minerals*, 43(1), 135-137.

⁵⁵DECARREAU, A., (1980). Cristallogénèse expérimentale des smectites magnésiennes: hectotite, sté vensite. *Bulletin de Minéralogie*, 103(1), 579-590. .

⁵⁶YODER, H., EUGSTER, H., (1955). Synthetic and natural muscovites. *Geochim et Cosmochim*, 8(1), 225-280.

⁵⁷IRIARTE-LECUMBERRI, I., (2003). Synthèse de minéraux argileux dans le système $SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-Na_2O-H_2O$. En Ph.D. thesis. Universities of Poitiers, France and Granada, Spain.

⁵⁸CARRADO, K., DECARREAU, A., PETIT, S., BERGAYA, F., LAGALY, G., Op. cit.

⁵⁹TATEYAMA, H., HISHIMURA, S., TSUNEMATSU, K., JINNAI, K., ADACHI, Y., KIMURA, M., (1992). Synthesis of expandable fluorine mica from talc. *Clays and Clay Minerals*, 40(1), 180-185.

partir de la mezcla de óxidos y fluoruros adecuados fundiéndose en un rango entre 1300 – 1500 °C^{60,61}.

Souza y col.,⁶² basándose en una patente de Tateyama y col.,⁶³, sintetizaron un tipo particularmente interesante de mica usando el método de estado sólido, las micas “Somasis” que son silicatos estratificados semi – sintéticos. Estas micas se sintetizan mediante la introducción de un metal alcalino (potasio) en galerías de talco entre las capas. Este proceso se logra por calentamiento del talco con un álcali fluorosilicato durante varias horas en un horno eléctrico. Las micas “Somasis” se obtienen cuando se utiliza Na₂SiF₆. En este proceso la sustitución de Na por K hace que el producto no sea expansible. Además de la composición, la temperatura de calentamiento afecta en gran medida la capacidad de expansión (temperatura óptima entre 780 °C y 900 °C)⁶⁴. Micas sintéticas de alta carga denominadas *Na-2-mica* y *Na-4-mica* se han preparado también por el método de estado sólido, donde los precursores en forma de polvo se mezclan y se calientan a altas temperaturas^{65,66}.

El método sol – gel, es un proceso de síntesis de óxidos y sólidos mixtos, que se lleva a cabo a temperaturas por debajo de los 100 °C en la fase líquida, usando como precursores para la preparación del gel, sales o alcóxidos de metales. Una característica particular del proceso de sol – gel es la posibilidad que ofrece de controlar el proceso de síntesis desde el precursor molecular al producto, lo cual supone la posibilidad de sintetizar nuevos materiales órgano – inorgánicos⁶⁷. El proceso básicamente consiste en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidos a través de dos reacciones químicas simultáneas que son la hidrólisis y condensación, éstas se inician a partir de una solución homogénea de alcóxido, solvente, agua y un catalizador, este último puede o no, ser usado, y lo anterior depende básicamente del tipo de material y su aplicación final. Se ha encontrado, que dentro de las ventajas más importantes del método sol – gel se encuentran: la facilidad para purificar los precursores, la obtención de materiales con alta porosidad tanto amorfos como nanocristalinos y el buen control para la modificación química del precursor. Por otro lado, en el proceso existe cierta desventaja relacionada con el elevado costo del proceso, pese a que se realiza a

⁶⁰DAIMON, N., Op. cit., 9–19.

⁶¹SHELL, H., IVEY, K., (1969). Fluorine micas. *United States Bureau of Mines Bulletin*, 647(1), 1–291.

⁶²SOUZA, D., DAHMOUCHE, K., ANDRADE, C., DIAS, M., (2011). Structure, morphology and thermal stability of synthetic fluorine mica and its organic derivatives. *Applied Clay Science*, 54(1), 226–234.

⁶³TATEYAMA, H., TSUNEMATSU, K., KIMURA, K., HIROSUE, H., JINNAI, K., FURUSAWA, T., (1993). Method for producing fluorine mica. US Patent 5204078.

⁶⁴SOUZA, D., DAHMOUCHE, K., ANDRADE, C., DIAS, M., Op. cit., 226–234.

⁶⁵KODAMA, T., HIGUCHI, T., SHIMIZU, T., SHIMIZU, K., KOMARNENI, S., HOFFBAUER, W., SCHNEIDER, H., (2001b). Synthesis of Na-2-mica from metakaolin and its cation exchange properties. *Journal of Materials Chemistry*, 11(1), 2072–2077.

⁶⁶KOMARNENI, S., PIDUGU, R., AMONETTE, J., (1998). Synthesis of Na-4-mica from metakaolinite and MgO: characterization and Sr²⁺ uptake kinetics. *Journal of Materials Chemistry*, 8(1), 205–208.

⁶⁷ROJAS, M., (2012). Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método Sol-Gel.1(1), 13.

bajas temperaturas⁶⁸. Franklin y Lee⁶⁹, describen un proceso para la obtención de la *Na-4-mica*, basándose en el método sol-gel estudiado por Paulus y col.⁷⁰, encontrando que la síntesis de la *Na-4-mica* por este método fue exitosa resaltando además el control del tamaño de cristal.

Recientemente, se han preparado micas sintéticas de alta carga mediante el método de fusión con NaCl⁷¹ del tipo $\text{Na}_x[\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x]\text{Mg}_6\text{O}_{20}\text{F}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ donde x puede tomar valores entre 2 y 4, e indica el número de cationes de sodio intercambiables, y donde m indica el número de moléculas de agua. Este método de obtención permite controlar la carga desde la síntesis y en gran medida controla la presencia de otras fases deshidratadas. Sin embargo, el método presenta algunas desventajas relacionadas con las cantidades que se pueden preparar que son bajas del orden de 2 a 4 gramos.

2.2.2 Intercambio Catiónico.

Una de las propiedades más importantes de las micas sintéticas de alta carga, es su elevada capacidad de intercambio catiónico. Los cationes ubicados en la interlámina del material que además se encuentran hidratados, pueden ser intercambiados por otros cationes inorgánicos o por moléculas surfactantes.

Alba y col,⁷², lograron modificar el espacio interlaminar de la *Na-4-mica* por medio de reacciones de intercambio catiónico, en donde se han sustituido los cationes sodio por moléculas surfactantes con cadenas carbonadas lineales desde 12 hasta 18 átomos de carbono, dando lugar a una fase organofílica en la interlámina del material. Este intercambio provocó la expansión del espaciado basal de la mica en función a la longitud de la cadena alquílica lineal, pasando desde su estado original de 12,00 Å aproximadamente, hasta 36,30 Å, 40,50 Å, 43,50 Å y 46,00 Å para las cadenas con 12, 14, 16 y 18 átomos de carbono respectivamente.

2.2.3 Pilarización de Aluminosilicatos Laminares Sintéticos.

Entre los antecedentes relacionados con la pilarización de los silicatos laminares sintéticos, se ha reportado la síntesis de saponitas sintéticas con alta carga (2,0 equivalentes por celda unidad) pilarizadas en las cuales se observó la creación de sitios ácidos Brönsted. También se ha reportado la utilización de micas expansibles como precursores para la pilarización empleando el catión Keggin (Al_{13})⁷⁺ y se

⁶⁸RAMÍREZ, M., HUIRACHE, R., ESPINOSA, G., HERNANDEZ, G., (2010). Estado del arte del proceso sol-gel en México. *Ciencia Ergosum*, 17(2), 183-188.

⁶⁹FRANKLIN, K., LEE, E. Op. cit., 109–115.

⁷⁰PAULUS, W., KOMARNENI, S., ROY R., Op. cit., 571–573.

⁷¹PARK, M., LEE, D., CHOI, C. L., KIM, S.S., KIM, K.S., CHOI, K. Op. cit., 2582 - 2584.

⁷²ALBA, M. D., CASTRO, M. A., ORTA, M. M., PAVÓN, E., PAZOS, M. C., VALENCIA RIOS, J.S. Op. cit., 9711–9718.

evaluó la relación $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ en el rango entre 0 y 2,5, en particular se empleó una fluorhectorita; se propuso que la presencia de F^- en la capa octahédrica de este material producía la inversión de los tetraedros de SiO_4 y el entrecruzamiento entre el aluminio de los pilares y el Si tetraédrico⁷³.

Algunos autores han pilarizado micas sintéticas expansibles $\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ empleando cloruro de zirconilo que forma el complejo hidroxilo tetramérico. Las micas fueron previamente modificadas con un agente director de estructura (template) de polivinil alcohol PVA para expandir la mica obteniendo mayor área superficial y espaciado basal hasta aproximadamente 27 Å en comparación con el método convencional que logró una expansión hasta 21 Å⁷⁴.

Shimizu y col.,⁷⁵ reportaron por primera vez la pilarización de micas sintéticas de alta carga, *Na-4-mica* y *Na-3-mica*, por intercalación de óxidos de hierro. El espacio interlaminar de cada una de las micas fue expandido previamente con cationes provenientes de *n*-octilamonio, que posteriormente fueron sustituidos por los precursores de los pilares (polihidroxitación de Fe o Fe^{3+} depositados en sílica) para formar los compuestos de intercalación. El calentamiento de los precursores a 773 K dio lugar a la formación de pilares a base de Fe_2O_3 o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en las micas y el aumento de área superficial (57 a 130 m^2/g), porosidad y estabilidad térmica elevadas. La caracterización por DRX (difracción de rayos X), MET (microscopía electrónica de transmisión) y adsorción de N_2 sugiere que las micas pilarizadas resultantes consisten en pilares fragmentados formando la estructura comúnmente conocida como "castillo de naipes". Adicionalmente se ha evidenciado que la pilarización de la mica *Na-4-mica* con Fe_2O_3 o $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ provoca un aumento significativo en la acidez del material.

Yamaguchi y col.,⁷⁶ reportaron la preparación de nuevos sólidos porosos a partir de micas sintéticas pilarizadas con aluminio; el agente pilarizante se agregó manteniendo una relación de $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$ de 2,5 y una concentración de Al^{3+} de 6,05 mol/L, los cuales se obtuvieron a partir de una mica sintética de fórmula $[\text{NaMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2]$ por tratamiento con ácido sulfúrico variando la concentración entre 0,1 y 2,5 mol/L bajo condiciones suaves a 25 °C durante 0,5 - 36 h. Los resultados de DRX indicaron que los pilares en el espacio interlaminar de la estructura evidencian un amplio espaciado basal colapsado durante las primeras etapas del tratamiento ácido. Los análisis de ICP (Plasma de acoplamiento

⁷³PINNAVAIA, T., LANDAU, S., TZOU, M., JOHNSON, I., (1985). Layer cross-linking in pillared clays. *Journal American Chemistry Society*, 107(1), 7222-7224.

⁷⁴YAMAGUCHI, T., YOSHIMURA, T., YAMAKAMI, T., TARUTA, S., KITAJIMA, K., (2008). Preparation of novel porous solids from alumina-pillared fluorine micas by acid-treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, 111(1), 285–291.

⁷⁵SHIMIZU, K., NAKAMURO, Y., YAMANAKA, R., HATAMACHI, T., KODAMA, T., (2006). Pillaring of high charge density synthetic micas (*Na-4-mica* and *Na-3-mica*) by intercalation of oxides nanoparticles. *Microporous and Mesoporous Materials*, 95(1), 135–140.

⁷⁶YAMAGUCHI, T., KITAJIMA, K., SAKAI, E., DAIMON, M., (2003). Properties of ZrO_2 -Pillared Fluorine Micas Synthesized Using Poly (vinil alcohol) as a Template Agent. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 111(1), 567-571.

inductivo) indicaron que los iones Al^{3+} y Mg^{2+} fueron lixiviados de las láminas de la mica durante el tratamiento ácido. La lixiviación ácida de las micas pilarizadas condujo a la formación de mesoporos de 32 Å de diámetro en promedio.

2.2.4 Incorporación de agregados (“clusters”) metálicos en aluminosilicatos.

Una estrategia novedosa que se ha venido desarrollando para la preparación de materiales funcionales en diversos campos consiste en estabilizar agregados metálicos en el interior de zeolitas y otros soportes porosos nanoestructurados⁷⁷.

Los nanocompuestos a base de manganeso han sido ampliamente estudiados debido a sus propiedades catalíticas. Novak y col.,⁷⁸ estudiaron silicatos micro y mesoporosos modificados con manganeso, revelando la presencia predominante de cationes Mn^{3+} formando simetría octaédrica en la estructura del silicato y los átomos de oxígeno en el agua, generando sitios catalíticamente activos de tipo ácido de Lewis, para la utilización como soportes catalíticos en reacciones oxidativas⁷⁹.

La formación de clusters de manganeso en ambientes confinados es de gran interés debido a la mejora de sus propiedades catalíticas. A pesar del papel fundamental de este metal en los procesos oxidativos – catalíticos, los estudios acerca de la incorporación del mismo en materiales sintéticos de alta carga y con capacidades de intercambio iónico elevados han sido relativamente pocos. Villegas y col.,⁸⁰ lograron incorporar con éxito estructuras de manganeso (MnO_x) en el interior de hidróxidos dobles laminares (LDHs) o también llamados “arcillas aniónicas”, abriendo de esta forma, nuevas oportunidades para la síntesis de especies de manganeso en ambientes limitados, lo que promueve el desarrollo de nuevos catalizadores selectivos.

En los últimos años se ha explorado con particular énfasis el aislamiento de agregados o clusters polinucleares de MnS confinados en cavidades de aluminosilicatos como zeolitas o arcillas, con geometría y tamaño específicos en la escala nanométrica^{81, 82, 83,84}.

⁷⁷IACOMI, F., VASILE, A., POLYCHRONIADIS, E., (2003). MnS clusters in natural zeolites. *Materials Science and Engineering B*, 101(1), 275–278.

⁷⁸NOVAK, T. Op. Cit., 1000.

⁷⁹IACOMI, F., VASILESCU, M., SIMON, S., Op. cit., 4323 – 4327.

⁸⁰VILLEGAS, J., GIRALDO, O., LAUBERND, K., STEVEN, L., (2003). New Layered Double Hydroxides Containing Intercalated Manganese Oxide Species: Synthesis and Characterization. *Inorganic Chemistry*, 42(1), 5621–5631.

⁸¹ IACOMI, F., VASILESCU, M., SIMON, S., (2006). Studies of MnS cluster formation in laumontite zeolite. *Surface Science*, 600(1), 4323–4327.

⁸²IACOMI, F., VASILESCU, M., SIMON, S. Op. Cit., 4323–4327.

⁸³KHAORAPAPONG, N., ONTAM A., YOUNGME, S., OGAWA, M., (2008). Solid-state intercalation and in-situ formation of cadmium sulfide in the interlayer space of montmorillonite. *Journal of Physical Chemistry Solids*, 69(1), 1107-1111.

⁸⁴KHAORAPAPONG, N., ONTAM, A., OGAWA, M. Very slow formation of copper sulfide and cobalt sulfide nanoparticles in montmorillonite. En: *Applied Clay Science*. 51 (2011) p. 182 - 186.

La inmovilización de partículas de sulfuro metálicas en un ambiente espacialmente confinado permite controlar las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de las partículas formadas como resultado de control morfológico⁸⁵. En un primer paso, tanto zeolitas como arcillas permiten la incorporación y localización específica del metal debido a su capacidad de intercambio catiónico. Posteriormente, en el caso de las zeolitas se ha llevado a cabo el crecimiento *in situ* de los nanoclusters de MnS mediante el tratamiento con una corriente de sulfuro de hidrógeno en fase gaseosa a temperaturas inferiores a 100 °C, durante tiempos de reacción del orden de 12 h^{86,87}.

Galeano y *col.*,⁸⁸, propusieron recientemente una nueva ruta sintética con el objetivo de formar nanoclusters intercalados en el espacio interlaminar de un aluminosilicato natural (bentonita) utilizando un proceso de formación *in situ*, mediante tratamiento con ácido sulfhídrico gaseoso durante un tiempo de 12 horas de tratamiento (metodología adaptada de la descrita por Iacomí y *col.*, para zeolitas⁸⁹).

Utilizando este método, se logró la formación de clusters de sulfuro de manganeso (MnS) dentro del espacio interlaminar de una bentonita con alta eficiencia de incorporación del metal en la arcilla y elevada especificidad, situando el metal activo en el espaciado interlaminar del aluminosilicato. Este comportamiento se evidenció por medio de la elevada actividad catalítica que presentaron los materiales en la degradación de naranja de metilo en fase acuosa mediante la reacción PCFH (peroxidación catalítica en fase húmeda) bajo condiciones suaves de temperatura y presión. De igual manera se observó que el crecimiento de los clusters tipo MnS produjo un pequeño incremento en el espaciado basal de la arcilla⁹⁰.

2.3 Técnicas de caracterización fisicoquímica de aluminosilicatos modificados.

El seguimiento a las modificaciones estructurales del material objeto de estudio, se realiza mediante la comparación entre las características fisicoquímicas del material inicial y final. El conjunto de pruebas para caracterizar fisicoquímicamente los materiales se conforma por análisis por difracción de rayos X en polvo y placa orientada, análisis químico elemental a través de espectroscopia de adsorción atómica (EAA), fluorescencia de rayos X (FRX), capacidad de intercambio catiónico (CIC) y análisis térmico simultáneo (DSC-TGA).

⁸⁵KHAORAPAPONG, N., ONTAM, A., KHEMPRASIT, J., OGAWA, M., (2009). Formation of MnS- and NiS-montmorillonites by solid-solid reactions. *Applied Clay Science*, 43(1), 238–242.

⁸⁶IACOMI, F., VASILESCU, M., SIMON, S., Op. cit., 4323–4327.

⁸⁷IACOMI, F., VASILE, A., POLYCHRONIADIS, E. Op. cit., 275–278.

⁸⁸GALEANO, L. GIL, A., VICENTE, M. Op. cit., 252 – 260.

⁸⁹IACOMI, F., VASILE, A., POLYCHRONIADIS, E. Op. cit., 275–278.

⁹⁰GALEANO, L. GIL, A., VICENTE, M. Op. cit., 275–278.

2.3.1 Difracción de Rayos X (DRX): La difracción de rayos X es una técnica fundamental para el estudio de materiales sólidos cristalinos y se ha usado para identificar las fases cristalinas que presenta el material antes, durante y después de las modificaciones planteadas.

Los difractogramas de los filosilicatos del tipo 2:1 expansibles pueden considerarse constituidos por dos tipos de reflexiones indicadas por sus índices de Miller, la primera la constituyen las reflexiones basales (001) y la segunda, reflexiones generales (*hk*).

Las reflexiones basales son muy dependientes del estado de hidratación del filosilicato e indican la separación entre las láminas, que se ve afectada por varios factores, como son (i) Los cationes de intercambio presentes; (ii) la cantidad de agua absorbida; (iii) la naturaleza del silicato, incluida la carga laminar y (iv) los tratamientos o modificaciones a que haya sido sometido el silicato. Por otro lado, las reflexiones generales son, en buena aproximación, independientes de las condiciones físicas del medio, siendo características de la estructura de la lámina. Las reflexiones generales son las mismas en toda la familia, variando tan solo en el detalle las posiciones e intensidades relativas⁹¹. El espaciado basal se puede ver más claramente, cuando se miden muestras orientadas en placa y no en polvo.

2.3.2 Análisis Químico Elemental por Espectroscopía de Absorción atómica: La espectroscopía de absorción atómica se emplea para establecer la cantidad de metal estabilizado en cada sólido. Además, permite realizar un seguimiento del contenido de Al presente en los materiales modificada con (Al₁₃)⁷⁺.

2.3.3 Análisis térmico simultáneo (DSC-TGA): El empleo combinado de ambas técnicas: la calorimetría diferencial de barrido (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*) y el análisis termogravimétrico (TGA, *Thermal Gravimetric Analysis*), puede ser fundamental en el estudio de las transformaciones y descomposiciones térmicas de numerosos materiales, entre ellos los filosilicatos del tipo 2:1 que tienen un comportamiento característico frente al calentamiento como por ejemplo, la deshidratación de las muestras a bajas temperaturas (30 – 200 °C) lo que produce pérdida de peso; a temperaturas entre 200 y 300 °C se observa usualmente una pérdida de peso ligera que se ha interpretado como consecuencia de la liberación de moléculas de agua, así como el comienzo de deshidroxilación. A temperaturas superiores a los 500 °C se hacen patentes fenómenos endotérmicos acompañados de pérdida de peso que se puede relacionar con el proceso de deshidroxilación de las muestras⁹². En el caso de los materiales sulfidizados, además, se puede hacer un seguimiento a la pérdida de azufre en forma de óxidos por la desagregación de los nanoclusters metálicos sulfurados.

⁹¹ PAVÓN, E., Op.cit., 24.

⁹² Ibid., 26.

2.3.4 Fluorescencia de Rayos X: Esta técnica hace parte del análisis químico elemental, así como la espectroscopía de absorción atómica. Este análisis permite determinar de forma cualitativa y cuantitativa con una mayor exactitud la composición del sólido sintetizado. En esta técnica la energía de los rayos X emitida es convertida a longitud de onda específica, la cual es única para cada elemento y esto permite hacer una clara e inequívoca identificación de los elementos presentes en el material a analizar. Además de utilizar la energía o longitud de onda de los rayos X emitidos para la identificación de elementos, la intensidad de los rayos X permite el análisis cuantitativo. Para la cuantificación elemental en una muestra se requieren estándares, es decir, un determinado elemento en algún material en concentraciones conocidas. Los estándares se utilizan para hacer una comparación directa con la muestra a analizar. Esto se realiza mediante la comparación con una curva de calibración⁹³. La ventaja de la técnica es que no es destructiva por lo que se puede analizar la muestra sin previa digestión.

⁹³MELÉNDEZ, C., CAMACHO, A., (2009). Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X. *Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Chihuahua*, 3.

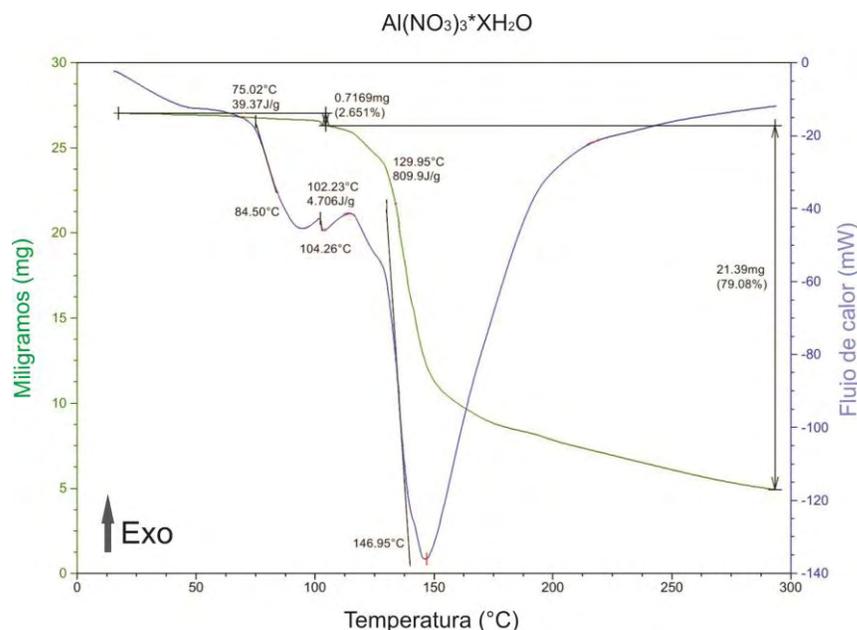
3. METODOLOGÍA

3.1 Síntesis de la *Na-2-mica*.

La síntesis se realizó por el método sol – gel según el procedimiento publicado por Paulus y col.,⁹⁴ y consistió de las siguientes etapas:

Debido a que la síntesis de la *Na-2-mica*, requiere de cantidades estequiométricas en base a su fórmula molecular; fue necesario determinar la cantidad de agua de hidratación que tenían los nitratos precursores. Inicialmente se verificó el grado de hidratación de los nitratos precursores para modular de manera más precisa la estequiometría, por medio del análisis termogravimétrico acoplado a la calorimetría diferencial de barrido DSC – TGA.

Figura 8. Curvas DSC - TGA del $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (Carlo – Erba, CAS 7784-27-2, pureza 99 %), medidas en atmósfera de aire ($W_{\text{inicial}} = 27,0440 \text{ mg}$).

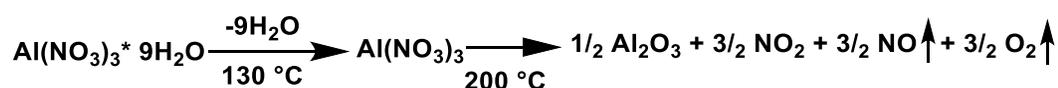


Fuente: Esta investigación.

⁹⁴ PAULUS, W., KOMARNENI, S., ROY R. Op. Cit., 571 – 573.

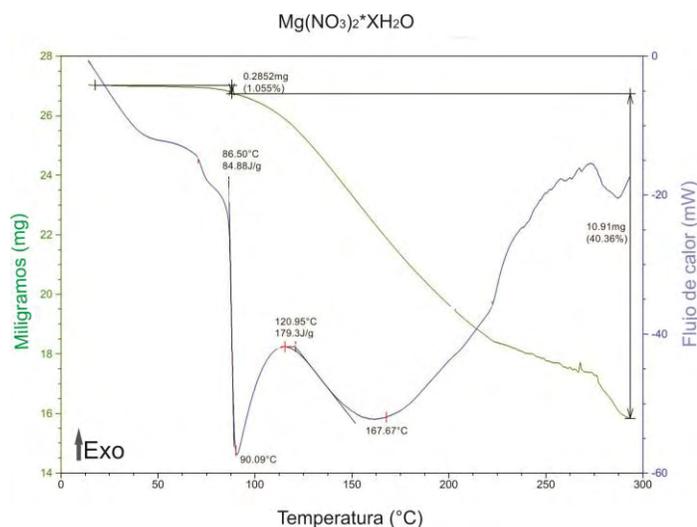
Al analizar la curva de calentamiento (azul) de la Figura 8, es posible observar un punto endotérmico en 150 °C aproximadamente de un evento térmico que termina en 200 °C aproximadamente; después del último punto la tendencia de la curva es ascendente y constante. El-Shereafy y col.,⁹⁵, han investigado el mecanismo de descomposición y pirólisis del nitrato de aluminio nonahidratado encontrando que la pérdida de sus nueve moléculas de agua de hidratación se produce en 130 °C y a partir de los 200 °C empieza la descomposición del nitrato. El mecanismo de descomposición se representa mediante la siguiente reacción:

Reacción 1. Descomposición del $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ⁹⁶



Teniendo en cuenta lo anterior y de acuerdo a la pérdida de peso registrada entre los 100 °C y 200 °C, se determinó que el nitrato de aluminio se encontraba en la forma $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 15,5\text{H}_2\text{O}$. El exceso de moléculas de agua corresponde a la fisiadsorción como consecuencia de la naturaleza higroscópica del compuesto.

Figura 9. Curvas DSC - TGA de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (Carlo – Erba, CAS 13446-18-9, pureza 99 %), medidas en atmósfera de aire ($W_{\text{inicial}} = 29,1090 \text{ mg}$).



⁹⁵EI-SHEREAFY, E., ABOUSEKKINA, M., MASHALY, A., EI-ASHRY, M., (1998). Mechanism of thermal decomposition and γ -pyrolysis of aluminum nitrate nonahydrate $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 237(1), 183-186.

⁹⁶ Ibid., 183 – 186.

Fuente: Esta investigación.

En el termograma DSC - TGA realizado para el nitrato de magnesio hidratado (Figura 9), la curva de calentamiento (azul) indica un proceso endotérmico en 91 °C debido a la disolución de la sal en sus propias aguas de hidratación. Mandarász y col.,⁹⁷, reportan que a esta temperatura ocurre el proceso de deshidratación y que los cambios observados a mayor temperatura (> 362 °C) se producen debido a la pérdida de las últimas moléculas de agua de hidratación correspondientes a la estructura de cristalización las cuales inducen una descomposición parcial de algunos de los aniones nitrato. A partir de lo anterior y de acuerdo a la pérdida de peso registrada entre 90 °C y 300 °C, se determinó que el nitrato de magnesio se encontraba en la forma $Mg(NO_3)_2 \cdot 6,4H_2O$, con 6,4 moléculas de agua de hidratación.

Como se mencionó anteriormente, el material se obtuvo a través el método sol – gel, basado en la metodología desarrollada por Paulus y col.⁹⁸. Las cantidades a usar se determinaron a partir de la estequiometría nominal del material a preparar ($Na_2 [Si_6Al_2]Mg_6O_{20}F_4$). Se sintetizaron 8 lotes de 10 gramos cada uno, mezclando 19,700 g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6,4H_2O$ (Carlo – Erba, CAS 13446-18-9, pureza 99 %), 12,291 g de $Al(NO_3)_3 \cdot 15,5H_2O$ (Carlo – Erba, CAS 7784-27-2, pureza 99 %) disolviendo en la mínima cantidad posible de etanol absoluto (Mallinckrodt, CAS 64-17-5, pureza 99,9 % p/v). La mezcla obtenida se agitó por una hora y posteriormente se adicionaron 15,5 mL del precursor de silicio M_3S (Metiltrióxosilano - Acros Organics, CAS 2031-67-6, pureza 95 %). La mezcla se agitó constantemente por tres horas a 20 °C. La preparación del gel se realizó utilizando un condensador acoplado a un balón esmerilado de fondo redondo y un regulador electrónico de temperatura a 60 °C por tres días. El gel, se secó a 100 °C y se molió en un mortero de ágata hasta conseguir un polvo fino.

