

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química Inorgánica I

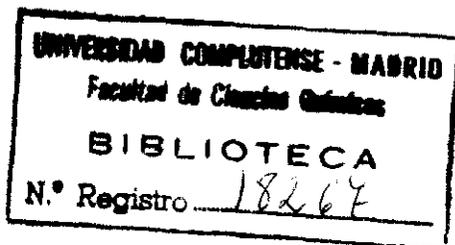
BIBLIOTECA UCM



5303527875

**MATERIALES CON PROPIEDADES DE
TRANSPORTE IONICO CONTROLADAS
POR INTERCALACION DE COMPUESTOS
OXIETILENICOS EN FILOSILICATOS**

V-53-053471



Pilar Aranda Gallego

Madrid, 1992

Colección Tesis Doctorales. N.º 311/92

© Pilar Aranda Gallego

Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía.
Escuela de Estomatología. Ciudad Universitaria.
Madrid, 1992.

Ricoh 3700

Depósito Legal: M-37216-1992



La Tesis Doctoral de D.^{ma} PILAR ARANDA GALLEGO.

Titulada "MATERIALES CON PROPIEDADES DE TRANSPORTE IONICO CONTROLADAS POR INTERCALACION DE COMPUESTOS OXIETILENICOS EN FILOSILICATOS"

Director Dr. D. EDUARDO RUIZ HITZKY

fue leida en la Facultad de CIENCIAS QUIMICAS de la UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, el día 5 de Diciembre de 1991, ante el tribunal

constituido por los siguientes Profesores:

PRESIDENTE D. CARLOS PICO MARIN

VOCAL D. JAIME CASABO GISPERT

VOCAL D. JESUS SANZ LAZARO

VOCAL D. EMILIO MORAN MIGUELEZ

SECRETARIO D. JACOBO SANTAMARIA SANCHEZ-B

habiendo recibido la calificación de

Apto con laude por unanimidad.

Madrid, a 5 de Diciembre de 1991.

EL SECRETARIO DEL TRIBUNAL.

Jaco Santamaria

TESIS DOCTORAL
PILAR ARANDA GALLEGO

**MATERIALES CON PROPIEDADES DE TRANSPORTE
IONICO CONTROLADAS POR INTERCALACION DE
COMPUESTOS OXIETILENICOS EN FILOSILICATOS**

Director: Eduardo RUIZ HITZKY
Profesor de Investigación, CSIC
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Química Inorgánica I
1991



SECRETARIA

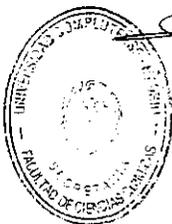
EXAMEN DE GRADO DE DOCTOR

Curso de 19 91 a 19 92

D. M^a PILAR ARANDA GALLEGO
natural de CAMUÑAS
provincia de TOLEDO, nació el 12-X-63

Queda matriculado en esta Facultad para dicho examen, acreditando su inscripción la posesión de esta papeleta.

Madrid, 28 de Octubre de 19 91
El Secretario de la Facultad,



[Firma manuscrita]

Verificado el examen, la tesis presentada por el doctorando ha obtenido la calificación de



Madrid, 5 de Diciembre de 19 91
El Secretario del Tribunal,

[Firma manuscrita]

A mi familia

Cuando uno escribe la hoja de agradecimientos ha pasado mucho tiempo desde que comenzó la ardua tarea de preparar la Tesis Doctoral, y por lo tanto, son muchas las personas a las que debo dar las gracias por su apoyo y colaboración durante estos años.

En primer lugar agradezco al Centro que me ha acogido para la realización de este trabajo, el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, y especialmente a su fundador y entonces Director el Dr. J.M. Serratosa. Deseo asimismo mostrar mi agradecimiento al Director de la sede C de este Instituto, el Dr. J.E. Iglesias.

Manifiesto igualmente mi agradecimiento al Departamento de Química Inorgánica I de la Universidad Complutense donde se ha presentado esta Tesis Doctoral. En especial expreso mi gratitud al Director de dicho Departamento, Prof. C. Pico, y al tutor de esta Tesis, Prof. M. Gaitán, por su colaboración e interés hacia este trabajo.

Quiero dar las gracias más sinceras a mi Director, el Dr. E. Ruiz Hitzky, Jefe de la Unidad Estructural de Adsorción y Reactividad en la Interfase del Sólido del ICMM, por haber hecho posible que este trabajo haya podido convertirse en una Tesis, y sobre todo por las muchas cosas que he aprendido a su lado.

Mi agradecimiento a los doctores B. Casal y J.C. Galván por el interés mostrado en la discusión y revisión de este trabajo, cuyas oportunas críticas han permitido el enriquecimiento del mismo, así como a los investigadores de la Unidad Estructural en que se ha realizado este trabajo: J. Sanz y R. Ramírez.

Doy también las gracias al Prof. L. Cot por acogerme en el Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux (Montpellier) donde comencé mi aprendizaje en el campo de la Ciencia y Tecnología de Membranas. Así mismo, mi agradecimiento más sincero al Prof. H. Van Damme, Director del Centre de Recherche sur les Solides à Organisation Cristalline Imparfait, CNRS Orleans, por sus orientaciones y discusión sobre aspectos estructurales de los materiales de intercalación estudiados.

Mi agradecimiento al Dr. J. Lainez quien hizo posible la puesta en marcha del equipo microcalorimétrico que ha hecho factible parte de los estudios aquí desarrollados.

Doy las gracias al Dr. G. Almendros por su generosa ayuda en pequeños aspectos cotidianos de laboratorio.

Agradezco al personal del servicio técnico del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, así como de otros centros (CENIM, UCM, UAM y Lab. Phy. Chem. Mat.) por su ayuda en aspectos relacionados con el análisis de las muestras aquí estudiadas.

Quiero dar las gracias al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de la beca predoctoral que ha hecho posible la realización de este trabajo, así como a la CICYT (Proyecto: MAT88-0179-C02-02) y a la Fundación Ramón Areces (Proyecto: "Membranas con transportadores macrocíclicos específicos") por el soporte económico otorgado para el desarrollo del mismo.

Por último quiero agradecer a todos los compañeros de laboratorio y despacho por haber hecho que la convivencia durante estos últimos años haya sido agradable, así como por su ayuda en mil y un pequeños detalles.

INDICE

INDICE

| | |
|---|----|
| <u>1. INTRODUCCION GENERAL</u> | 1 |
| <u>2. MATERIALES Y METODOS</u> | 12 |
| <u>2.1. Silicatos laminares</u> | 12 |
| 2.1.1 Montmorillonita..... | 13 |
| 2.1.2. Hectorita y Iaponita..... | 15 |
| <u>2.2. Compuestos oxietilénicos</u> | 17 |
| 2.2.1. Compuestos macrocíclicos..... | 18 |
| 2.2.2. Poliéteres de cadena abierta..... | 21 |
| <u>2.3. Procedimientos experimentales</u> | 24 |
| 2.3.1. Preparación de las muestras homoiónicas de silicatos..... | 24 |
| 2.3.2. Formación de los complejos interlaminares..... | 26 |
| 2.3.3. Isotermas de adsorción..... | 27 |
| <u>2.4. Técnicas de caracterización</u> | 27 |
| 2.4.1. Espectroscopia infrarroja..... | 27 |
| 2.4.2. Difracción de rayos X..... | 28 |
| 2.4.3. Microanálisis elemental..... | 29 |
| 2.4.4. Resonancia magnética nuclear de alta resolución en sólidos..... | 29 |
| 2.4.5. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico..... | 31 |
| 2.4.6. Microscopia electrónica de barrido y microscopia de barrido por láser..... | 31 |
| 2.4.7. Microcalorimetría de adsorción..... | 32 |
| 2.4.8. Espectroscopia de impedancia electroquímica..... | 37 |
| <u>3. FORMACION DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACION</u> | 42 |
| <u>3.1. Factores que influyen en el proceso de intercalación</u> | 42 |
| 3.1.1. Intercalación de compuestos macrocíclicos..... | 43 |
| 3.1.2. Intercalación de polióxidos de etileno (POEs)..... | 46 |
| <u>3.2. Isotermas de adsorción</u> | 50 |
| 3.2.1. Adsorción de POE en montmorillonitas saturadas por distintos cationes: efecto del catión interlaminar..... | 57 |
| <u>3.3. Estudio mediante microcalorimetría de adsorción del proceso de intercalación</u> | 59 |
| 3.3.1. Influencia de la naturaleza del compuesto intercalado..... | 60 |
| 3.3.2. Influencia del silicato laminar..... | 64 |

II

| | |
|---|------------|
| 3.3.3. Efecto del disolvente..... | 66 |
| 3.3.4. Influencia de la naturaleza del catión interlaminar..... | 68 |
| 3.3.5. Intercalación de compuestos macrocíclicos en muestras precalentadas..... | 71 |
| <u>4. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN.....</u> | 73 |
| <u>4.1. Caracterización por difracción de rayos-X.....</u> | 73 |
| 4.1.1. Caracterización de los compuestos de intercalación de poliéteres macrocíclicos..... | 74 |
| 4.1.2. Caracterización de los compuestos de intercalación de polioxietileno (POE)..... | 81 |
| <u>4.2. Caracterización mediante espectroscopia IR.....</u> | 86 |
| 4.2.1. Análisis de los espectros IR de los compuestos de intercalación de POE en montmorillonitas homioónicas..... | 86 |
| 4.2.2. Espectros IR de los compuestos de intercalación POE/montmorillonita-NH ₄ ⁺ y -PrNH ₃ ⁺ | 92 |
| <u>4.3. Caracterización mediante espectroscopia de RMN.....</u> | 99 |
| 4.3.1. Espectroscopia de RMN de ¹³ C..... | 99 |
| 4.3.2. Espectroscopia de RMN de ²³ Na..... | 102 |
| <u>4.4. Estabilidad térmica.....</u> | 114 |
| 4.4.1. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico..... | 114 |
| 4.4.2. Espectroscopia IR y DRX..... | 120 |
| <u>4.5. Estabilidad química y propiedades de intercambio iónico.....</u> | 125 |
| 4.5.1. Estabilidad frente a disolventes..... | 126 |
| 4.5.2. Intercambio iónico..... | 128 |
| <u>5. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....</u> | 133 |
| <u>5.1. Impedancia electroquímica: Aplicación al estudio del transporte iónico.....</u> | 133 |
| <u>5.2. Comportamiento de los compuestos de intercalación como electrolitos sólidos.....</u> | 139 |
| 5.2.1. Interpretación de los diagramas de impedancia..... | 140 |
| 5.2.2. Conductividad iónica..... | 150 |
| <u>5.3. Membranas basadas en los compuestos de intercalación.....</u> | 159 |
| 5.3.1. Diseño de las membranas..... | 159 |

III

| | |
|---|-----|
| 5.3.2. Caracterización de las membranas mediante espectroscopia de impedancia..... | 165 |
| 5.3.3. Mecanismo de transporte a través de las membranas... | 175 |
| <u>CONCLUSIONES</u> | 180 |
| <u>BIBLIOGRAFIA</u> | 182 |

1. INTRODUCCION GENERAL

1. INTRODUCCION GENERAL

El transporte (iónico o molecular) en el interior de los sólidos es en la actualidad un campo de intenso desarrollo dentro de la Ciencia y Tecnología de Materiales. El número de sus aplicaciones potenciales es muy extenso, por ejemplo en baterías de alta densidad, sensores, membranas, dispositivos optoelectrónicos, etc. (BALKANSKY y DELMAS, 1989). De acuerdo con el Informe Técnico que ha sido recientemente emitido por éstos autores a petición de las Comisiones Europeas, los materiales basados en compuestos de intercalación se encuentran entre los más representativos de este campo. Los procesos de inserción en sólidos inorgánicos, y en particular los que afectan a especies iónicas incluidas en dichos sólidos, reciben pues una especial atención por sus implicaciones en varios campos de interés tanto en Química de Estado Sólido como en Química de Interfases. Como ejemplo cabe citar compuestos empleados en baterías de estado sólido del tipo Li/TiS_2 , o $\text{Li/V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ (MURPHY y CHRISTIAN, 1979). En general, los compuestos de inserción más estudiados desde el punto de vista de la conductividad iónica corresponden a aquellos en que intervienen los metales alcalinos más ligeros (Li, Na), debido a su mayor movilidad iónica. Dentro de los objetivos futuros de investigación en este campo debe citarse, por una parte, el desarrollo de materiales con mejores propiedades y por otra, la comprensión de los parámetros microscópicos responsables del transporte molecular.

Entre los diversos tipos de materiales capaces de actuar como "anfitrión" de especies insertadas (especies "huésped"), se encuentran los sólidos con organización bidimensional (2D). Cuando una molécula o ión se acomoda en éste tipo de sólidos se sigue un proceso generalmente de tipo topotáctico, por lo que las modificaciones estructurales más significativas se limitan a cambios en la distancia interlaminar y, a veces, en el orden de apilamiento de las láminas estructurales. Los métodos difractométricos convencionales (DRX) aportan en la mayor parte de los casos la información más inmediata sobre dichas modificaciones, si bien, a menudo, se recurre a otras técnicas que, como la difracción de neutrones, o los métodos espectroscópicos (IR, UV-vis, RMN, XPS, LMMS, etc.), pueden

proporcionar una información precisa acerca de la localización y naturaleza del entorno intracristalino en que se encuentran las especies insertadas.

Es conocido que silicatos laminares del grupo de las esmectitas (por ejemplo, la montmorillonita) presentan conductividades iónicas a temperatura ambiente derivada de la presencia de moléculas de agua asociada a los cationes interlaminares (cationes de cambio). En efecto, debido al poder polarizante de estos cationes, el agua interlaminar posee un grado de disociación mucho mas elevado que el correspondiente al agua líquida (FRIPIAT y col., 1965) por lo que estos solidos exhiben propiedades de conducción protónica (CALVET y MAMY, 1971). Se observa además un comportamiento altamente anisotrópico de la conductividad cuando ésta se determina en las direcciones perpendicular y paralela a las láminas del silicato (SLADE y col., 1987). La eliminación del agua adsorbida en el espacio interlaminar provoca una fuerte disminución de la conductividad iónica, requiriéndose temperaturas elevadas (>600K) para que pueda ser determinada con suficiente precisión utilizando los sistemas convencionales de medida. Un aumento importante de la conductividad del material puede conseguirse por adición de sales metálicas o por tratamiento con disolventes orgánicos de diferente naturaleza (KAWADA y col., 1988; WANG y LIN, 1990). Este último caso supone una penetración de moléculas polares en el espacio interlaminar, con la consiguiente expansión de las láminas confiriendo de este modo un mayor grado de libertad a los cationes implicados en la conductividad iónica.

La adsorción de moléculas orgánicas polares (alcoholes, aminas, cetonas, etc.) en el espacio interlaminar de estos filosilicatos, ha sido objeto de muy amplios estudios desde hace varias décadas, existiendo actualmente diversas revisiones del tema (THENG, 1974; MORTLAND 1970; BRINDLEY 1970). Ha recibido un especial interés la intercalación de etilenglicol (MARTIN, 1955; REYNOLDS, 1965; BOWER y GSCHWEND, 1952; BRINDLEY, 1966, RAUSELL-COLOM y SERRATOSA, 1987) que ha llegado a utilizarse como método de rutina en la determinación de superficies específicas y en la identificación mineralógica mediante difracción de rayos-X de minerales de

está probado que la conductividad iónica en estos complejos es operativa gracias a la participación de la fase amorfa de los mismos (COWIE y CREE, 1989). Otros factores están relacionados con el mecanismo de conducción comúnmente aceptado que implica interacciones del catión con los oxígenos del polímero (similarmente a los complejos con éteres corona), siendo por tanto mayoritariamente los aniones los responsables de la conductividad (ARMAND, 1983); pese a todo hay autores que han determinado valores del número de transporte del catión (t_+) próximos a 0,5 (EVANS y col., 1987; SORENSEN y JACOBSEN, 1982) e incluso en algunos compuestos parece ser que la conductividad es exclusivamente de tipo catiónico (DUPON y col., 1981; ARMAND y col., 1979).

De este modo, se persigue un doble objetivo: por un lado, se trata de preparar nuevos materiales de intercalación de especies oxietilénicas poliméricas o macrocíclicas en filosilicatos, y por otra parte se prevé estudiar propiedades de los mismos con vistas a su aplicación como polielectrólitos sólidos y como membranas de transporte iónico.

Las diferentes fuerzas de interacción catión-ligando pueden resultar de gran interés para controlar la movilidad iónica interlamina. En este sentido es previsible que la intercalación de especies oxietilénicas lleve asociadas las siguientes características de interés para los objetivos propuestos:

1. Desplazamiento de moléculas de agua asociadas a los cationes interlaminares debido a la coordinación de éstos con los compuestos intercalados.
2. Expansión de las láminas del silicato disminuyendo el grado de interacción de los cationes interlaminares con dichas láminas.
3. Control de la movilidad iónica en función de la nueva topología creada en torno a los cationes interlaminares.

arcilla expandibles (BRINDLEY, 1966; BOWER y GSCHWEND, 1952; DIAMOND y KINTER, 1958; KINTER y DIAMOND, 1958; CARTER y col., 1965). Los polietilenglicoles de diferente masa molecular poseen también la propiedad de intercalarse en los filosilicatos, interaccionando con los cationes de cambio interlaminares directamente (interacciones ión-dipolo) o a través de "puentes de agua" (enlaces de hidrógeno) (THENG, 1979; PARFITT y GREENLAND, 1970a y 1970b). Más recientemente, los éteres corona, que también pueden considerarse como policondensados del etilenglicol, han sido objeto de interés en procesos de intercalación en silicatos laminares debido a sus propiedades de formación de complejos muy estables con diversos iones metálicos, incluidos los alcalinos. La intercalación de estos compuestos conlleva un desplazamiento del agua interlaminares (esfera natural de solvatación de los cationes de cambio) con la formación de complejos directamente coordinados a los cationes interlaminares, cuya disposición en la interlámina depende de la cantidad y naturaleza del compuesto adsorbido, así como de las características cristaloquímicas del filosilicato (RUIZ-HITZKY y CASAL, 1978 y 1986; CASAL, 1983).

Se plantea como uno de los objetivos fundamentales de esta Tesis el estudio de la modificación de la conductividad iónica asociada a los cationes interlaminares de filosilicatos del tipo de las esmectitas, basada en procesos de intercalación de compuestos oxietilénicos (POEs y éteres corona) aprovechando la capacidad de los mismos para actuar como ligandos de los cationes interlaminares. Los polioxi-etilenos (POEs) de alta masa molecular son polímeros cristalinos capaces de actuar como "disolventes sólidos" de sales metálicas con las que forma complejos especialmente estables en el caso de cationes alcalinos, como Li^+ y Na^+ . Los compuestos resultantes (POE/sales) se comportan como electrolitos sólidos con conductividad iónica del orden de $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente, de utilidad para la fabricación de baterías secundarias de estado sólido (baterías de Li) (COWIE y CREE, 1989; ARMAND 1983, 1986 y 1990; McCALLUM y VICENT, 1989; HUNTER y col., 1988; DOMINGUEZ y MEYER, 1988; EINSET y col., 1991; ARBIZZANI y col., 1991). Entre los factores que aumentan la conductividad iónica de estos materiales se encuentran aquellos que disminuyen su cristalinidad, ya que

Aparte del efecto favorable que cabe esperar de los factores anteriormente señalados, la posibilidad potencial de intercalar polioxi-etileno de alta masa molecular y formar los correspondientes complejos con los cationes interlaminares, presentaría además la ventaja de aumentar el desorden del polímero, disminuyendo así los problemas de restricción de la movilidad iónica que, como es sabido, se producen en los sistemas POE/sales metálicas como consecuencia de la alta organización cristalina de los mismos (COWIE y CREE, 1989). Por otra parte el único ión móvil posible en los materiales diseñados, es el catión interlaminar ya que evidentemente las láminas del silicato son en este caso el anión (anión de radio "infinito"). Debe por tanto destacarse que en estos materiales de intercalación se pretende aunar por una parte las propiedades de conductividad iónica características del sólido inorgánico anfitrión y por otra, las que poseen los compuestos de POE con sales metálicas, cuando estos complejos se encuentran formados en el espacio interlaminar de los silicatos. La innovación que supone la inclusión de los POEs en sólidos inorgánicos laminares puede por lo tanto abrir nuevos campos de aplicación a estos polímeros, en línea con los trabajos desarrollados en los últimos años, entre los que cabe destacar: la inmovilización de POE en membranas microporosas o sílices poliméricas para la aplicación en baterías y dispositivos electrocrómicos (ITOH y col., 1989; RAVAINÉ y col., 1984), la mejora de propiedades de conductividad iónica de complejos de POE con sales metálicas al añadir aditivos cerámicos del tipo del NASICON y de la alúmina (PLOCHARSKI y WIECZOREK, 1988; WIECZOREK y col., 1989; CAPUANO y col., 1991), o la copolimerización de POE con polisiloxanos para la obtención de biomateriales (SUNG y col., 1990).

El otro tipo de compuestos oxietilénicos aquí considerado (eteres corona) han demostrado ser también eficientes en cuanto a la modificación de las propiedades de conductividad iónica cuando se incorporan a polímeros como polivinilencarbonato, que contienen disueltas sales de metales alcalinos (KAPLAN y col., 1987), o cuando se encuentra anclado a polímeros del tipo de los polifosfacenos (COWIE y SADAGHIANIZADEH, 1988a y 1988b; ANDREI y COWIE, 1991). Estos sistemas han sido utilizados pretendiendo aprovechar la diferente capacidad de complejación de cationes que presentan estos

macrociclos teniendo en cuenta la relación tamaño de la cavidad/radio iónico del catión. En este sentido se ha estudiado la variación de conductividad iónica en función del grado de acomodación del catión al macrociclo. Nosotros pretendemos observar también cambios en el valor de la conductividad iónica en los filosilicatos dependiendo del grado de adaptación de diferentes éteres corona con los cationes interlaminares presentes en el mismo, que modificará por tanto las propiedades de movilidad iónica de dichos cationes.

La consecución de materiales de intercalación con las características señaladas, junto con el hecho de que la estructura laminar imponga una fuerte anisotropía en las propiedades de conductividad y, además que ésta sea exclusivamente de tipo catiónico, presenta un interés indudable no solo desde el punto de vista fundamental que representa el estudio de propiedades de transporte iónico en espacios confinados, sino también por las implicaciones tecnológicas innovadoras para la obtención de nuevos electrolitos sólidos.

Otro aspecto importante relacionado con el control de la movilidad iónica es el hecho de poder utilizar estos materiales de intercalación como membranas que regulen selectivamente el paso de iones a su través. La presencia de entidades oxietilénicas puede ser un factor determinante en dicho control, ya que es conocida su capacidad para asociarse a distintos cationes formando complejos de mayor o menor estabilidad incluso en medio acuoso (IZATT y col., 1985).

Los procesos que implican separaciones utilizando membranas sintéticas han desplazado considerablemente en los últimos años a los procedimientos clásicos de destilación, cristalización y extracción por disolventes, aplicados asiduamente en la industria química y de la alimentación, así como en tratamientos de aguas y residuos industriales (DRIOLI, 1991). Además, el interés de las membranas resulta evidente en aplicaciones clínicas, en química electroanalítica, desalinización del agua de mar, en operaciones básicas de separación de isótopos radiactivos o, en el caso de membranas basadas en polioxietileno, en baterías recargables de litio.

Una membrana es una interfase que se interpone entre dos medios fluidos que permite el transporte selectivo de masa entre ambos. Como es sabido, el transporte de masa a través de una membrana conlleva la separación de especies iónicas o neutras a nivel molecular y está asociado a dos tipos de fenómenos físicos: i) difusión de especies y ii) movilidad por el gradiente de potencial químico (gradiente de concentración, de presión, de potencial eléctrico, de temperatura, etc.) (STRATHMAN, 1986).

Han sido postulados tres tipos de mecanismo para explicar el proceso de transporte a través de una membrana: i) transporte pasivo, ii) transporte asistido, y iii) transporte activo (FIGURA 1.1). El primero de ellos asimila la membrana a una barrera física produciéndose el transporte a su través por la acción del potencial químico. El transporte asistido implica la acción de especies denominadas transportadores que están presentes en la membrana

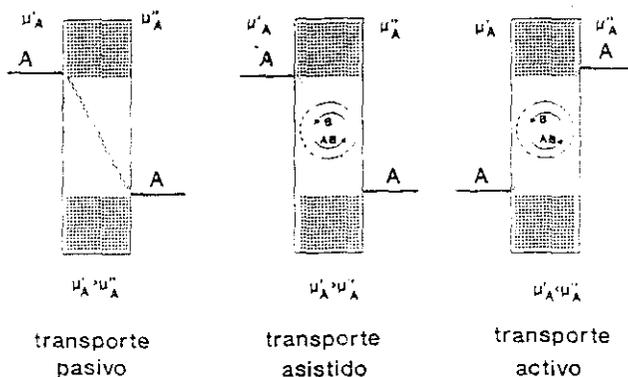


FIGURA 1.1. Representación esquemática de los procesos de transporte de masa a través de membranas

y que por su asociación con el soluto aceleran el proceso de transporte, aumentando además la selectividad del mismo. El mecanismo de transporte activo, implica reacciones químicas en la membrana de forma que el transporte ocurre en contra del gradiente de potencial químico; de hecho, sólo es conocido este mecanismo en procesos de membrana en células vivas.

Como se ha mencionado, el transporte asistido, viene facilitado por un agente específico (transportador) capaz de formar complejos en una interfase de la membrana y disociarse en la otra, siendo el transportador el que facilita el proceso de difusión a través de la membrana. Las membranas asistidas con transportadores o agentes específicos se aplican fundamentalmente a dos problemas diferentes: i) el transporte de materia de forma selectiva, en las denominadas **membranas de transporte**, y ii) el control de la concentración de determinadas especies químicas en laboratorios y plantas industriales en los **electrodos selectivos de membrana** (MORF, 1981).

Estudios preliminares de membranas que incorporan transportadores específicos basados en compuestos macrocíclicos del tipo de los éteres corona (por ejemplo, dibenzo-18-corona-6 y 6-oxa-3,9-ditiabicyclo [9,3,1] pentadeca-1(15)-11,13-trieno) inmovilizados en matrices poliméricas (PVC) han sido llevados a cabo por los grupos de Armstrong y de Casabó, obteniendo membranas iónico-selectivas operativas como sensores de iones de elementos alcalinos (especialmente potasio) y de metales de transición (especialmente plata) (CASABO y col., 1990 y 1991; ARMSTRONG y col., 1983; ARMSTRONG y ASHASSI-SORKABI, 1987; ARMSTRONG y HORAVAI, 1990).

La idea de dirigir nuestra investigación hacia el estudio de las membranas, se debió a la pretensión de aprovechar las características de los materiales de intercalación que fueran diseñados su empleo como electrolitos sólidos, para su potencial aplicación como membrana de separación entre dos medios líquidos. En efecto, los compuestos oxietilénicos intercalados entre las láminas de un filosilicato, como es la montmorillonita, actuarán como ligandos selectivos de los cationes intracristalinos que, como es sabido,

pueden ser intercambiados por contacto del sólido con una solución salina; este comportamiento puede ser previsiblemente aprovechado para preparar membranas organo-inorgánicas. ARMSTRONG y HORVAI (1990) describen como en membranas de PVC dopadas con DB18C6 y NaBPh₄, se produce un incremento espectacular de la conductividad iónica con respecto a las membranas de PVC no dopadas, explicando este efecto en base a la presencia del transportador macrocíclico. Un mecanismo similar ha sido también invocado por CASABO y col. (1990), para explicar la actuación de electrodos ióno-selectivos (Ag⁺) basados en polioéteres cíclicos incorporados en PVC. Los compuestos oxietilénicos intercalados en el silicato podrían pues actuar como transportadores de especies iónicas operando según un mecanismo de transporte asistido.

Desde el punto de vista experimental, la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) se muestra como una técnica de gran interés para la *medida de las propiedades de transporte iónico*. Dicha técnica consiste básicamente en aplicar una señal eléctrica sinusoidal y en medir la respuesta del sistema; la relación entre la señal de entrada y la respuesta determina la impedancia electroquímica de dicho sistema. Es ampliamente conocido (WEST, 1984) que la técnica EIE es de gran utilidad para evaluar los componentes capacitivos y resistivos de electrolitos sólidos, así como para obtener información acerca del tipo de conductividad iónica que predomina (conductividad intra- o inter-granular). A las mas altas frecuencias son los procesos más rápidos los que se detectan mientras que a las frecuencias mas bajas también los procesos mas lentos son los solicitados. La obtención del diagrama de impedancia en el mas alto dominio de frecuencias constituye pues un examen analítico (una especie de firma espectral), que ofrece una visión completa de los fenómenos que tienen lugar. Así, la espectroscopia de impedancia electroquímica es una herramienta muy bien adaptada para caracterizar y evaluar parámetros específicos tales como constante dieléctrica, capacidad geométrica, conductividad/resistencia iónica, resistencia de transferencia de carga, parámetros de transporte de masa (difusión), etc. (McDONALD, 1987; McDONALD y FRANCESCHETTI, 1991).

Por otra parte, el estudio de membranas ha sido tradicionalmente abordado mediante voltametría cíclica y otras técnicas que, a pesar de introducir grandes perturbaciones de potencial, pueden utilizarse al mismo tiempo, para la síntesis y la caracterización preliminar del material. La EIE presenta también aquí una gran ventaja sobre las técnicas anteriores, ya que el sistema sólo se perturba infinitesimalmente con respecto al estado estacionario. La aplicación de esta técnica al estudio de membranas permite en principio separar distintos efectos (ARMSTRONG y col., 1990; ARMSTRONG y HORVAI, 1990; XIE y CAMMANN, 1987 y 1988; SHEN-LUO y CAMMANN, 1987):

- reacciones de transferencia de carga en la intercara electrolito/membrana.
- transporte iónico a través de la membrana.
- difusión de especies reactivas en la interfase membrana/electrolito.
- carga de la capa de difusión.
- densidad de corriente de cambio iónico en membranas iónico-selectivas.

Para realizar el trabajo propuesto se precisa un profundo conocimiento no solo de la disposición y geometría (topoquímica) de los complejos interlaminares, sino también de aquellos aspectos relacionados con la energética de los procesos de formación de dichos complejos dentro del espacio interlaminar. Esta es a nuestro juicio, la forma más racional para tratar de correlacionar la estabilidad de los complejos de intercalación con las propiedades de transporte iónico. Por este motivo el plan de trabajo que se ha seguido incorpora, tanto el estudio de la preparación como el de la caracterización de los distintos compuestos de intercalación (Capítulos 3 y 4); esta caracterización se ha realizado mediante diferentes técnicas (difracción de rayos X, espectroscopías de absorción infrarroja y de resonancia magnética nuclear, etc.), pero de manera especial ha sido aplicada la microcalorimetría de adsorción. Esta última técnica resulta

especialmente interesante ya que permite obtener información cuantitativa acerca de las energías puestas en juego en los procesos de intercalación. Mediante esta aproximación se trata de correlacionar la estabilidad de los diferentes materiales de intercalación con las propiedades de transporte iónico (Capítulo 5).

2. MATERIALES Y METODOS

2. MATERIALES Y METODOS

2.1. Silicatos laminares

Los silicatos utilizados en este trabajo son filosilicatos del tipo 2:1 que están incluidos en la familia de los minerales de la arcilla, y más concretamente pertenecen al grupo de las esmectitas.

Estructuralmente los filosilicatos del tipo 2:1 están formados por un apilamiento de láminas, cada una de las cuales está constituida a su vez por dos capas de unidades tetraédricas $\text{Si}(\text{O}, \text{OH})$, entre las que se coloca una capa de cationes M^{n+} ($n= 2, 3$) en coordinación octaédrica, de ahí que la denominación 2:1 haga referencia a esta relación numérica existente entre capas tetraédricas y octaédricas (WELLS, 1975; FIGUEREIDO GOMES, 1988).

La sustitución de cationes, ya sea en posiciones tetraédricas u octaédricas, por otros cationes de radio similar y carga menor (sustituciones isomórficas) es el origen de una carga eléctrica neta de signo negativo en las láminas, que para ser compensada requiere la presencia de cationes adicionales (cationes compensadores) que se disponen en el espacio interlaminar. En muchos minerales estos cationes pueden ser fácilmente intercambiados por tratamiento con soluciones salinas, denominándose entonces cationes de cambio, y definiéndose como característica de cada muestra la capacidad de cambio (CEC, cationic exchange capacity) que indica la cantidad de estos iones (generalmente expresada en miliequivalentes) por 100 gramos de silicato. Este tipo de cationes se encuentra habitualmente solvatado por moléculas de agua, que, al encontrarse en un espacio confinado, como es el espacio interlaminar, poseen propiedades peculiares (ordenación, geometría, grado de disociación elevado, etc.) de gran importancia en los procesos de intercalación de especies orgánicas (FRIPIAT y col., 1965 y 1971).

El número de sustituciones isomórficas por unidad de superficie

interlaminaar determina el valor de la densidad de carga, que es característico de cada muestra mineral e incide significativamente en sus propiedades de adsorción.

Las características más sobresalientes de cada uno de los silicatos empleados se señalan a continuación, haciendo especial énfasis en la montmorillonita, ya que ha sido el sustrato mineral más ampliamente utilizado en este trabajo.

2.1.1. Montmorillonita

Este sólido microcristalino está formado por la agregación de pequeñas partículas cada una de ellas constituida por la superposición de laminillas elementales que se disponen entre sí de manera desordenada (disposición turboestrática). Del análisis de las reflexiones 001 del diagrama de polvo del mineral puede estimarse entre 10 y 15 el número de laminillas elementales que constituyen una partícula primaria (monocristal) de montmorillonita (LOGUET-ESCARD y col., 1961).

La morfología microcristalina del mineral ha hecho difícil la determinación de sus parámetros estructurales, dando lugar a diferentes hipótesis en la elaboración de un modelo estructural. La estructura generalmente aceptada es la propuesta por HOFMAN y col., 1933, posteriormente modificada por MARSHALL, 1935, MAEGDEFERAN y HOFMANN, 1937, y HENDRICKS, 1942, y que se muestra representada esquemáticamente en la FIGURA 2.1. Esta estructura puede considerarse derivada de la pirofilita, filosilicato "no cargado" del tipo 2:1 característico del grupo de las esmectitas dioctaédricas, siendo la principal diferencia entre ellas la distribución de los iones constituyentes y la superposición de las láminas que cambia la simetría monoclinica en ortorròmbica (McEWAN, 1961).

En la montmorillonita, la sustitución de iones Al^{3+} en posiciones octaédricas por Mg^{2+} ó Fe^{3+} (y en mucha menor proporción de Si^{4+} por Al^{3+} en

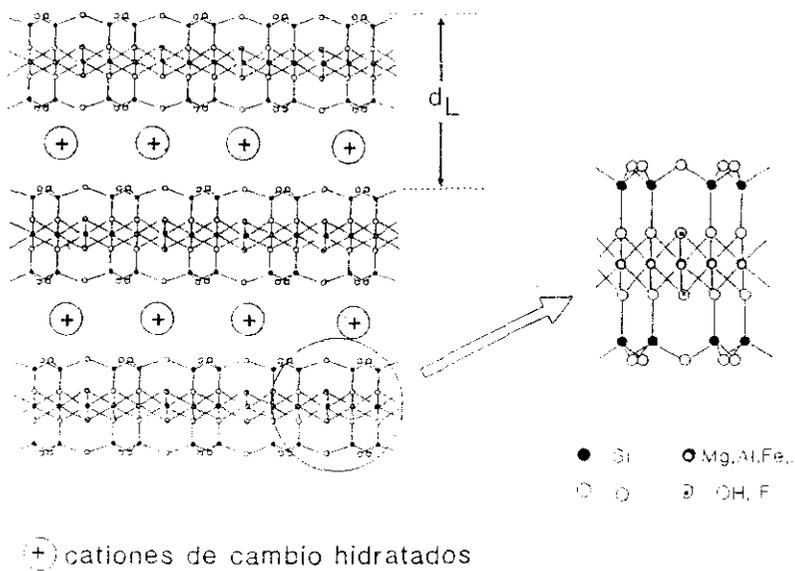


FIGURA 2.1. Representación esquemática de la estructura del filossilicato montmorillonita.

la capa tetraédrica) origina un exceso de carga negativa en las láminas que es compensada por los cationes interlaminares; la capacidad de cambio varía en distintas muestras, oscilando entre 80-100 mEq/100 g. En el mineral utilizado en este trabajo (procedente de Wyoming, USA) el valor obtenido es de 91 mEq/100g (TABLA 2.1). Este valor ha sido determinado por microanálisis elemental, estableciéndose con una precisión del 0.1% el contenido en nitrógeno de muestras saturadas por cationes NH_4^+ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$. El valor obtenido a partir de varias determinaciones analíticas está en el rango de los datos encontrados en la bibliografía (CASAL, 1983; GUTIERREZ, 1989).

Las características del espacio interlaminar están fuertemente influenciadas por la naturaleza, número y distribución de los cationes compensadores. Estos cationes en condiciones normales están rodeados de un número de moléculas de agua, que constituyen su esfera de hidratación, y que es variable en función de la naturaleza del catión y de la humedad relativa de la atmósfera a que está expuesto el silicato. El espaciado basal (d_c) de la montmorillonita varía entonces según el grado de hidratación de la muestra; en el mineral completamente deshidratado el valor d_c oscila entre 9,4 y 10 Å (MERING, 1975), dependiendo de la naturaleza del catión interlaminar. El parámetro d_c resulta de gran valor en la caracterización de fases intercaladas, ya que proporciona información sobre la disposición interlaminar de las especies adsorbidas.

En la TABLA 2.1 se recogen algunas de las propiedades más significativas de la montmorillonita utilizada.

