



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química

Síntesis, caracterización y modificaciones estructurales de
silicatos laminares (RUB-15)

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Química Sostenible

AUTOR/A: Lledó Pardo, Cristina

Tutor/a: Climent Olmedo, María José

Cotutor/a externo: DIAZ MORALES, URBANO MANUEL

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Síntesis, caracterización y modificaciones estructurales de silicatos laminares (RUB-15).

Trabajo Fin de Máster

Máster en Química Sostenible

Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC)

Universitat Politècnica de València

Cristina Lledó Pardo

Dirigido por: **Dr. Urbano Manuel Díaz Morales**

Curso 2021-2022

A mi tutor, por ayudarme hasta el final y ser paciente conmigo.

Al Aula CIMSA Sostenibilidad, por la ayuda concedida.

A mi familia y amigos, quienes me han acompañado y aguantado.

A Elena, Mariola y Juliana, quienes me han apoyado a lo largo de este período,

Gracias

ÍNDICE

RESUMEN	5
1. INTRODUCCIÓN	6
1.1. MARCO CONTEXTUAL.....	6
1.2. MARCO TEÓRICO.....	7
1.2.1. LA QUÍMICA VERDE Y LOS DOCE PRINCIPIOS DE LA QUÍMICA VERDE ..	7
1.2.2. CATÁLISIS: DEFINICIÓN Y CARACTERÍSTICAS.....	9
1.2.3. SILICATOS LAMINARES. RUB-15.....	13
1.2.4. APLICACIONES.....	17
2. OBJETIVOS	21
3. PARTE EXPERIMENTAL	22
3.1. REACTIVOS.....	22
3.2. PROCEDIMIENTOS DE SÍNTESIS.....	23
3.2.1. SÍNTESIS DE RUB-15.....	23
3.2.2. INTERCAMBIO CATIONICO: H-RUB-15.....	25
3.2.3. HINCHAMIENTO.....	25
3.2.4. ANCLAJE MONOSILANO FUNCIONALIZADO (MÉTODO CONVENCIONAL).	26
3.2.4.1. ANCLAJE SIN INTERCAMBIO CATIONICO.....	28
3.2.4.2. ANCLAJE SIN INTERCAMBIO CATIONICO NI HINCHAMIENTO.....	29
3.2.5. EXTRACCIÓN ÁCIDA.....	29
3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	30
3.3.1. ANÁLISIS ELEMENTAL (EA).....	31
3.3.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	31
3.3.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	32
3.3.4. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	33
3.3.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO DE ALTA RESOLUCIÓN (HR-FESEM).....	33
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	35
4.1. CARACTERIZACIÓN.....	35
4.1.1. SILICATO LAMINAR RUB-15.....	35
<i>Análisis Elemental</i>	35
<i>Análisis Termogravimétrico</i>	36
<i>Difracción de Rayos X</i>	36
<i>Resonancia Magnética Nuclear</i>	38

	<i>Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo de Alta Resolución</i>	39
4.1.2.	SILICATO LAMINAR PROTONADO H-RUB-15.....	40
	<i>Análisis Elemental</i>	40
	<i>Análisis Termogravimétrico</i>	41
	<i>Difracción de Rayos X</i>	42
	<i>Resonancia Magnética Nuclear</i>	43
4.1.3.	SILICATO LAMINAR HINCHADO.....	45
	<i>Análisis Elemental</i>	45
	<i>Análisis Termogravimétrico</i>	46
	<i>Difracción de Rayos X</i>	46
	<i>Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo de Alta Resolución</i>	48
4.1.4.	SILICATO LAMINAR FUNCIONALIZADO.....	48
4.1.4.1.	RUB-15 FUNCIONALIZADO (MÉTODO CONVENCIONAL).....	48
	<i>Análisis Elemental</i>	49
	<i>Análisis Termogravimétrico</i>	49
	<i>Difracción de Rayos X</i>	51
4.1.4.2.	RUB-15 FUNCIONALIZADO SIN INTERCAMBIO CATIONICO.....	52
	<i>Análisis Elemental</i>	52
	<i>Análisis Termogravimétrico</i>	53
	<i>Resonancia Magnética Nuclear</i>	57
	<i>Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo de Alta Resolución</i>	60
4.1.4.3.	RUB-15 FUNCIONALIZADO SIN INTERCAMBIO CATIONICO NI HINCHAMIENTO.....	61
	<i>Análisis Elemental</i>	61
	<i>Difracción de Rayos X</i>	63
	<i>Resonancia Magnética Nuclear</i>	66
4.1.5.	EXTRACCIÓN ÁCIDA.....	71
	<i>Análisis Elemental</i>	71
	<i>Análisis Termogravimétrico</i>	72
	<i>Difracción de Rayos X</i>	75
5.	CONCLUSIÓN	78
6.	BIBLIOGRAFÍA	80

RESUMEN

En el presente estudio se lleva a cabo la síntesis de derivados de silicatos laminares, concretamente RUB-15, los cuales están funcionalizados con el objetivo de poder dotar a la estructura de distintas propiedades que previamente no presentaba y poder ampliar el abanico de aplicaciones. Este proceso se realiza mediante tres vías, las cuales se desarrollarán brevemente a continuación. El primer proceso consiste en la obtención de RUB-15 con el agente director de la estructura (SDA) correspondiente, el cual tiene como función equilibrar la carga de las láminas, actuando al mismo tiempo como “plantilla” estructural. A continuación, mediante agentes hinchantes, se modifica el espacio interlaminar de forma que se facilita el acceso de ciertas moléculas al volumen interno. Una vez los canales son lo suficientemente amplios, se realiza un proceso de hidrólisis y condensación entre los silanoles (-OH) superficiales, presentes en las láminas del silicato RUB-15, y organosilanos que contienen tioles y aminas para poder generar carácter ácido/básico a la estructura. Finalmente, se eliminan las moléculas de SDA y las moléculas hinchantes para poder emplear el catalizador generado en la reacción catalítica correspondiente. Otra de las vías es la obtención directa del material, evaluando si el espacio interlaminar presenta una distancia suficiente como para introducir directamente las moléculas de organosilanos que contienen los grupos funcionales de interés. Las estructuras obtenidas son caracterizadas con las técnicas correspondientes de forma que se puedan identificar las propiedades de los materiales obtenidos y, a la vez, seguir el curso del proceso de preparación.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. MARCO CONTEXTUAL

La contribución de la Química abarca desde los ámbitos de uso más común y diario – industria alimentaria, textil, transporte –, a productos para situaciones concretas como son, por ejemplo, los medicamentos y tratamientos. Es decir, la presencia de la Química ha sido enriquecedora para el estilo de vida actual. No obstante, toda moneda tiene sus dos caras y, entre 1960 y 1970, la sociedad comenzó a ser consciente de algunos problemas que acarrea el uso de la Química sin conciencia medioambiental: emisiones sin legislación estricta, incremento en la generación de residuos, contaminantes muy estables y, por tanto, bioacumulables, etc¹.

Un hito remarcable de este período fue la formación de la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos en 1970, la cual tendrá un importante papel en la política ambiental del país. A partir de estos hechos, entre muchos otros, comienza a producirse un cambio de paradigma en el ámbito de la polución.

En la década de los 80, ya se observaron indicios en el movimiento ecologista y se publicaron ensayos centrados en los aspectos negativos que derivaban del crecimiento económico. Por ejemplo, “*Silent Spring*” de Rachel Carson en 1960, donde realizó una dura crítica a la fumigación aérea con insecticidas – en especial el DDT, diclorodifeniltricloroetano – ya que afectaba negativamente a muchas especies de insectos y aves². Otro análisis relevante fue “*Our Common Future*” de la Comisión Mundial de Medioambiente y Desarrollo, publicado en 1987. En este escrito destaca la idea de que el desarrollo industrial debe ser sostenible y que la sociedad debe estar comprometida con ello³.

En los años 90, nació la Ley de Prevención de la Contaminación en los EE. UU., pionera en enfocar la solución en el origen en lugar del posterior control y tratamiento de sustancias implicadas en la polución^{4,5}. Como consecuencia de los estudios realizados sobre la contaminación generada en este país, la política

empezó a tener conciencia en materia de prevención: programas de investigación y educación, congresos, premios... Todo ello permitió generar lazos entre académicos, instituciones e industrias con el objetivo de cumplir los objetivos económicos y medioambientales planteados⁶.

En esta década también surgió el concepto de Química Verde a manos de Paul Anastas y John C. Warner, que tenía como objetivos:

- Aumentar la eficiencia de los recursos.
- Plantear procesos en los cuales se tiene en cuenta el ciclo de vida de las sustancias.
- Reducir, e incluso eliminar, el factor de peligrosidad y el impacto ambiental.

Además, con el tiempo, se fueron desarrollando algunos parámetros (métricas) para poder cuantificar si un nuevo proceso químico era favorable al anterior de forma más objetiva. Dichas métricas se plantearon de forma que fueran únicas y no hubiese confusiones al valorar los procedimientos⁷.

1.2. MARCO TEÓRICO

1.2.1. LA QUÍMICA VERDE Y LOS DOCE PRINCIPIOS DE LA QUÍMICA VERDE

La Química Verde consiste en el estudio de sustancias y de reacciones químicas con el objetivo de poder disminuir o suprimir el uso y la posible producción de productos peligrosos tanto para la salud como para el medioambiente. Para poder llevar a cabo este propósito, se establecieron una serie de reglas, también conocidas como los Doce Principios de la Química Verde (**Tabla 1**)⁸, de entre los cuales se pondrá especial atención en el noveno principio: catálisis.

A parte de estas doce pautas desarrolladas por Paul Anastas y John Warner, se han llevado a cabo otros Doce Principios. Por una parte, Neil Winterton plantea otros doce puntos adicionales a los anteriores y cuyo ámbito de aplicación estaría más centrado en la investigación y la práctica en el laboratorio⁹. Por otra parte, están los Doce Principios de la Ingeniería Verde propuestos por Paul Anastas y Julie Zimmerman que describen un escenario a

la hora de diseñar nuevos elementos y procedimientos desde una perspectiva más sostenible¹⁰.

Tabla 1.- Los Doce Principios de la Química Verde.

	PRINCIPIO	DESCRIPCIÓN
1	Prevención	Evitar la formación de residuos y su tratamiento.
2	Economía atómica	Incorporar la máxima cantidad de átomos involucrados en el proceso en el producto final.
3	Síntesis químicas menos peligrosas	Realizar síntesis donde están presentes sustancias lo menos tóxicas posibles.
4	Diseño de compuestos más seguros	Obtener productos menos peligrosos manteniendo o aumentando la eficacia de la síntesis.
5	Disolventes y auxiliares más seguros	Reducir el uso de sustancias auxiliares y, si se aplican, preferible si son lo más seguras posible.
6	Diseño de la eficiencia energética	Modificando distintos factores, minimizar el consumo energético y el impacto medioambiental de este consumo.
7	Uso de materias primas renovables	Manteniendo la eficacia del proceso, favorecer el uso de materias primas sostenibles.
8	Reducción de derivados	Evitar derivatizaciones innecesarias que se traducen en un aumento de residuos y un consumo de productos y energía.
9	Catálisis	Procesos catalíticos favorecen la reducción de consumo de sustancias y de energía.
10	Diseño de la degradación	Aplicar la biodegradabilidad a la hora de obtener un producto, dando lugar a sustancias lo más inocuas posibles.
11	Análisis en tiempo real	La monitorización in situ de procesos químicos permite intervenir cuando los resultados no son favorables.
12	Procesos químicos más seguros	Prevenir accidentes en base al uso de sustancias menos peligrosas y su manipulación.

El hecho de aplicar este marco de trabajo ha permitido que se realicen algunos avances sostenibles en la industria. Un ejemplo es la ruta sintética alternativa que la Compañía Monsanto empleó para la síntesis del iminodiacetato de sodio (DSIDA). Esta sustancia se trata de un intermedio en la obtención de un herbicida que la empresa comercializaba. El uso de catalizadores de cobre,

los reactivos de partida menos tóxicos, una mayor seguridad y brevedad en el proceso y un aumento en el rendimiento conforman los puntos clave para premiar a la empresa en 1996¹¹.

Otro ejemplo más reciente son las síntesis *one-pot* y la mejora en el tratamiento de residuos generados que planteó la empresa Amgen para la fabricación de un fármaco diseñado como terapia para cánceres de pulmón. Este hecho permite acortar los pasos implicados en la síntesis y, por tanto, reducir el tiempo implicado y los desechos correspondientes. Asimismo, se produce un ahorro en disolventes y en el coste del proceso¹².

1.2.2. CATÁLISIS: DEFINICIÓN Y CARACTERÍSTICAS.

A pesar de ser la catálisis una práctica conocida desde hace cientos de años, no fue hasta principios del siglo XIX cuando se empezó a desarrollar cierta teoría que explicase el fenómeno. Desde Clément y Désormes (1806) que describían la catálisis como un hecho físico que se daba en el momento de la reacción hasta Faraday (1834) que basaba el fenómeno en una combinación entre la presión y las fuerzas de atracción. Finalmente, en 1835, Berzelius definió el poder catalítico o catálisis como la capacidad que tienen las sustancias de generar ciertas conexiones al estar presentes junto con otras sustancias con el fin de aproximarse a la neutralidad electroquímica¹³.

Después de tanto tiempo, la definición de catálisis ha ido actualizándose y, hoy en día, podría definirse como la introducción de una sustancia – también conocida por catalizador – en una reacción química con el objetivo de, mediante interacciones que ejerce con los reactivos implicados, estabilizar los estados de transición de reacción, reduciéndose la energía de activación correspondiente al proceso químico y, por ende, acelerándolo. De esta forma, las condiciones de trabajo se pueden suavizar y el catalizador no altera el equilibrio químico, sino que hace que se alcance antes. Otra característica importante que presentan los catalizadores es que no se consumen a la hora de intervenir en el proceso, lo cual puede facilitar su reutilización para el mismo proceso – siempre y cuando la actividad del catalizador lo permita – y dar un proceso cíclico (**Figura 1**).

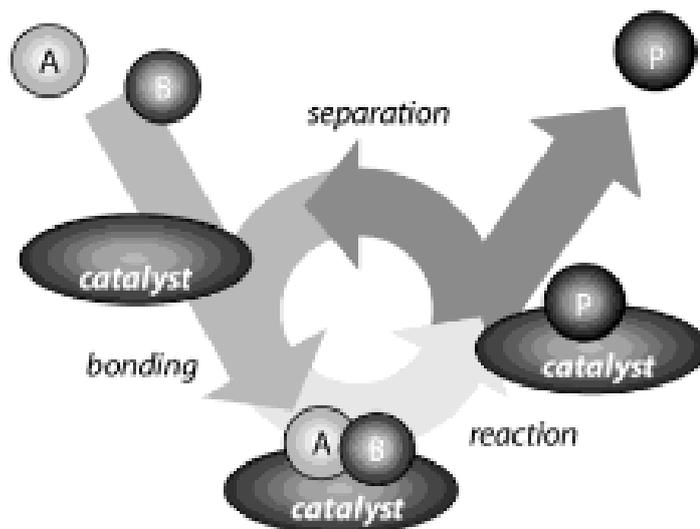


Figura 1.- Esquema representativo del ciclo catalítico.

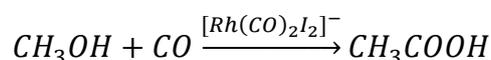
En el caso de que sea posible la obtención de varios productos en el mecanismo, el catalizador puede afinar la selectividad mediante una variación de la distribución de los productos en función de la conversión que se debe, a su vez, a la ubicación de los centros activos que presentan los propios catalizadores.

En definitiva, la catálisis es un componente básico en la Química Verde ya que, a partir de su uso, se puede aumentar el rendimiento y la selectividad del mecanismo y reducir el tiempo implicado, la cantidad de reactivos y la energía empleada¹⁴.

Los catalizadores pueden llegar a ser desde átomos a estructuras más complejas como son las zeolitas, SAPOs, ALPOs, etc. Además, en función de su estado y del entorno que rodea el catalizador, la catálisis se divide en tres grandes ramas: catálisis homogénea, catálisis heterogénea y biocatálisis o catálisis enzimática.

La primera se caracteriza por tener en la misma fase el catalizador, los reactivos y los productos y dicha fase suele ser líquida o gaseosa. Debido a este mismo hecho, las condiciones de trabajo (temperatura y presión) se encuentran más condicionadas, lo cual hace que se dificulte el uso de ciertos equipos. Asimismo, la posterior separación de los reactivos/productos y el catalizador resulta ser más tediosa, limitando la producción a escala industrial. Por este

motivo, la catálisis homogénea se suele aplicar a la fabricación de sustancias concretas, por ejemplo, algunos medicamentos. Se pueden observar algunos ejemplos de catálisis homogénea en ciertos sistemas catalíticos ácido-base, en ácidos de Lewis, en catalizadores orgánicos o en complejos de coordinación. Las propiedades electrónicas que presentan este tipo de catalizadores podrían ser modificadas en función del tipo de ligando seleccionado y/o del grupo funcional que se quiera acoplar a la molécula^{15,16}. Un ejemplo más concreto de uso industrial de este tipo de catálisis es el proceso Monsanto que consiste en la carbonilación de metanol a ácido acético empleando complejos de rodio en disolución como catalizadores¹⁷:



Las reacciones bioquímicas se catalizan por procesos enzimáticos donde el protagonista es, como se puede intuir, enzimas. Una enzima es una proteína de tamaño coloidal y con zonas activas que adaptan su estructura a la del sustrato correspondiente y se encuentran bien definidas y aisladas. Dicho fenómeno dota a las enzimas de una elevada especificidad y eficiencia como catalizadores biológicos. Estas características se pueden observar en casos como es el de la glicosilasa, que permiten reparar el ADN al detectar una base dañada^{18,19}.

Por lo que respecta a la catálisis heterogénea, la principal diferencia es que los reactivos y el catalizador presentan fases distintas. Normalmente, el catalizador se encuentra en estado sólido y los reactivos en fase líquida o gaseosa. El hecho de que el catalizador se encuentre en fase sólida hace que sea más resistente frente a unas condiciones de trabajo más energéticas²⁰. Esta característica permite una separación sencilla entre los reactivos/productos y el catalizador pero dificulta el mecanismo. Al ser un sólido el que actúa como catalizador, normalmente las reacciones se dan en la superficie, ya sea la de una cara cristalina o la que conforma el poro de una estructura. Es decir, existe una interfase donde se producen las reacciones químicas y, por tanto, se deben tener en cuenta los fenómenos de absorción, adsorción y difusión¹⁵. Asimismo, al tener una superficie menos homogénea, el centro activo donde se favorece la selectividad del producto no se encuentra tan definida.

En el caso de la oxidación catalítica del CO se puede observar la influencia del proceso de adsorción. El mecanismo consiste, inicialmente, en la adsorción del CO y el O₂ – el cual se disocia conforme se adsorbe – a una superficie compuesta por metales nobles, en este caso platino. Posteriormente, el átomo de oxígeno y el CO adsorbidos reaccionan dando lugar a dióxido de carbono, el cual genera un enlace débil con la superficie metálica y se desorbe (**Figura 2**)¹⁸.

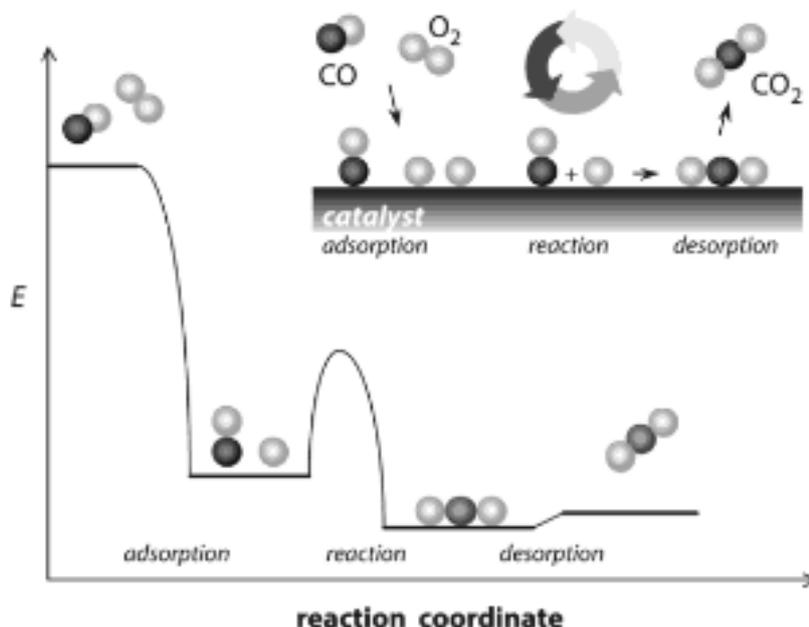


Figura 2.- Descripción de la influencia del proceso de adsorción y desorción en la oxidación catalítica del CO y en el diagrama de energía potencial correspondiente.

Existe una gran variedad de catalizadores sólidos y va aumentando conforme surgen necesidades adicionales a la hora de optimizar nuevos procesos industriales. Los catalizadores heterogéneos se pueden clasificar en función de diferentes criterios: cristalinos o amorfos; ácidos, básicos o anfóteros; sin soportar o soportados, etc. Se pueden encontrar desde metales puros como el Ni o el Pd, pasando por óxidos binarios a estructuras más complejas como son zeolitas o MOFs (*metalorganic frameworks*). Asimismo, y como ya se ha comentado, los catalizadores sólidos también pueden colocarse sobre un soporte que puede ser catalíticamente activo como es la sílice, la alúmina, la zirconia, etc. En definitiva, a la hora de diseñar los catalizadores sólidos se

pueden considerar distintas propiedades químicas (carácter ácido, básico, reductor, etc) y físicas (conductividad térmica/eléctrica, robustez, porosidad, etc).

Entre todos los tipos de catalizadores, una de las familias más significativas son los óxidos, los cuales pueden presentar desde estructuras simples como son la alúmina, la sílice o los óxidos de metales de transición; a sistemas más complejos como son los aluminosilicatos, las zeolitas o las perovskitas. Otro tipo de compuestos, siendo los protagonistas de este estudio, son los silicatos laminares^{21,22}.

1.2.3. SILICATOS LAMINARES. RUB-15.

El cuarzo, la coesita, la cristobalita, la tridimita y la stishovita. Estos cinco minerales tienen en común dos aspectos: el polimorfismo y la base química, concretamente, la sílice (SiO_2). Las estructuras basadas en sílice presentan monómeros tetraédricos SiO_4 , donde cada oxígeno se enlaza a otro silicio mediante enlaces covalentes, como se puede observar en la **Figura 3**. Existe una gran variedad de este tipo de estructuras bidimensionales – silicatos laminares – y tridimensionales gracias a la versatilidad que presenta en ellos la morfología, el espacio interlaminar y la composición²³.

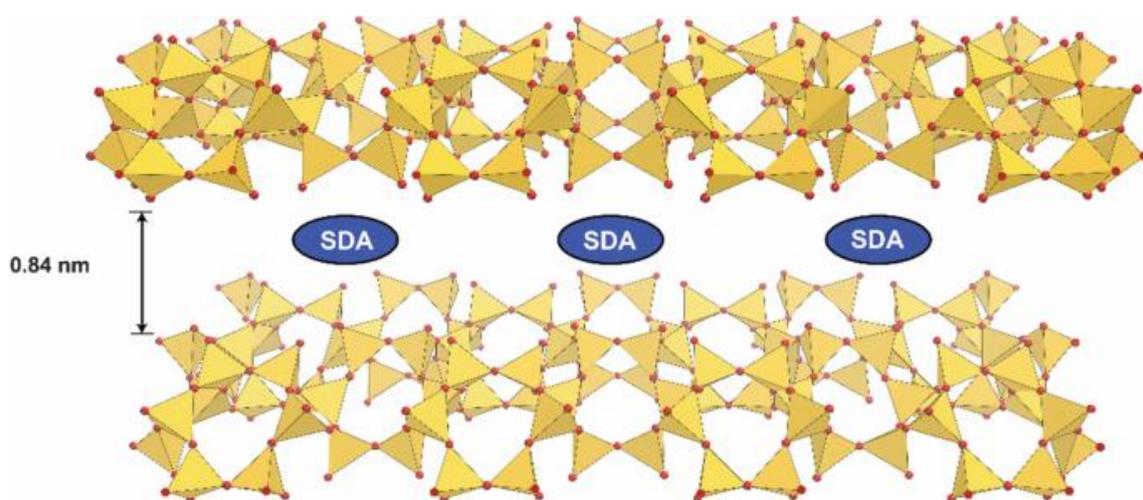


Figura 3.- Estructura del silicato laminar RUB-15, donde los puntos rojos hacen referencia al oxígeno y los tetraedros amarillos a las unidades Si-O. Otro elemento que se puede observar es el agente director de estructura (SDA).

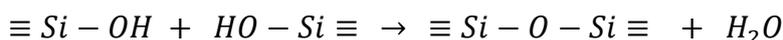
Las superficies de las capas de estos materiales contienen grupos SiO^- / SiOH , los cuales son ácidos débiles de Brønsted y actúan como centro catalítico ya que los enlaces siloxano presentan una baja reactividad. Los grupos hidroxilo, además, pueden dar lugar a puentes de hidrógeno. En conjunto, teniendo en cuenta la baja acidez del material, no se suele utilizar como un catalizador activo.

No obstante, la presencia de grupos hidroxilo en la superficie permite interacción con otros grupos funcionales, polímeros o elementos que doten a la estructura de la funcionalidad de interés. Previamente, se debe adaptar la zona interlaminar a la entrada de un nuevo compuesto y, para ello, se introducen agentes modificadores o hinchantes que tienen como objetivo modificar las dimensiones del espacio interlaminar para generar la amplitud necesaria²².

A parte de esta posible presencia de grupos funcionales en las zonas más accesibles, también cabe la posibilidad de sintetizar estructuras cuya composición no sea pura sílice, sino que pueden contener otro tipo de elementos que generen actividad catalítica como es el caso de la sustitución de Al^{3+} por Si^{4+} , donde se generan más centros ácidos Brønsted y, consecuentemente, se incrementa la acidez de la estructura. La combinación de la sustitución de grupos funcionales tanto en la superficie como en la estructura interna de las láminas silíceas podría dar lugar a materiales bifuncionales. Este tipo de sustancias permite agilizar el proceso y generar mecanismos multi-etapa *one-pot*, es decir, se dirige el proceso hacia una forma de trabajo más sostenible²⁴.

Otra característica relevante de los silicatos laminares es que actúan como precursor en la formación de estructuras zeolíticas las cuales, a pesar de ser un compuesto diferente, conservan la morfología y la estructura del precursor laminar de partida. Uno de los métodos que se llevan a cabo para ello es la calcinación directa pero el inconveniente que presenta es que la mayoría de los silicatos laminares no generan estructuras cristalinas. La causa de este fenómeno es la presencia de elementos o moléculas que todavía se encuentran en el espacio interlaminar a pesar de calcinar la muestra. Por tanto, al no poder compactar adecuadamente las láminas, se generan defectos en la estructura que derivan en la obtención de estructuras amorfas²⁵.

Una alternativa frente a este problema es la realización de un pretratamiento ácido, hecho que favorece tanto el acercamiento interlaminar como la generación de grupos silanol superficiales. Mediante reacciones de deshidratación-condensación y posterior calcinación, dos grupos silanol de capas vecinas, ubicados en la superficie y enfrentados entre sí padecen la siguiente reacción (**Figura 4**):



Dando lugar a una conversión topotáctica de estructuras laminares a zeolitas, sin que se produzca una ruptura de la capa ni se requiera introducir unidades extra de silicatos. Para poder llevar a cabo este tipo de mecanismos, se debe tener presente factores como la distancia interlaminar o la disposición de los grupos silanol^{26,27}.

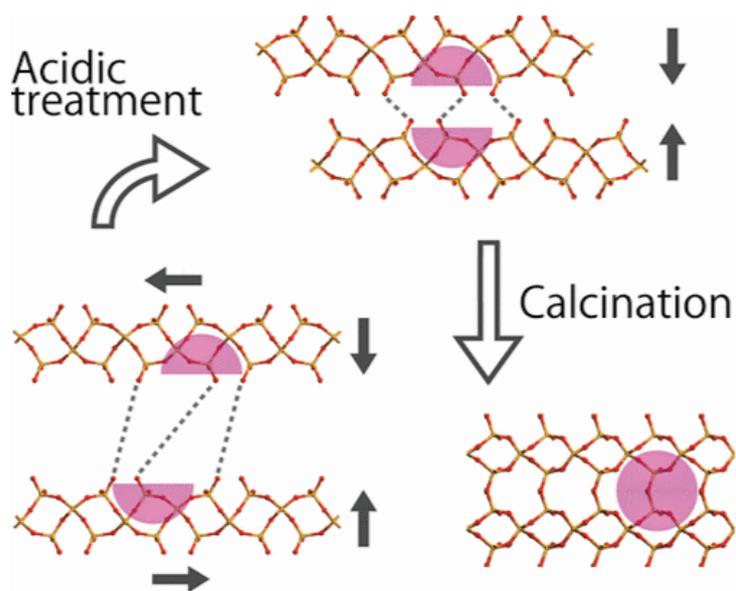


Figura 4.- Descripción del proceso de conversión topotáctica de, en este caso, el silicato laminar RUB-15 a sodalita.