Con el fin de eliminar los nitratos remanentes, cada uno de los sólidos se calcinó a 475 °C. Al polvo resultante se le adicionaron 10,000 g de NaF (Baker Analyzed, CAS 7681-49-4, pureza 99 %), correspondiente a una cantidad en exceso aproximado del 100 % y se mezcló vigorosamente en un mortero de ágata. El material se calcinó a 900 °C en un crisol de platino con tapa por 18 horas. Una vez finalizado el proceso de calcinación, el sólido se molió en un mortero de ágata.

El sólido obtenido se lavó usando agua desionizada y se secó a temperatura ambiente. Seguidamente, para eliminar el exceso de fluoruros, se lavó con una solución de ácido bórico al 4,0 % p/v, agitando constantemente por una hora. Al finalizar, se dejó el material por tres días, en una solución de cloruro de sodio al

⁹⁷MADARÁSZ, J., PÁL VARGA, P., POKOL, G., (2007). Evolved gas analyses (TG/DTA–MS and TG–FTIR) on dehydration and pyrolysis of magnesium nitrate hexahydrate in air and nitrogen. *Journal of analytical and applied for pyrolysis*, 79(1), 475-478.

⁹⁸PAULUS, W.J., KOMARNENI, S., ROY R. Op. Cit., 571 – 573.

24,0 % p/v para compensar el sodio interlamilar que pudo haberse lixiviado en la eliminación de los fluoruros remanentes.

Con el fin de eliminar cloruros, se lavó el material obtenido en membrana de diálisis, cambiando el agua de lavado hasta que la conductividad volvió a un valor cercano al agua inicial de lavado.

El producto de la síntesis total para el presente trabajo (80 g) se caracterizó por medio de DRX, FRX y CIC. (Ver apartado 4.1). Las diferentes técnicas demostraron que se obtuvo la fase *Na-2-mica*.

3.2 Formación *in – situ* de nanoclusters sulfurados de manganeso intercalados en la *Na-2-mica* sin pilarización previa.

La formación y crecimiento *in – situ* de nanoclusters de MnS intercalados en la *Na-2-mica* se estudió en primera medida sobre la mica sin pilarización previa a través de las siguientes etapas:

3.2.1 Homoionización de la *Na-2-mica* con manganeso sin pilarización previa.

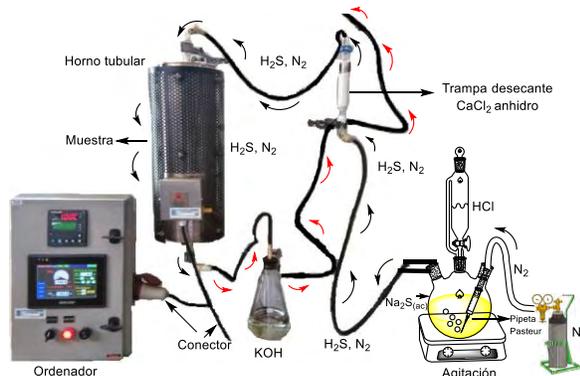
La homoionización con Mn se realizó en base al procedimiento desarrollado por Pavón y col. (2013)⁹⁹. Se pesaron 20 g de *Na-2-mica* y se adicionaron 200 mL de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 2,47 N (Sigma – Aldrich, CAS 13446-34-9 pureza 99,5 %), cantidad que equivale a 10 veces la CIC teórica a la mica (247 meq/100 g de mica). Para asegurar el máximo nivel de intercambio con Mn^{2+} posible, se agitó constantemente durante 8 horas a temperatura ambiente. Una vez finalizada la agitación se dejó reposar la suspensión y se retiró el sobrenadante. Se repitió el ciclo descrito 3 veces más. Por último, se lavaron los sólidos 3 veces con agua destilada en agitación por 6 horas cada vez y se centrifugó hasta que la conductividad del sobrenadante fue cercano a la conductividad del agua de lavado. Se dejó secar a 60 °C y se destinó una fracción para análisis por DRX en polvo y EAA. El sólido se nombró como *Mn(H₂O*)₂-*mica*.

3.2.2 Efecto de la temperatura de sulfidización con H₂S.

Se empleó la metodología desarrollada en el Grupo de Investigación de Materiales Funcionales y Catálisis de la Universidad de Nariño GIMFC (Figura 10).

⁹⁹PAVÓN, E., CASTRO, M., NARANJO, M., ORTA, M., PAZOS, C., ALBA, M. Op. Cit., 394 – 400.

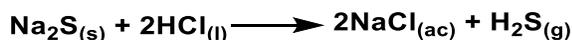
Figura 10. Montaje experimental para la preparación de los nanoclusters (MnS). Flechas negras: entrada de H₂S y flechas rojas: salida de H₂S remanente.



Fuente: Esta investigación.

Se empleó un horno tubular provisto con control electrónico de temperatura, se sometió el material $Mn(H_2O)_2\text{-mica}$ a un tratamiento con flujo de sulfuro de hidrógeno generado *in – situ* en el laboratorio, tras una adición lenta y gota a gota, bajo agitación continua de un exceso de HCl (Panreac, CAS 7647-01-0, pureza 36,5 %) concentrado sobre una solución saturada de Na₂S de acuerdo con la siguiente reacción:

Reacción 2. Generación de H₂S



El tratamiento se realizó durante 8 horas continuas.

Debido a la necesidad de utilizar un exceso de S²⁻ (ion sulfuro) constante para asegurar la formación de los agregados polinucleares de sulfuro del metal (MnS), se fijó un flujo constante de H₂S con una relación S²⁻/Mn²⁺= 50, para lo cual fue necesario determinar la cantidad de manganeso presente en el material (%p/p) mediante EAA. A partir de esta información y de acuerdo al procedimiento desarrollado por Iacomí y col. (2006)¹⁰⁰, se determinaron las mmoles de H₂S necesarias (mmol H₂S = 50 mmol Mn) teniendo en cuenta que tras ensayos experimentales se determinó que la reacción para la generación *in – situ* de H₂S (Reacción 2) tiene un rendimiento del 60,3%.

Se evaluaron diferentes temperaturas para el tratamiento químico con H₂S (50,100 y 150 °C), bajo atmósfera de nitrógeno, posteriormente se sometieron a un tratamiento térmico final a 200 °C en atmósfera de nitrógeno por 2 horas. Las

¹⁰⁰IACOMI, F., VASILESCU, M., SIMON, S. Op. Cit., 4323 – 4327.

muestras obtenidas en esta etapa se denominaron *MnS(50)200N₂*, *MnS(100)200N₂* y *MnS(150)200N₂*. Las muestras se analizaron por DRX en polvo, medición de la CIC y seguimiento a la cantidad de metal estabilizado por EAA.

3.2.3 Efecto de la neutralización ácido – base, antes del tratamiento térmico.

Para evaluar el efecto de la neutralización ácido – base se separaron 5 gramos de la muestra solamente tratada químicamente con H₂S a 100 °C en atmósfera de nitrógeno de la etapa anterior - *Mns(100)*. Se realizó el proceso de neutralización preparando una suspensión del material con una relación muestra/suspensión del 2,0 % p/v, en presencia de una disolución NaOH 0,2 N (1 ciclo) bajo agitación constante por 12 h, seguido de lavado con agua destilada y secado a 60 °C. El sólido obtenido se calcinó a 200 °C en atmósfera de nitrógeno por 2 horas. La muestra obtenida se denominó *MnS(100)na200N₂*.

3.2.4 Efecto del tipo de atmósfera empleada en el tratamiento térmico final.

Se evaluó el efecto del tipo de atmósfera y de la temperatura empleada en el tratamiento térmico final. Para esto se utilizó la muestra únicamente tratada con H₂S a 100 °C usando cantidades de 1,5 g para cada experimento, bajo flujo constante de N₂ y aire sintético a dos temperaturas 200 y 400 °C durante 2 horas. Las muestras obtenidas se listan a continuación:

- *MnS(100)200N₂*.
- *MnS(100)200Aire*.
- *MnS(100)400N₂*.
- *MnS(100)400Aire*.

Estas muestras anteriores se analizaron por DRX en polvo, EAA y medición de la CIC.

3.2.5 Crecimiento *in – situ* de nanoclusters de manganeso intercalados en la *Na-2-mica* previamente expandida con hexadecilamina.

La preparación de la órgano - mica, se realizó en base al procedimiento reportado por Alba y col. (2011)¹⁰¹. Se disolvieron 1,176 g de n-hexadecilamina (Alfa – Aesar, CAS 143-27-1, pureza 90 %) (2 veces la CIC teórica 248 meq/100 g mica) en 49 mL de HCl 0,1 M (Panreac, CAS 7647-01-0, pureza 36,5 %) agitando constantemente la disolución de HCl antes de usarla. La mezcla anterior se agitó magnéticamente a 80 °C durante 3 horas controlando la temperatura en baño maría. A 0,986 g de *Na-2-mica* se le adicionó la mezcla anterior y se agitó a 80 °C por 3 horas. Seguidamente se adicionaron 50 mL de agua caliente a 50 °C y se agitó por 30

¹⁰¹ALBA, M. D., CASTRO, M. A., ORTA, M. M., PAVÓN, E., PAZOS, M. C., VALENCIA RIOS, J.S. Op. cit., 9711 – 9718.

minutos. Se centrifugó a 15000 rpm a 6 °C durante 30 minutos y se desechó el sobrenadante. Se mezcló el sólido centrifugado con 50 mL aproximadamente de una mezcla agua: etanol (1:1 v/v) a 50 °C, durante toda la noche con el fin de homogeneizar la mezcla, al final del proceso, se volvió a centrifugar a 15000 r.p.m por 30 min a 6 °C. El sólido resultante se analizó por DRX en polvo, EAA y medición de la CIC. El resultado de estas técnicas confirmó la expansión de la mica organofilizada y se nombró *C16-2-mica*.

Con el fin de evidenciar el efecto de formación y crecimiento *in – situ* de nanoclusters sulfurados con Mn^{2+} en la *C16-2-mica*, se preparó una muestra partiendo de 5 g de *C16-2-mica* y se realizó el mismo procedimiento de homoionización con Mn^{2+} descrito en el apartado 3.2.1 determinando por EAA la cantidad de Mn^{2+} presente, obteniendo la muestra *MnC16-2-mica*. Una vez conocida la cantidad en mmoles de manganeso en el sólido, se determinaron las mmoles de H_2S a generar, tal como se describió en el apartado 3.2.2. La temperatura de sulfidización fue de 100 °C en atmósfera de N_2 y un tratamiento térmico de 2 horas a 200 °C en atmósfera de nitrógeno. La muestra obtenida se nombró *MnSC16(100)200N₂*. Con el fin de evaluar el efecto estructural tras la eliminación de las cadenas carbonadas que mantienen expandida la interlámina, se calcinó a 400 °C la *MnSC16(100)200N₂* obteniendo la muestra denominada *MnSC16(100)200N₂/400N₂*. Ambas muestras se analizaron por DRX en polvo, EAA y medición de la CIC.

3.3 Estudio de la Pilarización de la *Na-2-mica*.

El estudio de la pilarización de la *Na-2-mica* se realizó en base al procedimiento previamente reportado por Galeano y col. (2010)¹⁰². Consiste en las siguientes etapas:

3.3.1 Preparación de la solución Intercalante.

Se preparó mediante un método estándar publicado previamente por el Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis (GIMFC)¹⁰³ de la Universidad de Nariño. Se fijó una cantidad de aluminio expresada como meq de aluminio por gramo de material, en este caso, se usaron tres valores para evaluar el efecto de la densidad de pilares correspondiente a 10, 20 y 30 meq de Al^{3+}/g de mica. Se realizó un proceso de hidrólisis, que consiste en adicionar lentamente (1gota / 5 s aproximadamente) una solución de NaOH 0,2 M (Panreac, CAS 1310-73-2, pureza 99 %) sobre una solución de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 0,2 M (Sigma – Aldrich, CAS 7784-13-6, pureza 99 %), agitando constantemente hasta obtener una relación de hidrólisis (OH^-/Al^{3+}) de 2,4 (en todos los casos). Al finalizar la adición se dejó en calentamiento

¹⁰²GALEANO, L., (2011). Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn. En Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca.

¹⁰³ Ibíd., 252 – 260.

a 70 °C por 2 h. Los volúmenes de NaOH 0,2 M y AlCl₃.6H₂O 0,2 M para la preparación de las soluciones intercalantes con las correspondientes cargas teóricas de metal, se discriminan en la tabla 3.

Tabla 3. Cantidades empleadas en la preparación de la solución intercalante por gramo de mica.

Solución Intercalante	10 meq Al³⁺/ g de mica^a	20 meq Al³⁺/ g de mica^a	30 meq Al³⁺/ g de mica^a
NaOH 0,2 M (mL)	40,1	80,0	120
AlCl₃*6H₂O 0,2 M (mL)	16,7	33,3	50,0
Ph	4,16	4,21	4,12

^a Suministrados como (Al₁₃)⁷⁺Fuente: Esta investigación.

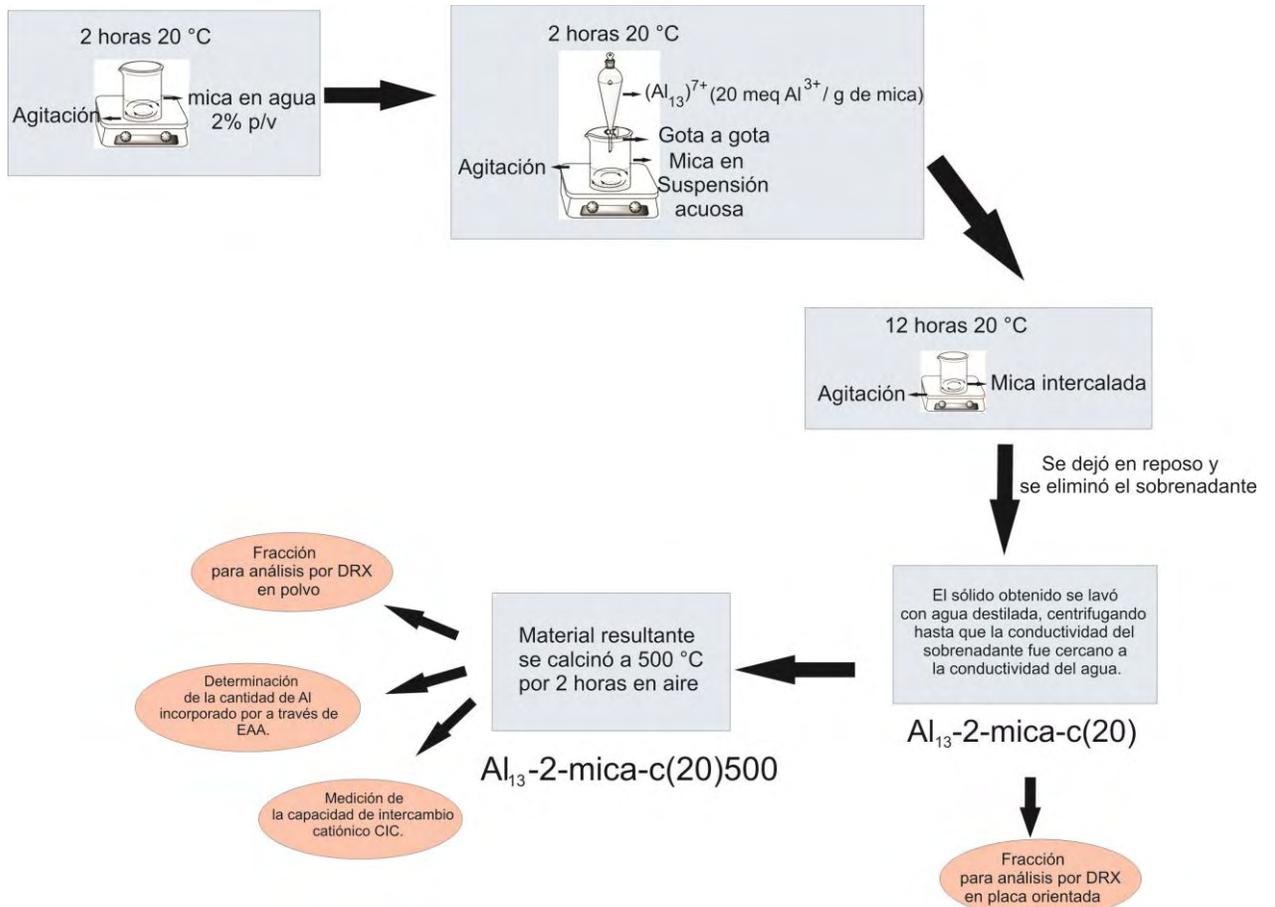
3.3.2 Ensayos de pilarización de la *Na-2-mica*.

El estudio de la pilarización de la *Na-2-mica* se llevó a cabo en función de cuatro procedimientos a evaluar: (a) convencional, (b) mica previamente homoionizada con litio, (c) intercalación a 70 °C por 2 horas (método 1) y 8 horas (método 2) y (d) previa expansión de la mica con hexadecilamina (organofilización).

a) Proceso de pilarización convencional.

Se realizó un análisis previo de la capacidad de pilarización de la fase *Na-2-mica*, pues no se había probado anteriormente. Se utilizó una muestra de *Na-2-mica* previamente preparada y caracterizada en el laboratorio del Instituto de Ciencias de los Materiales de Sevilla – España (*Na-2-mica-c*).

Figura 11. Esquema de la modificación de la mica por intercalación - pilarización.



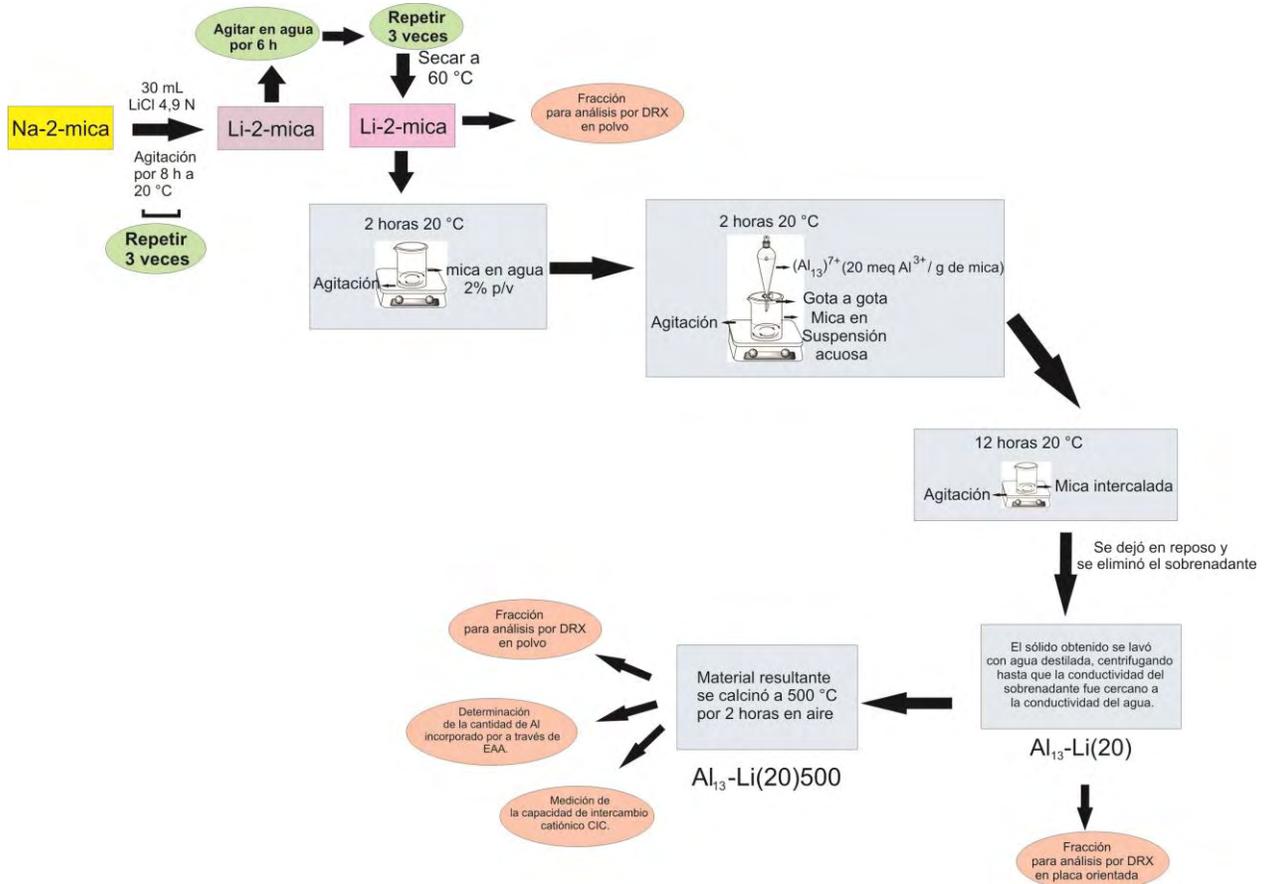
Fuente: Esta investigación.

b) Procedimiento de pilarización con previa homoionización con litio.

Se intercambiaron los cationes interlaminares de la *Na-2-mica* por cationes litio para obtener la *Li-2-mica*. Esta metodología se desarrolló en base al procedimiento reportado por Pavón y col. (2013),¹⁰⁴ y se ha representado en la Figura 12. Para el proceso de homoinización con litio se usó LiCl 4,9 N (Merck, CAS 7447-41-8, pureza 98 %) que le provee 10 veces la CIC teórica a la mica (247 meq/100 g de mica).

¹⁰⁴PAVÓN, E., CASTRO, M., NARANJO, M., ORTA, M., PAZOS, M.C., ALBA, M. Op. Cit., 394 – 400.

Figura 12. Modificación de la Na-2-mica previamente homoinizada con litio.

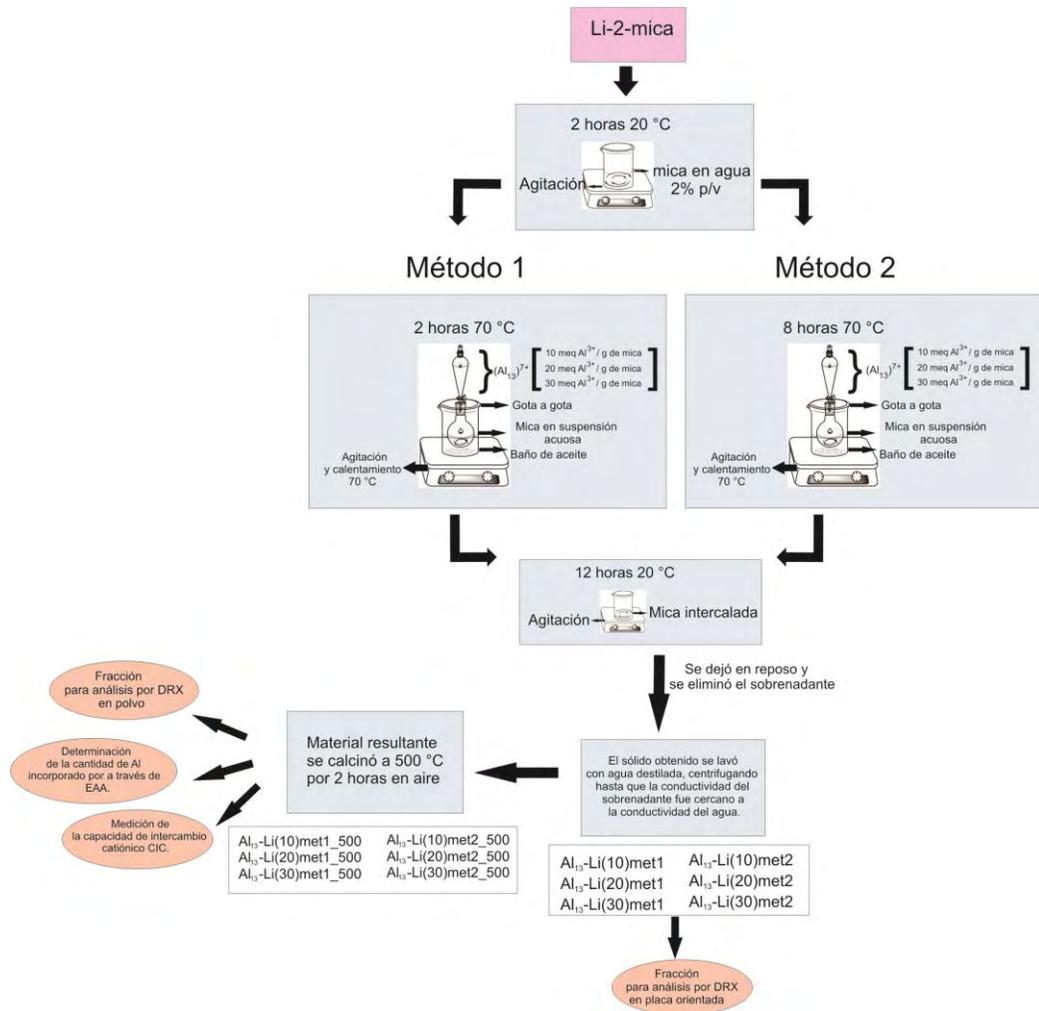


Fuente: Esta investigación.

c) Evaluación del efecto de la densidad de pilares en el proceso de pilarización.

El procedimiento de pilarización en función a la densidad de pilares (10, 20 y 30 meq de Al^{3+}/g de mica) suministrados como $(Al_{13})^{7+}$, se llevó a cabo evaluando a la vez el efecto de la intercalación del catión de Keggin a 70 °C por 2 horas (método 1) y por 8 horas (método 2). El proceso se ha representado gráficamente en la Figura 13.

Figura 13. Esquema experimental de la evaluación del efecto de la densidad de pilares método 1 y 2.

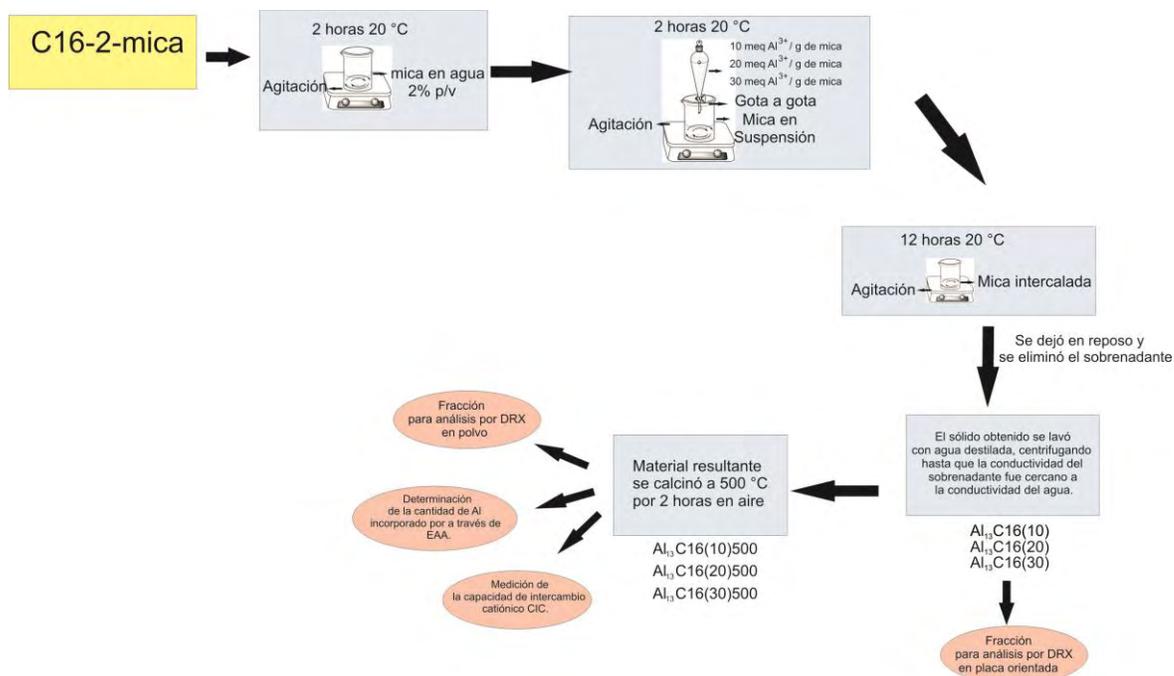


Fuente: Esta investigación.

d) Procedimiento de pilarización con previa expansión de la *Na-2-mica*.