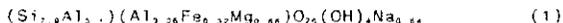
2.1.2. Hectorita y Iaponita

La hectorita puede considerarse el equivalente a la montmorillonita en la serie trioctaédrica. La principal diferencia estructural con ésta se encuentra en la presencia de iones Mg^{2+} en las posiciones octaédricas, ocupándose por lo tanto tres de las mismas por media celdilla unidad; son las

TABLA 2.1CARACTERISTICAS DE LA MONTMORILLONITA UTILIZADA EN ESTE TRABAJO

- Procedencia: Muestra Wyoming 25 (Upton, U.S.A.), suministrada por Ward's Science Stablishment Inc. Rochester, Nueva York

- Fórmula mineralógica:



- Grupo espacial de simetría: C₂ (2)

- Parámetros de celdilla: a = 5,21 Å
b = 9,02 Å
c = 9,60 Å (a) (3)

- Carga por celdilla: x = 0,64 e⁻/celdilla (1)

- Capacidad de cambio catiónico: 87 mEq/100g (1)
90 mEq/100g (4)
92 mEq/100g (5)
93 mEq/100g (este trabajo)

-
- (a) mineral anhidro
(1) ROSS y MORTLAND (1966)
(2) OBERLIN y MERING (1962)
(3) MERING y OBERLIN (1967)
(4) GREEN-KELLY (1952)
(5) CASAL (1983)

sustituciones isomórficas de Mg^{2+} por iones Li^+ lo que determina la densidad de carga característica del mineral. Por otra parte, aproximadamente la mitad de los grupos OH^- ligados a los cationes octaédricos, están sustituidos por F^- .

La fórmula mineralógica determinada por PROST (1975) es la siguiente:



donde M^+ representa los cationes de cambio que normalmente son Na^+ , K^+ o Ca^{2+} en las muestras naturales.

La carga por celdilla determinada en diferentes muestras de este mineral varía de 0,6 a 0,7 (MERING, 1975) y su capacidad de cambio es de aproximadamente 76 mEq/100g (TARDY y col., 1980).

La muestra utilizada en este trabajo proviene de Hector (California, USA) y presenta impurezas de carbonatos. Estos se eliminan por tratamientos repetidos con soluciones de NaCl, a un pH ligeramente ácido, hasta que por microanálisis (%C) y por espectroscopia IR (ν_{CO_2}) se comprueba que la presencia de los mismos se reduce a nivel de trazas.

La laponita puede considerarse como el equivalente sintético de la hectorita. La muestra utilizada ha sido suministrada por LAPORTE S.A. y posee un alto contenido de NaCl que es necesario eliminar lavando exhaustivamente (H_2O) hasta prueba de cloruros negativa (test de $AgNO_3$).

2.2. Compuestos oxietilénicos

Los compuestos oxietilénicos utilizados son de dos tipos: macrocíclicos

y de cadena abierta. La característica común de ambos tipos de compuestos es la de estar formados por la repetición de unidades oxietilénicas, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$, donde n puede variar desde un número pequeño 4, 5, ... (éteres corona) hasta valores superiores a 10.000, para el segundo tipo (polioxiétilenos).

Una de las propiedades más interesantes de estos poliéteres es su capacidad de formar complejos de mayor o menor estabilidad con sales de metales, incluidos los alcalinos (PEDERSEN, 1967; DIETRICH y col., 1973; FETON y col., 1973).

2.2.1. Compuestos macrocíclicos

Dentro de este grupo los compuestos utilizados pertenecen al grupo de los denominados éteres corona; en algunos casos, a nivel comparativo, se ha trabajado también con macrociclos del tipo de los criptandos. Todos estos macrociclos de síntesis relativamente reciente (PEDERSEN, 1967 y DIETRICH y col., 1973) han sido ampliamente estudiados por sus interesantes propiedades en el campo de los complejos de coordinación. Presentan además un especial interés por ser los primeros compuestos de síntesis capaces de formar complejos con metales alcalinos y alcalinotérreos (interacciones de tipo ion-dipolo), así como por poseer una marcada selectividad al actuar como ligandos frente a determinados cationes.

Básicamente están constituidos por segmentos etilénicos, unidos a través de distintos heteroátomos (O, N, S), que delimitan cavidades intramoleculares susceptibles de alojar cationes al formar complejos.

a) Eteres corona

Son compuestos monocíclicos que contienen exclusivamente heteroátomos de oxígeno (poliéteres cíclicos). El número de estos

heteroátomos determina el diámetro de la cavidad central, que oscila, por ejemplo entre 1,8 y 4 Å para ciclos que contienen de 4 a 7 átomos de oxígeno, respectivamente (PEDERSEN, 1967). Dentro de este grupo se incluyen también compuestos derivados de los anteriores que contienen uno o más anillos, aromáticos o alifáticos. Su estructura básicamente es la misma, con la diferencia de la sustitución de uno o más grupos etilénicos por los anillos mencionados enlazados por dos carbonos consecutivos a los correspondientes átomos de oxígeno de la cadena macrocíclica.

Siguiendo las normas convencionales que la I. U. P. A. C. establece para compuestos orgánicos (FERNANDEZ y FARINAS, 1967), la nomenclatura de estos compuestos macrocíclicos se hace enormemente complicada. Por esta razón y para su rápida identificación se ha adoptado una nomenclatura abreviada (PEDERSEN, 1967), que utiliza el término "corona" para designar el anillo central del poliéter. Junto a este término se antepone un número que corresponde al número total de átomos que forman el ciclo, y a continuación se indica el número total de heteroátomos de oxígeno. En el caso de los derivados macrocíclicos que contienen anillos aromáticos o alifáticos se mantiene la nomenclatura simplificada del poliéter del mismo tamaño de ciclo y se colocan los prefijos mono-, di-, ... -benzo-, -ciclohexil-, ... (MB, DB, MCH, DCH, ...) según corresponda.

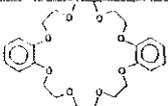
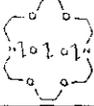
En la TABLA 2.2 se representan esquemáticamente los diversos éteres corona utilizados en este trabajo, señalándose algunas de sus características.

b) Criptandos

Son compuestos bicíclicos que contienen oxígeno y nitrógeno como heteroátomos (diza-polióxa-macrociclos). Su estructura presenta una cavidad central capaz de englobar o "encriptar" a cationes por lo que los complejos resultantes son mucho más estables que los correspondientes complejos formados con éteres corona.

TABLA 2.2.

Estructura, nomenclatura y características de los compuestos oxietilénicos macrocíclicos utilizados en este trabajo.

| COMPUESTO | ESTRUCTURA | NOMENCLATURA | P. F. °C | P. E. °C | d_{20}^{20} , g/cm | PROCEDENCIA |
|-------------------------------------|---|---|----------|----------|----------------------|---------------------------------|
| 12-corona-4 (12C4) |  | 1,4,7,10- tetraoxaciclo decano | 16 | -- | 1,089 | PCR Research Chemicals |
| 15-corona-5 (15C5) |  | 1,4,7,10,13- pentaoxaciclo pentadecano | -- | 78 | 1,113 | Método de Pedersen (1967) |
| 18-corona-6 (18C6) |  | 1,4,7,10,13,16- hexaoxaciclo octadecano | 38-39 | 118 | --- | Aldrich |
| dibenzo-24- corona-8 (DB24C8) |  | dibenzo-2,3, 14,15-octaoxa 1,4,7,10,13,16,1 9,22 ciclotetra- casanodieno, 2, 14 | 46-48 | -- | --- | PCR Research Chemicals |
| criptando-2,2,2 (C222) |  | 4,7,13,16,21,24- hexaoxa 1,10- diazabicciclo (8,8,8) hexacosano | 68-69 | -- | --- | Merck |

La nomenclatura simplificada se construye con la letra C, que hace referencia al nombre genérico de criptando, seguida de tres números que se corresponden con los átomos de oxígeno que contiene cada cadena oxietilénica que se une a los nitrógenos para formar el biciclo.

En este trabajo se ha utilizado el criptando C222, del cual se señalan algunos aspectos referentes a su estructura, nomenclatura y propiedades en la TABLA 2.2.

Como ya se ha señalado, todos estos compuestos (éteres corona y criptandos) muestran propiedades acomplejantes frente a una extensa variedad de cationes e incluso, en ciertos casos frente a aniones (catapinatos) (PARK y SIMMONS, 1968) y debido a su gran interés se han estudiado ampliamente los aspectos fundamentales de la formación y estabilidad de los mismos en medio homogéneo (IZZAT y col., 1985; BUSCHMANN, 1985 y 1986a).

Por otra parte, el interés que desde su descubrimiento ha despertado ha sido tan grande que no sólo han sido estudiados aspectos relacionados con sus propiedades como ligandos (PEDERSEN y FRENSDORFF, 1972, LEHN y SAUVAGE, 1971), sino que ha comenzado su utilización práctica en la fabricación de columnas cromatográficas (KIMURA y SHONO, 1982; KIMURA y col., 1985), obtención de membranas líquidas (STRZELBICKI y BARTSCH, 1982; IZATT y col., 1989), electrodos selectivos (KIMURA y col., 1979; CYGAN y col., 1988), etc. Nuevos compuestos macrocíclicos con heteroátomos de azufre y nitrógeno de tipo piridínico, han sido sintetizados recientemente (CASABO y col., 1990 y 1991) recibiendo gran atención por su interés aplicativo como electrodos selectivos de iones Ag^+ (CASABO y col., 1990).

2.2.2. Poliéteres de cadena abierta

Dentro de este tipo de compuestos se han utilizado poliéteres lineales

del grupo de los polióxidos de etileno. La fórmula general de los mismos es $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$, con n variable desde pocas unidades hasta decenas de millar. Dentro de este amplio rango puede prepararse una gran variedad de compuestos cuyas propiedades, y por tanto sus aplicaciones, dependen del tamaño molecular. Los polietilenglicoles (PEGs), son polímeros preparados a partir del etilenglicol; presentan una masa molecular relativamente baja (<10.000 u.m.a.) y tienen la característica de poseer grupos hidroxilos terminales. Los PEGs de masa molecular comprendida entre 200 y 600 u.m.a. son líquidos viscosos utilizados como agentes tensioactivos (surfactantes); los que poseen masas moleculares entre 600 y 3.000 u.m.a. son sólidos con aspecto de cera y bajo punto de fusión, empleados como lubricantes y en la industria farmacéutica; los de más alta masa molecular son sólidos cristalinos.

Los polímeros de más alta masa molecular (pueden llegar hasta unas 10^7 u.m.a.) son conocidos con el nombre de polióxidos de etileno (POEs). Todos estos materiales son sólidos cristalinos con una temperatura de fusión próxima a los 66°C ; se sintetizan por polimerización catiónica a partir de óxido de etileno utilizando catalizadores organometálicos o sales de metales alcalinotérreos (ALGER, 1989).

Estructuralmente todos estos poliéteres (POEs y PEGs) se caracterizan por tener una conformación helicoidal 7_2 de la cadena. Estos resultados se han deducido de los datos de difracción de rayos-X (BARNES y ROSS, 1936), y confirmados por espectroscopias IR y Raman (DAVINSON, 1955; YOSHIRA y col., 1964).

Una de las características más importantes de estos polímeros, es que permiten la incorporación de sales metálicas de diferente naturaleza, obteniéndose complejos de cristalinidad variable. Aunque los primeros materiales de este tipo fueron sintetizados por BLUMBER y col. (1964) y FETON y col. (1973), fue WRIGHT (1975 y 1976) quien primero estudió las propiedades de conductividad iónica de algunos complejos con sales de metales alcalinos. Los resultados que obtuvo despertaron un enorme interés y provocó que a partir de entonces numerosos grupos de trabajo se hayan

dedicado a la síntesis y caracterización de diferentes complejos de POEs con sales de metales alcalinos para su utilización como electrolitos sólidos (ARMAND, 1983 y 1990; COWIE y CREE, 1989).

En este trabajo se han empleado poliéteres de este tipo con masas moleculares promedio que varían desde 600 hasta $6 \cdot 10^5$ u.m.a. En la TABLA 2.3 se indican algunas de las características más importantes de los mismos.

TABLA 2.3

Características de los compuestos oxietilénicos de cadena abierta empleados en este trabajo.

| COMPUESTO | MASA MOLECULAR | P. F. °C | d_{20}^{20} (g/cm ³) | PROCEDENCIA |
|---|----------------|----------|---------------------------------------|-------------|
| Poli(etilenglicol) (PEG 600) | 600 | 17-23 | 1,12 | FLUKA AG |
| Poli(etilenglicol) (PEG 4000) | 4000 | 54-58 | --- | MERCK |
| Poli(oxietileno) (POE 10^3) | 100.000 | 66 | 1,13 | ALDRICH |
| Poli(oxietileno) (POE $6 \cdot 10^5$) | 600.000 | 66 | --- | ALDRICH |

2.3 Procedimientos experimentales

2.3.1 Preparación de las muestras homioónicas de silicatos

a) Extracción de la fracción $< 2\mu\text{m}$ y preparación de las muestras sódicas

Es sabido que las muestras de esmectitas saturadas por cationes monovalentes de pequeño radio (Li^+ , Na^+), y por tanto de alta energía de hidratación, son fácilmente expandibles al contacto con agua, llegando a producir la disgregación completa de las laminillas elementales que constituyen el mineral (NORRIS, 1954).

La montmorillonita procedente de Wyoming (aquí empleada) es fundamentalmente sódica en su estado natural, por lo que produce suspensiones acuosas muy estables (geles). Por sedimentación de las mismas durante un tiempo conveniente (ley de Stokes) se ha extraído la fracción más fina del mineral bruto (partículas de $< 2\mu\text{m}$), garantizando de esta manera la eliminación mayoritaria de otras impurezas (mica, cuarzo, etc.) que generalmente acompañan a esta esmectita.

El proceso de preparación de las muestras ha sido el siguiente:

Unos 30 gramos del mineral se disgregan y se dispersan en unos 500 cm^3 de una disolución 1N de NaCl manteniendo el sistema bajo agitación durante 12 horas a 25°C , recuperando posteriormente el sólido por centrifugación. Este tratamiento se repite al menos una vez más a fin de asegurar el desplazamiento de otros cationes, distintos al sodio, que pudieran existir como cationes de cambio del silicato.

Posteriormente, el mineral se lava exhaustivamente con agua desionizada, a fin de eliminar el exceso de sal; cuando la separación del sólido por centrifugación se hace difícil porque comienza a formarse un gel, se dispersa el sólido en agua desionizada hasta conseguir una suspensión

muy diluida. En estas condiciones la dispersión de las partículas de esmectita- Na^+ está muy favorecida; se deja reposar en un cilindro de Attenberg durante 16 horas, recogiendo los líquidos sobrenadantes que contienen la fracción $< 2\mu\text{m}$. Tras concentrar esta suspensión se procede mediante diálisis a la eliminación de iones cloruro (test de AgNO_3); para ello se utilizan membranas semipermeables de acetato de celulosa que permite la salida de los iones Na^+ y Cl^- por gradiente de concentración, mientras que las partículas de arcilla hemoiónica no pueden salir de la membrana. El sólido se recupera de la suspensión por secado en rotavapor a 50°C y vacío, se muele a continuación (mortero de ágata) y se tamiza (200 mesh) el material resultante. Con los otros silicatos empleados en este trabajo (hectorita y laponita) se ha seguido el mismo procedimiento.

b) Preparación de distintas muestras hemoiónicas M^{++}

A partir de los silicatos hemoiónicos (sódicos) obtenidos según se ha explicado anteriormente, se preparan por intercambio iónico las distintas muestras hemoiónicas M^{++} utilizadas en este trabajo. Para ello, una cantidad determinada (varios gramos) de esmectita- Na^+ se dispersa en un exceso de la solución 1N del cloruro del elemento correspondiente (MCl). Esta suspensión se mantiene bajo agitación 24 horas a 25°C , recuperándose el sólido por centrifugación. Este tratamiento se repite 2 veces más para asegurar el desplazamiento completo de los iones sodio. A continuación se efectúan repetidos lavados con H_2O , dializando la muestra hasta ausencia total de iones cloruro. Se seca en rotavapor a 50°C y vacío, moliendo y tamizando el sólido seco obtenido, de forma similar a como se ha descrito en el apartado anterior.

c) Preparación de los agregados orientados

Los agregados orientados han sido preparados a partir de una suspensión acuosa homogénea (≈ 70 mg en 25 ml de H_2O) de la muestra hemoiónica correspondiente. Esta suspensión se filtra lentamente sobre una membrana microporosa Millipore ($\Phi < 0,1 \mu\text{m}$); una vez secadas las muestras

a la atmósfera se obtienen películas finas (20–30 μm) autocohérentes que contienen unos 7 mg/cm^2 de silicato.

Las muestras de los distintos filosilicatos así preparadas son idóneas para su manipulación y estudio por distintas técnicas físico-químicas, permitiendo de manera sencilla realizar los procesos de adsorción de moléculas orgánicas y efectuar la correspondiente caracterización de los materiales resultantes.

2.3.2. Formación de los complejos interlaminares

La adsorción de los compuestos oxietilénicos en las muestras de filosilicatos se efectúa a partir de una disolución de concentración adecuada del adsorbato en un disolvente apropiado a 25°C, que se pone en contacto con el filosilicato en forma de polvo o de film autocohérente durante el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio.

a) En el caso de los compuestos oxietilénicos macrocíclicos el método experimental habitualmente utilizado consiste en el tratamiento de un film de una muestra homoiónica de esmectita con unos 25 ml de solución metanólica ($5 \cdot 10^{-3}$ o 10^{-4} M) del compuesto macrocíclico a 25°C durante 7 días. En estas condiciones el tiempo de tratamiento sobrepasa al necesario para alcanzar el equilibrio, de acuerdo con los estudios cinéticos previos realizados por CASAL (1983). En todos los casos, el exceso de compuesto se elimina por lavados con metanol anhidro, secándose los productos obtenidos hasta total eliminación del disolvent (50°C y vacío dinámico).

b) Para los compuestos de polioxietileno se ha utilizado un procedimiento similar al descrito para los compuestos macrocíclicos, pero empleando en este caso disoluciones (10^{-3} M, referido a unidades oxietilénicas) en acetonitrilo anhidro, debido a que los polímeros de más alta masa molecular son prácticamente insolubles en metanol, pudiendo ser solubilizados en acetonitrilo hasta concentraciones de $5 \cdot 10^{-3}$ M. Las muestras

son lavadas también con acetonitrilo anhidro, para eliminar el exceso de polímero adsorbido superficialmente, y a continuación con metanol anhidro para desplazar el acetonitrilo que haya podido quedar asociado al polímero intercalado. La eliminación de los disolventes se lleva a cabo secando a 50°C y vacío, durante tiempos prolongados (> 15 horas).

2.3.3. Isotermas de adsorción

Se han determinado los puntos experimentales de la isoterma en ensayos independientes, fijando la temperatura del proceso en un baño termostatzado a una temperatura de 25,0°C ($\pm 0,05^\circ\text{C}$).

A 20 ml de una disolución del compuesto polioxietilénico (POE 10⁵) en acetonitrilo anhidro (CARLO ERBA RPE-ACS, 99.5%) de concentración comprendida entre 10⁻⁴ y 1 M (expresado en unidades oxietilénicas), se añade la muestra homoiónica de esmectita previamente pesada (unos 25 mg), manteniéndose durante 10 días en un recipiente herméticamente cerrado. Transcurrido ese tiempo, superior al necesario para alcanzar el equilibrio, el sólido se separa de la solución y se seca hasta la total eliminación del disolvente (comprobada por espectroscopia IR y microanálisis de N). En el producto seco obtenido se determina la cantidad de compuesto adsorbido mediante microanálisis elemental.

2.4 Técnicas de caracterización

2.4.1. Espectroscopia infrarroja

Los espectros de absorción IR se han registrado en un espectrofotómetro de red PERKIN ELMER modelo 580B de doble haz, conectado a una estación de datos M-3500 de la misma marca. Este sistema permite diversas operaciones con los espectros IR (transmitancia/absorbancia, acumulación, substracción de espectros,

disminución de la relación señal/ruido, etc.) mediante el programa PE-580. Asimismo, es posible reproducir los espectros a la escala deseada, método que se ha empleado para la representación directa de los mismos en los gráficos que se presentan en este trabajo.

Los sólidos de partida (esmeclitas hemoiónicas) y los complejos de intercalación con compuestos polioxielénicos preparados como agregados orientados (films), pueden utilizarse directamente para la obtención de los correspondientes espectros de absorción IR. Esto es posible ya que el tamaño medio de partícula ($< 2 \mu\text{m}$) y el estado de agregación de las muestras así utilizadas, no presenta problemas de dispersión de la radiación; por sus espesores (20-30 μm), se obtienen además buenos valores de transmisión para la línea de base ($< 10\%$). No obstante, cuando esta forma de preparación no ha sido posible, se han registrado los espectros en pastillas autocoherentes de muestras dispersadas en KBr anhidro.

Los espectros de los compuestos orgánicos puros se han obtenido entre cristales de NaCl, si son líquidos, o bien dispersados en nujol o fluorolube (ventanas de NaCl), en pastillas de KBr o puros (en forma de films), si son sólidos.

Para la obtención de los espectros IR de muestras sometidas a tratamiento térmico a vacío, se ha utilizado una célula de vidrio Pyrex con ventanas ópticas de CaF_2 (transparente a la radiación desde 10^5 a 1200 cm^{-1}). Dicha célula se compone de un cuerpo bifurcado en dos ramas, a cuyos extremos puede desplazarse la muestra (film montado sobre un soporte metálico) para su tratamiento térmico o para el registro del espectro IR. Esta célula lleva también acoplada una llave para su adaptación a la línea de vacío.

2.4.2. Difracción de rayos X

Los diagramas de difracción de rayos X se han obtenido en un aparato PHILIPS modelo PW 1710/30 que permite obtener difractogramas entre 2 y 90°

(2θ). Se ha trabajado con radiación K_{α} de Cu y filtro de Ni. Los difractogramas se registran entre 3 y 60° (2θ) con una velocidad de goniómetro de $2^{\circ}/\text{min}$. Esta técnica se ha utilizado tanto en la caracterización de muestras en forma de polvo como de agregados orientados. La utilización de films resulta especialmente interesante ya que se permiten resaltar fuertemente las reflexiones 001, consiguiéndose así determinar con precisión ($\pm 0,05 \text{ \AA}$) las modificaciones que se producen en el espaciado basal (d_{001}) del filosilicato por efecto de la intercalación de compuestos orgánicos.

2.4.3. Microanálisis elemental

La cantidad de compuesto orgánico intercalado en los filosilicatos, así como la capacidad de cambio de los mismos en muestras homoiónicas saturadas con los cationes amonio y propilamonio, han sido determinadas mediante un microanalizador PERKIN ELMER modelo 240C, efectuando la pesada de la muestra ($\approx 2 \text{ mg}$) en una microbalanza de sensibilidad 10^{-4} g . La muestra sólida, a la que se añade una pequeña cantidad de un oxidante (V_2O_5) para favorecer la oxidación de la materia orgánica intercalada, se coloca en una navecilla de platino y se introduce en un horno de combustión a unos 950°C . El contenido de materia orgánica de las muestras se efectúa por comparación de los resultados obtenidos con las curvas patrón establecidas previamente a cada serie de medidas, utilizando una muestra standard de acetanilida.

2.4.4. Resonancia magnética nuclear de alta resolución en sólidos

En los sólidos, las interacciones dipolares entre momentos magnéticos son muy superiores a las responsables del desplazamiento químico y del acoplamiento entre spins, lo cual origina un gran ensanchamiento de las líneas de absorción, que ha hecho que la RMN de sólidos haya estado condicionada por su baja resolución. El término matemático que domina las interacciones dipolares es función de $(1-3\cos^2\theta)$, siendo θ el ángulo formado entre el vector internuclear y el campo magnético externo. Esta expresión se

anula para $\theta = 54,7^\circ$, valor conocido como "ángulo mágico", y que permite, por tanto, anular las interacciones dipolares accediendo a la información del desplazamiento químico. Esta eliminación exige, sin embargo, que la muestra sea girada a velocidades angulares superiores a la línea de absorción (4000-5000 Hz).

Los espectros de resonancia magnética nuclear-"magic angle spinning"-de alta resolución (RMN-MAS-HR) han sido obtenidos con un aparato BRUKER modelo MSL-400, para los núcleos ^{23}Na y ^{13}C . Para este último núcleo debido a su pequeña abundancia (1,1%) es necesario emplear además la técnica de transferencia de polarización de núcleos de mayor abundancia (como puede ser ^1H) al núcleo objeto de estudio (^{13}C). En este caso la técnica se denomina RMN-CP-MAS (RMN-"cross polarization"- "magic angle spinning").

Los espectros han sido registrados a 20°C , utilizando los programas y parámetros que a continuación se indican:

a) Espectros RMN de ^{23}Na

- Programa CYCLOPS
- Frecuencia de observación 105,85 MHz
- Ángulo de pulso 90°
- Tiempo de pulso, $D_1 = 5 \mu\text{s}$
- Tiempo muerto para evitar la saturación de la bobina y el receptor, $D_2 = 10 \mu\text{s}$
- Tiempo de espera para la recuperación del sistema, $D_3 = 4\text{s}$
- Velocidad de giro de la muestra: 4.000 r.p.s.
- Número de acumulaciones: 200-400

b) Espectros RMN de ^{13}C

- Programa TOSS
- Frecuencia de observación 100,63 MHz

- Angulo de pulso 90°
- $D_1 = 5 \mu\text{s}$
- $D_2 = 20 \mu\text{s}$
- $D_3 = 5 \text{ s}$
- Tiempo de contacto para producir el equilibrio termodinámico entre los dos sistemas de spines (carbono y protón), $D_4 = 1 \text{ ms}$
- Tiempo para desacoplar los dos sistemas de spines, $D_5 = 20 \text{ ms}$
- Velocidad de giro de la muestra: 4.000 r. p. s.
- Número de acumulaciones: 1.100-2.000

En todos los casos, unos 200 mg de muestra son utilizados, empleándose como portamuestras cápsulas de alúmina o zircona.

2.4.5. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

Los análisis térmicos de las muestras se llevaron a cabo en su mayor parte utilizando un analizador STATON 750 con registro simultáneo de temperatura, TG, DTG y ATD.

Unos 10 mg de muestra se calentaron en una célula de platino mientras se hacia pasar un flujo de nitrógeno seco (50 ml/min). Las condiciones experimentales generalmente adoptadas han sido las siguientes:

- Velocidad de calentamiento de $5^\circ/\text{min}$.
- Sensibilidad del DTA de $40 \mu\text{V}$
- Rango de temperatura: 25°C hasta 700°C

2.4.6. Microscopia electrónica de barrido y microscopia de barrido por láser

Las muestras preparadas para el estudio de sus propiedades como membranas ionoselectivas han sido examinadas mediante las técnicas de

microscopía electrónica de barrido y microscopía de barrido por láser (LSM, laser scan microscope) a fin de establecer la homogeneidad y espesor de la capa de polibutadieno exterior. El equipo utilizado en el primer caso ha sido un microscopio (MEB) modelo CAMBRIDGE Stereoscar 100, trabajando a 10 KV. En el segundo caso se ha empleado un microscopio LSM confocal marca ZEISS.

Para conseguir una buena observación mediante MEB de los cortes transversales de las muestras, es necesario introducir las en nitrógeno líquido; seguidamente con ayuda de unas pinzas se trata de partirlas procurando no rasgar los bordes. A continuación se metalizan mediante la técnica de "sputtering" con una fina capa de oro de unos 20 nm, y se montan en la célula de observación. Cuando se trabaja con el microscopio láser confocal se tiene la ventaja de no ser necesaria ninguna preparación previa de la muestra, y así mismo, al tratarse de una técnica no destructiva puede obtenerse información directa del interior del material en diferentes zonas, debido a la diferencia de las constantes ópticas en cada una de dichas zonas.

2.4.7. Microcalorimetría de adsorción

Esta técnica de gran sensibilidad ha sido utilizada para la determinación del calor que conllevan los procesos de adsorción de los compuestos oxietilénicos en los filosilicatos seleccionados. El equipo de trabajo ha sido un aparato LKB 2107 (cuyo esquema se encuentra representado en la FIGURA 2.2) que permite trabajar en régimen de flujo o de "batch" opcionalmente, y que ha sido convenientemente adaptado a los requerimientos de los procesos aquí estudiados.

A continuación se describen con detalle aspectos relacionados al equipo utilizado, así como del proceso experimental seguido para llevar a cabo las experiencias de determinación de los calores de adsorción en régimen de flujo.

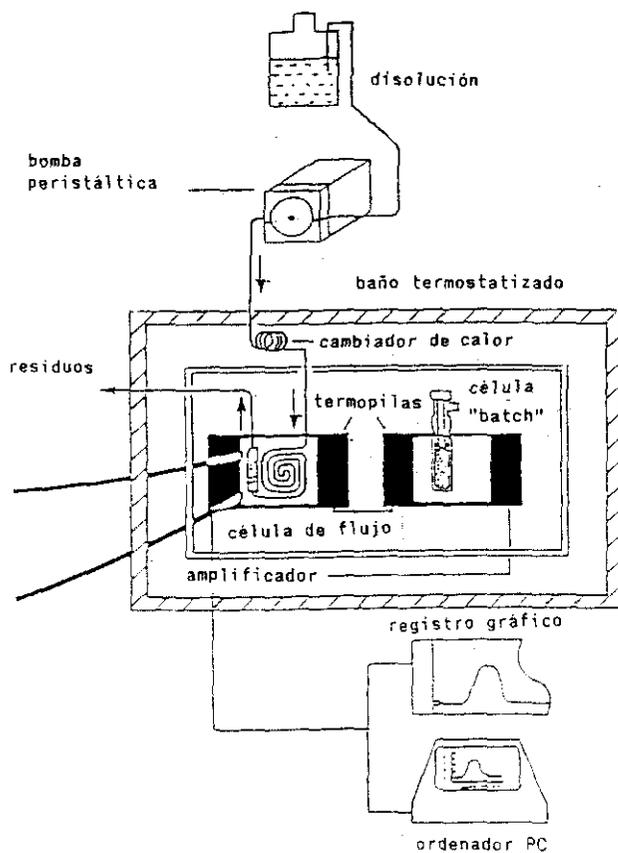


FIGURA 2.2. Esquema del equipo calorimétrico empleado (SALUJA y col., 1987)

El bloque microcalorimétrico del equipo, se encuentra localizado en el interior de un termostato de aire que mantiene la temperatura estable a $25^{\circ} \pm 0,005^{\circ}\text{C}$. Para termostatar adecuadamente este bloque existe un baño de refrigeración externo ($14^{\circ} \pm 0,05^{\circ}\text{C}$) que conectado al equipo hace pasar un líquido a través de un sistema de tubos (intercambiador de calor) entre los que el aire caliente circula. Para conseguir la estabilización del sistema a la temperatura de trabajo seleccionada, se requiere un tiempo prolongado (incluso varias semanas), controlando además adecuadamente la temperatura de la habitación en la que se encuentra instalado el equipo ($20^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$).

En el sistema de trabajo aquí empleado, régimen de flujo, los disolventes y disoluciones utilizadas se hacen circular mediante una bomba peristáltica, a una velocidad seleccionada de 10 ml/h. En el interior del baño termostático de aire y en el bloque microcalorimétrico, existen unos intercambiadores de calor que permiten termostatar adecuadamente dichas soluciones antes de ser puestas en contacto con el sólido que se encuentra en la célula. Esta célula, de un tamaño de 0,6 mm de diámetro interior y 1,8 cm de largo, contiene una cantidad pesada de muestra. El calor asociado al proceso de adsorción/desorción crea una diferencia de temperaturas en las termopilas localizadas entre la célula y el bloque microcalorimétrico, que origina una fuerza electromotriz proporcional a la diferencia de temperaturas. Esta diferencia de potencial es amplificada convenientemente y puede visualizarse en el exterior gracias al registro gráfico y al microordenador PC a los que se encuentra conectado el sistema de detección y medida.

Teniendo en cuenta que el voltaje de salida cambia mientras se produce el proceso de adsorción o desorción en el sólido, y que además este cambio es función de la cantidad de calor que está asociado al proceso, el área definida bajo las curvas registradas resulta ser proporcional al calor generado en la reacción. Para establecer este valor es necesario realizar varias experiencias de calibrado.

Las experiencias de calibrado se realizan gracias un sistema de

calibrado eléctrico que posee el equipo. En el interior del bloque microcalorimétrico se encuentra una resistencia de valor conocido ($R = 49,972$ Ohms); a través de esta resistencia se hace pasar una corriente eléctrica (seleccionable en el rango 0,1-100 mA) durante un tiempo variable (entre 1-9900 s), y el calor desprendido en la misma se calcula de acuerdo con la ley de Ohm: $Q = R t I^2$. Este calor es proporcional al área del pico que define la señal de salida, de acuerdo con la expresión:

$$Q = R t I^2 = K \int_0^t V dt = K \cdot A$$

donde Q viene dado en Julios, I en Amperios, R en Ohmios y t en segundos.

En nuestro caso se han realizado entre 3 y 5 experimentos haciendo pasar intensidades de corriente variable (2-6 mA) durante diferentes tiempos (100-2.000 s) obteniéndose valores de calores que son correlacionables con el área de los picos. A partir de estos datos se construyen las rectas de calibrado (con índices de correlación $> 0,99$) de las cuales se determinan los calores de reacción. El planteamiento de trabajo seguido conlleva la determinación independiente de la recta de calibrado de cada medida microcalorimétrica, es decir para el proceso de adsorción y de desorción de un compuesto oxietilénico determinado en una muestra concreta de silicato.

Las diferentes experiencias de microcalorimetría de adsorción se han llevado a cabo utilizando como sustratos muestras homoiónicas de montmorillonita y hectorita. A continuación se indica el modo general de trabajo:

-Una cantidad pesada de muestra (0,3-0,5 mg) se coloca en la célula; ésta se sitúa en el bloque microcalorimétrico y una vez herméticamente cerrado el equipo se hace circular disolvente puro (metanol o acetónitrilo) para desplazar las moléculas de agua asociadas a los cationes interlaminares y conseguir estabilizar la señal de salida (> 24 horas).

-Cuando la señal de salida es estable se cambia el disolvente por una solución del compuesto oxietilénico en el mismo disolvente ($5 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ M) teniendo lugar el proceso de adsorción.

-Cuando dicho proceso finaliza, indicado por la recuperación de la línea de base, se pasa de nuevo disolvente puro para eliminar el exceso de compuesto orgánico débilmente adsorbido (proceso de desorción).

-Una vez terminado este proceso, la línea de base se recupera de nuevo, finalizando la experiencia. El sólido se extrae de la célula y se seca a 50° C y vacío para eliminar el disolvente, y a continuación se determina mediante microanálisis elemental la cantidad de compuesto orgánico intercalado.

Varios calibrados (generalmente 4) son realizados durante el tiempo en que la línea de base es estable, y a partir de ellos se establece la recta de calibrado de la experiencia.

Como ya se ha señalado, el equipo microcalorimétrico se encuentra conectado a un microordenador IBM-PC compatible mediante una interfase analógica-digital, lo que permite la recogida, archivado y manipulación posterior de los datos gracias al programa en lenguaje BASIC que hemos elaborado a tal efecto.

El calor global de reacción se establece por balance energético entre el proceso de adsorción y el de desorción, teniendo en cuenta las cantidades de sustrato sólido utilizado y de compuesto orgánico intercalado. Asumiendo que la mayor parte del calor consumido se debe a la formación del complejo ligando/cación interlamilar, este calor vendrá referido a la entalpía por mol de complejo interlamilar, al tener en cuenta la estequiometría de los complejos deducida de los análisis químicos efectuados sobre los compuestos resultantes. Los valores finales de entalpía corresponden al valor medio de al menos tres determinaciones experimentales.

2.4.8. Espectroscopia de impedancia electroquímica

Las medidas de impedancia se han realizado utilizando el equipo esquematizado en la FIGURA 2.3, el cual consta de un analizador de respuestas en frecuencias (FRA) SOLARTRON 1174, acoplado a un potencióstato SOLARTRON 1286. El analizador de respuestas en frecuencias, consta de un generador programable y un analizador de dos canales, que trata la señal de entrada y la respuesta. El generador envía un estímulo en forma de onda y el analizador automáticamente proporciona una correlación digital entre la onda aplicada y la onda de respuesta del sistema en estudio. El potencióstato permite llevar a cabo las medidas a potencial constante. Este sistema opera a través de un ordenador APPLE II, que permite controlar las condiciones de registro, así como el tratamiento de los datos y la obtención gráfica de los mismos.

Esta técnica ha sido empleada para la caracterización de los materiales de intercalación sintetizados, permitiendo estudiar las propiedades de conductividad iónica, así como, su comportamiento electroquímico al paso de iones, cuando estos materiales se utilizan como membranas ionoselectivas. El método de trabajo es significativamente diferente en función del tipo de propiedad que se desea estudiar; por ello, a continuación, se indican separadamente las condiciones experimentales y de preparación de muestras seguidas para ambos tipos de estudios.

a) Medidas de conductividad iónica

La determinación de la conductividad iónica de los compuestos de intercalación se ha efectuado sobre films de los mismos convenientemente *prensados (700 MPa), de modo que se consigue una compactación ordenada de las láminas.* Esta ordenación permite efectuar dos tipos de medidas: en perpendicular, es decir a través de la muestra apilada (en la dirección del eje cristalográfico c'), y en paralelo, es decir según el plano que define la lámina del silicato (plano ab). En el primer caso el espesor de las muestras es de aproximadamente 30-40 μm , mientras que en el segundo el orden de

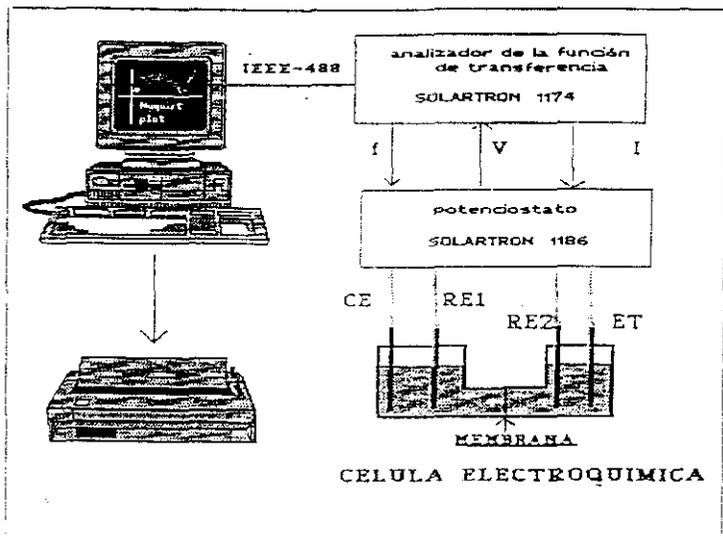


FIGURA 2.3. Esquema del equipo de medida de espectroscopia de impedancia electroquímica, en este caso con el montaje utilizado para la caracterización de membranas.