Dentro de los silicatos laminares, se encuentra el material RUB-15 ya nombrado con anterioridad, cuya fórmula química es $[N(CH_3)_4]_8[Si_{24}O_{52}(OH)_4] \cdot 20H_2O$, sintetizado por primera vez en 1996. Esta estructura bidimensional está formada por unidades tetraédricas de tres y de cuatro uniones, $[SiO_3OH]$ ($[SiO_3O^-]$) y $[SiO_4]$ respectivamente, con una proporción 2:1 aproximadamente, generando anillos de cuatro y de seis

miembros. Además, como consecuencia de la presencia de dos anillos de cuatro y dos de seis miembros, se generan cavidades hemiédricas. En la **Figura 5a** se pueden observar la estructura descrita mediante las distintas proyecciones de la estructura cristalina – planos (100), (010) y (001), de izquierda a derecha – y donde se omite la presencia de las moléculas de TMA⁺ (SDA) y de agua que puedan estar presentes para analizar con una mayor facilidad las estructuras.

Con el objetivo de neutralizar la carga negativa deslocalizada entre los grupos silanol de la superficie, los iones hidróxido y las moléculas de agua, en la zona interlaminar se encuentran cationes de tetrametilamonio (TMA⁺). En la **Figura 5b** se describe dicha situación desde una vista en sección de la proyección (110)^{23,28}.

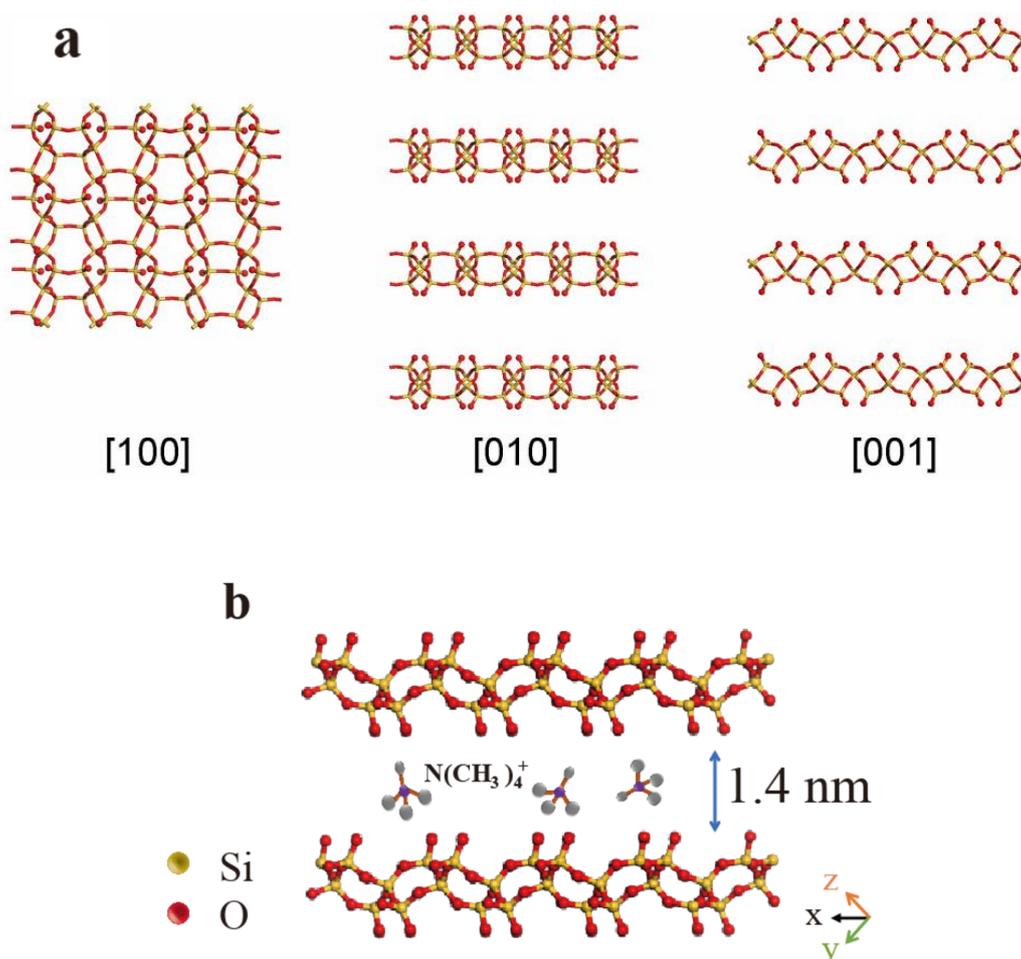


Figura 5.- Representación gráfica de la estructura cristalina del silicato laminar RUB-15 donde el código de colores, como ya se señala en la propia imagen, es amarillo para el silicio y rojo para el oxígeno.

A la hora de llevar a cabo la síntesis del RUB-15, un factor importante a tener en cuenta es la temperatura ya que determina el grado de condensación de los silicatos partiendo de la mezcla de sílice, agua y tetrametilamonio. A temperatura ambiente, alrededor de 20°C, partiendo de los reactivos se obtienen hidratos de silicato. Estas moléculas dan lugar a una estructura tridimensional basada en puentes de hidrógeno donde las cavidades de la red están ocupadas por el TMA⁺. Aumentando la temperatura (~120°C), la obtención del RUB-15 se genera a partir de silicatos que presentan una dimensionalidad 2D. Este hecho junto con la reducción de enlaces de hidrógeno presentes en la estructura, dan lugar a un aumento en la energía total del material y, consecuentemente, a una mayor estabilidad térmica. La posición del TMA⁺ en el RUB-15 ya ha sido descrita con anterioridad y su función de “molde” a la hora de generar el silicato laminar y facilitar la compensación de la carga negativa presente en la estructura del silicato. Al incrementar la temperatura de síntesis hasta los 180°C, aproximadamente, se obtiene la estructura cristalina Dodecasil 3C, o también conocida como zeolita ZSM-39²⁹.

1.2.4. APLICACIONES.

Las estructuras micro y mesoporosas presentan propiedades, tanto físicas como químicas, que suscitan cierto interés en los ámbitos del tamizado molecular, del intercambio iónico, de la adsorción y de la catálisis. Partiendo de estas características, se ha focalizado la investigación de este tipo de materiales con el objetivo de poder satisfacer las necesidades que han ido surgiendo a lo largo de los años y, consecuentemente, encontrar nuevas aplicaciones. A continuación, se comentarán algunos estudios donde la participación del silicato laminar RUB-15 ha sido significativa.

La lisozima se trata de una enzima que actúa como una hidrolasa frente al enlace glucosídico β -1-4 y, además, presenta carácter antibacteriano. Esta función es de gran utilidad tanto para su aplicación como conservante en alimentos como antibiótico. Para poder ser empleada en condiciones extremas, se ha planteado inmovilizar la lisozima de forma que aumente su estabilidad cuando ejerza la actividad enzimática correspondiente. Dos de los materiales

que se plantean para adsorber la enzima son el RUB-15 y un derivado de éste, llamado RUB-15-nano que, como se puede intuir por el nombre, se caracteriza por tener espacios nanométricos. Los resultados del trabajo evidenciaron que se adsorbe entorno a un 1,5 mg de la enzima por cada 100 mg de RUB-15 y RUB-15-nano, siendo en este último ligeramente superior la concentración adsorbida. Posteriormente, se comprobó la actividad enzimática en cada una de las situaciones, la cual fue menor respecto a la lisozima nativa. No obstante, la estructura proteica esencial de la enzima se mantiene y, por tanto, puede reutilizarse³⁰.

Otra aplicación que ya se ha nombrado anteriormente es el papel que presentan algunos silicatos laminares como precursores de otros materiales, en este caso, zeolitas. Algunos ejemplos y sus respectivos precursores son: RWR (precursor: RUB-24), CDO (precursor: CDS-1), CAS (precursor: EU-20, EU-20b), etc³¹. Para la situación donde RUB-15 es el precursor, la zeolita que se puede obtener es la sodalita (SOD) pura sílice con microporosidad reducida. Este hecho permite que se pueda utilizar la propia zeolita para atrapar gases inertes, separar selectivamente iones, encapsular hidrógeno... en definitiva, moléculas de tamaño reducido^{25, 27}.

Un añadido a esta situación sería partir de RUB-15 e introducir iones metálicos en la estructura para poder generar, posteriormente, zeolitas con morfología laminar mediante condensación entre capas. Este fenómeno se investigó para la introducción de iones Cu^{2+} en la estructura de RUB-15 por intercambio iónico. Este tipo de nanopartículas generadas de Cu presentan actividad catalítica y permiten la fabricación de materiales plasmónicos. Una vez introducidos los iones de cobre, se lleva a cabo la condensación de las capas para dar la zeolita correspondiente – es decir, sodalita – y posterior reducción del metal. El tetrametilamonio fue una molécula clave en el proceso ya que, a parte de facilitar el control de apilamiento de capas, influyó en la reducción de las especies de Cu(II) ³².

No solo se ha estudiado intercalar partículas de cobre en el RUB-15, el efecto de las nanopartículas de oro en este tipo de material también resultó de gran interés por su remarcable capacidad catalítica. Inicialmente, se encontraron ciertos problemas para su obtención: desarrollo descontrolado que alteraba, a

su vez, al tamaño de partícula y a su distribución, inestabilidad, recuperación poco eficaz de las partículas, etc. Finalmente, se observó que capturar las nanopartículas en las cavidades de estructuras meso y microporosas favorecen el proceso ya que se desarrolla cierta la protección frente a reacciones no deseadas. En el estudio encontrado relacionado con esta aplicación, se introdujo en la zona interlaminar del RUB-15, primeramente, iones Sn^{2+} mediante intercambio iónico. Posteriormente, se agregó un compuesto basado en Au y, gracias a la presencia de los cationes Sn^{2+} , se redujo el oro dando lugar a las nanopartículas. Después de aplicar un tratamiento térmico, se formó el material compuesto por partículas de Au y SnO_2 soportadas sobre el silicato laminar. La obtención de partículas ultrafinas de Au, su excelente dispersión en la estructura y la interacción con el óxido de estaño (II) fueron las principales causas de los excelentes resultados que se obtuvieron a la hora de aplicar el catalizador sólido sintetizado para la reducción del compuesto 4-nitrofenol (4-NP). Este estudio es importante ya que el 4-NP se trata de un contaminante orgánico de elevada toxicidad emitido industrialmente mientras que, el producto de la reducción es el 4-aminofenol (4-AP) el cual se emplea como intermedio en la producción de medicamentos, colorantes y síntesis orgánicas³³.

Los materiales laminares, como bien se ha descrito al inicio, presentan una gran capacidad de adsorción – y posterior transporte –, lo cual se debe al espacio interlaminar accesible que presenta. Este hecho puede facilitar, por ejemplo, la remediación de contaminantes en los medios acuosos como ya se produce con materiales laminares como son la caolinita y la montmorillonita. Otro tipo de composición química que se probó para la captura de Pb(II) fueron los silicatos de zinc, cuyo espacio interlaminar era relativamente grande. Entre estudios de la misma categoría, se encuentra el análisis de adsorción de iones UO_2^{2+} y de los metales pesados Pb^{2+} y Cd^{2+} por parte del silicato laminar RUB-15, simulando una situación de contaminación por vertidos. Los resultados obtenidos fueron remarcables por la elevada capacidad de adsorción que presenta el material RUB-15 frente a las tres especies estudiadas. Este fenómeno se debe, principalmente, por la posibilidad de intercambio catiónico entre el TMA^+ y las especies, ya que se generan suficientes zonas de intercambio. Cabe añadir que la presencia de este tipo de catión orgánico genera

un espacio interlaminar de elevado volumen libre, lo cual se traduce en velocidades de difusión aceptables y facilidad a la hora de acceder las especies metálicas (**Figura 6**)²⁸.

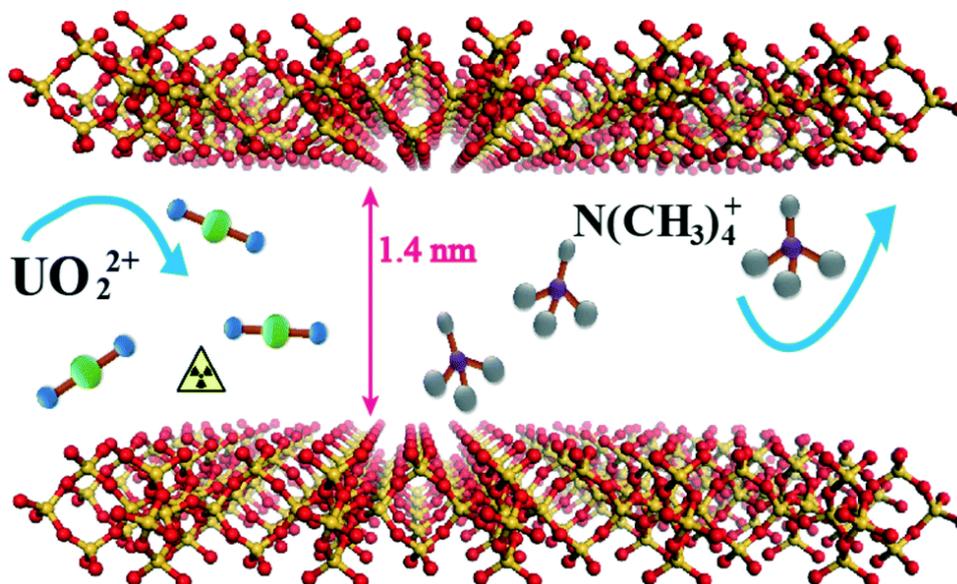


Figura 6.- Representación gráfica del intercambio iónico realizado en el espacio interlaminar entre especies U(VI) y cationes de tetrametilamonio (TMA^+).

Hoy en día, a parte de las aplicaciones ya comentadas, el silicato laminar RUB-15 está siendo investigado para eliminar contaminantes orgánicos como son algunos colorantes³⁴ o con el objetivo de eliminar contaminantes generados a partir de la combustión, capturando el carbono, ya que presenta propiedades que podrían favorecer el proceso³⁵. Considerando las grandes posibilidades que pueden ofrecer los silicatos laminares, en diferentes campos de aplicación, el presente trabajo se centrará en la catálisis heterogénea, concretamente, en la funcionalización del protagonista de este estudio: RUB-15.

2. OBJETIVOS

Uno de los puntos a tratar de los doce principios de la Química Verde es la catálisis. Concretamente, es primordial buscar nuevos sistemas catalíticos que sean cada vez más eficientes y reactivos, siendo fundamental el empleo de catalizadores altamente selectivos y multi-funcionales. Dentro de este contexto, en el presente estudio se lleva a cabo la obtención de derivados del silicato laminar RUB-15 por tres métodos distintos:

- i. El primer proceso consiste en la obtención de RUB-15 con tetrametilamonio (TMA^+) que tiene como función actuar como agente director de estructura (SDA) y equilibrar la carga negativa de las láminas silíceas. Previamente a la funcionalización, se realiza un tratamiento ácido y se introduce un agente hinchante para modificar – en este caso ampliar – el espacio interlaminar. Una vez se genera un fácil acceso para las moléculas en el material, se lleva a cabo el proceso de anclaje de diferentes organosilanos funcionalizados (conteniendo grupos tiol y amino) a través de procesos de hidrólisis y condensación entre siloxanos terminales y grupos silanol ($-\text{OH}$) superficiales presentes en las láminas del silicato. Finalmente, se elimina el SDA y las moléculas hinchantes para poder emplear el catalizador generado en la reacción correspondiente.
- ii. El segundo método es la obtención directa del material, ya que el espacio interlaminar de este material es relativamente accesible. Este proceso presenta dos variaciones:
 - Después de la síntesis de RUB-15, se puede obviar el proceso del intercambio catiónico entre el TMA^+ inicial y los protones del tratamiento ácido.
 - A parte de omitir el paso indicado antes, también se prueba a obviar el proceso de hinchamiento del espacio interlaminar.

Finalmente, se llevan a cabo las técnicas de caracterización pertinentes para poder identificar el material obtenido, cómo ha evolucionado a lo largo de los métodos aplicados y analizar sus propiedades físico-químicas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. REACTIVOS.

Los reactivos empleados durante la parte experimental de este estudio fueron:

- Síntesis de RUB-15: Tetrametil ortosilicato (TMOS) (98%) e hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) (25 wt. % en H₂O), ambos suministrados por Sigma-Aldrich.
- Intercambio catiónico (H-RUB-15): agua desionizada ultrapura Milli-Q®, suministrada por el Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC) a partir del equipo Merck-Millipore, y ácido clorhídrico (HCl) (~37%), suministrado por Fisher Chemical.
- Hinchamiento: n-hexilamina (99%) suministrada por Sigma-Aldrich.
- Anclaje de monosilanos funcionalizados (método convencional): n-hexilamina (99%), (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano (≥95%) y n-hexano (95%), suministrados por Sigma-Aldrich, y 3-(dimetoximetilsilil)propilamina (97%), suministrado por Bldpharm.
- Anclaje sin intercambio catiónico: n-hexilamina (99%), (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano (≥95%) y n-hexano (95%), suministrados por Sigma-Aldrich, y 3-(dimetoximetilsilil)propilamina (97%), suministrado por Bldpharm.
- Anclaje sin intercambio catiónico ni proceso de hinchamiento: (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano (≥95%) y etanol (94-96%), suministrados por Sigma-Aldrich, y 3-(dimetoximetilsilil)propilamina (97%), suministrado por Bldpharm.
- Extracción ácida: ácido clorhídrico (HCl) (~37%), suministrado por Fisher Chemical y etanol (94-96%) suministrado por Sigma-Aldrich.

3.2. PROCEDIMIENTOS DE SÍNTESIS.

3.2.1. SÍNTESIS DE RUB-15.

La obtención del silicato laminar RUB-15 se basa en el proceso llevado a cabo por Koike et al. (2017)²⁴. El proceso planteado parte del supuesto de querer obtener 5 g de RUB-15.

En un vaso de precipitados, se pesan 21,82 mL de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH), aproximadamente ($V_{\text{real}} = 21,82$ mL). Por otra parte, en otro vaso de precipitados, se pesan 12,42 mL del tetrametil ortosilicato (TMOS) ($V_{\text{real}} = 12,47$ mL). Se coloca el recipiente que contiene la disolución acuosa de TMAOH en un montaje formado por un rotor acoplado a un soporte con una base de sujeción, la cual presenta una cadena acoplada para poder inmovilizar el recipiente (**Figura 7**).



Figura 7.- Montaje aplicado en la agitación para la síntesis de RUB-15.

Se aplica agitación constante, a temperatura ambiente, mientras se añade TMOS lentamente. Una vez se ha vertido todo el compuesto, se deja agitando la disolución durante una hora a 226 rpm. Se han calculado las proporciones de cada sustancia, con el objetivo de que la composición molar del gel precursor sea $\text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{TMAOH} = 1 : 10,9 : 0,73$. Pasado este tiempo, la disolución pasa

de ser transparente a presentar cierta turbidez. Se mide el pH de la disolución y, posteriormente, se realizan una serie de pesadas en relación a los recipientes sellados con teflón y a los autoclaves que se van a emplear con el fin de calcular el rendimiento final del proceso de síntesis (**Tabla 2**). Las tres pesadas son:

- Masa del recipiente de teflón vacío y sin tapa.
- Masa del teflón lleno y sin tapa.
- Masa del teflón lleno, con tapa y dentro del autoclave, previamente cerrado.

A la hora de llenar los recipientes de teflón, se debe introducir el producto hasta mitad recipiente de su volumen por precaución en el caso de generarse una sobrepresión durante la reacción.

Tabla 2.- Valores correspondientes al pH y las pesadas realizadas previamente a la reacción de síntesis de RUB-15.

AUTOCLAVES	pH	m_{teflón vacío} (g)	m_{teflón lleno}(g)	m_{todo} (g)
R9	13,69	131,30	144,52	751,81
R37	13,69	129,81	141,65	771,42

Los autoclaves se colocan en las estufas correspondientes y se dejan a 140°C durante siete días. Este paso presenta dos alternativas: se puede dejar el autoclave en estático o en dinámico. Pasados los siete días, los autoclaves se introducen en un baño de hielo, se secan y se pesan. Una vez abiertos, se realiza otra medida del pH de todos los recipientes (**Tabla 3**).

Tabla 3.- Valores correspondientes al pH y las pesadas realizadas después de la reacción de síntesis de RUB-15.

AUTOCLAVES	pH	m_{todo} (g)
R9	13,59	752,56
R37	13,73	768,38

Seguidamente, se realiza la filtración a vacío con embudo Büchner y se lava con agua destilada hasta alcanzar la neutralidad de las aguas de lavado. Se introduce el embudo junto con el sólido en la estufa a 60°C durante toda la noche. Cuando el producto blanco ya esté seco, se pesa (4,32 g, rendimiento: 86%).

3.2.2. INTERCAMBIO CATIONICO: H-RUB-15.

En este apartado se lleva a cabo la sustitución del tetrametilamonio (TMA⁺) por protones a través de un tratamiento ácido. Este proceso se lleva a cabo con HCl, analizando qué tratamiento es el más adecuado para la obtención del RUB-15 protonado. Para ello, se han realizado tres disoluciones de HCl: 0,05, 0,1 y 1M.

Inicialmente, en un vaso de precipitados se pesa 1,5 g de RUB-15 ($m_{\text{real}} = 1,51$ g) y, seguidamente, se añaden 20 mL de H₂O Milli-Q®. Se introduce un imán y se coloca el recipiente sobre una placa agitadora y con un pH-metro acoplado. Se aplica agitación constante a temperatura ambiente y, mientras se va controlando el pH, se añade la disolución de HCl correspondiente, gota a gota, hasta llegar a un pH~2. Acabada la adición, se deja agitando la disolución durante 24 h o 48 h, en función de la concentración de ácido clorhídrico empleado, y a temperatura ambiente. Pasado este período de tiempo, se comprueba que el pH se mantiene próximo a 2. La disolución blanquecina se filtra a vacío con membrana porosa polimérica y se lava con H₂O destilada hasta que el producto sea neutro. Finalmente, se introduce el embudo junto con el sólido a la estufa a 60°C durante toda la noche y, cuando el sólido blanco ya está seco, se pesa (1,05 g).

3.2.3. HINCHAMIENTO.

En un matraz de fondo redondo de dos bocas, se pesa 0,4 g de H-RUB-15 ($m_{\text{real}} = 0,39$ g) y se introduce un imán. En otro recipiente, se pesa 11,47 mL de n-hexilamina ($V_{\text{real}} = 11,49$ mL) y se introduce en el matraz que contiene H-RUB-15. El recipiente se coloca sobre una placa agitadora, sujeto y las dos bocas tapadas por dos tapones de goma. Uno de ellos se pinchará con una aguja acoplada a un globo que contiene nitrógeno gas con el objetivo de poder conseguir atmosfera inerte dentro del recipiente (**Figura 8**). Cada vez que haya un cambio de globo o la introducción de algún reactivo, se debe purgar tanto el aire que puede haberse generado como posibles gases que generen cierta sobrepresión. Esta reacción se deja en agitación constante durante 48 h y a temperatura ambiente. La disolución turbia blanquecina se filtra a vacío con membrana porosa polimérica y se lava con H₂O destilada hasta llegar a pH~7 en

las aguas de lavado. Finalmente, se deja secando el sólido a 60°C durante toda la noche y, cuando el producto blanco está seco, se pesa (0,35 g).



Figura 8.- Montaje llevado a cabo en las etapas de hinchamiento y anclaje, sea convencional o con modificaciones, con el fin de garantizar atmósfera inerte en el interior del recipiente.

3.2.4. ANCLAJE MONOSILANO FUNCIONALIZADO (MÉTODO CONVENCIONAL).

El anclaje que se produce mediante dos organosilanos: (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano (**Figura 9a**) que es el encargado de dotar a la estructura de carácter ácido y 3-(dimetoximetilsilil)propilamina (**Figura 9b**) que proporciona el carácter básico al material.

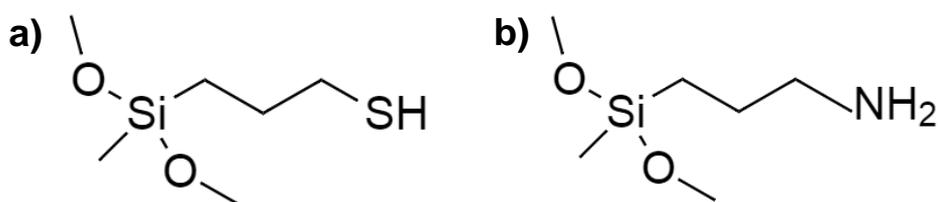


Figura 9.- Moléculas de los organosilanos implicado en la etapa de anclaje: a) (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano y b) 3-(dimetoximetilsilil)propilamina.

Además, esta etapa presenta dos alternativas adicionales: anclaje sin intercambio catiónico y anclaje sin intercambio catiónico ni hinchamiento, las cuales se describirán a continuación. A modo de resumen, en la **Figura 10** se pueden observar

las etapas que conforman cada variante de las etapas seguidas en cada caso de forma simplificada.

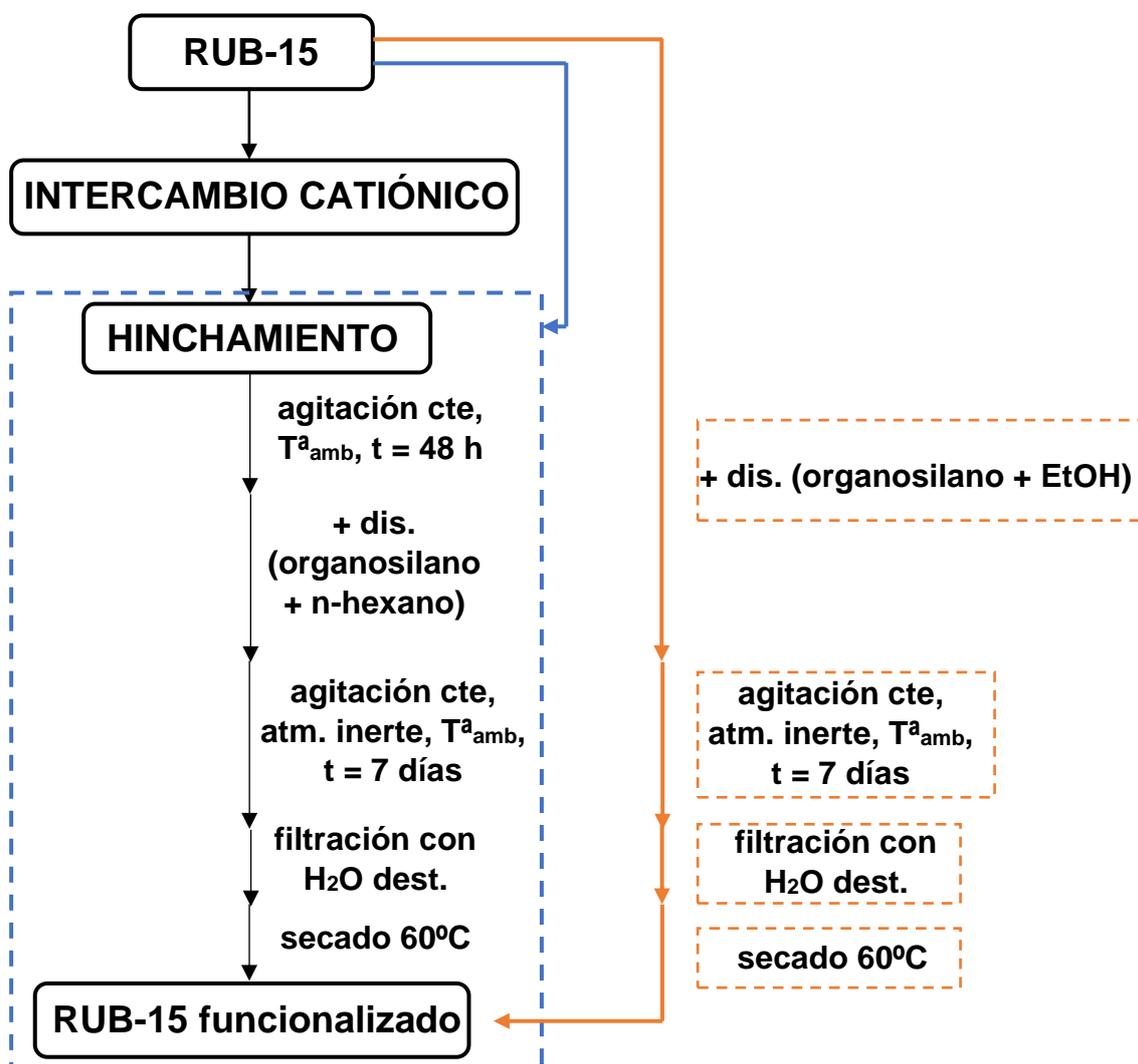


Figura 10.- Esquema simplificado de los pasos que intervienen en la etapa de anclaje de los organosilanos. El código de colores es: negro para el método convencional, azul para el anclaje sin intercambio catiónico y naranja para el anclaje sin etapa de intercambio catiónico ni hinchamiento.

Como bien indica la **Figura 10**, el anclaje convencional está conectado al apartado anterior, por tanto, se parte desde el momento en que han pasado las 48 h del proceso de hinchamiento con n-hexilamina. En concreto, se mantiene la disolución que contiene el material H-RUB-15 con el agente hinchante y se añade una disolución, previamente preparada, formada por 1 mL del organosilano en cuestión y 20 mL de n-hexano. Esta disolución se inyecta, lentamente, pinchando en el tapón de goma libre, es decir, el que no tiene el

globo con nitrógeno gas. A la vez se mantiene la punta de una jeringa pinchada para retirar el aire que haya podido acceder al interior del recipiente. Otra alternativa para retirar el aire es, una vez acabada la inyección, pinchar en el tapón de silicona y dejar un minuto para que el nitrógeno almacenado en el globo desplace el aire del interior.