La expansión de la *Na-2-mica* se realizó siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.2.5. Tomando como material de partida la *C16-2-mica*, se realizó el proceso de pilarización evaluando tres densidades de pilares (10,20 y 30 meq Al³⁺/g de mica). El procedimiento se realizó como se describe en la Figura 14.

Figura 14. Modificación a diferentes densidades de pilares (10,20 y 30 meq de Al^{3+}/g de mica) de la Na-2-mica organofilizada con hexadecilamina.



Fuente: Esta investigación.

3.4 Formación *in situ* de nanoclusters sulfurados de Mn intercalados en una mica previamente modificada con $(\text{Al}_{13})^{7+}$.

La formación y crecimiento *in situ* de nanoclusters de MnS intercalados en la Na-2-mica previamente modificada con $(\text{Al}_{13})^{7+}$, se realizó en función a) a la densidad de pilares (10, 20 y 30 meq de Al^{3+}/g de mica) y b) temperatura de sulfidización (50, 100 y 150 °C) bajo flujo constante de H_2S .

3.4.1 Homoionización de la Na-2-mica con Mn^{2+} previamente modificada con $(\text{Al}_{13})^{7+}$.

El procedimiento se realizó como se describe en el apartado 3.2.1, solo cambiando los aluminosilicatos de partida. En cuanto a la selección de los materiales para realizar los ensayos de sulfidización se tomó como criterio principal aquellos sólidos que tuvieron el mejor comportamiento en el estudio de la pilarización sobre la Na-2-mica, que son aquellos que fueron previamente homoionizados con litio (Li-2-mica) y modificados por el método 1 como se describe en el apartado 3.3.2 ítem (c). Los

materiales de partida fueron $Al_{13}\text{-Li}(10)\text{met1_500}$; $Al_{13}\text{-Li}(20)\text{met1_500}$ y $Al_{13}\text{-Li}(30)\text{met1_500}$. A partir de EAA se determinó la cantidad de Mn presente después de la homoionización con Mn^{2+} . Los materiales resultantes se denominaron:

- $MnAl_{13}Li(10)$.
- $MnAl_{13}Li(20)$.
- $MnAl_{13}Li(30)$.

3.4.2 Formación y crecimiento de nanoclusters de MnS en los materiales previamente modificados con $(Al_{13})^{7+}$.

El tratamiento químico con H_2S se realizó en función de: (i) la estimación de la variación de la densidad de pilares de los materiales previamente modificados con $(Al_{13})^{7+}$ fijando $100\text{ }^\circ\text{C}$ como la temperatura de sulfidización en atmósfera de nitrógeno y (ii) el efecto de la temperatura de sulfidización fijando como material de partida la $Al_{13}\text{-Li}(20)\text{met1_500}$ en atmósfera de nitrógeno. Todos los materiales se calcinaron por defecto a $200\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de nitrógeno. El procedimiento se realizó como se describió en el apartado 3.2.2, con una relación de $S^{2-}/M^{2+}= 50$.

Las muestras obtenidas después del proceso de formación y crecimiento de nanoclusters de MnS en la *Na-2-mica* previamente modificada con $(Al_{13})^{7+}$, son:

- $MnS(100)200N_2Al_{13}Li(10)$.
- $MnS(100)200N_2Al_{13}Li(20)$.
- $MnS(100)200N_2Al_{13}Li(30)$.
- $MnS(50)200N_2Al_{13}Li(20)$.
- $MnS(150)200N_2Al_{13}Li(20)$.

Todos los materiales se analizaron por DRX polvo, EAA y CIC.

3.5 Caracterización fisicoquímica de los materiales.

3.5.1 Difracción de Rayos X en polvo y en placa orientada (DRX).

Estos análisis se realizaron con el fin de estimar las fases presentes en los materiales obtenidos tras la experimentación (polvo) y hacer un seguimiento a los efectos estructurales provocados por las modificaciones sobre la *Na-2-mica*, principalmente sobre la señal d_{001} del aluminosilicato (placa orientada).

Las muestras fueron pulverizadas en un mortero de ágata y llevadas a un tamaño $\leq 38\text{ }\mu\text{m}$ (400 mesh). El espécimen seleccionado de cada muestra fue montado en un porta muestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal. Los análisis se llevaron a cabo en un difractómetro marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci operando a 40kV y 30 mA, con una rendija

divergente de 0,600 mm, empleando como fuente la radiación $\text{CuK}\alpha_1$, con un filtro de níquel y un tiempo de muestreo de 0,4 segundos.

3.5.2 Análisis Químico Elemental por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA)

La espectroscopia de absorción atómica se empleó para determinar la cantidad de metal estabilizado en cada sólido. Para este fin los materiales se sometieron a un protocolo de digestión ácida HF/HNO_3 ¹⁰⁵, en donde se pesaron 0,010 g de muestra en un frasco plástico, se adicionaron 4,0 mL de HF (Panreac, CAS 7664-39-3, pureza 40 % p/v) con una pipeta plástica y 1,0 mL de HNO_3 (J.T. Baker, CAS 7697-37-2, pureza 63 % p/v), se dejó reaccionar por una noche agitando fuertemente en la mañana. Después se calentó en baño maría por 30 minutos ($T_{\text{aproximada}} = 60\text{ }^\circ\text{C}$), dejando enfriar el frasco parcialmente tapado, seguidamente se adicionó 50,0 mL de H_3BO_3 (Carlo Erba, CAS 10043-35-3, pureza 99,5 %) al 4,0 %, agitando y dejando reposar por una hora. Al final se añadieron 45,0 mL de agua destilada agitando vigorosamente.

Las muestras se midieron en el espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 2380 de la Universidad de Nariño.

3.5.3 Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC).

La Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) de las muestras se determinó por el método de saturación previa con acetato de amonio¹⁰⁶, en donde se pesaron 0,500 g de muestra suspendiéndolos en agua destilada al 2,0 % ajustando el pH a 7,0 aproximadamente agitando toda la noche. Después, la muestra se suspendió en 75,0 mL de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (Panreac, CAS 631-61-8, pureza 97 %) 2,0 M agitando por 8 horas, tiempo después del cual se centrifugó y se realizaron 2 ciclos más adicionando 50,0 mL de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 2,0 M en cada uno. El exceso de iones amonio se eliminó mediante una suspensión al 2,0 % en agua destilada y agitación durante toda la noche. Al final del proceso se centrifugó, desechando el sobrenadante y se secó la muestra a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Por último, se valoró el contenido de amonio retenido por micro - Kjeldahl.

Esta técnica se empleó para determinar el porcentaje de carga compensada (%CC) de cada sólido después de la modificación asociando tal compensación a la formación de los nanoclusters.

¹⁰⁵GÓMEZ, S.P., (2007). Estudio de la influencia de la carga interlamina de esmectitas, sobre las propiedades fisicoquímicas de arcillas pilarizadas con el sistema Al/Fe. En Trabajo de Grado en Química, Universidad de Nariño.

¹⁰⁶Ingeominas, Manual de Métodos Analíticos: Subdirección de ensayos y servicios tecnológicos, laboratorio de Geoquímica. Bogotá, (1999).

3.5.4 Fluorescencia de rayos X.

Este análisis se realizó con el fin de determinar la composición elemental total de algunas de las muestras sintetizadas.

El análisis cuantitativo se realizó mediante el método QUANT-EXPRESS (Parámetros Fundamentales) en el rango elemental de sodio (Na) a Uranio (U), en un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos - X de longitud de onda dispersiva de 4 KW marca BRUKER modelo S8 TIGER. Detector de Centelleo (elementos pesados) y Flujo (elementos livianos). La fuente de rayos - X fue un tubo de Rodio (Rh). Goniómetro de alta precisión para ángulos theta y 2 theta.

3.5.5 Análisis térmico simultáneo (DSC-TGA).

El análisis termogravimétrico combinado con la calorimetría diferencial de barrido se usó para determinar el grado de hidratación y el perfil de descomposición térmica de los nitratos precursores en la síntesis de la *Na-2-mica*, en una rampa hasta una temperatura cercana al punto de fusión para cada uno de los reactivos. El análisis se realizó en un instrumento SDT Q600, TA instruments (casa comercial), en atmósfera de aire, en un rango de temperatura entre 0 – 300 °C.

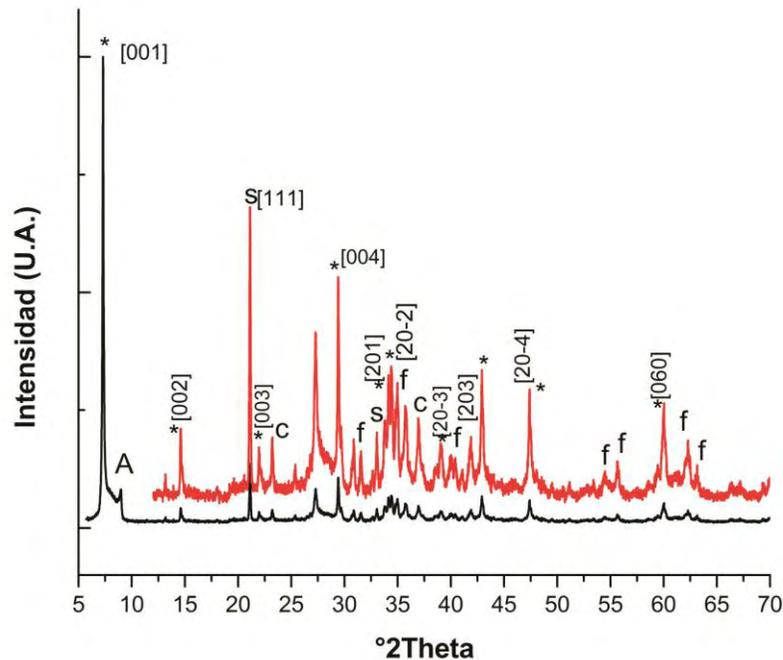
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 Síntesis y caracterización de la *Na-2-mica*.

Una vez sintetizada toda la *Na-2-mica* requerida en el trabajo se realizó un análisis de los resultados de la caracterización por DRX, FRX y CIC.

El análisis DRX confirmó la obtención de la fase hidratada de la mica exhibiendo tanto la reflexión basal d_{001} característica, como reflexiones de otros planos (Figura 15). Se observaron además, reflexiones menores consideradas como impurezas.

Figura 15. Difractograma *Na-2-mica* hidratada sintetizada por el método sol – gel. (*): *Na-2-mica* ($\text{Na}_2[\text{Si}_6\text{Al}_2]\text{Mg}_6\text{O}_{20}\text{F}_4$); (A): fase anhidra *Na-2-mica*; (C): Cristobalita (SiO_2); (f): Forsterita (Mg_2SiO_4); (S): aluminosilicato sódico ($\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{17}$). Línea roja: acercamiento de cada señal



Fuente: Esta investigación.

La fase cristalina predominante con una reflexión d_{001} en aproximadamente $7,3^\circ 2\theta$ corresponde a la fase hidratada de la *Na-2-mica* (que para efectos de distinción entre las fases hidratada y anhidra se denominará en adelante como *Na(H₂O)-2-mica*), cuyo valor equivalente al espaciado basal es de $12,10 \text{ \AA}$, que se asocia con la presencia de cationes Na^+ ubicados en los espacios ditrigonales entre las capas tetraédricas con una monocapa de agua al interior de la interlámina¹⁰⁷. Las reflexiones d_{001} intensas observadas en los DRX son compatibles con estructuras laminares no interestratificadas¹⁰⁸. La reflexión poco intensa en aproximadamente $8,9^\circ 2\theta$ $d_{001} = 9,89 \text{ \AA}$, corresponde a la fase anhidra de la mica¹⁰⁹. Se pueden observar, además, señales fuertes en aproximadamente $14,6$, $21,9$ y $29,4^\circ 2\theta$ correspondientes a las reflexiones $d_{002} = 6,10 \text{ \AA}$, $d_{003} = 4,20 \text{ \AA}$ y $d_{004} = 3,00 \text{ \AA}$ respectivamente, producto del espaciado en el eje c que presenta la forma hidratada de la mica con una sola capa de agua entre las láminas¹¹⁰.

La *Na(H₂O)-2-mica*, que es un filosilicato del tipo 2:1 (TOT) con disposición trioctaédrica, exhibe una reflexión $d_{060} = 1,50 \text{ \AA}$ que se encuentra en aproximadamente $60,0^\circ 2\theta$ y es característica para este tipo de materiales. Cabe resaltar que el espaciado asociado con la reflexión d_{060} depende de la composición de la capa octaédrica, la cantidad de aluminio en la capa tetraédrica y el grado de inclinación del ángulo¹¹¹. La *Na(H₂O)-2-mica* obtenida presenta un valor reportado para las micas trioctaédricas del tipo Biotita¹¹², consistente con lo esperado según la estequiometría nominal del material objeto de estudio ($\text{Na}_2[\text{Si}_6\text{Al}_2]\text{Mg}_6\text{O}_{20}\text{F}_4$).

En cuanto a las impurezas, se pudieron identificar tres fases comunes según reportes de protocolos de síntesis para este tipo de silicatos¹¹³: la fase forsterita - Mg_2SiO_4 , (JCPDS N° 34-0189), aluminosilicato de sodio - $\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{17}$ (JCPDS N° 49-0004) y cristobalita - SiO_2 (JCPDS N° 3-0267)¹¹⁴.

¹⁰⁷PERDIGÓN, A., DEFENG, L., PESQUERA, C., GONZÁLES, F., ORTIZ, B., AGUADO, F., BLANCO, C., (2013). Synthesis of porous clay heterostructures from high charge mica – type aluminosilicates. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(1), 1213 – 1219.

¹⁰⁸PAVÓN, E., Op.cit., 399.

¹⁰⁹PAULUS, W., KOMARNENI, S., ROY R. Op.cit., 571–573.

¹¹⁰KODAMA, T., KOMARNENI, S., (1999). Na-4-mica: Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} and Zn^{2+} ion Exchange. *Journal of Materials Chemistry*, 9(1), 533–539.

¹¹¹MOORE, D. M.; REYNOLDS, R. C., (1990). X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. *Clays and Clays Minerals*, 38(1), 448.

¹¹² PAVÓN, E., CASTRO, M., COTA, A., OSUNA, F.J., PAZOS, M.C., ALBA, M.D., (2014). Interaction of Hydrated Cations with Mica-n (n = 2, 3 and 4) Surface. *Journal of Physical Chemistry*, 118(1), 2115–2121.

¹¹³ ALBA, M., CASTRO, M., NARANJO, M., PAVON, E., (2006). Hydrothermal reactivity of Na-n-micas (n=2, 3, 4). *Chemistry of Materials*, 18(1), 2867-2872.

¹¹⁴PARK, M., LEE, D., CHOI, C. L., KIM, S.S., KIM, K.S., CHOI, K. Op. Cit., 2582 – 2589.

Tabla 4. Análisis Químico Elemental *Na(H₂O*)-2-*mica*. Fluorescencia de Rayos X (FRX).

Relación	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Na ₂ O	SiO ₂ /MgO
%p/p	1,50	1,71	0,78

Fuente: Esta investigación

El análisis por FRX mostró el porcentaje peso/peso (%p/p) de los elementos que conforman el material y permitió detectar la presencia de otros elementos que probablemente correspondan a trazas de impurezas de los reactivos precursores con los cuales se sintetizó el material (0,16% CaO, 0,03% Fe₂O₃ y 0,01% K₂O) y formen parte de las fases consideradas como impurezas y que no pudieron ser identificadas mediante DRX. Aunque se ha obtenido exitosamente la fase de la *Na(H₂O*)-2-*mica* (hecho que se comprobó con la identificación inequívoca de las señales características del material), se identificó también la presencia de otras fases como aluminosilicato de sodio, forsterita, cristobalita y otros compuestos, cuya contribución naturalmente está presente en el análisis químico elemental dificultando la asociación con los valores teóricos determinados a partir de la estequiometría de la *Na(H₂O*)-2-*mica* (Na₂ [Si₆Al₂]Mg₆O₂₀F₄).

La formación de otras fases indeseadas a lado de la mica sintetizada está posiblemente relacionada al método de síntesis, que aunque se ajusta a la necesidad de preparar una mayor cantidad de producto en corto tiempo (en comparación al método cerámico), genera impurezas que son difíciles de disolver a pesar de los tratamientos posteriores a la síntesis tales como el lavado con ácido bórico que elimina el exceso de sales de fluoruros pero que conlleva a la vez la lixiviación del catión interlaminar por lo que es necesario realizar una posterior homoionización con sodio con el fin de compensar la carga.

Una de las propiedades características de los filosilicatos arcillosos, independientemente de su origen natural o sintético, es la capacidad de intercambio catiónico – CIC. Esta característica, cuantifica el grado en que el material puede intercambiar ciertos cationes retenidos en la interlámina de manera reversible por unidad de masa (meq / 100 g de sólido). La medición de la CIC permite realizar un seguimiento a la cantidad de cationes residuales susceptibles a intercambio después de someter el material a algún tipo de modificación relacionada con los cationes interlaminares. La *Na(H₂O*)-2-*mica* sintetizada por el método sol – gel presentó una CIC de 270 meq / 100 g de mica, cuyo valor es comparable con la CIC teórica del material (248 meq / 100 g de mica)¹¹⁵. La diferencia entre el valor teórico y el experimental puede estar relacionado con el grado de pureza, es decir, como ya se ha analizado anteriormente, la *Na(H₂O*)-2-*mica* sintetizada a gran

¹¹⁵ PERDIGÓN, A., DEFENG, L., PESQUERA, C., GONZÁLES, F., ORTIZ, B., AGUADO, F., BLANCO, C. Op. cit., 1213-1219.

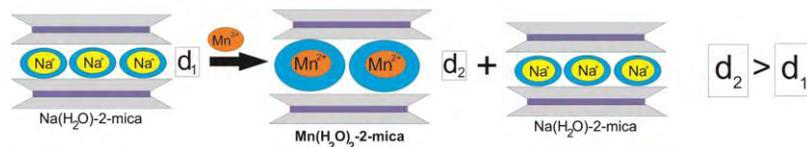
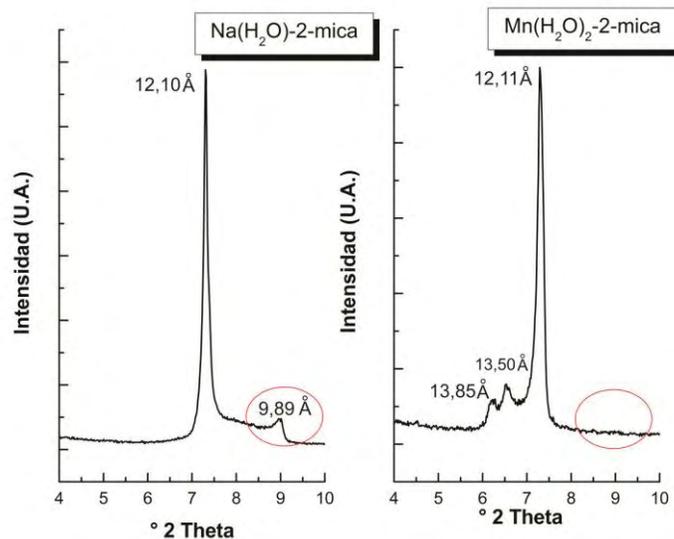
escala (80 g en lotes de 10 g) por el método sol – gel presenta ciertas fases adicionales que pueden influir en la estimación de la CIC; así, los valores teóricos de la CIC se determinan asumiendo una pureza completa del material, por lo que es de esperar que el valor experimental varíe en función del grado de pureza.

4.2 Crecimiento *in – situ* de nanoclusters de MnS intercalados en la $Na(H_2O)$ -2-*mica*.

4.2.1 Homoionización con manganeso de la $Na(H_2O)$ -2-*mica*.

El análisis de la $Na(H_2O)$ -2-*mica* después del intercambio con cationes Mn^{2+} ($Mn(H_2O)_2$ -2-*mica*) mediante difracción de rayos X, muestra un desplazamiento de la reflexión 001 con respecto al silicato precursor, cuyas señales importantes tienen un $d_{001}= 13,50 \text{ \AA}$, $d_{001}= 13,85 \text{ \AA}$ y $d_{001}= 12,11 \text{ \AA}$ (Figura 16).

Figura 16. Difractogramas $Na(H_2O)$ -2-*mica* y $Mn(H_2O)_2$ -2-*mica* DRX en polvo. Señales d_{001} . (d): Distancia interlamilar.



Fuente: Esta investigación.

Kodama y col.,¹¹⁶, reportaron que las señales $d_{001}= 13,50 \text{ \AA}$ y $d_{001}= 13,85 \text{ \AA}$ corresponden a la presencia de cationes Mn^{2+} con una doble capa de hidratación presentando diferentes arreglos estructurales que coexisten entre el espacio interlaminar; la señal más intensa en $d_{001}=12,11 \text{ \AA}$ es típica de la hidratación de cationes interlaminares rodeados por una monocapa de agua¹¹⁷ e indica que la *Na(H₂O)-2-mica* coexiste con la *Mn(H₂O)₂-2-mica*, posiblemente debido a la reversibilidad en el proceso de intercambio entre los cationes sodio y los cationes manganeso al expandir el espacio interlaminar (desde $12,10 \text{ \AA}$ hasta $13,85 \text{ \AA}$). Algo llamativo, es que el intercambio catiónico de la *Na(H₂O)-2-mica* con Mn^{2+} permitió eliminar la fase anhidra del material original ($d_{001}= 9,89 \text{ \AA}$).

La eficiencia de incorporación del manganeso (% Mn_{EI}) en el material se determinó al relacionar la fracción representativa del Mn^{2+} intercambiado (17,4 % p/p) respecto a la cantidad teórica esperada de acuerdo a la CIC experimental de la mica (270 meq /100 g); este valor corresponde al 2,3 % indicando un intercambio solo parcial de los cationes Na^+ del material de partida, por los cationes Mn^{2+} y explica la baja intensidad en las señales características para la *Mn(H₂O)₂-2-mica* ($d_{001}=13,50 \text{ \AA} - 13,85 \text{ \AA}$).

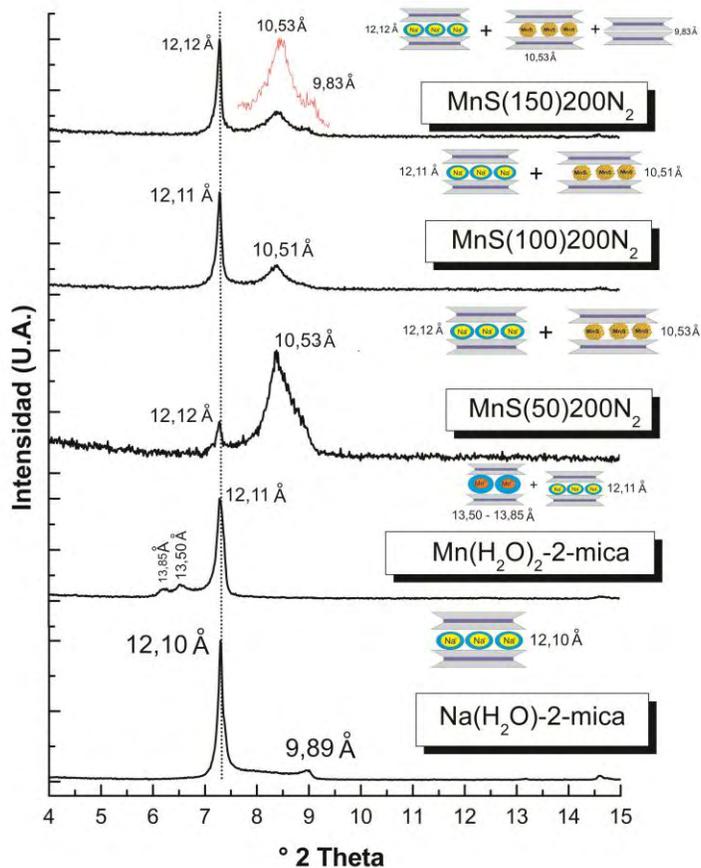
4.2.2 Efecto de la temperatura de sulfidización con H_2S en los materiales.

El análisis por DRX de la formación y crecimiento de nanopartículas de MnS en el espacio interlaminar muestra que durante la etapa de sulfidización de la *Mn(H₂O)₂-2-mica* a diferentes temperaturas (50, 100 y 150 °C) y tratamiento térmico a 200 °C (N_2) aparecen cambios importantes en cuanto a la presencia e intensidad de las reflexiones 001 (Figura 17).

¹¹⁶KODAMA, T., KOMARNENI, S. Op. cit., 533–539.

¹¹⁷PERDIGÓN, A., DEFENG, L., PESQUERA, C., GONZÁLES, F., ORTIZ, B., AGUADO, F., BLANCO, C. Op. Cit., 1213 – 1219.

Figura 17. DRX – polvo evaluación del efecto de la temperatura de tratamiento químico con H₂S (50, 100 y 150 °C) en el proceso de formación in – situ de nanoclusters MnS. Señales d₀₀₁.



Fuente: Esta investigación.

Es así, como a 50 °C el difractograma de la *MnS(50)200N₂* (Figura 17) indica que se ve fuertemente afectada la alta cristalinidad del filosilicato. En este mismo difractograma se observan dos reflexiones, la primera de ellas asociada a la presencia de cationes interlaminares rodeados por una monocapa de agua ($d_{001}=12,12 \text{ \AA}$), producto del intercambio parcial entre los cationes sodio hidratados del material de partida (*Na(H₂O)-2-mica*) y el Mn²⁺ de la homonización. A pesar de la búsqueda exhaustiva en la literatura para intentar explicar la segunda señal a $d_{001}=10,53 \text{ \AA}$ con un pico ancho y pronunciado, no se ha podido relacionar con ningún trabajo en el área hasta ahora reportado, poniendo de relieve el carácter innovador de esta investigación; sin embargo es posible que en este espacio interlaminares se hayan formado nanoclusters de MnS de tamaño limitado debido al impedimento estérico y la alta tensión electrostática de esta mica de tan elevada carga.

A una temperatura intermedia de tratamiento 100 °C $MnS(100)200N_2$, la cristalinidad no se ve tan afectada como con la muestra sintetizada a 50 °C, pero igualmente, aparecen dos reflexiones a $d_{001}= 12,11 \text{ \AA}$ para la primera, que como se ha mencionado antes, se debe a la presencia de cationes de compensación rodeados por una monocapa de agua y para la segunda un $d_{001}= 10,51 \text{ \AA}$ que posiblemente está asociada a la formación de nanoclusters de MnS en la interlámina. Esta última señal, en comparación con la de la muestra tratada a 50 °C, tiene una menor intensidad, mientras la señal asociada a los cationes interlaminares con una monocapa de agua presenta una mayor intensidad relativa.

A 150 °C $MnS(150)200N_2$, el material presenta tres señales a considerar. La primera con $d_{001}=12,06 \text{ \AA}$, que al igual que en los materiales tratados a 50 y 100 °C, se puede asociar a cationes interlaminares rodeados por una monocapa de agua que no se han visto afectados por la temperatura usada en el proceso de funcionalización del filosilicato con nanoclusters de MnS. La segunda señal con $d_{001}= 9,83 \text{ \AA}$ está relacionada con la fase anhidra de la mica, en donde los cationes interlaminares del material precursor se han deshidratado y se han fijado fuertemente a la interlámina por medio de atracciones muy específicas y estrechamente dependientes de la naturaleza del catión y la unidad de carga de la lámina. Esta señal solo aparece para la más elevada temperatura de tratamiento significando que bajo estas condiciones una parte de las láminas colapsan, dificultando aún más el acceso del H_2S y la sulfidización. La tercera señal con $d_{001}=10,59 \text{ \AA}$ con menor intensidad relativa frente a las menores temperaturas de tratamiento, como se ha mencionado anteriormente para los demás casos, podría estar relacionada con la presencia de nanoclusters de MnS en generados en la interlámina.

Es claro que existe un efecto marcado de la temperatura sulfidización sobre la formación y crecimiento de nanoclusters de MnS en la interlámina de la mica. Por un lado, y sorpresivamente, a la más baja temperatura (50 °C) se ve afectada en mayor medida la elevada cristalinidad del material en comparación a los otros casos (100 y 150 °C). Por otra parte, la señal posiblemente asociada a la formación de nanoclusters de MnS en la interlámina presenta una intensidad inversa al aumento de temperatura siendo la muestra tratada a 50 °C la que presenta la mayor intensidad y la de 150 °C la que presenta la menor. En cuanto a la intensidad de la señal asociada a la presencia de cationes interlaminares rodeados por una monocapa de agua, se ve favorecida por el aumento de temperatura de tratamiento químico con H_2S . Estos dos indicios pueden ser argumentos que indiquen que la formación de nanoclusters intercalados de MnS se favorece a baja temperatura de sulfidización.