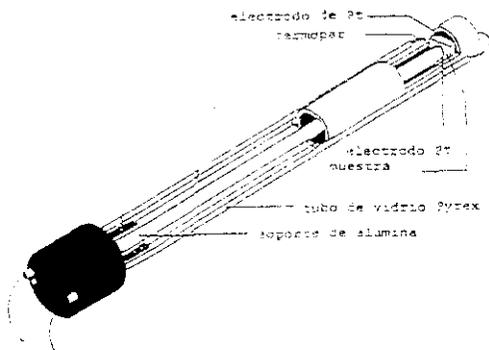


FIGURA 2.4. Esquema de la célula empleada para la determinación de la conductividad iónica (BONANOS y col., 1987)

magnitud es de unos 2 mm. Las dos superficies en contacto con los electrodos de medida se metalizan (Ag/Cr) por "sputtering" o por recubrimiento con pintura de Ag (DEGUSA).

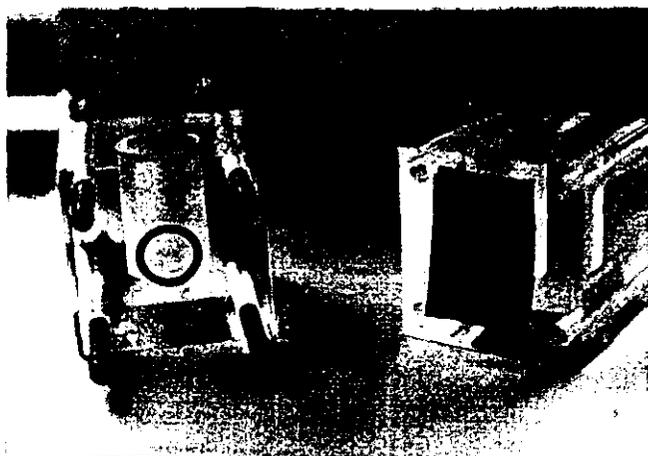
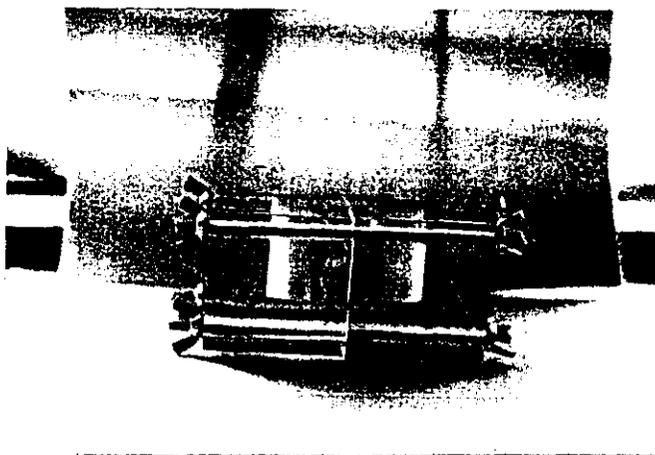
Las muestras así preparadas se colocan en una célula de medida fabricada en vidrio Pyrex como la que se representa en la FIGURA 2.4, que se sitúa dentro de un horno cilíndrico horizontal provisto de un regulador de temperatura. Dicha célula está conectada a una bala de nitrógeno seco que purga en continuo el sistema.

El sistema de trabajo utilizado es el de 2 electrodos que permite estudiar la conductividad eléctrica de los cationes interlaminares. Se ha seleccionado un potencial de 100 mV, haciendo barridos de frecuencias en el rango 10^5 -1 Hz, variando la temperatura desde 298K a 700K.

b) Caracterización de membranas

El comportamiento de los materiales intercalados como fases activas de membranas compuestas capaces de intervenir en procesos de transporte iónico, se realizó sobre muestras en forma de película delgada con espesores comprendidos entre 30 y 40 μm . Estos films se estudiaron en la forma en que se presentan o bien tras ser sometidos a modificaciones diversas: prensado a 700 MPa para su compactación y/o recubrimientos con finas capas de polibutadieno de espesor variable (1-10 μm). El objetivo de estos recubrimientos es mejorar las propiedades mecánicas (plásticas) de la membrana.

La FOTOGRAFIA 2.1 muestra la célula electroquímica que se ha utilizado para obtener los diagramas de impedancia. El sistema de trabajo es el de 4 electrodos que permite estudiar el transporte iónico a través de la membrana; ésta se coloca entre dos compartimentos idénticos que contienen un mismo electrolito (cloruros de diferentes metales en agua) y con la misma concentración (10^{-3} - $5 \cdot 10^{-4}$ M), realizando las medidas a 25°C. Se ha seleccionado un potencial de trabajo de 10 mV, estando el barrido en



FOTOGRAFIA 2.1. Célula electroquímica utilizada para la caracterización de membranas.

frecuencias situado en el rango de 10^5 - 10^7 Hz. Los electrodos de referencia son de calomefanos y los electrodos de trabajo de grafito.

Los recubrimientos en capa fina de polibutadieno (45% vinilo, 55% cis y 1,4-trans, M.M. promedio 4500, ALDRICH) se han efectuado utilizando disoluciones del mismo en tolueno (MERCK, >95,5%), de concentración variable entre 5-15% en peso. El recubrimiento se ha realizado por inmersión del compuesto de intercalación previamente secado (2 horas a 160°C) en forma de film en la disolución, o bien añadiendo lentamente la solución sobre una de las superficies del film mientras éste es sometido a un movimiento giratorio rápido (técnica de "spin-coating"), que permite obtener satisfactoriamente recubrimientos en capa fina muy homogéneos. Una vez obtenido el depósito, la muestra es sometida a un curado térmico a 160°C durante 3 horas, que controla la eliminación del disolvente.

3. FORMACION DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACION

3. FORMACION DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACION

3.1. Factores que influyen en el proceso de intercalación

Esquemáticamente el proceso de adsorción de los compuestos oxietilénicos (OE) puede ser expresado mediante la siguiente ecuación:



REACCION 3.1

En el caso de los compuestos oxietilénicos macrocíclicos (éteres corona), estos se asocian directamente al catión M^{n+} (catión interlaminar: catión de cambio), formando complejos de coordinación en el espacio interlaminar con una disposición que viene impuesta por la propia naturaleza del filosilicato (RUIZ-HITZKY y CASAL, 1978 y 1986; CASAL, 1983). Los éteres poliméricos de cadena abierta (POEs) se disponen en una conformación helicoidal que favorece las interacciones dipolares entre los átomos de oxígeno de la cadena y los cationes interlaminares. Estas características estructurales serán analizadas con más detalle en capítulos posteriores.

La tendencia de la reacción 3.1 hacia la formación de los complejos de coordinación está favorecida por todas aquellas condiciones que implican el desplazamiento de las moléculas de agua coordinada a los cationes interlaminares. Según esto, las condiciones experimentales más idóneas son a priori las que implican el uso de disoluciones de los compuestos oxietilénicos en líquidos orgánicos polares (alcoholes, cetonas, etc.) los cuales, como es sabido, tienen acceso al espacio interlaminar del silicato, desplazando la esfera de hidratación de los cationes de cambio en un proceso reversible, dotando al catión de un entorno organofílico.

En el presente trabajo se ha utilizado generalmente como disolvente metanol anhidro (contenido de agua < 0,05%), en el cual son solubles la mayor parte de los compuestos utilizados. En el caso de los compuestos poliméricos

de alta masa molecular, poco solubles en metanol, así como para algunos otros experimentos de interés comparativo, se ha utilizado alternativamente acetonitrilo anhidro (contenido de agua < 0,1%) como disolvente. La elección del disolvente es de gran trascendencia ya que como es sabido la estabilidad de los complejos depende fuertemente no sólo de la naturaleza del ligando y del catión, sino que el disolvente juega también un papel primordial, de acuerdo con los estudios termodinámicos de formación de este tipo de complejos en medios homogéneos (IZATT y col., 1985).

3.1.1. Intercalación de compuestos macrocíclicos

La formación de los compuestos de intercalación de diferentes macrociclos del tipo de los éteres corona y criptandos en filosilicatos 2:1 ha sido descrita por RUIZ-HITZKY y CASAL (1978 y 1986). Estos trabajos ponen de manifiesto la afinidad que tienen los compuestos oxietilénicos para asociarse a los cationes interlaminares del silicato, y cómo esta asociación conlleva el desplazamiento de la esfera de hidratación de los mismos.

En el seguimiento de estos procesos, se revelan especialmente útiles las técnicas de difracción de rayos-X y la espectroscopia IR. Así, se observa que a medida que el compuesto oxietilénico se intercala, las bandas de absorción IR asociadas a las vibraciones de tensión y deformación de las moléculas de agua disminuyen de intensidad al mismo tiempo que se produce un aumento en la intensidad de las bandas asociadas a las vibraciones del compuesto orgánico introducido. Junto a este hecho, en los diagramas de difracción de RX aparecen cambios en el espaciado interlaminar d_c , que dependen directamente de la naturaleza tanto del ligando introducido como de la del catión interlaminar.

De acuerdo con los autores antes mencionados, el proceso de intercalación de estos políeteres macrocíclicos en los filosilicatos 2:1 se encuentra influenciado por varios factores:

a) La naturaleza del catión interlaminar

El número de centros de adsorción para un determinado silicato, depende de la carga del catión de cambio, por lo que minerales saturados por cationes divalentes presentan la mitad de centros que los saturados por cationes monovalentes. Debido a este hecho se puede definir un índice de coordinación interlaminar (ICI) que expresa la relación existente entre la cantidad máxima de ligando macrocíclico adsorbido (mmoles/100g) con respecto al número de centros de adsorción dado por la capacidad de cambio (mEq/100g).

En general, los estudios demuestran que el ICI no coincide con los valores estequiométricos característicos de los complejos de coordinación que se obtienen en medio homogéneo, debido a la limitación impuesta por la topología del espacio interlaminar y por la densidad de carga del silicato.

Existen tres factores fundamentales que determinan el valor del ICI para el proceso de adsorción en un determinado silicato:

a) La carga del catión, que determina la densidad superficial de centros de adsorción.

b) El tamaño del ligando, ya que cuando este es mayor que el área disponible en torno a los centros de adsorción disminuye el número de moléculas intercaladas (importante, por ejemplo en el caso de una molécula voluminosa como el DB24C8).

c) La relación entre el radio de la cavidad del macrociclo y el radio catiónico, ya que cuando esta relación es menor de la unidad, el catión no queda alojado en dicha cavidad pudiendo aumentar el valor del ICI. Este hecho se produce, por ejemplo, en los complejos de montmorillonita- Na^+ /12C4 y montmorillonita- Ba^{2+} /15C5, donde de manera análoga a lo que ocurre en solución tienden a formarse los compuestos de estequiometría 2:1 (macrociclo:catión).

b) La naturaleza del ligando macrocíclico

El hecho más destacable en este sentido, es el diferente comportamiento entre los éteres corona y los criptandos, ya que si bien ambos tipos de macrociclos son capaces de asociarse a cationes alcalinos y alcalinotérreos, sólo los últimos pueden asociarse a metales de transición. Este hecho está relacionado con la diferente naturaleza de los heteroátomos del ciclo. Además, y como ya se ha señalado, el tamaño del ligando y el diámetro de la cavidad, son determinantes a la hora de establecer las características de los compuestos de intercalación formados.

En la TABLA 3.1 se presentan los valores del índice de coordinación interlaminar de un conjunto de filosilicatos 2:1 saturados por diferentes cationes. Los datos señalados corresponden a los valores obtenidos en este trabajo, que están en buen acuerdo con los encontrados por CASAL (1983).

TABLA 3.1

Índices de coordinación catión:macrociclo en diferentes compuestos de intercalación

| Macrociclo | silicato-M ⁺ | | | |
|------------|-------------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|
| | mont-Na ⁺ | mont-K ⁺ | mont-Ba ²⁺ | hect-Na ⁺ |
| 12C4 | 1,4 | 0,8 | 1,8 | 1,4 |
| 15C5 | 0,8 | 0,6 | 1,9 | 0,9 |
| 18C6 | 0,8 | 0,6 | 1,1 | 0,8 |
| DB24C8 | 0,5 | 0,5* | 0,8* | 0,7 |
| DB24C8 | 0,5 | 0,5* | 0,8* | 0,7 |

* Datos de CASAL (1983)

3.1.2. Intercalación de polióxidos de etileno

Mostrando un comportamiento paralelo al de los compuestos oxietilénicos macrocíclicos, los compuestos polioxielilénicos de cadena abierta, incluso de masa molecular elevada ($> 10^5$ u.m.a.), son susceptibles también de intercalarse en los filosilicatos 2:1.

Una serie de experimentos preliminares que han mostrado la posibilidad de intercalación de POEs en films de montmorillonita- Na^+ se llevó a cabo utilizando diferentes disolventes (agua, metanol, acetonitrilo y mezclas en proporción 1:1 de agua/metanol y metanol/acetonitrilo). El uso de agua o mezcla de agua/metanol como disolvente produce el hinchamiento del silicato y la consecuente rotura mecánica de los films y, aunque se consigue de este modo una rápida intercalación del polímero facilitada por la importante expansión interlamina que el agua produce en las muestras sódicas, este método es limitante pues se precisa trabajar siempre con muestras en polvo, inconveniente para muchos de los estudios a los que se deben someter los materiales resultantes. Por otra parte, el metanol no es un buen disolvente para este tipo de polímeros, sobre todo para los de masa molecular elevada. Las condiciones que se muestran óptimas para obtener los compuestos de intercalación de estos polímeros es a partir de disoluciones del mismo en acetonitrilo o mezcla metanol/acetonitrilo; en estos casos, no se producen roturas de los films y la solubilidad del polímero es suficientemente elevada en dicho sistema. Como método general de trabajo se adoptó el uso de acetonitrilo como único disolvente, a fin de evitar las complicaciones que los sistemas de mezcla pueden ocasionar para algunos de los estudios realizados, especialmente los de microcalorimetría.

Se han efectuado distintos experimentos de interacción de POEs de diferente masa molecular disueltos en acetonitrilo, con montmorillonita- Na^+ . La TABLA 3.2 muestra las cantidades máximas de compuesto orgánico adsorbido (mEq de unidades oxietilénicas/100g) en montmorillonita- Na^+ , cuando se utilizan cuatro tipos de polímero de diferente tamaño promedio de molécula. Se observa que para un tiempo de tratamiento de tres días el

TABLA 3.2

Cantidades máximas adsorbidas de POEs de diferente masa molecular (expresada en mEq UOE/100g) en montmorillonita-Na⁺ a diferente tiempo de tratamiento.

| Compuesto oxietilénico | PEG 600 | PEG 4000 | POE 10 ³ | POE 6 · 10 ³ |
|--|---------|----------|---------------------|-------------------------|
| Cantidad adsorbida 3 días tratamiento | 513 | 464 | 170 | 145 |
| Cantidad adsorbida 7 días tratamiento | 537 | 642 | 706 | 375 |

Concentración de las disoluciones utilizadas 10⁻¹M U.O.E./ acetonitrilo

polimero que se adsorbe en mayor cantidad corresponde al de menor masa molecular (PEG 600 u.m.a.), debido probablemente a que las cadenas más cortas pueden difundir más rápidamente al interior de las láminas. Al cabo de una semana, las cantidades adsorbidas son, salvo para el polimero de mayor masa molecular (POE 6 · 10³ u.m.a.), superiores a 500 mEq UOE/100g, observándose que el polimero adsorbido en mayor cantidad ha sido el POE 10³ u.m.a. En todos los casos se ha comprobado que los diagramas de difracción de rayos-X muestran ordenes 00l racionales, excepto en el compuesto de intercalación de POE 6 · 10³ u.m.a., donde el valor del espaciado basal oscila entre 17,1 y 17,4 Å (este último compuesto además de dichos picos de difracción presenta las reflexiones 00l más intensas de una fase que coinciden con las de la montmorillonita-Na⁺ no intercalada de partida). Los valores de *d* son menores que los encontrados por PARFITT y GREENLAND (1970b) en experiencias de intercalación de polietilenglicoles de diverso tamaño en montmorillonita-Ca²⁺, a partir de soluciones acuosas; la principal diferencia encontrada entre los compuestos de intercalación sintetizados en este trabajo y los obtenidos por estos autores, se encuentra por una parte en la cantidad

de compuesto polioxiethylénico adsorbido, y por otra en las variaciones del incremento de espaciado basal; según estos autores ambas características son función del tamaño de cadena del polímero. En las condiciones de síntesis adoptadas por nosotros se utiliza como disolvente acetonitrilo anhidro, que si bien no provoca el hinchamiento de las láminas a diferencia de cuando se emplea agua como disolvente, debido a la importancia del efecto entrópico de la reacción de adsorción de especies poliméricas (THENG, 1979), dicha reacción tiene lugar (aunque sea más lentamente) y se consigue así intercalar incluso el POE de mayor masa molecular ($6 \cdot 10^5$). Del estudio aquí seguido, podemos señalar que si bien la cinética de la reacción se encuentra asociada al tamaño de la cadena polimérica, la utilización de acetonitrilo como disolvente elimina el efecto de asociación de agua tanto al polímero como al catión, alcanzándose grados de intercalación muy semejantes en todos los casos y sin grandes diferencias en el valor del incremento de espaciado basal del material resultante.

De los espectros IR se deduce que en todos los casos tiene lugar un desplazamiento de la esfera de hidratación de los cationes interlaminares, al mismo tiempo que aparecen las bandas de vibración características del polímero. Este hecho puede observarse en la FIGURA 3.1 que muestra los espectros IR de una hectorita- Na^+ tratada con cantidades crecientes de POE 10^5 . Las bandas correspondientes a las vibraciones de las moléculas de agua ($\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ en la región de $3640\text{--}3260\text{ cm}^{-1}$ y $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ a $1630\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$) disminuyen de intensidad a medida que aumenta la cantidad de polímero adsorbido y consecuentemente las bandas asociadas a las vibraciones del mismo se hacen también más intensas (bandas correspondientes a las vibraciones de tensión $\nu_{\text{C-C}}$ en la de región $2910\text{--}2875\text{ cm}^{-1}$ y de deformación $\delta_{\text{C-H}}$ en la región de $1470\text{--}1240\text{ cm}^{-1}$).

La penetración interlaminar de los POEs se infiere comparando los diagramas de difracción de rayos-X del silicato antes y después de ser tratado con soluciones de estos compuestos. Utilizando los primeros órdenes racionales (7-10) de las reflexiones 001 se establece el espaciado d_1 ("espaciado basal") que es el parámetro c de la celdilla unidad, que se

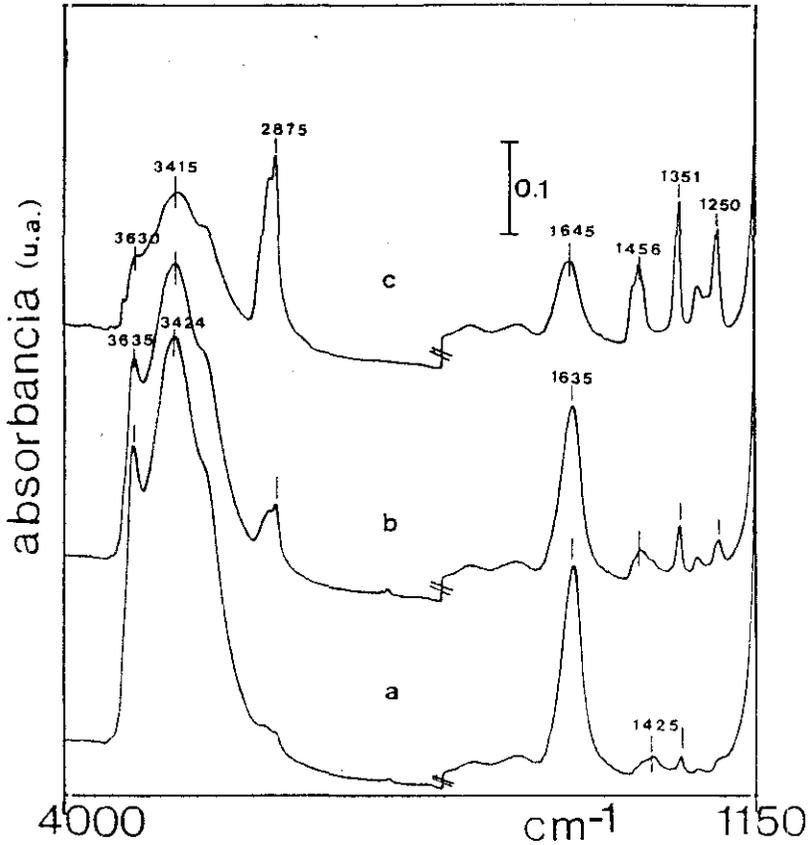


FIGURA 3.1. Espectro de absorción de infrarrojo (4000-1150 cm^{-1}) de hectorita- Na^+ tratada con cantidades crecientes de POE (acetonitrilo), expresadas en unidades oxietilénicas (UOE) por 100 gramos de muestra.
 a) 150 mEq UOE ; b) 192 mEq UOE ; c) 319 mEq UOE

modifica significativamente por la intercalación de las especies orgánicas.

La FIGURA 3.2 recoge los difractogramas correspondientes a una muestra de montmorillonita- Na^+ antes y después de ser tratada con una solución de POE 10^5 , así como el diagrama de difracción de rayos-X de dicho polímero cristalino. El primer hecho destacable que puede observarse en el difractograma de la muestra intercalada, es que no existen picos asignables a reflexiones de polímero cristalino. Si se tiene en cuenta la relativamente baja superficie exterior del silicato, así como la gran tendencia del polímero a formar fases cristalinas, parece poco probable que las cantidades de materia orgánica establecidas por microanálisis (>600 mEq/100g) correspondan a polímero adsorbido superficialmente. Resulta por lo tanto más plausible admitir que se produce la intercalación de dicho polímero en el espacio interlaminar, permitiendo así explicar el valor de d_1 próximo a 17,5 Å, significativamente mayor que el observado en la muestra hidratada (con una monocapa de H_2O) cercano a 12,5 Å, y aún más elevado que el correspondiente a la muestra deshidratada ($\approx 9,5$ Å).

Por otra parte, se ha observado que cuando el polímero que se trata de intercalar es el de más elevado peso molecular ($6 \cdot 10^5$) los diagramas de difracción de rayos-X muestran la formación de interestratificados, pudiéndose establecer dos valores para d_1 , uno correspondiente a una muestra intercalada ($\approx 17,3$ Å) y otro similar al del mineral no intercalado ($\approx 12,4$ Å). Este hecho puede explicarse por la mayor dificultad para intercalarse un polímero de cadena más larga con respecto a los de tamaño más pequeño, de acuerdo con las cantidades máximas adsorbidas deducidas del análisis químico (TABLA 3.2).

3.2. Isotermas de adsorción

El estudio del proceso de adsorción de los compuestos oxietilénicos macrocíclicos en montmorillonitas saturadas por cationes mono y divalentes (Na^+ y Ba^{2+} , respectivamente) en condiciones isotermas de 25°C fue abordado

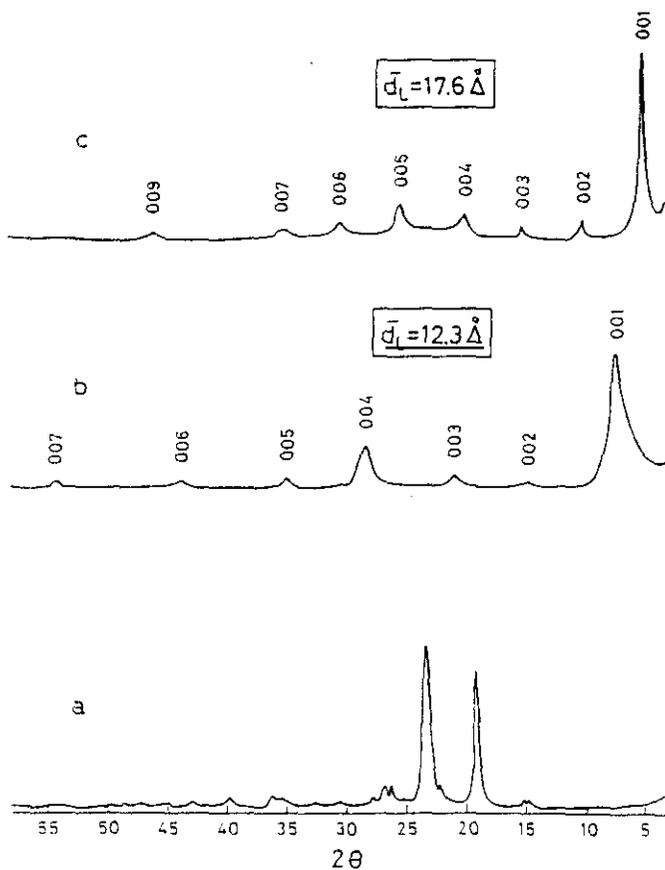
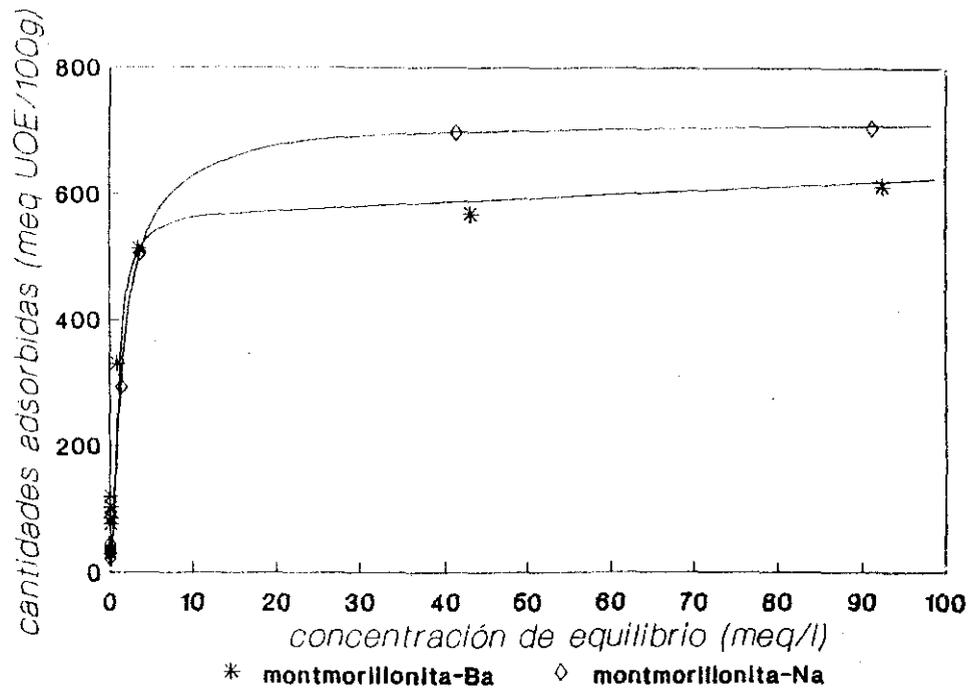


FIGURA 3.2. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras:
 a) POE (10^3 u.m.a.)
 b) montmorillonita- Na^+
 c) montmorillonita- Na^+ /POE

en los trabajos de CASAL (1983) y CASAL y RUIZ-HITZKY (1986). Estos autores han observado que las curvas experimentales de estos procesos corresponden a isothermas del tipo "L" (Langmuir) de acuerdo con la clasificación establecida por GILES y col. (1960) para procesos de adsorción en interfase sólido-líquido. Este comportamiento es característico de procesos en los que existe gran afinidad entre el adsorbato y el sólido adsorbente.

Las isothermas de adsorción ($25,0^{\circ}\text{C} \pm 0,05^{\circ}\text{C}$) de compuestos polioxietilénicos de cadena abierta (POE 10^5) en muestras homoiónicas de montmorillonita saturadas por cationes mono y divalentes (Na^+ y Ba^{2+} , respectivamente) se han obtenido a partir de soluciones del polímero en acetonitrilo. Los puntos experimentales de las isothermas de adsorción (cantidad de compuesto polioxietilénico adsorbido en función de la concentración de equilibrio), corresponden a ensayos independientes en los que la cantidad adsorbida se determina por microanálisis de materia orgánica asociada al sólido inorgánico. Tanto el peso de la muestra, como el volumen total (sólido + disolución) se han mantenido constantes para cada una de las experiencias, y los resultados se han normalizado a miliequivalentes de unidades oxietilénicas (mEq UOE) por 100 gramos del sólido.

En la FIGURA 3.3 se representan gráficamente las isothermas de adsorción de POE 10^5 en montmorillonitas sódica y bárica, expresando las cantidades de polímero intercalado (mEq UOE/100g) en función de la concentración de equilibrio (moles UOE/litro). Las curvas experimentales que definen este tipo de isothermas, al igual que ocurre en la adsorción de compuestos oxietilénicos macrocíclicos, se ajustan a las denominadas del tipo "L", de acuerdo con la clasificación de GILES y col. (1960) para procesos de adsorción en interfases sólido-líquido. Se observa una acusada pendiente para los primeros puntos de la curva, llegándose finalmente a un "plateau" que corresponde al recubrimiento completo de la superficie accesible del silicato; como ya se ha indicado este comportamiento es característico de los procesos en los que existe gran afinidad entre el adsorbato y el sólido adsorbente, mientras que la afinidad de la superficie por el disolvente puede ser considerada despreciable (KIPLING, 1965).



(UOE: unidades oxletilénicas)

FIGURA 3.3. Isotermas de adsorción (25°C) de POE en montmorillonita-Na⁺ y montmorillonita-Ba²⁺

Las isothermas tipo "L" se asemejan a las de tipo "I" según la clasificación BET (BRUNAUER, EMMET y TELLER, 1938) para procesos de adsorción en interfases sólido-gas, y por similitud puede considerarse que la zona de adsorción constante representa el recubrimiento completo (x_m) de la superficie del sólido por una monocapa de adsorbato.

En el caso de la intercalación de compuestos oxietilénicos macrocíclicos, este hecho fue constatado a partir de datos de difracción de rayos-X y estudios de espectroscopia IR (CASAL y RUIZ-HITZKY, 1985; RUIZ-HITZKY y CASAL, 1986). La capacidad de esta monocapa se estableció teniendo en cuenta el número de centros de adsorción (cationes de cambio) en la superficie del mineral y el área (A_m) ocupada por una molécula de macrociclo. Este comportamiento general presenta algunas excepciones como son los complejos de montmorillonita- $\text{Na}^+/12\text{C}_4$ y montmorillonita- $\text{Ba}^{2+}/15\text{C}_5$, en los cuales al ser el tamaño del catión mayor que el de la cavidad del macrociclo se forman complejos interlaminares de tipo "sandwich", manteniéndose una relación ligando/catión 2:1 similar a lo observado para la formación de esos complejos en disolución (BUSCHMANN, 1985).

En los compuestos de intercalación de polioxietileno (POE 10⁵) se ha observado que en las muestras correspondientes a los primeros puntos de la isoterma de adsorción, los diagramas de difracción de rayos-X presentan picos asignables a una fase intercalada ($d_c \approx 17,3 \text{ \AA}$) y otros que corresponden al espaciado del material de partida. Si a este hecho se añade que para estos puntos la adsorción es prácticamente total, se puede establecer que en la intercalación de polioxietileno intervienen moléculas de todos los tamaños de cadena, que estadísticamente están presentes. Es posible que sean las moléculas de menor tamaño las que se intercalen en primer término, y que actuando a modo de "cuña" entre las láminas faciliten ulteriormente la entrada de moléculas de mayor tamaño de cadena. Para concentraciones de equilibrio muy elevadas ($>0,1$ moles/litro), próximas al límite de solubilidad del polioxietileno, las soluciones son muy viscosas y la isoterma se caracteriza por la presencia de puntos erráticos, no representados en la FIGURA 3.3. Los difractogramas de rayos-X de las

muestras correspondientes presentan picos de intensidad media adicionales a los propios del material intercalado y que corresponden a las reflexiones más intensas del POE cristalino (ZAHURAL y col., 1988).

La superficie máxima que puede recubrirse por adsorción de sustancias orgánicas en una esmectita es del orden de $760 \text{ m}^2/\text{g}$ (VAN OLPHEN, 1977). En el caso de la montmorillonita aquí utilizada, cuando está saturada con cationes monovalentes el área disponible por catión interlaminar es de $73,4 \text{ \AA}^2$, según se determina a partir de los parámetros de la celdilla unidad y de la densidad de carga por celdilla, usando la ecuación propuesta por VAN OLPHEN (1977). Por otra parte, el área que pueden cubrir 7 unidades polioxitilénicas (relación aproximada existente entre un Na^+ interlaminar y número de UOE de polímero intercalado en una conformación helicoidal, de acuerdo con el modelo estructural propuesto a partir de datos de espectroscopía IR y DRX que se discutirán en el siguiente capítulo) es de unos 72 \AA^2 . Estos dos valores, muy próximos, apoyan la suposición inicial de formación de una auténtica monocapa de polímero intercalado en el silicato.

En los silicatos intercambiados con cationes polivalentes (M^{n+}) el área de la superficie interlaminar es lógicamente idéntica a la del mismo silicato saturado por cationes monovalentes si bien el área disponible por catión se hace "n" veces mayor. Si se tiene en cuenta que el polímero puede sufrir cambios en el periodo de fibra cuando se encuentra asociado con iones (DAVISON, 1955; CHATANI y OKAMURA, 1987), en el caso de silicatos donde los cationes interlaminares son polivalentes, es posible que existan diferencias en el periodo de fibra de la hélice de POE intercalado entre las zonas próximas a los cationes interlaminares y las regiones intercatiónicas, tal y como se esquematizan en la FIGURA 3.4. Este hecho explicaría variaciones de la cantidad total adsorbida para la formación de la monocapa, como se observa en los datos recogidos en la TABLA 3.3 a excepción de la muestra saturada con iones Ba^{2+} que, como más adelante se discutirá tiene un comportamiento diferente con respecto a otros cationes polivalentes.

La intercalación del polioxitileno de mayor masa molecular ($6 \cdot 10^6$

u.m.a.) conduce siempre a la formación de interestratificados, pudiéndose observar reflexiones que corresponden a regiones interlaminares con el polímero intercalado y otras que corresponden a las del silicato de partida, en las que no se ha intercalado el polímero.

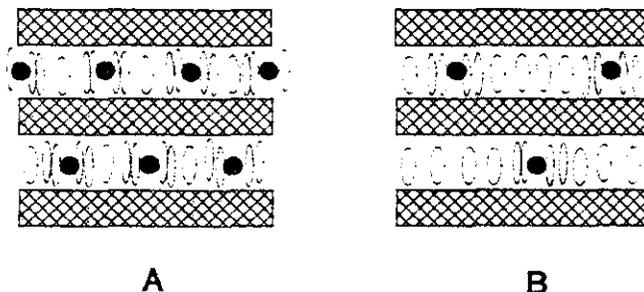


FIGURA 3.4. Representación esquemática de la disposición interlaminares más probable de POE en un silicato saturado con cationes monovalentes (a) o divalentes (b).

TABLA 3.3.

Cantidades de POE 10^3 (expresadas en unidades oxietilénicas por 100g de arcilla; mEq UOE/100g) adsorbidas por distintas montmorillonitas homotónicas, e incrementos del espaciado basal en los compuestos de intercalación formados.

| M^{++} | X_c (mEq UOE/100 g) | d_c (Å) |
|------------|-----------------------|----------------|
| Li^+ | 620 | 17,2 |
| Na^+ | 706 | 17,6 |
| K^+ | 684 | 17,6 |
| NH_4^+ | 803 | interestratíf. |
| Ca^{2+} | 429 | interestratíf. |
| Ba^{2+} | 613 | 17,4 |
| Al^{3+} | 536 | interestratíf. |
| Cr^{3+} | 586 | interestratíf. |
| $PrNH_4^+$ | 557 | 17,1 |

3.2.1. Adsorción de POE en montmorillonitas saturadas por distintos cationes: efecto del catión interlaminar

En base al comportamiento observado en las isoterms de adsorción se ha elegido como método general de trabajo la utilización de POE 10^3 disuelto en acetonitrilo, en una concentración 10^{-1} M de UOE. Utilizando estas mismas condiciones, se han preparado los compuestos de intercalación de polioxietileno en muestras homoiónicas de montmorillonita saturadas por cationes mono, di y trivalentes. En la TABLA 3.3 se muestran las cantidades de polímero intercalado en cada una de ellas, así como el espaciado d_c (deducido de los correspondientes difractogramas de rayos-X) para cada uno de los materiales de intercalación obtenidos.

En general, la cantidad de polioxietileno adsorbido se encuentra en el rango de 550-700 mEq UOE/100g. Las montmorillonitas saturadas por cationes monovalentes adsorben más cantidad de polímero. Puede este hecho interpretarse admitiendo que un mayor número de cationes en la interlámina fuerza una mayor compactación de la hélice del polímero (FIGURA 3.4). Cuando estos cationes monovalentes son alcalinos la cantidad adsorbida es muy similar en todos los casos, obteniéndose siempre intercalados regulares.

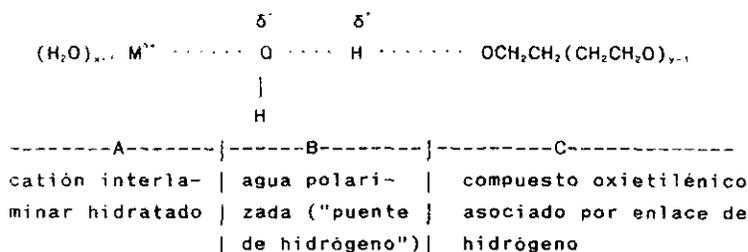
Cuando el catión interlaminar es el ión amonio se alcanza una mayor cantidad de POE adsorbido, formándose en este caso materiales interestratificados con picos de difracción de rayos-X que señalan la coexistencia de espaciados a unos 18 Å (material intercalado) y a 14,3 Å (ligeramente mayor que el correspondiente al silicato de partida). Para interpretar estos resultados debe de tenerse en cuenta que en los sistemas convencionales (no intercalares) del tipo POE/sales de amonio existe un rango de composición UOE/NH $^+$, estrecho para el que pueden formarse fases únicas (CHANDRA y col., 1990); en los compuestos de intercalación de POE en montmorillonita-NH $^+$, puede asumirse asimismo, un desorden del polímero intercalado, existiendo regiones del espacio interlaminar de concentración variable en polímero. Cuando el catión interlaminar es el propilamonio se producen compuestos de intercalación ordenados regularmente, pero con una

cantidad de polímero insertado menor que en los casos precedentes; de este resultado puede confirmarse la influencia de la naturaleza del catión compensador, en este caso un ión voluminoso, en la diferente capacidad de adsorción interlaminar del polímero.