Inyectada toda la disolución y eliminado el aire, se deja la disolución agitando durante 7 días, a temperatura ambiente y en atmosfera inerte. Pasado este período de tiempo, se filtra a vacío la disolución con membrana porosa polimérica y se lava con H₂O destilada. Una vez se comprueba la neutralidad de las aguas de lavado, se introduce en la estufa a 60°C durante toda la noche y, una vez el sólido blanco esté seco, se pesa. Las cantidades reales implicadas durante el experimento se encuentran en la **Tabla 4**.

Tabla 4.- Valores reales implicados en el anclaje de los organosilanos (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano (A) y 3-(dimetoximetilsilil)propilamina (B).

Organosilano	m_{real}(H-RUB-15) (g)	V_{real}(n-hexilamina) (g)	m_{producto final} (g)
A	0,38	11,49	0,78
B	0,39	11,48	0,37

3.2.4.1. ANCLAJE SIN INTERCAMBIO CATIONICO.

Para esta descripción, se retrocede hasta el apartado de Hinchamiento. En un matraz de fondo redondo de dos bocas se pesa 1 g de RUB-15 y se añaden 11,47 mL de n-hexilamina y un imán. Se coloca el matraz con el mismo montaje que se ha descrito anteriormente y se deja agitando la disolución a temperatura ambiente y atmosfera inerte durante 48 h. A partir de aquí, se lleva a cabo el mismo procedimiento reflejado en el anterior apartado. Las cantidades reales implicadas durante el experimento se encuentran en la **Tabla 5**.

Tabla 5.- Valores reales implicados en el anclaje de los organosilanos (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano (A) y 3-(dimetoximetilsilil)propilamina (B) sin intercambio catiónico.

Organosilano	m _{real} (RUB-15) (g)	V _{real} (n-hexilamina) (g)	m _{producto final} (g)
A	1,00	11,48	1,20
B	1,00	11,48	0,96

3.2.4.2. ANCLAJE SIN INTERCAMBIO CATIÓNICO NI HINCHAMIENTO.

Este apartado, directamente, se introduce en el matraz 1 g de RUB-15 y el imán y se coloca con el mismo montaje que se ha descrito en los anteriores apartados para trabajar en atmósfera inerte. En el matraz que contiene el silicato laminar, se inyecta lentamente la disolución, previamente generada, formada por 1 mL del organosilano en cuestión y 20 mL de etanol. A partir de aquí, se realizan los mismos pasos descritos anteriormente. Las cantidades reales implicadas durante el experimento se encuentran en la **Tabla 6**.

Tabla 6.- Valores reales implicados en el anclaje de los organosilanos (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano (A) y 3-(dimetoximetilsilil)propilamina (B) sin intercambio catiónico ni hinchamiento.

Organosilano	m _{real} (RUB-15) (g)	m _{producto final} (g)
A	1,01	1,13
B	1,01	1,05

3.2.5. EXTRACCIÓN ÁCIDA.

Esta etapa final permite eliminar, mediante un tratamiento ácido y térmico, el agente hinchante, es decir, la n-hexilamina. Asimismo, en este estudio se lleva a cabo dos veces la extracción ácida para garantizar que se ha desplazado y eliminado la mayoría de n-hexilamina presente en el espacio interlaminar.

En un matraz de fondo redondo y boca ancha, se introduce 0,4 g de RUB-15 funcionalizado. Simultáneamente, se prepara una disolución de HCl 1M (EtOH) y de ésta se introducen 8 mL al matraz que contiene el silicato laminar modificado y se añade un imán. Se coloca el matraz en una placa agitadora con reflujo a 70°C y agitación constante durante 16 h. Pasado este período de tiempo,

se filtra la disolución resultante a vacío mediante el uso de una membrana porosa polimérica y se lava el sólido resultante con H₂O destilada hasta alcanzar la neutralidad de las aguas de lavado. Finalmente, se introduce el producto en una estufa a 60°C durante la noche y, cuando el sólido blanco esté seco, se pesa. Las cantidades reales implicadas durante el experimento se encuentran en la **Tabla 7**.

Tabla 7.- Valores reales implicados en la primera extracción ácida del RUB-15 funcionalizado, donde (A) indica el RUB-15 con (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano y (B) el RUB-15 con 3-(dimetoximetilsilil)propilamina.

Organosilano	m _{real} (RUB-funcionalizado) (g)	m _{producto final} (g)
A	0,40	0,34
B	0,37	0,35

En la segunda extracción, se repite el proceso con una diferencia, el producto de partida es el producto obtenido de la anterior extracción ácida. Los resultados obtenidos para una segunda extracción se indican en la **Tabla 8**.

Tabla 8.- Valores reales implicados en la segunda extracción ácida del RUB-15 funcionalizado, donde (A) indica el RUB-15 con (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano y (B) el RUB-15 con 3-(dimetoximetilsilil)propilamina.

Organosilano	m _{real} (RUB-funcionalizado) (g)	m _{producto final} (g)
A	0,38	0,36
B	0,34	0,32

3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Los productos obtenidos de cada apartado fueron caracterizados por las siguientes técnicas con el objetivo de identificar que el producto sintetizado era el de interés y garantizar que el avance del procedimiento era el adecuado.

3.3.1. ANÁLISIS ELEMENTAL (EA).

La técnica de análisis elemental informa sobre el contenido total de nitrógeno, carbono, hidrógeno y azufre que presenta la muestra analizada. El proceso consiste en colocar la muestra en el cargador de un analizador elemental y el propio cargador se sitúa en un horno acoplado por el cual se hace pasar O₂ y He y se genera la combustión de la muestra para poder eliminar el oxígeno ya que puede alterar las señales resultantes al estar en contacto con la atmósfera. Al llegar a cierta zona del horno, se programa la temperatura adecuada para que se dé el proceso de oxidación, dando lugar a CO₂, H₂O, SO₂ y NO_x. Seguidamente, se avanza a la zona de reducción donde, variando el caudal de aire y la temperatura, se produce la reducción de los óxidos de nitrógeno a nitrógeno gas. Es decir, se obtiene una corriente de CO₂, H₂O, SO₂ y N₂ que se hace pasar por la columna de cromatografía gaseosa y por el detector. Las señales obtenidas a partir de las medidas se comparan con patrones y se determina la cantidad total que contiene la muestra de cada uno de los elementos nombrados al principio. El análisis elemental de las muestras se llevó a cabo mediante el analizador elemental *EuroEA3000 CHNS-O*.

3.3.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).

El análisis termogravimétrico permite estudiar la estabilidad térmica de un material en base a cambio de peso de la muestra conforme la temperatura va aumentando. De esta forma también se pueden determinar compuestos volátiles o moléculas de H₂O coordinadas en la estructura. En la situación de querer identificar gases, se puede acoplar un espectrómetro infrarrojo. El equipo está formado por una balanza de sensibilidad elevada, la cual es la encargada de medir las variaciones de peso y debe estar aislada del calor para que éste no modifique las medidas. Además, el equipo cuenta con un horno programable y aislado térmicamente para poder controlar la temperatura de análisis. La unión entre ambos sistemas se realiza mediante un cable de precisión elevada donde uno de sus extremos está conectado al plato de pesaje. El equipo empleado fue un analizador *NETZSCH STA 449F3 STA449F3A-1625-M* con una rampa de temperatura de 25°C/10,0(K/min)/800°C en atmósfera de nitrógeno y aire.

3.3.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

Para poder obtener información de la estructura cristalina átomo a átomo de una muestra y cómo se relacionan con sus vecinos respecto a distancias, posiciones, etc, la técnica de difracción de rayos X es esencial. Concretamente, se aplica para sólidos cristalinos ya que presentan cierto orden en su estructura: átomos organizados en planos reticulares en el espacio, distancias y posiciones repetitivas, ángulos definidos, etc. Como ya se ha comentado, existe organización estructural y, por tanto, los planos mantendrán una cierta distancia entre ellos, suponiendo que son paralelos. Para poder determinar esta distancia, se hacen incidir rayos X: el primer haz incide con un ángulo θ y se dispersa en la primera capa. Posteriormente, un segundo haz incide hasta la segunda capa con ángulo θ y se dispersa en esta segunda capa. Mediante geometría, se puede determinar ciertos parámetros matemáticos hasta llegar a la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta$$

Donde θ es el ángulo de incidencia que se puede medir, λ es la longitud de onda característica de cada elemento, n es un número entero y d_{hkl} es la distancia interplanar característica de los planos que presentan los mismos índices de Miller (hkl).

Conociendo la base teórica, se procede a describir el difractómetro de rayos X. Este equipo está compuesto por lentes ópticas con el objetivo de focalizar y ajustar la radiación incidente. Una vez pase por la muestra, la radiación difractará mediante otra lente y llegará al detector, el cual presenta cierta movilidad para poder trabajar en un amplio rango de ángulos θ . Conociendo este parámetro, se van registrando las intensidades para cada punto del recorrido. Los difractogramas se obtuvieron a partir del difractómetro *CUBIX PRO PANalytical*, el cual emplea radiación X de Cu $K\alpha$. Otros parámetros a destacar es el intervalo de medida, de 2°C a 40°C (2θ), con un paso de $0,020^\circ$ (2θ) y el tiempo de medida por paso de 0,3 segundos.

3.3.4. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).

La técnica de resonancia magnética nuclear se basa en el carácter magnético de ciertos núcleos isotópicos – generalmente, ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P – y se emplea para determinar la estructura y la composición química de una molécula. Al situar uno de estos núcleos en un campo magnético, éste “asimila” la dirección del campo con una frecuencia proporcional a la intensidad del propio campo magnético. Estos núcleos se ubican, en función de su espín, en un estado de mínima energía llamado espín α (para núcleos con espín positivo) y un estado de mayor energía conocido por espín β (para núcleos de espín negativo). La diferencia entre ambos estados está relacionada con la fuerza del campo magnético. En el caso de incidir, perpendicularmente al campo, ondas electromagnéticas de radiofrecuencia en la muestra, los núcleos ubicados en el estado de baja energía se promueven al β y, al volver al estado fundamental, se produce la emisión de una serie de señales. Esta emisión se traduce en la representación de la frecuencia respecto a la intensidad dando lugar al espectro de RMN.

El espectrómetro de resonancia magnética nuclear está formado por un imán acoplado con un controlador para generar el campo magnético deseado, un transmisor de radiofrecuencias, un detector donde se mide la absorción de la energía procedente de las ondas electromagnéticas y, finalmente, un equipo para recopilar los datos de interés. En este caso, al analizar muestras sólidas, el equipo empleado fue *Avance 400 MHz* y *Avance III HD 400*.

3.3.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO DE ALTA RESOLUCIÓN (HR-FESEM).

Una de las técnicas empleadas para el estudio de la superficie de un material es la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). El funcionamiento es similar a un SEM: se hace pasar, en las direcciones X e Y, un haz fino de electrones a través de la muestra sólida de forma que se genera una interacción electrón-muestra. La interacción procedente, principalmente, de los electrones secundarios y/o los retrodispersados es la que permite describir la superficie del material. No obstante, existen diferencias entre SEM y FESEM

respecto al emisor de electrones y un sistema a vacío mejorado. Respecto a la fuente de electrones que se emplea en FESEM, se trata de un cañón de emisión de campo de donde salen haces cuyos electrones son de alta baja energía muy focalizados. Con esta mejora, se obtiene una mayor resolución espacial y la posibilidad de trabajar a potenciales reducidos. Otra diferencia a destacar es la presencia de detectores dentro de la lente optimizados para trabajar en las condiciones deseadas. El equipo empelado fue el microscopio electrónico de la marca *ZEISS GeminiSEM500*, modelo *ULTRA 55*.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1. CARACTERIZACIÓN.

El procedimiento de caracterizar los distintos materiales que se van obteniendo permite contrastar los resultados y valorar el grado de avance y logros alcanzados en función de los objetivos planteados inicialmente. Además, se pueden analizar y controlar los procesos químicos que intervienen, reduciendo el consumo de reactivos y de energía los cuales son puntos clave en la Química Verde. Asimismo, la caracterización facilita la identificación de los materiales obtenidos, analizando sus características y propiedades físico-químicas.

4.1.1. SILICATO LAMINAR RUB-15.

El compuesto principal de este trabajo, RUB-15, ha sido caracterizado por las cinco técnicas comentadas en el anterior apartado: análisis elemental, análisis termogravimétrico, difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.

Análisis Elemental

Los valores procedentes del análisis elemental para el silicato laminar se encuentran en la siguiente tabla (**Tabla 9**):

Tabla 9.- Datos obtenidos del análisis elemental para RUB-15.

	N(%)	C(%)	H(%)	S(%)	O(%)	C/N	C/S
CLP-1	4,491	15,433	5,602	0,000	-	3,436	0,000

Como ya se ha comentado en la explicación de la propia técnica el valor correspondiente al oxígeno no se refleja. Tampoco está presente el azufre ya que los componentes de partida son una fuente de sílice (TMOS) e hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH), lo cual justifica la presencia de nitrógeno y, evidentemente, la del carbono y el hidrógeno. Calculando la relación C/N, se puede deducir que el valor es correcto ya que el TMAOH presenta 4 C por cada N de la molécula, lo cual se aproxima bastante al valor obtenido.

Análisis Termogravimétrico

En la **Figura 11** se puede ver reflejado el análisis termogravimétrico llevado a cabo para el silicato laminar RUB-15.

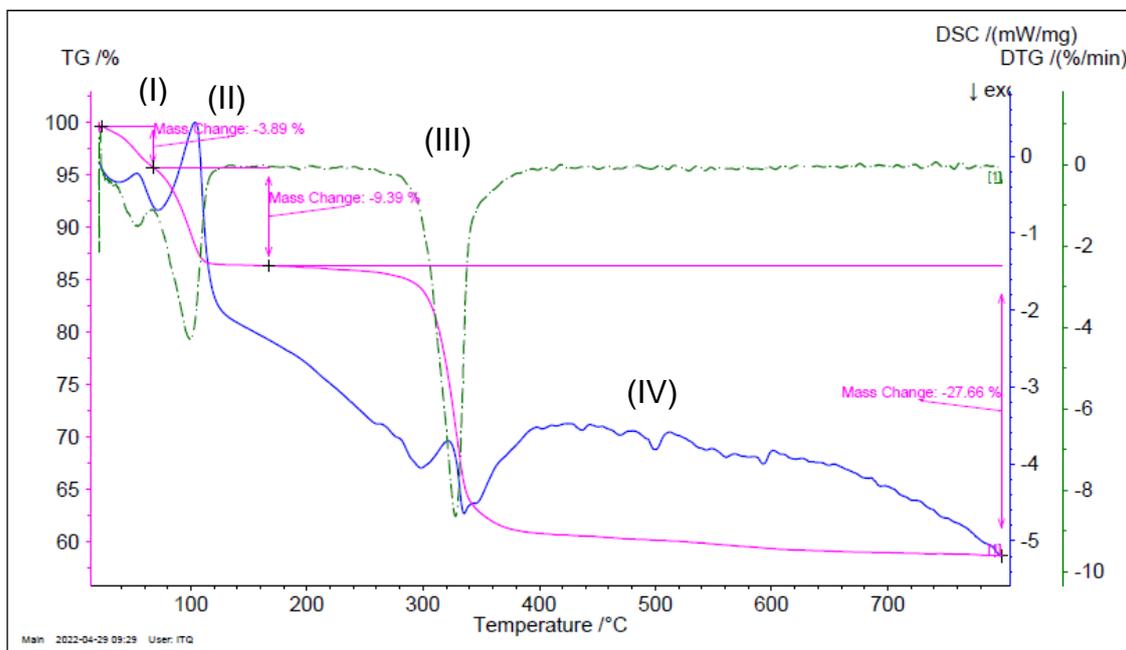


Figura 11.- Variación de la masa (%) (TG), de la velocidad (%/min) (DTG) y la calorimetría (mW/mg) (DSC) del silicato laminar RUB-15 en función de la temperatura (°C).

Como se puede observar en la representación, se producen cuatro pérdidas de masa importantes. La primera sucede alrededor de los 80°C y la segunda cerca de los 100°C, lo cual puede indicar una pérdida de humedad que la muestra presentaba previamente. También puede representar la pérdida de moléculas de agua coordinadas o adsorbidas en el volumen interno del silicato laminar. La tercera pérdida de masa se debe a la descomposición del agente director de estructura (SDA), es decir, fundamentalmente TMAOH. La cuarta pérdida de masa, a partir de 500°C aproximadamente, se debe a moléculas de agua de deshidroxilación que se producen asociadas a la condensación de silanoles superficiales que ocurre a elevadas temperaturas.

Difracción de Rayos X

Las señales obtenidas en el difractograma (**Figura 12**) son bastante definidas, correspondiendo al material RUB-15 descrito en la bibliografía²⁴. Asimismo, una característica destacable de los materiales laminares es que el

primer pico corresponde, normalmente, al plano reticular (100). Dicho plano tendrá asignada una distancia basal d (Å) en base a la Ley de Bragg anteriormente citada.

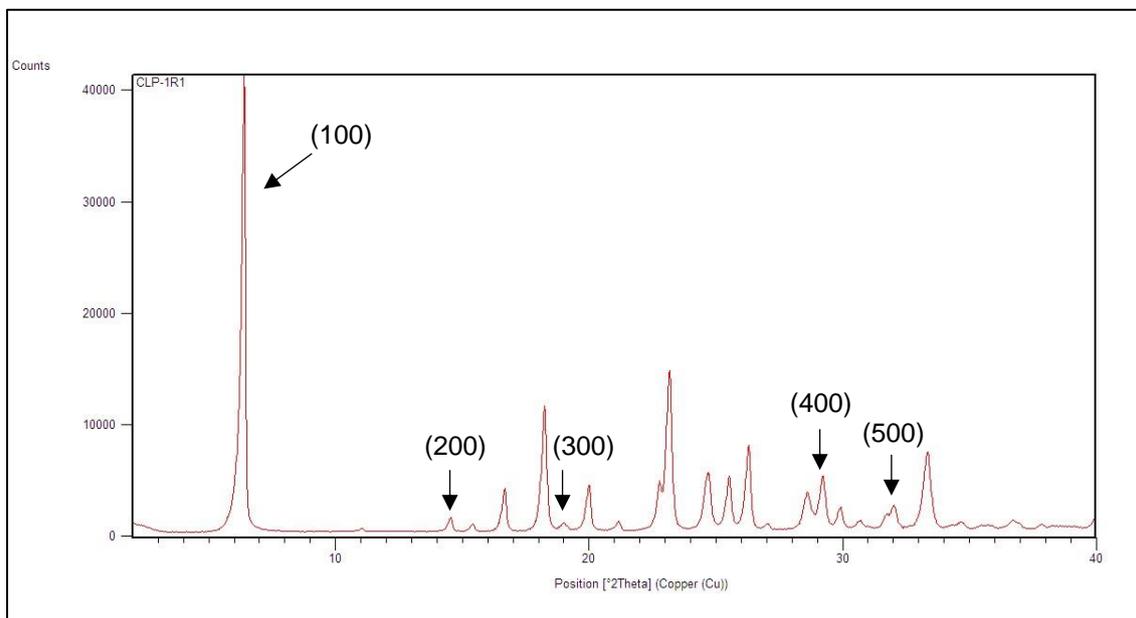


Figura 12.- Difractograma correspondiente al silicato laminar RUB-15.

Además, todas las bandas de difracción que tienen un componente en una sola dirección, es decir, en la dirección (100), (200), etc; presentan la siguiente secuencia: el plano (100) presenta una distancia basal d , el plano (200) presenta una distancia basal $d/2$, el plano (300) presenta una distancia basal $d/3$, etc. De esta forma, se pueden identificar dichos planos, conociendo previamente el término d y aplicando la Ley de Bragg (**Tabla 10**). Para obtener dichos valores se ha empleado el programa X'Pert HighScore Plus.

Tabla 10.- Valores obtenidos de los planos de reflexión y de las distancias basales correspondientes al silicato laminar RUB-15 sintetizado.

Plano	Ángulo 2θ	d-spacing (Å)
(100)	6,42	13,75
(200)	14,69	6,03
(300)	19,24	4,61
(400)	29,48	3,03
(500)	32,36	2,76

A parte, la distancia basal es el espacio que existe entre la base de una lámina y la base de la siguiente. Por tanto, si se conoce el término d y la molécula ubicada en la zona interlaminar – en este caso, el TMAOH –, sabiendo relativamente el tamaño que presenta dicha molécula, se puede determinar el espesor de las láminas. Para la situación que se plantea: la distancia basal presenta un valor de 13,75 Å y el TMAOH, en base a su estructura, presenta un tamaño de 5-6 Å de diámetro, por tanto, el espesor de la lámina es de 8,75-7,75 Å, aproximadamente.

Resonancia Magnética Nuclear

La muestra de silicato laminar RUB-15 se analizó en relación a los núcleos ^{13}C (Figura 13) y ^{29}Si (Figura 14).

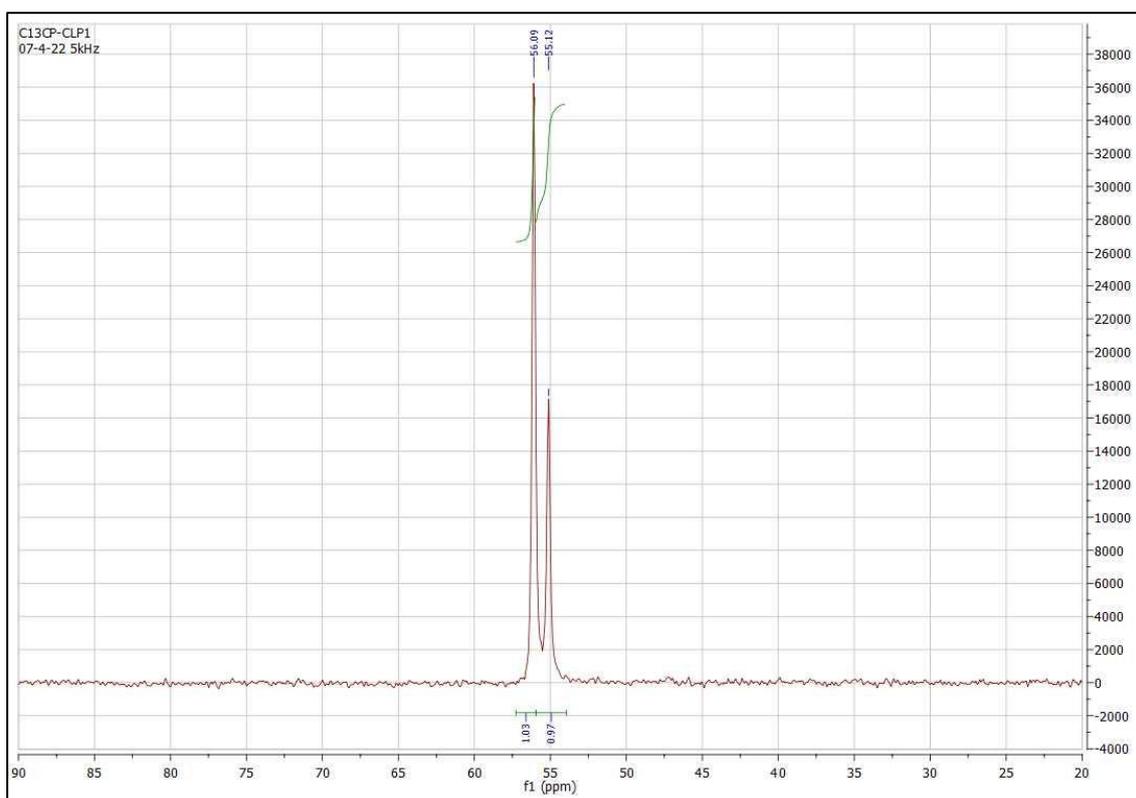


Figura 13.- Espectro de ^{13}C -RMN para el silicato laminar RUB-15.

Para este caso, los desplazamientos químicos obtenidos en el espectro de RMN de ^{13}C para el RUB-15 son: δ 55,70 (d, 4C, 4CH₃ de -N⁺-(CH₃)₄), es decir, los carbonos correspondientes a las moléculas de TMAOH usadas como agente director de estructura (SDA).

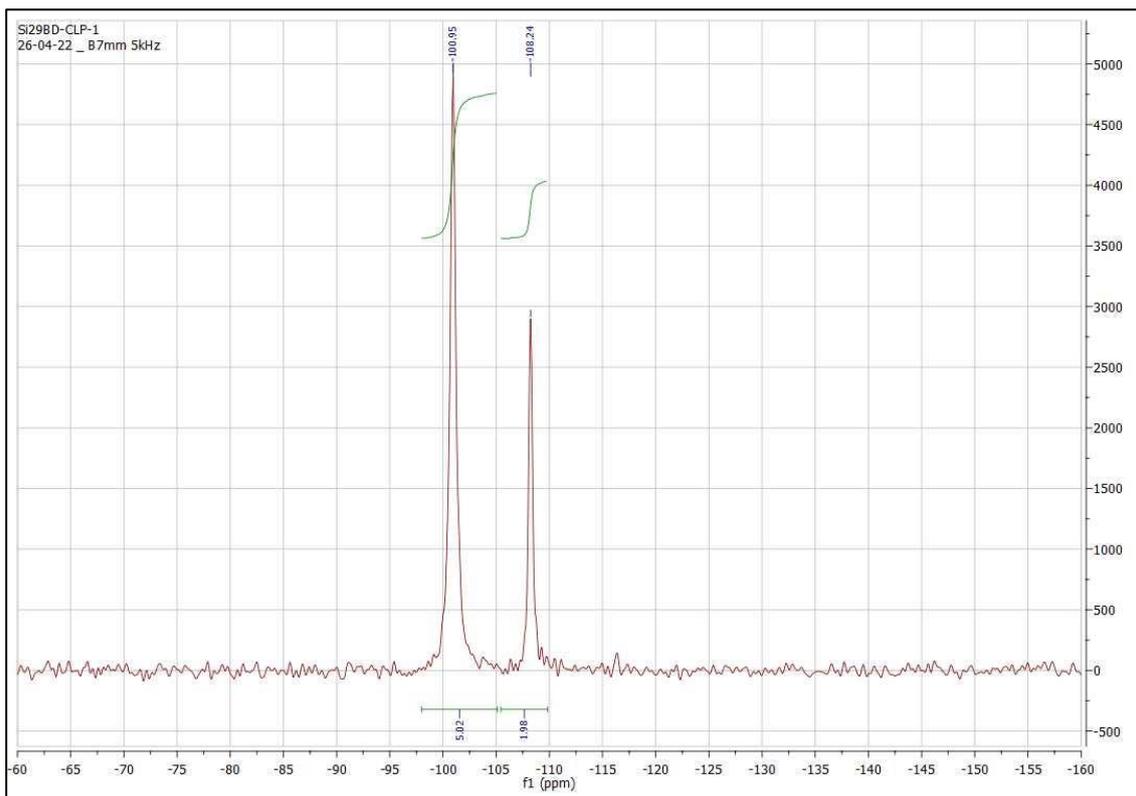


Figura 14.- Espectro de ^{29}Si -RMN para el silicato laminar RUB-15.

En el caso del espectro de RMN de ^{29}Si , se observa que los desplazamientos químicos obtenidos para el RUB-15 son: δ -108,24 (s, 2Si, silicio tipo Q^4), -100,95 (s, 5Si, silicio tipo Q^3). El primer valor corresponde a átomos de silicio tipo Q^4 [SiO_4], es decir, átomos de silicio formando tetraedros con otros SiO_4 y que conforman la estructura de las láminas silíceas del material RUB-15. Respecto al desplazamiento alrededor de -100, se corresponde a átomos de silicio de tipo Q^3 , es decir, silanoles [$\text{Si}(\text{O}_3)(\text{OH})$].

Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo de Alta Resolución

En las imágenes obtenidas para la muestra de silicato laminar RUB-15 mediante esta técnica (**Figura 15**), se puede distinguir fácilmente una conformación laminar, desde unidades de láminas definidas (**Figura 15a**) hasta conjuntos de éstas desde distintas perspectivas. Estas imágenes fueron tomadas mediante el detector de electrones secundarios SE2.

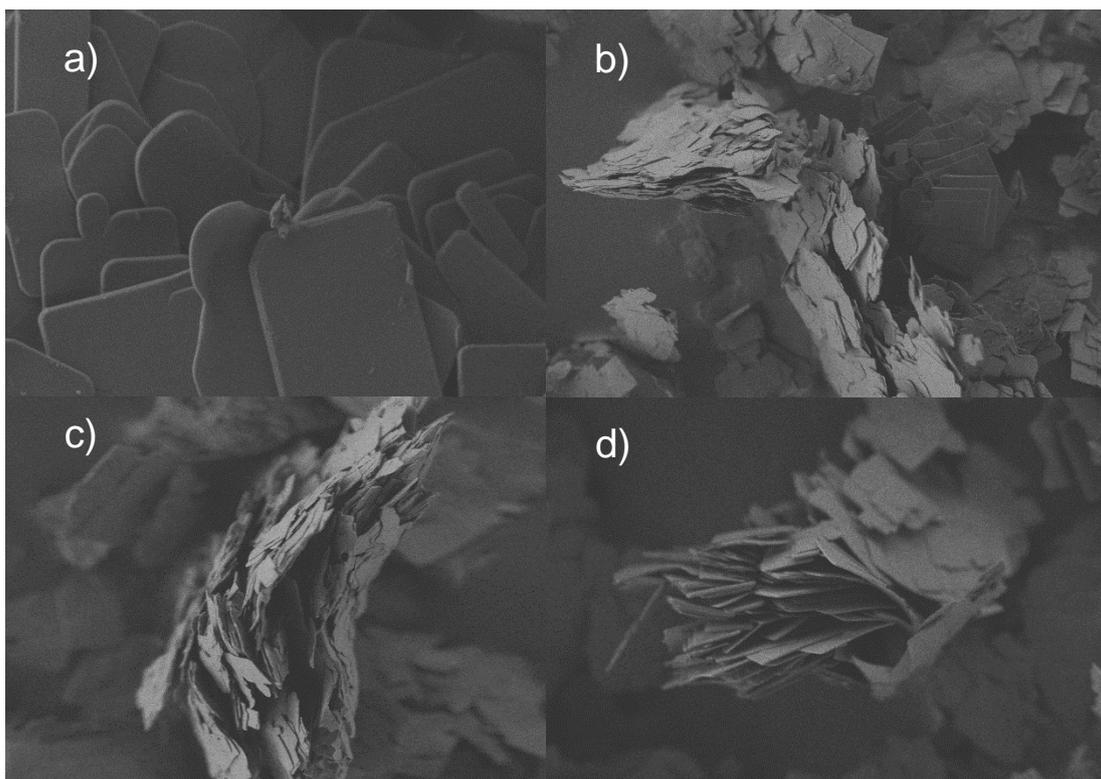


Figura 15.- Imágenes de HR-FESEM para la muestra de silicato laminar RUB-15.