La determinación de la CIC permitió hacer un seguimiento a la cantidad de cationes residuales sujetos a intercambio después de la modificación con la posible formación y crecimiento de nanoclusters de MnS. Permite igualmente determinar el porcentaje de carga compensada – %CC, que es inversamente proporcional a la CIC en los materiales modificados. Un %CC alto indica que las especies en la

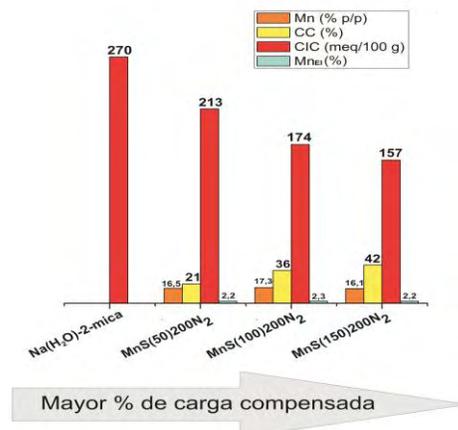
interlámina lograron intercambiar en mayor proporción los cationes originales del aluminosilicato. El %CC se calculó con la siguiente fórmula:

$$\%CC = \left(\frac{CIC_0 - CIC_x}{CIC_0} \right) * 100 \quad \text{Ecuación 1.}$$

En donde CIC_0 es la capacidad de intercambio catiónico del material de partida y CIC_x es el valor obtenido después de la modificación de la muestra x .

Así las muestras, posterior al tratamiento térmico a 200 °C en atmósfera de N_2 presentaron un porcentaje de carga compensada de 21, 36 y 42 % para las que se trataron químicamente a 50, 100 y 150 °C respectivamente. Existe entonces una tendencia que puede significar que a mayor temperatura se favorece un mayor grado de intercambio y compensación de carga, posiblemente porque bajo estas condiciones se logra una difusión más eficiente del H_2S al interior de la zona interlaminar de la mica; esto consecuentemente podría llevar a una mayor condensación de los nanoclusters metálicos sulfidizados, compensando mayor proporción de carga interlaminar. Sin embargo, se debe considerar que la formación parcial de fases colapsadas limita el efectivo intercambio catiónico y por ende aumenta de forma aparente el %CC. En cuanto a la cantidad de Mn presente en el conjunto de sólidos sintetizados, el material tratado a 100 °C, fue el que presentó el mayor contenido de Mn y %Mn_{EI}, lo que podría ser un indicativo de que el metal de interés se ha estabilizado en mayor medida en comparación a los demás sólidos preparados (Figura 18), o simplemente la diferencia entre los valores de los datos obtenidos puede deberse a errores aleatorios.

Figura 18. Capacidad de intercambio catiónico CIC (meq/100 g de mica), porcentaje de carga compensada (%CC), contenido de Mn (% p/p) y eficiencia de incorporación de Mn (%Mn_{EI}) en función de la temperatura de sulfidización (50, 100 y 150 °C).

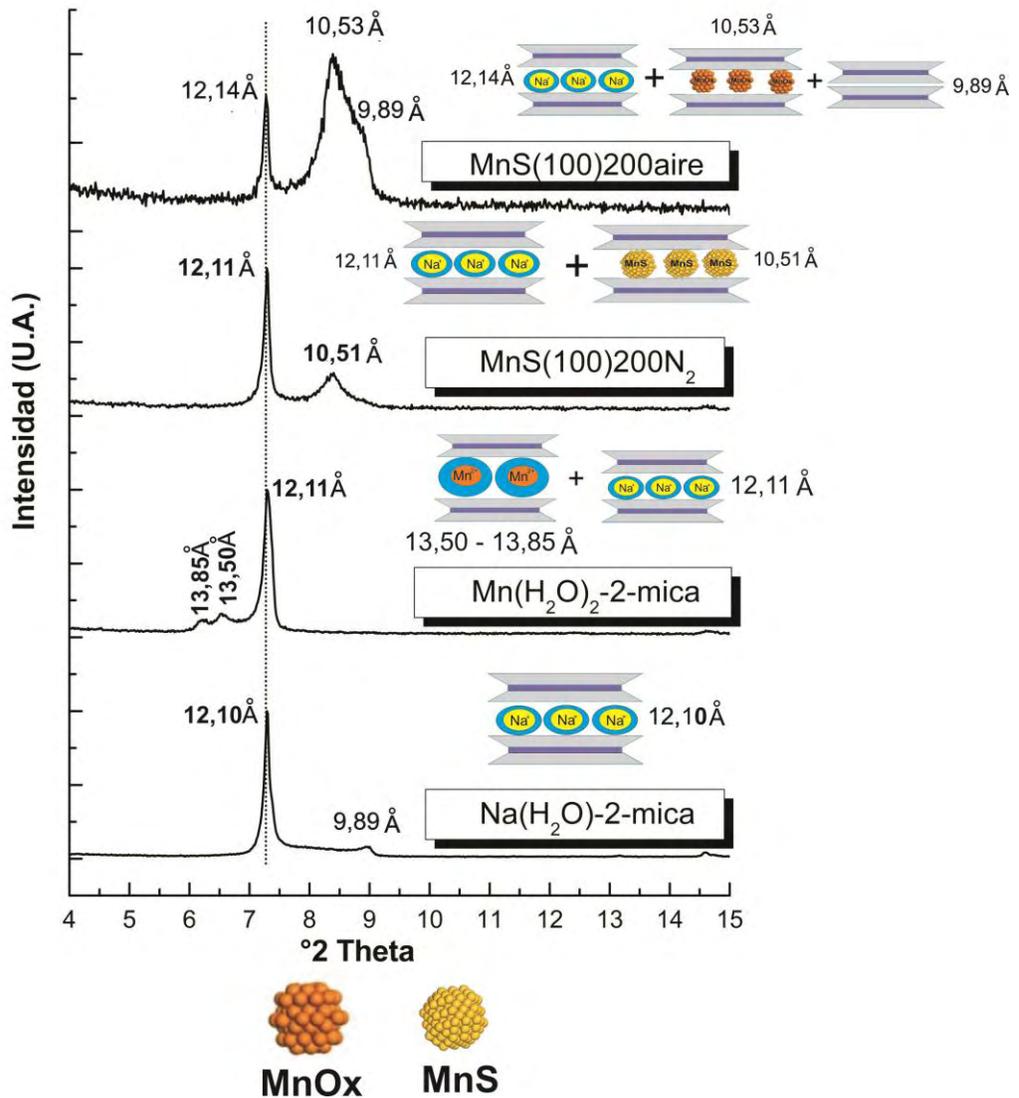


Fuente: Esta investigación.

4.2.3 Efecto de la atmósfera y temperatura usada en el tratamiento térmico final en la formación y crecimiento de nanoclusters de MnS.

Para analizar el efecto de la temperatura (200 vs. 400 °C) y del tipo de atmósfera (inerte vs. oxidante) de tratamiento térmico final en la formación de nanoclusters de MnS, se fijó 100 °C como la temperatura de tratamiento químico con H₂S. El análisis por DRX de los materiales con tratamiento térmico a 200 °C tanto en atmósfera inerte *MnS(100)200N₂* como en oxidante *MnS(100)200aire* demostró en ambos casos una disminución en el grado de cristalinidad, efecto mucho más marcado bajo atmósfera oxidante. Lo anterior probablemente obedece a la formación de óxidos *MnO_x* y/o *SO_x* en la interlámina que afecta de alguna manera las propiedades estructurales del material. Por otra parte, las dos muestras presentan dos reflexiones 001 cada una. La primera señal con un $d_{001}=12,11$ Å para la muestra tratada en N₂ y $d_{001}= 12,14$ Å para la muestra tratada en aire sintético, en ambos casos asociada a la presencia de cationes interlaminares hidratados con una monocapa de agua. La segunda señal tiene un $d_{001}= 10,51$ Å para la muestra calcinada en N₂ que se está asociada a la posible formación de nanoclusters de MnS intercalados en la interlámina; y $d_{001}= 10,53$ Å para la muestra calcinada en de aire, donde posiblemente la difusión del O₂ a 200 °C es más eficiente que la del H₂S a 200 °C, esto llevaría no solo a la descomposición oxidativa de las especies MnS intercaladas, formando agregados de *MnO_x* más o menos de las mismas dimensiones (10,53 ~ 10,51 Å), sino también posiblemente a la condensación de mayor proporción de iones Mn²⁺ intercalados libres que no alcanzaron a reaccionar con el H₂S a 100 °C en la etapa de sulfidización. La muestra tratada en atmósfera de aire presenta $d_{001}= 9,89$ Å asociado con el colapso parcial laminar (Figura 19).

Figura 19. DRX – polvo efecto de la atmósfera (inerte vs. oxidante) en el tratamiento térmico final (200 °C). Señales d_{001} .

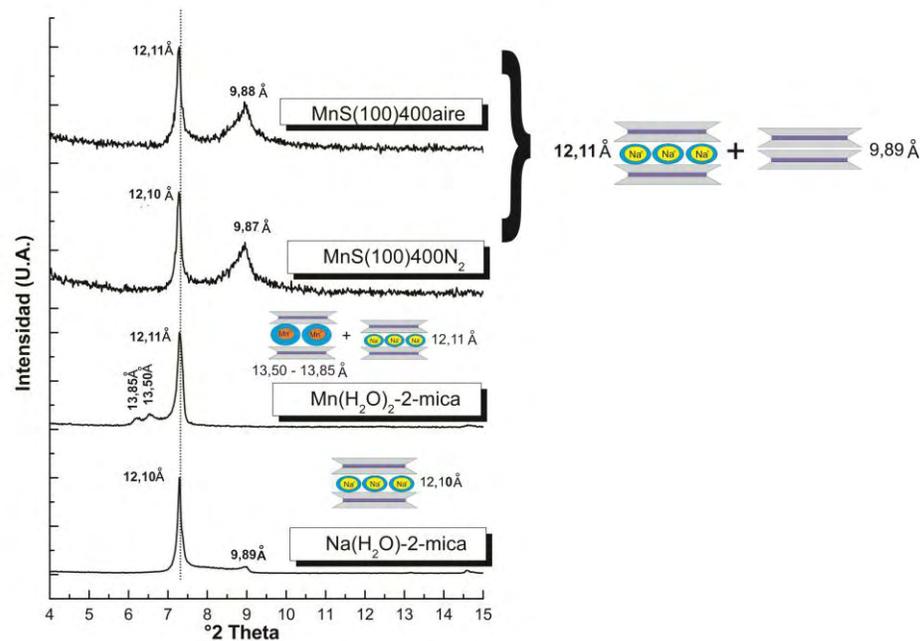


Fuente: Esta investigación.

Las muestras tratadas térmicamente a 400 °C, $MnS(100)400N_2$ y $MnS(100)400aire$, presentaron reflexiones 001 similares independientemente de la atmósfera usada. Predomina la reflexión $d_{001} = 12,10 \text{ \AA}$ para atmósfera inerte y $d_{001} = 12,11 \text{ \AA}$ para atmósfera oxidante con intensidades relativas similares. Una reflexión importante, es la que corresponde a la fase anhidra de la mica, con un $d_{001} = 9,87 \text{ \AA}$ para el material calcinado en N_2 y $d_{001} = 9,88 \text{ \AA}$ para el tratado en aire con intensidades

relativas también muy similares, lo que implica que a una elevada temperatura de tratamiento térmico, el material colapsa parcialmente independiente del tipo de atmósfera usada (Figura 20). Es probable que debido a la alta temperatura de tratamiento, se descompongan totalmente los agregados, independientemente de la naturaleza de la atmósfera, llevando a la formación de Mn^{2+} posiblemente ubicado de manera muy específica en los huecos ditrigonales de la capa tetraédrica llevando al d_{001} típico de este tipo de fases colapsadas. Siendo así, lo anterior puede sugerir que los nanoclusters se formaron en una conformación microencapsulada, aun ante tratamiento en atmósfera oxidante (MnO_x o MnS), es decir, no formarían enlaces covalentes con la mica, ni siquiera del tipo puente oxo $Mn - O - M_T$ en (M_T : ión estructural de la capa tetraédrica de la mica Si^{4+} o Al^{3+}).

Figura 20. DRX – polvo efecto de la atmósfera (inerte vs. oxidante) en el tratamiento térmico final (400 °C). Señales d_{001} .



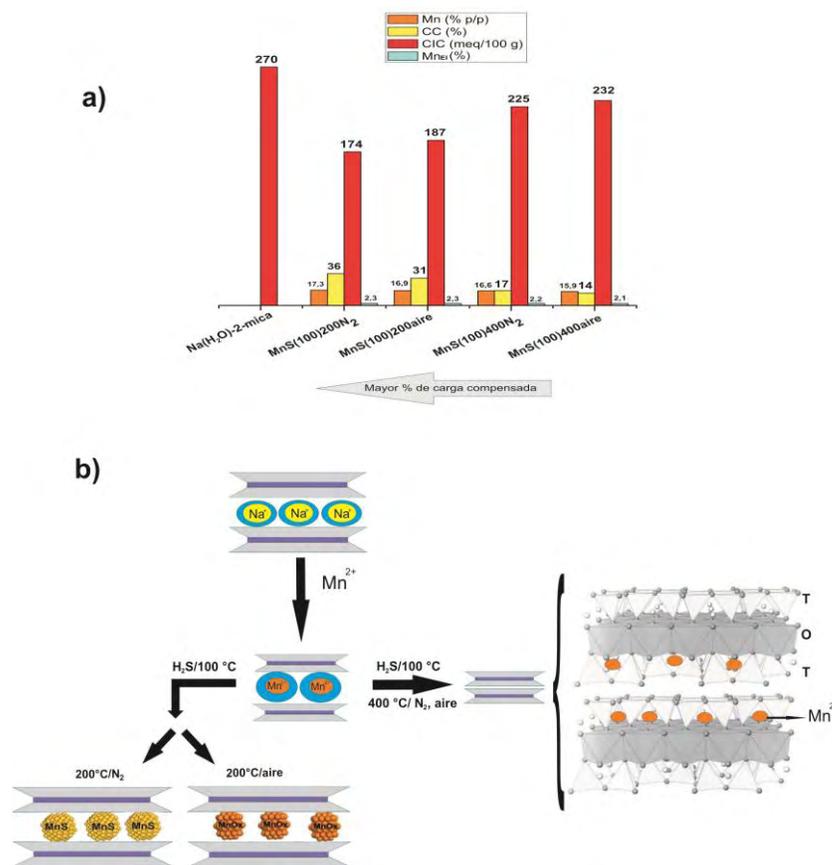
Fuente: Esta investigación.

Por otro lado, a 400 °C se evidencia una disminución del grado de cristalinidad del sólido, aunque no es lo suficientemente agresivo como para provocar la pérdida total de la estructura cristalina del material (delaminación) como en el caso de la formación y crecimiento de nanoclusters de MnS en el interior de un filosilicato 2:1 natural (Bentonita) en donde el tratamiento térmico final se llevó a cabo a 400 °C en

atmósfera oxidante y causó la delaminación total del material¹¹⁸. Lo anterior, está relacionado posiblemente con la procedencia sintética del sólido de partida, la pureza, la elevada carga laminar y la presencia de cationes hidratados que mantienen expandida la interlámina, factores que contribuyen a que la modificación del material no afecte de manera tan drástica la estructura cristalina del filosilicato.

La comparación de los %CC de los materiales en función de la temperatura y atmósfera de tratamiento térmico, reveló que existe una diferencia marcada en cuanto a la temperatura usada, presentando una caída significativa del 36 % al 17 % desde 200 a 400 °C en atmósfera inerte respectivamente y del 31 % al 14 % en atmósfera oxidante respectivamente (Figura 21), lo cual soporta aún más la hipótesis acerca la microencapsulación de los nanoclusters en la interlámina.

Figura 21. a) Capacidad de intercambio catiónico CIC (meq/100 g de mica), porcentaje de carga compensada (%CC), contenido de Mn (% p/p) y eficiencia de incorporación del Mn (%Mn_{EI}); b) Resumen gráfico de la formación de nanoclusters en función de la temperatura y atmósfera en el tratamiento térmico final.



Fuente: Esta investigación.

¹¹⁸ GALEANO L. A., GIL A., VICENTE M. A. Op. Cit. p. 252 - 260.

Es posible que haya ocurrido un ataque ácido de los protones provenientes del H₂S en la etapa de sulfidización, que permanecieron intercalados después del crecimiento de las nanopartículas de MnS, sobre los nanoclusters a elevadas temperaturas (400 °C) de calcinación. Este ataque podría regenerar fácilmente cationes Mn²⁺ intercambiables en la interlámina que más adelante se cuantificaron durante la medición de la CIC residual del material¹¹⁹. Cabe la pena señalar que a diferencia de lo ocurrido con la bentonita natural antes reportada¹²⁰, no se evidenció prácticamente ninguna delaminación de los materiales por tratamiento a estas elevadas temperaturas, demostrando la muy alta estabilidad de los aluminosilicatos sintéticos. En cuanto al efecto de la atmósfera de tratamiento térmico final, los materiales tratados en atmósfera inerte presentaron %CC ligeramente superior al de los materiales tratados en atmósfera oxidante (aire sintético). En cuanto a la cantidad de metal estabilizado en el sólido, el %p/p de Mn y %Mn_{EI} determinados para este conjunto de sólidos, indican que el material que incorporó mayor cantidad de Mn fue el tratado a 200 °C en atmósfera inerte y el menor el que se trató a 400 °C en atmósfera de aire (Figura 21). Aunque la diferencia entre las cantidades de Mn de todos los sólidos es pequeña, se puede decir que en la *MnS(100)200N₂* el metal incorporado se encuentra mejor estabilizado en comparación a los otros materiales, tal vez por la formación de nanoclusters de MnS en la interlámina lo que es consistente con el análisis DRX y la compensación de carga laminar para esta muestra.

4.2.4 Efecto de la neutralización ácido – base previa al tratamiento térmico final en la formación y crecimiento de nanoclusters de MnS.

Durante la formación de los nanoclusters en la etapa de sulfidización de los materiales, se producen protones que en una importante proporción permanecen en la interlámina del aluminosilicato como cationes de intercambio. Galeano y *col*,¹²¹, estudiaron la formación y crecimiento de nanoclusters de MnS en el interior de una bentonita de origen natural, encontrando que el exceso de acidez generado durante la etapa de tratamiento químico con H₂S puede afectar seriamente la estabilidad estructural de los materiales, llevando a la delaminación de los mismos durante el tratamiento térmico. Con el fin de evaluar la influencia de este efecto sobre la mica de origen sintético, se sometió el material a agitación constante con una solución de NaOH 0,2 N (pH= 13,3), previo al tratamiento térmico final.

Los cambios de pH del medio reaccionante pueden ocasionar cambios en los resultados de los procesos redox que se desarrollan, permitiendo la formación de especies químicas diferentes, entre las que pueden existir cationes simples,

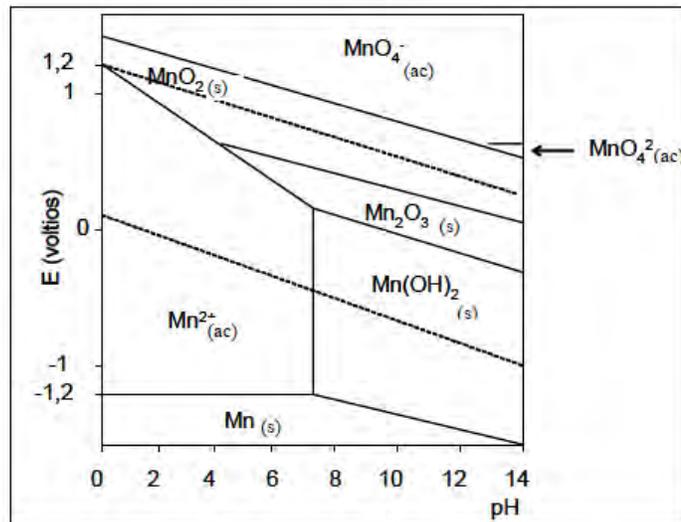
¹¹⁹ GALEANO, L. Op. Cit., 297.

¹²⁰ GALEANO L. A., GIL A., VICENTE M. A. Op. Cit., 252 - 260.

¹²¹ Ibid., 252 - 260.

polihidroxocaciones, hidruros, aniones, oxoaniones, oxoácidos, hidróxidos, óxidos o la especie en el estado elemental¹²². Es posible que debido a la naturaleza ligeramente básica de este tipo de aluminosilicato en medio acuoso en la etapa intermedia entre la formación (tratamiento químico) y tratamiento térmico de los nanoclusters de MnS la alta estabilidad termodinámica del Mn(OH)₂, incluso a pHs ligeramente superiores a 7,0 (ver diagrama de Pourbaix, Figura 22), la formación de esta especie haya favorecido la desagregación o disociación de algunos nanoclusters o moléculas de MnS.

Figura 22. Diagrama de Pourbaix para las principales especies del manganeso.



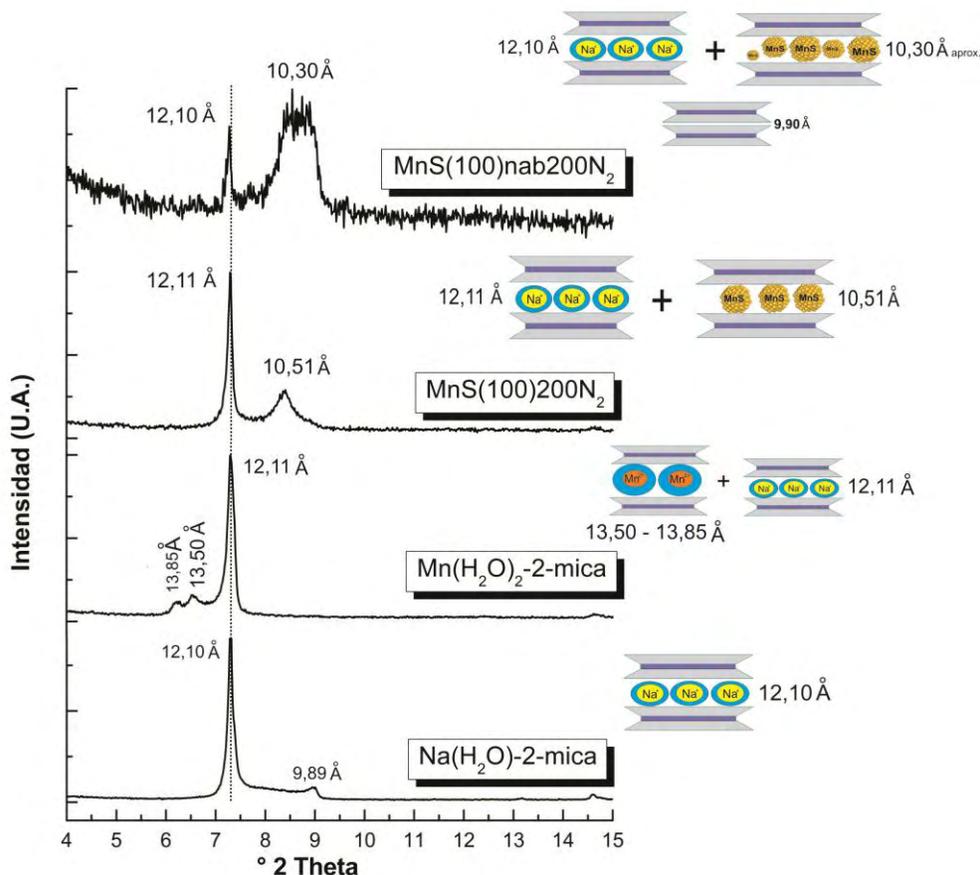
Fuente: CARRIAZO J.C., URIBE M., HERNANDEZ O., (2007). Diagramas de predominancia de Frost y de Pourbaix: Tres contextos para desarrollar competencias en procesos de óxido – reducción. *Scientia et Technica Año XIII Universidad Tecnológica de Pereira*, 34(1), 573

El difractograma de la muestra tratada con una base después de la sulfidización y antes del tratamiento térmico $MnS(100)_{nab}200N_2$ (Figura 23), tiene dos reflexiones 001 importantes, la primera con $d_{001} = 12,10 \text{ \AA}$ y la segunda con un pico ancho a $d_{001} = 10,30 \text{ \AA}$ aproximado, que puede estar relacionado con la presencia de nanoclusters de MnS. En efecto, los hidroxilos pueden presentar una fuerte interacción con los sitios ácidos interlaminares de la mica, posiblemente relajando la elevada tensión entre las láminas y facilitando el crecimiento de agregados sulfidizados del metal con mayor distribución de tamaños que en ausencia de pre - tratamiento básico; en consecuencia esto llevó a una compensación más eficiente de la carga laminar reflejado en el %CC que resultó ser el mejor porcentaje del conjunto de sólidos sulfidizados. La cantidad de Mn incorporado (% p/p) y el %Mn_E

¹²² CARRIAZO J.C., URIBE M., HERNANDEZ O., (2007). Diagramas de predominancia de Frost y de Pourbaix: Tres contextos para desarrollar competencias en procesos de óxido – reducción. *Scientia et Technica Año XIII Universidad Tecnológica de Pereira*, 34(1), 573.

son los porcentajes ligeramente más bajos en comparación con los sólidos sulfidizados (15,1 y 2,0 % respectivamente), este efecto puede deberse al sometimiento de la muestra al medio acuoso del pre – tratamiento básico y el consecuente lavado suave con H₂O para la eliminación de excesos remanentes, que pudieron provocar una leve lixiviación del metal.

Figura 23. DRX - polvo efecto de la neutralización ácido – base antes del tratamiento térmico final. Señales d_{001} .



Fuente: Esta investigación.

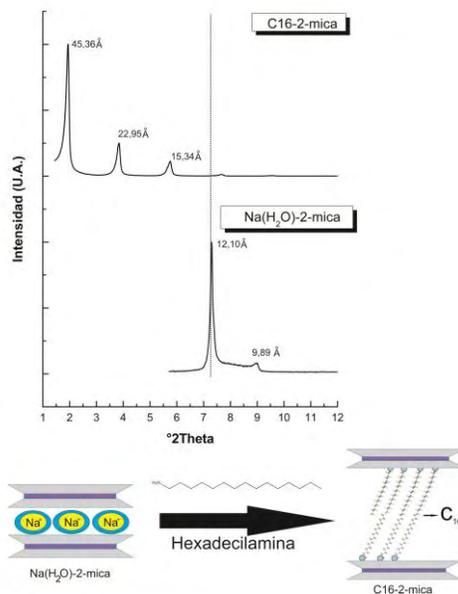
Por otra parte la comparación de las muestras con y sin tratamiento básico (Figura 23), revelan que el $d_{001} = 10,30 \text{ \AA}$ en la $MnS(100)nab200N_2$ es cercano al $d_{001} = 10,51 \text{ \AA}$ de la $MnS(100)200N_2$, siendo el pico $d_{001} = 10,30 \text{ \AA}$ más ancho, posiblemente por una mayor contribución de las láminas colapsadas debido al tratamiento básico. Esta puede ser una evidencia que apoya la hipótesis de la formación de nanoclusters de MnS de mayor tamaño en la interlámina menos tensionada por la carga laminar como consecuencia del tratamiento básico, que por ende generaron una mayor compensación de carga (63 %CC con OH⁻ vs. 36 %CC sin OH⁻).

4.2.5 Formación y crecimiento de nanoclusters de MnS en una mica previamente expandida con hexadecilamina.

Una estrategia para promover la intercalación de especies en el espacio interlaminar de un material de alta carga, consistió en la inserción de surfactantes para expandir previamente la interlámina. Esta técnica permitiría disminuir el efecto de impedimento estérico debido a la alta tensión electrostática entre las láminas, mientras se modifica el espacio interlaminar, en este caso, con la formación y crecimiento de nanopartículas de MnS.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la $Na(H_2O)$ -2-mica posee una señal característica para la fase hidratada en $7,3^\circ 2\theta \approx d_{001} = 12,10 \text{ \AA}$, que corresponde a cationes interlaminares rodeados por una monocapa de agua¹²³. El intercambio catiónico entre los iones Na^+ y la hexadecilamina (Figura 24) provoca un incremento en el espaciado basal desplazando la señal 001 hasta ángulos muy bajos, en $1,9^\circ 2\theta$ aproximadamente con un $d_{001} = 45,35 \text{ \AA}$; tiene además, una serie única y bien ordenada de reflexiones 001 (tres reflexiones en total) que sugiere una distribución homogénea de los cationes de hexadecilamina en la interlámina y por ende una distribución homogénea de la carga en las láminas de la mica¹²⁴.

Figura 24. DRX – polvo expansión de la $Na(H_2O)$ -2-mica mediante organofilización (C16-2-mica). Señales d_{001} .



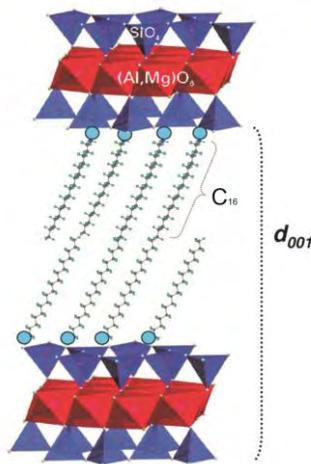
Fuente: Esta investigación.