La intercalación de POE en montmorillonitas saturadas por cationes di y trivalentes, (a excepción de la montmorillonita-Ba²⁺) da lugar a interestratificados, cuyos picos de difracción son asignables a una fase regularmente intercalada, y a otra fase correspondiente al mineral de partida. La montmorillonita-Ca²⁺ es la muestra con menor capacidad de adsorción de polímero; además en este caso, el valor de d_c es menor en la fase intercalada que en la muestra de partida. Puesto que este catión, al igual que en el caso de los cationes trivalentes, posee una energía de hidratación muy elevada, es difícil que las moléculas de agua de la esfera de hidratación puedan ser desplazadas permitiendo su asociación con el material intercalado. Así, existe una tendencia a conservar dicha esfera de hidratación, a consecuencia de lo cual, el polímero no encuentra buen acomodo en la interlámina. Esta situación se deduce de los espectros IR y se discute más profundamente en # 4.2.1.; las bandas de vibración asignadas a las moléculas de agua interlaminar no alteran su intensidad en el silicato antes y después del tratamiento con las soluciones de POE; no obstante, se producen ligeros desplazamientos de frecuencia en dichas bandas en los espectros de los compuestos de intercalación con respecto a los espectros de las muestras de partida. Estas modificaciones se explican por el efecto de moléculas de agua "puente", localizadas entre el catión y las moléculas oxietilénicas adsorbidas, siendo capaces de asociarse por enlaces de hidrógeno a la molécula adsorbida (ESQUEMA 3.1).

Un comportamiento parecido ha sido observado en otros ensayos de intercalación de compuestos oxietilénicos macrocíclicos en montmorillonitas saturadas por cationes de elevada energía de hidratación (CASAL, 1983); en estos casos, o bien la intercalación no llega a producirse, o bien conduce a interestratificados no regulares, asimismo consecuencia de las fuertes interacciones de los cationes con las moléculas de agua interlaminar.

ESQUEMA 3.1.



3.3. Estudio mediante microcalorimetría de adsorción del proceso de intercalación

La formación en medio homogéneo de complejos estables de macrociclos del tipo de los éteres corona y de los criptandos con sales de elementos alcalinos, alcalinotérreos y de otros elementos metálicos, ha sido ampliamente estudiada en los últimos años bajo el punto de vista de los aspectos termodinámicos y cinéticos implicados en dichos procesos de complejación. El estudio sistemático del efecto del tamaño del anillo y de la naturaleza del átomo dador, así como la determinación de las constantes de formación, entalpías y entropías de los procesos de complejación de diferentes compuestos macrocíclicos y cationes, ha sido abordado con amplitud con el apoyo de diversas técnicas experimentales (LAMB y col., 1980; IZATT y col., 1985 y 1986; BUSCHMANN, 1965 y 1986a).

Uno de los objetivos de este trabajo es el estudio termodinámico del proceso de formación de los complejos de intercalación de compuestos oxietilénicos en filosilicatos 2:1 intercambiados con diferentes cationes. Para este fin se ha utilizado la técnica de la microcalorimetría de adsorción, cuyos principios básicos, instrumentación y método de trabajo empleado se ha descrito en el capítulo 2.

Los estudios termodinámicos de los procesos de complejación en medio homogéneo han puesto de manifiesto que las energías de formación están influenciadas por varios factores:

a) La naturaleza del macrociclo, su tamaño y el tipo de heteroátomos que posee.

b) La relación tamaño catiónico/cavidad macrocíclica, siendo más estables los compuestos en que se produce un mejor ajuste topológico entre ambos.

c) El tipo de disolvente en que transcurre la reacción, ya que se trata de procesos en los que se producen cambios en la esfera de solvatación del catión.

En principio, la influencia de los dos primeros factores en los procesos que transcurren en fase heterogénea, como es nuestro caso, puede suponerse que sea similar a la encontrada en las experiencias realizadas en medio homogéneo. El tercer factor puede ser de gran importancia en el balance energético global, puesto que la topología peculiar del entorno en que se encuentran los cationes es lógicamente muy diferente a la de un sistema sin restricciones estéricas, como son las fases en solución homogénea; en efecto, la naturaleza de la esfera de solvatación de un catión interlamilar es muy distinta a la que corresponde al mismo catión cuando está en solución.

Otro factor que es preciso tener en cuenta en la complejación en fase heterogénea, es el hecho de que se trata de un proceso de intercalación que puede requerir un gasto energético adicional para producir la separación entre las láminas entre las cuales se inserta el ligando oxietilénico.

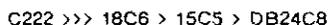
3.1.1. Influencia de la naturaleza del compuesto intercalado

Este estudio se ha centrado en muestras de montmorillonita- Na^+ , en las que se ha determinado el calor del proceso de adsorción interlamilar de

varios compuestos oxietilénicos disueltos en metanol. La TABLA 3.4 muestra los valores de las entalpías obtenidas, que se comparan con las entalpías de formación de los complejos en medio homogéneo (solución metanólica) dadas en la bibliografía.

En primer lugar, hay que señalar que en todos los casos las entalpías de reacción son negativas, lo que implica que este tipo de procesos son exotérmicos tanto cuando la complejación se produce en medio homogéneo, como cuando esta transcurre en el interior del espacio interlaminar.

Se observa en todos los casos que las reacciones que transcurren en el sólido son más exotérmicas que las correspondientes en medio homogéneo. Asumiendo que la mayor parte del calor generado en el proceso de adsorción se debe a la formación del complejo en la interlámina, para un mismo catión puede establecerse la siguiente secuencia general de estabilidades de los complejos con varios macrociclos:



En este sentido, hay que tener en cuenta que el cambio de la esfera de coordinación de los cationes requiere mucha mayor energía en disolución que en la interlámina, ya que los cationes interlaminares poseen un número menor de moléculas de disolvente en su entorno (ANNABI-BERGAYA, 1978) que en un sistema homogéneo libre. Existen además otros factores de difícil evaluación cuantitativa que son diferentes en el proceso de intercalación con respecto a los procesos en disolución: i) las restricciones estéricas que impone el entorno interlaminar que pueden modificar las interacciones catión-macrosciclo; ii) las interacciones con el anión compensador, que afectan a los complejos en disolución de manera muy distinta a los complejos interlaminares; ya que en este caso son las propias láminas del silicato las que actúan como anión; y iii) las moléculas de disolvente no desplazadas, que pueden quedar asociadas a aquellos cationes que por impedimento estérico no forman complejo con el compuesto oxietilénico introducido. La influencia de estos factores señalados debe de tenerse en cuenta a la hora de intentar explicar

algunas diferencias de comportamiento observadas entre las reacciones que transcurren en medio heterogéneo y homogéneo, como se discute seguidamente.

TABLA 3.4

Entalpias de formación (25°C) de los compuestos de intercalación de especies oxietilénicas en montmorillonita-Na⁺ a partir de soluciones metanólicas, comparados con los calores de formación de los correspondientes complejos con sales de sodio en medio metanólico (IZATT y col., 1985; BUSCHMANN, 1986b)

| compuesto oxietilénico | calor de adsorción -ΔH (KJ/mol) _{ads} | calor formación del complejo en metanol -ΔH (KJ/mol) _{metOH} |
|------------------------|---|--|
| 12C4 (1:1) | 38,9 | 12,6 |
| 12C4 (2:1) | 77,4 | 26,0 |
| 15C5 | 44,2 | 21,8 |
| 18C6 | 47,5 | 33,5 |
| DB24C8 | 41,1 | 32,4* |
| PEG 4000 | 4,33** | =0 |
| C222 | 116,1 | 44,6 |

El catión Na⁺ es demasiado grande para su inclusión en la cavidad del 12C4 (TABLA 4.2), por lo que tienden a formar complejos de estequiometría 2:1 en solución (IZATT y col., 1985). El compuesto de intercalación montmorillonita-Na⁺/12C4 posee, según se deduce del microanálisis elemental, una relación ligando:catión de 1,5:1, lo que señala la coexistencia de cationes que están coordinados al 12C4 en una estequiometría 1:1 y otros que están en la relación 2:1. Así mismo, la espectroscopia de RMN de ²³Na muestra la existencia de iones Na⁺ en dos tipos de entorno diferentes. Los diagramas de difracción de rayos X indican la formación de fases regularmente intercaladas

con un $\Delta d_1 = 8,2 \text{ \AA}$, similar al observado por CASAL (1983) en complejos de estequiometría 2:1. Estos resultados parecen indicar que los compuestos 1:1 y 2:1 deben distribuirse con un cierto orden en el interior de las láminas de manera que se mantengan estas uniformemente expandidas. Para esta reacción resulta por lo tanto difícil de establecer el valor de la entalpia de formación de los complejos interlaminares, ya que no es posible asegurar la disposición y la estequiometría reales de los ligandos; de esta forma, en la TABLA 3.4 se han indicado los valores calculados de la entalpia suponiendo que todos los complejos formados en la interlámina tengan la estequiometría 1:1 o la 2:1. El calor real de la reacción será intermedio entre ambos pero en cualquier caso la reacción resulta ser más exotérmica que en solución.

Estas especiales condiciones de entorno que impone el silicato justificarian también las diferencias en los valores de entalpia encontradas en las otras reacciones de complejación estudiadas, que son siempre más exotérmicas para el proceso que transcurre en la interlámina que el correspondiente a un medio homogéneo. Esto está de acuerdo con las observaciones de varios autores (MICHAUX y REISE, 1982; LAMB y col., 1980; BUSCHMANN, 1986a) que señalan la existencia de cambios significativos en las interacciones catión-macrociclo, en función de la concentración y del estado de solvatación de los cationes.

La mayor o menor influencia del entorno depende del tipo de complejo formado: así los macrociclos 18C6 y DB24C8 cuando se encuentran en disolución tienen mayor libertad para flexibilizar su conformación de modo que el catión quede englobado en la cavidad macrocíclica, consiguiendo así mayor número de puntos de unión catión-ligando. Para conseguir esto en el espacio interlaminar se requiere un gasto energético mayor ya que el macrociclo se encuentra en un espacio confinado y estos cambios conformacionales se encuentran más impedidos, por lo que parte de las *moleculas de solvente permanecen asociadas al catión; esto implica que el balance entálpico global del proceso sea muy similar al determinado para la reacción en medio homogéneo. En el caso del complejo formado con el C222 la reacción es altamente exotérmica, al igual que ocurre en medio homogéneo,*

debido a que el macrociclo es capaz de englobar totalmente al catión desnudándolo de su esfera de solvatación y convirtiéndose así el complejo en un macrocación que puede estabilizar mejor la carga deslocalizada de la interlámina. Las diferencias encontradas respecto al medio homogéneo han de explicarse en base a una interacción con centros de la lámina, como se discute en # 3.2.2.

Las correspondientes entalpías de formación en medio homogéneo de complejos de entidades oxietilénicas poliméricas (POEs) con cationes Na^+ en metanol, no han podido ser determinadas debido a que el calor generado en la reacción es muy pequeño y no puede establecerse el punto de equivalencia cuando se utiliza la técnica de valoración calorimétrica (BUSCHMANN, 1986b). Cuando la reacción tiene lugar en el espacio interlaminar, se comprueba que el proceso es exotérmico y pueden determinarse los valores del calor de reacción por unidad oxietilénica introducida, que son del orden de -4 KJ/mol de UOE.

3.3.2. Influencia del silicato laminar

En medio homogéneo la influencia del anión de la sal implicada en la formación de complejos con ligandos oxietilénicos ha recibido por regla general una atención escasa: la mayor parte de los trabajos en este sentido suponen que en las condiciones de trabajo adoptadas, la contribución del anión al calor de reacción es despreciable admitiendo que no existe una interacción directa del mismo con el correspondiente catión.

En el caso de los complejos interlaminares de los compuestos oxietilénicos, la lámina del silicato actúa al tiempo como anión y como sustrato hospedante del complejo. Las principales diferencias que a priori pueden influir en el proceso de formación de los complejos deben estar relacionadas con la carga del silicato, es decir su localización y su densidad. Es bien conocido el papel tan importante que estos dos factores juegan en los procesos de adsorción y en la reactividad intracristalina de compuestos

orgánicos en filosilicatos que pueden originar cambios en la configuración de las moléculas adsorbidas y en el empaquetamiento de los mismos (SERRATOSA y col., 1984). El hecho de emplear silicatos de estructura muy similar pero de origen y naturaleza diferente, puede en principio afectar a la geometría y a la estequiometría de los complejos formados, lo que debe reflejarse en los calores relativos de formación de los complejos, con respecto a un mismo ligando oxietilénico.

Hemos estudiado mediante medidas microcalorimétricas el proceso de adsorción de varios macrociclos en dos silicatos laminares de la familia de las esmectitas (montmorillonita y hectorita), saturados ambos con cationes Na^+ ; los valores de las entalpías encontradas se recogen en la TABLA 3.5. Aunque, según se deduce de los datos de análisis químico, difracción de rayos-X, espectroscopia IR, etc. los complejos formados en ambos casos son del mismo tipo (en cuanto a estructura y estequiometría), sin embargo, el calor de reacción es en general menor para los procesos que transcurren en el espacio intracristalino de la hectorita que en los de la montmorillonita. Es sabido, que ambos silicatos poseen aproximadamente la misma densidad de carga por celdilla unidad ($\approx 0,6e^-$) pero que se diferencian en la localización de dicha carga: en el caso de la hectorita, está exclusivamente localizada en la capa octaédrica, mientras que en la montmorillonita existe además una contribución de la capa tetraédrica (sustitución de 5-15% de Si por Al) (CHOURABI y FRIPIAT, 1981). Este tipo de sustitución se conoce como "carácter beidelítico", haciendo mención a la beidelita, un silicato laminar del tipo de las esmectitas en que la sustitución Si/Al es muy elevada. La localización de la carga en posición tetraédrica, implica una mayor proximidad de la misma a los cationes de compensadores situados en la interlámina, y por tanto el potencial asociado, que varía directamente con la inversa de la distancia, para un mismo valor de carga neta debe ser mayor que cuando la carga está localizada exclusivamente en la capa octaédrica (más alejada del espacio interlamilar). De esta manera, admitiéndose que en la formación de los complejos tenga lugar desplazamientos de los cationes interlaminares debido a su asociación con el compuesto macrocíclico, puede preverse que la energía puesta en juego en silicatos con carácter beidelítico

(montmorillonita) sea mayor que en los que la carga de la lamina se localiza únicamente en posiciones octaédricas (hectorita). Este argumento es consistente con los resultados obtenidos, pero en el caso del criptando C222 cuya intercalación en montmorillonita-Na⁺ conlleva un calor de reacción muy superior al de la hectorita-Na⁺ (-116 KJ/mol frente a -48 KJ/mol), puede suponerse que una reacción de protonación, aunque sea sólo parcial, debido a que es un proceso fuertemente exotérmico sea responsable de los calores de adsorción determinados. El criptando, además, de ser un compuesto oxietilénico posee una fuerte basicidad debido a los dos átomos de nitrógeno cada uno de ellos capaz de actuar como una amina terciaria. La acidez interlaminaar procede de las sustituciones Si/Al con capacidad de generar sitios ácidos silicoaluminicos, que actuarían en presencia de agua como centros Brönsted.

TABLA 3.5

Entalpias de formación (25°C) de compuestos de intercalación de diferentes compuestos oxietilénicos macrocíclicos en montmorillonita-Na⁺ y hectorita-Na⁺

| Compuesto macrocíclico | mont-Na ⁺ -ΔH(KJ/mol) | hect-Na ⁺ -ΔH(KJ/mol) |
|------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 12C4 (1:1) | 77,7 | 66,9 |
| 12C4 (2:1) | 39,9 | 33,4 |
| 15C5 | 44,2 | 35,9 |
| 18C6 | 47,5 | 56,1 |
| C222 | 116,1 | 48,2 |

3.3.3. Efecto del disolvente

La importancia del disolvente en el cual transcurren las reacciones de complejación estudiadas en medio homogéneo, ha sido puesta de manifiesto por varios autores; un amplio estudio comparativo puede establecerse a

partir del trabajo de revisión de IZATT y col. (1985). En general, estas reacciones se explican como cambios en la esfera de coordinación del catión, y por lo tanto la afinidad de éste por el disolvente es un factor muy importante en el balance energético total del proceso.

En medio heterogéneo, la influencia del disolvente también ha podido ponerse de manifiesto a partir de los valores de las entalpías de adsorción en montmorillonita-Na⁺, de varios compuestos oxietilénicos utilizando soluciones de los mismos en metanol y en acetonitrilo. En la TABLA 3.6 se presentan los valores obtenidos de las entalpías, comparándolos con los los datos bibliográficos de las mismas reacciones efectuadas en medio homogéneo (LAMB y col., 1980; BUSCHMANN, 1966b; NAKAMURA y col., 1982). Se observa en dicha tabla que los procesos que transcurren utilizando soluciones de los compuestos oxietilénicos en acetonitrilo, son menos exotérmicos que en los que se utiliza como disolvente metanol. Si se tiene en cuenta que la afinidad del catión por el disolvente de menor constante dieléctrica (acetonitrilo) es menor, la energía necesaria para desplazar la esfera de solvatación de los mismos (asociación catión-ligando oxietilénico) deberá ser más pequeña, contrariamente a los resultados experimentales encontrados. No obstante, una posible interpretación de este comportamiento podría basarse en que el acetonitrilo, a diferencia del metanol, no reemplaza la totalidad de moléculas de agua asociadas a los cationes interlaminares; así, el balance total del proceso es menos exotérmico, que cuando la adsorción se produce en presencia de metanol.

Uno de los aspectos más llamativos es el valor positivo próximo a cero de la entalpia del proceso de complejación de 18C6 en montmorillonita-Na⁺ en procesos efectuados en presencia de acetonitrilo. En realidad este proceso transcurre en dos etapas, la primera endotérmica y la segunda con producción de calor, siendo el balance prácticamente nulo. En medio homogéneo (en solución de acetonitrilo), la entalpia determinada a partir de estudios potenciométricos por NAKAMURA y col. (1982) es positiva, hecho del que no refieren explicación alguna.

En el caso del proceso de intercalación del polioxietileno de cadena abierta (POE 10^3) también en presencia de acetonitrilo, ocurre algo muy parecido al caso del 18C6, ya que existe una primera etapa endotérmica, seguida de otra etapa exotérmica. En este caso, puede estimarse un calor de adsorción por unidad oxietilénica que resulta muy próximo al determinado para el mismo proceso de intercalación pero utilizando metanol como disolvente.

TABLA 3.6

Entalpías de formación (25°C) de diferentes compuestos de intercalación de compuestos oxietilénicos en montmorillonita- Na^+ a partir de soluciones de los mismos en metanol y acetonitrilo. Entre paréntesis se señalan las entalpías de formación (25°C) de los complejos de dichos compuestos oxietilénicos con sales de sodio en medio homogéneo (LAMB y col., 1983; BUSCHMANN, 1986b; NAKAMURA y col., 1982).

| Macrociclo | $-\Delta H(\text{KJ/mol})_{\text{METANOL/METANOL}}$ | $-\Delta H(\text{KJ/mol})_{\text{ACETONITRIL/ACETONITRIL}}$ |
|------------|---|---|
| 15C5 | 44,2 (21,8) | 27,8 (24,1) |
| 18C6 | 47,5 (33,5) | = 0 (-1,6) |
| PEG 4000* | 4,3 (= 0) | 3,2 (= 0) |

* calor referido a unidad oxietilénica

3.3.4. Influencia de la naturaleza del catión interlaminar

Como ya se ha señalado, la relación entre el tamaño del catión y la cavidad del macrociclo es uno de los aspectos más importantes que determinan la estabilidad de los complejos formados en disolución. Por otra parte se ha puesto de manifiesto que cuando los cationes acomplejados se encuentran en el espacio intracrystalino de un sólido anfitrión, la naturaleza del entorno debe de ser tenida muy en cuenta. Por esta razón se han determinado las entalpías de adsorción de varios compuestos macrocíclicos en tres montmorillonitas homoiónicas (Na^+ , K^+ y Ba^{2+}) a fin de establecer comparativamente la estabilidad de los compuestos interlaminares así

formados. Los calores de reacción obtenidos, así como los correspondientes a las reacciones de complejación en solución metanólica, se expresan en la TABLA 3.7.

En general, existe una tendencia a aumentar la entalpía del proceso de formación cuando la energía de solvatación del catión es menor, hecho que ha sido convenientemente explicado, del mismo modo que ocurre en medio homogéneo; asimismo, otros efectos como puede ser la relación tamaño de la cavidad/radio iónico parecen también aquí tener influencia. En este sentido la entalpía del proceso de formación del compuesto montmorillonita- Na^+ /15C5 es ligeramente mayor a la del proceso de formación del compuesto montmorillonita- K^+ /15C5, debido probablemente a que el radio de la cavidad del 15C5 no es suficientemente grande para albergar al ión K^+ , dando lugar a un complejo menos estable. El complejo de Ba^{2+} con 15C5 puede considerarse una excepción a esta regla. Ya se ha mencionado que estos complejos en los que el tamaño del catión (Ba^{2+} , radio iónico = 1,35 Å) es menor que el de la cavidad macrocíclica (radio medio de la cavidad = 1,0 Å) se forman asociaciones ligando/catión con estequiometrias que tienden a ser 2:1. Una situación semejante es la del complejo 12C4/ Na^+ , caso en que la estequiometría determinada experimentalmente puede llegar a ser 2:1 (CASAL, 1983). El aumento del número de puntos de interacción catión-ligando, unido a la mayor proximidad de ambos, forzada por el entorno de las láminas, permite explicar que la entalpía asociada al proceso sea en valor absoluto mucho mayor que lo que cabe esperar para complejos similares pero de estequiometría 1:1.

Los calores de reacción fuertemente exotérmicos para los procesos de formación de complejos con el criptando C222, mucho mayores que los asociados a reacciones con ligandos monocíclicos cuya cavidad tiene un tamaño similar, están asociados al denominado "efecto criptato" (LEHN y SAUVAGE, 1971) que se produce por un verdadero encapsulamiento del catión en la cavidad intramolecular de estos compuestos bicíclicos y que se traduce en un aumento de las interacciones catión-ligando que dan mayor estabilidad a los complejos así formados. El efecto es más acusado en los

complejos intracrystalinos como se ha explicado anteriormente (# 3.3.2.), debido a que la carga del anión se encuentra deslocalizada en las láminas y desestabiliza menos el complejo.

La asociación del catión a la lámina puede tener importancia cuando dicho catión tiene tendencia a coordinarse con los oxígenos que definen el hueco seudohexagonal de la misma; este es el caso del ión K^+ , que como es conocido puede encajar perfectamente en dichos huecos. Cuando se forman los complejos de K^+ existe una competencia entre la interacción del catión con la lámina y con el macrociclo; así el 15C5, que como se ha dicho anteriormente, posee una cavidad demasiado pequeña (radio interno de la cavidad = 1,0 Å) para incluir en su interior al potasio (radio iónico = 1,33 Å), es el complejo menos estable de todos, suponiéndose aquí que la mayoría de los iones K^+ se alojan en la estructura seudohexagonal de la lámina del silicato. El C222 es el único ligando capaz de desplazar totalmente al K^+ separándolo de la lámina, y al producir el encriptamiento forma un complejo muy estable, de acuerdo con los valores relativos más elevados de la entalpia del proceso.

TABLA 3.7

Entalpias de formación (25°C) de algunos compuestos de intercalación de macrociclos oxietilénicos en montmorillonitas homoiónicas saturadas por diferentes cationes. Entre parentesis se indica la entalpia de formación (25°C) de los complejos de dichos macrociclos con sales de los mismos cationes en solución metanólica (IZATT y col., 1985; BUSCHMANN, 1985).

| Macro- ciclo | mont- Na^+ - ΔH (KJ/mol) | mont- K^+ - ΔH (KJ/mol) | mont- Ba^{2+} - ΔH (KJ/mol) |
|-----------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--|
| 15C5 | 44,2 (21,8) | 38,8 (33,3) | 77,7* (38,8*) |
| 18C6 | 47,5 (33,5) | 59,2 (55,5) | 45,5 (48,5) |
| C222 | 116,1 (42,2) | 180,7 (73,1) | 95,3 (68,9) |

* Calores referidos a la formación del complejo de estequiometria 2:1

3.3.5. Intercalación de compuestos macrocíclicos en muestras precalentadas

Los estudios de microcalorimetría anteriormente descritos y discutidos han mostrado que los procesos de intercalación de compuestos macrocíclicos en filosilicatos 2:1 son en general fuertemente exotérmicos, consiguiéndose formar complejos de gran estabilidad. Este hecho también ha podido evidenciarse al tratar *montmorillonitas* sometidas a un calentamiento previo a varias temperaturas (durante 24 h.) con soluciones metanólicas de varios compuestos macrocíclicos. Las muestras así tratadas pierden el agua interlamínar y las láminas colapsan, sin que esto conlleve modificaciones de la estructura original del silicato (para la mayor parte de las *montmorillonitas* esta estructura se altera a temperaturas superiores a 700°C, cuando tiene lugar la deshidroxilación del mineral). Al compactarse el sólido por "cerrarse" las láminas, la entrada de moléculas orgánicas al interior es muy difícil y hasta ahora sólo se ha descrito que ocurra utilizando etilenglicol (BRINDLEY, 1966). Se ha encontrado que estos macrociclos consiguen volver a expandir las láminas, produciéndose su intercalación, en silicatos calentados 100°C por encima de la temperatura máxima de tratamiento que permitía la entrada del etilenglicol.

En la TABLA 3.8 se encuentran representados los espaciados basales de muestras homoiónicas de *montmorillonita* tratadas con soluciones metanólicas de 18C6 después de haber sido colapsadas a diferentes temperaturas. Es interesante destacar que se mantiene la capacidad de intercalación de este macrociclo en muestras tratadas a 550°C, y que en el caso de la *montmorillonita*-Ba²⁺ puede incluso intercalarse parcialmente después de haber sido calentado el mineral a 650°C. Se ha comprobado en todos los casos la imposibilidad de acceso del metanol puro al espacio interlamínar, y que por lo tanto el efecto de expansión de las láminas está exclusivamente asociado a los compuestos oxietilénicos macrocíclicos (expansión + complejación).

Las entalpías de reacción determinadas para estos procesos muestran

valores de magnitud inferior (25-50%) al de los correspondientes al proceso de intercalación en el mismo silicato no tratado térmicamente. En estos casos las contribuciones endotérmicas ligadas al proceso de expansión de las láminas son muy importantes, y al haber eliminado la esfera de solvatación de los cationes, estos se encuentran más fuertemente asociados a los oxígenos de la lámina, siendo así el balance energético del proceso global menos exotérmico.

TABLA 3.8

Valores del incremento de espaciado basal (Δd) de los compuestos de intercalación de 180S en montmorillonitas homofónicas formados después de un precalentamiento previo de las mismas a diferentes temperaturas

| mont-M ⁺ | $\Delta d_{180^{\circ}\text{C}}(\text{Å})$ | $\Delta d_{180^{\circ}\text{C}}(\text{Å})$ | $\Delta d_{180^{\circ}\text{C}}(\text{Å})$ |
|---------------------|--|--|--|
| Na ⁺ | 15,8 | 13,3 | 9,6 |
| K ⁺ | 13,9 | 13,6 | 9,7 |
| Ba ²⁺ | --- | 13,5 | 9,7; 13,5 |

4. CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACION

4. CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACION

4.1. Caracterización por difracción de rayos-X

Es evidente que la difracción de rayos-X (DRX) resulta una técnica imprescindible para el correcto estudio de los compuestos de intercalación en filosilicatos ya que proporciona información directa sobre la capacidad de penetración de especies orgánicas en el espacio interlaminar y, en ocasiones puede también obtenerse información sobre la disposición geométrica de las moléculas intercaladas. Esto es debido a que la separación de las láminas del mineral (espaciado basal; d_L), es variable en función de la naturaleza y disposición del adsorbato intercalado. El valor de Δd , (incremento de espaciado basal) puede establecerse a partir de los datos de DRX, al medirse en general con suficiente precisión la expansión producida en la dirección del eje c^* del filosilicato, tomando como base el valor del espaciado basal del filosilicato colapsado, es decir, cuando las láminas están totalmente unidas ($\approx 9,6\text{\AA}$).

Cuando existe una regularidad de las reflexiones 001, puede obtenerse una aproximación inmediata sobre la disposición de las moléculas relacionando el valor de Δd con las dimensiones moleculares; así por ejemplo, cuando el incremento del espaciado basal coincide con el espesor de la molécula intercalada, puede admitirse que ésta se dispone paralelamente a las láminas del silicato. Una información estructural más precisa sobre la disposición y conformación de las moléculas intercaladas puede obtenerse, a condición de que exista un número suficientemente elevado de reflexiones 001 (órdenes racionales). En este caso puede determinarse la función de densidad electrónica según el eje c^* , aplicando los métodos de cálculo de la síntesis de Fourier monodimensional.

A continuación se señalan las características estructurales que han podido establecerse utilizando la técnica de DRX para los diferentes compuestos de intercalación de los compuestos oxietilénicos en esmeectitas.

4.1.1. Caracterización de los compuestos de intercalación de poliéteres macrocíclicos

Los diagramas de DRX de las muestras correspondientes a los distintos complejos de intercalación de macrocilos oxietilénicos en muestras homoiónicas de los filosilicatos 2:1 utilizados en este trabajo (agregados orientados y muestras en polvo, según los casos), han permitido confirmar la formación de intercalados ordenados, así como la de algunos otros materiales en los que la intercalación no ha sido completa y se produce la formación de interestratificados.

Los modelos estructurales que se proponen han sido establecidos en base a los valores de Δd deducidos por DRX, y además teniendo en cuenta diversos parámetros como son las dimensiones moleculares de los compuestos oxietilénicos macrocíclicos (TABLA 4.1) y las relaciones de tamaño catión interlaminar/cavidad macrocíclica.

TABLA 4.1

Dimensiones de los compuestos macrocíclicos estimados a partir de datos bibliográficos y modelos moleculares.

| LIGANDO MACROCICLICO | Radio medio de la cavidad r_c (Å)* | Eje mayor l (Å)** | Espesor e (Å)** | Area máxima A_c (Å ²) |
|-------------------------|---|----------------------|--------------------|---|
| 12-corona-4 | 0.7 | 9.7 | 4 | 65 |
| 15-corona-5 | 1.0 | 10.1 | 4 | 80 |
| 18-corona-6 | 1.4 | 11.2 | 4 | 95 |
| DB-24-corona-8 | 2.0 | 16 | 4 | 130-150 |
| criptando-222 | 1.4 | 10-12 | 6-8 | 90-100 |

* Estimados a partir de modelos moleculares y de datos de difracción de rayos-X (IZATT y CHRISTENSEN, 1979; 1981).

** Datos estimados a partir de modelos moleculares. Para el cálculo de A_c se adopta la aproximación de que las moléculas se extienden en el plano, procurando la coplanaridad de los átomos de oxígeno que definen la cavidad macrocíclica (CASAL, 1983).

En general, los resultados obtenidos en este trabajo (TABLA 4.2) son compatibles con los obtenidos previamente por RUIZ-HITZKY y CASAL (1986), y pueden por lo tanto ser explicados en base a los modelos ya propuestos por estos autores para varios compuestos macrocíclicos intercalados. Así, para los ligandos del tipo éter corona, normalmente se observan incrementos de espaciado basal próximos al espesor del ligando en una conformación plana, junto con recubrimientos del orden de los requeridos para formar una monocapa de ligando adsorbido en el espacio interlaminar. Estos resultados están perfectamente de acuerdo con la interpretación de que los macrociclos tienden a extenderse por la superficie interlaminar, adoptando una disposición paralela a las láminas del silicato, donde el catión interlaminar tiende a encajarse en la cavidad macrocíclica. En el caso del complejo de montmorillonita- $Ba^{2+}/15C5$, el incremento de espaciado basal resulta ser doble que el espesor del macrociclo y además la cantidad de compuesto orgánico intercalado es prácticamente el doble del número de cationes interlaminares. El complejo formado posee por tanto una estequiometría 2:1, de modo análogo a lo que ocurre en medio homogéneo con el mismo éter corona (15C5) y una sal de bario en solución. Los estudios de dicroísmo de las bandas de deformación $\delta_{(1,42)}$ (rocking) del espectro IR permitieron confirmar la disposición paralela de los ligandos (CASAL y RUIZ-HITZKY, 1985). Admitiendo que el catión interlaminar está situado entre ambas moléculas de 15C5, se deduce la existencia de complejos tipo "sandwich" ($15C5:Ba^{2+}:15C5$) (CASAL, 1983; CASAL y RUIZ-HITZKY, 1985).

Otro comportamiento aparentemente diferente del previsto, es el del compuesto de intercalación montmorillonita- $Na^+/18C6$, en el que el incremento de espaciado basal observado es $\Delta d = 6,4 \text{ \AA}$, es decir, mayor que el espesor del macrociclo. El tamaño de la cavidad del macrociclo es mayor que el del catión lo que en medio homogéneo origina un cambio conformacional del 18C6 para adaptarse al catión (DOBLER y col. 1974). Admitiendo que este cambio conformacional tiene también lugar cuando el 18C6 se encuentra intercalado en el silicato, deben de existir unidades oxietilénicas no coplanares responsables de la modificación de espesor de la molécula, y por tanto, del

TABLA 4.2

Valores del incremento de espaciado basal (Δd_0) y de las cantidades de ligando adsorbido (X_n) en los complejos montmorillonita- M^{n+} /macrociclo preparados en este trabajo.

| MACROCICLO | CATION | r_i (Å) | Δd_0 (Å) | x_n | x_c | orientación probable* |
|------------|-----------|-----------|------------------|-------|-------|---|
| 1505 | Na^+ | 0.95 | 4.1 | 69 | 82 |  |
| | K^+ | 1.33 | 4.2 | 56 | 82 |  |
| | Ba^{2+} | 1.35 | 8.0 | 84 | 45 |  |
| 1806 | Na^+ | 0.95 | 6.1 | 71 | 70 |  |
| | K^+ | 1.33 | 4.3 | 56 | 70 |  |
| | Ba^{2+} | 1.35 | 3.9 | 50 | 43 |  |
| C222 | Na^+ | 0.95 | 7.1 | 52 | 70 |  |
| | K^+ | 1.33 | 7.2 | 52 | 70 | |
| | Ba^{2+} | 1.35 | 7.4 | 42 | 42 | |

r_i = radio de Pauling (PAULING, 1956)

$\Delta d_0 = d_0 - B$ (incremento de espaciado basal)

x_n = cantidad adsorbida (mmoles/100g) determinada por análisis químico

x_c = cantidad teóricamente capaz de adsorberse en monocapa, calculada teniendo en cuenta las dimensiones moleculares (CASAL, 1983)

* = orientación del ligando con respecto a las lamina del silicato

II

aumento del valor de Δd_i . Esta disposición, trae además consigo una reducción del área máxima (A_m) que puede ocupar la molécula de 18C6, que puede dar lugar a un aumento de la cantidad de ligandos macrocíclicos que pueden intercalarse. Este hecho ha sido comprobado mediante los datos de microanálisis elemental que revela un valor de x_m mayor que el calculado (x_c) para una disposición del ligando paralela a la lámina (TABLA 4.2).

La naturaleza bicíclica del criptando C222 permite la inclusión casi total del catión en la cavidad macrocíclica, observándose que el incremento del espaciado basal es del mismo orden de magnitud sea cual sea el catión interlaminar, y encontrándose en el margen del espesor de la molécula (6-8Å). La racionalidad en las reflexiones 001 de estas muestras, permite establecer en todos los casos, una disposición ordenada de estos compuestos con espaciados regulares en el eje c^* .

TABLA 4.3.

Valores del espaciado basal (Δd_i) y de las cantidades de ligando adsorbido (X_m) en complejos de montmorillonita- Na^+ .

| MACROCICLO | Δd_i (Å) | X_m (mmoles/100g) | X_m^* (mmoles/100g) |
|------------|------------------|------------------------|--------------------------|
| 12C4 | 8,1 | 130 | 180 |
| DB24C8 | 8,1 | 45 | 54 |

$$\Delta d_i = d_i - 3,6 \text{ Å}$$

* valores de recubrimiento encontrados por CASAL (1983)

La TABLA 4.3 recoge los parámetros Δd_i y x_m establecidos para los complejos de montmorillonita- Na^+ con 12C4 y DB24C8, así como los valores de recubrimiento (x_m) dados en la bibliografía (CASAL, 1983).

Como ya se ha indicado en el capítulo anterior (# 3.1.1.), el macrociclo 12C4 posee una cavidad demasiado pequeña para alojar al catión Na^+ , y así en medio homogéneo resulta más estable el complejo de estequiometría 2:1

(ligando:cación) que el 1:1. En el espacio interlamilar tiende también a formarse el complejo 2:1 y de acuerdo con los modelos moleculares esto es perfectamente compatible ya que el incremento de espaciado basal es del mismo orden del que tendrían dos ligandos colocados paralelamente a las láminas del silicato, formando un complejo tipo sandwich similar al caso del compuesto de intercalación montmorillonita-Ba²⁺/15C5. También en este caso se ha podido comprobar esta disposición mediante espectroscopía IR (efectos dicróicos de las bandas $\delta_{(CH_2)}$ (rocking) (CASAL, 1963). Ya se indicó anteriormente (# 3.1.1.) que en los compuestos montmorillonita-Na⁺/12C4 obtenidos en este trabajo la relación ligando-cación es de aproximadamente 1.5:1; además el estudio mediante espectroscopía de RMN de ²³Na (# 4.3.2.), revela la existencia de cationes en dos tipos de entorno distinto por lo que la situación aquí difiere en el sentido de que no se alcanza la participación de la totalidad de los cationes en una estequiometría 2:1. A pesar de este hecho los difractogramas presentan reflexiones 001 perfectamente regulares y los valores de Δd_1 son del mismo orden que los encontrados para los compuestos de intercalación en los que se forman los complejos 2:1. De esta forma se puede admitir que las láminas se encuentran igualmente expandidas en ambos casos, pero que en las condiciones experimentales de preparación aquí utilizadas, existen cationes que sólo están asociados a un ligando aunque deben de colocarse ordenadamente en entornos donde el resto de cationes se encuentran asociados a dos ligandos, de modo que estos mantienen adecuadamente separadas las láminas (FIGURA 4.1 A). Otra posibilidad que tampoco puede ser descartada es que en los complejos 1:1, el ligando se coloque con una disposición perpendicular al plano de la lámina (FIGURA 4.1 B y C). Los estudios de dicroísmo de la banda $\delta_{(CH_2)}$ (rocking) a 853 cm⁻¹ del espectro IR (FIGURA 4.2) permite confirmar la disposición de los ligandos paralela a las láminas (FIGURA 4.1 A), tal y como se había observado en los compuestos de intercalación en que la cantidad de macrociclo adsorbida es la adecuada para formar los complejos de estequiometría 2:1, implicando a la totalidad de los cationes interlaminares.