4.1.2. SILICATO LAMINAR PROTONADO H-RUB-15.

El silicato laminar protonado H-RUB-15, ha sido caracterizado por las cinco técnicas comentadas: análisis elemental, análisis termogravimétrico, difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.

Análisis Elemental

Los valores procedentes del análisis elemental para el silicato laminar protonado H-RUB-15 son (**Tabla 11**):

Tabla 11.- Datos obtenidos del análisis elemental para H-RUB-15.

	N(%)	C(%)	H(%)	S(%)	O(%)	C/N	C/S
CLP-26	0,152	0,794	1,047	0,000	-	5,224	0,000

Como cabía de esperar en el intercambio protónico donde los protones desplazan los cationes TMA⁺ del espacio interlaminar, los valores correspondientes tanto al nitrógeno como al carbono descienden

significativamente. No obstante, aún sigue estando presente cierta cantidad de TMA⁺ ya que todavía se detecta contenido para los dos elementos comentados y, calculando la relación C/N, el valor es correcto ya que se aproxima al valor de 4C por cada N que presenta la molécula de TMAOH.

Análisis Termogravimétrico

En la **Figura 16** se puede ver reflejado el análisis termogravimétrico llevado a cabo para el silicato laminar protonado H-RUB-15. En esta imagen se pueden observar tres pérdidas de masa: la primera sucede alrededor a 90-100°C que, junto con una pérdida de masa relativamente pequeña, puede proceder de la desorción de las moléculas de agua adsorbidas físicamente. La segunda pérdida, ~200°C, se debe a la presencia de las moléculas de TMAOH que quedan todavía en el espacio interlaminar. Por último, la pérdida gradual que se produce a partir de los 300°C deriva de la condensación entre capas. Este hecho puede prolongarse debido a la presencia de moléculas orgánicas en la zona interlaminar que impiden la condensación – en este caso, TMA⁺ – y no sucede la condensación completa hasta que no son completamente eliminadas las moléculas de SDA.

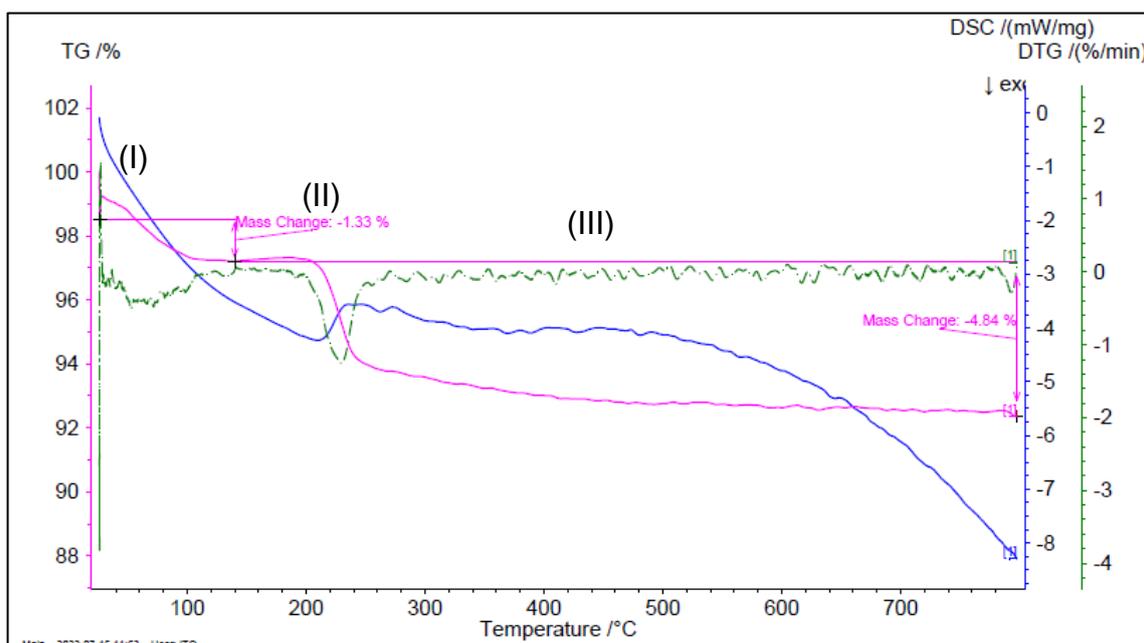


Figura 16.- Variación de la masa (%) (TG), de la velocidad (%/min) (DTG) y la calorimetría (mW/mg) (DSC) del silicato laminar protonado H-RUB-15 en función de la temperatura (°C).

Difracción de Rayos X

En esta parte del estudio, se prueban con distintas concentraciones de ácido clorhídrico, durante el proceso de intercambio protónico con el objetivo de poder definir las condiciones más favorables a la hora de sintetizar el material laminar. Las tres concentraciones en cuestión son: 0,05, 0,1 y 1M. A pesar de parecer las condiciones de trabajo más extremas, es con la concentración de 1M con la que se obtiene el material más cristalino (**Figura 17**) en comparación con, por ejemplo, la muestra obtenida con HCl 0,1M (**Figura 18**). Se puede observar que, conforme menor era la concentración del ácido, la muestra resulta menos cristalina debido a la anchura observada en las bandas de difracción comparadas con las obtenidas para el precursor laminar RUB-15 (**Figura 12**).

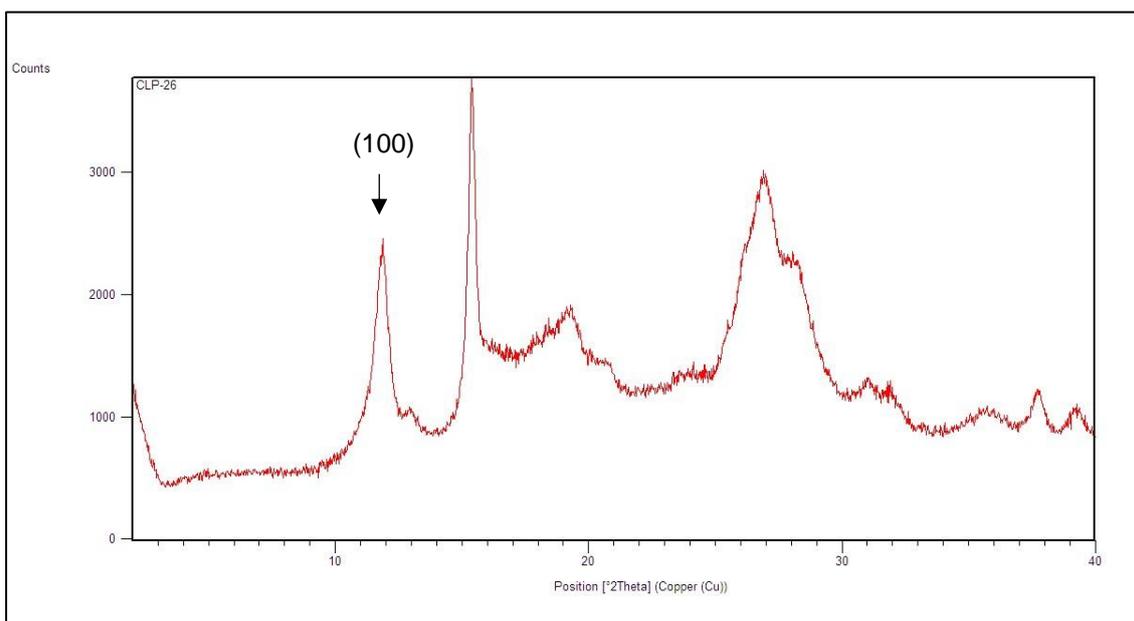


Figura 17.- Difractograma correspondiente a H-RUB-15, empleando HCl 1M.

En la **Tabla 12** se reflejan los valores de las distancias basales correspondientes a los distintos planos, siguiendo la misma deducción que se ha planteado para el silicato laminar RUB-15. Las distancias obtenidas son inferiores respecto a las del RUB-15 debido al intercambio de una molécula más grande (TMA^+) por otra de tamaño más reducido (H^+). Esta contracción en el espacio existente entre láminas inorgánicas del silicato se puede observar en los valores de los ángulos de los respectivos planos, ya que se encuentran más

desplazados hacia la derecha como se observa para la banda de difracción (100).

Tabla 12.- Valores obtenidos de los planos de reflexión y de las distancias basales correspondientes al silicato laminar protonado H-RUB-15 sintetizado.

Plano	Ángulo 2θ	d-spacing (Å)
(100)	11,86	7,44

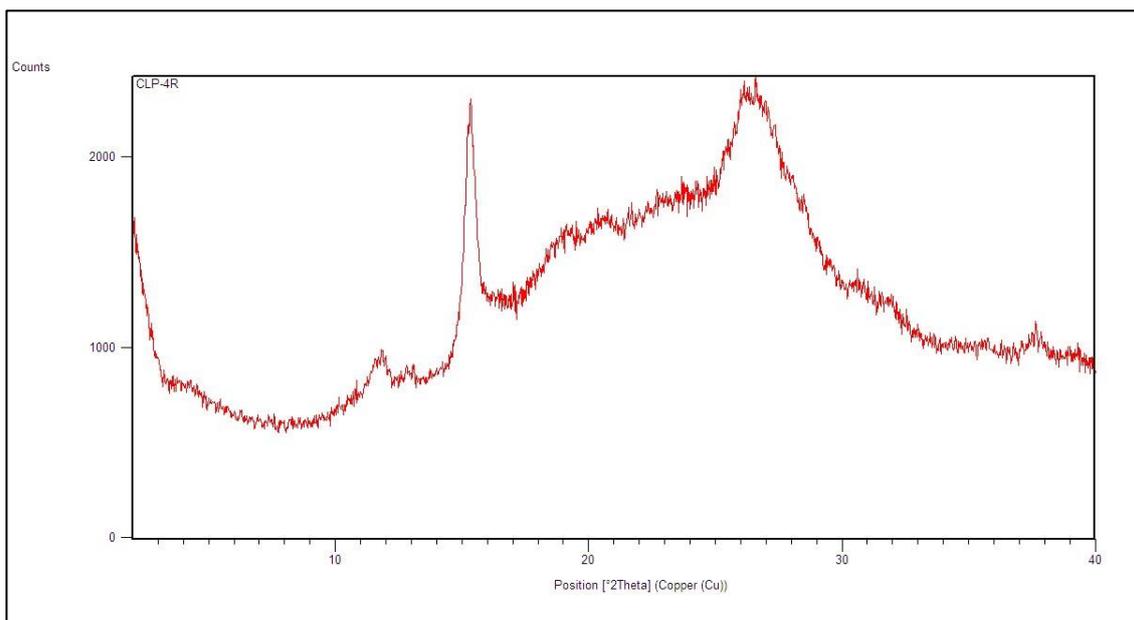


Figura 18.- Difractograma correspondiente a H-RUB-15, empleando HCl 0,1M.

Resonancia Magnética Nuclear

La muestra de silicato laminar protonado H-RUB-15 se analiza en relación a los núcleos ^{13}C y ^{29}Si (**Figura 19**). Por lo que respecta al espectro para el núcleo de ^{13}C , no se ha adjuntado en el trabajo debido a que no se pueden identificar las señales de forma clara. No obstante, sí se puede analizar las señales obtenidas para el núcleo ^{29}Si . Los desplazamientos químicos obtenidos para el H-RUB-15 son: δ -113,72 (s, 1Si, silicio tipo Q^4), -104,55 (s, 2Si, silicio tipo Q^3). Al igual que sucede para el silicato laminar, en el espectro del H-RUB-15 se encuentra tanto la señal relacionada con átomos de silicio tipo Q^4 [SiO_4], como la que se corresponde a átomos de silicio de tipo Q^3 , es decir, silanoles presentes en la superficie de las láminas [$\text{Si}(\text{O}_3)(\text{OH})$].

Las intensidades de las señales son significativamente superiores a las obtenidas para el silicato laminar RUB-15, tanto para los silicios que conforman el material laminar como los que se encuentran en la superficie. No obstante, la proporción de los dos tipos de silicios presentes en el material se mantiene relativamente constante.

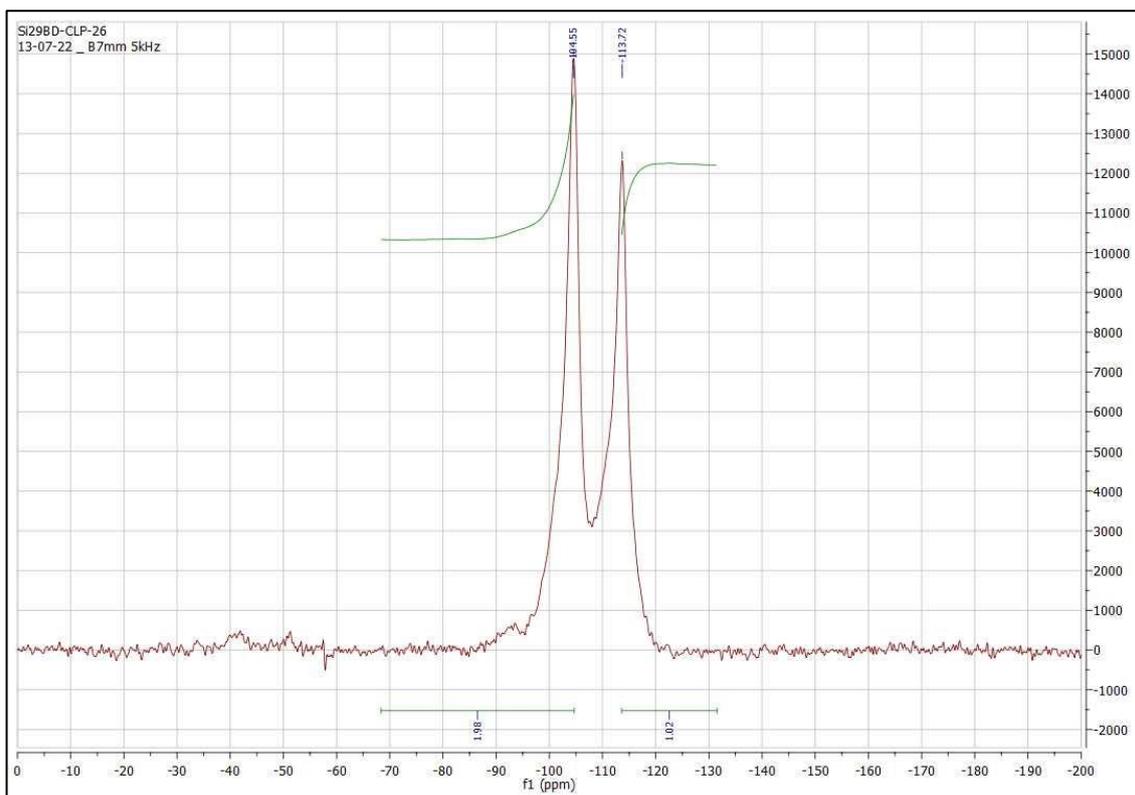


Figura 19.- Espectro de ^{29}Si -RMN para el silicato laminar protonado H-RUB-15

Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo de Alta Resolución

Para el silicato laminar protonado H-RUB-15 se obtienen imágenes desde distintas perspectivas (**Figura 20**) empleando el detector de electrones secundarios SE2. Como se puede observar en la forma de las láminas, el material ha padecido una significativa pérdida de cristalinidad asociada al tratamiento ácido de intercambio llevado a cabo, detectándose láminas apiladas con forma irregular y fragmentadas.

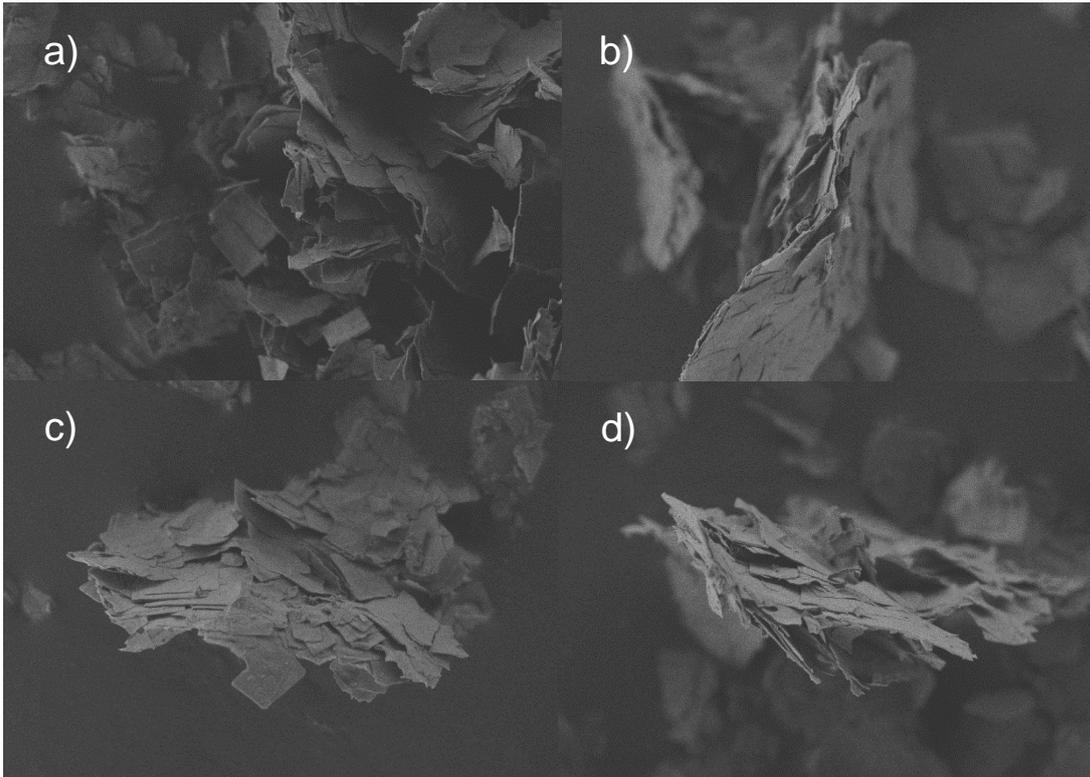


Figura 20.- Imágenes de HR-FESEM para la muestra de H-RUB-15.

4.1.3. SILICATO LAMINAR HINCHADO.

El silicato laminar hinchado ha sido caracterizado por las tres técnicas comentadas: análisis termogravimétrico, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.

Análisis Elemental

Los valores que se esperarían obtener para el producto resultante del hinchamiento sería un aumento del porcentaje de N, C e H, ya que son los elementos que contiene el agente hinchante, en este caso, n-hexilamina.

Análisis Termogravimétrico

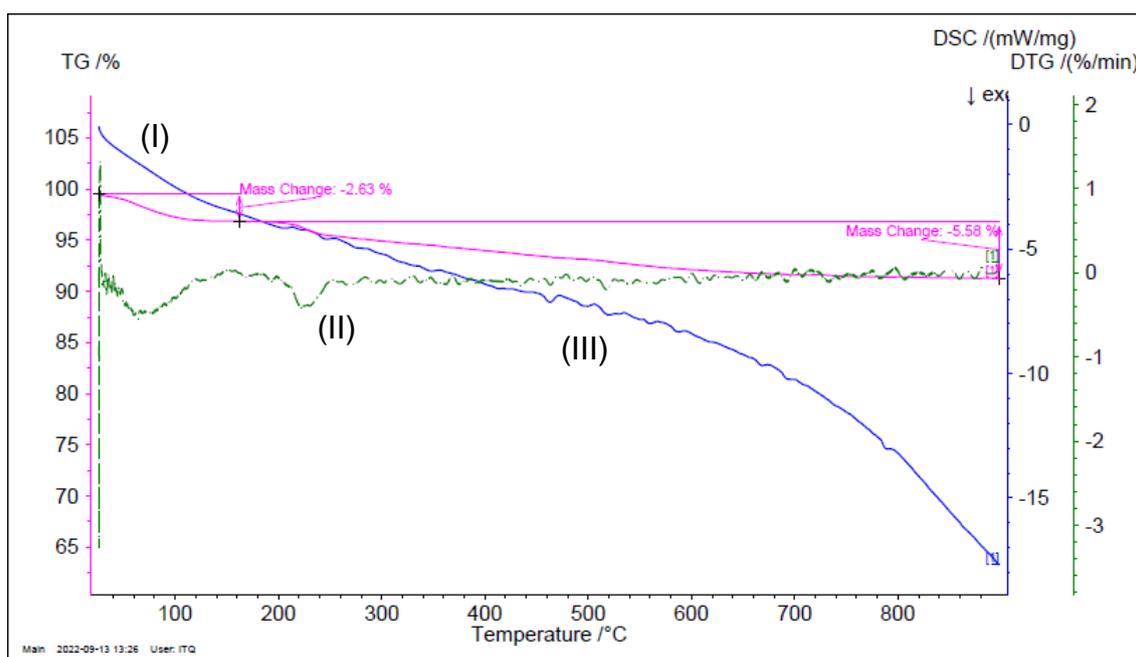


Figura 21.- Variación de la masa (%) (TG), de la velocidad (%/min) (DTG) y la calorimetría (mW/mg) (DSC) del silicato laminar hinchado en función de la temperatura (°C).

El análisis termogravimétrico descrito en la **Figura 21** para el producto resultante de la etapa de hinchamiento presenta tres pérdidas de masa. La primera, ubicada a una $T^a \sim 90^\circ\text{C}$, corresponde a la desorción de las moléculas de agua en la estructura y a la pérdida de humedad. La segunda pérdida se da sobre los 200°C y está relacionada con la salida de la estructura de la n-hexilamina. Por último, al igual que en los otros análisis termogravimétricos, se da una pérdida gradual a partir de los 300°C derivada de la condensación entre capas.

Difracción de Rayos X

Comparando con el difractograma correspondiente al silicato laminar protonado (**Figura 17**), el difractograma del silicato laminar hinchado (**Figura 22**) presenta una gran similitud, siendo detectado incluso una pérdida adicional de cristalinidad por la poca resolución que presentan ciertos picos de difracción. Este resultado induciría a pensar que la etapa de hinchamiento no ha sido satisfactoria.

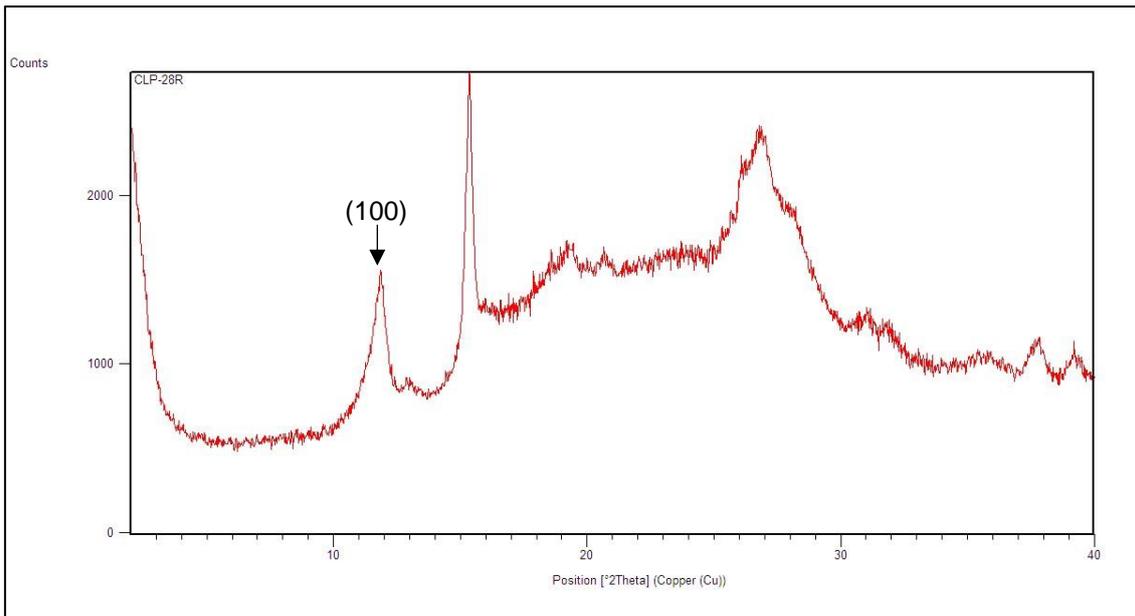


Figura 22.- Difractograma correspondiente al silicato laminar resultante de la etapa de hinchamiento.

Se procede a calcular la distancia basal correspondiente a cada plano, en base a la expresión de la Ley de Bragg descrita anteriormente (**Tabla 13**).

Tabla 13.- Valores obtenidos de los planos de reflexión y de las distancias basales correspondientes al producto resultante de la etapa de hinchamiento.

Plano	Ángulo 2θ	d-spacing (Å)
(100)	11,74	7,44

Los valores de las distancias basales no presentan una gran diferencia en comparación con los del silicato laminar protonado H-RUB-15 (**Tabla 12**). Las distancias basales son ligeramente superiores y los ángulos obtenidos para cada plano están débilmente desplazados hacia la izquierda.

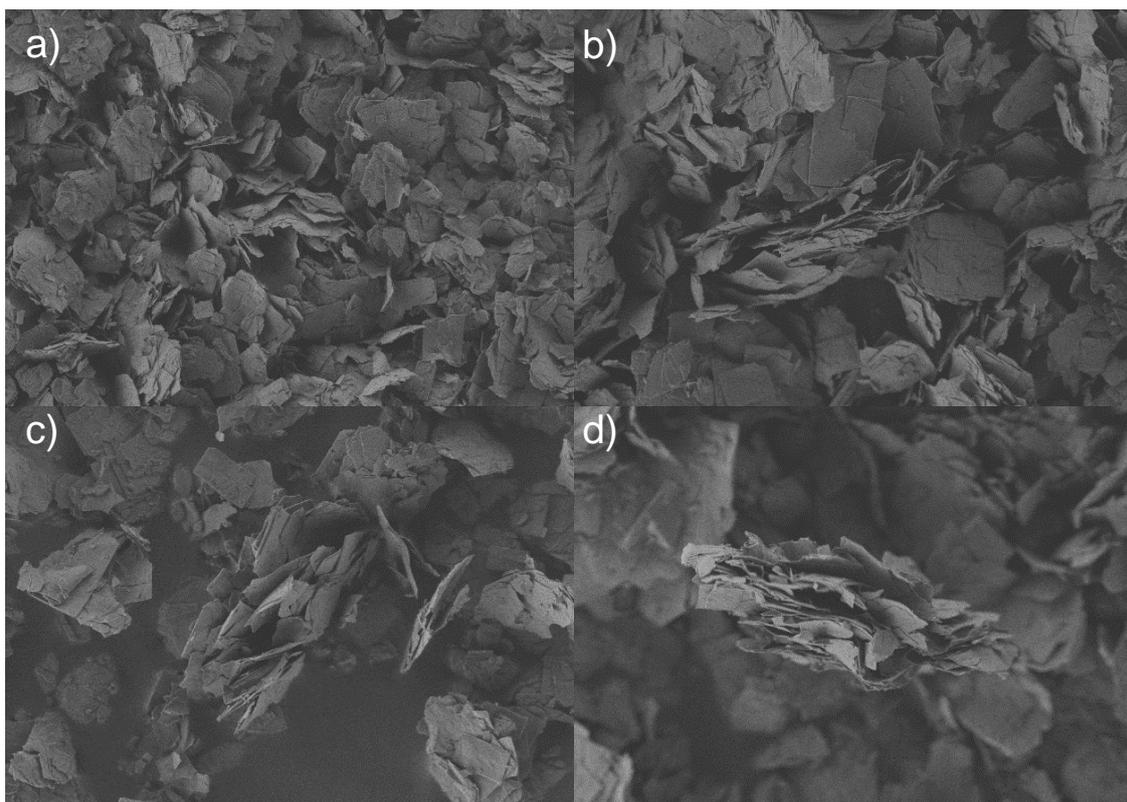


Figura 23.- Imágenes de HR-FESEM para la muestra resultante del proceso de hinchamiento.

Como se puede ver en las imágenes de la **Figura 23**, el producto resultante de la etapa de hinchamiento se ha deteriorado todavía más, en comparación con el material protonado. Las unidades laminares con formas rectangulares que en un primer momento se observaban para el RUB-15 (**Figura 15**), ya no se distinguen en las imágenes que se han obtenido. No obstante, se puede observar el solapamiento de las distintas láminas, unas sobre otras. Estas imágenes fueron tomadas con el detector de electrones secundarios SE2.