¹²³ ALBA, M. D., CASTRO, M. A., ORTA, M. M., PAVÓN, E., PAZOS, M. C., VALENCIA RIOS, J.S. Op.cit., p. 9711–9718.

¹²⁴ Ibid. p. 9711 – 9718.

Alba y *col.*,¹²⁵ en su trabajo acerca de la formación de órgano - micas de alta carga, han concluido que la disposición de los cationes de hexadecilamina en la interlamina es antiparalela, debido al efecto estérico y al carácter hidrofílico entre la cabeza de la hexadecilamina (positiva) y la carga de la lámina (negativa) e hidrofóbico en las interacciones entre las cadenas de la hexadecilamina, por ende el gran espaciado basal observado en el difractograma de la muestra *C16-2-mica* puede explicarse si se considera una disposición inclinada de bicapa del tipo parafina (Figura 25).

Figura 25. Estructura propuesta para la representación inclinada de bicapa tipo parafina C16-mica.



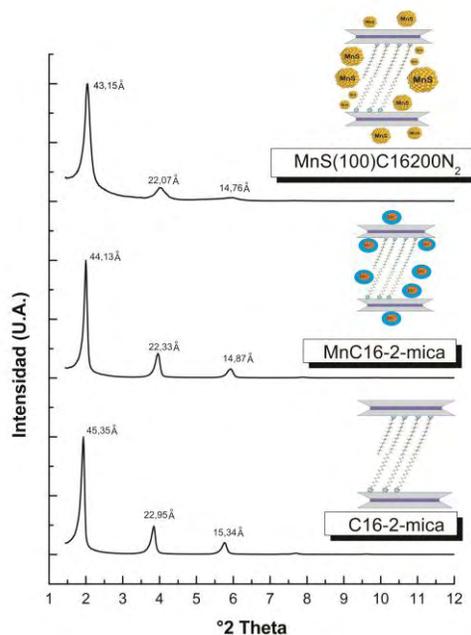
Fuente: Esta investigación.

Después de la organofilización (*C16-2-mica*), se sometió el material a un proceso de intercambio con Mn^{2+} (*MnC16-2-mica*) determinando por EAA que contenía 10,8 % p/p de Mn y 2,1 % Mn_{EI} , teniendo en cuenta que para el cálculo se consideró la CIC experimental de la *C16-2-mica* (186 meq/100 g de mica). El análisis por DRX reveló que la estructura de la órgano - mica no se afectó significativamente tras este intercambio (Figura 26) pues se mantiene la reflexión *001* que indica expansión del espacio basal ($d_{001}=44,13 \text{ \AA}$) que en comparación con la *C16-2-mica* presenta una ligera reducción del espacio interlaminar, producto tal vez de algún tipo de interacción entre el Mn^{2+} y la cadena carbonada de la hexadecilamina. Por otra parte, aunque el conjunto de señales *001* asociadas a la distribución homogénea de la carga interlaminar se conservan después de la homoinización con Mn^{2+} , sufren, al igual que la señal principal, una pequeña reducción del d_{001} . Cuando el material es sulfidizado *MnS(100)C16200N₂*, todas las señales *001* se preservaron con una ligera disminución del d_{001} . Debido a la organofilización, las modificaciones realizadas sobre la *C16-2-mica*, no afectaron significativamente la estructura del material, es decir, la alta cristalinidad y la distribución homogénea de carga. En

¹²⁵ Ibid. p. 9711 – 9718.

estas condiciones, el análisis por DRX reveló que la estructura cristalina se conserva después de las modificaciones a las que el material fue sometido, pero por otro lado no permite observar las fases estables (α -MnS) y/o metaestables (β -MnS y γ -MnS)¹²⁶ de los nanoclusters, lo que sugiere que los agregados que se hayan formado pueden ser de diferentes tamaños (con un crecimiento probablemente favorecido por la interlámina expandida), pero definitivamente menores al espacio interlaminar. En estas condiciones, los nanoclusters de MnS pueden estar en la interlámina o también en la superficie del sólido.

Figura 26. DRX – polvo preparación de nanoclusters de MnS en una órgano - mica C16-2-mica. Señales d_{001} .



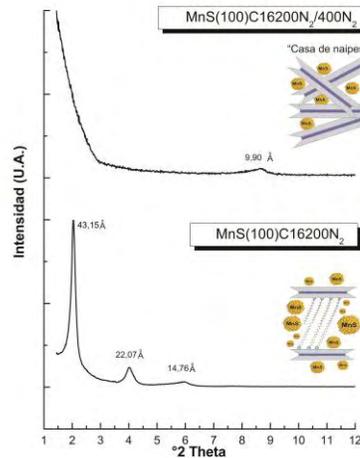
Fuente: Esta investigación.

Teniendo en cuenta lo anterior, se separó una porción del material y se sometió a tratamiento térmico a 400°C en atmósfera inerte. El tipo de atmósfera se ha elegido con el fin de evitar la interacción con oxígeno que pudiera desplazar al azufre del MnS y generar tanto SO_x como MnO_x . La temperatura se ha elegido teniendo en cuenta que a 400°C las cadenas carbonadas de la hexadecilamina se funden completamente produciendo carbón. El análisis por DRX (Figura 27) reveló que este tratamiento provocó la pérdida del patrón de apilamiento (delaminación). Puede que los nanoclusters de MnS formados en este material, tengan un tamaño muy

¹²⁶ LU J., QUI P., PENG Y., MENG Z., YANG Z., YU W., QUAN Y., (2001). Metastable MnS crystallites through solvothermal synthesis. *Journal of Chemical Materials*, 13(1), 2169–2172.

pequeño por lo que sean incapaces de mantener o generar la expansión de la interlámina. La baja intensidad de la única señal observable ($d_{001}= 9,90 \text{ \AA}$), puede sugerir que la mayoría de las láminas presentan una estructura de “casa de naipes”, es decir, que se ha ocasionado la delaminación del material.

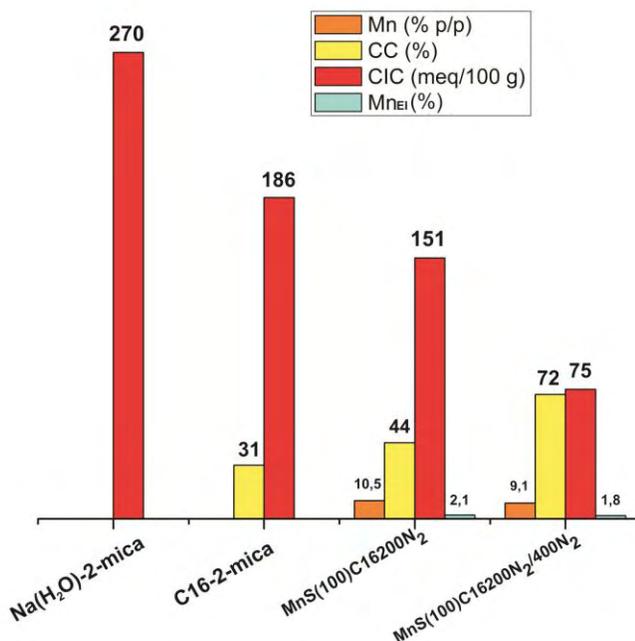
Figura 27. DRX – polvo efecto de la calcinación a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ sobre la estructura de $\text{MnS}(100)\text{C}16200\text{N}_2$ en atmósfera inerte. Señales d_{001} .



Fuente: Esta investigación.

La $\text{MnS}(100)\text{C}16200\text{N}_2/400\text{N}_2$ presentó un %CC mayor que la $\text{MnS}(100)\text{C}16200\text{N}_2$, posiblemente debido a que la delaminación llevó a la compensación de la carga laminar por interacciones covalentes entre estas y los agregados de Mn, es decir, la CIC del sólido pudo disminuir drásticamente por esta vía y no por la de intercambio de iones en la interlámina. Por el contrario, para la muestra tratada a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ el valor de la CIC fue mayor debido a que las láminas se mantuvieron expandidas y bien apiladas lo que favorece el intercambio entre los cationes interlaminares remanentes lo que genera un %CC menor. En cuanto a la cantidad de Mn presente en cada muestra, la $\text{MnS}(100)\text{C}16200\text{N}_2$ contiene 10,5% p/p de Mn y 2,1 % Mn_{EI} lo que indica que el metal es retenido casi que por completo, pero cuando esta misma muestra es tratada a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{MnS}(100)\text{C}16200\text{N}_2/400 \text{ N}_2$) el contenido de Mn corresponde a 9,1% p/p y 1,8 % Mn_{EI} , esta diferencia puede estar relacionada con un cambio en la base de cálculo por pérdida de moléculas de agua estructural a causa del tratamiento a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 28).

Figura 28. Capacidad de intercambio catiónico CIC (meq/100 g de mica), porcentaje de carga compensada (%CC), contenido de Mn (% p/p) y eficiencia de incorporación de Mn (%Mn_{EI}) en la sulfidización de nanoclusters de MnS intercalados en una órgano - mica.



Fuente: Esta investigación.

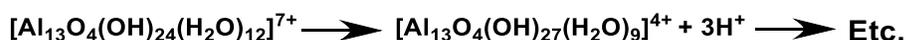
4.3 Estudio de la pilarización de la *Na(H₂O)-2-mica* y preparación de nanoclusters de MnS en la mica previamente modificada con oligocaciones Keggin (Al₁₃)⁷⁺.

4.3.1 Modificación de la *Na(H₂O)-2-mica-c* con (Al₁₃)⁷⁺.

Al someter a la *Na(H₂O)-2-mica-c* (material preparado por el método cerámico) a intercambio con el catión Keggin encontrado en la solución intercalante de 20 meq de Al³⁺ / g de mica suministrados como (Al₁₃)⁷⁺ se obtuvo la muestra denominada *Al₁₃-mica-c(20)*; seguidamente, al someter esta muestra a 500 °C, se obtuvo la *Al₁₃-mica-c(20)500*. El difractograma de la *Al₁₃-mica-c(20)* (Figura 29), exhibe dos señales importantes, la primera de ellas en aproximadamente 7,3 °2θ $d_{001} = 12,07$ Å cercano a la señal $d_{001} = 12,33$ Å de la *Na(H₂O)-2-mica-c*, ambos valores típicos de cationes interlaminares con una monocapa de agua. Esta señal, además, se encuentra desplazada hacia mayor ángulo con respecto al material precursor (*Na(H₂O)-2-mica-c*) posiblemente debido a aspectos estructurales como el grado de sustitución isomórfica en las capas tetraédricas y octaédricas debido al método de

preparación. La segunda señal ubicada en aproximadamente $6,5^\circ 2\theta$ $d_{001} = 13,55 \text{ \AA}$ se puede asociar posiblemente a la intercalación parcial de uno de los cationes presentes en la solución intercalante excluyendo al Keggin, ya que este posee un tamaño promedio de $\approx 9,0 \text{ \AA}$ ^{127,128} y la expansión del espacio interlaminar del material corresponde a $1,22 \text{ \AA}$ por lo que no sería posible que en la interlámina expandida se encuentre el catión de interés oligomerizado como $(\text{Al}_{13})^{7+}$. La solución intercalante contiene además del catión Keggin $(\text{Al}_{13})^{7+}$ (que es el agente pilarizante más probable)¹²⁹, especies catiónicas tales como Al^{3+} , Al_8^{4+} y H^+ ; la presencia de estos cationes genera un factor importante a tener en cuenta, debido a que se encuentra asociado al efectivo intercambio de los cationes interlaminares del material. Por otro lado, Pinnavaia y *col.*,¹³⁰ observaron que existe una correlación indirecta entre la cantidad de aluminio intercalado y la carga laminar del material a modificar, lo que sugiere que puede haber una hidrólisis parcial del polihidroxidación Keggin (Reacción 3), influenciada por los sitios ácidos del material, así como también debido al elevado impedimento estérico para ingresar a la zona interlaminar.

Reacción 3. Hidrólisis del catión de Keggin $(\text{Al}_{13})^{7+}$.



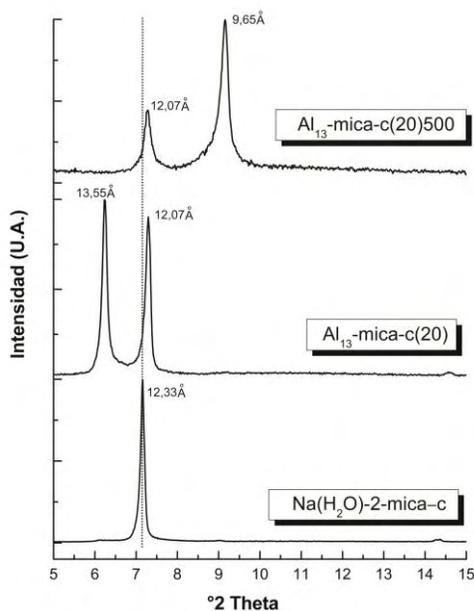
¹²⁷VICENTE M. A., LAMBERT J. F., (2003). Al-pillaring of saponites with the Al polication $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{15+}$ using a new synthetic route. *Clays and Clay Minerals*, 51(1), 169-172.

¹²⁸ AOUAD A., PINEAOU A., TCHOUBAR D., BERGAYA F., (2006). Al-pillared montmorillonite obtained in concentrated media. Effect of the anions (nitrate, sulphate and chloride) associated with the Al species. *Clays and Clays Minerals*, 54(1), 626-627.

¹²⁹FIGUERAS, F., (1988). Pillared clays and catalysis. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 30(1), 471.

¹³⁰PINNAVAIA, T. J., TZOU, M. S., LANDAU, S. D., RAYTHATHA, R. H., (1984). On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxo cations of aluminum. *Journal of Molecular Catalysis*, 27(1), 195-212.

Figura 29. DRX – polvo mica preparada por el método cerámico Na(H₂O)-2-mica-c y Al₁₃-mica-c(20)500 vs. DRX - placa orientada Al₁₃-mica-c(20). Señales d₀₀₁.



Fuente: Esta investigación.

Entonces, se debe considerar como primer punto, el efecto de la elevada carga laminar de la mica que genera sitios fuertemente ácidos (acidez de Lewis¹³¹) que promueven la hidrólisis del catión de Keggin ocasionando una mayor competencia entre los cationes de intercambio del material y los cationes presentes en la solución intercalante; y como segundo punto, la selectividad de los silicatos para el intercambio catiónico que depende de la carga laminar y el tamaño del ión, considerando que la selectividad es mayor para los cationes altamente cargados con velocidad de intercambio en general más baja para especies voluminosas¹³².

Por lo anterior, se puede inferir que no todas las láminas del material se han intercambiado, con lo que se justifica la presencia de la señal $d_{001} = 12,07 \text{ \AA}$ en el difractograma de la *Al₁₃-mica-c(20)* y por otro lado, existen fuertes desventajas debido a (i) el tamaño voluminoso del ión de Keggin y (ii) la elevada carga laminar que conlleva a la generación de sitios fuertemente ácidos, provocando la hidrólisis del catión de Keggin; esto hace posible entonces, que además de la competencia generada entre las especies iónicas que hacen parte de la solución intercalante, se favorezca el intercambio para los cationes pequeños como el Al³⁺ de dicha solución y se haya obtenido posiblemente una *Al(H₂O)₇-2-mica* que al comparar con la

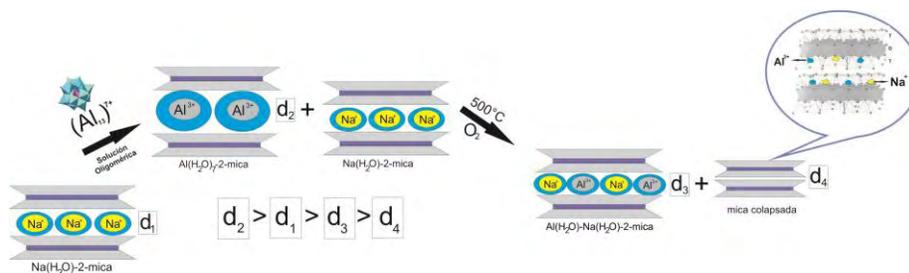
¹³¹ PERDIGÓN, A., DEFENG, L., PESQUERA, C., GONZALES, F., ORTIZ, B., AGUADO, F., BLANCO, C. Óp. cit., 1213 - 1219.

¹³² FIGUERAS F., Óp. cit., 466

bibliografía, tiene una señal característica $d_{001} = 13,94 \text{ \AA} \approx$ correspondiente al Al^{3+} interlaminar con aproximadamente 7,5 moléculas de agua en su esfera de hidratación¹³³, que es comparable con la segunda señal del difractograma de la *Al₁₃-mica-c(20)* $d_{001} = 13,55 \text{ \AA}$ que probablemente presenta cationes Al^{3+} hidratados con alrededor de 7 moléculas de agua.

Después de calcinar el material a 500 °C en atmósfera oxidante, el difractograma de la *Al₁₃-mica-c(20)500* en la Figura 29 muestra dos reflexiones destacables; la primera en $7,3 \text{ } ^\circ 2\theta$ aproximadamente $d_{001} = 12,07 \text{ \AA}$ correspondiente a cationes hidratados con una monocapa de agua como esfera de hidratación, bien sea cationes Na^+ originarios del material precursor o cationes Al^{3+} producto de una deshidratación parcial, teniendo en cuenta que la *Al(H₂O)₇-2-mica* empieza a perder moléculas de agua de hidratación que se encuentran más débilmente ligadas a la red del silicato en aproximadamente 113 °C¹³⁴; esta señal además es menos intensa en comparación con el material intercalado (*Al₁₃-mica-c(20)*), debido a que a 500 °C lo más probable es que la mayoría de los cationes interlaminares que en la etapa previa se encontraban hidratados, se hayan deshidratado y ubicado en los huecos ditrigonales de la capa tetraédrica de la mica. Así, en ausencia de cationes interlaminares hidratados o de pilares de Al_2O_3 que mantengan la interlámina expandida, la mayoría de las láminas del material están colapsadas con lo cual se explicaría la segunda señal del difractograma (Figura 29) que aparece en $9,2 \text{ } ^\circ 2\theta$ aproximadamente $d_{001} = 9,65 \text{ \AA}$ y que es típica de micas anhidras¹³⁵ (Figura 30).

Figura 30. Representación del proceso de la intercalación/modificación de la *Na(H₂O)-2-mica-c* con la solución oligomérica de $(\text{Al}_{13})^{7+}$. (d): Distancia interlaminar ($d_1 = 12,33 \text{ \AA}$; $d_2 = 13,55 \text{ \AA}$; $d_3 = 12,13 \text{ \AA}$; $d_4 = 9,65 \text{ \AA}$).



Fuente: Esta investigación.

A partir de las evidencias anteriormente analizadas, se puede concluir que no se consiguió una expansión como en las esmectitas pilarizadas que alcanzan un d_{001} típicamente de hasta 18 \AA ¹³⁶ aproximadamente, tras la inserción del catión Keggin. Esto posiblemente ocurrió debido a la hidrólisis *in situ* de los policationes Keggin

¹³³ PAVÓN, E., CASTRO, M. A., COTA, A., OSUNA, F.J., PAZOS, M.C., ALBA, M.D, Op. cit., 2117.

¹³⁴ PAVÓN E., Op. cit., 57.

¹³⁵ Ibid. 103.

¹³⁶ VAUGHAN D.E.W., LUSSIER R.J., (1980). Preparation of molecular sieves based on pillared interlayered clays. *Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites, Naples, Rees L.V.C. Heyden, London.*

provocada por la fuerte acidez de Lewis característica de este tipo de aluminosilicatos de muy alta carga laminar.

Un factor importante en el estudio del proceso de pilarización de filosilicatos, es la determinación y seguimiento a la cantidad de aluminio incorporado, que puede analizarse en base al porcentaje peso/peso (p/p) del óxido estable Al_2O_3 . Así, se determinó que la *Na-2-mica-c* contiene 14,2% p/p de Al_2O_3 . Tras la intercalación/modificación con la solución intercalante y posterior calcinación (*Al₁₃-mica-c(20)500*) se determinó que había un 19,4% p/p de Al_2O_3 lo que indica que se ha incorporado el equivalente a 5,2% de Al_2O_3 .

Por otro lado, la presencia cationes residuales intercambiables está asociada a las fases detectadas por DRX, como se explicó anteriormente. Así, la *Na(H₂O)-2-mica-c* (preparada por el método cerámico) que fue el material de partida en este caso, presentó una CIC de 238 meq/100g de mica que al igual que la *Na(H₂O)-2-mica* preparada por el método sol – gel, presentó un valor aceptable y comparable con la CIC teórica del material (248 meq/100g de mica). La diferencia entre la CIC de las micas preparadas por el método cerámico y sol – gel están posiblemente relacionadas con la pureza de la mica, es decir, la *Na(H₂O)-2-mica-c* preparada en lotes de 1 gramo por el método cerámico, presentó menos fases contaminantes lo cual podría interpretarse como un mayor grado que pureza (ventaja conocida del método) que la *Na(H₂O)-2-mica* preparada a gran escala por el método sol – gel que presentó más fases y por ende menor pureza.

La *Al₁₃-mica-c(20)500* presentó una CIC de 110 meq/100 g de mica, equivalente a un %CC del 54% (cálculo realizado usando la Ecuación 1); este valor es consistente con el intercambio parcial de los cationes interlaminares de la *Na(H₂O)-2-mica-c* y con la cantidad de aluminio incorporado.

4.3.2 Efecto del intercambio con litio previo a la modificación de la *Na(H₂O)-2-mica* con $(\text{Al}_{13})^{7+}$.

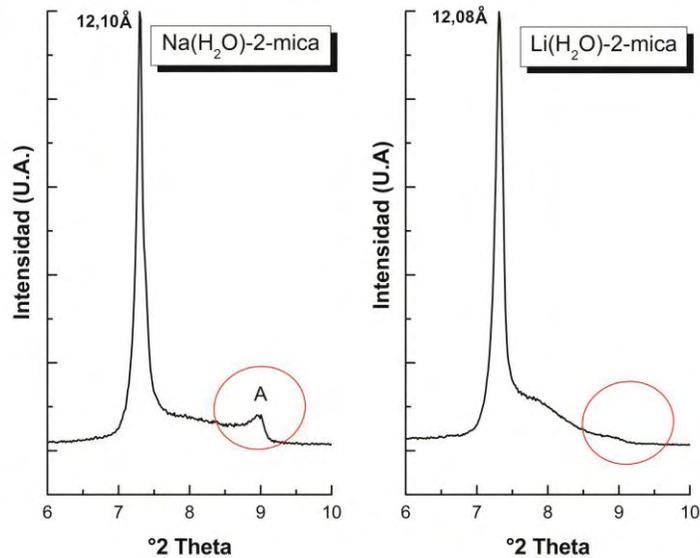
Un parámetro importante a tener en cuenta para promover la intercalación de especies voluminosas en la interlámina de la mica, es su carácter expansible. Esta característica, depende en gran medida de la naturaleza del catión que se encuentra entre las láminas y de su grado de hidratación. Pavón (2011)¹³⁷, en su estudio acerca de los “*Mecanismos de interacción de cationes inorgánicos en el espacio interlaminar de micas expansibles de alta carga*” reveló que existen dos factores importantes que determinan la efectiva incorporación de moléculas de agua en la esfera de hidratación del catión interlaminar: primero, la carga laminar del silicato y segundo el radio iónico del catión inorgánico en donde el número de moléculas de agua aumenta de forma inversa al radio iónico. Siendo así, se esperaba que la homoionización con litio aumentara el espaciado interlaminar de la mica debido a

¹³⁷ PAVÓN, E. Op. Cit., 31 – 37.

que posee un radio iónico menor al sodio ($\gamma_{Na^+} = 95 \text{ pm}$; $\gamma_{Li^+} = 90 \text{ pm}$) y por ende una mayor esfera de hidratación.

La señal d_{001} asociada al carácter hidratado de los materiales tipo mica que aparece en aproximadamente $7,3^\circ 2\theta$ está presente, con gran intensidad y muy bien definida en los difractogramas de la *Na-2-mica* y *Li-2-mica* (Figura 31) lo que indica que ambos materiales presentaron cationes interlaminares hidratados con una monocapa de agua (*Na(H₂O)-2-mica* y *Li(H₂O)-2-mica*). A pesar de que no se logró una mejoría en la expansión ($d_{001(Na-2-mica)} = 12,10 \text{ \AA}$ y $d_{001(Li-2-mica)} = 12,08 \text{ \AA}$) tal vez por la influencia de las fases que son consideradas como impurezas y pueden afectar de alguna forma el intercambio catiónico (apartado 4.1), si se pudo eliminar la fase anhidra (A) de la mica gracias al tratamiento de homioionización con litio. En consecuencia, la eliminación de la fase anhidra del material precursor, contribuye a una mayor homogeneidad en el grado de hidratación del aluminosilicato. Tras la homioionización con litio, se conservaron las demás reflexiones que caracterizan a este tipo de material.

Figura 31. DRX – polvo comparación de *Na(H₂O)-2-mica* vs. *Li(H₂O)-2-mica*. (A): fase anhidra. Señal d_{001} principal.



Fuente: Esta investigación.

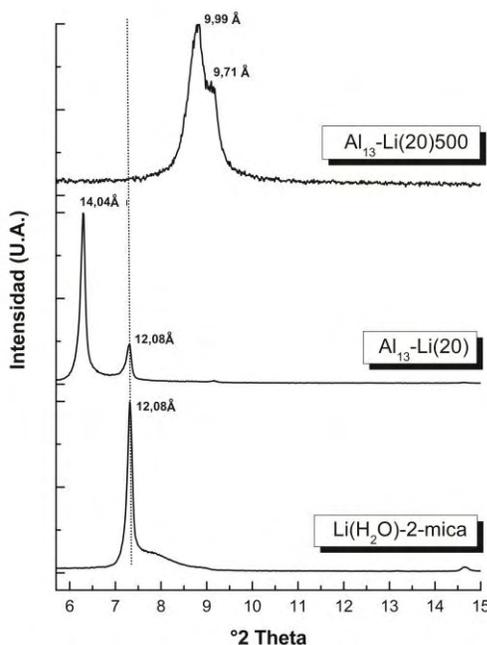
El difractograma de la *Al₁₃-Li(20)* (Figura 32) presenta dos señales importantes: la primera de ellas en aproximadamente $7,3^\circ 2\theta$ $d_{001} = 12,08 \text{ \AA}$ asociada con la monocapa de agua interlaminares, y la segunda en aproximadamente $6,3^\circ 2\theta$ $d_{001} = 14,04 \text{ \AA}$ que corresponde probablemente al espaciado basal generado por el

intercambio con cationes Al^{3+} hidratados con alrededor de 7,5 moléculas de agua en su esfera de hidratación¹³⁸, obteniendo una $\text{Al}(\text{H}_2\text{O}) \approx_{7,5}\text{-2-mica}$.

Relacionando los resultados obtenidos con el estudio de intercambio y pilarización anterior (apartado 4.3.1), se encuentran varias similitudes, como por ejemplo: (i) la posible hidrólisis de ión de Keggin en la solución intercalante en contacto con la $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})\text{-2-mica}$, generada por los sitios ácidos del material; (ii) la competencia de intercambio de los cationes que hacen parte de la solución intercalante; (iii) la imposibilidad de que el catión Keggin se encuentre en el espacio expandido que corresponde a 1,96 Å, debido a diámetro estadístico (9,0 Å \approx); y (iv) que el intercambio entre las láminas de la mica es parcial es decir, solamente algunas de ellas se intercambiaron con aluminio hidratado y otras conservan otros cationes interlaminares rodeados por una monocapa de agua, preferiblemente litio.

En cuanto al tratamiento térmico a 500 °C, el difractograma de la $\text{Al}_{13}\text{-Li}(20)500$ (Figura 31) muestra que tras la calcinación en atmósfera oxidante se producen probablemente partículas de Al_2O_3 en la interlámina obteniendo una $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-mica}$ ($d_{001} = 9,99$ Å) y un colapso parcial lo que explica la señal $d_{001} = 9,71$ Å).

Figura 32. DRX – polvo $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})\text{-2-mica}$; $\text{Al}_{13}\text{-Li}(20)500$ y DRX - placa orientada $\text{Al}_{13}\text{-Li}(20)$. Señales d_{001} .



Fuente: Esta investigación.

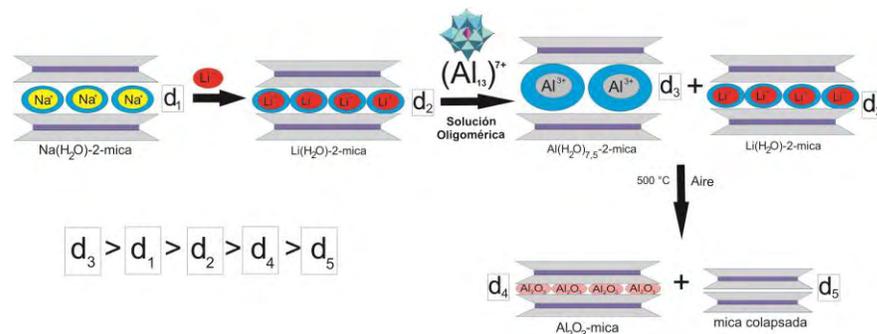
¹³⁸ Ibid., p. 57 - 59.