Los compuestos macrocíclicos del tipo éter corona que poseen anillos bencénicos resultan muy voluminosos y generalmente presentan

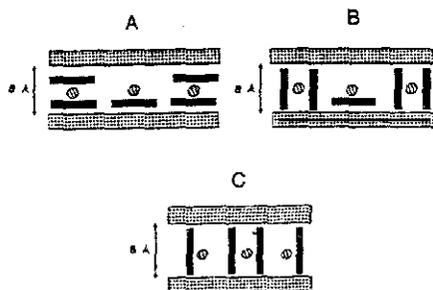


FIGURA 4.1. Representación esquemática de la disposición más probable del macrociclo 12C4 en montmorillonita-Na⁺. Relación estequiométrica ligando:cación interlaminaar = 1.5

modificaciones conformacionales cuando se asocian a cationes (TRUTER, 1973). Estos cambios también pueden producirse en el espacio interlaminaar, de manera que los valores de Δd , observados para los correspondientes compuestos de intercalación son siempre superiores a 8 Å. Los complejos cristalinos de DB24C8 con sales de metales alcalinos presentan una relación ligando-cación 1:2 (VÖGTLE, 1982). La disposición de los cationes en el espacio interlaminaar, ocupando cada uno una superficie promedio de 73 Å² y siendo el tamaño de la cavidad del ciclo de aproximadamente 2 Å, hace difícil pensar que pueda darse una situación de este tipo. En estas circunstancias, lo más probable es que el ligando cambie su conformación de modo que puedan darse el máximo número de puntos de interacción con el cación (tendencia al mayor número de coordinación posible). En el caso de estos compuestos de intercalación de macrociclos con anillos aromáticos se observa que el número de ligandos intercalados es menor que el número de cationes interlaminaares. Este hecho se debe al gran tamaño relativo de estos macrociclos que no permiten, por impedimento estérico, que se asocien más ligandos a los cationes (efecto "paraguas"). Estos cationes no acomplejados mantienen su esfera de hidratación natural.

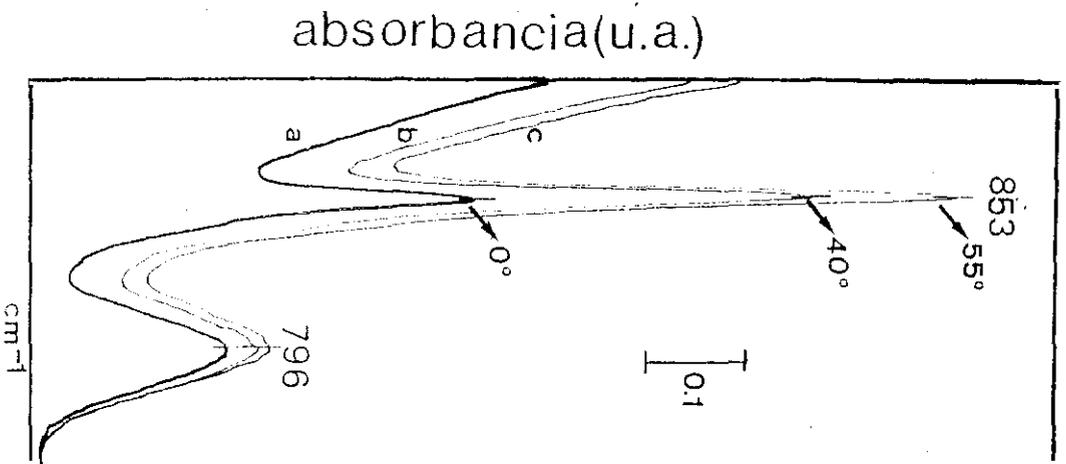


FIGURA 4.2.

Efecto dicroico observado en la banda de absorción de infrarrojo a 853 cm⁻¹ (δ_{CH_2} (w)) del compuesto hectorita-Na⁺/12O₄.

4.1.2. Caracterización de los compuestos de intercalación de polioxi-etileno (POE)

Como ya se ha señalado, la DRX confirma la intercalación de los compuestos polioxi-etilénicos de cadena abierta en el espacio interlaminar de los distintos filosilicatos seleccionados en este trabajo (FIGURA 3.2). En la TABLA 4.4 se recogen los valores de Δd_i deducidos de los correspondientes difractogramas de varias montmorillonitas homoiónicas tratadas con POE 10^6 , así como la relación UOE:cación para cada uno de los compuestos de intercalación obtenidos. En ciertos casos (cationes interlaminares de alta energía de hidratación como Al^{3+} y Cr^{3+}), los materiales resultantes forman interestratificados con segregación de fases: una fase corresponde al compuesto de intercalación y la otra al silicato de partida. En estos casos el reemplazamiento total de la esfera de hidratación por ligandos oxietilénicos está muy desfavorecido.

TABLA 4.4

Valores del incremento de espaciado basal (Δd_i) y de las cantidades de POE adsorbido (UOE por cation interlaminar) en montmorillonita- M^{n+}

| mont- M^{n+} | Δd_i (Å) | difractogramas | UOE/cación | r_{100} |
|--------------------------------|------------------|----------------|------------|-----------|
| Li ⁺ | 7,6 | ordenados | 6,8 | 0,60 |
| Na ⁺ | 8,0 | ordenados | 7,7 | 0,95 |
| K ⁺ | 8,0 | ordenados | 7,5 | 1,33 |
| NH ₄ ⁺ | 8,3* | interestrat. | 8,8 | 1,36 |
| PrNH ₄ ⁺ | 7,5 | ordenado | 6,1 | --- |
| Ca ²⁺ | 5,1** | interestrat. | 9,4 | 0,99 |
| Ba ²⁺ | 7,8 | ordenados | 13,5 | 1,35 |
| Al ³⁺ | 8,1* | interestrat. | 17,7 | 0,51 |
| Cr ³⁺ | 7,9* | interestrat. | 19,3 | 0,63 |

$\Delta d_i = d_i - d_0$

* espaciado de la fase intercalada, la otra fase segregada presenta el espaciado basal del silicato de partida

** espaciado correspondiente al interestratificado formado

El valor de Δd_c en las fases ordenadas varía entre 7,5 y 8 Å, encontrándose en este rango los valores deducidos para las fases intercaladas de los materiales interestratificados, con excepción del compuesto de intercalación POE/montmorillonita- Ca^{2+} . El difractograma correspondiente a este compuesto resulta bastante difícil de interpretar ya que debido a la elevada energía de hidratación de este catión existen gran número de moléculas de agua no desplazadas. El polímero intercalado puede así encontrarse en una variedad de situaciones tal, que se desfavorezca la ordenación adecuada de las láminas, no apareciendo órdenes 001 racionales.

A partir de los datos disponibles de DRX resulta prácticamente imposible determinar con una precisión aceptable la geometría adoptada por el polímero en el espacio interlaminar dado el bajo orden cristalino de estos materiales. Por otra parte, las moléculas de POE presentan una gran flexibilidad, mayor que la de los compuestos polioxietilénicos macrocíclicos, y pueden darse cambios conformacionales que permitan su adaptación al entorno en que se encuentren.

El POE es un compuesto altamente cristalino que presenta una conformación helicoidal 7_2 , con un periodo de hélice de 19,3 Å, que contiene 9 unidades oxietilénicas (UOE) (TADOKORO y col., 1964). Esta conformación, más o menos distorsionada, se mantiene en sus complejos con sales de diferentes metales, tanto en estado sólido como en disolución. Generalmente en estos compuestos el periodo de la hélice cambia, así como el número de UOE que la constituyen; este hecho se debe a que la cadena polimérica tiende a asociarse a los cationes metálicos procurando englobarlos en el interior de la hélice (BUSCHMANN, 1966b; CHATANI y OKAMURA, 1987). Los mayores cambios conformacionales del polímero han sido observados en complejos con HgCl_2 , en los que las distorsiones pueden llegar a provocar el cambio de la conformación helicoidal que se modifica dando una disposición en zig-zag con la cadena polimérica plana (IWAMOTO y col., 1968; YOKOYAMA y col., 1969; TAKAHASKI y col., 1973). Esta conformación produce un aumento de las tensiones de enlace provocando que la distancia por unidad monomérica a lo largo del eje de la hélice pase de ser

2,78 Å a 3,56 Å, lo que desestabiliza la estructura. En realidad, son conocidos muy pocos compuestos en los que el POE presente este tipo de conformación.

La disposición de las unidades oxietilénicas del POE cuando se encuentra intercalado en un filosilicato 2:1 podría suponerse en principio bastante similar al caso del etilenglicol. Es conocido que este compuesto cuando se intercala en este tipo de silicatos presenta una configuración plana bastante parecida a la observada en el complejo POE/HgCl₂ (plano en zig-zag). Asumiendo hipotéticamente que el POE adoptase este tipo de conformación cuando se encuentra intercalado, sería necesario colocar dos capas de polímero paralelas a las láminas, de modo que la expansión de las mismas fuese de aproximadamente 8 Å, como se ha obtenido de los datos de DRX; sin embargo, esta situación en bicapa debe descartarse teniendo en cuenta los resultados obtenidos de las isotermas de adsorción (FIGURA 3.3 y TABLA 3.2), que indican la tendencia a formarse directamente una fase de 8 Å, sin situaciones intermedias (isotermas con dos "plateaux") que justifiquen la formación de monocapas de polímero en conformación plana tipo zig-zag, donde el espesor previsto sería de aproximadamente 4 Å.

Por otra parte, en los compuestos de intercalación de etilenglicol en esmectitas se ha observado que cuando el mineral es calentado por encima de 75°C tiende a perderse una de las capas del glicol, formándose el compuesto de intercalación en monocapa (REYNOLDS, 1965; BRINDLEY, 1966). En el caso de los compuestos de intercalación de POE este comportamiento no ha sido observado; el compuesto montmorillonita-Na⁺/PCE, por ejemplo, pierde por encima de 300°C toda la materia orgánica intercalada sin que se lleguen a formar compuestos intermedios en los que el valor de Δd , señale la formación de monocapas del polímero intercalado.

Teniendo en cuenta el razonamiento anterior y de acuerdo con los datos de espectroscopia IR que se discutirán mas adelante (# 4.2.), parece razonable suponer que el polímero mantiene la conformación helicoidal cuando se encuentra intercalado. El POE debe de colocarse en el espacio interlamina

con el eje de la molécula paralelo a las láminas del silicato de acuerdo con el esquema estructural que se presenta en la FIGURA 4.3. El diámetro de la molécula del polímero en conformación helicoidal es de aproximadamente 8 \AA , como se deduce de los parámetros cristalinos de complejos de polioxietileno con distintas sales metálicas (COWIE y CREE, 1989). Este valor es perfectamente compatible con los valores de Δd_i encontrados experimentalmente en los diferentes compuestos de intercalación obtenidos.

La posición del catión en el interior de la cadena polimérica no puede establecerse con certeza, ya que depende de la relación existente entre el tamaño del catión y el diámetro interno de la hélice. En la mayor parte de los compuestos de POE con sales metálicas, se ha observado una gran tendencia a la asociación del catión con los oxígenos del polímero, dando lugar a asociaciones muy parecidas a las que se producen con macrociclos del tipo de los éteres corona. Sin embargo, la cavidad interna del polímero resulta ser demasiado pequeña para englobar totalmente a la mayor parte de los cationes, por lo que algunos autores sugieren una conformación en doble hélice consiguiendo así explicar algunas de las propiedades características de estos compuestos (PARKER y col., 1981; KUUTTI y SEPPÄLÄ, 1990).

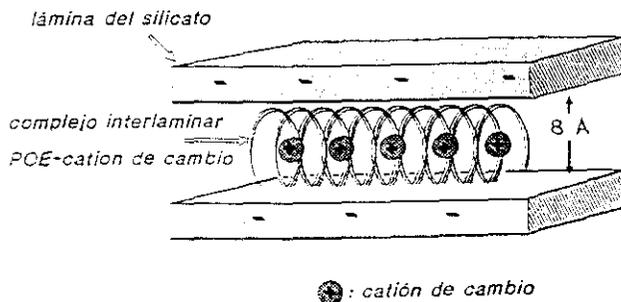


FIGURA 4.3. Representación esquemática de la disposición más probable de POE en el espacio interlaminar de montmorillonita.

En el modelo que aquí se propone y que se encuentra esquematizado en la FIGURA 3.4 (# 3.2.2) se ha tenido en cuenta que el polímero puede estar más o menos distorsionado para conseguir mayores interacciones con los cationes, produciéndose una contracción de la hélice cuando ésta se encuentra próxima a los cationes, tal y como ocurre en los compuestos con sales metálicas al asociarse los oxígenos al catión (TADOKORO y col., 1964; CHATANI y OKAMURA, 1987). En las regiones intercатиónicas, la hélice polimérica puede expandirse nuevamente, presentando una disposición más parecida a la que se encuentra en el polímero puro.

La flexibilidad de la cadena polimérica y la colocación desordenada de los cationes en la interlámina, así como el tamaño y el número de ellos (función de su valencia), hace que la alternancia de situaciones en las que la espiral del polímero se encuentre más o menos comprimida varíe, y por lo tanto, el número de unidades oxietilénicas intercaladas sea distinto para cada una de las muestras homoiónicas. De hecho, a partir de los modelos moleculares y teniendo en cuenta la relación entre el número de UOE y la distancia intercатиónica promedio, la longitud a lo largo de la cual se dispone un número determinado de unidades oxietilénicas se encuentra entre los márgenes del POE puro y los de sus complejos con sales metálicas (TADOKORO y col., 1964). Es de destacar que aunque la hélice del polímero intercalado puede encontrarse más o menos expandida, en promedio se da una situación lo suficientemente ordenada del mismo como para mantener el apilamiento regular de las láminas, y por lo tanto los correspondientes difractogramas de estas muestras presentan ordenes 00l racionales.

En el caso de las esmectitas homoiónicas saturadas con NH_4^+ o cationes de elevada energía de hidratación (Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+}) se obtienen difractogramas que indican también la formación de interestratificados; en el primer caso se alcanza además la mayor cantidad de polímero intercalado. La interestratificación es un fenómeno que se produce también en el compuesto (bien ordenado) de montmorillonita- Na^+ /POE, cuando se intercambian los cationes Na^+ por NH_4^+ por tratamiento con solución de NH_4Cl (# 4.5.2.). La explicación a estas observaciones experimentales puede

encontrarse en los estrechos márgenes de composición en los que el POE y el catión amonio son compatibles ya que, como es sabido, en el caso de los sistemas POE/sales de amonio se tiende a la segregación de fases (STAINER y col., 1984; CHANDRA y col., 1990).

4.2. Caracterización mediante espectroscopia IR

La aplicación de la espectroscopia de absorción infrarroja al estudio de los compuestos de intercalación de moléculas orgánicas en silicatos laminares es una herramienta de gran utilidad, que en muchos casos ha permitido conocer el mecanismo de interacción entre ambos materiales, orgánico e inorgánico (MORTLAND, 1970; FARMER, 1971), así como establecer la orientación de dichas moléculas en el espacio interlaminar (SERRATOSA, 1965; CASAL y RUIZ-HITZKY, 1985).

La caracterización de los compuestos de intercalación de macrociclos oxietilénicos en filosilicatos 2:1 ha sido descrita por CASAL (1983), y estos estudios han puesto de manifiesto la existencia de interacciones entre los cationes y los ligandos orgánicos introducidos. Asimismo, el estudio del dicroísmo de algunas de las bandas de absorción de las moléculas orgánicas intercaladas ha permitido proponer modelos de disposición de las mismas en el espacio interlaminar, que junto con los datos de DRX permite establecer los modelos estructurales de estos compuestos de intercalación.

4.2.1. Análisis de los espectros IR de los compuestos de intercalación de polioxietileno en montmorillonitas

El seguimiento del proceso de intercalación de compuestos oxietilénicos de cadena abierta en muestras homioónicas de filosilicatos 2:1, mediante espectroscopia IR, señala un comportamiento muy parecido al encontrado en los compuestos de intercalación de oxietilenos macrocíclicos, como ya se ha señalado en # 3.1.2. La FIGURA 4.4 ilustra un ejemplo seleccionado que

corresponde al espectro diferencia (a) obtenido a partir de los correspondientes espectros de adsorción de un film de montmorillonita-Li' antes y después de ser tratado con una solución de POE/acetonitrilo, junto con el espectro del polioxietileno puro (b). En la "parte negativa" del espectro diferencia, se identifican las bandas correspondientes a las vibraciones $\nu_{\text{O-H}}$ y $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ de las moléculas de agua presentes en el silicato de partida, las cuales desaparecen como consecuencia de la inserción del POE. Ya se ha indicado (# 3.2.1.) que no desaparecen parcialmente totalmente debido a dos factores: a) impedimentos estéricos de las especies intercaladas; b) cationes interlaminares con elevada energía de hidratación. Estas moléculas residuales de agua muestran en el espectro IR desplazamientos de frecuencia: así, en el compuesto montmorillonita-Ca²⁺/POE, la banda a 3370 cm⁻¹ ($\nu_{\text{H}_2\text{O}}$ de H₂O) se desdobra en dos bandas a 3377 y 3237 cm⁻¹, respectivamente, mientras que la banda a 1625 cm⁻¹ ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$) se desplaza a 1640 cm⁻¹. Este comportamiento indica que las moléculas de agua asociadas a los cationes interlaminares se encuentran perturbadas como consecuencia de interacciones con el polímero adsorbido: la disminución de frecuencia de las bandas $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$, junto con el aumento de frecuencia de las bandas $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ se interpreta como una participación de las moléculas de H₂O en interacción de enlace de hidrógeno con el POE intercalado ("puentes de agua"; ESQUEMA 3.1.), como también han postulado PARFITT y GREENLAND (1970b), en otras situaciones comparables a las que aquí estudiamos.

En la "parte positiva" del espectro diferencia (FIGURA 4.4.a) aparecen las bandas de absorción correspondientes al material intercalado, observándose los modos de vibración característicos del polímero, aunque con ciertos cambios con respecto a las bandas que aparecen en el espectro del POE puro. Estos cambios involucran sobre todo a las bandas asignadas a modos de vibración de tensión y deformación de los grupos metilénicos y resulta ser un comportamiento espectroscópico similar al encontrado en los compuestos de intercalación de poliéteres macrocíclicos (éteres corona y criptandos). En estos últimos compuestos, y como ya se ha señalado, muchos de estos cambios son atribuidos a las interacciones entre los cationes y los

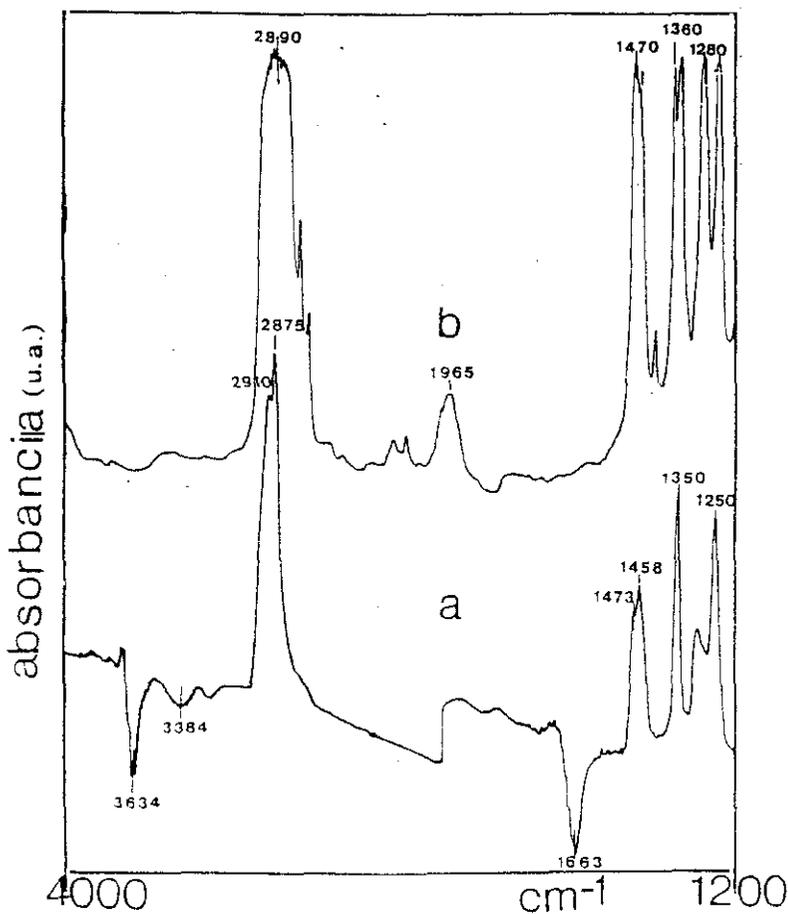


FIGURA 4.4. a) Espectro de infrarrojo ($4000-1200 \text{ cm}^{-1}$) obtenido por diferencia de los espectros de una montmorillonita-Li⁺ antes y después de ser tratada por POE (acetonitrilo). b) Espectro de infrarrojo de POE puro.

pares de electrones de los oxigenos del macrociclo.

Examinando detenidamente los espectros representados en la FIGURA 4.4 se observa como en la región donde aparecen las bandas de vibraciones de tensión, la banda ancha asignada a $\nu_{C-H}(CH_2)$ centrada a 2890 cm^{-1} en el POE puro, se resuelve en dos bandas bien definidas y de moderada intensidad (2910 y 2875 cm^{-1} , respectivamente) en el compuesto de intercalación montmorillonita-Li⁺/POE. Los cambios de frecuencia y de intensidad relativa que presentan estas bandas son muy sensibles a la naturaleza del catión interlaminar, como puede observarse en la TABLA 4.5 para compuestos de intercalación de distintos compuestos oxietilénicos. Pueden considerarse importantes las diferencias espectroscópicas observados en los compuestos montmorillonita-Ca²⁺/POE con respecto a los otros compuestos de intercalación de POE estudiados. En aquellos, las bandas de vibración de tensión y deformación de las moléculas de agua son prácticamente de la misma intensidad que en el silicato no intercalado, presentando además ligeros desplazamientos de frecuencia respecto a las que presenta este último. Estos hechos parecen indicar que en estos compuestos de intercalación se mantiene el entorno Ca²⁺(H₂O), el cual puede ser capaz incluso de introducir el desorden de apilamiento de las láminas del silicato observado en los difractogramas de DRX.

El estudio de las vibraciones que aparecen en la región de $1500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ en el POE puro y en sus complejos con sales metálicas, ha permitido en muchos casos determinar la conformación de la cadena del polímero (YOSHIHARA y col., 1964; TADOKORO y col., 1964; PAPKE y col., 1981). Así por ejemplo, se ha podido establecer, como consecuencia del análisis de de las bandas correspondientes a los modos de deformación de los grupos CH₂, si los grupos oxietilénicos, (CH₂)₂O, se encuentran en conformación *trans* o *gauche*. De esta forma, fue posible determinar la estructura helicoidal del POE y de sus complejos con sales de metales alcalinos, o las configuraciones más o menos distorsionadas, como es la plana tipo zig-zag de los compuestos de POE/HgCl₂ y POE/HgO₂. En estos últimos compuestos, que no mantienen la estructura helicoidal, aparece una banda característica a

TABLA 4.5

Frecuencias características del espectro IR (región 4000-800 cm^{-1}) del POE y de algunos de sus compuestos de intercalación en montmorillonita- M^{+} y de sus complejos con sales de metales alcalinos

| mont-Li ⁺ / POE ¹⁾ | mont-Na ⁺ / POE ¹⁾ | mont-Ba ²⁺ / POE ¹⁾ | mont-Ba ²⁺ / 18CG ¹⁾ * | POE (10 ⁴) ¹⁾ | POE- NaSCN ¹⁾ ** | POE- RbSCN ¹⁾ ** | Asignación |
|---|---|--|---|---|--|--------------------------------|--|
| 3625(f) | 3625(f) | 3625(f) | 3630(f) | --- | --- | --- | ν_{SH} (silicato) |
| 3430(m) 3260(h) | 3440(d) 3269(h) | 3425(m) 3250(h) | --- | --- | --- | --- | ν_{OH} (H ₂ O, silicato) |
| 2910(ma) 2870(ma) | 2915(ma) 2875(ma) | 2910(ma) 2880(ma) | 2930(m) 2900(m) | 2940- 2800 ¹⁾ 2735(d) 2695(d) | --- | --- | ν_{CH} (-CH ₂ -) |
| 1645(md) | 1647(md) | 1645(md) | 1630(md) | --- | --- | --- | $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ (H ₂ O, silicato) |
| 1469(m) 1454(m) | 1470(m) 1455(m) | 1465(m) 1455(m) | 1480(m) 1455(m) | 1466(m) 1453(m) | 1466(m) 1450(m) | 1464(m) 1447(m) | δ_{CH_2} (asimétrica) |
| 1353(m) | 1360(h) 1352(m) | 1353(m) | 1360(f) | 1359(m) 1342(m) | 1350(f) 1340(f) | 1347(f) | δ_{CH_2} (w) simétrica asimétrica |
| 1298(m) 1280(d) | 1294(m) 1274(d) | 1298(m) 1290(m) | 1300(m) 1265(m) | 1283(m) | 1267(m) 1275(d) 1260(m) | 1285(m) 1275(d) 1238(f) | δ_{CH_2} (t) simétrica asimétrica |
| 1247(m) | 1248(m) | 1250(m) | --- | 1240(m) | --- | 1246(f) | --- |
| 975- 1175(mf) | 975- 1175(mf) | 975- 1175(mf) | 975- 1175(mf) | --- | --- | --- | ν_{SiO} (silicato) |
| 940(m) 848(m) | 947(m) 846(m) | 945(m) | --- | 957(f) 946(m) 842(f) | 955(f) 945(f) 850(m) 832(m) 824(m) | 953(f) 844(m) | δ_{CH_2} (r) |

1) Todos los valores de las frecuencias vienen expresados en cm^{-1}

2) Banda ancha y muy intensa centrada a 2890 cm^{-1}

* CASAL (1983)

** PAPKE y col. (1981)

(f) = muy fuerte (f) = fuerte (m) = media (d) = débil (h) = hombro (ma) = muy ancha

1322 cm^{-1} , que se asigna a las vibraciones $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ de los grupos $\text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{O}$ en conformación trans. En los compuestos de intercalación de POE la asignación (TABLA 4.5) de las bandas que aparecen en la región de 1500-800 cm^{-1} presenta una buena concordancia con la realizada por PAPKE y col. (1981) para los complejos POE/sales de metales alcalinos, los cuales se caracterizan por una configuración helicoidal del polímero, donde los enlaces C-C se encuentran en una conformación mayoritariamente gauche (en los compuestos de intercalación en los que los cationes son K^+ , NH_4^+ y Ca^{2+} se observa una banda débil hacia 1325 cm^{-1} , lo que indica que existe un pequeño porcentaje de grupos en configuración trans), manteniéndose por lo tanto la estructura helicoidal del POE tras la intercalación.

Asimismo, la presencia de dos bandas cercanas a 945 y 850 cm^{-1} asignadas a los modos de vibración "rocking" de los grupos CH_2 , observadas tanto en los espectros IR de los compuestos de intercalación de POE como en los de los complejos de este polímero con sales de metales alcalinos, permiten confirmar la conformación propuesta. Junto a este hecho, los significativos desplazamientos observados en las bandas asignadas a los modos de vibración "wagging" y "twisting" (hacia 1350 y 1280 cm^{-1} , respectivamente) son de magnitud comparable en ambos tipos de compuestos, POE-sales de metales alcalinos o compuestos de intercalación en montmorillonitas hemoiónicas. Estos cambios se encuentran también relacionados con la naturaleza de la asociación entre la molécula orgánica y el catión interlamilar.

La confirmación unívoca de que el catión interlamilar se encuentra coordinado a los átomos de oxígeno del POE debería venir acompañada de fuertes cambios en las bandas de absorción asociadas a los modos de vibración $\nu_{\text{CO}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, las cuales aparecen en la región de 1200-900 cm^{-1} (PAPKE y col., 1981). Desgraciadamente, estas bandas se encuentran enmascaradas por las bandas extremadamente intensas de las vibraciones de tensión Si-O del silicato, impidiendo obtener información de los correspondientes espectros IR. Algo similar ocurre con algunas de las bandas señaladas por DAVISON (1955) como características de conformaciones gauche y trans, y que debido a que no son muy intensas

permanecen ocultas por las bandas mucho más intensas del silicato.

Como resumen de los resultados de espectroscopía IR puede resaltarse los siguientes puntos:

a) existencia de interacciones ión-dipolo entre los átomos de oxígeno de las unidades oxietilénicas y los cationes interlaminares y ocasionalmente con moléculas de agua residuales;

b) el POE mantiene su conformación helicoidal tras ser intercalado (con la excepción de algunos compuestos en que una proporción del mismo se encuentra en conformación plana en zig-zag).

4.2.2. Espectros IR de los compuestos de intercalación POE/montmorillonita-NH₄⁺ y -PrNH₃⁺

Las características espectroscópicas del catión amonio son muy sensibles al entorno cristalino en el cual se encuentra (OXTON y col., 1975a y 1975b). Las moléculas tetraédricas XY₄, como el catión NH₄⁺ aislado, pertenecientes al grupo de simetría T_d presentan cuatro modos normales de vibración de los cuales únicamente ν_1 y ν_2 son activos en IR, cuyas frecuencias fundamentales son 3145 y 1400 cm⁻¹, respectivamente (TABLA 4.6). Cuando la simetría se pierde debido a una distorsión de la molécula según una dirección, las moléculas XY₄ pasan a una simetría más baja (C_{3v}) haciéndose visibles en el espectro IR las bandas correspondientes a los modos de vibración ν_1 (3040 cm⁻¹) y ν_2 (1680 cm⁻¹), aunque ésta última es de muy débil intensidad (HERZBERG, 1945; NAKAMOTO, 1963). Si la distorsión del ión NH₄⁺ es más importante (según dos direcciones) se llega a una simetría todavía más baja (C_{2v}) apareciendo consecuentemente un número mayor de bandas en el espectro IR (TABLA 4.6).

Las muestras homoiónicas de montmorillonita-NH₄⁺ presentan en el espectro IR (región de 4000 a 1200 cm⁻¹) dos bandas intensas características

del ión amonio, a 3284 y 1425 cm^{-1} (FIGURA 4.5.a), que se atribuyen a las vibraciones de tensión $\nu_{1,2}$ y de deformación δ_{NH_4} , respectivamente. La banda que se detecta hacia 3060 cm^{-1} que se corresponde al modo ν_1 , que aparece sólo en aquellos filosilicatos en que existen sustituciones isomórficas de Si^{4+} por Al^{3+} en la capa tetraédrica (carácter "beidelítico") responsables de la distorsión estructural del catión amonio (CHOURABI y FRIPIAT, 1981).

TABLA 4.6

Especies activas en infrarrojo (IR) y/o Raman (R) correspondientes a los modos de vibración de las moléculas XY_3 con distinta simetría (NAKAMOTO, 1963)

| Grupo puntual | ν_1 | ν_2 | ν_3 | ν_4 |
|---------------|-----------|-----------------------------------|---|---|
| T_2 | A.(R) | E(R) | $F_2(\text{IR, R})$ | $F_2(\text{IR, R})$ |
| C_{3v} | A.(IR, R) | E(IR, R) | A.(IR, R) + E(IR, R) | A.(IR, R) + E(IR, R) |
| C_{2v} | A.(IR, R) | A.(IR, R) + A ₂ (R) | A.(IR, R) + B.(IR, R) + B.(IR, R) | A.(IR, R) + B.(IR, R) + B.(IR, R) |

Este hecho ha sido observado en el caso de la montmorillonita de Wyoming, así en la FIGURA 4.6.a se muestra el espectro IR de la montmorillonita-NH₄⁺ en la región de 4000-2600 cm^{-1} , así como la correspondiente descomposición de bandas efectuada por tratamiento informático de los datos espectroscópicos mediante un programa de cálculo efectuado en nuestro laboratorio. Se observa, que además de la banda a 3288 cm^{-1} que corresponde al modo ν_1 (NH₄⁺ en simetría T_2), aparecen dos bandas adicionales a 3200 y 3053 cm^{-1} que pueden asignarse a los modos de vibración ν_2 y ν_3 , respectivamente, de cationes amonio en simetría C_{3v} . Estas observaciones indican claramente el carácter beidelítico de la muestra utilizada. En la TABLA 4.7 se recogen los parámetros característicos de las bandas en que se puede descomponer el espectro en la región estudiada, así como la asignación de las mismas.

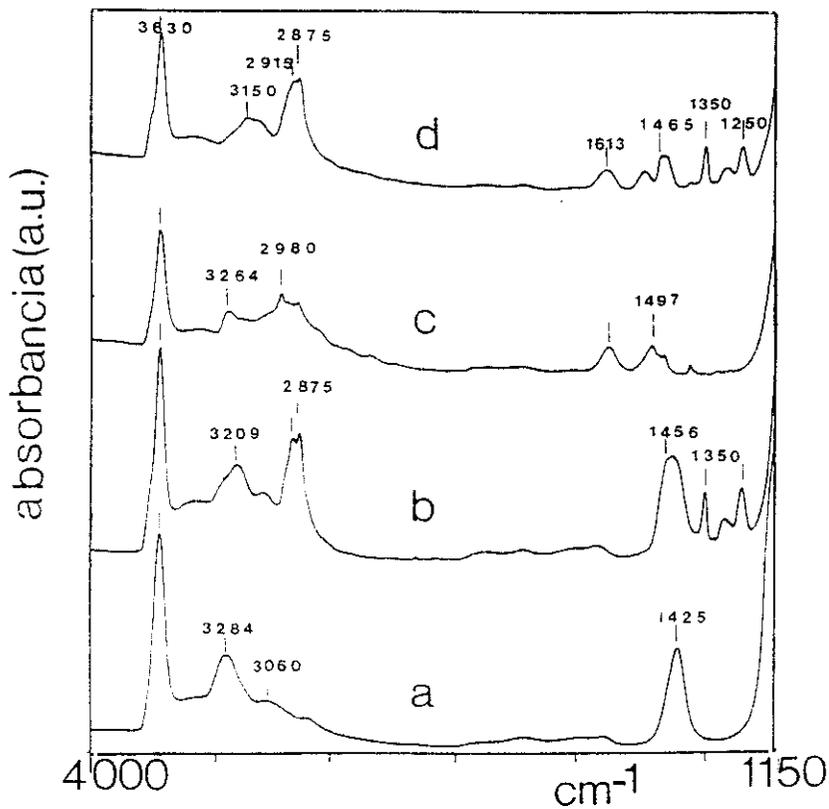


FIGURA 4.5 Espectros de absorción de infrarrojo de las siguientes muestras:
 a) montmorillonita-NH₄ b) montmorillonita-NH₄/POE
 c) montmorillonita-PrNH₃ d) montmorillonita-PrNH₃/POE

La intercalación de polioxiétileno produce cambios importantes en la región del espectro IR correspondiente a las vibraciones de tensión N-H. La FIGURA 4.6.b muestra el espectro IR del compuesto montmorillonita-NH₄⁺/POE en la región de 4000-2600 cm⁻¹, señalándose la correspondiente descomposición de bandas. Utilizando un razonamiento similar al empleado para interpretar el espectro de la montmorillonita-NH₄⁺ se ha realizado la

TABLA 4.7

Descomposición de bandas del espectro IR (región 4000-2600 cm⁻¹) del compuesto montmorillonita-NH₄⁺ (film)

| frecuencia (cm ⁻¹) | anchura (cm ⁻¹) | area relativa(%) | asignación |
|-----------------------------------|--------------------------------|---------------------|---|
| 3680 | 16 | 2,86 | ν _{o-n} (silicato) |
| 3632 | 20 | 26,32 | |
| 3532 | 60 | 10,34 | ν _{3-n} (as.) (H ₂ O) |
| 3435 | 60 | 9,99 | ν _{3-n} (s.) (H ₂ O) |
| 3288 | 40 | 18,93 (44,5*) | ν _{1-n} (NH ₄ ⁺ , T ₂ , ν ₂) |
| 3200 | 40 | 8,57 (20,2*) | ν _{4-n} (NH ₄ ⁺ , C _{3v} , ν ₁) |
| 3053 | 60 | 15,02 (35,3*) | ν _{1-n} (NH ₄ ⁺ , C _{3v} , ν ₁) |
| 2844 | 60 | 7,96 | ν _{o-n} (impurezas) |

* Porcentaje relativo de áreas referido exclusivamente a las bandas de tensión N-H de los grupos NH₄⁺ en simetría T₂ y C_{3v}.

as. = tensión antisimétrica

s. = tensión simétrica

error del ajuste = 1,20%

asignación de cada una de las bandas (TABLA 4.8), observándose que los cambios más significativos afectan al aumento relativo de intensidad de las bandas de NH₄⁺ en simetría C_{3v}, con respecto a la banda a 3300 cm⁻¹, correspondiente a cationes que se mantienen en simetría tetraédrica. El comportamiento espectroscópico observado es muy similar al descrito (CASAL y col., 1984) para el compuesto de intercalación de 18CG en montmorillonita-NH₄⁺, donde se ha inducido la coexistencia de iones amonio libres (simetría

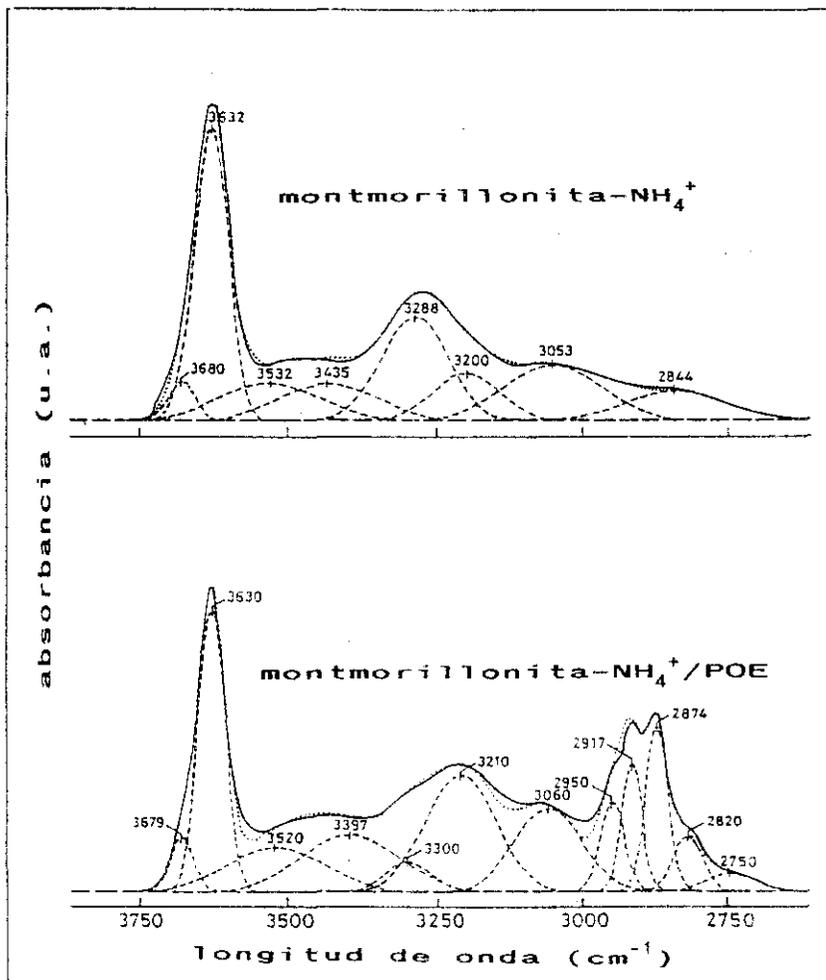


FIGURA 4.6. Descomposición de bandas de los espectros de absorción de infrarrojo (4000-2600 cm⁻¹) de las muestras:
 a) montmorillonita-NH₄⁺
 b) montmorillonita-NH₄⁺/POE.