4.1.4. SILICATO LAMINAR FUNCIONALIZADO.

4.1.4.1. RUB-15 FUNCIONALIZADO (MÉTODO CONVENCIONAL).

Los silicatos laminares funcionalizados con distintos organosilanos han sido caracterizados por dos técnicas comentadas: análisis termogravimétrico y difracción de rayos X.

Análisis Elemental

Después de la etapa de anclaje de los organosilanos, los valores de los distintos elementos en el análisis elemental deberían de aumentar, de forma general. Por lo que respecta al anclaje de (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano, la proporción de nitrógeno debería mantenerse mientras que la del carbono y el hidrógeno debería aumentar ya que la sustitución de los organosilanos se da sobre los grupos silanoles de la superficie. La proporción que cabe destacar, principalmente, es la de azufre ya que el organosilano contiene este elemento.

Por lo que respecta al 3-(dimetoximetilsilil)propilamina, sucedería lo mismo que se ha descrito anteriormente para las proporciones de carbono e hidrógeno, mientras la presencia de azufre sería nula. La proporción del nitrógeno aumentaría ya que este organosilano se caracteriza por presentar un grupo amino en uno de sus extremos.

Análisis Termogravimétrico

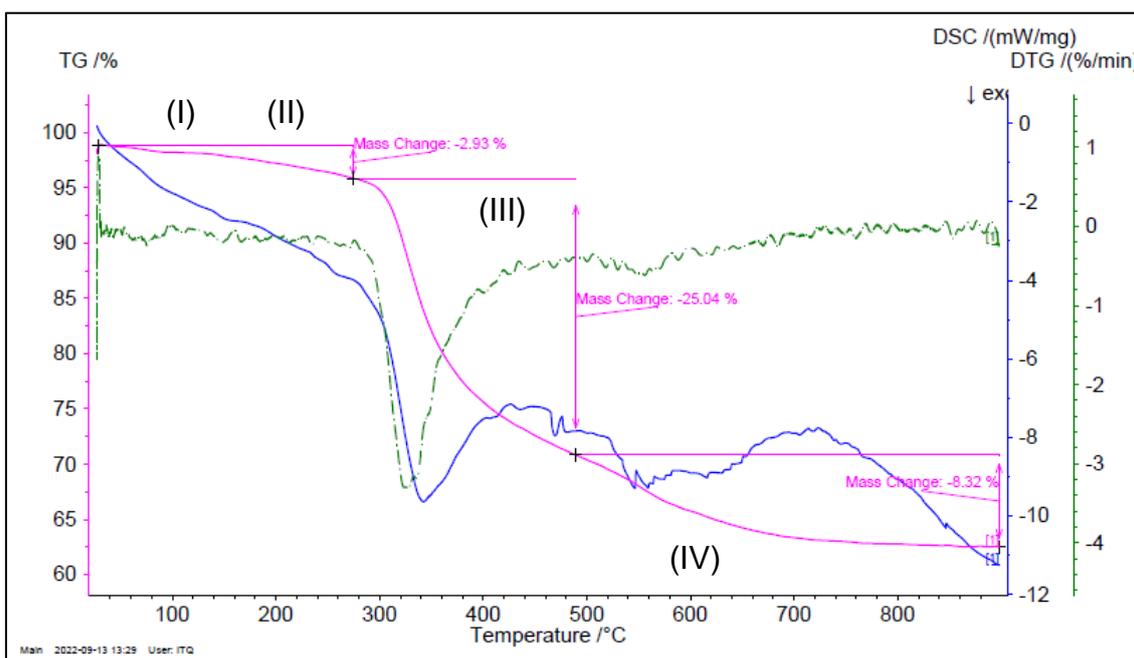


Figura 24.- Variación de la masa (%) (TG), de la velocidad (%/min) (DTG) y la calorimetría (mW/mg) (DSC) del silicato funcionalizado con (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano en función de la temperatura (°C).

El análisis termogravimétrico del producto resultante del anclaje realizado con (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano (**Figura 24**) presenta cuatro pérdidas de masa: la primera y la segunda, ubicadas alrededor de 100-200°C,

posiblemente se deban a las moléculas de agua adsorbidas en la estructura y la n-hexilamina presente. La tercera pérdida sobre 300°C se debe a la eliminación de la estructura de la parte orgánica del organosilano introducido y, finalmente, la cuarta pérdida (~500°C) se debe a moléculas de agua de deshidroxilación asociadas a la condensación entre capas que ocurre a elevadas temperaturas. En este caso, teniendo en cuenta que el proceso de hinchamiento se considera que no fue exitosa, se podría pensar que la presencia de moléculas del organosilano que contiene grupos mercaptopropil ha ocurrido en la superficie de cristales o en defectos estructurales, más que en el espacio interlaminar en su mayoría.

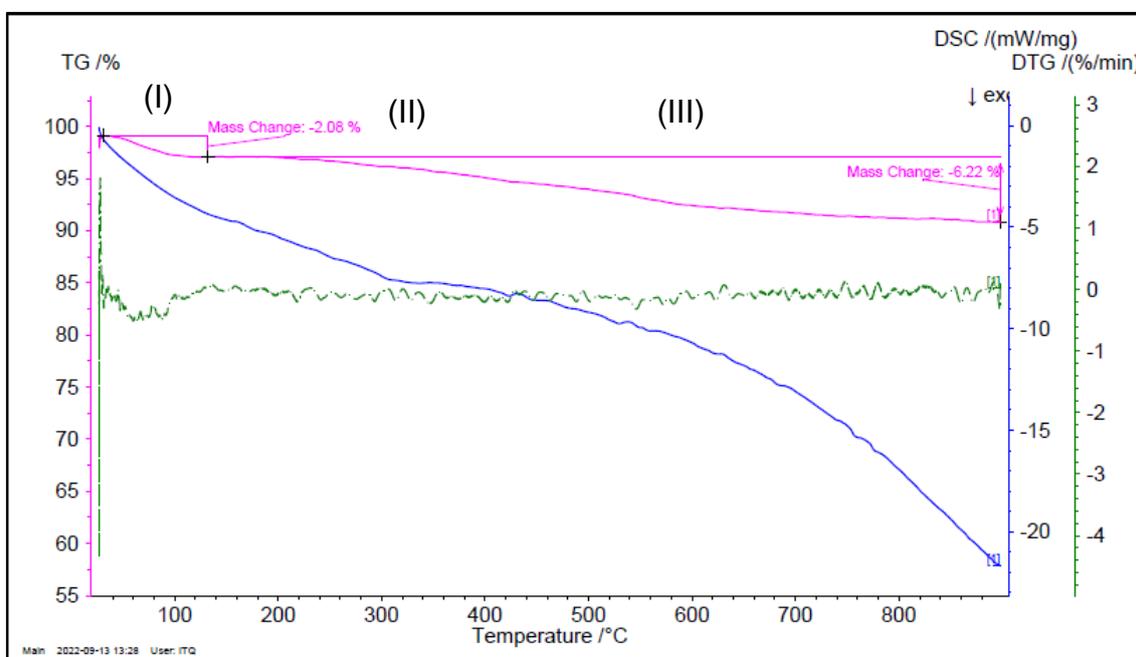


Figura 25.- Variación de la masa (%) (TG), de la velocidad (%/min) (DTG) y la calorimetría (mW/mg) (DSC) del silicato funcionalizado con 3-(dimetoximetilsilil)propilamina en función de la temperatura (°C).

Respecto a la situación del análisis termogravimétrico del silicato funcionalizado con 3-(dimetoximetilsilil)propilamina, únicamente se observan tres pérdidas de masa: la primera, ubicada alrededor de los 100°C, corresponde a la pérdida de las moléculas de agua adsorbidas en la estructura laminar. Respecto a las otras dos pérdidas, las cuales se encuentran solapadas, corresponden a la eliminación de la n-hexilamina (~200°C) y a la condensación de capas una vez el agente hinchante ha sido desplazado de la estructura. Este

hecho da a entender que el anclaje por parte del organosilano 3-(dimetoximetilsilil)propilamina no se ha llevado a cabo ya que la variación de la masa en función de la temperatura es similar a la del material tras a la de la etapa de hinchamiento.

Difracción de Rayos X

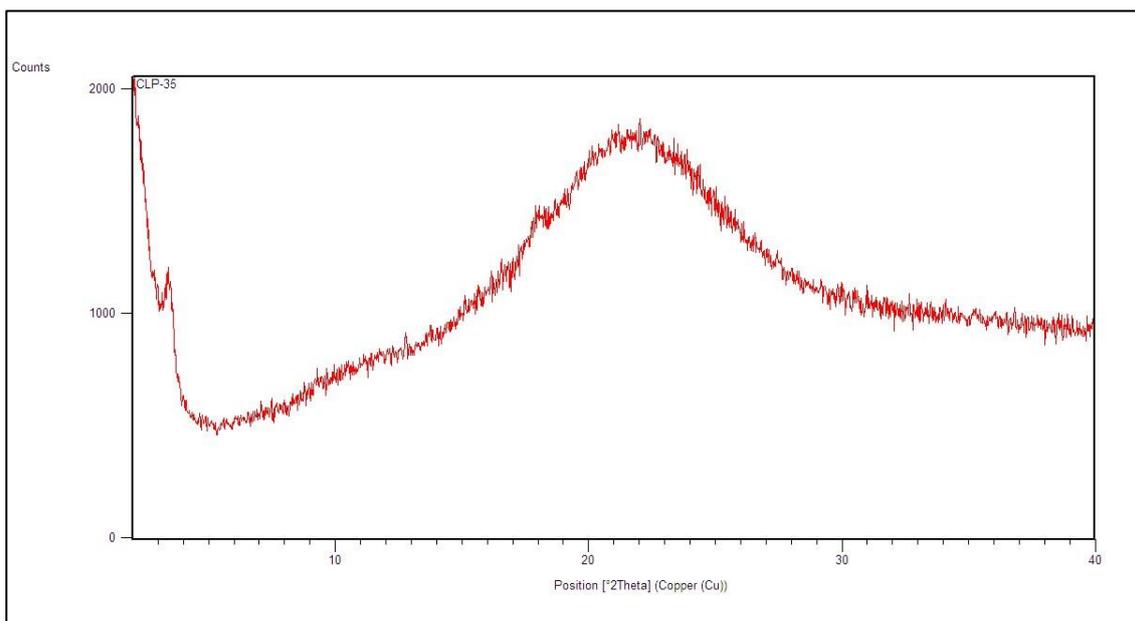


Figura 26.- Difractograma correspondiente al producto resultante del anclaje del organosilano (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano.

Los difractogramas correspondientes a los productos resultantes de la etapa de anclaje convencional (**Figura 26, Figura 27**) reflejan la generación de estructuras de muy baja cristalinidad resultantes tras las diferentes etapas post-síntesis (intercambio protónico, hinchamiento y pilarización con organosilanos) llevadas a cabo durante el proceso experimental.

Evidentemente, resulta complicado calcular las distancias basales correspondientes a los planos ya que no se pueden distinguir muchas bandas de difracción. No obstante, en el caso de la intercalación con el organosilano que contiene grupos alquil-tiol, se observa una banda de difracción de baja intensidad a bajos ángulos que podría indicar cierta intercalación de moléculas organosilíceas en el espacio interlaminar.

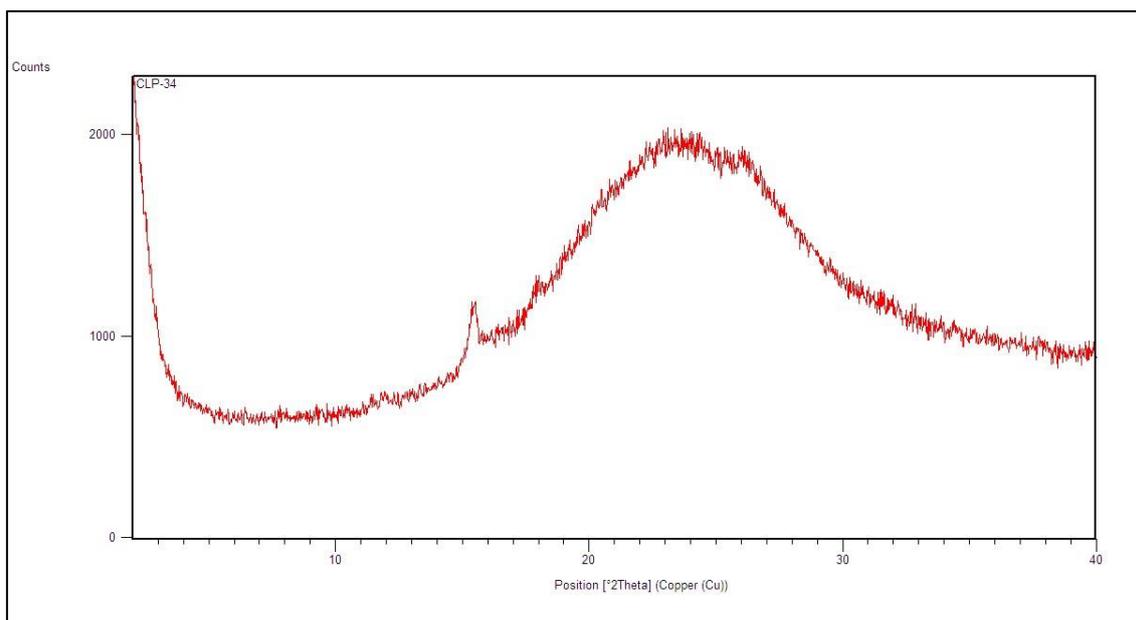


Figura 27.- Difractograma correspondiente al producto resultante del anclaje del organosilano 3-(dimetoximetilsilil)propilamina.

4.1.4.2. RUB-15 FUNCIONALIZADO SIN INTERCAMBIO CATIONICO.

Los silicatos laminares funcionalizados con distintos organosilanos omitiendo la etapa de intercambio protónico han sido caracterizados por cuatro técnicas comentadas: análisis termogravimétrico, difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.

Análisis Elemental

Los valores esperados para el análisis elemental posiblemente sean cercanos a los valores obtenidos para el silicato laminar RUB-15 ya que, conforme se puede observar en el resto de técnicas de caracterización, parece que el anclaje del organosilano sin intercambio catiónico no se ha originado, tanto para el anclaje mediante (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano como para el anclaje mediante 3-(dimetoximetilsilil)propilamina.

Análisis Termogravimétrico

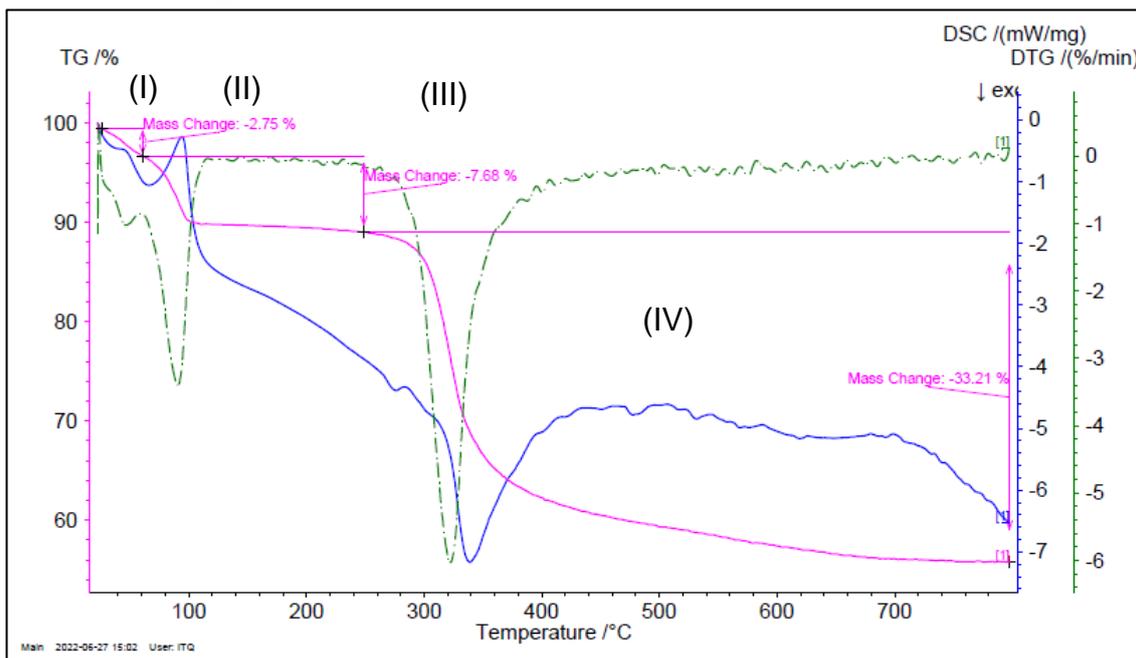


Figura 28.- Variación de la masa (%) (TG), de la velocidad (%/min) (DTG) y la calorimetría (mW/mg) (DSC) del silicato funcionalizado con (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano sin intercambio catiónico en función de la temperatura (°C).

Como se puede observar en el análisis termogravimétrico llevado a cabo para los dos productos resultantes del anclaje sin intercambio catiónico (**Figura 28, Figura 29**), la representación es muy similar a la obtenida para la muestra del silicato laminar RUB-15. Es decir, sin intercambio catiónico, el anclaje del respectivo no se lleva a cabo.

Al igual que para el material laminar, se observan cuatro pérdidas de masa. A una temperatura cercana a los 80°C, se observa la primera pérdida y, seguidamente, se observa la segunda pérdida de masa sobre los 100°C. Ambas se dan por la eliminación de moléculas de H₂O tanto en forma de humedad que pueda presentar el material debido al lavado posterior a la filtración, como coordinadas en la zona interlaminar del silicato. Alrededor de los 300°C, se produce la pérdida derivada de la descomposición del agente director de estructura TMAOH. Finalmente, a partir de los 500°C se observa una ligera pérdida debido a la condensación de las capas laminares una vez las moléculas orgánicas han sido eliminadas de la zona interlaminar.

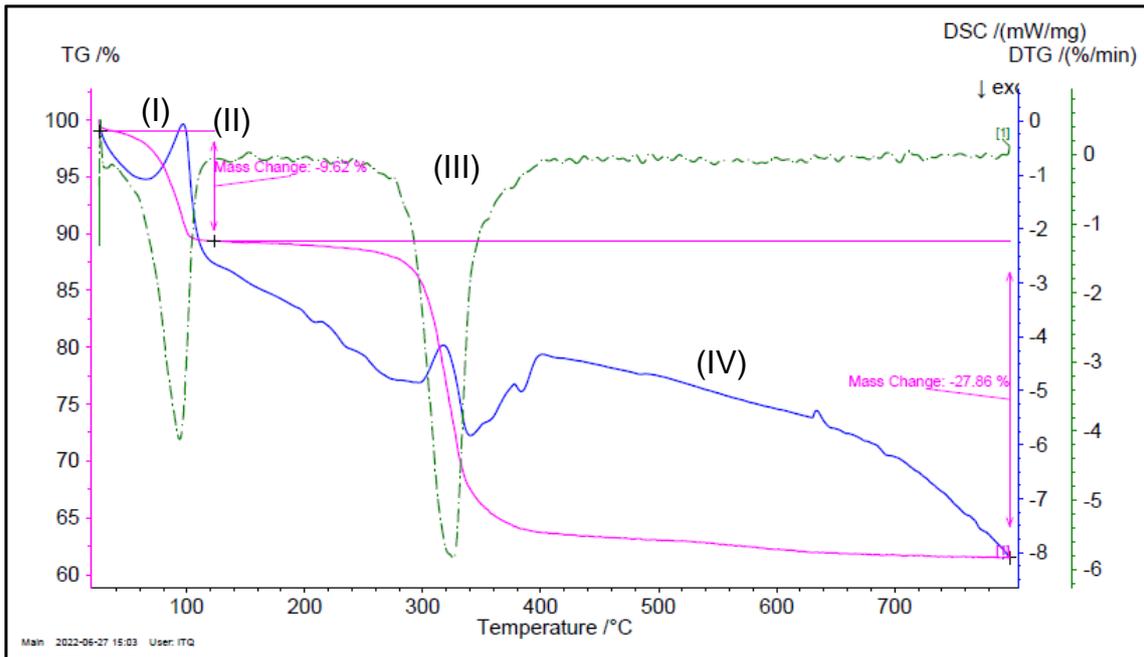


Figura 29.- Variación de la masa (%) (TG), de la velocidad (%/min) (DTG) y la calorimetría (mW/mg) (DSC) del silicato funcionalizado con 3-(dimetoximetilsilil)propilamina sin intercambio catiónico en función de la temperatura (°C).

En la **Figura 29** se pueden observar las mismas pérdidas de masa descritas para la **Figura 28**, únicamente destacar el solapamiento que se produce de las dos primeras en el intervalo de temperaturas 80-100°C.

Difracción de Rayos X

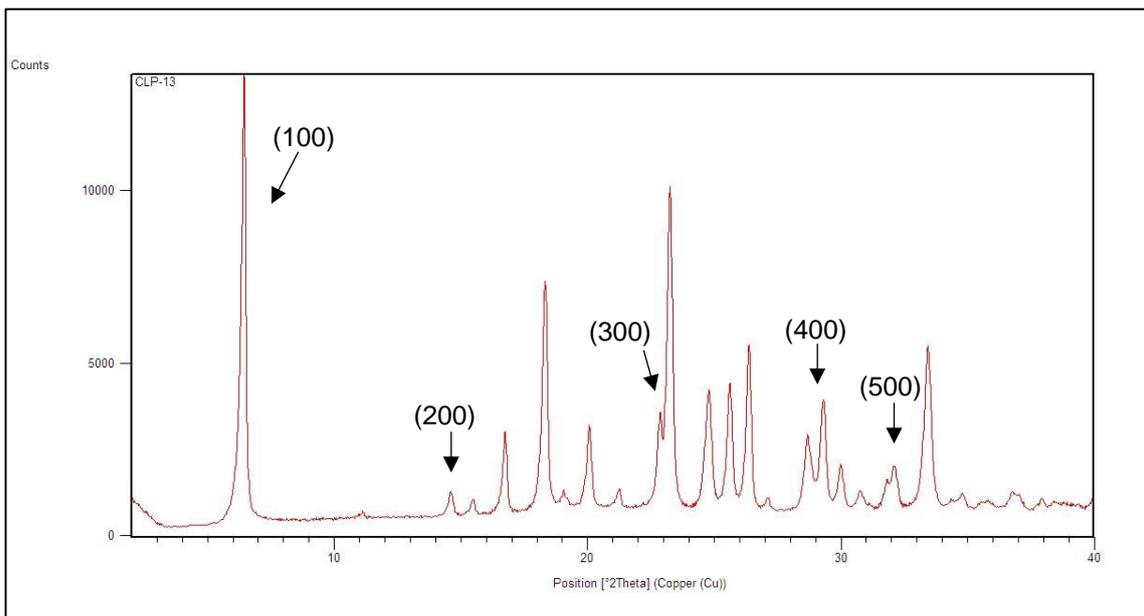


Figura 30.- Difractograma correspondiente al producto resultante del anclaje del organosilano (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano sin intercambio catiónico.

A primera vista, la forma de los difractogramas correspondientes al organosilano (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano (**Figura 30**) y al organosilano 3-(dimetoximetilsilil)propilamina (**Figura 31**) es parecida a la obtenida para el silicato laminar RUB-15 (**Figura 12**), nuevamente. Como ya se ha nombrado en el resto de los resultados de la caracterización, parece que el anclaje no se ha llevado a cabo al obviar la etapa del tratamiento ácido. Para reforzar esta afirmación, se procede al cálculo de las distancias basales correspondientes (**Tabla 14**, **Tabla 15**) en función de la Ley de Bragg.

Tabla 14.- Valores obtenidos de los planos de reflexión y de las distancias basales correspondientes al producto resultante del anclaje del organosilano (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano sin intercambio catiónico.

Plano	Ángulo 2 θ	d-spacing (Å)
(100)	6,46	13,67
(200)	14,63	6,05
(300)	22,88	3,88
(400)	29,35	3,04
(500)	32,14	2,78

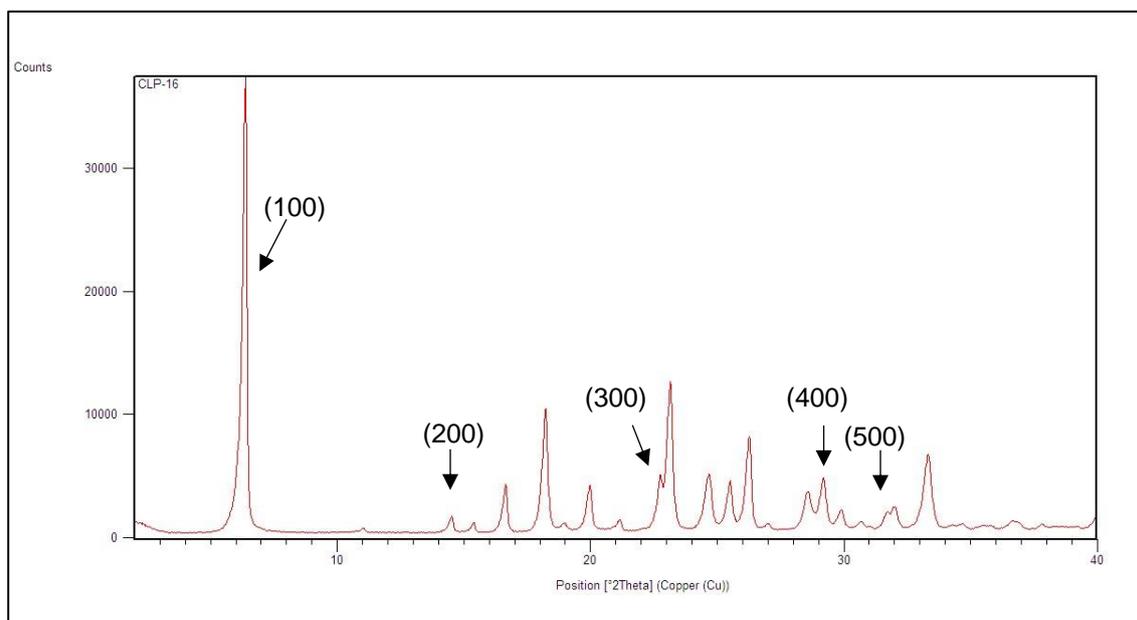


Figura 31.- Difractograma correspondiente al producto resultante del anclaje del organosilano 3-(dimetoximetilsilil)propilamina sin intercambio catiónico.

Tabla 15.- Valores obtenidos de los planos de reflexión y de las distancias basales correspondientes al producto resultante del anclaje del organosilano 3-(dimetoximetilsilil)propilamina sin intercambio catiónico.

Plano	Ángulo 2θ	d-spacing (Å)
(100)	6,39	13,83
(200)	14,60	6,08
(300)	22,77	3,90
(400)	29,24	3,05
(500)	31,76	2,81

Como se puede observar analizando los valores obtenidos para las distancias basales para ambos procesos, no se produce una gran variación con respecto al silicato laminar RUB-15. Por tanto, se puede deducir que el espesor de la lámina calculada para RUB-15 también se cumple para los productos resultantes del anclaje de los organosilanos omitiendo la etapa de intercambio catiónico, es decir, 8,75-7,75 Å como promedio de los dos valores, aproximadamente.

Resonancia Magnética Nuclear

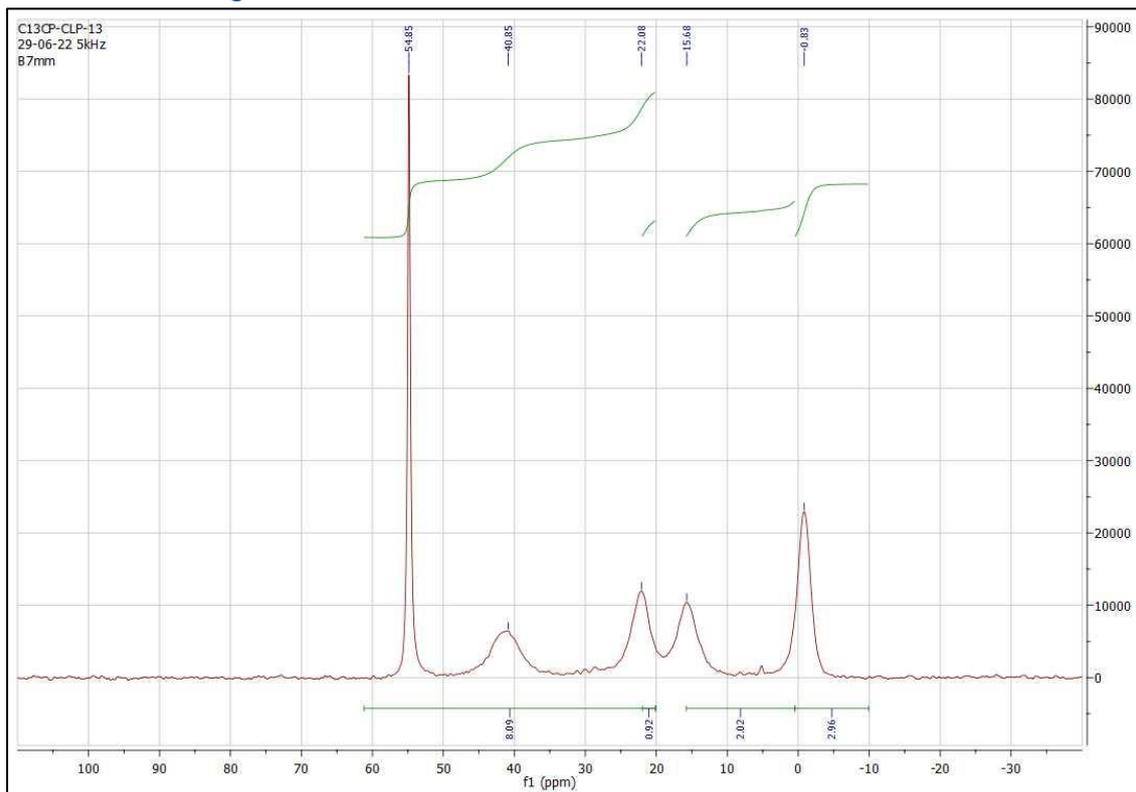


Figura 32.- Espectro de ^{13}C -RMN para el producto resultante del anclaje del organosilano (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano sin intercambio catiónico.