Por lo anterior, se puede deducir que:

- La homoionización con litio produjo una mayor homogeneidad en cuanto al grado de hidratación del material y distribución de espaciados basales.
- Al someter a intercambio la *Li(H₂O)-2-mica* con la solución intercalante de 20 meq de Al³⁺ suministrados como (Al₁₃)⁷⁺, se produjo una mayor expansión de la interlámina de aproximadamente 1,96 Å (Figura 32), en comparación con la expansión lograda cuando la *Na(H₂O)-2-mica-c* fue sometida a intercambio con la misma solución intercalante (apartado 4.3.1) que fue de 1,22 Å aproximadamente (Figura 29). La comparación de las dos expansiones, puede sugerir que es posible que el aluminio se haya estabilizado en estados de hidratación diferentes tal vez por la influencia del material precursor (*Na(H₂O)-2-mica-c* y *Li(H₂O)-2-mica*), presentando menos de 7 moléculas de agua en su esfera de hidratación cuando se parte de la *Na(H₂O)-2-mica-c* y probablemente alrededor de 7,5 moléculas de agua en su esfera de hidratación¹³⁹, cuando se parte de la *Li(H₂O)-2-mica*.
- La mayor relación de expansión 14,04 Å/12,08 Å para la *Li(H₂O)-2-mica* como material de partida, frente a 13,55 Å/12,07 Å para la *Na(H₂O)-2-mica-c* como material de partida, en la etapa de intercalación con la solución oligomérica (Figuras 32 y 29 respectivamente), indica un mayor nivel de intercambio del aluminio, posiblemente gracias a la homoionización previa con litio y a la mayor homogeneidad en cuanto al grado de hidratación de la *Li(H₂O)-2-mica*.

La Figura 33 representa gráficamente el análisis anterior.

Figura 33. Representación del efecto del intercambio con litio previo a la intercalación de la *Na(H₂O)-2-mica* con (Al₁₃)⁷⁺. (d): Distancia interlamina (d₁= 12,10 Å; d₂= 12,08 Å; d₃= 14,04 Å; d₄= 9,99 Å; d₅= 9,71 Å).



Fuente: Esta investigación.

¹³⁹ Ibid., p. 57.

En cuanto a la cantidad de aluminio, la $Al_{13}\text{-Li}(20)500$ incorporó un 71,4% p/p de Al_2O_3 que es un porcentaje mucho mayor que el de la muestra sintetizada directamente sobre la $Na(H_2O)\text{-}2\text{-mica-c}$ del apartado anterior ($Al_{13}\text{-mica-c}(20)500$) con 19,4% p/p de Al_2O_3 . Lo anterior indica que la estrategia de homoionización con litio previo a la intercalación/modificación con la solución intercalante de 20 meq de Al^{3+} /g de mica, es efectiva para mejorar la incorporación de aluminio en el material, hecho consistente con el análisis por DRX.

En cuanto al %CC la $Al_{13}\text{-Li}(20)500$ tuvo un valor del 52 % (CIC= 128 meq /100 g de mica) y es consecuente con la mejora en la cantidad de Al_2O_3 presente en el material, lo que implica una mayor compensación de carga interlamina provocada por el enlace covalente Al – O – Al entre el aluminio que proviene del óxido (Al_2O_3) formado en la interlámina tras la modificación con la solución intercalante y el aluminio de la lámina tetraédrica del filosilicato.

4.3.3 Efecto de la densidad de pilares y tiempo de tratamiento en la etapa de intercalación en el estudio de la pilarización de la $Na(H_2O)\text{-}2\text{-mica}$.

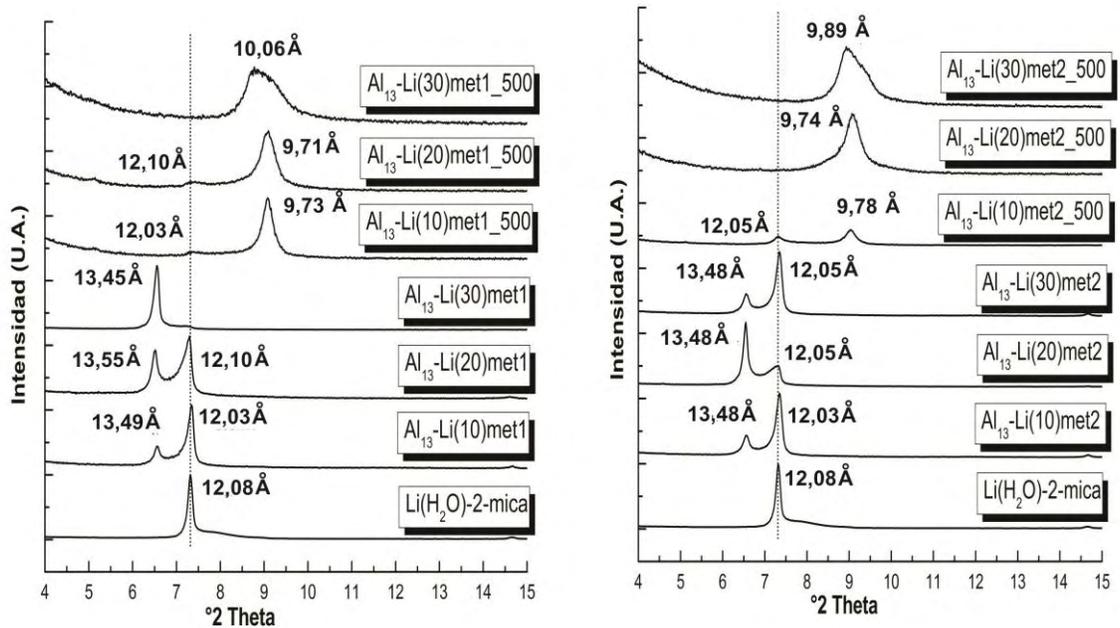
Uno de los factores importantes a tener en cuenta para pilarizar un material es la cantidad de aluminio incorporado, teniendo en cuenta la cantidad de Al^{3+} suministrados como $(Al_{13})^{7+}$ que se desea proveer por gramo de mica (apartado 3.3.1). Otro factor determinante, es la influencia de la temperatura, agitación y tiempo de envejecimiento en la etapa de intercalación, ya que se espera que la energía térmica proveniente del calentamiento y la mecánica proveniente de la agitación ayuden a vencer la barrera energética que supone la elevada carga laminar del material impidiendo la efectiva intercalación de oligómeros de gran tamaño como lo es el catión de Keggin $(Al_{13})^{7+}$. Es por esta razón que se ha estudiado la pilarización en función de la densidad de pilares (10, 20 y 30 meq Al^{3+} /g de mica) y al efecto que tiene el tiempo de tratamiento, es decir, por 2 horas a 70°C (método 1) y por 8 horas a 70°C (método 2). Las anteriores modificaciones se realizaron teniendo en cuenta que hasta el momento los pasados intentos de pilarización revelaron una expansión insatisfactoria en la etapa de intercalación y que sugirió que es el punto clave para alcanzar el objetivo de pilarizar el material. La temperatura de calcinación como en los demás casos fue de 500 °C. Todas las muestras se prepararon teniendo en cuenta el efecto favorable del previo intercambio con litio, es decir, empleando la $Li(H_2O)\text{-}2\text{-mica}$ como material de partida.

Una de las características que tiene en común el estudio de la pilarización en función a la densidad de pilares y al método de intercalación, con los intentos anteriores de pilarización (apartados anteriores), es la influencia de la acidez que proviene del material, que provoca la hidrólisis del catión de Keggin $(Al_{13})^{7+}$, por lo que en las

etapas de intercalación de cada uno de los sólidos que se han analizado, se forma una $Al(H_2O)_{7-2}$ -mica.

Cuando se suministraron 10 o 20 meq de Al^{3+} como $(Al_{13})^{7+}$ por gramo de mica en la etapa de intercalación tanto para el método 1 (Al_{13} -Li(10)met1 y Al_{13} -Li(20)met1) como para el método 2 (Al_{13} -Li(10)met2 y Al_{13} -Li(20)met2) el intercambio con aluminio fue solo parcial, es decir, algunas de las láminas de la mica se intercambiaron con Al^{3+} consiguiendo expandirse y otras láminas mantuvieron la distancia interlaminar del material de partida. Esta observación está apoyada con la presencia de dos reflexiones d_{001} (Figura 34). La primera reflexión aparece en $6,6^\circ 2\theta$ aproximadamente para ambos métodos y en los dos casos (10 y 20 meq de Al^{3+} /g de mica), así para las muestras modificadas con 10 meq de Al^{3+} /g de mica la primera señal tiene un $d_{001}=13,49 \text{ \AA}$ (método 1) y $d_{001}=13,48 \text{ \AA}$ (método 2) y cuando son modificadas con 20 meq de Al^{3+} /g de mica tienen un $d_{001}=13,55 \text{ \AA}$ y $d_{001}=13,48 \text{ \AA}$ para los métodos 1 y 2 respectivamente, característico del Al^{3+} hidratado. La segunda reflexión apareció en aproximadamente $7,3^\circ 2\theta$ para ambos métodos y en los dos casos (10 y 20 meq de Al^{3+} /g de mica), presentando un $d_{001}=12,03 \text{ \AA}$ para las dos muestras modificadas con 10 meq de Al^{3+} /g de mica y por ambos métodos, y para las de 20 meq de Al^{3+} /g de mica un $d_{001}=12,10 \text{ \AA}$ y $d_{001}=12,05 \text{ \AA}$ para el método 1 y 2 respectivamente. Esta segunda señal está asociada con la presencia de cationes interlaminares rodeados por una monocapa de agua como esfera de hidratación. La relación de expansión para ambos métodos y en ambos casos, es prácticamente la misma y similar a los intentos anteriores de pilarización.

Figura 34. Efecto de la densidad de pilares (10, 20 y 30 meq Al^{3+}/g de mica) sobre la intercalación por los métodos 1 y 2. **DRX – polvo:** $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})\text{-2-mica}$; $\text{Al}_{13}\text{-Li}(10)\text{met1_500}$; $\text{Al}_{13}\text{-Li}(20)\text{met1_500}$; $\text{Al}_{13}\text{-Li}(30)\text{met1_500}$; $\text{Al}_{13}\text{-Li}(10)\text{met2_500}$; $\text{Al}_{13}\text{-Li}(20)\text{met2_500}$; $\text{Al}_{13}\text{-Li}(30)\text{met2_500}$. **DRX – placa orientada:** $\text{Al}_{13}\text{-Li}(10)\text{met1}$; $\text{Al}_{13}\text{-Li}(20)\text{met1}$; $\text{Al}_{13}\text{-Li}(30)\text{met1}$; $\text{Al}_{13}\text{-Li}(10)\text{met2}$; $\text{Al}_{13}\text{-Li}(20)\text{met2}$; $\text{Al}_{13}\text{-Li}(30)\text{met2}$. Señales d_{001} .

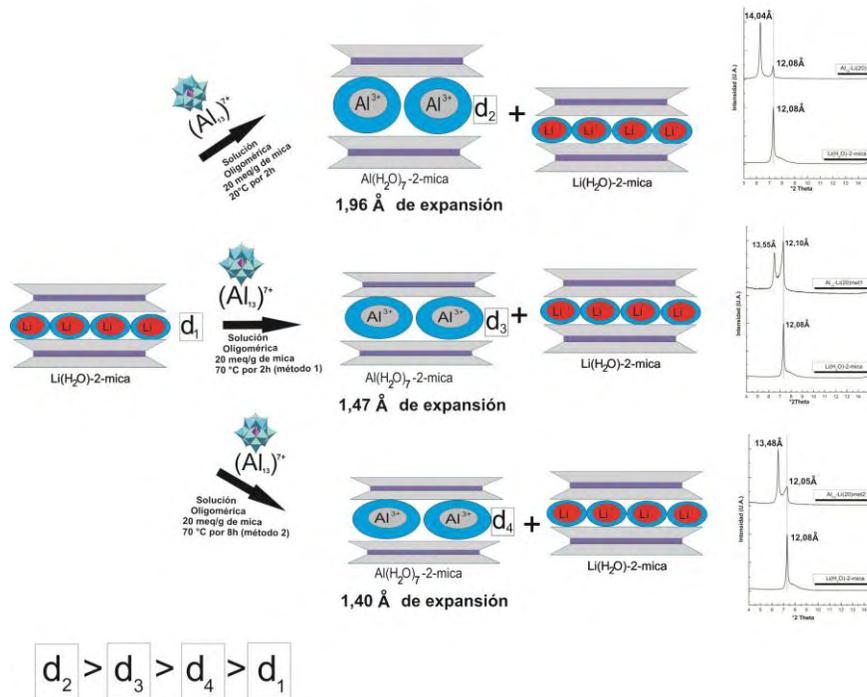


Fuente: Esta investigación.

Al comparar únicamente las muestras intercambiadas usando 20 meq de Al^{3+}/g de mica de esta experimentación con el intento anterior de pilarización $\text{Al}_{13}\text{-Li}(20)$ (apartado 4.3.2) en donde se ha realizado el intercambio a temperatura ambiente (20 °C aproximadamente), se puede concluir que existe un efecto desfavorable en función a la temperatura, es decir, a 70 °C con ambos métodos, la máxima expansión conseguida fue de 1,47 Å con respecto al material de partida frente a una expansión de 1,96 Å conseguida en la muestra intercambiada a temperatura ambiente (Figura 35). Lo anterior obedece posiblemente a que a 70 °C se ve limitada la hidratación del aluminio como catión interlamilar teniendo en cuenta que a 64 °C aproximadamente, el aluminio hidratado interlamilar de la $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_7\text{-2-mica}$ empieza a perder las primeras moléculas de agua más débilmente ligadas a su esfera de hidratación¹⁴⁰.

¹⁴⁰ Ibid., 57.

Figura 35. Evolución de la expansión del material intercambiado a 20 meq de Al^{3+}/g de mica como $(\text{Al}_{13})^{7+}$ en función de la temperatura y tiempo de intercalación. (d): Distancia interlamilar.



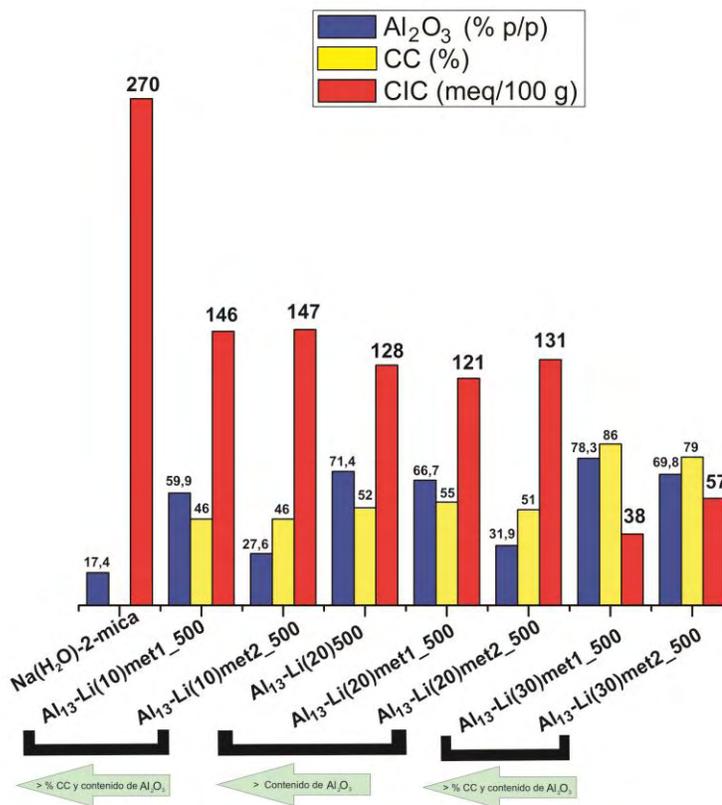
Fuente: Esta investigación.

A partir de lo anterior, cabe la pena destacar que por un lado, existe una tendencia clara que indica que a 2 horas de tratamiento (método 1) mayor carga de $(\text{Al}_{13})^{7+}$ lleva a una mayor proporción de láminas intercambiadas y expandidas por Al^{3+} ; por otra parte, esta tendencia se mantiene entre 10 y 20 meq Al^{3+}/g cuando el tratamiento es por 8 horas (método 2), pero se vuelve a invertir drásticamente para 30 meq Al^{3+}/g . Esto puede deberse a una mayor desagregación del $(\text{Al}_{13})^{7+}$ ocasionada por el prolongado tratamiento a alta temperatura incrementada por el elevado contenido ácido de las micas, afectando la eficiencia de intercambio de los cationes interlaminares, lo que significa que al contrario de lo que se esperaba, la exposición del material a intercambio por el método 1 y 2, no contribuyen con la energía necesaria para superar la barrera energética generada por la carga laminar del material que impide la incorporación del catión de Keggin y consecuentemente llegar a una expansión similar a la típica conseguida por las esmectitas. A pesar de que entre los métodos usados, no existe una diferencia marcada que favorezca la expansión, se puede decir que por el método 1 las muestras presentan un espacio interlamilar levemente mayor que con el método 2.

La calcinación a 500 °C en atmósfera oxidante (Figura 34), llevó a un efecto común para todas las muestras independientemente del método y del caso (10, 20 y 30

meq de Al^{3+} / g de mica), la formación de partículas de Al_2O_3 en el espacio interlaminar. Esta señal como en los demás casos, se produjo probablemente por la deshidratación a temperatura del aluminio hidratado que se encontraba intercambiado en algunas de las láminas de la mica ($Al(H_2O)_{7-2}$ -mica) en la etapa de intercalación y que posteriormente reaccionó con el oxígeno (Al_2O_3 -mica). En el caso de las muestras tratadas a 10 y 20 meq de Al^{3+} / g de mica por los dos métodos, persiste la señal característica para cationes interlaminares rodeados por una monocapa de agua proveniente del material de partida ($12 \text{ \AA} \approx$). Las muestras tratadas a 30 meq de Al^{3+} / g de mica para ambos métodos, presentan una única señal asociada con la formación de partículas de Al_2O_3 en la interlámina.

Figura 36. Capacidad de intercambio catiónico CIC (meq/100 g de mica), porcentaje de carga compensada %CC y contenido de Al en forma de óxido (% Al_2O_3) como efecto de la carga de $(Al_{13})^{7+}$ (10, 20 y 30 meq Al^{3+} /g de mica).



Fuente: Esta investigación.

En cuanto a la cantidad de aluminio incorporado en forma de Al_2O_3 (Figura 36) las muestras que se modificaron con la solución intercalante de 10 meq Al^{3+} /g de mica, Al_{13} -Li(10)met1_500 y Al_{13} -Li(10)met2_500) presentaron un 59,9% y 27,6% p/p de Al_2O_3 respectivamente, siendo la muestra preparada por el método 1, la que mayor

contenido de Al_2O_3 presentó. Por otra parte, el valor de la CIC para la $\text{Al}_{13}\text{-Li}(10)\text{met1}_{500}$ y la $\text{Al}_{13}\text{-Li}(10)\text{met2}_{500}$ fue de 146 y 147 meq/100 g de mica respectivamente, lo que equivale a un 46% de carga compensada para ambas muestras, que se determinó a partir de la ecuación 1. Lo anterior confirma evidentemente que los tiempos prolongados de intercalación a 70 °C afectan de manera negativa el intercambio con aluminio de la solución intercalante, pero que no significativamente el %CC del material.

Las muestras modificadas con la solución intercalante de 20 meq Al^{3+} /g de mica, $\text{Al}_{13}\text{-Li}(20)\text{met1}_{500}$ y $\text{Al}_{13}\text{-Li}(20)\text{met2}_{500}$ presentaron un 66,7 % y 31,9 % p/p de Al_2O_3 respectivamente, en donde nuevamente el contenido de aluminio en forma de Al_2O_3 es mucho mayor que para el método 1. Contrastando estos valores con la muestra intercambiada/modificada con la solución intercalante de 20 meq Al^{3+} /g de mica a temperatura ambiente (20 °C) por 2 horas $\text{Al}_{13}\text{-Li}(20)500$ que contenía 71,4 % p/p de Al_2O_3 , se puede concluir que el aumento de temperatura (70 °C) en la etapa de intercalación tiene un efecto negativo en cuanto a la cantidad de aluminio que se logra incorporar en el material, siendo más pronunciado cuando el sólido se somete a intercalación durante más tiempo a esta temperatura (método 2). En cuanto a la capacidad de intercambio catiónico, las $\text{Al}_{13}\text{-Li}(20)\text{met1}_{500}$ y $\text{Al}_{13}\text{-Li}(20)\text{met2}_{500}$ mostraron valores de 121 y 131 meq/100 g de mica respectivamente, que equivale a un %CC del 55 % y 51 % respectivamente. A pesar de que no existe una diferencia relevante entre los valores de la CIC y %CC, el método 1 permite que por un lado se intercambie mayor cantidad de aluminio en el material y por otro consecuentemente se favorezca levemente la compensación de la carga laminar. No es muy claro porque una tendencia de aumento significativo de la cantidad de aluminio fijado en los intentos del método 1 respecto a los del método 2, no se vio acompañada por un cambio también importante en las CICs y %CC; con los datos disponibles en esta investigación no es posible afirmar alguna hipótesis.

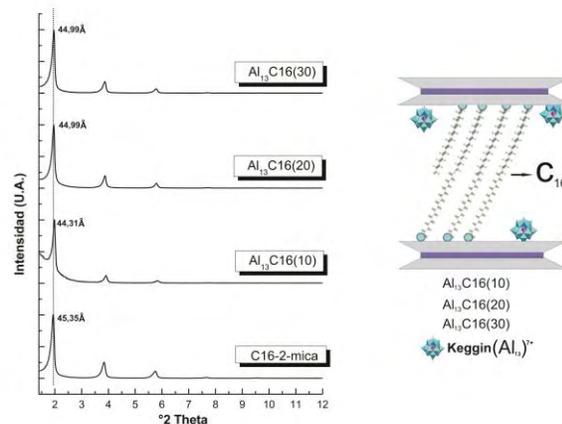
Cuando las muestras se modifican con la solución intercalante de 30 meq Al^{3+} /g de mica, $\text{Al}_{13}\text{-Li}(30)\text{met1}_{500}$ y $\text{Al}_{13}\text{-Li}(30)\text{met2}_{500}$ presentaron un 78,3 % y 69,8 % p/p de Al_2O_3 , una CIC de 38 y 57 meq/100 g de mica y un %CC del 86 % y 79% respectivamente. La comparación de estos valores, indicó que no existe una diferencia apreciable (para este caso) en cuanto al método de intercalación usada, pero que sin embargo, el método 1 permitió la intercalación casi total de las láminas del material con aluminio posibilitando una menor CIC residual, es decir, menos cationes sujetos a ser intercambiados y por ende una mejor compensación de carga. Este llamativo comportamiento posiblemente sugiere que en el caso de las micas de tan elevada CIC se podría dar cabida a cargas de $(\text{Al}_{13})^{7+}$ posiblemente mayores a los 30 meq Al^{3+} /g para alcanzar porcentajes de compensación de carga aún mayores, y que bajo tales condiciones probablemente disminuya el fuerte efecto de desagregación que experimenta el polícatión intercalante.

4.3.4 Estudio de la pilarización de la $Na(H_2O)-2-mica$ previamente organofilizada (órgano - mica).

Debido a la elevada densidad de carga que existe entre las láminas de la mica y a que esta afecta directamente la expansión del material y a los oligómeros voluminosos que se pretenden alojar en el espacio interlaminar, se ideó una estrategia alternativa para incrementar la expansión de la $Na(H_2O)-2-mica$, en aras de seguidamente, intercalar el oligocación de Keggin. Esta estrategia consistió en expandir previamente la mica usando hexadecilamina como especie surfactante.

Los difractogramas (Figura 37) de la órgano - mica, sometida a intercambio variando la cantidad de Al como $(Al_{13})^{7+}$ por gramo de mica, (solución intercalante de 10, 20 y 30 meq de Al^{3+}/g de mica) revelaron que para todos los casos, la pre-expansión alteró de forma mínima el d_{001} final de las formas solamente intercaladas desplazando la señal hacia ángulos mayores, lo que implica una leve reducción del espacio interlaminar. De esta forma, la expansión en cada una de las muestras con respecto al material de partida ($C16-2-mica$) se mantuvo prácticamente igual. Por otro lado, el conjunto de armónicos que está asociado a una distribución homogénea de carga se mantiene en todos los casos, lo cual puede ser un indicio de que la carga interlaminar muy bien distribuida no se ha visto afectada por el contacto con el catión de Keggin. La ausencia de cambio en el d_{001} puede sugerir que los oligocaciones (polares) no fueron capaces de desplazar o al menos no significativamente, las cadenas externas apolares de la hexadecilamina. Es posible que en la etapa de intercalación se genere repulsión entre los cationes con carácter polar y las cadenas alquílicas que tienen un carácter apolar, impidiendo la efectiva intercalación de los mismos.

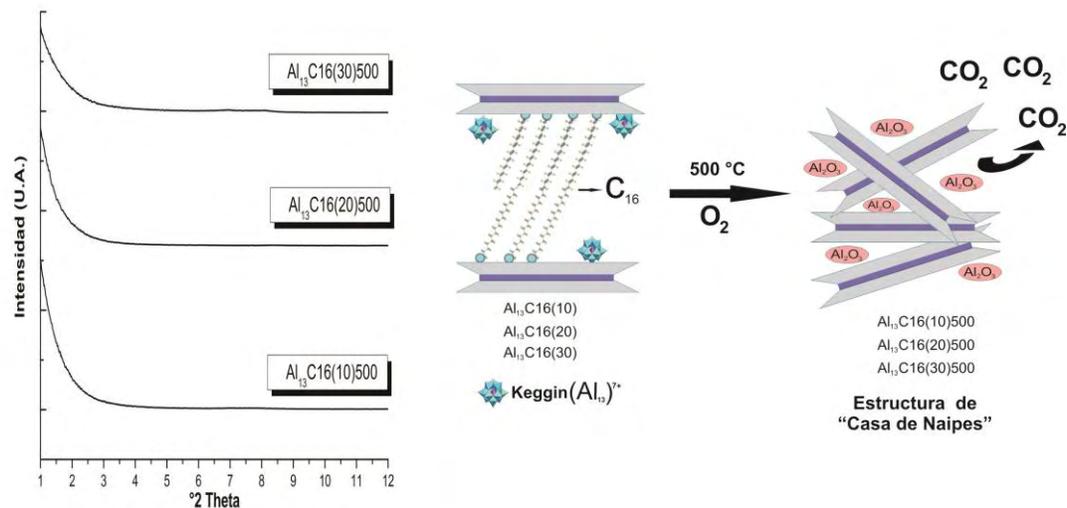
Figura 37. DRX - placa orientada evaluación de la densidad de pilares (10, 20 y 30 meq de Al^{3+}/g de mica) en la $C16-2-mica$. Representación gráfica del posible comportamiento del catión de Keggin en la interlámina organofilizada. Señales d_{001} .



Fuente: Esta investigación.

Cuando se calcinaron las muestras a 500 °C (Figura 38), el análisis por DRX demostró una pérdida total del conjunto de señales 001 de las muestras intercaladas (Figura 36) tanto las reflexiones asociadas a la expansión por la cadena carbonada (C16), como los armónicos relacionados con la distribución homogénea de la carga interlaminar. Lo anterior se debe a que a 500 °C y en atmósfera oxidante las cadenas carbonadas que mantenían la expansión, se oxidaron totalmente, produciendo la pérdida de la estructura cristalina del material, es decir la delaminación de la mica que presenta posiblemente una estructura conocida como “casa de naipes” (Figura 37), propia de filosilicatos del tipo 2:1 delaminados¹⁴¹.

Figura 38. DRX – polvo tratamiento térmico de las muestras previamente organofilizadas e intercaladas con $(Al_{13})^{7+}$.



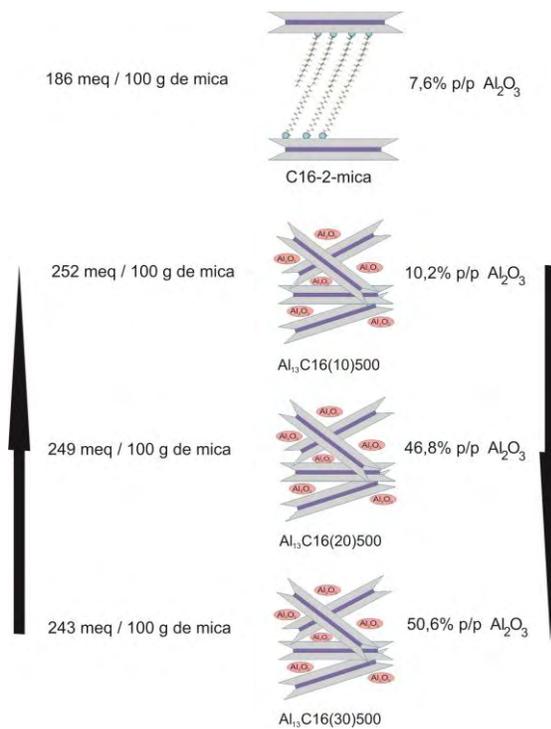
Fuente: Esta investigación.