T_g), y en coordinación con 3 de los 6 oxígenos del macrociclo (simetría C_{3v}). Puede aplicarse un razonamiento similar para el compuesto de intercalación de montmorillonita- NH_4^+ /POE; la mayor parte de los iones NH_4^+ interlaminares

TABLA 4.8

Descomposición de bandas del espectro IR (región 4000-2600 cm^{-1}) del compuesto montmorillonita- NH_4^+ /POE (film)

| frecuencia (cm^{-1}) | anchura (cm^{-1}) | area relativa(%) | asignación |
|-----------------------------|--------------------------|---------------------|---|
| 3679 | 14,6 | 2,87 | ν_{O-H} (silicato) |
| 3630 | 16,3 | 16,48 | |
| 3520 | 60 | 9,78 | $\nu_{O-H}(as.)$ (H_2O) |
| 3397 | 60 | 12,47 | $\nu_{O-H}(s.)$ (H_2O) |
| 3300 | 28 | 3,25 (9,6*) | ν_{N-H} (NH_4^+ , T_g , ν_1) |
| 3210 | 42,5 | 18,3 (53,6*) | ν_{N-H} (NH_4^+ , C_{3v} , ν_1) |
| 3060 | 41,6 | 12,5 (36,8*) | ν_{N-H} (NH_4^+ , C_{3v} , ν_1) |
| 2950 | 15 | 4,84 | ν_{C-H} (grupos CH_2 de la cadena de POE) |
| 2917 | 12,7 | 5,88 | |
| 2875 | 13,5 | 8,07 | |
| 2820 | 18,1 | 3,61 | |
| 2750 | 30 | 1,96 | |

* Porcentaje relativo de áreas referido exclusivamente a las bandas de tensión N-H de los grupos NH_4^+ en simetría T_g y C_{3v} .
 as. = tensión antisimétrica
 s. = tensión simétrica
 error del ajuste = $3,78 \cdot 10^{-2}$ %

cambian su simetría T_g a C_{3v} , como consecuencia de la existencia de interacciones con el compuesto polioxietilénico intercalado, mientras que menos del 10% permanecen en simetría T_g (NH_4^+ "libres"). Es interesante destacar el hecho de que el cambio de simetría lleve a la mayor parte de los cationes a una estructura C_{3v} , lo que indica que el entorno del catión sigue siendo bastante simétrico y que tres de los enlaces N-H se encuentren

perturbados en la misma naturaleza e intensidad. Según esto, debe admitirse que existen interacciones implicando a cada ión NH_4^+ con tres oxígenos alternativos de la cadena del polímero, y para que estas interacciones sean equivalentes el catión está obligado a colocarse en el interior de la hélice. Este hecho debe implicar, por otra parte, importantes cambios conformacionales en el polímero ya que debido al gran tamaño del catión amonio ($r_+ = 1,36 \text{ \AA}$), la hélice del polímero debe de abrirse para permitir la inclusión catiónica; este hecho podría explicar la mayor expansión de las láminas observada en estos compuestos de intercalación, así como la aparición de una banda débil hacia 1325 cm^{-1} que puede asignarse a las vibraciones de deformación $\delta_{\text{C-H}_2}$ de grupos metilénicos contiguos en conformación trans. Sin embargo, otra posibilidad que no puede ser descartada, es que la inserción del POE sea causa de una penetración parcial del ión amonio en los huecos hexagonales del silicato y se produzcan interacciones $-\text{NH}\cdots\text{O}-$ entre dicho catión y tres oxígenos alternados de los seis que forman parte del hueco hexagonal, orientándose el cuarto enlace N-H perpendicularmente a la misma, y siendo este último el que presente las interacciones con el polímero. Resulta difícil establecer cual de las dos posibles situaciones ocurre realmente. En este sentido conviene además recordar que los diagramas de DRX muestran que estos compuestos de intercalación son materiales mal ordenados (interestratificados). Sin embargo, la ausencia de cualquier tipo de dicroísmo en las bandas ν_{NH} podría descartar la segunda situación planteada, al no haberse detectado que los enlaces N-H estén dirigidos perpendicularmente al plano de las láminas.

El comportamiento de la montmorillonita- PrNH_4^+ frente a la intercalación de polioxi-etileno resulta bastante diferente al observado frente a los compuestos oxietilénicos macrocíclicos. Para estos últimos se produce una intercalación parcial que conduce a la formación de interestratificados; en los correspondientes espectros IR no se aprecian cambios importantes en las bandas atribuidas a las vibraciones ν_{NH} de los grupos $-\text{NH}_4^+$ de los iones propilamonio después de la intercalación, lo que indica una débil asociación entre el ligando y el catión (CASAL, 1983). Por el contrario, los compuestos montmorillonita- PrNH_4^+ /POE aunque son los que contienen menor cantidad de

polimero adsorbido, forman compuestos perfectamente ordenados ($\Delta d_c = 7,5$ Å). En el espectro IR del compuesto de intercalación se observan tanto las bandas atribuibles al POE, como las del catión propilamonio, comprobándose que estas últimas sufren cambios respecto a la muestra homoiónica de partida (FIGURA 4.5.c y d, respectivamente). No es inmediato establecer los posibles cambios de simetría que pueden haberse producido tras la intercalación del polimero, aunque las modificaciones espectrales observadas señalan claramente la existencia de interacciones entre el catión interlaminar y el POE intercalado

4.3. Caracterización mediante espectroscopia de RMN

4.3.1. Espectroscopia de RMN de ^{13}C

La espectroscopia de RMN-CP-MAS de ^{13}C ha sido aplicada al estudio de los compuestos de intercalación de POE en tres hectoritas homoiónicas saturadas con cationes Na^+ , K^+ y Ba^{2+} , respectivamente, con el fin de obtener información acerca de la conformación del polimero intercalado, así como de determinar la influencia del catión interlaminar en el proceso de intercalación. Estudios realizados por TABETA y SAITO (1985) en diversos oligómeros oxietilénicos y macrociclos polioxietilénicos permiten distinguir el tipo de conformación de los enlaces $-\text{O}-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ a partir de la posición de las señales de ^{13}C en el espectro de RMN, así como establecer la cantidad de grupos funcionales en cada tipo de conformación. La elección de hectorita como silicato anfitrión se debe a su contenido prácticamente nulo en núcleos paramagnéticos (Fe fundamentalmente) que dificultaría la aplicación de la técnica de RMN y a su similitud, en cuanto a CEC y densidad de carga con la montmorillonita

En la FIGURA 4.7 se muestran los espectros de RMN de ^{13}C correspondientes al POE cristalino (POE 10^3 u.m.a.), así como de los compuestos de intercalación de dicho polimero en las hectoritas indicadas anteriormente. El compuesto puro (a) presenta dos señales $\delta_c = 71,9$ ppm y

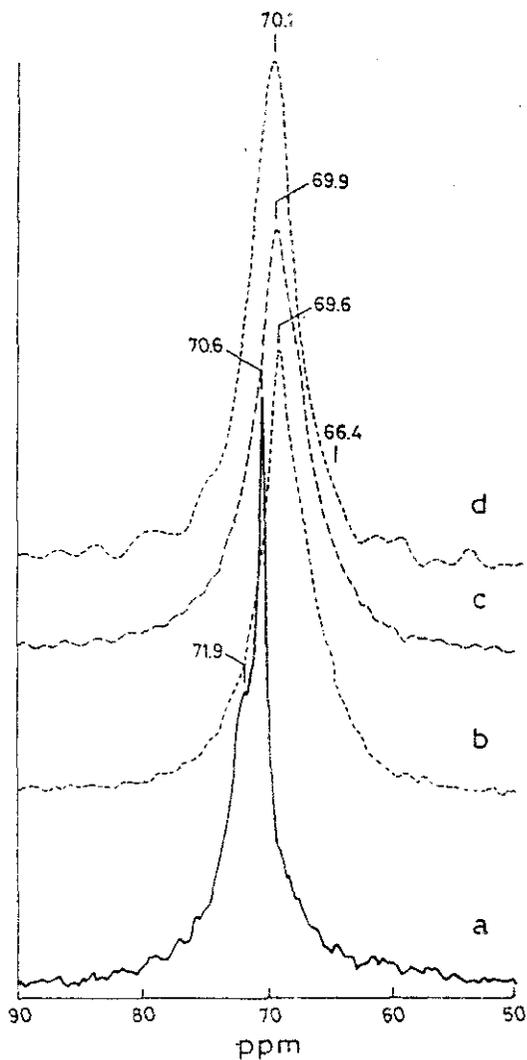


FIGURA 4.7.

Espectros de ^{13}C -RMN de las muestras:

a) POE (10^5 u.m.a.)

b) hectorita- Na_2^+ /POE

c) hectorita-K $^+$ /POE

d) hectorita- Ba^+ /POE

$\delta_2 = 70,6$ ppm, respectivamente, siendo la segunda de ellas la más intensa. Este desdoblamiento de la señal no puede ser explicado como consecuencia de variaciones en la conformación en la que se disponen los grupos metilénicos, ya que los cambios conformacionales producirían señales cuyos desplazamientos químicos serían superiores a 5 ppm. Otra posibilidad de interpretar los datos podría estar basada en los efectos producidos por los sustituyentes de los grupos terminales de la cadena. Sin embargo, en el polímero estudiado el número de estos grupos terminales es pequeño, ya que se trata de moléculas de alta masa molecular, por lo que la intensidad relativa de la señal δ_1 debería ser mucho menor respecto a la intensidad de δ_2 para poder ser explicado de acuerdo con el modelo aplicado por TABETA y SAITO (1985) al estudio de los espectros de complejos de polioxietilenos de cadena corta con sales metálicas.

Teniendo en cuenta la estructura helicoidal del POE (TADOKORO y col., 1964), el campo en el que aparecen las señales de RMN de ^{13}C nos permitiría hacer una asignación de las mismas a una conformación trans-gauche de los enlaces $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, respectivamente, tal y como corresponde a la estructura establecida para el polímero. La existencia de dos señales debe encontrarse pues relacionada con la posibilidad de distintas interacciones entre las cadenas de polímero. La posible existencia de una señal asociada a una fase amorfa de POE daría lugar a una banda ancha y no a unos picos estrechos como los observados.

Cuando el POE se intercala se observa solamente una señal, mucho más ancha y centrada a ≈ 70 ppm para las hectoritas homoiónicas saturadas con cationes Na^+ , K^+ y Ba^{2+} . La zona de aparición de la señal permite hacer una asignación a grupos metilénicos en la misma conformación que la señalada anteriormente para el polímero puro, lo que implica una disposición helicoidal del polímero en la interlámina. Las pequeñas variaciones en el valor del desplazamiento químico para los compuestos de intercalación son similares a las observadas para complejos de compuestos polioxietilénicos oligoméricos y macrocíclicos con sales metálicas. Este hecho se encuentra asociado a la existencia de interacciones del catión y los oxígenos de los poliéteres; sin

embargo, en el caso de los compuestos de intercalación las pequeñas diferencias en el valor del desplazamiento químico no parecen indicar "a priori" interacciones marcadas entre el catión interlaminar y el polímero.

La mayor anchura de la señal en los compuestos de intercalación puede estar relacionada con la existencia de una distribución de situaciones diferentes para los carbonos de la cadena polimérica cuando se encuentra en el espacio interlaminar del silicato, como consecuencia de interacciones del polímero con las láminas entre las que se inserta. Quizás quepa destacar una pequeña diferencia en la asimetría de la señal a campos más bajos, que puede deberse a la existencia de otra señal hacia 66 ppm, que de acuerdo con TABETA y SAITO (1985) correspondería a una pequeña población de grupos metilénicos en una conformación gauche-minus gauche, que resulta ser variable dependiendo de la naturaleza del catión interlaminar; sin embargo, este hecho no ha podido ser cuantificado.

4.3.2. Espectroscopía de RMN de ^{23}Na

La aplicación de la espectroscopía de RMN de ^{23}Na al estudio de los compuestos de intercalación de especies polioxietilénicas (macrocíclicas y POEs) en filosilicatos 2:1 cuyo catión de cambio es el Na^+ , tiene por objeto estudiar más concretamente el tipo de interacción catión-compuesto polioxietilénico, intentando además poner de manifiesto diferencias en dicha interacción en función del ligando introducido. Se ha elegido el ^{23}Na como núcleo de estudio ya que posee momento magnético ($I = 3/2$) y además presenta buena sensibilidad a las interacciones con su entorno. Se ha trabajado con compuestos en los que el silicato anfitrión es hectorita o laponita.

El primer paso de este estudio ha sido establecer los márgenes entre los que varía el desplazamiento químico de la señal en los silicatos de partida en función del grado de hidratación de los cationes interlaminares. Diversos autores (LUKA y col., 1989; LAPERCHÉ y col., 1990; WEISS y col., 1990a

y 1990b) han observado que los espectros de RMN de diferentes núcleos, ^{23}Na , ^{133}Cs , ^{111}Cd , presentan alta sensibilidad al grado de hidratación de la muestra, cuando dichos elementos se encuentran en forma catiónica compensando la carga de las láminas de filosilicatos 2:1 (hectorita, montmorillonita, beidelita, vermiculita,...). La presencia de cantidades variables de agua en la interlámina da lugar a importantes desplazamientos de la señal, que tiende a campos más altos cuando se ha perdido todo el agua y el catión se asocia directamente a los oxígenos de la lámina del silicato. En los silicatos estudiados en este trabajo ha podido comprobarse un comportamiento similar del desplazamiento químico de la señal en función del grado de hidratación de la muestra. En la FIGURA 4.8 pueden verse los espectros de laponita- Na^+ hidratada al aire ($\approx 50\%$ de humedad relativa) (c); laponita- Na^+ secada a vacío pero expuesta al aire mientras se introduce en el rotor (portamuestras) para la obtención del espectro (parcialmente hidratada) (b); y laponita- Na^+ fuertemente deshidratada una vez situada en el interior del rotor (2 días a 110°C y vacío, $d_c = 9,6 \text{ \AA}$) (a). La muestra hidratada presenta una señal fina centrada en -9 ppm que, teniendo en cuenta los estudios de LAPERCHÉ y col. (1990) en vermiculita, ha sido interpretada como una situación en la que el catión sodio se encuentra asociado a una monocapa de agua y a los oxígenos de una de las láminas del silicato. La formación de una bicapa de agua es difícil en las condiciones de humedad relativa a las que ha sido expuesto el material y para una situación tal debería esperarse una señal a campo más bajo ($\approx 0 \text{ ppm}$), que correspondería a cationes en un entorno exclusivamente de moléculas de agua. En el segundo de los espectros, el silicato se encuentra parcialmente deshidratado y coexisten cationes en interacción con moléculas de agua y una lámina del silicato ($-12,1 \text{ ppm}$) y otros en interacción con las dos láminas del silicato. Esta última situación presenta dos señales ($-19,8$ y $-30,2 \text{ ppm}$, respectivamente), tal y como puede observarse claramente en el espectro correspondiente al material totalmente deshidratado ($-21,6$ y $-29,1 \text{ ppm}$, respectivamente) en el cual las láminas se encuentran totalmente colapsadas ($d_c = 9,6 \text{ \AA}$); este desdoblamiento de la señal lo hemos interpretado como un efecto de las interacciones cuadrupolares que presenta el núcleo de sodio con el gradiente del campo del cristal por efecto de la asimetría del entorno

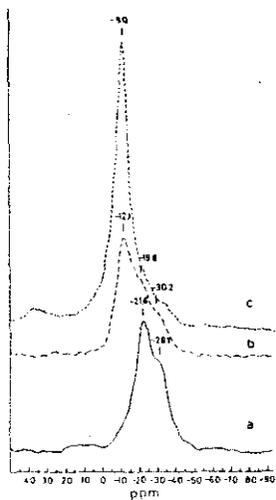


FIGURA 4.8. Espectros de ^{23}Na -RMN de lapcnita- Na^+ en las siguientes condiciones:
 a) deshidratada
 b) parcialmente hidratada
 c) hidratada al aire (50% H.R.)

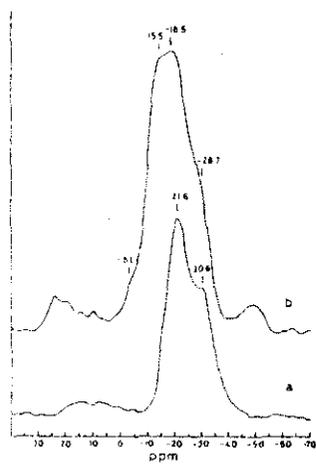


FIGURA 4.9. Espectros de ^{23}Na -RMN de hectorita- Na^+ en las siguientes condiciones:
 a) deshidratada
 b) hidratada al aire (50% H.R.)

interlaminar. Otra posible interpretación puede encontrarse asociada a la existencia de dos entornos diferentes del catión, interaccionando con 9 o 12 oxígenos de las láminas del silicato, tal y como WEISS y col. (1990a y 1990b) explican el desdoblamiento que se produce en la señal en los espectros de ^{13}Cs en la hectorita-Cs'.

En los espectros correspondientes a la hectorita-Na' (FIGURA 4.9) se observa un comportamiento similar, si bien la muestra hidratada presenta un espectro mucho más complejo debido a que en el proceso de purificación ha sido sometida a una etapa de secado a presión reducida, que puede producir un deslaminado parcial del silicato; la rehidratación ulterior conduce a la formación de interestratificados donde los cationes Na' se encuentran en diferente grado de hidratación, de acuerdo con los diagramas de DRX. Cuando se elimina el agua, la señal también aparece desdoblada (-21,6 y -30,6 ppm, respectivamente), tal y como cabía esperar, habida cuenta de la similitud estructural entre hectorita y Iaponita.

a) Compuestos de intercalación de especies oxietilénicas macrocíclicas

En la segunda parte de este estudio, se ha analizado la posición de la línea del ^{23}Na en función de la naturaleza de distintos compuestos macrocíclicos al que está coordinado (TABLA 4.9). En esta tabla se han representado los valores correspondientes a dos sustratos inorgánicos, observándose que los valores son parecidos, pero no idénticos, probablemente debido a que cada sustrato presenta características estructurales levemente diferentes que pueden alterar las interacciones del catión con los ligandos.

Los valores de desplazamiento químico observados se encuentran en el rango de los determinados por TABETA y col. (1986) para complejos en estado sólido de sales sódicas con ligandos del tipo de los ionóforos. Dichos autores han encontrado que las distancias Na-O, así como la geometría del complejo formado influyen en el desplazamiento químico que sufre la señal,

desplazándose a campos más altos cuando la distancia catión-oxígeno se hace mayor.

TABLA 4.9

Valores del desplazamiento químico de la señal de ^{23}Na en compuestos de intercalación de macrociclos oxietilénicos en filosilicatos

| MACROCICLO | desplazamiento químico δ (ppm) | |
|------------|---------------------------------------|-------------------------|
| | hectorita- Na^+ | laponita- Na^+ |
| 12C4 | -14,0 | -15,4 |
| 15C5 | -20,0 | -16,9 |
| 18C6 | -18,1 | -17,5 |
| DB24C8 | -10,3 | -13,5 |

El reemplazamiento de la esfera de hidratación de los cationes interlaminares por los ligandos oxietilénicos macrocíclicos produce cambios importantes en el espectro de RMN de ^{23}Na de la muestra. La FIGURA 4.10 recoge los espectros de varios compuestos de intercalación de éteres corona de diferente tamaño de cavidad en laponita- Na^+ . Se observa en ellos que la señal del núcleo ^{23}Na del silicato de partida (-9 ppm) se desplaza apareciendo en la zona comprendida entre -13 y -20 ppm dependiendo de la naturaleza del ligando macrocíclico intercalado. Este comportamiento puede interpretarse de un modo similar al observado en las muestras no intercaladas en las que las moléculas de H_2O tienden a separar al catión de la interacción con una de las láminas. Por tanto, estamos ahora ante una situación que podríamos asimilar a la interacción del ión Na^+ con una capa de agua y con una lámina, pero donde se ha cambiado la capa de agua por una capa de ligando macrocíclico. El comportamiento es bastante similar cuando el silicato anfitrión es hectorita (TABLA 4.9), aunque existen diferencias tales como la acusada asimetría de las señales en los compuestos laponita- Na^+ /DB24C8 (FIGURA 4.10) y hectorita- Na^+ /18C6 (FIGURA 4.11.b); esto es atribuido a

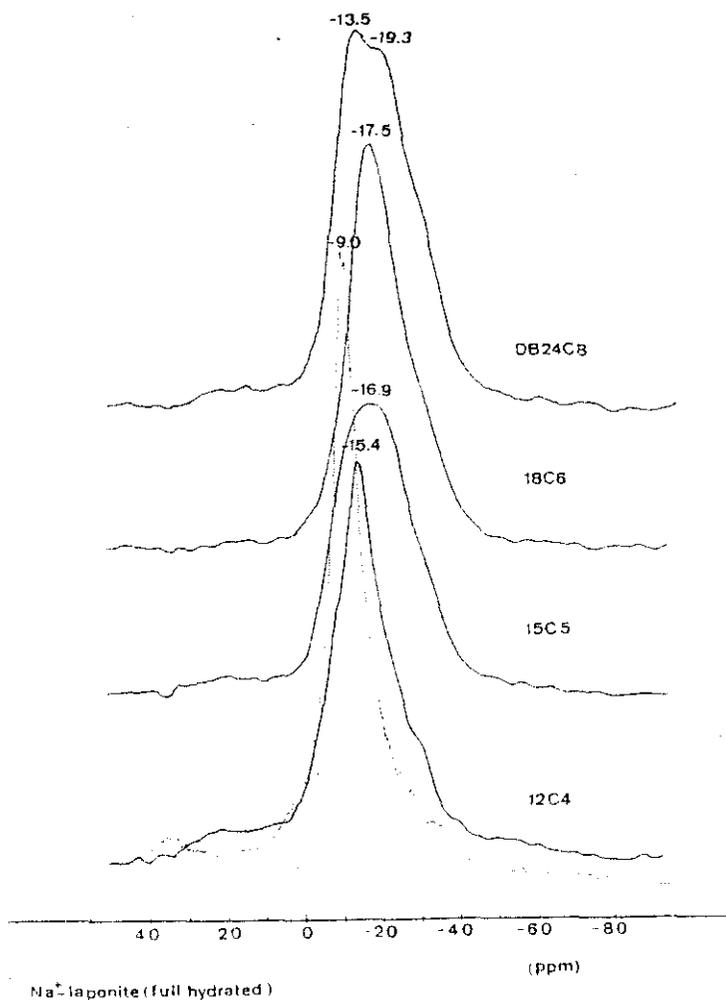


FIGURA 4.10. Espectros de ^{21}Na -RMN de diferentes compuestos de intercalación obtenidos por tratamiento de laponita- Na^+ con éteres corona de distinto tamaño de cavidad.

la coexistencia de cationes Na^+ asociados al macrociclo intercalado y cationes que interactúan directamente con las láminas del silicato. Este efecto se pone claramente de manifiesto comparando los espectros del compuesto hectorita- $\text{Na}^+/\text{18C6}$ antes y después de haberse sometido a deshidratación (FIGURA 4.11); la eliminación de agua de los cationes que no se encuentran asociados al macrociclo origina la asociación de los mismos con los oxígenos de la lámina, apareciendo las dos componentes (-24,9 y -26,7 ppm, respectivamente) que corresponden a cationes en este tipo de entorno.

Un comportamiento especialmente interesante, que puede ser considerado como un caso particular, es el del compuesto hectorita- $\text{Na}^+/\text{12C4}$; en este material la proporción ligando:cación es aproximadamente 1,5:1, que de acuerdo con los datos de espectroscopia IR y DRX indica la coexistencia de cationes asociados a 1 ligando y cationes asociados a 2 ligandos. El espectro de ^{23}Na -RMN presenta dos señales a -4,0 y -13,4 ppm, respectivamente, siendo la intensidad de la primera de ellas mucho mayor que para la segunda (FIGURA 4.12.a). Cuando se deshidrata el material, las dos señales no sufren prácticamente desplazamientos (-4,1 y -14,0 ppm, respectivamente) pero las intensidades de ambas señales se hacen comparables (FIGURA 4.12.b). Para interpretar estos resultados debe de tenerse en cuenta el modelo propuesto en # 4.1.1., deducido a partir de los resultados de espectroscopia IR y DRX, que tiene en cuenta la existencia de dos posibles situaciones para la coordinación del cation. De acuerdo con el cual (FIGURA 4.1.A) cuando existe agua en la interlámina, la mayor parte de los cationes no presentan interacción con las láminas del silicato, ya que o bien se encuentran asociados a dos ligandos, o bien a un ligando y a una capa de moléculas de agua. En ambos casos la situación se asemeja a lo que hemos denominado interacción con dos capas de agua donde la señal aparece desplazada a campos más bajos (-4,1 ppm) próximo al valor citado en la bibliografía (LAPERCHÉ y col., 1990) para diferentes muestras sódicas de silicatos homoiónicos (≈ 0 ppm) y, por lo tanto, los cationes no asociados a moléculas de agua interactúan con la lámina del silicato dando lugar a la señal poco intensa que aparece a -13,4 ppm. La eliminación del agua provoca que todos los cationes que se encuentran asociados a un sólo ligando

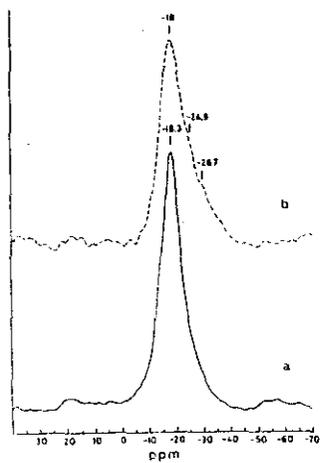


FIGURA 4.11. Espectros de ^{23}Na -RMN del compuesto hectorita- $\text{Na}^+/\text{1806}$
 a) hidratado al aire
 b) deshidratado

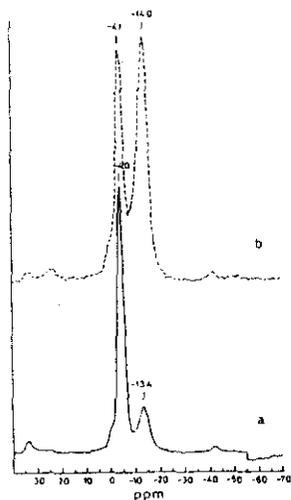


FIGURA 4.12. Espectros de ^{23}Na -RMN del compuesto hectorita- $\text{Na}^+/\text{1204}$
 a) hidratado al aire
 b) deshidratado

interaccionen con la lámina del sustrato inorgánico y por lo tanto la señal a $-14,0$ ppm aumenta de intensidad. No obstante, aunque esta interpretación está apoyada por distintas técnicas experimentales (IR, DRX, análisis térmico y microanálisis elemental), el efecto de las interacciones cuadrupolares del núcleo de sodio no pueden ser descartadas completamente a la hora de intentar explicar el desdoblamiento de la señal de RMN.

Por otro lado, es interesante establecer la variación del desplazamiento químico en función del número de oxígenos del macrociclo intercalado (diámetro de la cavidad). Los estudios de RMN de ^{23}Na de TABETA y col. (1986) y SAITO y TABETA (1987) en complejos de diversos ligandos macrocíclicos, tanto con sales de sodio en disolución como en estado sólido, muestran variaciones que dichos autores explican en función del grado de interacción ión-dipolo, entre el ión Na^+ y los oxígenos del ligando, y de la distancia entre ambos. En principio este tipo de razonamiento no puede ser aplicado en nuestro estudio, puesto que hemos comprobado que cuando el catión se encuentra en el espacio interlaminar existe una competencia entre los oxígenos del ligando y los de una de las láminas del silicato a entrar en coordinación con el ión Na^+ . Sin embargo, en aquellos casos en los que la totalidad de los cationes estén implicados simultáneamente en interacciones con un ligando y con una lámina del silicato, se pueden evaluar diferencias en la interacción catión-ligando macrocíclico en función de la naturaleza de este último. Así, en la FIGURA 4.13 se representan valores del desplazamiento químico de la señal de ^{23}Na en función del número de oxígenos de distintos éteres corona intercalados en la ponaíta- Na^+ . Se observa que el mínimo de la curva corresponde a los macrociclos que poseen 5 y 6 oxígenos (15C5 y 18C6, respectivamente) para los cuales el desplazamiento químico es más próximo al observado cuando el catión interacciona con dos láminas del silicato. Este mínimo, que también se observa para los mismos macrociclos cuando el silicato es hectorita, puede tener explicación en el hecho de que dichos macrociclos son los mejor adaptados geoméricamente para el adecuado encaje del catión Na^+ a la cavidad del ciclo. En el caso del 18C6, la cavidad resulta un poco grande para coordinar con efectividad al catión; sin embargo, se sabe que dicho ligando altera su conformación de modo que 5

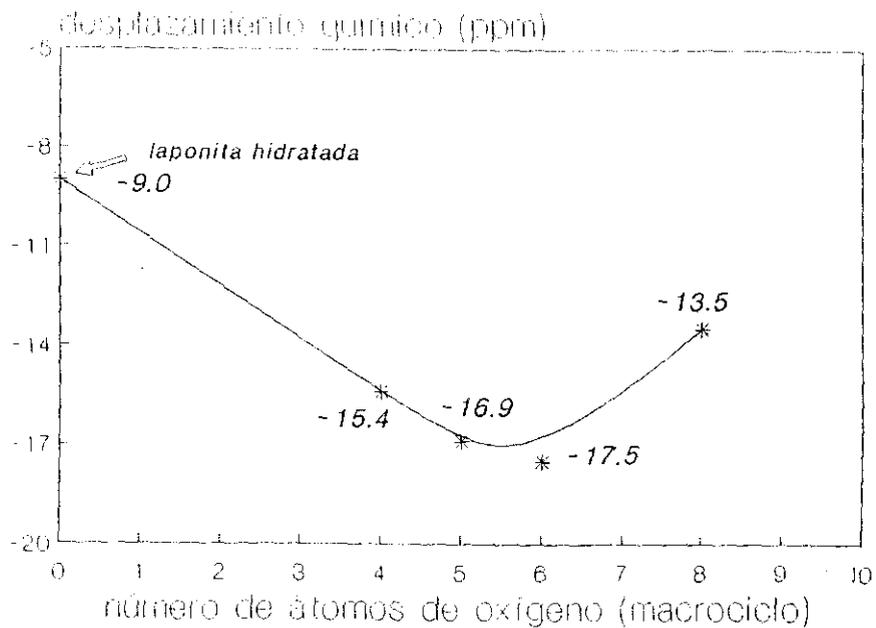


FIGURA 4.10. Variación del desplazamiento químico de la señal de ^{23}Na en los espectros de RMN de compuestos de intercalación de éteres corona en laponita- Na^+ en función del núm. de oxígenos del macrociclo intercalado.

oxigenos presentan interacciones efectivas con el mismo (DOBLER y col., 1974; CASAL, 1983). Ambos compuestos macrociclicos actúan de un modo muy similar y también de forma parecida a los oxigenos del hueco pseudo hexagonal de la lámina del silicato. Para un macrociclo de mayor tamaño de cavidad (DB24C8) la coordinación no es tan eficaz y el desplazamiento químico observado es menor; en el caso del 12C4 la cavidad es demasiado pequeña para conseguir una adecuada interacción con el catión y de nuevo es menor el desplazamiento químico observado es más positivo. En conclusión puede decirse que las diferencias en el valor del desplazamiento químico de la señal de ^{23}Na en los compuestos de intercalación de éteres corona en laponita y hectorita se encuentran relacionadas con el hecho de la mejor o peor adecuación de la cavidad del macrociclo al catión.

b) Compuestos de intercalación de POEs

El compuesto de intercalación hectorita- Na^+ /POE presenta una señal a -10,8 ppm, cuando aún quedan moléculas de agua en la interlámina. Sin embargo, cuando la muestra se deshidrata la señal se desplaza ligeramente a campos más bajos, -12,3 ppm y se produce un ensanchamiento de la misma (FIGURA 4.14). Puede admitirse que la flexibilidad de la cadena de polioxietileno permite una adecuación de modo que al eliminarse las moléculas residuales de agua puedan conseguirse interacciones Na-O más efectivas, lo que explicaría el desplazamiento hacia valores más negativos; el ensanchamiento de la señal implicaría una disminución en la movilidad del catión. Sin embargo, tampoco puede descartarse que exista una heterogeneidad de situaciones en las cuales los cationes Na^+ se encuentran en distintos entornos aunque muy parecidos, lo que daría lugar a una distribución de picos muy próximos, y consecuentemente se observaría un ensanchamiento de la señal. En cualquier caso, la situación vuelve a ser la de una competencia del ión Na^+ a completar su coordinación con oxigenos de la lámina y, o bien con oxigenos del agua remanente o con oxigenos del compuesto oxietilénico intercalado.

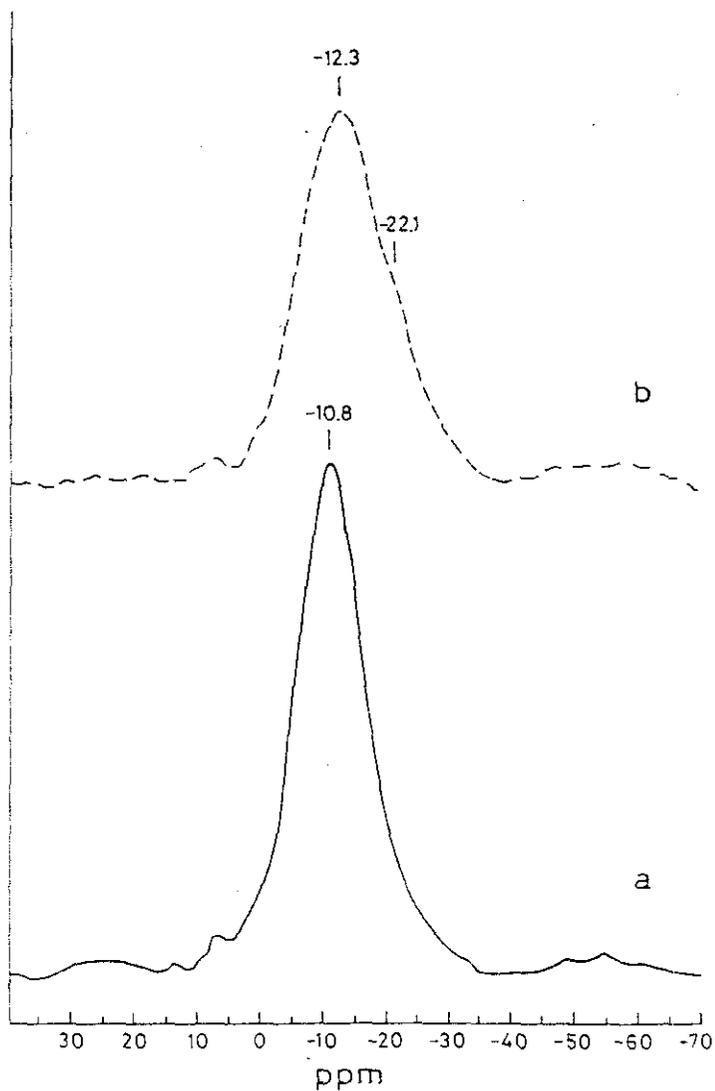


FIGURA 4.14. Espectros de ^{23}Na -RMN del compuesto hectorita- Na^+ /POE
a) hidratado al aire
b) deshidratado.

4.4. Estabilidad térmica

4.4.1. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

Es ya conocido que los complejos interlaminares de los éteres corona en distintos filosilicatos son estables al aire, en atmósfera de nitrógeno o a vacío dinámico hasta temperaturas de unos 300°C (CASAL, 1983). En este trabajo, se han utilizado las técnicas de análisis térmico diferencial (ATD) y de análisis termogravimétrico (ATG) con el fin de estudiar la evolución de los compuestos de intercalación con la temperatura en atmósfera inerte (corriente de N₂ seco), de modo que pueda obtenerse información de la estabilidad de los mismos en condiciones similares a las que posteriormente se utilizan en los estudios de conductividad iónica de los materiales de intercalación.

En la TABLA 4.10 se recogen los resultados obtenidos en este estudio para diferentes compuestos de intercalación de macrociclos oxietilénicos en montmorillonita-Na. Puede observarse que todos los procesos constan, en general, de tres etapas endotérmicas asociadas a pérdidas de masa. En una primera etapa, a temperaturas inferiores a 100°C, se pierde el agua adsorbida en la interlámina, la segunda (a veces incluye dos pasos) de 250 a 300°C corresponde a la eliminación del compuesto orgánico intercalado y la tercera a temperaturas superiores a 550°C está asociada a la pérdida de los grupos OH estructurales del silicato (GREEN-KELLY, 1952; MCKENZIE, 1970).