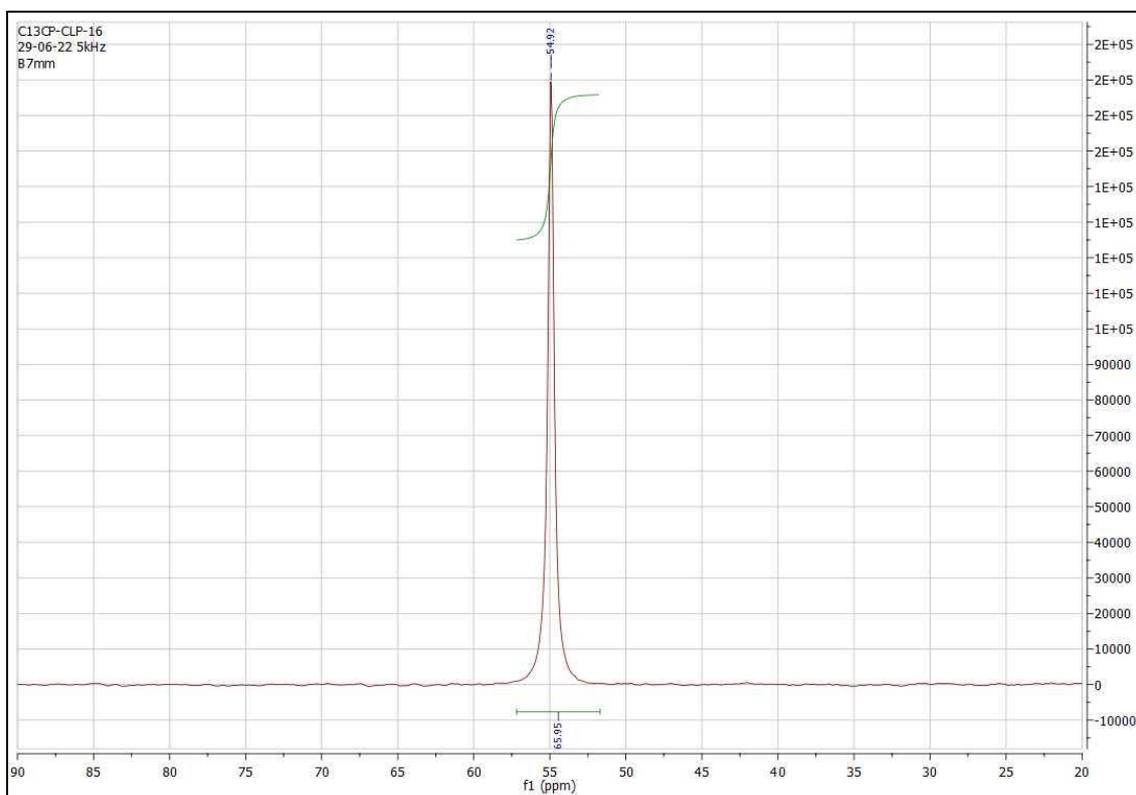


Figura 33.- Espectro de ^{13}C -RMN para el producto resultante del anclaje del organosilano 3-(dimetoximetilsilil)propilamina sin intercambio catiónico.

Los desplazamientos químicos obtenidos en el espectro de RMN de ^{13}C para el RUB-15 funcionalizado con (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano omitiendo la etapa de intercambio catiónico (**Figura 32**) son: δ -0,83 (s, 3C, correspondientes a los grupos $-\text{Si}(\text{MeO})_2\text{CH}_3$), 15,68 (s, 2C, correspondientes a la cadena alifática del organosilano, posiblemente los dos C más cercanos al silicio, $-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 22,08 (s, 1C, correspondiente a la cadena alifática del organosilano, posiblemente al C más cercano al tiol, $-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 40,85 y 54,85 (s,s, 8C, correspondientes a los carbonos del TMA^+ , $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_4$).

Los desplazamientos químicos obtenidos en el espectro de RMN de ^{13}C para el RUB-15 funcionalizado con 3-(dimetoximetilsilil)propilamina omitiendo la etapa de intercambio catiónico (**Figura 33**) son: δ 54,92 (s, 66C, correspondientes a los carbonos del TMA^+ , $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_4$).

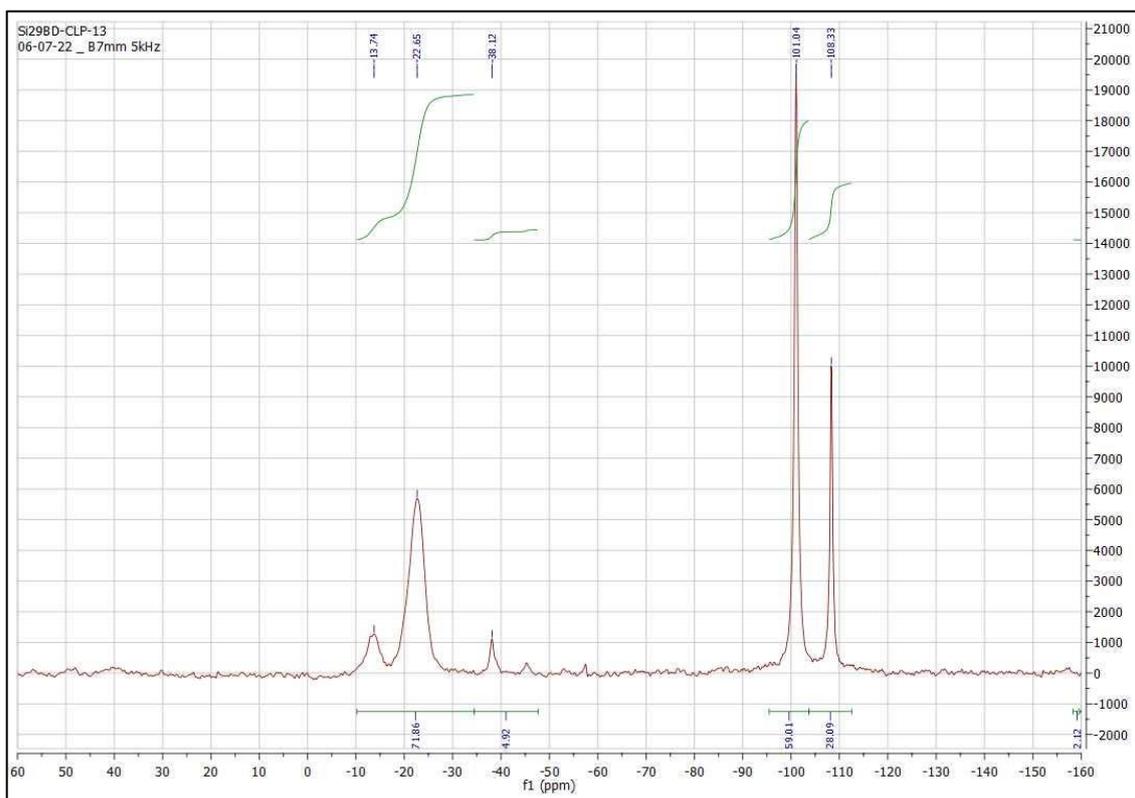


Figura 34.- Espectro de ^{29}Si -RMN para el producto resultante del anclaje del organosilano (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano sin intercambio catiónico.

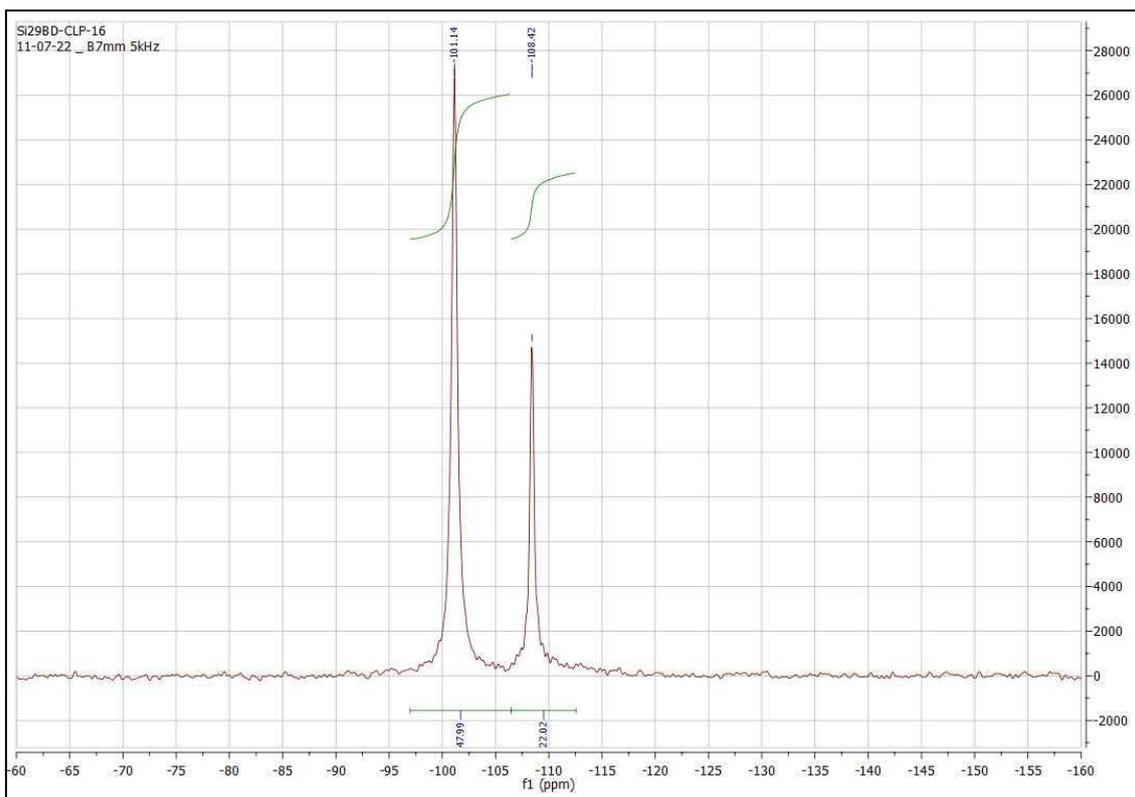


Figura 35.- Espectro de ^{29}Si -RMN para el producto resultante del anclaje del organosilano 3-(dimetoximetilsilil)propilamina sin intercambio catiónico.

Los desplazamientos químicos obtenidos en el espectro de RMN de ^{29}Si para el RUB-15 funcionalizado con (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano omitiendo la etapa de intercambio catiónico (**Figura 34**) son: δ -108,33 (s, 28Si, corresponde al silicio tipo Q^4 [SiO_4] el cual forma la estructura de la lámina), -101,04 (s, 59Si, corresponde al silicio tipo Q^3 , es decir, silanoles [$\text{Si}(\text{O}_3)(\text{OH})$]), -38,12 (s, 5Si), -22,65 y -13,74 (s, s, 72Si) los cuales corresponden al silicio tipo Q^1 con estructura [$\text{Si}(\text{OSi})(\text{OH})_3$].

Los desplazamientos químicos obtenidos en el espectro de RMN de ^{29}Si para el RUB-15 funcionalizado con 3-(dimetoximetilsilil)propilamina omitiendo la etapa de intercambio catiónico (**Figura 35**) son: δ -108,42 (s, 22Si, corresponde al silicio tipo Q^4 [SiO_4] el cual forma la estructura silíceo laminar), -101,14 (s, 48Si, corresponde al silicio tipo Q^3 , es decir, silanoles [$\text{Si}(\text{O}_3)(\text{OH})$]).

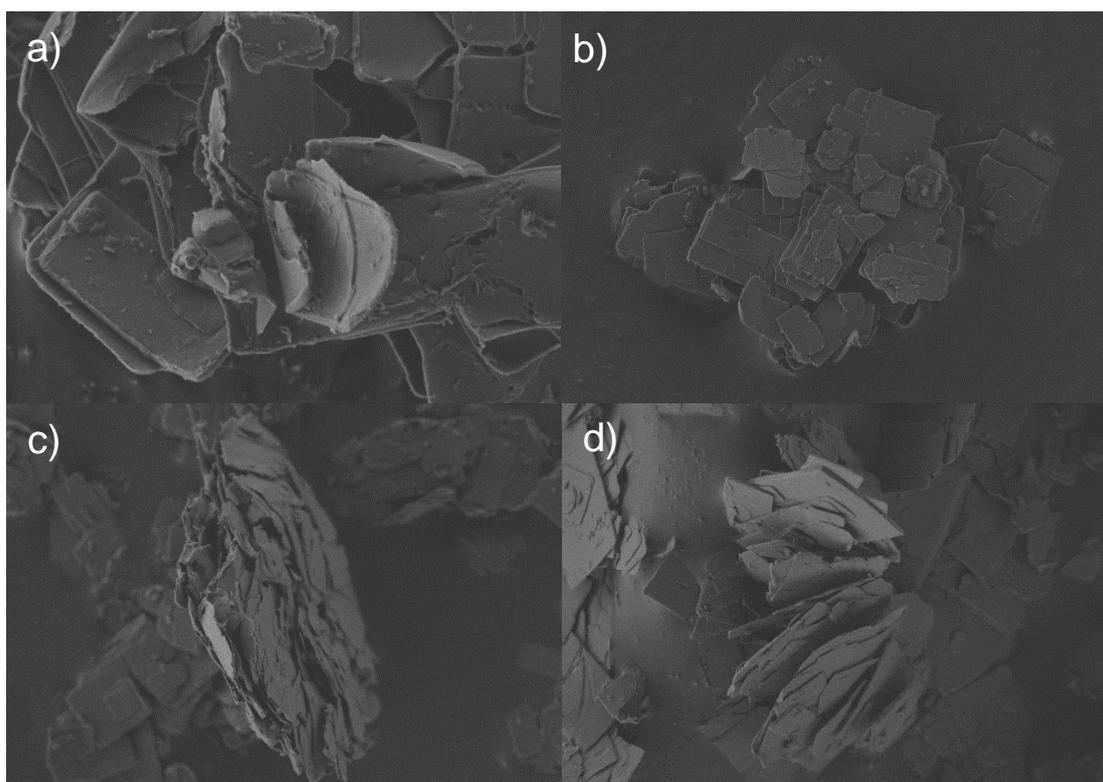


Figura 36.- Imágenes de HR-FESEM para la muestra resultante del anclaje del organosilano (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano sin intercambio catiónico.

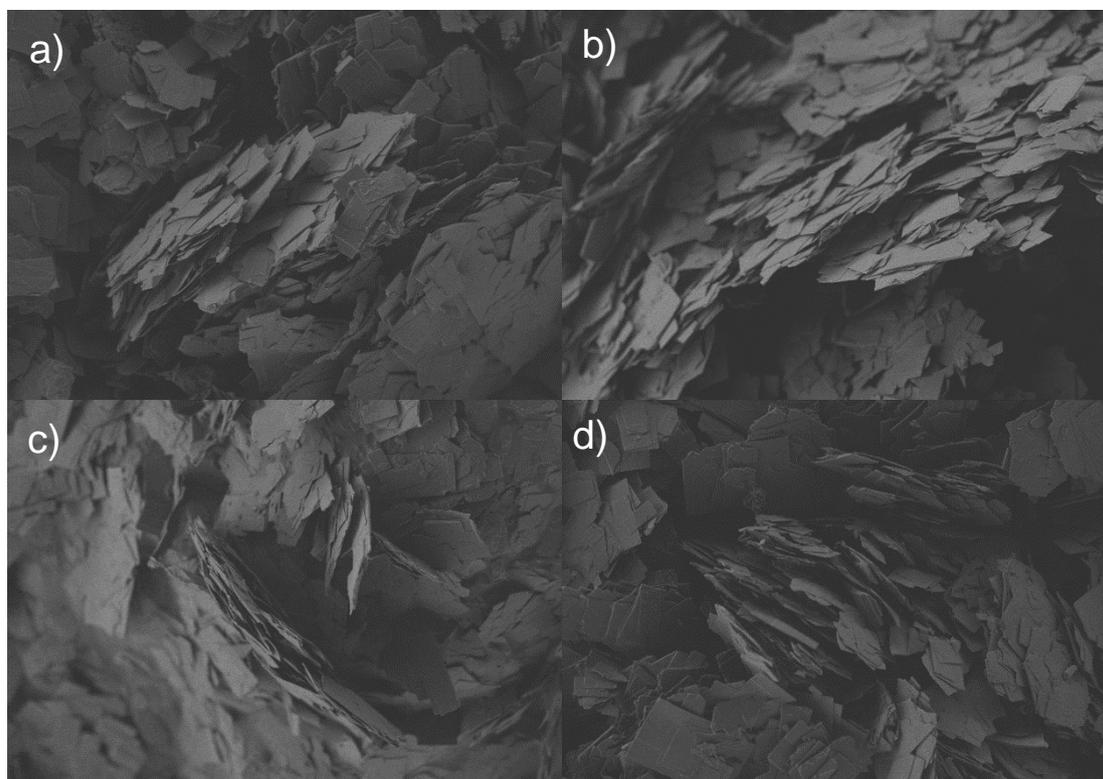


Figura 37.- Imágenes de HR-FESEM para la muestra resultante del anclaje del organosilano 3-(dimetoximetilsilil)propilamina sin intercambio catiónico.

Como se puede observar en las imágenes obtenidas por el detector de electrones secundarios SE2 (**Figura 36, Figura 37**), el material se ha deteriorado después de llevar a cabo el proceso de anclaje correspondiente. No obstante, tanto en la **Figura 36a** y **Figura 36b**, se pueden distinguir ciertas unidades laminares con forma rectangular, aunque con algunos desperfectos debido al esfuerzo sometido en la parte del anclaje.

4.1.4.3. RUB-15 FUNCIONALIZADO SIN INTERCAMBIO CATIONICO NI HINCHAMIENTO.

Los silicatos laminares funcionalizados con distintos organosilanos omitiendo la etapa de intercambio protónico y la de hinchamiento han sido caracterizados por cuatro técnicas comentadas: análisis termogravimétrico, difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.

Análisis Elemental

Al igual que en el anterior apartado, se estima que los valores para el análisis elemental sean similares a los valores obtenidos para el silicato laminar RUB-15 ya que, conforme se puede observar en el resto de técnicas de caracterización, parece que el anclaje del organosilano sin intercambio catiónico ni etapa de hinchamiento no ha resultado exitoso, tanto para el anclaje mediante (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano como para el anclaje mediante 3-(dimetoximetilsilil)propilamina.

Análisis Termogravimétrico

Como se puede ver en los análisis termogravimétricos correspondientes al anclaje de los organosilanos omitiendo las etapas de intercambio catiónico e hinchamiento (**Figura 38, Figura 39**), presenta cierto parecido con los análisis termogravimétricos tanto del anclaje de los organosilanos omitiendo la etapa de intercambio catiónico (**Figura 28, Figura 29**) como el realizado para el silicato laminar RUB-15 (**Figura 11**).

Para ambos análisis tratados en este apartado, se observan las mismas pérdidas de masa: la primera y la segunda pérdida de masa se encuentran solapadas en el intervalo de temperaturas 80-100°C. Estas pérdidas

corresponden a la eliminación de humedad que podría estar presente en la muestra y a las moléculas de H₂O adsorbidas en el volumen interlamilar del silicato. A una temperatura próxima a 300°C, se produce la tercera pérdida de masa derivada de la descomposición del TMAOH. Por último, a partir de los 500°C se observa una pérdida de masa gradual correspondiente a la condensación de las capas.

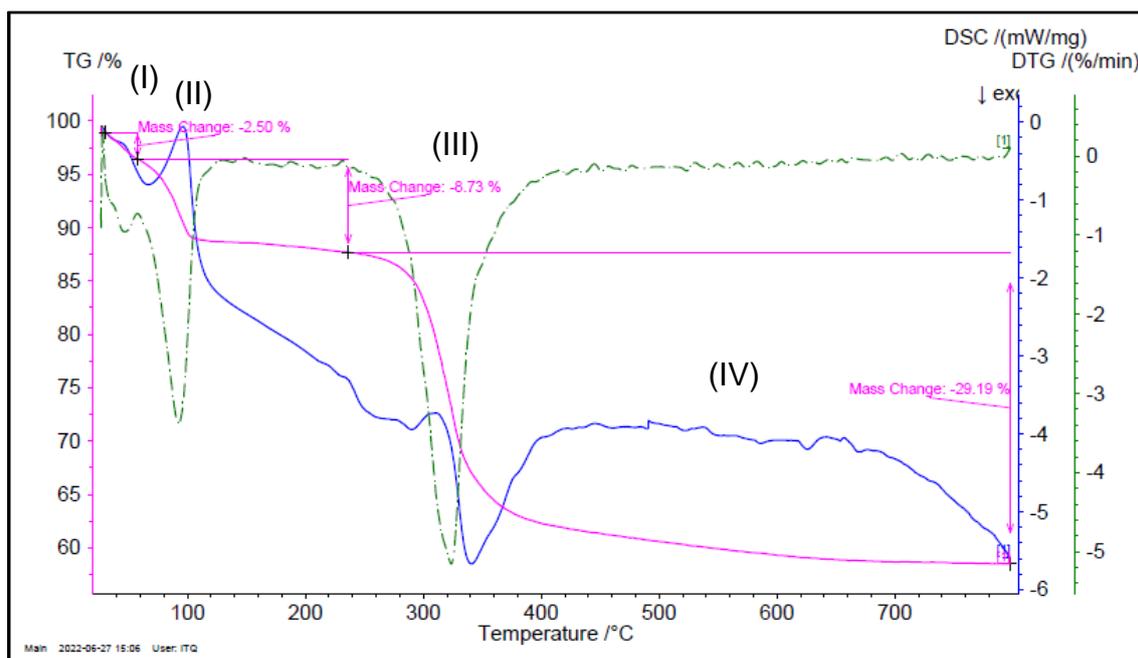


Figura 38.- Variación de la masa (%) (TG), de la velocidad (%/min) (DTG) y la calorimetría (mW/mg) (DSC) del silicato funcionalizado con (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano sin intercambio catiónico ni hinchamiento en función de la temperatura (°C).

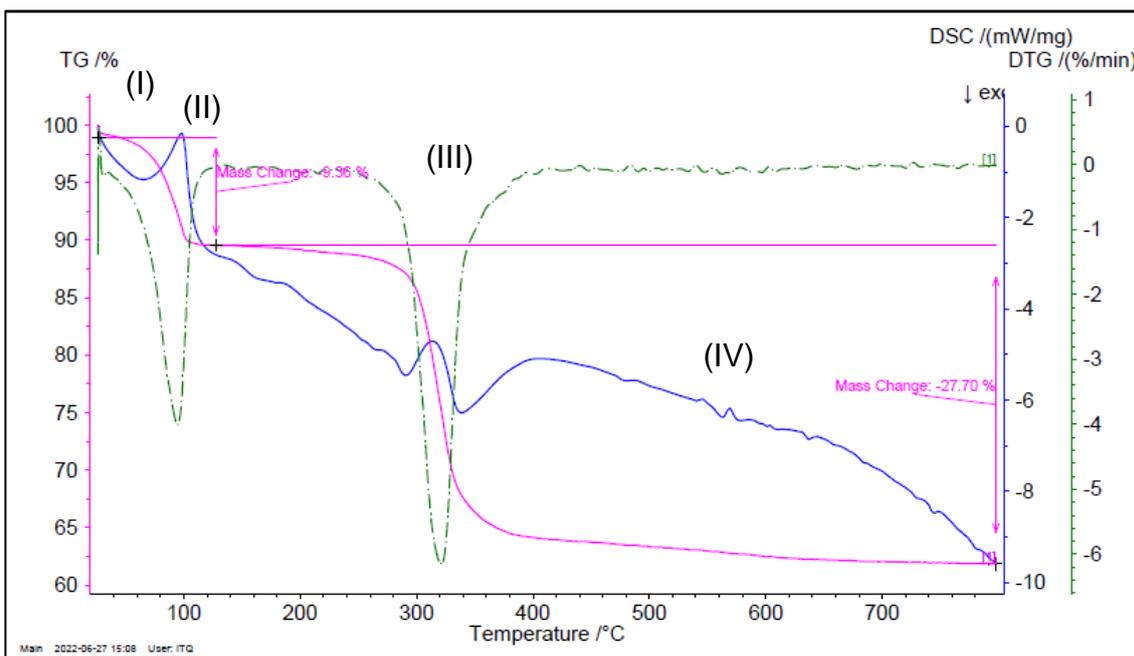


Figura 39.- Variación de la masa (%) (TG), de la velocidad (%/min) (DTG) y la calorimetría (mW/mg) (DSC) del silicato funcionalizado con 3-(dimetoximetilsilil)propilamina sin intercambio catiónico ni hinchamiento en función de la temperatura (°C).

Difracción de Rayos X

Como ya se ha podido deducir en los anteriores apartados, el anclaje de los respectivos organosilanos no se ha llevado a cabo. Para reafirmar este planteamiento, se analizan los difractogramas para cada anclaje sin intercambio catiónico ni hinchamiento para (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano (**Figura 50**) y 3-(dimetoximetilsilil)propilamina (**Figura 51**). La forma de las señales obtenidas entre ambos es similar, quizá más intenso para el difractograma correspondiente a 3-(dimetoximetilsilil)propilamina. También presentan cierta similitud con los difractogramas obtenidos para el anclaje sin intercambio catiónico (**Figura 30**, **Figura 31**) que, a su vez, también se asemejan al difractograma correspondiente al silicato laminar RUB-15 (**Figura 12**).

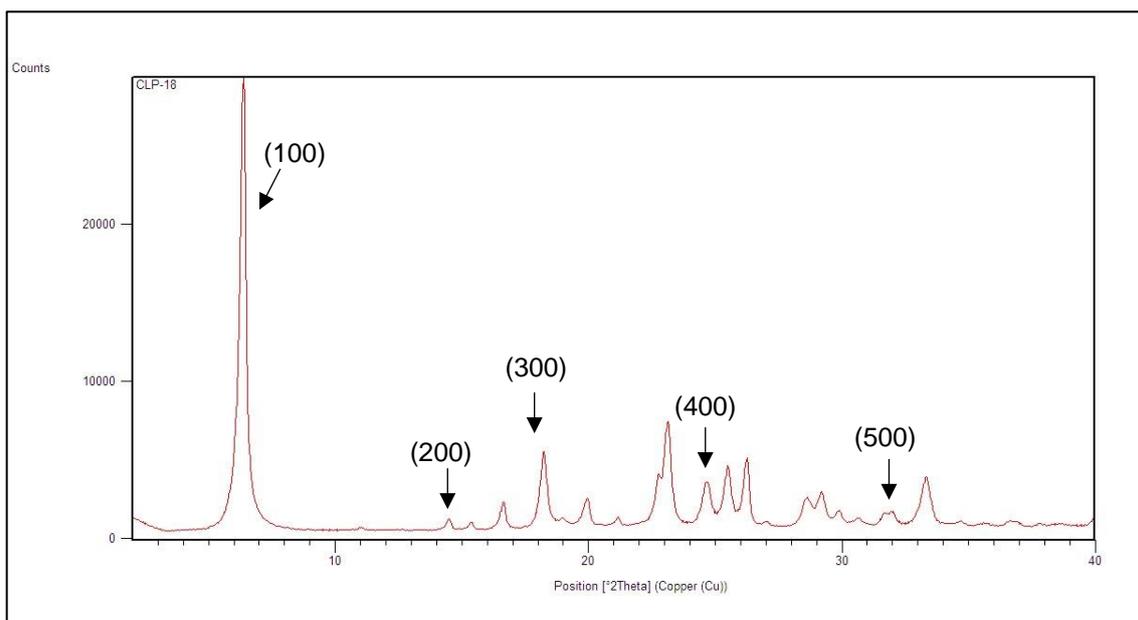


Figura 50.- Difractograma correspondiente al producto resultante del anclaje del organosilano (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano sin intercambio catiónico ni hinchamiento.

Se procede a calcular las distancias basales respectivas a cada plano basándose en la Ley de Bragg para el anclaje con el organosilano (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano sin intercambio catiónico ni hinchamiento (Tabla 16).

Tabla 16.- Valores obtenidos de los planos de reflexión y de las distancias basales correspondientes al producto resultante del anclaje del organosilano (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano sin intercambio catiónico ni hinchamiento.