En cuanto a la cantidad de aluminio en el sólido después de la modificación con la solución intercalante, es probable que se encuentre en forma de partículas de Al_2O_3 producto del tratamiento térmico en atmósfera oxidante, así la *C16-2-mica* que es el material de partida presentó 7,6 % p/p de aluminio en forma de Al_2O_3 y las $Al_{13}C16(10)500$, $Al_{13}C16(20)500$ y $Al_{13}C16(30)500$ contienen 10,2 %, 46,8 % y 50,6 % p/p respectivamente. Los valores determinados son consistentes con la cantidad de aluminio suministrado en la solución intercalante (10, 20 y 30 meq Al^{3+} / g de mica). Por otra parte, la CIC de la *C16-2-mica* presentó un valor de 186 meq/100 g de mica, con el 31 % de la carga laminar compensada, cuyo efecto se puede atribuir a la organofilización previa de la mica que permitió la distribución homogénea de la

¹⁴¹ FIGUERAS, F., Op.cit., 471.

carga en las láminas de la mica¹⁴². Se debe considerar también, que la expansión provocada por el alojamiento de los cationes de hexadecilamina en el espacio interlaminar provoca un efecto surfactante que puede promover el intercambio de cationes de menor tamaño que no generen una repulsión significativa frente a la polaridad de las cadenas carbonadas. La CIC de los materiales posteriormente modificados con aluminio a diferentes densidades de pilares 10, 20 y 30 meq Al³⁺/g de mica, tuvieron valores de 252, 249 y 243 meq/100 g de mica respectivamente, que superan la CIC del material de partida (*C16-2-mica*). Este comportamiento está relacionado posiblemente con la pérdida de la estructura laminar del material tras el tratamiento térmico final a 500 °C que afecta la formación de enlaces covalentes Al – O – Al entre el aluminio que proviene de la solución intercalante y el aluminio tetraédrico invertido de la lámina del material. Existe una pequeña tendencia descendente entre los valores de CIC de los materiales resultantes, que puede estar asociada de manera inversa a la cantidad de Al₂O₃ determinado y que fue suministrado por la solución intercalante, siendo el material que presentó la menor CIC el que mayor contenido de Al₂O₃ logró estabilizar (Figura 39).

Figura 39. Capacidad de intercambio catiónico (meq/100 g de mica) y contenido de Al₂O₃ (% p/p) en los materiales previamente organofilizados y modificados con (Al₁₃)⁷⁺.



Fuente: Esta investigación.

¹⁴² ALBA, M. D., CASTRO, M. A., ORTA, M. M., PAVÓN, E., PAZOS, M. C., VALENCIA RIOS, J.S. Op.cit., 9711–9718.

Pese a los % de Al_2O_3 tan altos incorporados, la CIC compensada respecto a la de la mica de partida (270 meq/100 g de mica) fue mucho menor (7, 8 y 10 % CC para las muestras tratadas con 10, 20 y 30 meq Al^{3+} /g respectivamente), lo que sugiere una interacción despreciable entre el aluminio incorporado y las láminas al final del proceso.

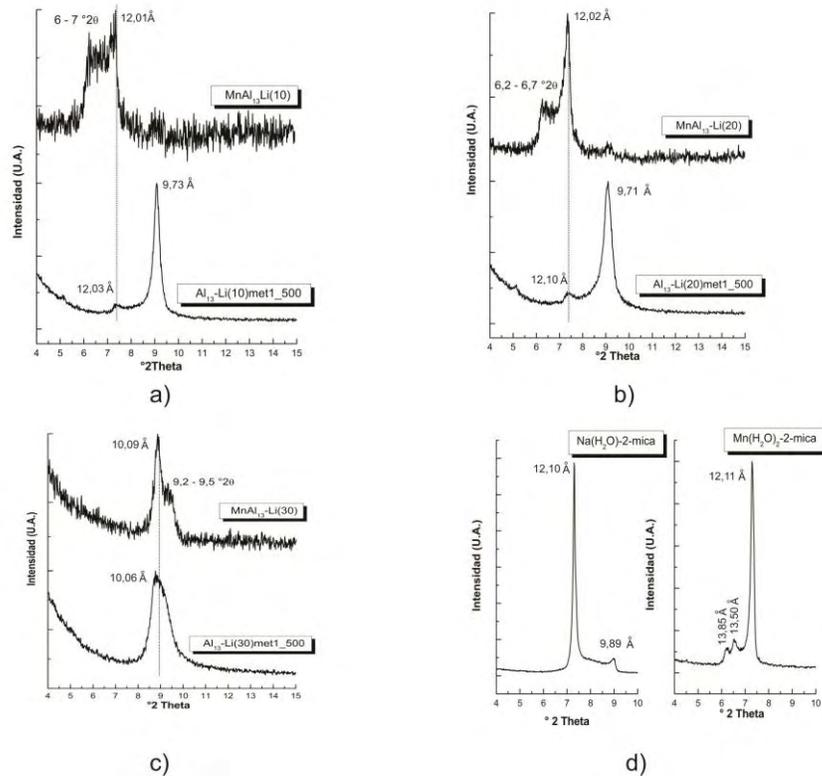
4.4 Preparación de nanoclusters de MnS en una mica previamente modificada con $(Al_{13})^{7+}$.

A la luz de los resultados del estudio de la pilarización de la *Na(H₂O)-2-mica*, se escogieron tres materiales para realizar la posterior evaluación para la formación de nanoclusters de MnS en la mica previamente modificada con $(Al_{13})^{7+}$ a las tres densidades de pilares estudiadas (10, 20 y 30 meq Al^{3+} / g de mica) a 50, 100 y 150 °C como temperatura de sulfidización y tratamiento térmico a 200 °C en atmósfera inerte (N_2). Los materiales de partida para la posterior formación y crecimiento de nanoclusters de MnS fueron los preparados por el método 1 en el apartado 4.3.3 que corresponden al conjunto de sólidos *Al₁₃-Li(10)met1_500*; *Al₁₃-Li(20)met1_500* y *Al₁₃-Li(30)met1_500*.

4.4.1 Efecto de la densidad de pilares 10, 20 y 30 meq Al^{3+} / g de mica en la formación y crecimiento de nanoclusters de MnS en la mica previamente modificada con $(Al_{13})^{7+}$.

Para la formación y crecimiento *in – situ* de nanoclusters de MnS en la interlamina de el material, es necesario realizar un previo intercambio catiónico con Mn^{2+} como se ha mencionado anteriormente (apartado 4.2.1), así se determinó por EAA que las muestras contenían en % p/p de Mn 16,2 % para *MnAl₁₃Li(10)*; 13,5 % para *MnAl₁₃Li(20)* y 11,2 % para *MnAl₁₃Li(30)*. El análisis por DRX (Figura 40) reveló que la homoinización con Mn^{2+} afectó directamente la elevada cristalinidad del filosilicato, cuando se realiza sobre los materiales que se encuentran de la forma $Al_2O_3 - mica$ en todos los casos lo que no sucedió cuando la homoinización con Mn^{2+} se realizó sobre la *Na(H₂O)-2-mica* que conserva intacta la cristalinidad e incluso este intercambio favorece la homogeneidad en la hidratación de la fase de la mica (Figura 40 d).

Figura 40. DRX – polvo intercambio con Mn^{2+} de los materiales previamente modificados con diferentes cargas de aluminio. (a) 10 meq Al^{3+}/g de mica; (b) 20 meq Al^{3+}/g de mica; (c) 30 meq Al^{3+}/g de mica; (d) sin modificación con $(Al_{13})^{7+}$. Señales d_{001} .

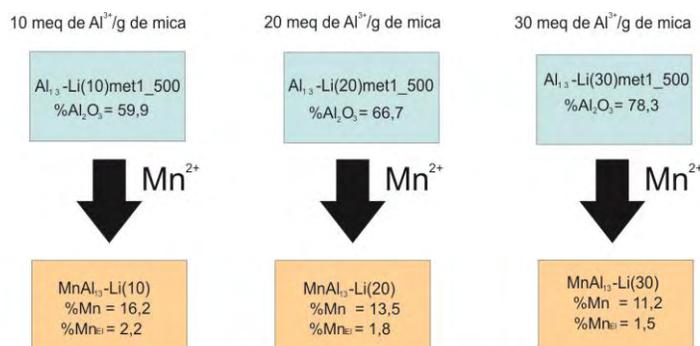


Fuente: Esta investigación.

La $MnAl_{13}-Li(10)$ presentó una expansión parcial del espaciado interlaminar tras la homoionización con Mn^{2+} , produciendo un pico ancho que posiblemente sea en realidad el efecto de la superposición de dos señales 001 importantes. La primera de ellas es la señal asociada a la presencia de cationes interlaminares rodeados con una monocapa de agua con un d_{001} aproximado de $12,01\text{ \AA}$ que se generó tal vez por la rehidratación parcial de los cationes remanentes del material de partida $Li(H_2O)\text{-2-mica}$ de este conjunto de materiales, que se conservaron posiblemente deshidratados en los huecos ditrigonales de la capa tetraédrica de la mica en la fase anhidra. La segunda señal que aparece entre $6-7^{\circ}2\theta$ aproximadamente, puede estar relacionada posiblemente con cationes Mn^{2+} rodeados por una doble capa de hidratación y cuya señal característica en la mica aparece en $6,7^{\circ}2\theta$

aproximadamente¹⁴³. Igualmente la $Al_{13}-Li(20)$, tiene dos señales 001 importantes y mucho más definidas, la primera con un pico a $d_{001}=12,02 \text{ \AA}$ y la segunda con un pico ancho entre $6,2 - 6,7 \text{ } ^\circ 2\theta$ asociado a cationes Mn^{2+} hidratados. La $MnAl_{13}-Li(30)$ fue el único material del conjunto de sólidos, que tiene un pico entre $9,2$ y $9,5 \text{ } ^\circ 2\theta$ asociado con colapso laminar. La determinación del contenido de Mn (% p/p) y el % Mn_{EI} en cada uno de los materiales reveló una relación inversa con respecto al contenido de Al_2O_3 (% p/p) que cada uno posee como se indica en la Figura 41. Lo anterior demuestra que el Mn^{2+} se alojó en la interlámina en la medida en que le fue permitido por la cantidad de partículas de Al_2O_3 que se encontraban previamente en esta zona, es decir, su incorporación se limitó por el contenido de Al_2O_3 en la interlámina del material e incluso puede que esto haya llevado a la adsorción del metal en la superficie del sólido, por lo menos para el caso de la $MnAl_{13}-Li(30)$ donde el contenido de Al_2O_3 fue mayor.

Figura 41. Contenido de Al (% p/p Al_2O_3) en los materiales modificados con diferentes cargas (10,20 y 30 meq de Al^{3+} /g de mica) y contenido de manganeso (% p/p) después de la homoinización.



%Mn incorporado inversamente proporcional % Al_2O_3

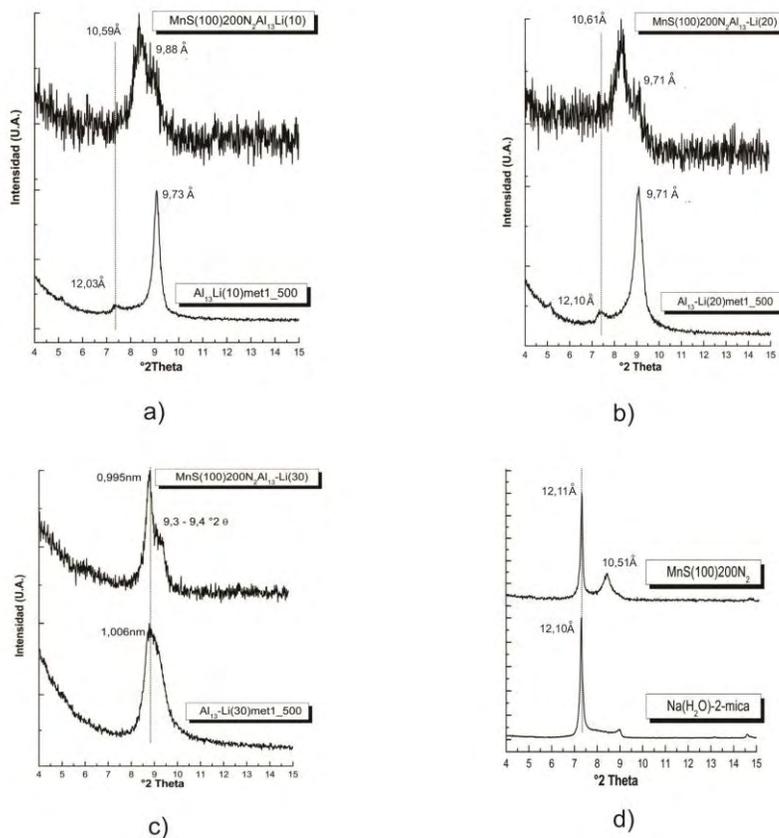
Fuente: Esta investigación.

Una vez los materiales fueron intercambiados con Mn^{2+} , se sulfidizaron con H_2S a $100 \text{ } ^\circ C$ y se calcinaron a $200 \text{ } ^\circ C$ en atmósfera inerte; se obtuvieron los materiales nombrados como $MnS(100)200N_2Al_{13}-Li(10)$; $MnS(100)200N_2Al_{13}-Li(20)$ y $MnS(100)200N_2Al_{13}-Li(30)$. El análisis por DRX mostró que el procedimiento de obtención de nanoclusters de MnS produjo una reducción de la expansión posiblemente ocasionada por la “rehidratación” de los cationes interlaminares. En la $MnS(100)200N_2Al_{13}-Li(10)$ la reducción de la expansión condujo a la aparición de un pico ancho producto posiblemente de la superposición de dos picos; el primer pico con un $d_{001}= 10,59 \text{ \AA}$ que puede esté relacionado con la formación de nanoclusters de MnS como se ha mencionado en el apartado 4.2; y el otro pico a $d_{001}= 9,88 \text{ \AA}$ asociado a la fase anhidra de la mica $Al_2O_3 - mica$. El sólido

¹⁴³ PAVON, E., CASTRO, M., COTA, A., OSUNA, F. J., PAZOS, M.C., ALBA, M.D. Op. Cit., 2117.

MnS(100)200N₂AlLi(20), presenta dos picos mucho más definidos en comparación con la muestra anterior; el primero a $d_{001}=10,61 \text{ \AA}$ y el segundo a $d_{001}=9,71 \text{ \AA}$ con la misma posible asignación que la anterior. Este comportamiento, no se repite en la muestra *MnS(100)200N₂AlLi(30)* donde el material inicial muestra una fase anhidra homogénea ocupada en su totalidad posiblemente por óxidos de Al_2O_3 que impidieron el efectivo intercambio catiónico con el Mn^{2+} y por ende la posterior formación de nanoclusters de MnS en la interlámina; puede que en este último caso, si se han formado nanoclusters de MnS, se encuentren en la superficie del sólido. Las señales que se distinguen en el difractograma para esta muestra, corresponden a la fase anhidra de la mica, con un descenso del espaciado debido a los diferentes tratamientos térmicos a los que fue sometido en la preparación de nanoclusters de MnS.

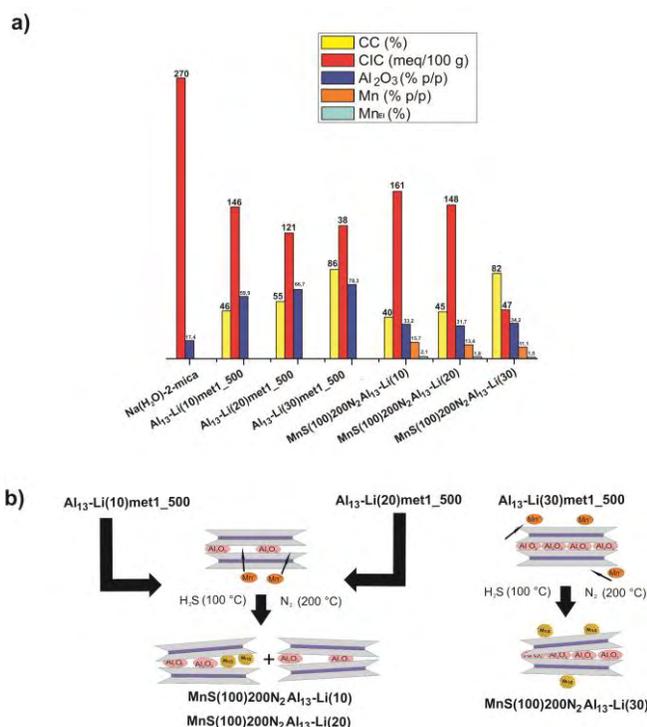
Figura 42. DRX en polvo preparación de nanoclusters intercalados de MnS en una mica previamente modificada con diferentes cargas de $(\text{Al}_{13})^{7+}$. (a) 10 meq Al^{3+}/g de mica; (b) 20 meq Al^{3+}/g de mica; (c) 30 meq Al^{3+}/g de mica; (d) sin modificación con $(\text{Al}_{13})^{7+}$. Señales d_{001} .



Fuente: Esta investigación.

Un efecto común entre las tres muestras sintetizadas como se ha mencionado anteriormente, es la pérdida de la elevada cristalinidad típica de estos materiales sintéticos, que al comparar con *MnS(100)200N₂* preparada usando directamente a la *Na(H₂O)-2-mica* como material de partida (Figura 42 d), no presenta un efecto tan desfavorable en su cristalinidad, indicando que probablemente la modificación con aluminio previo a la formación de nanoclusters favorezca el ataque ácido provocado por los protones liberados en la etapa de sulfidización con H₂S; varios estudios indican que este ataque ácido es capaz de lixiviar los metales de las capas octaédricas de arcillas, dando lugar a una pérdida de la cristalinidad^{144,145}. La disminución del contenido de Al (% Al₂O₃) entre las muestras de partida y las muestras sometidas a tratamiento para la formación de nanoclusters de MnS (Figura 43), confirman que efectivamente se produjo una lixiviación del aluminio probablemente de la capa octaédrica y/o de las partículas de Al₂O₃ interlaminares.

Figura 43. (a) Capacidad de intercambio catiónico CIC (meq/100 g de mica), porcentaje de carga compensada (%CC), contenido de Al (% p/p/ Al₂O₃), contenido de Mn (% p/p) y eficiencia de incorporación del Mn (%Mn_{inc}). (b) Representación de la formación de nanoclusters de MnS en materiales previamente modificados variando la carga de (Al₁₃)⁷⁺ (10, 20 y 30 meq Al³⁺/g de mica).



Fuente: Esta investigación.

¹⁴⁴ STEUDEL A., BATENBURG L.F., FISCHER H.R., WEIDLER P.G., EMERICH K., (2009). Alteration of non-swelling clay minerals and magadiite by acid activation. *Applied Clay Science*, 44(1), 95–104

¹⁴⁵ TORANZO R., VICENTE M.A., BAÑARES - MUÑOZ M.A, GANDIA L.M., GIL A., (1998). Pillaring of saponite with zirconium oligomers. *Microporous and Mesoporous Materials*, 24(1), 173–188.

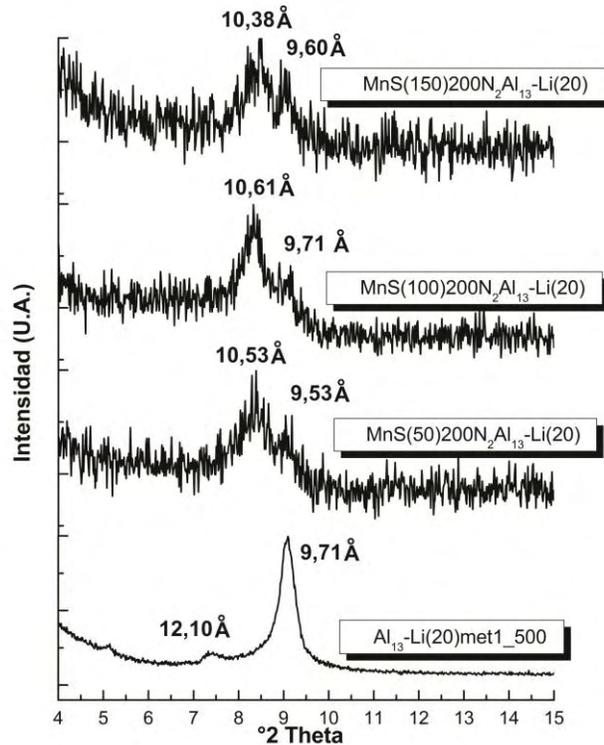
En cuanto al contenido de Mn en cada una de las muestras, el seguimiento al %Mn p/p y %MnEI indican que la mayoría del metal se estabilizó en el material. El sólido con mayor %CC fue el $MnS(100)200N_2ALi(20)$ que está relacionado con la reducida capacidad para intercambiar cationes por su elevado contenido de Al_2O_3 , el cual al parecer quedó fuertemente enlazado a la interlámina.

4.4.2 Efecto de la temperatura de tratamiento químico con H_2S (50, 100 y 150°C) en la formación y crecimiento de nanoclusters de MnS en una mica previamente modificada con $(Al_{13})^{7+}$ (20 meq Al^{3+} /g mica).

La evaluación del efecto de la temperatura de tratamiento químico con H_2S (50, 100 y 150 °C) en la formación *in – situ* de nanoclusters de MnS en la mica previamente modificada con $(Al_{13})^{7+}$ se realizó tomando como material de partida la muestra $Al_{13}-Li(20)met1_500$. El análisis por DRX de la serie de materiales obtenidos, reveló que como en el apartado anterior, este tratamiento afectó directamente la cristalinidad del sólido de forma independiente a la temperatura de sulfidización. A pesar de este efecto desfavorable, se conservan una serie de picos superpuestos poco definidos, a $d_{001}= 1,053 - 1,061 - 1,038 \text{ \AA}$ para los sólidos tratados a 50, 100 y 150 °C respectivamente (Figura 44) que está asociado a la posible formación de nanoclusters de MnS en la interlámina. Otro pico importante que sobresale a pesar de la baja definición de los picos, es la señal asociada a la fase anhidra de la mica que aparece en todos los casos, aunque con menor intensidad.

Como en los demás materiales previamente modificados con $(Al_{13})^{7+}$, que fueron posteriormente sometidos a tratamiento para la formación de nanoclusters de MnS, el efecto común entre todas las muestras fue la pérdida de la cristalinidad típica de los materiales sintéticos, debido posiblemente a al ataque ácido de los protones liberados en la etapa de sulfidización con H_2S que además parece favorecido en las muestras previamente modificadas con aluminio. Como se mencionó anteriormente este ataque ácido posiblemente lixivió el aluminio de la capa octaédrica de la lámina de la mica provocando esta pérdida de cristalinidad. La disminución en el contenido de Al (% p/p de Al_2O_3) en las muestras finales (Figura 45) apoya la hipótesis del ataque ácido y la lixiviación del aluminio estructural, aunque también se pudo disolver una parte del Al del Al_2O_3 interlaminar.

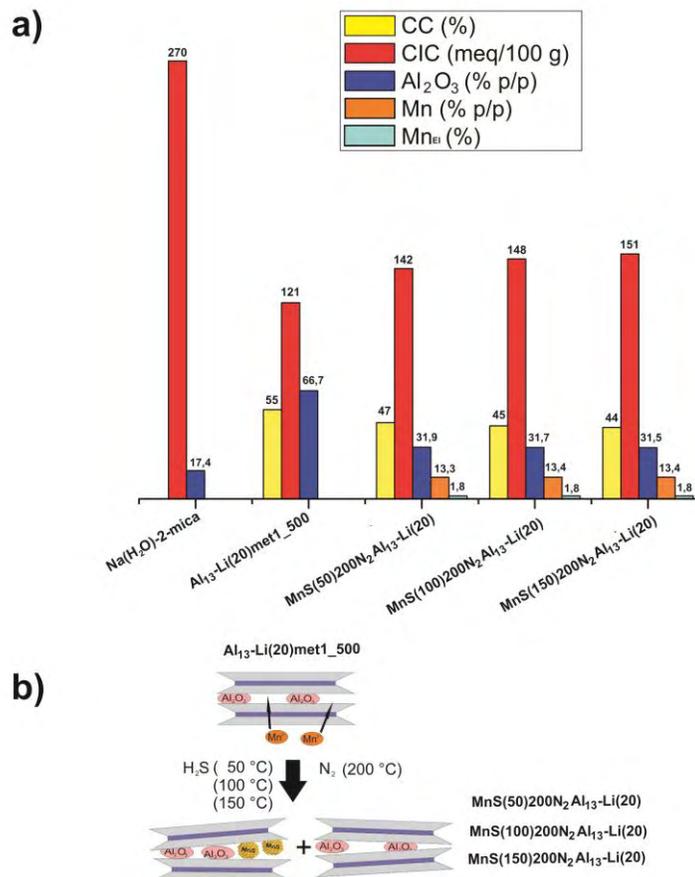
Figura 44. DRX – polvo efecto de la temperatura de sulfidización en la preparación de nanoclusters intercalados de MnS en la mica previamente modificada con 20 meq de Al^{3+} /g mica. Señales d_{001} .



Fuente: Esta investigación.

Por otra parte, el seguimiento al contenido de Mn en cada una de las muestras indica que el metal quedó estabilizado completamente con respecto a la cantidad de Mn que se logró intercambiar. El conjunto de sólidos sintetizados presentaron un %CC similar. Lo anterior reveló que la temperatura de tratamiento químico con H_2S en la formación y crecimiento de nanoclusters de MnS previamente modificados con $(\text{Al}_{13})^{7+}$, no influyó en el contenido de Mn incorporado (% p/p), %Mn_{EI} y contenido de Al (% p/p de Al_2O_3) estabilizado tras la lixiviación provocada por el ataque ácido ni en la definición de la cristalinidad y el %CC.

Figura 45. (a) Capacidad de intercambio catiónico CIC (meq/100 g de mica), porcentaje de carga compensada (%CC), contenido de Al (% p/p Al_2O_3), contenido de Mn (% p/p) y eficiencia de incorporación del Mn (% Mn_{EI}). (b) Representación de la formación de nanoclusters intercalados de MnS en la mica modificada con $(\text{Al}_{13})^{7+}$ en función de la temperatura de sulfidización (50, 100 y 150 °C).



Fuente: Esta investigación.

CONCLUSIONES

La síntesis de la *Na-2-mica* por el método sol – gel fue exitosa produciendo un material con una alta homogeneidad en el grado de hidratación. A pesar de la presencia de otras fases contaminantes generadas por la preparación de grandes cantidades de sólido, las técnicas de caracterización comprobaron la obtención de la fase *Na-2-mica*.

El proceso de formación y crecimiento de nanoclusters de MnS en la *Na-2-mica* con y sin previa modificación con $(Al_{13})^{7+}$, afectó la elevada cristalinidad típica en los materiales de origen sintético, debido posiblemente al ataque ácido ejercido por los protones liberados en la etapa de sulfidización con H_2S , que condujo a la lixiviación del aluminio estructural en la capa octaédrica del filosilicato. Este efecto fue mucho más marcado en los materiales previamente modificados con $(Al_{13})^{7+}$. La estrategia de neutralización ácido – base previa al tratamiento térmico final, provocó también la pérdida parcial de la cristalinidad debido posiblemente al ataque de hidroxilos en las capas octaédricas. A pesar de los efectos en la elevada cristalinidad, la estructura del material no se delaminó, demostrando una alta estabilidad química aún bajo altas temperaturas.

La formación de nanoclusters en los materiales preparados directamente sobre la *Na-2-mica* se vio favorecida a bajas temperaturas de sulfidización, debido a que elevadas temperaturas conducen al colapso laminar. En cuanto a la atmósfera de tratamiento térmico final, el proceso desarrollado en atmósfera oxidante, condujo a la formación de agregados de MnOx mas o menos de las mismas dimensiones que los de MnS, que afectan la estructura del material, las propiedades de compensación de carga y la capacidad para la estabilización del metal, por lo que la atmósfera recomendable para la generación de nanoclusters de MnS es la de nitrógeno. El estudio de la formación y crecimiento de nanoclusters de MnS en función a la temperatura de tratamiento térmico sugiere que estos se formaron en una conformación microencapsulada, aun ante tratamiento en atmósfera oxidante (MnS o MnOx); por otro lado, la formación de agregados se favorece a bajas temperaturas de calcinación (200 °C) ya que temperaturas elevadas (400 °C) independientemente de la atmósfera usada, llevaron a la fase anhidra de la mica lo que indica que el material se colapsa.

A pesar de todos los intentos de pilarización, no se logró obtener una expansión adecuada de la interlámina de la *Na-2-mica* con el catión de Keggin en la región interláminar.