Las cantidades de agua que contienen estas muestras son menores del 3%; la montmorillonita-Na' de partida contiene una cantidad mayor ($\approx 10\%$) cuando se encuentra expuesta a una atmósfera de humedad relativa de alrededor del 50%. La disminución de contenido en agua se debe al desplazamiento originado por las especies orgánicas que se intercalan. Estas moléculas de agua que permanecen asociadas a los cationes, se pierden a una temperatura relativamente baja ($< 100^\circ\text{C}$), siendo facilitada su eliminación por el flujo continuo de nitrógeno seco.

TABLA 4.10

Datos del análisis térmico (ATG y ATD, realizado en condiciones de atmósfera de N₂) de compuestos de intercalación de especies oxietilénicas macrocíclicas en montmorillonita-Na⁺

| MUESTRA | DTG (°C) | %peso (ATG) | ATD (°C) | % mat. org. (ATG) | % mat. org. (anal. quim.) |
|------------------------------|----------|-------------|-------------|-------------------|---------------------------|
| mont-Na ⁺ /12C4 | 39 | 1,4 | 39 (endo.) | 19,8 | 17,3 |
| | 258 | 9,8 | 258 (endo.) | | |
| | 352 | 10,0 | 352 (endo.) | | |
| | 630 | 4,2 | 630 (endo.) | | |
| mont-Na ⁺ /15C5 | 49 | 2,7 | 49 (endo.) | 14,5 | 13,7 |
| | 337 | 14,5 | 337 (endo.) | | |
| | 612 | 3,7 | 633 (endo.) | | |
| mont-Na ⁺ /18C6 | 42 | 2,8 | 42 (endo.) | 18,0 | 15,9 |
| | 312 | 15,2 | 312 (endo.) | | |
| | >600 | 4,1 | 626 (endo.) | | |
| mont-Na ⁺ /DB24C8 | 54 | 2,6 | 42 (endo.) | 9,6 | 19,2 |
| | 333 | 9,4 | 341 (endo.) | | |
| | >600 | 4,2 | 626 (endo.) | | |
| mont-Na ⁺ /C222 | 51 | 1,2 | 51 (endo.) | 14,8 | 15,3 |
| | --- | --- | 227 (endo.) | | |
| | 320 | 14,8 | --- | | |
| | --- | --- | 376 (endo.) | | |
| | --- | --- | 446 (endo.) | | |
| 559 | 4,2 | --- | | | |

(endo.) = proceso endotérmico

En ausencia de oxígeno que permita la combustión, el compuesto orgánico intercalado se elimina en un proceso endotérmico de pirólisis. Generalmente la eliminación de estos macrociclos se efectúa en una sola etapa a temperaturas por encima de 300°C, y la correspondiente pérdida de masa puede ser considerada total, en buen acuerdo con la cantidad de compuesto orgánico intercalado determinada a partir del correspondiente análisis químico.

Los compuestos de intercalación de montmorillonita-Na⁺ con 12C4 y DB24C8 presentan un comportamiento diferente del resto de los materiales estudiados en cuanto al proceso de eliminación del compuesto orgánico intercalado. Así, el primero de ellos presenta una pérdida de materia orgánica en dos etapas; en este caso, existen cationes asociados a 1 o a 2 macrociclos, por lo que puede tratarse de la sucesiva eliminación de uno de los dos ligandos de los complejos 1:2, o bien a la pérdida en primer lugar del macrociclo que se encuentra formando los complejos 1:1 (termodinámicamente menos estables) seguido de la eliminación de los que forman el complejo 2:1. En el caso del DB24C8 la materia orgánica que se elimina cuando se calienta el compuesto de intercalación hasta temperaturas de unos 350°C es menor que la determinada por microanálisis elemental, lo que puede ser debido a que los grupos bencénicos presentes en el macrociclo hayan podido formar compuestos de policondensación que se degradan posteriormente hasta grafitizarse por el ulterior tratamiento térmico de la muestra.

EL comportamiento observado para los compuestos de intercalación de polioxietileno en montmorillonitas homioónicas (TABLA 4.11) es muy parecido al encontrado en los materiales que contienen intercaladas especies macrocíclicas, pudiéndose distinguir también tres etapas sucesivas asociadas a: i) pérdida del agua interlaminar residual, ii) eliminación del compuesto orgánico intercalado y iii) deshidroxilación de los grupos OH estructurales del sustrato inorgánico.

El POE es un compuesto cristalino que presenta un proceso endotérmico a unos 70°C que corresponde al proceso de fusión. La pirólisis

TABLA 4.11

Datos del análisis térmico (ATG y ATD; realizado en condiciones de atmósfera de N₂) de compuestos de intercalación de POE en montmorillonita-M⁺

| MUESTRA | DTG (°C) | %peso (ATG) | ATD (°C) | % mat. org. (ATG) | % mat. org. (anal. quim.) |
|-------------------------------|----------|-------------|-------------|-------------------|---------------------------|
| POE (10 ³ u.m.a.)* | --- | --- | 72 (endo.) | 96,9 | 100 |
| | --- | --- | 360 (endo.) | | |
| | 388 | 96,9 | 388 (endo.) | | |
| mont-Li ⁺ /POE | 55 | 3,9 | --- | 20,3 | 21,4 |
| | 300 | 20,3 | --- | | |
| | 630 | 5,1 | --- | | |
| mont-Na ⁺ /POE | 35 | 0,8 | --- | 23,1 | 23,8 |
| | 312 | 23,1 | 312 (endo.) | | |
| | 619 | 3,2 | --- | | |
| mont-Ba ⁺ /POE | 54 | 0,9 | --- | 20,1 | 21,3 |
| | 312 | 11,9 | 312 (endo.) | | |
| | 388 | 8,2 | 388 (endo.) | | |
| mont-Na ⁺ /POE... | 54 | 1,6 | --- | 28,3 | 27,9 |
| | --- | --- | 66 (endo.) | | |
| | --- | --- | 308 (endo.) | | |
| | 341 | 28,3 | 333 (endo.) | | |
| | 630 | 3,1 | 349 (endo.) | | |

* POE puro

(endo.) = proceso endotérmico

del compuesto orgánicos se produce a 388°C, mostrando el ATD tres etapas endotérmicas entre 360-415°C que pueden estar asociadas a cambios conformacionales de la cadena polimérica producidos prácticamente de manera simultánea al proceso de fragmentación.

En los compuestos de intercalación de POE sólo llega a observarse el pico endotérmico correspondiente a la fusión del polímero cristalino en la muestra de montmorillonita-Na⁺ que contiene exceso de POE, y este ha quedado asociado superficialmente formando una fase cristalina segregada. Los compuestos de intercalación que forman compuestos ordenados (montmorillonita-Na⁺ y -Ba²⁺/POE) no presentan lógicamente este proceso de fusión del polímero ya que todo el polioxi-etileno se encuentra intercalado y por lo tanto en un estado de agregación diferente.

La pirólisis del polímero intercalado se produce en una sola etapa y a más baja temperatura que en el POE puro (388°C) en los compuestos montmorillonita-Na⁺/POE (FIGURA 4.15.a) y montmorillonita-Li⁺/POE (312 y 300°C, respectivamente), posiblemente porque la asociación al catión interlamilar facilita la rotura de la cadena polimérica. Este proceso puede producirse por pérdida de óxido de etileno mediante un mecanismo similar al propuesto para la depolimerización térmica de compuestos de montmorillonita-Mⁿ⁺/macroci-clos oxietilénicos (por ejemplo 15C5) bajo irradiación láser en los que se detectan por espectrometría de masas diversos fragmentos volátiles de óxidos de etileno (CASAL y col., 1988). El compuesto de intercalación montmorillonita-Ba²⁺/POE presenta este proceso en dos etapas (FIGURA 4.15.b): una a 312°C, que también ocurre cuando el catión interlamilar es Na⁺, y otra a 388°C, de modo análogo al polímero libre. Esta pérdida de materia orgánica en dos pasos puede estar asociada al hecho de que en la montmorillonita-Ba²⁺ los cationes se encuentran más alejados al poseer la mitad de cationes que un silicato saturado con cationes monovalentes, y por lo tanto el polímero presenta unidades oxietilénicas en una situación parecida al compuesto de intercalación en la esmectita sódica, es decir, más asociados al catión, y otras en una situación más parecida a la que existe en el polímero puro (# 3.2., FIGURA 3.4.).

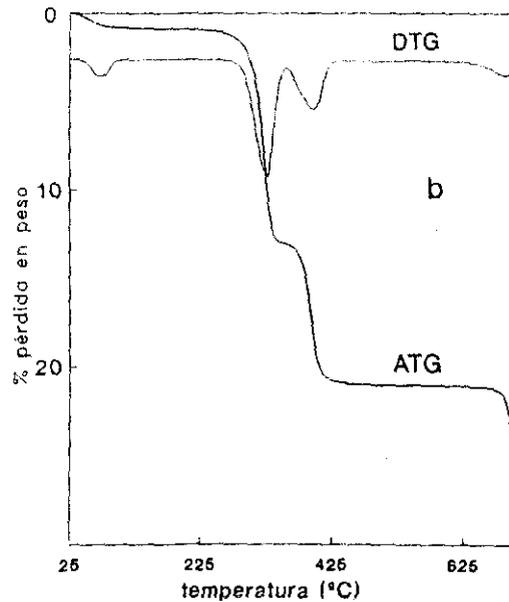
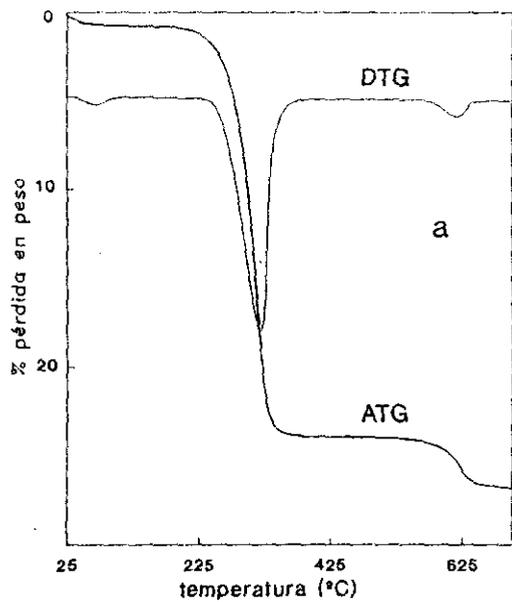


FIGURA 4.15. Curvas de análisis térmico (ATG y DTG): a) montmorillonita-Na⁺/POE y b) montmorillonita-Ba²⁺/POE

Como resumen de lo anteriormente expuesto, debe destacarse que los materiales de intercalación, tanto de compuestos oxietilénicos macrocíclicos como los de cadena abierta, son estables (en atmósfera inerte) hasta temperaturas de 300°C, sufriendo entonces procesos de pirólisis con la degradación y eliminación de la materia orgánica intercalada. Este resultado es de gran importancia para interpretar los estudios de conductividad iónica en función de la temperatura, que se discuten en el próximo capítulo.

4.4.2. Espectroscopia IR y DRX

Con objeto de corroborar las indicaciones obtenidas de los análisis térmicos, se ha seguido por espectroscopia IR la evolución de los diferentes compuestos de intercalación de varias muestras (films) calentadas a temperaturas crecientes. Se ha utilizado una célula que permite trabajar en atmósfera controlada, en este caso bajo vacío dinámico, con el objetivo de evitar la combustión del compuesto orgánico intercalado. En la FIGURA 4.16 se muestran los espectros IR correspondientes al compuesto montmorillonita-Na⁺/POE calentado a varias temperaturas. Se observa en primer lugar la pérdida del agua interlaminar remanente a unos 65°C, como indica la fuerte disminución de las bandas a 3440 y 3260 cm⁻¹ (vibraciones de tensión ν_{O-H}) y a 1636 cm⁻¹ (vibración de deformación δ_{H-O-H}). Otras bandas del espectro (vibraciones de tensión y deformación de especies -CH₂-CH₂-O-) no sufren alteraciones hasta tratamientos superiores a 300°C, indicando que el polímero intercalado es estable hasta estas temperaturas, en buen acuerdo con los datos de ATG. La banda muy intensa que aparece a 3630 cm⁻¹, corresponde a los grupos O-H estructurales del silicato, que como es sabido no se eliminan hasta temperaturas superiores a 700°C.

Ya se ha indicado anteriormente, que el ATG del compuesto montmorillonita-Na⁺/DB24C8 muestra una pérdida de masa (a unos 335°C) no coincidente con la cantidad de macrociclo intercalado determinada por microanálisis elemental. El espectro IR (región de 1800-1200 cm⁻¹) de dicho compuesto tratado térmicamente en este rango de temperaturas (FIGURA 4.17), muestra modificaciones importantes de las bandas características del

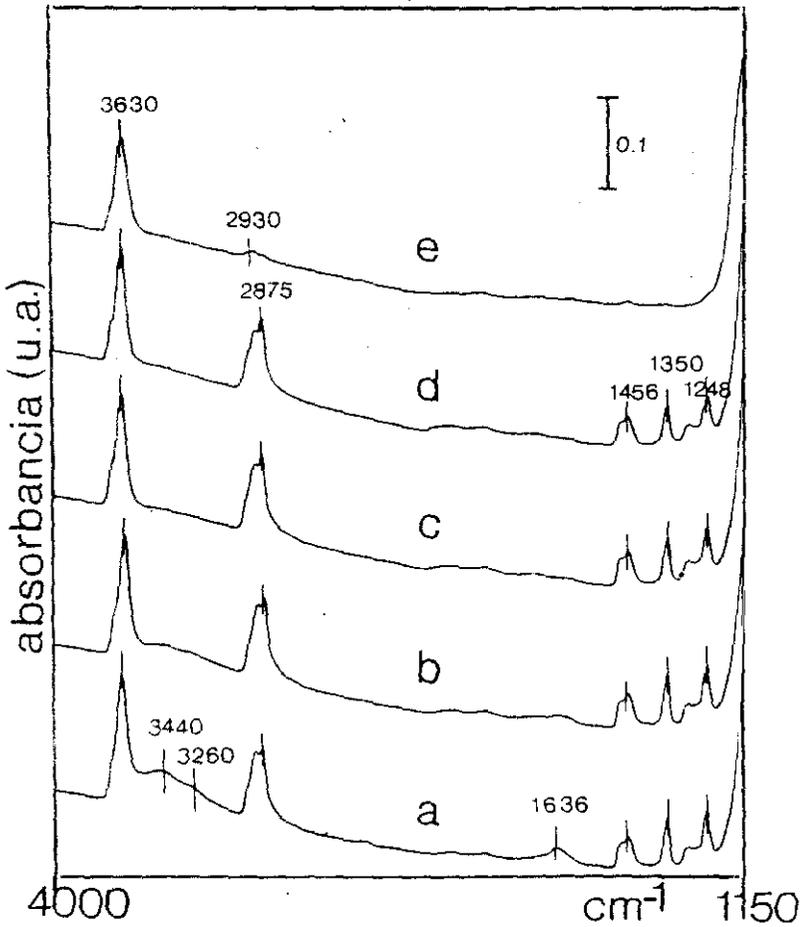


FIGURA 4.16. Espectros de absorción de infrarrojo del compuesto de intercalación montmorillonita- Na^+ /POE sometido a tratamiento térmico y vacío
 a) muestra original; b) 65°C; c) 200°C; d) 260°C; e) 320°C

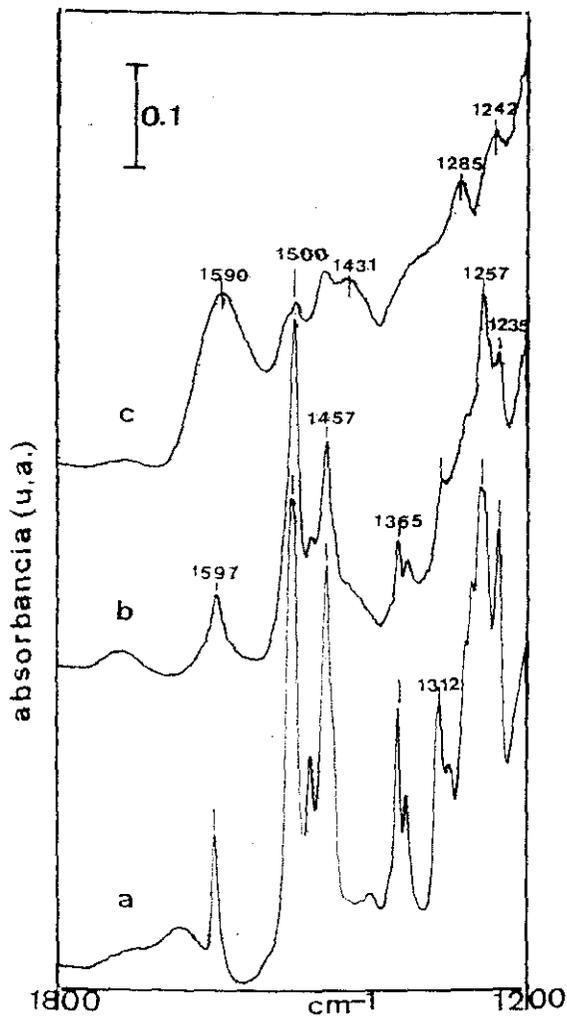


FIGURA 4.17. Espectros de absorción de infrarrojo del compuesto de intercalación montmorillonita-Na/DB24C8 sometido a tratamiento térmico y vacío. a) muestra original; b) 330°C; c) 355°C

compuesto macrocíclico. Aunque no parece simple una asignación de las nuevas bandas del espectro IR puede postularse que éstas vayan asociadas a compuestos de policondensación de los anillos bencénicos, en base al gran parecido de este espectro con los de los compuestos de intercalación de especies polifenilénicas en montmorillonitas (SOMA, 1984). La creación de este tipo de material interlaminar que permanece a elevadas temperaturas, es la causa de la no coincidencia en el balance de masa deducido del ATG y del microanálisis elemental.

El ATD del compuesto montmorillonita- $\text{Na}^+/\text{12C4}$ mostró que el compuesto macrocíclico se perdía en dos etapas (# 4.4.1.); el seguimiento por espectroscopía IR pone de manifiesto la pérdida gradual de 12C4, ya que se aprecia una *disminución progresiva* de la intensidad de las bandas asociadas al macrociclo a medida que aumenta la temperatura de tratamiento. Esta disminución de intensidades es más acusada cuando la muestra es calentada *por encima de 300°C*, alcanzándose la *completa eliminación* de las bandas asignadas al compuesto intercalado a 360°C. Por otro lado, se ha seguido el mismo proceso de descomposición térmica a vacío mediante DRX.

En la FIGURA 4.18 se muestran los difractogramas correspondientes a un agregado orientado (film) del complejo montmorillonita- $\text{Na}^+/\text{12C4}$ calentado a *diferentes temperaturas*. Se observa como hasta 330°C, temperatura bastante superior a la del primer proceso endotérmico observado en el ATD (258°C), no se producen cambios en la ordenación del material y el espaciado interlaminar permanece constante ($d_L \approx 17 \text{ \AA}$). A temperaturas superiores, una vez eliminada gran parte de los ligandos intercalados, se produce un desplazamiento de las reflexiones 001 hacia valores de $d_L \approx 13 \text{ \AA}$ que corresponden a una monocapa de 12C4 (no quedan cationes asociados a 2 macrociclos). Cuando la muestra se calienta a temperaturas todavía más elevadas, se elimina totalmente el compuesto intercalado y las láminas del silicato colapsan ($d_L \approx 10 \text{ \AA}$). De estos resultados se pone de manifiesto la tendencia del 12C4 a disponerse en una capa paralelamente a las láminas del silicato por descomposición térmica de los complejos 2:1. El proceso de eliminación selectiva de uno de los ligandos 12C4, conduce a una situación bastante ordenada del material intercalado en estequiometría 1:1 ligando

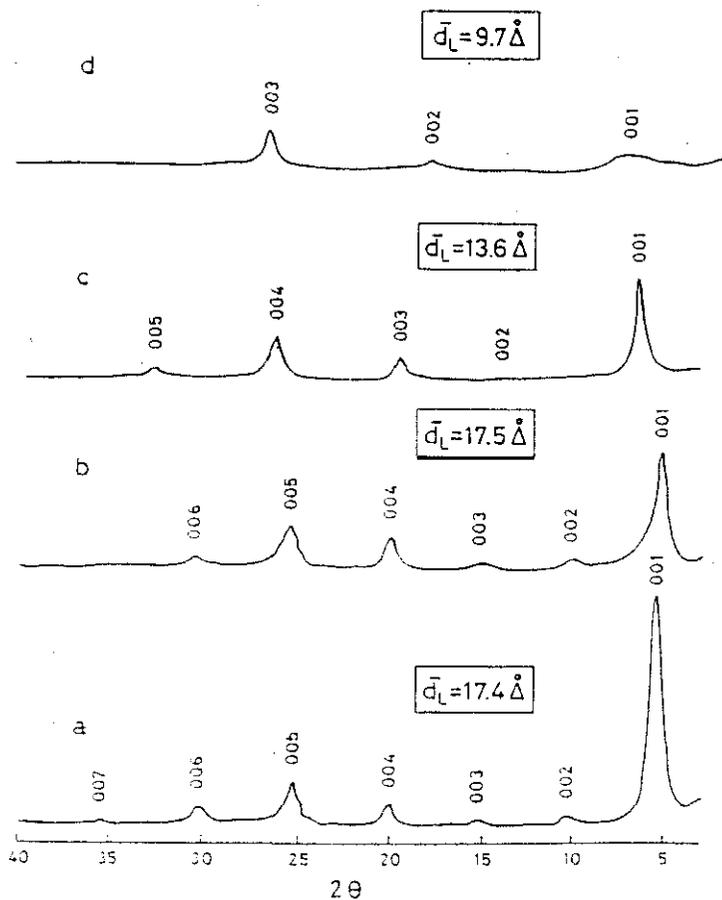


FIGURA 4.18. Diagramas de difracción de rayos X del compuesto montmorillonita- Na^+ /12C4 tratado térmicamente a vacío: a) 25°C; b) 280°C; c) 330°C; d) 360°C

/cación interlamina de acuerdo con los órdenes 001 racionales que muestra el correspondiente difractograma.

Las curvas del ATG mostraban que en el compuesto montmorillonita-Ba²⁺/POE se producía también una pérdida del compuesto orgánico intercalado en dos etapas (FIGURA 4.15.b). El seguimiento de este proceso mediante DRX resulta más complicado que en el caso precedente del compuesto de intercalación del 12C4, ya que cuando la muestra se calienta a 310°C (temperatura próxima a la de la primera etapa) la estructura del silicato comienza a colapsar. Esto parece indicar que el compuesto polimérico empieza a fragmentarse y va evolucionando poco a poco hasta ser eliminado totalmente. Como ya se ha indicado en el apartado anterior, la existencia de puntos preferenciales para que se produzca la rotura del polímero parece estar relacionada con las interacciones POE-cación interlamina, ya que la temperatura de la primera de las etapas es la misma a la que transcurre la pirólisis en el compuesto de intercalación en el silicato saturado con cationes Na⁺, mucho más baja que en el POE puro. Por otra parte, este proceso en dos etapas no puede ser asociado a la pérdida de una de las capas de polímero supuestamente intercalado en bicapa, ya que las dos pérdidas de masa son muy diferentes. Además no han podido detectarse fases con valores intermedios de Δd_{\perp} .

4.5. Estabilidad química y propiedades de intercambio iónico

La estabilidad química de los compuestos de intercalación de macrociclos oxietilénicos en montmorillonitas homioónicas frente a diferentes disolventes (agua, metanol, benceno y clorometano), así como frente a soluciones salinas, ha sido relatada previamente por CASAL (1993). Estos estudios demuestran que este tipo de compuestos de intercalación presentan una gran estabilidad, conservando además sus propiedades de intercambio catiónico, aunque la cinética de estos procesos puede verse retardada debido al efecto de asociación del catión de cambio con el ligando macrocíclico.

Seguidamente se presentan resultados sobre la estabilidad química de los compuestos de intercalación de especies polioxietilénicas de cadena abierta en filosilicatos 2:1, comparandose con el comportamiento observado en los compuestos de intercalación de especies oxietilénicas macrocíclicas.

4.5.1. Estabilidad frente a los disolventes

La estabilidad de los compuestos de intercalación montmorillonita- M^{n+} /POE frente a los disolventes es muy alta, presentando por lo tanto un comportamiento similar al de los compuestos de intercalación de especies macrocíclicas. El tratamiento de las muestras con disolventes tales como agua, acetonitrilo o metanol durante varios días (20°C) no produce la desorción del compuesto polimérico intercalado.

En la TABLA 4.12 se muestra, a modo de ejemplo, las cantidades de POE (expresadas en meq de UOE/100g) determinadas por microanálisis elemental en muestras de montmorillonita- Na^+ /POE (contenido inicial 570 meq UOE/100 g), tras ser sometidas a lavados exhaustivos (24 horas) con dichos disolventes. Puede observarse que se conserva prácticamente todo el compuesto orgánico intercalado y que además no se aprecian cambios en el valor de Δd . En el caso del tratamiento con acetonitrilo la cantidad de compuesto orgánico intercalado deducido del análisis elemental resulta mayor que la inicial; esto es debido a que parte del disolvente ha quedado asociado al polímero y no ha sido totalmente eliminado durante el proceso de secado, de acuerdo con los correspondientes espectros IR. Esta es la razón de que las condiciones experimentales adoptadas para la obtención de los compuestos de intercalación de POE, incluyan un lavado previo de las muestras con acetonitrilo (disolvente que elimina el exceso de polímero no adsorbido) y posteriormente se traten con metanol para desplazar a su vez el acetonitrilo retenido, más difícil de desorber, y que finalmente se produce la eliminación total del alcohol por secado.

TABLA 4.12

Variación de la cantidad de POE adsorbido (570 mEq UOE/100g, en el film inicial) en montmorillonita-Na⁺ cuando se lava con disolventes

| Disolvente de lavado de mont-Na ⁺ /POE | mEq UOE/100g | Δd_c (Å) |
|---|--------------|------------------|
| agua | 556 | 7,8 |
| metanol | 550 | 7,7 |
| acetónitrilo | 601 | 7,6 |

$d_c = 1,981$

La estabilidad de los compuestos de intercalación de POE ha sido puesta de manifiesto también, por tratamiento de estas muestras con dimetilsulfóxido (DMSO) y con metanol al que se ha adicionado el éter corona 18C6. Como ya es sabido, estos dos compuestos presentan una gran tendencia a intercalarse en diferentes silicatos laminares (CASAL, 1983; GONZALEZ-GARCIA y col., 1967; RAUSELL-COLOM y SERRATOSA, 1987; THENG, 1974). En la TABLA 4.13 se recogen los resultados del análisis elemental (%C) de dos films de montmorillonita-Na⁺/POE antes y después de haber sido sometidos a tratamiento con 18C6 y DMSO, junto con el valor del Δd_c de las muestras resultantes. Se observa que las cantidades de carbono son mayores después del tratamiento, manteniéndose el valor del incremento de espaciado basal del compuesto de partida ($\Delta d_c \approx 8$ Å). Además, los espectros IR correspondientes a las muestras iniciales y finales no indican cambios en cuanto a la posición e intensidad de las bandas asignadas a los diferentes modos de vibración de la cadena polimérica, lo que está claramente de acuerdo con que el POE no ha sido desplazado por el tratamiento con DMSO ni con soluciones metanolicas de 18C6. Los resultados de microanálisis elemental, indican no obstante que una pequeña cantidad de 18C6 y de DMSO puede permanecer adsorbidas, pudiendo interaccionar directamente o a través del agua remanente ligada a los cationes que no están asociados al POE. En los correspondientes espectros no se aprecia la presencia de estos compuestos, lo que puede ser debido a los solapamientos de las bandas más características del DMSO o del 18C6 con las bandas del compuesto original

montmorillonita- Na^+ /POE, así como a la escasa cantidad adicionalmente intercalada.

TABLA 4.13

Variación de la cantidad de materia orgánica adsorbida en films de montmorillonita- Na^+ /POE antes y después de ser tratados con DMSO y 18C6

| Tratamiento de mont- Na^+ /POE + | %C (antes del tratamiento) | %C (después del tratamiento) | Δd_c (Å) |
|---|----------------------------|------------------------------|------------------|
| DMSO | 10,7 | 13,5 | 7,9 |
| 18C6 | 11,5 | 13,1 | 7,7 |

$\Delta d_c = d_c - 9,6$

4.5.2. Intercambio iónico

Como es bien conocido, una de las principales características de los filosilicatos 2:1 del tipo de los aquí estudiados (esmeectitas) es que los cationes interlaminares intervienen en procesos de intercambio iónico cuando son tratados con soluciones salinas de iones metálicos o especies iónicas orgánicas. Existen resultados previos que indican que el tratamiento con soluciones salinas acuosas de los compuestos de intercalación de macrociclos oxietilénicos (éteres corona) en montmorillonitas homoiónicas, mantienen las propiedades de intercambio catiónico sin desorción importante de los ligandos intercalados (CASAL, 1983). Solo en algunos casos excepcionales (tratamiento con cloruro de propilamonio) se produce la desorción prácticamente total de dichos macrociclos intercalados.

Hemos observado que también en el caso de los compuestos de intercalación de montmorillonita- M^{++} /POE, la capacidad de intercambio iónico del material intercalado se mantiene. Así, los cationes NH_4^+ del compuesto montmorillonita- NH_4^+ /POE son desplazados por cationes Na^+ cuando la muestra se trata durante varias horas con una solución acuosa de NaClO_4 . En los espectros IR representados en la FIGURA 4.19 puede verse como las bandas de absorción características del catión amonio (espectro a)

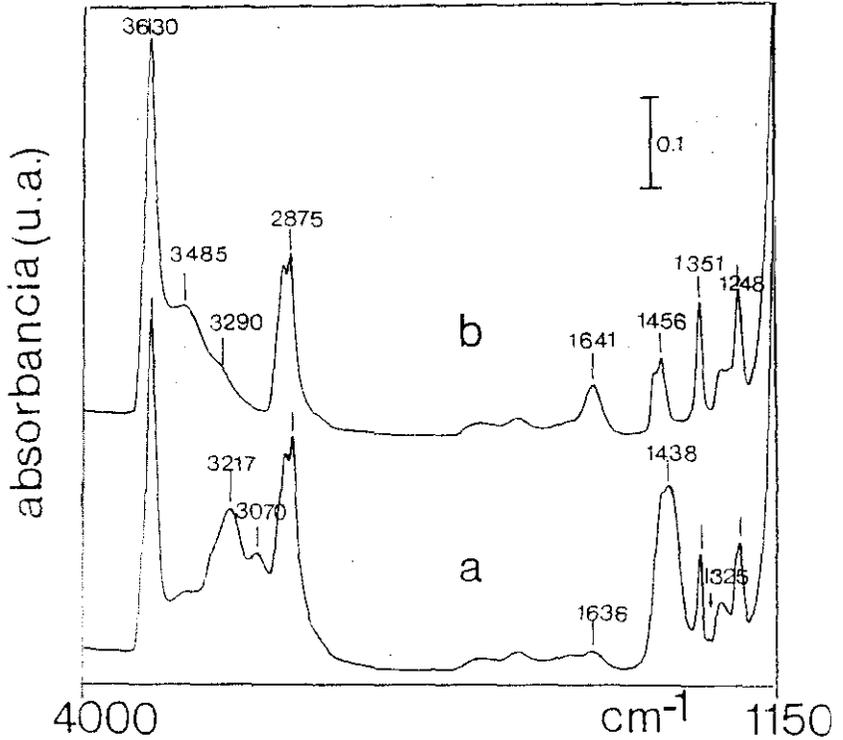


FIGURA 4.19. Espectros de absorción de infrarrojo del compuesto montmorillonita- NH_4/POE antes (a) y después (b) de ser tratado con NaClO_4 (H_2O)

desaparecen cuando este es desplazado por los cationes Na^+ , manteniéndose prácticamente inalterables en frecuencia e intensidad las bandas correspondientes al POE intercalado (espectro b). Un estudio detallado de los espectros indica que desaparece la banda débil a 1325 cm^{-1} , característica del compuesto de intercalación que contiene cationes amonio y que, como ya se indicó (# 4.2.2.), se encuentra asociada a la presencia de enlaces $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ del polímero en conformación trans (PAPKE y col., 1981). El análisis químico revela la pérdida de parte del compuesto orgánico intercalado (pasa de ser 712 meq UOE/100g a 600 meq UOE/100g) y los difractogramas de rayos-X muestran que el compuesto de partida (interestratificado) se ha ordenado, apareciendo los órdenes 001 característicos del compuesto de intercalación montmorillonita- Na^+ /POE.

Se ha estudiado también la reacción inversa de cambio catiónico, es decir, partiendo del compuesto montmorillonita- Na^+ /POE que se trata con una solución de NH_4SCN . La evolución de este proceso se ha seguido mediante espectroscopia IR (FIGURA 4.20), comprobándose que a los 5 minutos de tratamiento ya aparecen claramente las bandas de absorción características del catión amonio; a tiempos más prolongados de tratamiento (24 h.), la intensidad de dichas bandas no se modifican significativamente, pero se observa una banda poco intensa a 2060 cm^{-1} , asignada a vibraciones de tensión $\nu_{\text{C-N}}$ del anión SCN^- , lo que indica que una pequeña cantidad de sal puede permanecer retenida por estos compuestos. En cualquier caso, cantidades muy pequeñas de acuerdo con el microanálisis elemental (el contenido en carbono de la muestra pasa de 10,0% a 10,3%). Nuevamente se observan cambios en la ordenación del material formándose interestratificados al cambiar los cationes interlaminares Na^+ por NH_4^+ . Es llamativo el hecho de que una reacción de intercambio iónico conlleve un cambio estructural reversible poniéndose de manifiesto la importancia de la naturaleza del catión interlaminares en la asociación al oxietileno intercalado, capaz de repercutir en la ordenación de apilamiento del compuesto de intercalación formado (ESQUEMA 4.1).

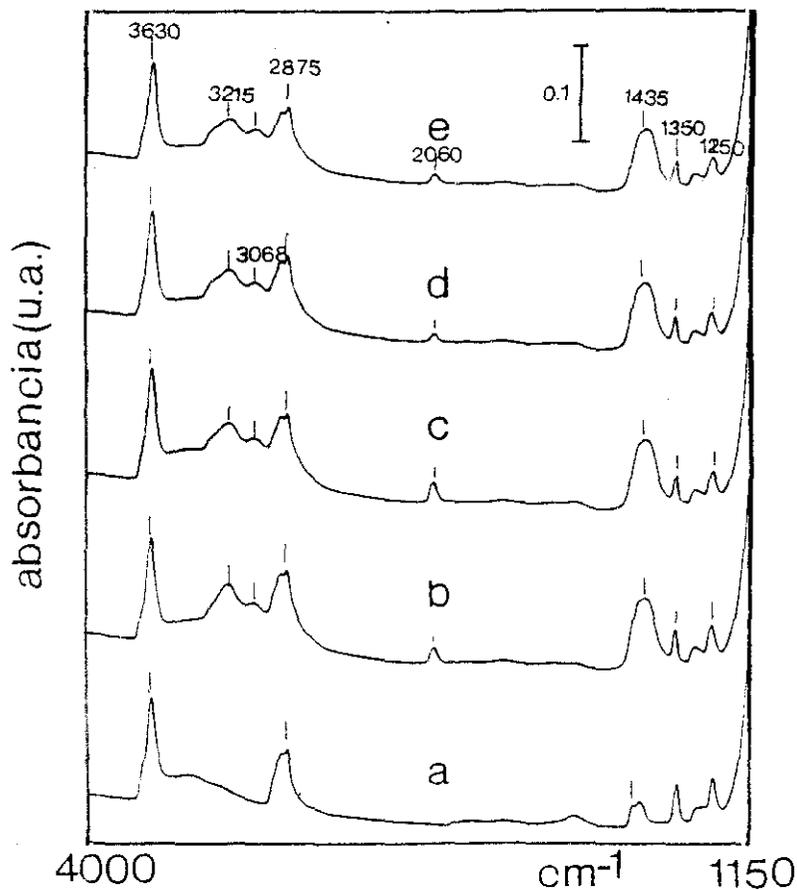
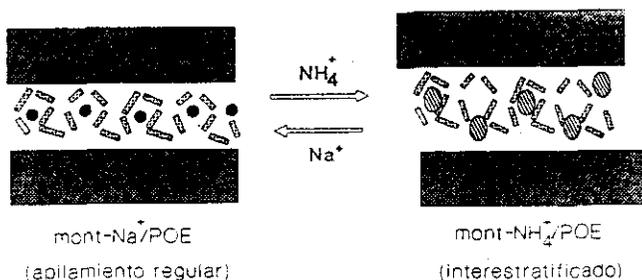


FIGURA 4.20. Espectros de absorción de infrarrojo del compuesto montmorillonita- Na⁺/POE sometido a tratamiento con NH₄SCN (H₂O) a distintos tiempos de contacto: a) muestra original; b) 5 min.; c) 30 min.; d) 24 h.; e) 24 h. + lavado exhaustivo con H₂O



ESQUEMA 1. Proceso orden-desorden en el compuesto montmorillonita- M^+/POE :

- a) $\text{M}^+=\text{Na}^+$ (apilamiento regular)
- b) $\text{M}^+=\text{NH}_4^+$ (interestratificado)

Por otra parte y como ya se ha indicado el polioxitileno es capaz de intercalarse en una montmorillonita saturada con cationes propilamonio, formándose un compuesto de intercalación y presentando por lo tanto un comportamiento diferente al de los compuestos oxetilénicos macrocíclicos. La escasa afinidad de estos macrocíclicos por el catión propilamonio se manifestaba claramente cuando compuestos de intercalación de los mismos eran tratados con una solución de una sal de dicho catión, obteniéndose el silicato saturado por cationes PrNH_3^+ y llegando a desplazar totalmente los complejos intracristalinos formados en el espacio interlaminar. En el caso de los compuestos de intercalación de POE el comportamiento de los mismos frente a una solución de PrNH_3Cl produce el desplazamiento del catión interlaminar sin producir la desorción del polímero intercalado, poniéndose de este modo de manifiesto una gran estabilidad en la asociación del POE con los iones propilamonio en el espacio interlaminar.