Plano	Ángulo 2θ	d-spacing (Å)
(100)	6,39	13,83
(200)	14,56	6,08
(300)	18,35	4,83
(400)	25,60	3,49
(500)	32,02	2,79

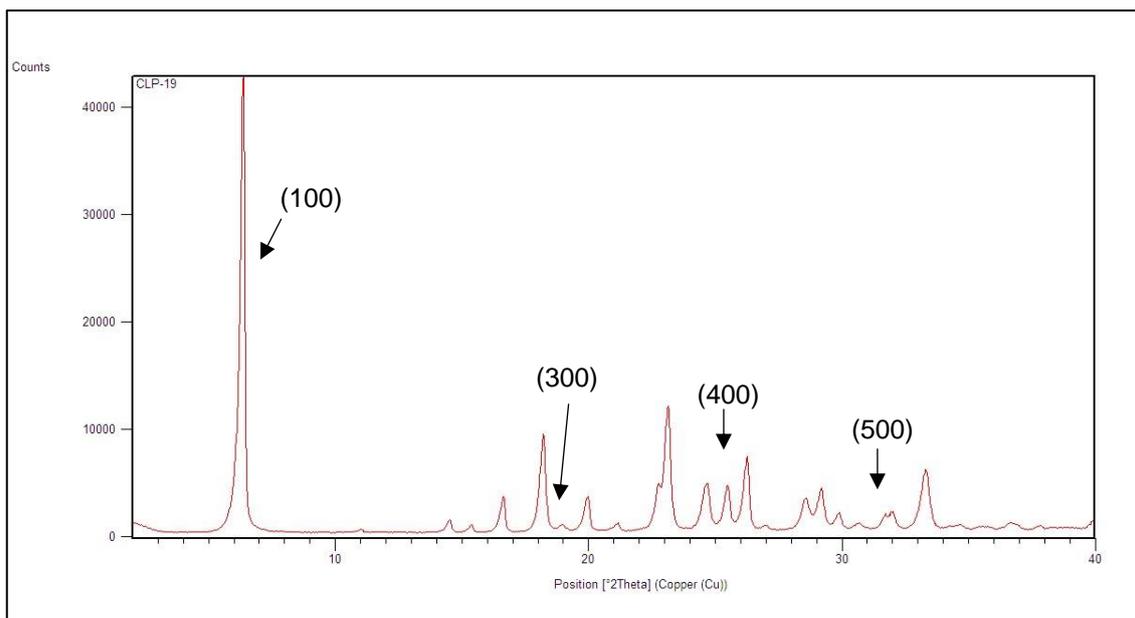


Figura 51.- Difractograma correspondiente al producto resultante del anclaje del organosilano 3-(dimetoximetilsilil)propilamina sin intercambio catiónico ni hinchamiento.

Con el mismo método, se calculan las distancias basales para el anclaje con el organosilano 3-(dimetoximetilsilil)propilamina (**Tabla 17**).

Tabla 17.- Valores obtenidos de los planos de reflexión y de las distancias basales correspondientes al producto resultante del anclaje del organosilano 3-(dimetoximetilsilil)propilamina sin intercambio catiónico ni hinchamiento.

Plano	Ángulo 2θ	d-spacing (Å)
(100)	6,13	13,99
(300)	18,94	4,68
(400)	25,48	3,49
(500)	32,02	2,79

Como se puede observar en los valores obtenidos, los valores de las distancias basales son semejantes a las etapas anteriormente citadas (anclaje del organosilano sin intercambio catiónico y síntesis del silicato laminar RUB-15). No obstante, para el producto resultante del anclaje con el organosilano 3-(dimetoximetilsilil)propilamina sin intercambio catiónico ni hinchamiento, no se ha podido identificar la señal correspondiente al plano (200) (**Tabla 17**). A parte de esta excepción, todos los valores son prácticamente iguales.

De la misma forma que se ha podido calcular el espesor de la lámina silíceo en las situaciones nombradas, para este caso se obtiene un espesor de la lámina del silicato de 7,91-8,91 Å.

Resonancia Magnética Nuclear

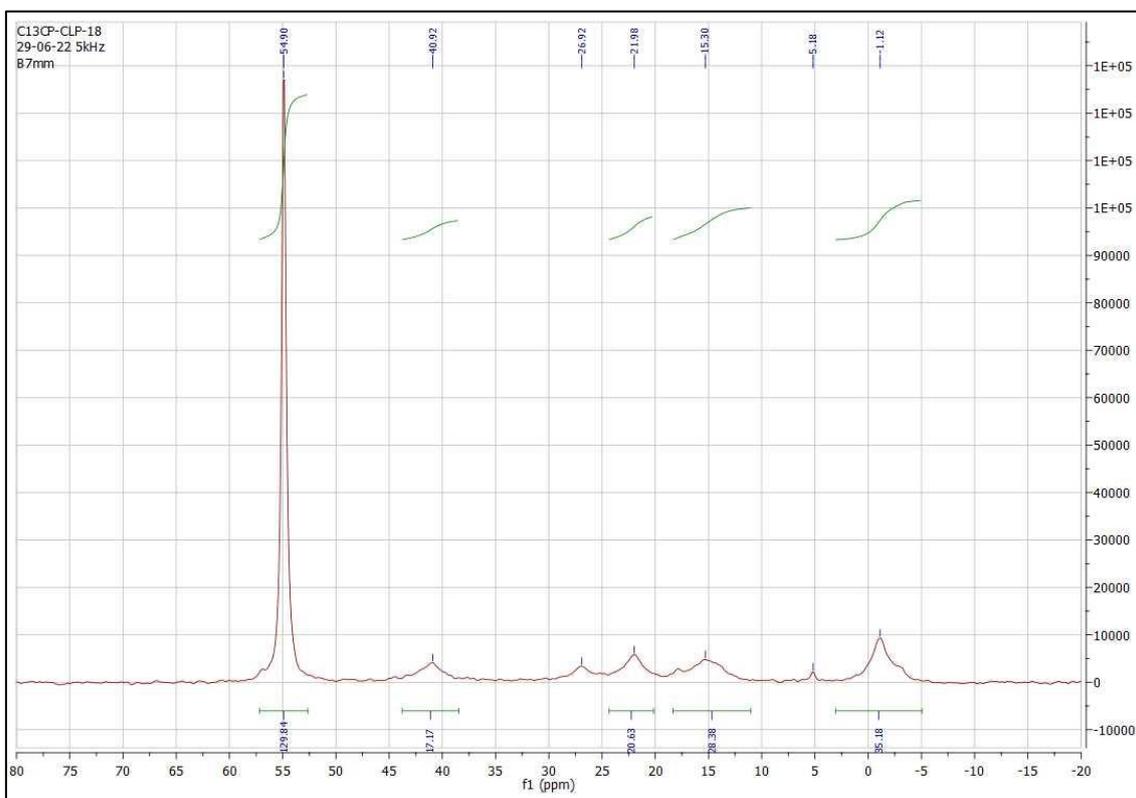


Figura 52.- Espectro de ¹³C-RMN para el producto resultante del anclaje del organosilano (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano sin intercambio catiónico ni hinchamiento.

Los desplazamientos químicos obtenidos en el espectro de RMN de ¹³C para el RUB-15 funcionalizado con (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano omitiendo las etapas de intercambio catiónico e hinchamiento (**Figura 52**) son: δ -1,12 (s, 35C, correspondientes a los grupos $-\text{Si}(\text{MeO})_2\text{CH}_3$), 15,30 (s, 28C, correspondientes a la cadena alifática del organosilano, posiblemente los dos C más cercanos al silicio, $-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 21,98 (s, 21C, correspondiente a la cadena alifática del organosilano, posiblemente al C más cercano al tiol, $-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$), 40,92 y 54,90 (s,s, 17C y 130C, respectivamente, correspondientes a los carbonos del TMA⁺, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_4$).

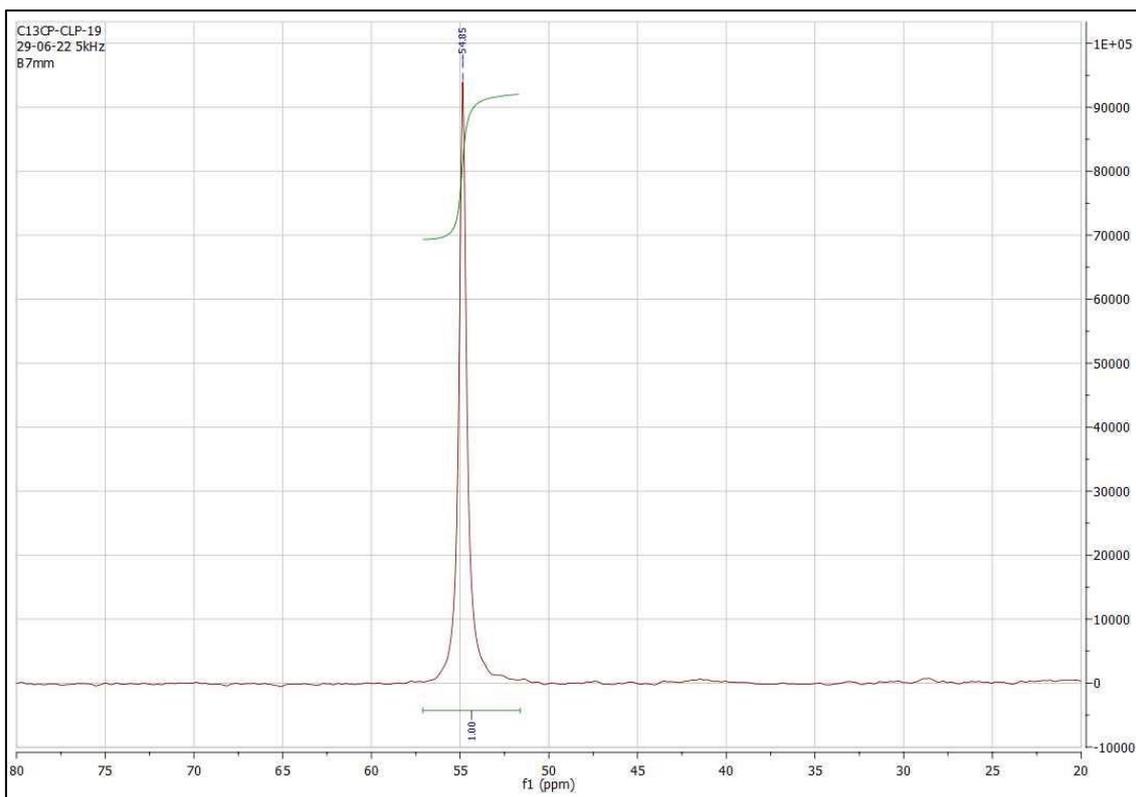


Figura 53.- Espectro de ^{13}C -RMN para el producto resultante del anclaje del organosilano 3-(dimetoximetilsilil)propilamina sin intercambio catiónico ni hinchamiento.

Los desplazamientos químicos obtenidos en el espectro de RMN de ^{13}C para el RUB-15 funcionalizado con 3-(dimetoximetilsilil)propilamina omitiendo las etapas de intercambio catiónico e hinchamiento (**Figura 53**) son: δ 54,85 (s, 1C, correspondientes a los carbonos del TMA^+ , $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_4$).

Los valores de los desplazamientos químicos de los espectros de ^{13}C -RMN son muy similares a los obtenidos para los espectros de ^{13}C -RMN de los productos resultantes del anclaje de los distintos organosilanos obviando la etapa de intercambio catiónico (**Figura 32**, **Figura 33**).

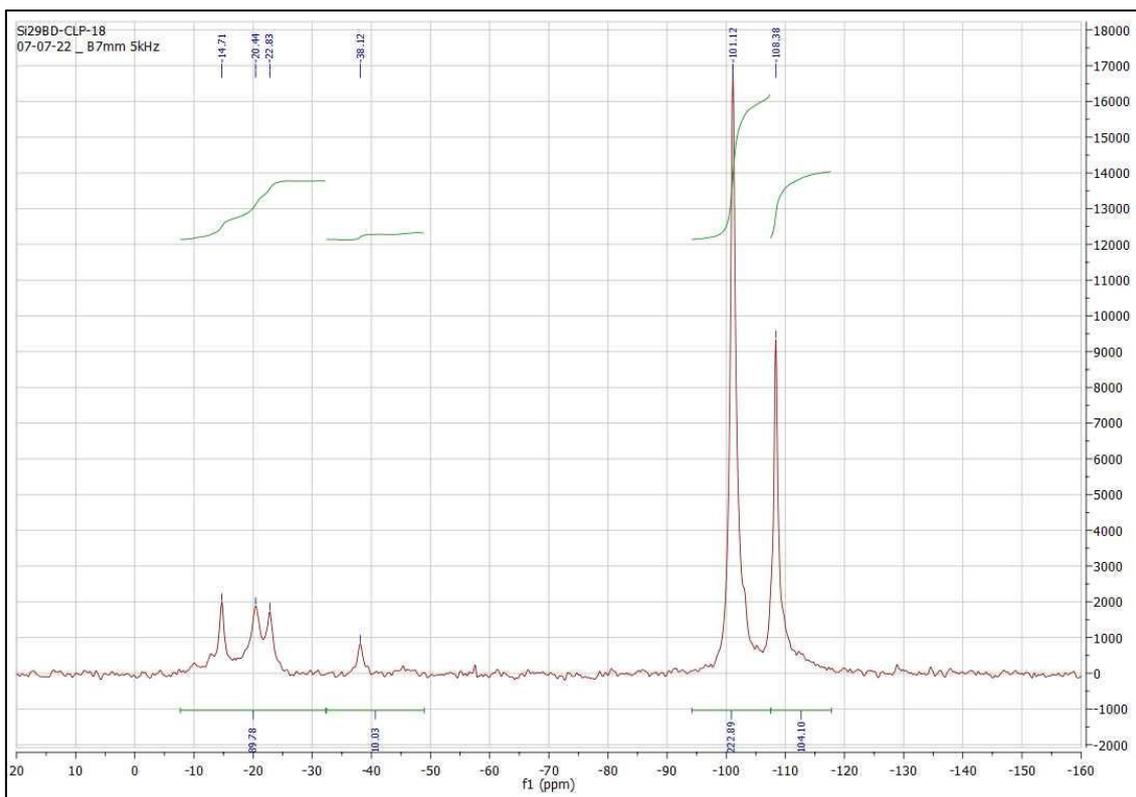


Figura 54.- Espectro de ^{29}Si -RMN para el producto resultante del anclaje del organosilano (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano sin intercambio catiónico ni hinchamiento.

Los desplazamientos químicos obtenidos en el espectro de RMN de ^{29}Si para el RUB-15 funcionalizado con (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano omitiendo la etapa de intercambio catiónico y la de hinchamiento (**Figura 54**) son: δ -108,38 (s, 104Si, corresponde al silicio tipo Q^4 [SiO_4] el cual forma la estructura de la lámina), -101,12 (s, 223Si, corresponde al silicio tipo Q^3 , es decir, silanoles [$\text{Si}(\text{O}_3)(\text{OH})$]), -38,12 (s, 10Si), -21,63 y -14,71 (d, s, 90Si, los cuales corresponden al silicio tipo Q^1 con estructura [$\text{Si}(\text{OSi})(\text{OH})_3$]).

Analizando las intensidades de los picos ubicados alrededor de \sim -108 y \sim -100 ppm, la proporción del silicio tipo Q^3 es, prácticamente, el doble que la del silicio tipo Q^4 .

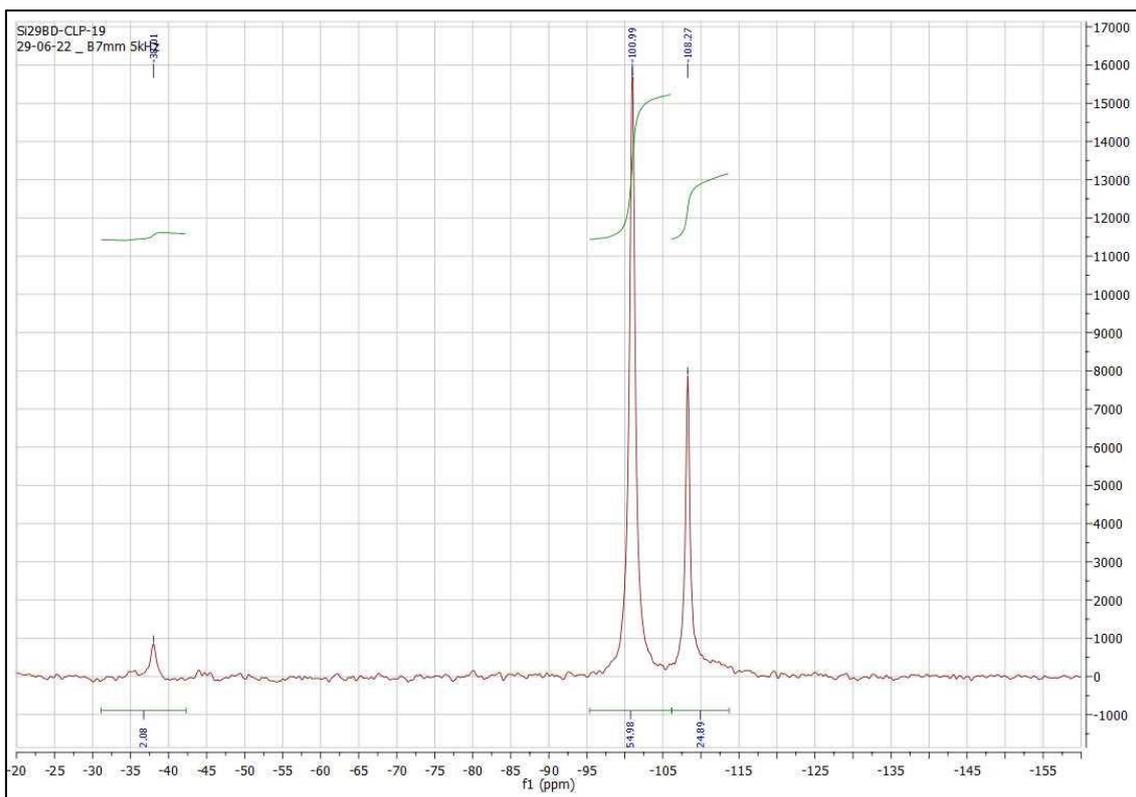


Figura 55.- Espectro de ^{29}Si -RMN para el producto resultante del anclaje del organosilano 3-(dimetoximetilsilil)propilamina sin intercambio catiónico ni hinchamiento.

Los desplazamientos químicos obtenidos en el espectro de RMN de ^{29}Si para el RUB-15 funcionalizado con 3-(dimetoximetilsilil)propilamina omitiendo la etapa de intercambio catiónico y la de hinchamiento (**Figura 55**) son: δ -108,27 (s, ^{29}Si , corresponde al silicio tipo Q^4 [SiO_4] el cual forma la estructura silícea laminar), -100,99 (s, ^{29}Si , corresponde al silicio tipo Q^3 , es decir, silanoles [$\text{Si}(\text{O}_3)(\text{OH})$]), -38,01 (s, 2C, los cuales corresponden al silicio tipo Q^1 con estructura [$\text{Si}(\text{OSi})(\text{OH})_3$]).

Analizando las intensidades de los picos ubicados alrededor de \sim -108 y \sim -100 ppm como se ha realizado en el anterior espectro, la proporción del silicio tipo Q^3 es, prácticamente, el doble que la del silicio tipo Q^4 .

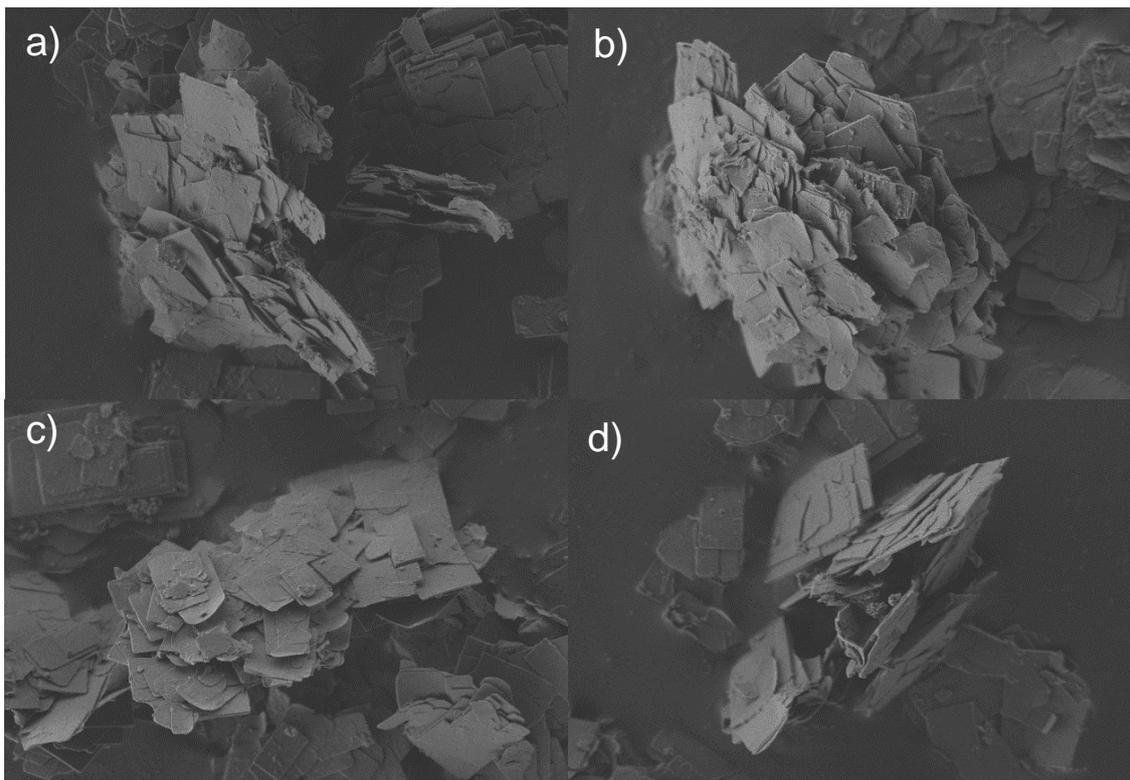


Figura 56.- Imágenes de HR-FESEM para la muestra resultante del anclaje del organosilano (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano sin intercambio catiónico ni hinchamiento.

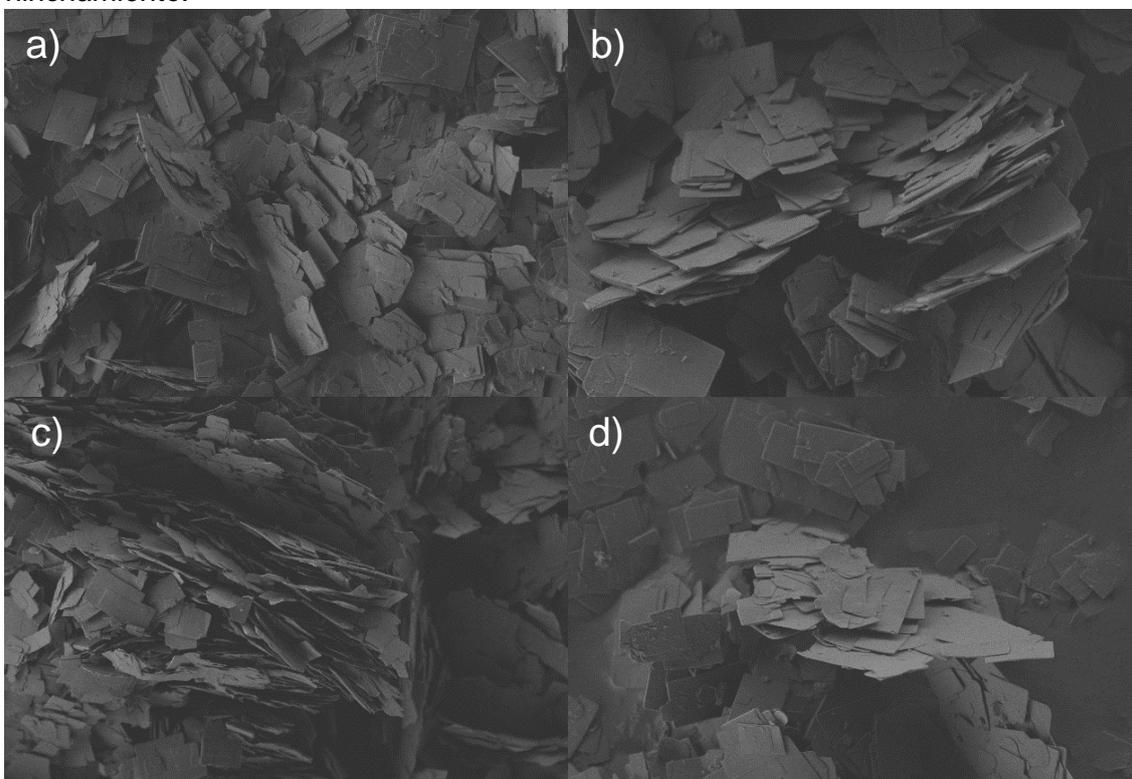


Figura 57.- Imágenes de HR-FESEM para la muestra resultante del anclaje del organosilano 3-(dimetoximetilsilil)propilamina sin intercambio catiónico ni hinchamiento.

Las imágenes obtenidas para los productos resultantes de la etapa de anclaje del organosilano sin intercambio catiónico ni hinchamiento se realizaron mediante el detector de electrones secundarios SE2. Tanto para el proceso empleando (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano (**Figura 56**) como 3-(dimetoximetilsilil)propilamina (**Figura 57**), se observa como el material presenta láminas solapadas una sobre otra, pudiéndose detectar láminas rectangulares en algunas zonas (**Figura 57d**). No obstante, y al igual que sucede con la etapa de anclaje del organosilano obviando el intercambio catiónico, el material se deteriora debido a las condiciones y al proceso llevado a cabo.

4.1.5. EXTRACCIÓN ÁCIDA.

Los productos resultantes de la extracción ácida de los silicatos laminares funcionalizados con distintos organosilanos han sido caracterizados por dos técnicas comentadas: análisis termogravimétrico y difracción de rayos X.

Análisis Elemental

Para el producto resultante de la extracción ácida realizada al silicato funcionalizado mediante el organosilano (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano, los valores del análisis elemental que se esperaría sería una disminución significativa de la proporción de nitrógeno y de carbono ya que, en esta etapa, se eliminan tanto el agente director de estructura (TMAOH) como las moléculas hinchantes (n-hexilamina). Por lo que respecta al hidrógeno, su valor podría disminuir ligeramente por la eliminación de las moléculas anteriormente citadas a pesar de llevar a cabo una extracción ácida con HCl. Finalmente, la proporción de azufre debería mantenerse. Por lo que respecta al producto resultante de la extracción ácida realizada al silicato funcionalizado con organosilano 3-(dimetoximetilsilil)propilamina, las proporciones de carbono e hidrógeno seguirían el mismo patrón que se ha comentado en el anterior apartado. El valor de azufre se mantendría en cero y, respecto al nitrógeno, la descripción de su variación sería similar a la situación que se da para el (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano. No obstante, la proporción de nitrógeno sería superior ya que el organosilano con el cual se trabaja presenta nitrógeno en su estructura.

Análisis Termogravimétrico

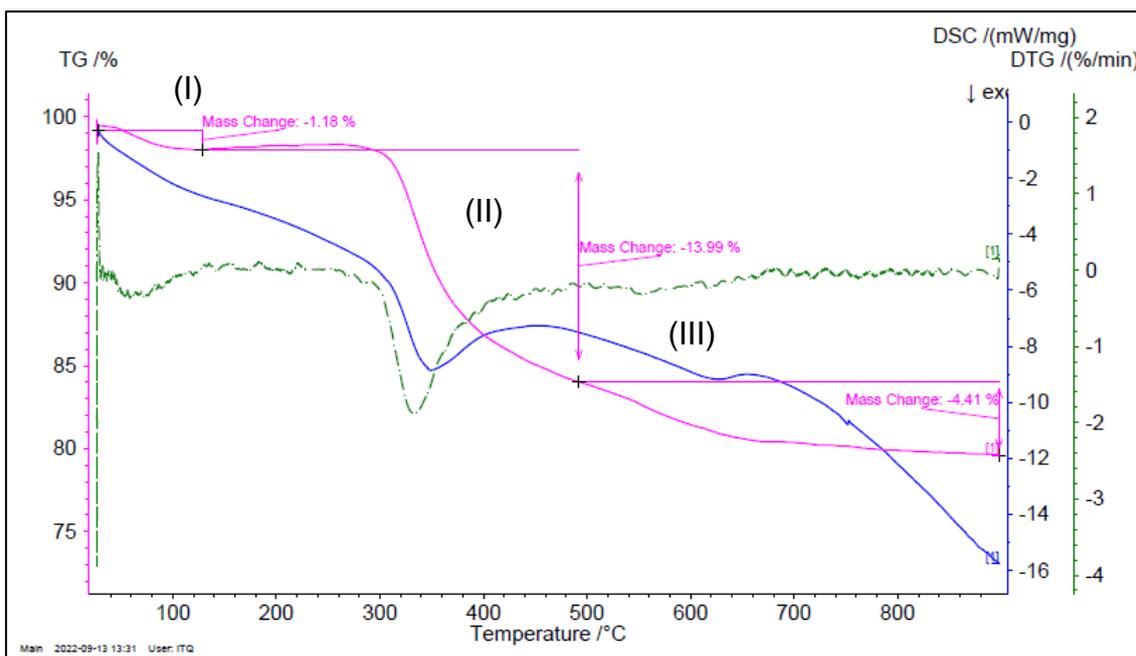


Figura 58.- Variación de la masa (%) (TG), de la velocidad (%/min) (DTG) y la calorimetría (mW/mg) (DSC) del producto de la primera extracción ácida del silicato funcionalizado con (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano en función de la temperatura (°C).