El estudio reveló que la elevada carga laminar y los sitios fuertemente ácidos de la mica provocaron la hidrólisis del catión de Keggin, por lo que la intercalación de este tipo de especies voluminosas en la interlámina es muy restringida. La calcinación al final del proceso, formó partículas de Al_2O_3 entre las láminas en la mayoría de los casos. La formación de nanoclusters de MnS sobre estos materiales se limitó en función al contenido de Al (% p/p de Al_2O_3), en donde el sólido con mayor contenido de Al_2O_3 probablemente imposibilitó la formación de nanoclusters en la interlámina por lo que pudieron formarse en la superficie del sólido.

El intercambio con hexadecilamina previo a la modificación con $(\text{Al}_{13})^{7+}$ y formación de nanoclusters de MnS de la *Na-2-mica* provocó que el espacio interlaminar se expandiera satisfactoriamente. Sin embargo, la polaridad de las cadenas carbonadas interlaminares en la órgano - mica, generó posiblemente un efecto negativo que limitó el alojamiento del catión de Keggin en esta región; posterior a la calcinación a 500 °C como etapa final en el proceso de pilarización, el material se delaminó por completo presentando una estructura tipo “casa de naipes”. La organofilización de la mica antes de la formación de nanoclusters de MnS permitió que posiblemente se formaran nanoclusters de diferentes tamaños en la interlámina expandida o sobre la superficie del sólido cuando el tratamiento térmico se realizó a 200 °C en atmósfera inerte, pero produjo un efecto similar al de la modificación con $(\text{Al}_{13})^{7+}$ cuando se calcinó a 400 °C en atmósfera inerte y se eliminaron las cadenas carbonadas interlaminares provocando la delaminación del material presentando también la estructura de “casa de naipes” en donde posiblemente se encuentren los nanoclusters de MnS.

RECOMENDACIONES

- Complementar el análisis de la *Na-2-mica* sintetizada por el método sol – gel, a través de Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN - ^{29}Si) e Infrarrojo (IR) a una longitud de onda entre 1500 – 800 nm, para corroborar los enlaces característicos de las micas.
- Realizar un ensayo de pilarización con $(\text{Al}_{13})^{7+}$ como agente pilarizante, sobre una mica previamente organofilizada con un surfactante con una cadena carbonada entre $\text{C}_6 - \text{C}_8$, que posibilite una expansión cercana al tamaño del Keggin.
- Teniendo en cuenta que el estudio de la pilarización reveló que en todos los ensayos se produjo la hidrólisis del catión de Keggin provocado en gran medida por los sitios ácidos del material, la elevada carga y el impedimento estérico, se recomienda realizar un ensayo de la pilarización con la formación *in – situ* del policatión de Keggin sobre la *Na-2-mica*, en base al procedimiento realizado por Gao y *col.*,¹⁴⁶, realizado sobre una montmorillonita.
- Realizar un estudio de las propiedades texturales y superficiales de los materiales sintetizados para establecer sus posibles aplicaciones.
- Realizar un ensayo catalítico sobre los materiales funcionalizados con nanoclusters de MnS para la evaluación de su aplicación como catalizador.

¹⁴⁶ GAO, Y., LI, W., SUN, H., ZHENG, Z., CUI, X., WANG, H., MENG, F., (2014). A facile in situ pillaring method – the synthesis of Al - pillared montmorillonite. *Applied Clays Science*, 88 – 89(1), 228–232.

PRODUCTOS DE DIVULGACIÓN CIENTÍFICA

Se presentaron los siguientes productos de divulgación científica en congresos internacionales de reconocido prestigio en el área química y de los nuevos materiales, los cuales contribuyen al fortalecimiento y proyección de las líneas adscritas al Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis GIMFC del Departamento de Química – Universidad de Nariño.

1. “*Síntesis de Na-2-mica por el método sol – gel e Intercalación con el policación Keggin (Al₁₃)⁷⁺*”. Autores: Lisette Ruiz, M. Carolina Pazos y Luis Alejandro Galeano. Memorias del 31° Congreso Latinoamericano de Química CLAQ – 2014. Hotel Sheraton. 14 – 17 de Octubre de 2014, Lima – Perú. Modalidad Poster.



2. “*Interlayered MnS nanoclusters within a high – charge synthetic sodium mica (Na-2-mica)*”. Autores: Lisette Ruiz, M. Carolina Pazos y Luis Alejandro Galeano. Memorias del XXIV International Materials Research Congress. 16 – 21 de Agosto de 2015. Cancún – México. Modalidad Poster.

TO WHOM IT MAY CONCERN
P r e s e n t

This is to certify that *Lisette Ruiz*, *Mery Carolina Pazos*, *Luis Alejandro Galeano* presented the contribution: **INTERLAYERED MnS NANOCCLUSERS WITHIN A HIGH-CHARGE SYNTHETIC SODIUM MICA (Na-2-MICA)**, in the Soft Chemistry toward Functional Materials Symposium at the XXIV International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 16th to 20th, 2015.

Sincerely,


José Gerardo Cabañas Moreno
President

3. Artículos en redacción:

- “ESTUDIO DE LA PILARIZACIÓN DE UNA SODIO MICA SINTÉTICA DE ALTA CARGA USANDO EL CATIÓN DE KEGGIN”.
- “FORMACIÓN DE NANOCCLUSERS DE MnS EN UNA SODIO MICA SINTÉTICA DE ALTA CARGA”.

Los artículos se enviarán para la revisión posiblemente a: Microporus and Mesoporus Materials, Applied Clay Science o Journal of Physical Chemistry Solids.

BIBLIOGRAFÍA

ALBA, M., CASTRO, M., NARANJO, M., PAVON, E., (2006). Hydrothermal reactivity of Na-n-micas (n=2, 3, 4). *Chemistry of Materials*, 18(1), 2867-2872.

ALBA, M., CASTRO, M., ORTA, M., PAVÓN, E., PAZOS, C., VALENCIA J., (2011). Formation of Organo- HighlyCharged Mica. *Langmuir*, 27(1), 9711-9718.

AOUAD A., PINEAOU A., TCHOUBAR D., BERGAYA F., (2006). Al-pillared montmorillonite obtained in concentrated media. Effect of the anions (nitrate, sulphate and chloride) associated with the Al species. *Clays and Clays Minerals*, 54(1), 626-627.

ARELLANO, S., GALLARDO, T. Y OSORIO, G., (2000). Obtención, caracterización y estudio de la estabilidad térmica de arcillas pilarizadas de aluminio. *Revista de la Sociedad de Química de México*. 44(1), 206.

BARRER, R., DICKS, L., (1967). Chemistry of Soil Minerals. Part IV. Synthetic Alkylammonium Montmorillonites and Hectorites. *Journal of the Chemical Society*, 4(1), 1523-1529.

BARRER, R., WHITE, E., (1952). The hydrothermal chemistry of silicates. Part II. Synthetic crystalline sodium aluminosilicates. *Journal of the Chemical Society*, 2(1), 1561-1571.

BELVER, C., (2004). Arcillas químicamente modificadas: Caracterización y aplicación como catalizadores en la eliminación de óxidos de nitrógeno. En Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca.

BOTTERO J.Y., CASES J.M., FIESSINGER F., POIRIER J.E., (1980). Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions. *Journal of Physics Chemistry A*, 84(1), 2933–2939.

BOTTERO J.Y., PARTYCA S., FIESSINGER F., (1982). Differential calorimetric study on the polymer $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ and an amorphous aluminium trihydroxyde gel in aqueous solution. *Thermochemistry A*, 59(1), 221–229.

BOTTERO J.Y., TCHOUBAR D., CASES J.M., FIESSINGER F., (1982). Investigation of the hydrolysis of aqueous solutions of aluminum chloride. Nature and structure by small-angle X-ray scattering. *Journal of Physics Chemistry A*, 86(1), 3667–3673.

BROWN, G., NEWMAN, A., RAYNER, J., WEIR, A., (1978). *The Chemistry of Soil Constituents*. Chichester: John – Wiley & Sons.

CARRADO, K., DECARREAU, A., PETIT, S., BERGAYA, F., LAGALY, G., (2006). Synthetic clay minerals and purification of natural clays. En *Developments in Clay Science. Handbook of Clay Science*.

CARRIAZO J.C., URIBE M., HERNANDEZ O., (2007). Diagramas de predominancia de Frost y de Pourbaix: Tres contextos para desarrollar competencias en procesos de óxido – reducción. *Scientia et Technica Año XIII Universidad Tecnológica de Pereira*, 34(1), 573.

CRABTREE, R. (2005). *The organometallic chemistry of transition metals*. Wiley – Interscience Connecticut.

DAIMON, N., (1978). Synthetic micas with ultrafine powder. *Scientific American*, 8(1), 9–19.

DE KIMPE, C., KODAMA, H., RIVARD, R., (1981). Hydrothermal formation of a kaolinite-like product from noncrystalline aluminosilicate gels. *Clays and Clay Minerals*, 29(1), 446–450.

DECARREAU, A., (1980). Cristallogenèse expérimentale des smectites magnésiennes: hectotite, stévensite. *Bulletin de Minéralogie*, 103(1), 579–590.

DELGADO, A. M., (2009). Síntesis y caracterización de sólidos modificados con manganeso a partir de bentonita del Valle del Cauca y su evaluación en la oxidación catalítica de naranja de metilo en medio acuoso diluido. En Trabajo de Grado en Química, Universidad de Nariño.

EI-SHEREAFY, E., ABOUSEKKINA, M., MASHALY, A., EI-ASHRY, M., (1998). Mechanism of thermal decomposition and γ -pyrolysis of aluminum nitrate nonahydrate $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 237(1), 183-186.

FIGUERAS, F., (1988). Pillared clays and catalysis. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 30(1), 471.

FRANKLIN, K., LEE, E., (1996). Synthesis and ion-exchange properties of Na-4-mica. *Journal of Materials Chemistry*, 6(1), 109–115.

GALEANO L. A., GIL A., VICENTE M. A., (2011). Strategies for immobilization of manganese on expanded natural clays: Catalytic activity in the CWPO of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*, 104(1), 252-260.

GALEANO L., GIL A., VICENTE M., (2010). Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe, Al/Cu-and Al/(Fe–Cu)- intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100(1), 271–281.

GALEANO, L., (2011). Peroxidación catalítica de contaminantes orgánicos en medio acuoso utilizando una bentonita modificada con Al y Fe, Cu o Mn. En Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas, Universidad de Salamanca.

GAO, Y., LI, W., SUN, H., ZHENG, Z., CUI, X., WANG, H., MENG, F., (2014). A facile in situ pillaring method – the synthesis of Al - pillared montmorillonite. *Applied Clays Science*, 88 – 89(1), 228–232.

GIANNELIS, E., (2000). Polymer-Layered Silicate Nanocomposites Emerging Scientific Commercial Opportunities. *Advanced Research Workshop on Nanostructured Films and Coatings*, 3(1), 78.

GÓMEZ, S.P., (2007). Estudio de la influencia de la carga interlaminar de esmectitas, sobre las propiedades fisicoquímicas de arcillas pilarizadas con el sistema Al/Fe. En Trabajo de Grado en Química, Universidad de Nariño.

GRIM, E., (1968). Origin and Mineralogy of Clays: Clays and the environment. Clay mineralogy. New York: MacGraw-Hill Book Company, Inc.

HOUSECROFF C., SHARPE A., (2006). Química Inorgánica, 1(1). Pearson Prentice Hall.

IACOMI, F., VASILE, A., POLYCHRONIADIS, E., (2003). MnS clusters in natural zeolites. *Materials Science and Engineering B*, 101(1), 275–278.

IACOMI, F., VASILESCU, M., SIMON, S., (2006). Studies of MnS cluster formation in laumontite zeolite. *Surface Science*, 600(1), 4323–4327.

Ingeominas, Manual de Métodos Analíticos: Subdirección de ensayos y servicios tecnológicos, laboratorio de Geoquímica. Bogotá, (1999).

IRIARTE-LECUMBERRI, I., (2003). Synthèse de minéraux argileux dans le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$. En Ph.D. thesis. Universities of Poitiers, France and Granada, Spain.

JABER, M., MIEHÉ – BRENDLÉ, J., (2008). Synthesis, characterization and applications of 2:1 phyllosilicates and organophyllosilicates: Contribution of fluoride to study the octahedral sheet. *Microporous and Mesoporous Materials*, 107(1), 121–127.

JOHANSSON G., (1960). The crystal structure of some basic aluminum salts. *Acta Chemica Scandinavica*, 14(1), 771–773.

KANZAKI Y., HAYASHI M., MINAMI C., INOUE Y., KOGURE M., WATANABE Y., TANAKA T., (1997). *Langmuir*, 13(1), 3674-3675.

KHAORAPAPONG, N., ONTAM A., YOUNGMEA, S., OGAWA, M., (2008). Solid-state intercalation and in-situ formation of cadmium sulfide in the interlayer space of montmorillonite. *Journal of Physical Chemistry Solids*, 69(1), 1107-1111.

KHAORAPAPONG, N., ONTAM, A., KHEMPRASIT, J., OGAWA, M., (2009). Formation of MnS- and NiS-montmorillonites by solid-solid reactions. *Applied Clay Science*, 43(1), 238–242.

KHAORAPAPONG, N., ONTAM, A., OGAWA, M., (2011). Very slow formation of copper sulfide and cobalt sulfide nanoparticles in montmorillonite. *Applied Clay Science*, 51(1), 182-186.

KLOPROGGE, J., VOGELS, R., (1995). Hydrothermal synthesis of ammonium-beidellite. *Clays and Clay Minerals*, 43(1), 135–137.

KODAMA, T., HIGUCHI, T., SHIMIZU, T., SHIMIZU, K., KOMARNENI, S., HOFFBAUER, W., SCHNEIDER, H., (2001b). Synthesis of Na-2-mica from metakaolin and its cation exchange properties. *Journal of Materials Chemistry*, 11(1), 2072–2077.

KODAMA, T., KOMARNENI, S., (1999). Na-4-mica: Cd²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ and Zn²⁺ ion Exchange. *Journal of Materials Chemistry*, 9(1), 533–539.

KODAMA, T., UEDA, M., NAKAMURO, Y., SHIMIZU, K., KOMARNENI, S., (2004). Ultrafine Na-4-mica: Uptake of alkali and alkaline earth metal cations by ion Exchange. *Langmuir*, 20(1), 4920.

KOMARNENI, S., PIDUGU, R., AMONETTE, J., (1998). Synthesis of Na-4-mica from metakaolinite and MgO: characterization and Sr²⁺ uptake kinetics. *Journal of Materials Chemistry*, 8(1), 205–208.

KOMARNENI, S., RAVELLA, R., PARK, M., (2005). Swelling mica-type clays: synthesis by NaCl melt method, NMR characterization and cation exchange selectivity. *Journal of Materials Chemistry*, 15(1), 4241–4245.

LU J., QUI P., PENG Y., MENG Z., YANG Z., YU W., QUAN Y., (2001). Metastable MnS crystallites through solvothermal synthesis. *Journal of Chemical Materials*, 13(1), 2169–2172.

MADARÁSZ, J., PÁL VARGA, P., POKOL, G., (2007). Evolved gas analyses (TG/DTA–MS and TG–FTIR) on dehydration and pyrolysis of magnesium nitrate hexahydrate in air and nitrogen. *Journal of analytical and applied for pyrolysis*, 79(1), 475-478.

MELÉNDEZ, C., CAMACHO, A., (2009). Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X. *Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Chihuahua*, 3.

MERMUT, A., (1994). Layer charge characteristics of 2:1 silicate clay minerals. *The Clay Minerals Society*, 6.

MOLINARD, A., (1994). Physicochemical and gas adsorption properties of ion exchanged alumina pillared clays. En Doctoral Thesis, University of Antwerp.

MURRAY, H., (2006). Structure and composition of the clay minerals and their physical and chemical properties. *Applied Clay Mineralogy Elsevier Amsterdam*.

NEWMAN, A., BROWN G., (1987). The chemical constitution of clays. *Chemistry of clays and clay minerals*, 6(1).

NOVAK, T., (2008). Manganese-modified porous silicates. *National institute of chemistry*. 19(1), 1000.

PARK, M., LEE, D., CHOI, C. L., KIM, S.S., KIM, K.S., CHOI, K., (2002). Pure Na-4-mica: Synthesis and characterization. *Chemistry of Materials*, 14(1), 2582-2584.

PAULUS, W., KOMARNENI, S., ROY R., (1992). Bulk synthesis and selective exchange of strontium ions in $\text{Na}_4\text{Mg}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}\text{F}_4$ -mica. *Nature*, 357(1), 571–573.

PAVÓN, E., (2011). Mecanismos de interacción de cationes inorgánicos en el espacio interlamilar de micas expansibles de alta carga. En Tesis de Doctorado, Universidad de Sevilla.

PAVÓN, E., CASTRO, M., COTA, A., OSUNA, F.J., PAZOS, M.C., ALBA, M.D., (2014). Interaction of Hydrated Cations with Mica-n ($n = 2, 3$ and 4) Surface. *Journal of Physical Chemistry*, 118(1), 2115–2121.

PAVÓN, E., CASTRO, M., NARANJO, M., ORTA, M., PAZOS, C., ALBA, M., (2013). Hydration properties of synthetic high-charge micas saturated with different cations: An experimental approach. *American Mineralogist*, 98(1), 394–400.

PAZOS C., (2010). Structure and activity of porous solids. Efecto de surfactantes en la superficie de materiales basados en filosilicatos. Tesis de Doctorado. Universidad Nacional de Colombia.

PAZOS, C., CASTRO, M., ORTA, M., PAVÓN, E., VALENCIA, J., ALBA M., (2012). Synthetic High-Charge Organomica: Effect of the Layer Charge and Alkyl Chain Length on the Structure of the Adsorbed Surfactant. *Langmuir*, 28(1), 7325-7332.

PERDIGÓN, A., DEFENG, L., PESQUERA, C., GONZÁLES, F., ORTIZ, B., AGUADO, F., BLANCO, C., (2013). Synthesis of porous clay heterostructures from high charge mica – type aluminosilicates. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(1), 1213 – 1219.

PINNAVAIA, T. J., TZOU, M. S., LANDAU, S. D., RAYTHATHA, R. H., (1984). On the pillaring and delamination of smectite clay catalysts by polyoxo cations of aluminum. *Journal of Molecular Catalysis*, 27(1), 195–212.

PINNAVAIA, T., LANDAU, S., TZOU, M., JOHNSON, I., (1985). Layer cross-linking in pillared clays. *Journal American Chemistry Society*, 107(1), 7222-7224.

PRAUS, P., MATYS, J., KOZÁK, O., (2012). Critical evaluation of montmorillonite catalytic activity by means of photodecomposition of phenol. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(1), 1900–1906.

RAMÍREZ, M., HUIRACHE, R., ESPINOSA, G., HERNANDEZ, G., (2010). Estado del arte del proceso sol-gel en México. *Ciencia Ergosum*, 17(2), 183-188.

ROJAS, M., (2012). Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método Sol-Gel.1(1), 13.

ROSENBERG, P., (1987). Synthetic muscovite solid solutions in the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. *American Mineralogist*, 72(1), 716–723.

ROY, R., TUTTLE, O., (1956). Investigations under hydrothermal conditions. *Physics and Chemistry of the Earth*, 1(1), 138–180.

SCHULZE, D., G., (2002). An introduction to Soil mineralogy. *Soil mineralogy with environmental application*, 1era Edición. Madison, WI.

SHELL, H., IVEY, K., (1969). Fluorine micas. *United States Bureau of Mines Bulletin*, 647(1), 1–291.

SHIBATA J, SHIMIZU K, TAKADA Y, SHICHI A, YOSHIDA H, SATOKAWA S., (2004). Structure of active Ag clusters in Ag zeolites for SCR of NO by propane in the presence of hydrogen. *Journal of Catalysis*, 227(2), 367–74.

SHIMIZU, K., NAKAMURO, Y., YAMANAKA, R., HATAMACHI, T., KODAMA, T., (2006). Pillaring of high charge density synthetic micas (Na-4-mica and Na-3-mica) by intercalation of oxides nanoparticles. *Microporus and Mesoporus Materials*, 95(1), 135–140.

SOUZA, D., DAHMOUCHE, K., ANDRADE, C., DIAS, M., (2011). Structure, morphology and thermal stability of synthetic fluorine mica and its organic derivatives. *Applied Clay Science*, 54(1), 226–234.

STEUDEL A., BATENBURG L.F., FISCHER H.R., WEIDLER P.G., EMERICH K., (2009). Alteration of non-swelling clay minerals and magadiite by acid activation. *Applied Clay Science*, 44(1), 95–104

TATEYAMA, H., HISHIMURA, S., TSUNEMATSU, K., JINNAI, K., ADACHI, Y., KIMURA, M., (1992). Synthesis of expandable fluorine mica from talc. *Clays and Clay Minerals*, 40(1), 180–185.

TATEYAMA, H., TSUNEMATSU, K., KIMURA, K., HIROSUE, H., JINNAI, K., FURUSAWA, T., (1993). Method for producing fluorine mica. US Patent 5204078.

TORANZO R., VICENTE M.A., BAÑARES - MUÑOZ M.A, GANDIA L.M., GIL A., (1998). Pillaring of saponite with zirconium oligomers. *Microporous and Mesoporous Materials*, 24(1), 173–188.

VAUGHAN D.E.W., LUSSIER R.J., (1980). Preparation of molecular sieves based on pillared interlayered clays. *Proceedings of the 5th International Conference on Zeolites, Naples, Rees L.V.C. Heyden, London.*

VICENTE M. A., LAMBERT J. F., (2003). Al-pillaring of saponites with the Al polication $[Al_{13}(OH)_{24}(H_2O)_{24}]^{15+}$ using a new synthetic route. *Clays and Clay Minerals*, 51(1), 169-172.

VILLEGAS, J., GIRALDO, O., LAUBERNDS, K., STEVEN, L., (2003). New Layered Double Hydroxides Containing Intercalated Manganese Oxide Species: Synthesis and Characterization. *Inorganic Chemistry*, 42(1), 5621–5631.

WELLER, M., (1994). *Inorganic Materials Chemistry. Oxford Science Publications*, 1(1), 367-368.

YAMAGUCHI, T., KITAJIMA, K., SAKAI, E., DAIMON, M., (2003). Properties of ZrO₂-Pillared Fluorine Micahs Synthesized Using Poly (vinil alcohol) as a Template Agent. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 111(1), 567-571.

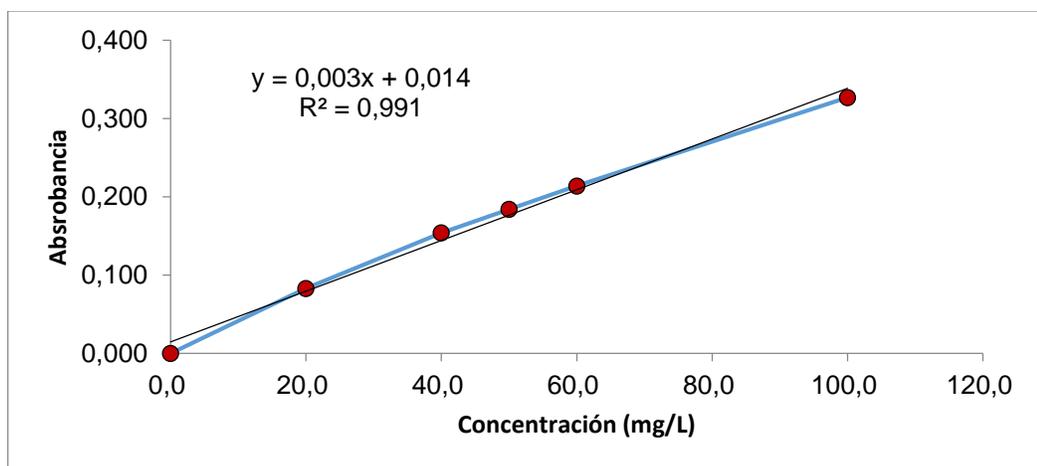
YAMAGUCHI, T., YOSHIMURA, T., YAMAKAMI, T., TARUTA, S., KITAJIMA, K., (2008). Preparation of novel porous solids from alumina-pillared fluorine micas by acid-treatment. *Microporus and Mesoporus Materials*, 111(1), 285–291.

YODER, H., EUGSTER, H., (1955). Synthetic and natural muscovites. *Geochim et Cosmochim*, 8(1), 225-280.

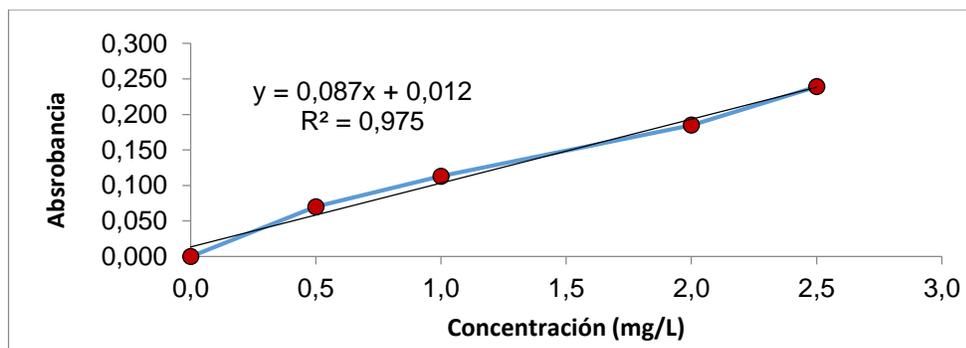
ANEXOS

Anexo A. Curvas de calibración Espectroscopía de Absorción atómica.

1. Aluminio: Rango lineal 0 – 100 ppm.



2. Manganeso: Rango lineal 0 – 2,5 ppm.



3. Condiciones experimentales del análisis químico elemental.

Elemento	Longitud de onda analítica (nm)	Relación de gases
Aluminio	309,3	Óxido nitroso – Acetileno
Manganeso	279,4	Aire – Acetileno

Anexo B. Capacidad de intercambio catiónico (CIC), porcentaje de carga compensada (%CC), contenido de Mn (% p/p), eficiencia de incorporación del Mn (%Mn_{EI}) y contenido de Al (% p/p de Al₂O₃) del conjunto de materiales sintetizados.

N°	Muestra	CIC (meq/100 g) ^a	CC (%)	% Mn (p/p) ^a	Mn _{EI} (%)	% Al ₂ O ₃ (p/p) ^a
1	Na(H ₂ O)-2-mica	270	-	-	-	17,4
2	Na-2-mica-c	238	-	-	-	14,2
3	Li(H ₂ O)-2-mica	354	-	-	-	12,9
4	C16-2-mica	186	31	-	-	7,6
5	Al ₁₃ -mica-c(20)500	110	54	-	-	19,4
6	Al ₁₃ -Li(20)500	128	52	-	-	71,4
7	Al ₁₃ -Li(10)met1_500	146	46	-	-	59,9
8	Al ₁₃ -Li(10)met2_500	147	46	-	-	27,6
9	Al ₁₃ -Li(20)met1_500	121	55	-	-	66,7
10	Al ₁₃ -Li(20)met2_500	131	51	-	-	31,9
11	Al ₁₃ -Li(30)met1_500	38	86	-	-	78,3
12	Al ₁₃ -Li(30)met2_500	57	79	-	-	69,8
13	Al ₁₃ -C16(10)500	252	7	-	-	10,2
14	Al ₁₃ -C16(20)500	249	8	-	-	46,8
15	Al ₁₃ -C16(30)500	243	10	-	-	50,6
16	Mn(H ₂ O) ₂ -2-mica	-	-	17,4	2,3	-
17	MnAl ₁₃ (10)	-	-	16,2	2,2	-
18	MnAl ₁₃ (20)	-	-	13,5	1,8	-
19	MnAl ₁₃ (30)	-	-	11,2	1,5	-
20	MnC16-2-mica	-	-	10,8	2,1	-
21	MnS(50)200N ₂	213	21	16,5	2,2	16,9
22	MnS(100)200N ₂	174	36	17,3	2,3	17,2
23	MnS(150)200N ₂	157	42	16,1	2,2	16,8
24	MnS(100)200aire	187	31	16,9	2,3	16,9
25	MnS(100)400N ₂	225	17	16,6	2,2	16,9
26	MnS(100)400aire	232	13	15,9	2,1	16,5
27	MnS(100)nab200N ₂	99	63	15,1	2,0	16,2
28	MnSC16(100)200N ₂	151	44	10,5	2,1	6,9
29	MnSC16(100)200N ₂ /400N ₂	75	73	9,1	1,8	6,5
30	MnS(100)200N ₂ Al ₁₃ -Li(10)	161	40	15,7	2,1	33,2
31	MnS(100)200N ₂ Al ₁₃ -Li(20)	148	45	13,4	1,8	31,7
32	MnS(100)200N ₂ Al ₁₃ -Li(30)	47	82	11,1	1,5	34,2
33	MnS(50)200N ₂ Al ₁₃ -Li(20)	142	47	13,3	1,8	31,9
34	MnS(150)200N ₂ Al ₁₃ -Li(20)	151	44	13,4	1,8	31,5

^a Base seca.