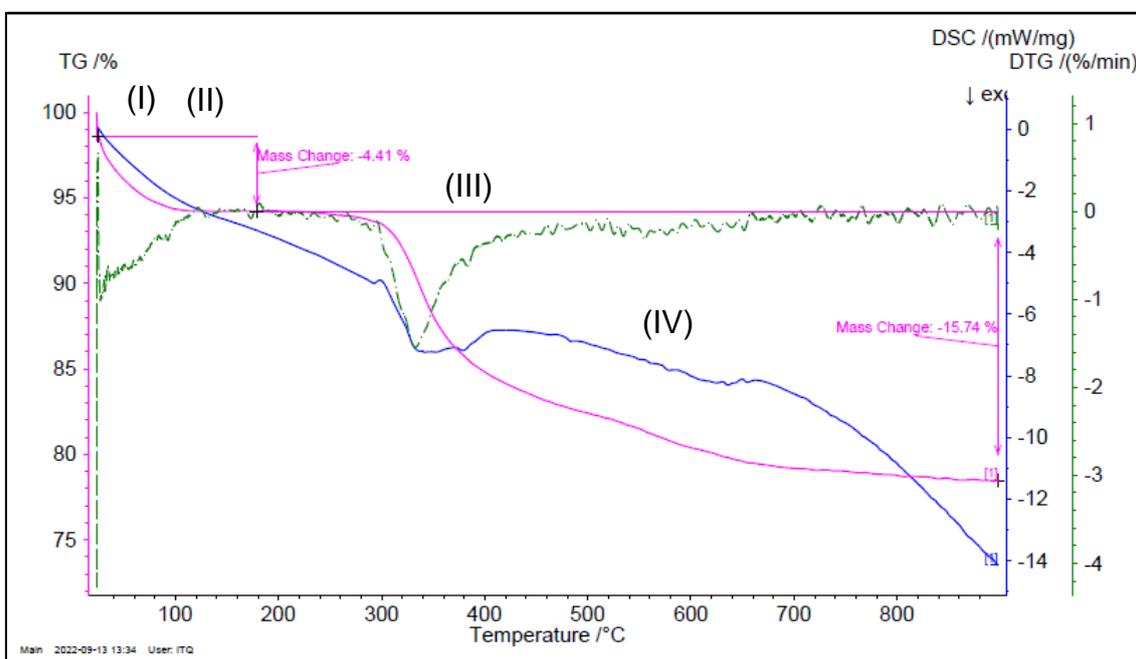


Figura 59.- Variación de la masa (%) (TG), de la velocidad (%/min) (DTG) y la calorimetría (mW/mg) (DSC) del producto de la segunda extracción ácida del silicato funcionalizado con (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano en función de la temperatura (°C).

El análisis termogravimétrico del producto resultante de la extracción ácida, primera y segunda, del silicato laminar funcionalizado con (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano (**Figura 58**, **Figura 59**) presenta cuatro pérdidas de masa (en la extracción de la **Figura 58** se distinguen tres): la primera y la segunda, ubicadas alrededor de 80-100°C, posiblemente se deban a la humedad presente en la muestra y a las moléculas de agua adsorbidas en la estructura. La tercera pérdida sobre 300°C se debe a la eliminación de la estructura de la parte orgánica del organosilano introducido y, finalmente, la cuarta pérdida (~500-600°C) se debe a moléculas de agua de deshidroxilación asociadas a la condensación entre capas que ocurre a elevadas temperaturas. En este caso, teniendo en cuenta que el proceso de hinchamiento se considera que no se lleva cabo como se esperaba, se podría pensar que la presencia de moléculas del organosilano que contiene grupos mercaptopropil ha ocurrido en la superficie de cristales o en defectos estructurales, más que en el espacio interlaminar en su mayoría.

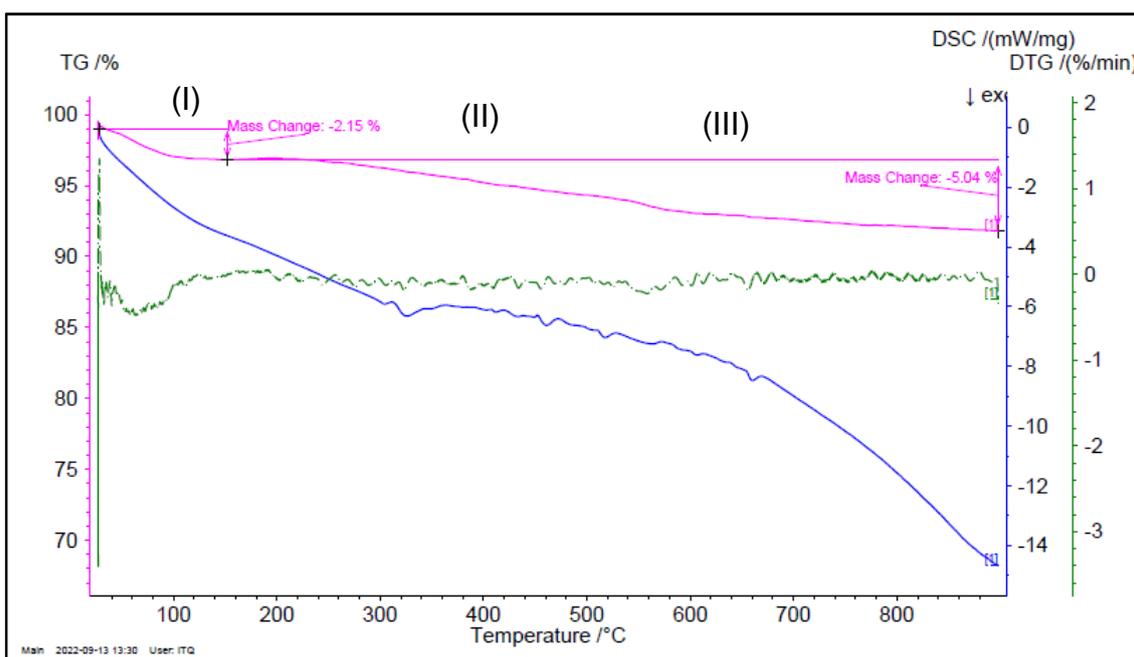


Figura 60- Variación de la masa (%) (TG), de la velocidad (%/min) (DTG) y la calorimetría (mW/mg) (DSC) del producto de la primera extracción ácida del silicato funcionalizado con 3-(dimetoximetilsilil)propilamina en función de la temperatura (°C).

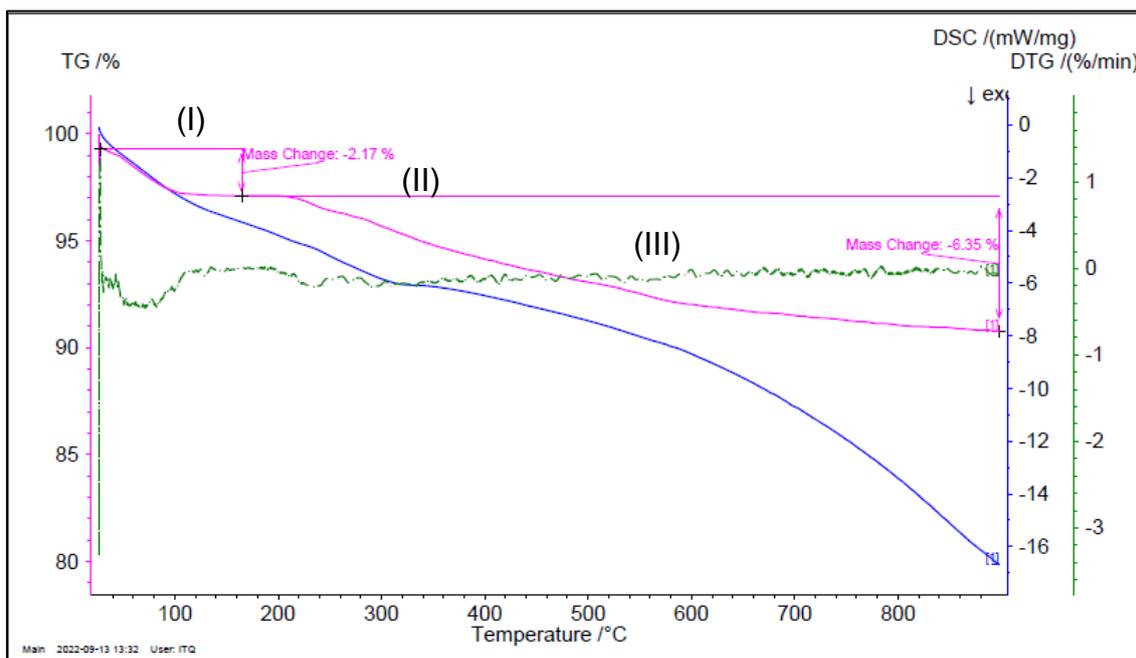


Figura 61.- Variación de la masa (%) (TG), de la velocidad (%/min) (DTG) y la calorimetría (mW/mg) (DSC) del producto de la segunda extracción ácida del silicato funcionalizado 3-(dimetoximetilsilil)propilamina en función de la temperatura (°C).

Respecto a la situación del análisis termogravimétrico de la extracción ácida del silicato funcionalizado con 3-(dimetoximetilsilil)propilamina, (**Figura 60**, **Figura 61**) únicamente se observan tres pérdidas de masa: la primera, ubicada alrededor de los 100°C, corresponde a la pérdida de humedad que pueda presentar la muestra a la hora de realizar el análisis y de las moléculas de agua coordinadas en la estructura laminar. Respecto a la segunda pérdida de masa, se trata de la eliminación de la estructura de la parte orgánica del organosilano introducido (~250-300°C) y, finalmente, la tercera pérdida (~500-600°C) acoplada a la segunda de forma gradual se debe a moléculas de agua de deshidroxilación asociadas a la condensación entre capas que ocurre a elevadas temperaturas.

Difracción de Rayos X

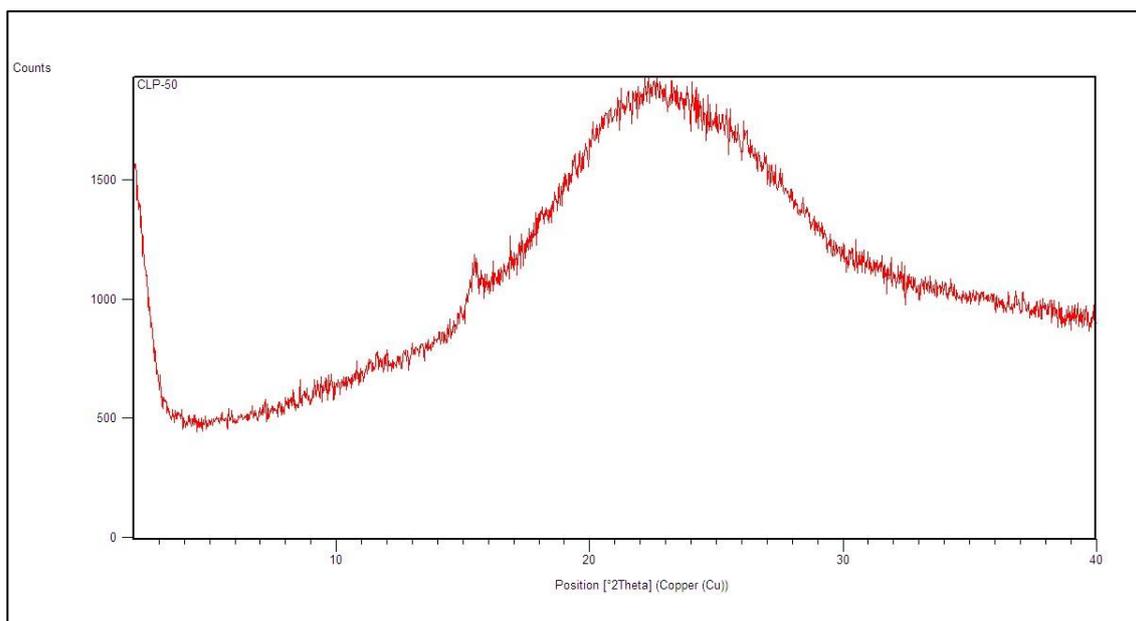


Figura 62.- Difractograma correspondiente al producto de la primera extracción ácida del silicato funcionalizado con (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano.

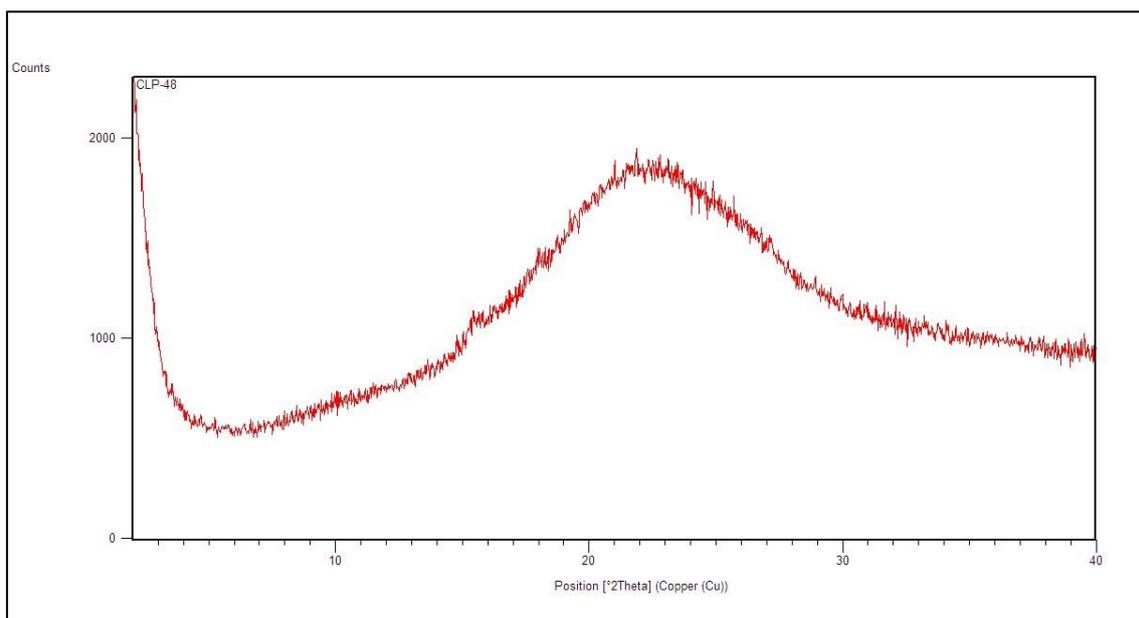


Figura 63.- Difractograma correspondiente al producto de la segunda extracción ácida del silicato funcionalizado con (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano.

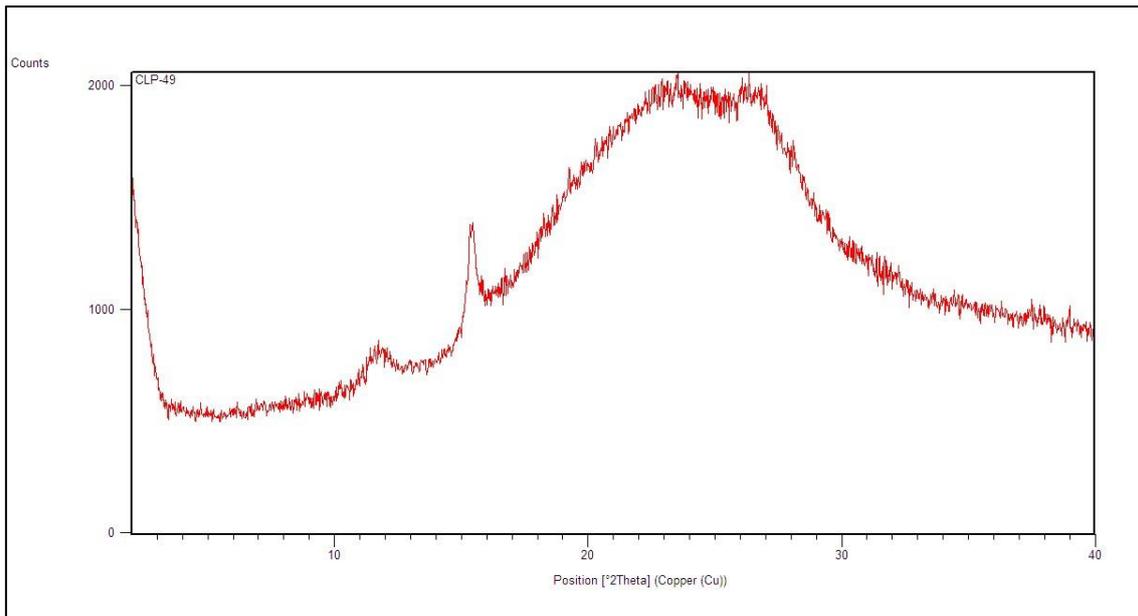


Figura 64.- Difractograma correspondiente al producto de la primera extracción ácida del silicato funcionalizado con 3-(dimetoximetilsilil)propilamina.

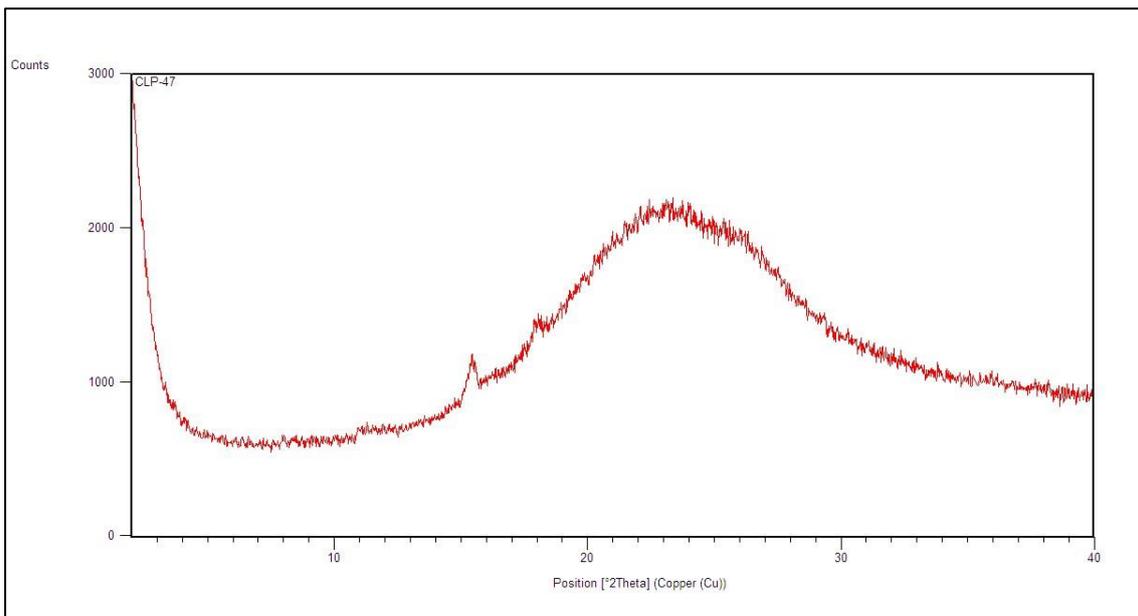


Figura 65.- Difractograma correspondiente al producto de la segunda extracción ácida del silicato funcionalizado con 3-(dimetoximetilsilil)propilamina.

Los difractogramas correspondientes a los productos resultantes de las etapa de extracción ácida de los silicatos laminares funcionalizados con (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano y 3-(dimetoximetilsilil)propilamina. (**Figura 62, Figura 63 y Figura 64, Figura 65,** respectivamente) reflejan la generación de estructuras de muy baja cristalinidad resultantes tras las diferentes etapas

post-síntesis llevadas a cabo durante el proceso experimental. Evidentemente, resulta complicado calcular las distancias basales correspondientes a los planos ya que no se pueden distinguir muchas bandas de difracción.

5. CONCLUSIÓN

En este trabajo se ha pretendido llevar a cabo el diseño y síntesis de silicatos laminares funcionalizados por organosilanos que doten al material híbrido orgánico-inorgánico generado de cierto carácter ácido/básico. Para ello, en un primer momento, se ha realizado la síntesis del silicato laminar RUB-15. Después, se plantean tres formas distintas para llegar a la obtención de los derivados de RUB-15:

- Seguido de la síntesis del silicato laminar utilizado como punto de partida, se ha realizado un tratamiento ácido y, posteriormente, se ha introducido en la estructura n-hexilamina, la cual facilitará el acceso al interior de los organosilanos en la siguiente etapa. Por último, se ha eliminado tanto el agente director de estructura como las moléculas hinchantes por extracción ácida, dando lugar al catalizador final que exhibiría un carácter ácido/básico.
- Los métodos alternativos llevados a cabo, con el fin de reducir si fuera posible el número de etapas post-síntesis, han sido los siguientes:
 - Se realiza el mismo proceso experimental omitiendo la etapa de tratamiento ácido de intercambio protónico.
 - Se omiten tanto la etapa de tratamiento ácido de intercambio protónico. como el proceso de hinchamiento realizado mediante la n-hexilamina.

A parte, de cada producto obtenido, se ha realizado la caracterización pertinente mediante las técnicas de caracterización correspondientes. No obstante, debido a la falta de tiempo no se han podido analizar ciertas muestras con algunas técnicas ni optimizar completamente el proceso de preparación.

En base a las técnicas de caracterización realizadas, se puede deducir que la metodología de trabajo alternativa que se plantea no resultó exitosa. Además, sería conveniente realizar un estudio catalítico sobre los distintos tipos de catalizadores sintetizados con el fin de conocer su reactividad.

Por otra parte, uno de los futuros trabajos que se podrían realizar es sintetizar nuevos catalizadores bifuncionales, es decir, que no solo tengan presente el carácter ácido/básico sino que también contengan en su estructura, por ejemplo, centros activos con capacidad redox. Una vez sintetizados, otra

alternativa sería la formación de materiales zeolíticos a partir de los precursores laminares funcionalizados obtenidos.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Lancaster, M. *Green Chemistry: An Introductory Text*, Royal Society of Chemistry, 2020.
2. Dunn, R. In Retrospect: Silent Spring. *Nature* **2012**, 485 (7400), 578–579. <https://doi.org/10.1038/485578a>.
3. Sheldon, R. A.; Arends, I.; Hanefeld, U. *Green Chemistry and Catalysis*; John Wiley & Sons, 2007.
4. Loayza Perez, J.; Silva Meza, V. Los procesos industriales sostenibles y su contribución en la prevención de problemas ambientales. *idata* **2014**, 16 (1), 108. <https://doi.org/10.15381/idata.v16i1.6425>.
5. Anastas, P. T.; Kirchhoff, M. M. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35 (9), 686–694. <https://doi.org/10.1021/ar010065m>.
6. Linthorst, J. A. An Overview: Origins and Development of Green Chemistry. *Found Chem* **2010**, 12 (1), 55–68. <https://doi.org/10.1007/s10698-009-9079-4>
7. Sheldon, R. A. Metrics of Green Chemistry and Sustainability: Past, Present, and Future. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 6 (1), 32–48. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03505>.
8. Anastas, P.; Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chemical Society Reviews* **2010**, 39 (1), 301–312. <https://doi.org/10.1039/B918763B>.
9. News and Views. *Green Chem.* **2001**, 3 (6), G73–G81. <https://doi.org/10.1039/B110187K>.
10. Peer Reviewed: Design Through the 12 Principles of Green Engineering. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37 (5), 94A-101A. <https://doi.org/10.1021/es032373g>.
11. US EPA, O. *Presidential Green Chemistry Challenge: 1996 Greener Synthetic Pathways Award*. <https://www.epa.gov/greenchemistry/presidential-green-chemistry-challenge-1996-greener-synthetic-pathways-award> (accessed 2022-08-27).

12. US EPA, O. *Green Chemistry Challenge: 2022 Greener Reaction Conditions Award*. <https://www.epa.gov/greenchemistry/green-chemistry-challenge-2022-greener-reaction-conditions-award> (accessed 2022-08-27).
13. Wisniak, J. The History of Catalysis. From the Beginning to Nobel Prizes. *Educación Química* **2010**, *21* (1), 60–69. [https://doi.org/10.1016/S0187-893X\(18\)30074-0](https://doi.org/10.1016/S0187-893X(18)30074-0).
14. Roduner, E. Understanding Catalysis. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (24), 8226–8239. <https://doi.org/10.1039/C4CS00210E>.
15. Richardson, J. T. *Principles of Catalyst Development*; Springer, 2013.
16. Leeuwen, P. W. N. M. van. *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*; Springer Science & Business Media, 2006.
17. Sano, K.; Uchida, H.; Wakabayashi, S. A New Process for Acetic Acid Production by Direct Oxidation of Ethylene. *Catalysis Surveys from Asia* **1999**, *3* (1), 55–60. <https://doi.org/10.1023/A:1019003230537>.
18. Chorkendorff, I.; Niemantsverdriet, J. W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*; John Wiley & Sons, 2017.
19. Schramm, V. L. Introduction: Principles of Enzymatic Catalysis. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (8), 3029–3030. <https://doi.org/10.1021/cr050246s>.
20. Corma, A. Heterogeneous Catalysis: Understanding for Designing, and Designing for Applications. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (21), 6112–6113. <https://doi.org/10.1002/anie.201601231>.
21. Fecheté, I.; Wang, Y.; Védrine, J. C. The Past, Present and Future of Heterogeneous Catalysis. *Catalysis Today* **2012**, *189* (1), 2–27. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.003>.
22. Knözinger, H., & Kochloefl, K. Heterogeneous catalysis and solid catalysts. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2000**.
23. Luo, S.; Chen, H. Two-Dimensional Materials for Heavy Metal Removal. In *Remediation of Heavy Metals*; Inamuddin, Ahamed, M. I., Lichtfouse, E., Altalhi, T., Eds.; Química ambiental para un mundo sostenible; Springer International Publishing: Cham, **2021**; pp 105–134. https://doi.org/10.1007/978-3-030-80334-6_4.
24. Koike, M.; Asakura, Y.; Sugihara, M.; Kuroda, Y.; Tsuzura, H.; Wada, H.; Shimojima, A.; Kuroda, K. Topotactic Conversion of Layered Silicate RUB-

- 15 to Silica Sodalite through Interlayer Condensation in N - Methylformamide. *Dalton Transactions* **2017**, 46 (31), 10232–10239. <https://doi.org/10.1039/C7DT01287J>.
25. Li, Z.; Marler, B.; Gies, H. A New Layered Silicate with Structural Motives of Silicate Zeolites: Synthesis, Crystals Structure, and Properties. *Chem. Mater.* **2008**, 20 (5), 1896–1901. <https://doi.org/10.1021/cm702880p>.
26. Moteki, T.; Chaikittisilp, W.; Sakamoto, Y.; Shimojima, A.; Okubo, T. Role of Acidic Pretreatment of Layered Silicate RUB-15 in Its Topotactic Conversion into Pure Silica Sodalite. *Chem. Mater.* **2011**, 23 (15), 3564–3570. <https://doi.org/10.1021/cm201480x>.
27. Moteki, T.; Chaikittisilp, W.; Shimojima, A.; Okubo, T. Silica Sodalite without Occluded Organic Matters by Topotactic Conversion of Lamellar Precursor. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (47), 15780–15781. <https://doi.org/10.1021/ja806930h>.
28. Chen, Z.; Liang, Y.; Jia, D.; Chen, W.; Cui, Z.; Wang, X. Layered Silicate RUB-15 for Efficient Removal of UO₂²⁺ and Heavy Metal Ions by Ion-Exchange. *Environ. Sci.: Nano* **2017**, 4 (9), 1851–1858. <https://doi.org/10.1039/C7EN00366H>.
29. Oberhagemann, U.; Bayat, P.; Marler, B.; Gies, H.; Rius, J. A Layer Silicate: Synthesis and Structure of the Zeolite Precursor RUB-15—[N(CH₃)₄]₈[Si₂₄O₅₂(OH)₄].20 H₂O. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, 35 (23–24), 2869–2872. <https://doi.org/10.1002/anie.199628691>.
30. Kawai, A.; Urabe, Y.; Itoh, T.; Mizukami, F. Immobilization of Lysozyme on the Layered Silicate RUB-15. *Materials Chemistry and Physics* **2010**, 122 (1), 269–272. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.02.047>.
31. Marler, B.; Gies, H. Hydrous Layer Silicates as Precursors for Zeolites Obtained through Topotactic Condensation: A Review. *European Journal of Mineralogy* **2012**, 405–428. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2012/0024-2187>.
32. Koike, M.; Sakai, R.; Enomoto, S.; Mino, T.; Sugimura, N.; Gotoh, T.; Wada, H.; Shimojima, A.; Kuroda, K. Encapsulation of Cu Nanoparticles in Nanovoids of Plate-like Silica Sodalite through Interlayer Condensation of

- Cu²⁺ Ion-Exchanged Layered Silicate RUB-15. *Dalton Trans.* **2020**, 49 (24), 8067–8074. <https://doi.org/10.1039/D0DT01083A>.
33. Chen, Z.; Huang, Q.; Zhang, Y.; Sheng, P.; Cui, Z. Confined Generation of Homogeneously Dispersed Au and SnO₂ Nanoparticles in Layered Silicate as Synergistic Catalysts. *Langmuir* **2021**, 37 (7), 2341–2348. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c03216>.
34. Huang, Q.; Jin, S.; Song, S.; Chen, Z. The Nitrogen-Doped Graphene-like Carbon Nanosheets: Confined Construction and Oxygen-Limited Oxidation for Higher Removal Efficiency toward Organic Contaminants. *Journal of Cleaner Production* **2022**, 363, 132604. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132604>.
35. Dakhchoune, M.; Villalobos, L. F.; Semino, R.; Liu, L.; Rezaei, M.; Schouwink, P.; Avalos, C. E.; Baade, P.; Wood, V.; Han, Y.; Ceriotti, M.; Agrawal, K. V. Gas-Sieving Zeolitic Membranes Fabricated by Condensation of Precursor Nanosheets. *Nat. Mater.* **2021**, 20 (3), 362–369. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-00822-2>.