5. CARACTERIZACION DE LOS
COMPUESTOS DE INTERCALACION
MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE
IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

5. CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACION MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

5.1. Impedancia electroquímica: Aplicación al estudio del transporte iónico

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) es una de las más poderosas técnicas que se conocen hoy en día para la caracterización de las propiedades eléctricas de los materiales, así como para el estudio de fenómenos de transferencia de carga en interfaces electrificadas. Cinéticas de electrodo, corrosión, ciencia y tecnología de baterías, transporte de masa, electrodos porosos, recubrimientos, membranas, sensores electroquímicos, conductores iónicos sólidos, sales fundidas y sistemas biológicos son algunos de los campos científicos donde la técnica de medida de la impedancia ha encontrado sus más importantes aplicaciones (IRVINE y col., 1990; RATNER y SHRIVER, 1988; BRUCE y WEST, 1983; FELIU y col., 1990).

Así como es clásico ya, utilizar en electroquímica funciones tipo escalón y rampa para el estudio de los sistemas en el dominio temporal, hoy en día se están utilizando con profusión otras técnicas con las que se aplican funciones sinusoidales para estudiar el comportamiento de los sistemas en el dominio de la frecuencia. Debe tenerse en cuenta que la respuesta en régimen permanente de un sistema lineal a una excitación única de tipo sinusoidal es otra señal sinusoidal, de la misma frecuencia que la primera, pero que difiere de ella en los valores de su amplitud y ángulo de fase, los cuales, a su vez, son también función de la frecuencia de la señal aplicada.

Actualmente, con los equipos disponibles, es muy fácil obtener la respuesta en frecuencia utilizando, por ejemplo, un generador de señal sinusoidal de frecuencia variable y amplitud controlada. Si por ejemplo, se aplica una función sinusoidal de tensión:

$$E = E_0 \text{ sen } (\omega t)$$

ECUACION 5.1

La respuesta será otra señal sinusoidal, esta vez de intensidad:

$$I = I_0 \text{ sen } (\omega t + \theta)$$

ECUACION 5.2

Siendo ω la frecuencia angular de la onda aplicada:

$$\omega = 2\pi f$$

ECUACION 5.3

El valor de la amplitud de la señal de respuesta, I_0 , se puede referir al de la amplitud de la señal de entrada, E_0 , imponiéndose esta última a voluntad. De esta forma, la relación E_0/I_0 , junto con el ángulo de fase, θ , definen totalmente la respuesta del sistema a la señal sinusoidal de entrada, para cada una de las frecuencias aplicadas.

La expresión E_0/I_0 tiene un significado físico importante, ya que constituye el llamado módulo del vector impedancia, $[Z]$:

$$[Z(\omega)] = E_0/I_0$$

ECUACION 5.4

Cada par de valores, módulo $[Z]$ y ángulo de fase θ , definen un vector impedancia Z . A este vector lo podemos expresar en coordenadas polares como $Z = ([Z], \theta)$ y en el plano complejo (en coordenadas cartesianas) por medio del número complejo:

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' = [Z] \exp(j\theta)$$

ECUACION 5.5

siendo j el número complejo raíz de -1 , $Z'(\omega) = [Z] \cos\theta$ y $Z''(\omega) = [Z] \sin\theta$ (FIGURA 5.1.a).

El lugar geométrico de la sucesión de puntos recorrida por el extremo de los vectores obtenidos al variar la frecuencia constituye el llamado diagrama de impedancia (FIGURA 5.1.b).

Para interpretar los diagramas de impedancia se suele recurrir a un modelo eléctrico, o circuito equivalente, circuito constituido por una red de elementos eléctricos pasivos que simulan el comportamiento del sistema frente a la señal sinusoidal aplicada.

El circuito equivalente propuesto por Randles explica bastante bien el comportamiento de un gran número de sistemas electroquímicos (FIGURA 5.2.a). En este circuito R_s representa a la resistencia de la solución electrolítica, R_t a la resistencia de transferencia de carga ión/electrón en la reacción electroquímica y C_d a la capacidad de la doble capa electroquímica.

Se puede demostrar que la impedancia equivalente de este circuito obedece a la ecuación de una semicircunferencia (FIGURA 5.2.b), cuyo centro está situado en el eje real y el punto de corte de la semicircunferencia con dicho eje, a las más altas frecuencias, coincide con el valor de R_s , mostrando que el punto de corte con el eje real a bajas frecuencias coincide con la suma de $R_s + R_t$, que nos dará el valor de la resistencia global del sistema y, por sustracción, también el de R_t . Por último, el valor de C_d se puede deducir a partir del máximo de la semicircunferencia por medio de la relación:

$$C_d = 1/(\omega_m R_t)$$

ECUACION 5.6

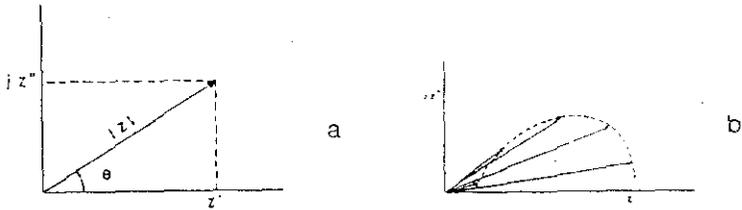


FIGURA 5.1. a) Representación del vector impedancia z en coordenadas polares o cartesianas; b) Diagrama de impedancia.

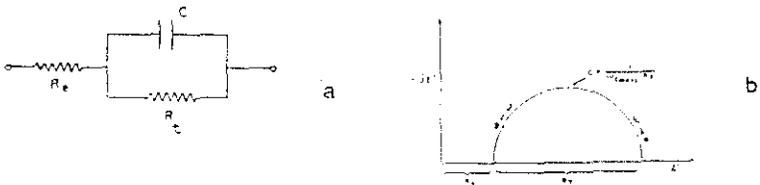


FIGURA 5.2. a) Circuito de Randles; b) Diagrama de impedancia correspondiente al circuito de Randles propuesto en a).

No obstante, este circuito ha encontrado sus mayores aplicaciones en estudios clásicos de interfaces metal/electrólito, substancialmente diferentes a las situaciones que suelen presentarse en la Electroquímica del Estado Sólido, que es el caso que nos ocupa en este apartado.

La electroquímica del estado sólido es una rama de la Ciencia de Materiales relativamente reciente que en la actualidad se encuentra en plena expansión, gracias a la asequibilidad de los equipos electrónicos de medida que existen hoy en día. No obstante, constituye todo un reto el lograr una satisfactoria interpretación de los diagramas de impedancia de algunos sistemas sólidos, debido a la relativa novedad de aplicar la técnica de medida de la impedancia a estos materiales.

Lo que sí es fácil de visualizar es que, igual que en la electroquímica "clásica", a cada semicircunferencia que aparece en el diagrama de impedancia se le puede asignar un par de elementos (RC), asociados en paralelo en el circuito equivalente; en tanto que los valores de dichos elementos se van a poder calcular siguiendo los mismos razonamientos que en el circuito de Randies. El problema será encontrar en cada caso el verdadero significado físico de estas resistencias y condensadores, como se mostrará en la siguiente discusión.

Por otro lado, no sólo por su interés fundamental sino también por el práctico, está adquiriendo cada vez más importancia la aplicación de técnicas de impedancia, para tratar de comprender los complicados fenómenos de membrana (GABRIELLI, 1984). Así, la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) ha resultado de gran utilidad para obtener información cinética y mecanística acerca de los procesos de transporte iónico a través de membranas. Con esta técnica se pueden estudiar diversos fenómenos:

- difusión de especies reactivas a través de la interfase electrolito/membrana.
- carga y descarga de la capa de difusión.
- carga y descarga de la doble capa electroquímica.

- reacciones de transferencia de carga en la interfaz electrolito/membrana.
- densidad de corriente de intercambio iónico en membranas iono-selectivas.
- conductividad iónica a través de la membrana.
- constante dieléctrica de la membrana, etc.

Cualquiera de estas propiedades puede llegar a ser de suma trascendencia, pero en este trabajo nos hemos centrado en estudiar sobre todo la conductividad iónica de membranas basadas en los materiales de intercalación descritos en los capítulos anteriores. Para este fin, no sólo ha sido necesario diseñar la célula electroquímica adecuada, sino que también se han tenido que seleccionar los electrolitos más apropiados, así como optimizar las concentraciones de las correspondientes soluciones electrolíticas.

La ventaja de poder obrar de este modo, se debe a que ahora en el sistema que tratamos podemos aprovecharnos de los conocimientos que se aplican habitualmente en electroquímica en medio acuoso. A diferencia de las dificultades de tratamiento que encuentran los especialistas en Electroquímica del Estado Sólido, los electroquímicos que trabajan con electrolitos acuosos tienen a su alcance una importante estrategia, ya que si están interesados en el comportamiento interfacial de una especie cargada en particular, tienen la libertad de añadir a la solución un exceso de un segundo electrolito, de forma que sus iones o bien no reaccionan en la interfaz o bien no son adsorbidos en la misma pero, sin embargo, pueden servir para que las líneas de corriente sean uniformes en el interior del electrolito y, así, de esta forma la caída de potencial comienza solamente a unos pocos angstroms de la interfaz. La importancia de esta situación radica en que el experimentador tiene la libertad de no necesitar detenerse en consideraciones sobre el efecto que pudiera causar un campo eléctrico no uniforme sobre el transporte de las especies electroactivas a través de todo el volumen del electrolito. Más adelante (#5.2.1.) se discutirá el modelo de línea de transmisión que se debe introducir para explicar la aparición de elementos de fase constante.

necesario para interpretar los diagramas de impedancia de los compuestos de intercalación estudiados como electrolitos sólidos. Dichos elementos en último extremo tienen su origen en una distribución irregular de las líneas de corriente y en el debilitamiento de la señal eléctrica aplicada, a medida que ésta se aleja del electrodo y atraviesa el material sólido.

La adición de especies electrolíticas para facilitar la interpretación de resultados experimentales, es conocida como adición de electrolitos soportados o no electroactivos, y los sistemas así preparados se denominan **sistemas soportados**. En cambio, los electrolitos sólidos, tienen necesariamente que ser tratados como **sistemas no soportados**, aunque algunas veces éstos pueden exhibir características eléctricas que normalmente se asocian a los sistemas soportados. La distinción entre sistemas soportados y no soportados es crucial para la posterior interpretación de los resultados de la espectroscopia de impedancia.

5.2. Comportamiento de los materiales de intercalación como electrolitos sólidos

Con ayuda de la espectroscopia de impedancia electroquímica, se han caracterizado las propiedades de conductividad iónica de los materiales de intercalación, formados por inserción de compuestos oxietilénicos macrocíclicos (éteres corona) y poliméricos (POEs) en montmorillonita. Este silicato, en su estado natural de hidratación, posee moléculas de agua interlaminares en un grado de disociación elevado (FRIPIAT y col., 1965) y, consecuentemente, estos materiales muestran conductividad protónica (CALVET y MAMY, 1971). La estructura laminar impone un comportamiento anisotrópico en cuanto a la conductividad intrínseca del material se refiere (SLADE y col., 1987). Al ser sometidos estos silicatos a tratamiento térmico, se produce la eliminación de moléculas de agua lo que provoca un importante decrecimiento de los valores de la conductividad debida al protón; la conductividad iónica debida a los cationes interlaminares deshidratados solamente se aprecia cuando se calienta el material a temperaturas por encima

de 400°C. No obstante, se puede mejorar la conductividad por adición de sales inorgánicas sólidas (KAWADA y col., 1988) o de distintos disolventes orgánicos (WANG y FIN, 1990).

5.2.1. Interpretación de los diagramas de impedancia.

Se ha aplicado la espectroscopia de impedancia electroquímica a la caracterización de diferentes muestras homoiónicas de montmorillonita- M^{n+} ($M^{n+} = Li^+$ y Na^+) y a sus compuestos de intercalación con POEs y éteres corona. Los diagramas de impedancia de estos sistemas (diagramas de Nyquist) pueden mostrar uno o dos arcos de circunferencia en el plano complejo (FIGURAS 5.3 y 5.4). No ha sido fácil encontrar una interpretación inmediata para este comportamiento.

En primer lugar, conviene destacar que en estos materiales se puede despreciar la contribución de los aniones a la conducción de la señal eléctrica. Esto es debido a que las láminas de silicato cargadas negativamente constituyen entidades aniónicas de radio infinito y, consecuentemente, se debe asumir que el número de transporte de estos sistemas es igual a uno ($t_+ = 1$), en vista de la inmovilidad de los aniones. Por tanto, se deduce que la conductividad iónica determinada a partir de los diagramas de impedancia se refiere exclusivamente a la movilidad catiónica. Esta situación es totalmente diferente, por ejemplo, a la de los complejos convencionales POE-sal, donde una macromolécula orgánica actúa como disolvente de la sal y se disocia parcialmente, lo que hace posible que el sistema actúe como un conductor mixto catiónico/aniónico, mientras que, en los presentes materiales intercalados, actúa exclusivamente la conductividad catiónica.

Como se ha indicado en el Capítulo 3 (# 3.1.1; # 3.2.1.), en algunos compuestos oxietilénicos de intercalación existe cierto número de iones alcalinos sin acomplejar (TABLAS 3.1 y 3.3). Podía asumirse por tanto, que estos cationes presenten un mecanismo de conductividad diferente a los iones acomplejados. De esta forma, en una primera aproximación, se podría asumir

File: MNAP1

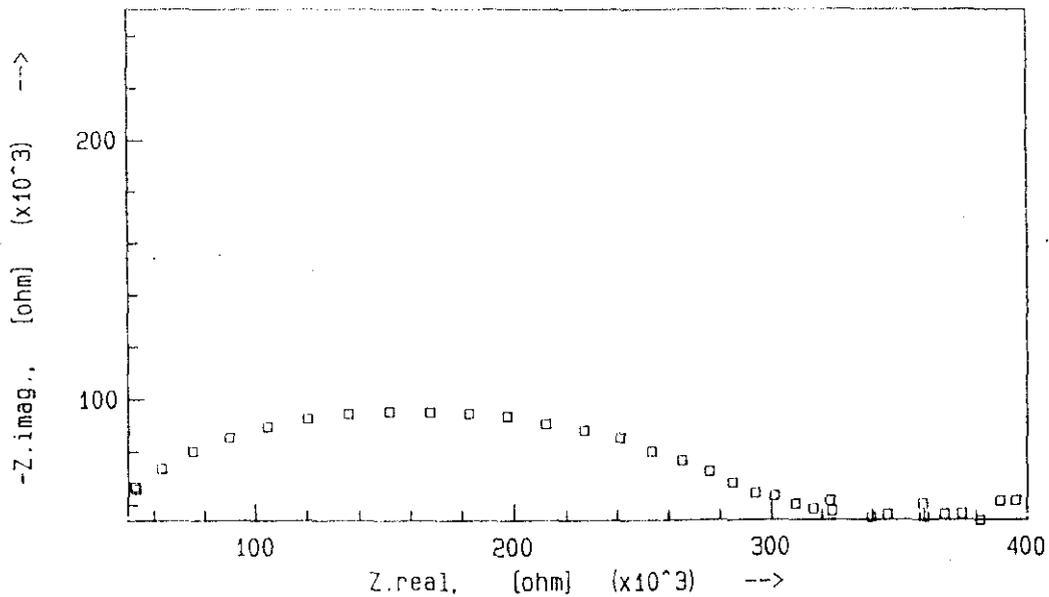


FIGURA 5.3. Diagrama de impedancia del compuesto mont.-Na⁺/POE (T=504K)

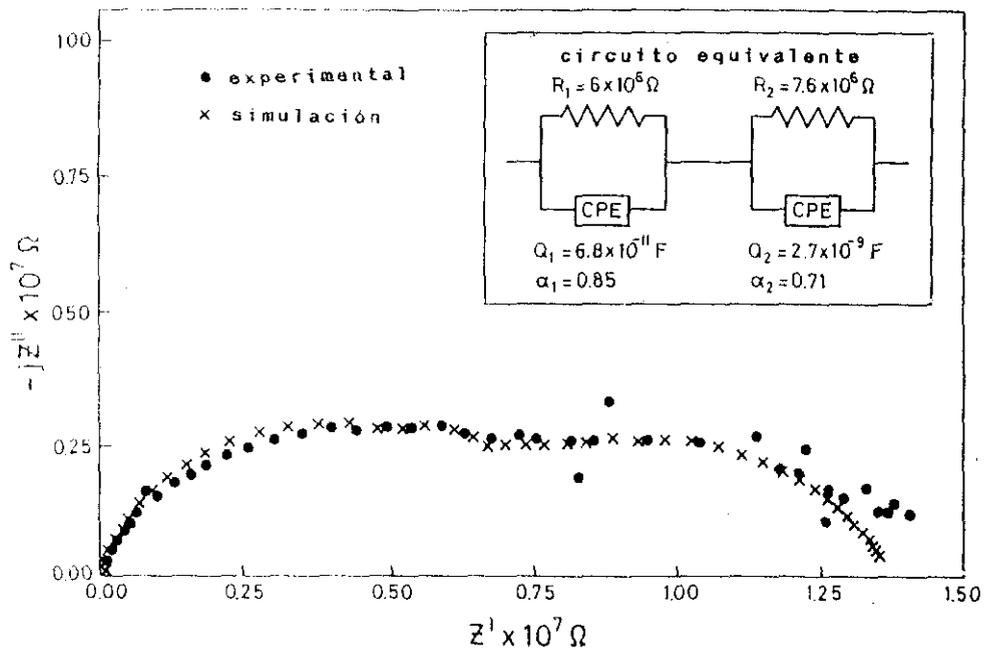


FIGURA 5.4. Diagrama de impedancia del compuesto mont.-Na⁺/POE (T=422K)

que en los casos en que el diagrama de impedancia muestra dos arcos de circunferencia, estos aparecerían como consecuencia de la presencia de los dos tipos de iones de diferente movilidad presentes en el compuesto de intercalación. No obstante, en la FIGURA 5.4 también pueden observarse dos arcos en los diagramas de impedancia correspondiente al compuesto montmorillonita-Na⁺/POE y, sin embargo, en este caso se asume (TABLA 4.4) que todos los iones sodio están igualmente implicados en la interacción con el material oxietilénico. En el caso de los compuestos montmorillonita-Li⁺/POE se presenta una situación similar, aunque los dos semicírculos aparecen menos definidos.

Teniendo en cuenta trabajos específicos de Electroquímica del Estado Sólido (McDONALD, 1967; BRUCE y WEST, 1983), estos dos arcos parecen tener un significado físico muy diferente al que implica un mecanismo de conductividad diferente para los iones libres y los que se encuentran acomplejados. Normalmente, para identificar las distintas regiones del espectro de impedancia, se recurre al cálculo de las capacidades de los condensadores que se encuentran implicados en el proceso de transporte de la señal eléctrica, a los que se asigna un significado físico en función de las magnitudes encontradas para dichas capacidades (IRVINE y col., 1990). Si se acepta que en nuestros sistemas es válido el circuito equivalente propuesto por IRVINE y col. (1990) (FIGURA 5.5.a), se pueden calcular las capacidades asociadas a cada uno de los arcos, C_i , con ayuda de la relación:

$$C_i = 1 / (2\pi f_{*i} R_i) \quad i = 1 \text{ ó } 2 \quad \text{ECUACION 5.7}$$

donde el subíndice i se refiere al arco de altas frecuencias, cuando $i = 1$, o al de las bajas frecuencias cuando $i = 2$, f_{*i} es la frecuencia del punto máximo del arco correspondiente y, por último, R_i es la resistencia asociada a cada uno de dichos arcos, coincidente en el diagrama de impedancia con la cuerda definida entre los puntos de corte del arco de circunferencia con el eje real.

Si siguiendo este criterio hemos encontrado que, cuando aparecen dos arcos en el diagrama de Nyquist, la capacidad asociada al arco de altas frecuencias presenta un orden de magnitud de $10^{-11} - 10^{-12}$ F, en tanto que la capacidad de arco de bajas frecuencias tiene una capacidad de aproximadamente 10^{-9} F.

Los bajos valores encontrados para los valores de la capacidad, C., indican que el material se comporta como un dieléctrico, pudiéndose despreciar por tanto las contribuciones que pudiera tener la conducción electrónica sobre la conductividad total de estos materiales. Descartada anteriormente la posibilidad de que exista un aporte de la conductividad aniónica, solamente cabe la posibilidad de que en estos sistemas, las únicas entidades con capacidad para transportar la señal eléctrica aplicada sean los cationes.

Por otra parte, si se acepta el circuito equivalente propuesto en la FIGURA 5.5.a, los valores encontrados para los parámetros C_1 y C_2 en los diagramas en que aparecen dos arcos, indican que el arco de altas frecuencias se debe a la conducción intragranular de la señal eléctrica a través del volumen del material ("bulk"), en tanto que el arco de bajas frecuencias se debe a la conducción intergranular, es decir a través de las fronteras de grano (IRIVINE y col., 1990; BRUCE y col., 1983).

Una imprecisión imposible de superar por ahora es la interacción que pudieran provocar las constantes de tiempo de cada uno de los procesos, sobre el trazado de los diagramas de impedancia. Efectivamente, para poder resolverse las dos semicircunferencias, tiene que cumplirse que el producto $R_1 C_1$ sea por lo menos 100 veces menor que el producto $R_2 C_2$:

$$R_1 C_1 \leq 100 R_2 C_2$$

ECUACION 5.8

siendo $R_1 C_1$ la constante de tiempo característica de la conducción

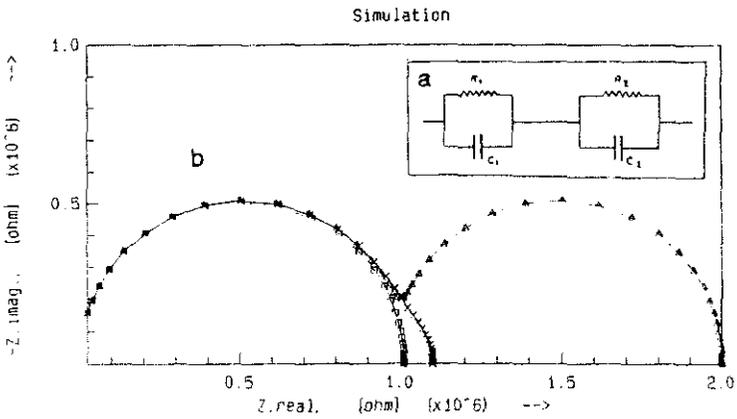


FIGURA 5.5. a) Circuito equivalente propuesto por IRVINE y col.(1990) para un sistema constituido por resistencia y capacidad de la región intragranular (R_1 y C_1) y de frontera de grano (R_2 y C_2)

b) Diagramas de Nyquist simulados a partir del circuito equivalente propuesto en a), con los siguientes valores de elementos:

$R_1 = 10^6 \Omega$; $C_1 = 10^{-12} \text{ F}$; $C_2 = 10^{-9} \text{ F}$, en todos los casos, y :

(□) $R_2 = 10^4 \Omega$; (x) $R_2 = 10^5 \Omega$; (Δ) $R_2 = 10^6 \Omega$.

intragranular y R_2C_2 la constante de tiempo de los límites de grano.

Para explicar mejor este problema puede ser útil el ejemplo que se muestra en la FIGURA 5.5.b, en el que se presentan tres diagramas de Nyquist correspondientes al circuito equivalente propuesto en la FIGURA 5.5.a. Se observa que cuando las constantes de tiempo son del mismo orden de magnitud solamente aparece un semicírculo en el diagrama de impedancia, que en realidad es la envolvente de los dos semicírculos que debían resolverse. Cuando las constantes de tiempo difieren en dos o más ordenes de magnitud, no existe ningún problema, y los dos semicírculos se definen perfectamente. En el caso intermedio nos encontraríamos con diagramas de Nyquist muy deformados, en los que no se puede saber, a ciencia cierta, si corresponden a uno o dos semicírculos, cuando se tienen en cuenta estas situaciones teóricas unidas a las imprecisiones propias de la medida.

En realidad, el circuito equivalente propuesto no se ajusta del todo a los diagramas de Nyquist encontrados. Dicho circuito presupone que los arcos que aparecen en el plano complejo son semicírculos con su centro situado en el eje real del diagrama de impedancia, y en realidad, según los resultados experimentales solamente se observan tramos de circunferencia con sus centros desplazados por debajo del eje de abscisas (FIGURA 5.4). Algunos autores (MULDER y SLYTERS, 1988; NYICOS y PAJKOSSY, 1985) introducen una pequeña modificación en los circuitos equivalentes, sustituyendo en nuestro caso los elementos C_1 y C_2 por dos parámetros denominados elementos de fase constante (CPE). La impedancia de los CPE tiene la forma:

$$Z(\omega) = K(j\omega)^{-n} \quad \text{ECUACION 5.9}$$

donde ω es la frecuencia angular, j es el número imaginario raíz de -1 , K es una constante independiente de la frecuencia y el exponente n es una

fracción, con valores experimentales de :

$$0 \leq n \leq 1$$

En muchos casos estos elementos de fase constante se han introducido formalmente, utilizándose exclusivamente para ajustar los datos experimentales de impedancia al circuito equivalente que se proponía (KENDING y col., 1983). El significado físico de n permanecía sin aclarar, denotando esencialmente un parámetro de ajuste. Este hecho ha permanecido sin ser explicado durante décadas, aunque desde el principio se ha relacionado con inhomogeneidades superficiales que provocan una distribución gaussiana de los valores de las constantes de tiempo (R, C). Recientemente, algunos autores han asociado el comportamiento de los CPE a la geometría de la intercara fractal, relacionando el exponente n con la dimensión fractal D , una cantidad puramente geométrica (RAMMLET y REINHARD, 1990). La aparición de elementos de fase constante en electrodos sólidos y su ausencia en el caso de electrodos de metales líquidos como el mercurio, con una superficie perfectamente lisa, sugiere que el fenómeno puede ser debido a la rugosidad superficial (MULDER y SLUYTERS, 1988; NYCOS y PAJKOSSY, 1985).

Puede ser útil fijar tres valores singulares del exponente n : i) para $n = 1$, nos encontraríamos en el caso de la respuesta de un condensador puro; ii) para $n = 0$, se trata de una resistencia eléctrica pura; iii) y por último para $n \approx 0,5$, corresponde a una respuesta en corriente controlada por la difusión química (MULDER y SLUYTERS, 1988). Este último caso puede ser visualizado mediante una línea de transmisión unidimensional (FIGURA 5.6.a), (KENDING y col., 1983; MACDONALD, 1987). La señal de corriente alterna se atenúa al alejarse del electrodo y atravesar el material, pudiéndose utilizar por ello el modelo que se aplica habitualmente para interpretar las fugas de energía que se producen en una línea de transmisión eléctrica. La rugosidad del sólido hace que éste en realidad actúe como un conjunto de líneas de transmisión ramificadas, en cuyo caso los valores de n estarán comprendidos entre 0,5 y 1 (FIGURA 5.6.b), (RAMMLET y

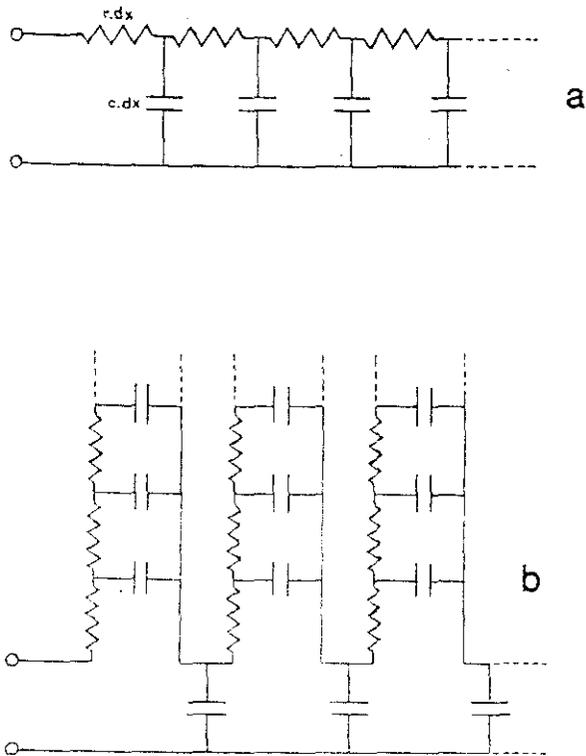


FIGURA 5.6. a) Esquema de línea de transmisión unidimensional que describe el comportamiento de procesos de difusión semi-infinitos. b) Esquema de conjunto de líneas de transmisión ramificadas que muestra el comportamiento de los CPEs.

REINHARD, 1990; MACDONALD 1987). Esta es precisamente la situación que se presenta en nuestros compuestos de intercalación, como se verá más adelante.

Parece que estos elementos de fase constante pueden complicar la interpretación de los resultados, pero puede ser interesante introducirlos en esta discusión, no sólo por las depresiones observadas en los arcos de *circunferencia de nuestros diagramas de Nyquist, sino también por las dificultades que pueden aparecer al calcular los valores de las capacidades si se admite el modelo de circuito equivalente clásico, ya que al aplicar este último modelo a los compuestos de intercalación, se obtienen valores de C que dependen de la frecuencia de la onda aplicada, lo cual no tiene mucho sentido físico. Tengase en cuenta que a frecuencias lo suficientemente altas, se tiene que cumplir la relación:*

$$C = 1 / (2\pi f Z'') \quad \text{ECUACION 5.10}$$

donde Z'' es el valor de la componente imaginaria de la impedancia, correspondiente a la frecuencia de la onda aplicada, en tanto que, para un condensador puro, el valor de la capacidad C tiene que ser constante, independientemente de la frecuencia de la onda aplicada.

La FIGURA 5.4 muestra el circuito equivalente propuesto por BRUCE y WEST (1983), modificado con la introducción de los elementos de fase constante. Así mismo, se muestra un diagrama de impedancia teórico que *corresponde a dicho circuito, junto con el diagrama obtenido a partir de datos experimentales y los valores que hemos obtenido para cada uno de los elementos del circuito, utilizando el programa informático de simulación "EQUIVCRT" (BOUKAMP, 1989). Afortunadamente, los valores que se obtiene habitualmente para los parámetros Q_1 y Q_2 se pueden seguir asociando a las capacidades intragranular y de los límites de grano,*

respectivamente (IRIVINE y col., 1990; BRUCE y WEST, 1963). De esta forma R_1 se asocia a la resistencia intragranular y R_2 a la resistencia de los límites de grano, con lo que los dos arcos que aparecen en el diagrama continúan teniendo la misma interpretación física. La ventaja del programa de Boukamp es que facilita enormemente el cálculo de los valores de los elementos del circuito equivalente, que se obtienen además con una precisión mucho mayor.

5.2.2. Conductividad iónica.

La conductividad específica es el parámetro que más se utiliza en la práctica para caracterizar eléctricamente estos materiales. Para determinar este parámetro, se calculan primero los valores del punto de corte del diagrama de impedancia con el eje real, a las más bajas frecuencias (por extrapolación si es necesario). Dicho punto coincidirá con los valores de la resistencia global del sistema, R , la cual es la suma de las resistencias intra e intergranular, respectivamente. Conocidos los valores de R , se calcula la conductividad específica de la muestra, para lo cual se introduce el factor geométrico de la célula (L/S):

$$\sigma = (1/R)(L/S)$$

ECUACION 5.11

Conociéndose los valores de la conductividad específica, se pueden unificar criterios para comparar las propiedades eléctricas de todos los compuestos de intercalación que estamos estudiando, tanto si aparece uno, como si aparecen dos arcos de circunferencia en el diagrama de impedancia. Además, de esta forma, se supera la imprecisión que pudieran producir posibles interacciones de las constantes de tiempo. Como ya se ha indicado mas arriba, cuando las constantes de tiempo tienen valores próximos resulta difícil, o incluso imposible, la determinación de los valores de las resistencias intergranular e intragranular por separado.

Como ya se ha indicado, las muestras no intercaladas (montmorillonita- Na^+ y $-\text{Li}^+$) exhiben una baja conductividad iónica ($< 10^{-7}$ S/cm), especialmente después de la pérdida de las moléculas de agua asociadas a la esfera de hidratación de los cationes interlaminares. Esta conductividad es del orden de unas 1000 veces mayor en la dirección del plano definido por las láminas del silicato (a, b) que en la dirección perpendicular a las mismas (c^*). En los compuestos intercalados también se mantiene esta anisotropía en la conductividad como por ejemplo se ilustra en la FIGURA 5.7 en la que se compara la conductividad iónica en las dos direcciones indicadas para la montmorillonita- Li^+ antes y después de ser intercalada con POE. Todos los materiales intercalados muestran conductividades iónicas mucho más elevadas que las correspondientes al silicato matriz, incrementándose sus valores hasta llegar a un máximo, que se encuentra en el rango de 550 a 600 K. A partir de este valor máximo, que depende de la naturaleza del compuesto oxietilénico intercalado, la conductividad decrece fuertemente, de forma simultánea a la descomposición progresiva del material orgánico intercalado (# 4.4.), alcanzando eventualmente los mismos valores de conductividad que posee la montmorillonita inicial.

Volviendo al ejemplo ilustrado en la FIGURA 5.7 (montmorillonita- Li^+ /POE) se observa como la conductividad crece con la temperatura hasta que tiene lugar la pirólisis del polímero, puesta de manifiesto por distintas técnicas experimentales aplicadas en condiciones similares (atmósfera inerte) a las empleadas en las medidas de impedancia (# 4.4.). Antes de que se produzca la eliminación del polioxi-etileno el material posee una conductividad cuyo valor es próximo al determinado por varios autores en compuestos de polioxi-etileno con sales de litio (ARMAND, 1983; KATO y col., 1990), aunque, estos últimos compuestos presentan su máximo de conductividad a temperaturas más bajas, perdiendo entonces sus propiedades como electrólitos sólidos ya que dichos compuestos presentan puntos de fusión relativamente bajos, siendo solo operativos en el rango de 300 a 400K. Otra diferencia importante entre estos sistemas y los compuestos de intercalación aquí estudiados es, como ya hemos mencionado, que la conductividad iónica de estos últimos es exclusivamente de tipo catiónico debido a la imposibilidad

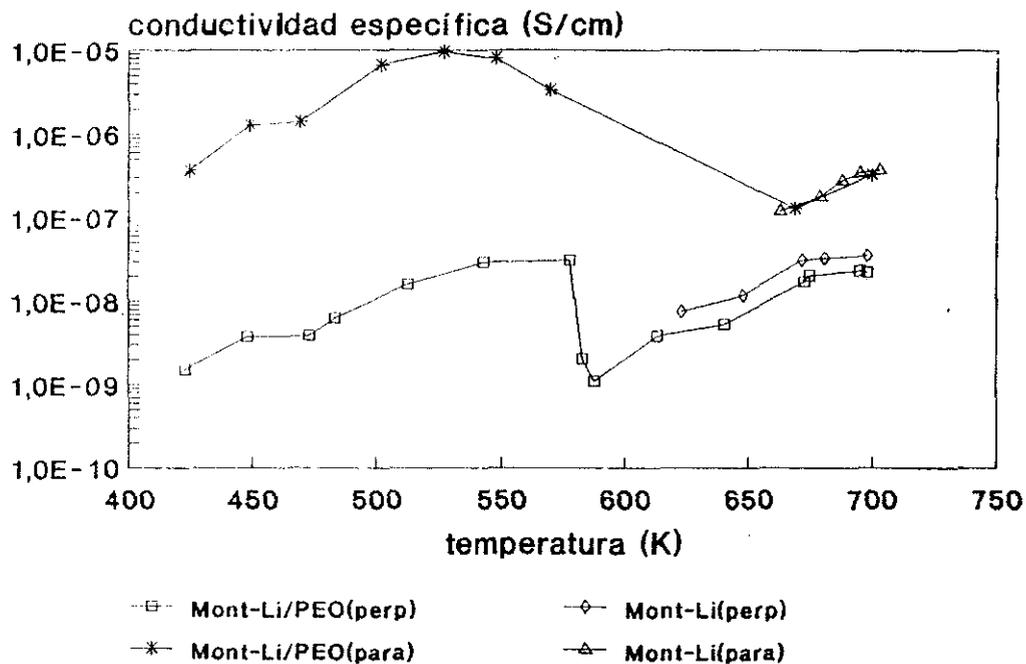


FIGURA 5.7. Variación de la conductividad específica con la temperatura en los compuestos mont-Li y mont-Li/PEO, medidas en perpendicular (perp) y paralelo (para) al plano definido por las láminas del silicato.

de movimiento del anión ($t_+ = 1$), mientras que en los primeros existen pares iónicos implicados en el proceso de conductividad eléctrica con un valor estimado de t_+ de 0.4.

Las diferencias de conductividad encontradas entre la montmorillonita- Li^+ intercalada y no intercalada con POE encuentra explicación en base a dos hechos:

i) la eliminación del agua del silicato no intercalado conlleva el "colapsamiento" de las láminas, lo que provoca que el catión permanezca entre las mismas. En estas circunstancias se requiere una gran energía de activación para que la movilidad iónica en un entorno muy impedido sea suficiente como para que se detecte conductividad iónica. En el silicato que contiene el POE se impide el colapsamiento ya que el polímero actúa como "pilar" manteniendo las láminas expandidas y creando galerías por donde los iones (Li^+) pueden moverse con cierta libertad.

ii) en el compuesto intercalado con POE, efectos de relajación de la cadena polimérica pueden favorecer la movilidad del ión a través de la misma, siguiéndose un comportamiento similar al postulado para explicar la conductividad de los compuestos POE/sales metálicas (PAPKE y col., 1982; COWIE y CREE, 1989; RATNER y SHRIVER, 1988).

Una diferencia significativa que se observa cuando se compara la conductividad iónica del compuesto de intercalación montmorillonita- Li^+ /POE (FIGURA 5.7) con el compuesto montmorillonita- Na^+ /POE (FIGURA 5.8), consiste en que la conductividad iónica es casi diez veces más elevada en el compuesto que contiene iones Na^+ ($\sigma \approx 10^{-4}$ S/cm) con respecto al que contiene iones Li^+ ($\sigma \approx 10^{-5}$ S/cm). Este comportamiento ha sido también observado en otros electrolitos sólidos inorgánicos (β -alúmina, WEST, 1990) y orgánicos poliméricos (compuestos POE/sales metálicas, ARMAND, 1983). En nuestro caso, debe de tenerse en cuenta que por efecto de la temperatura existe la posibilidad de migración del catión Li^+ al interior de las láminas del silicato (efecto HOFMAM-KLEMEN, 1950) tendiendo a colocarse lo más próximo

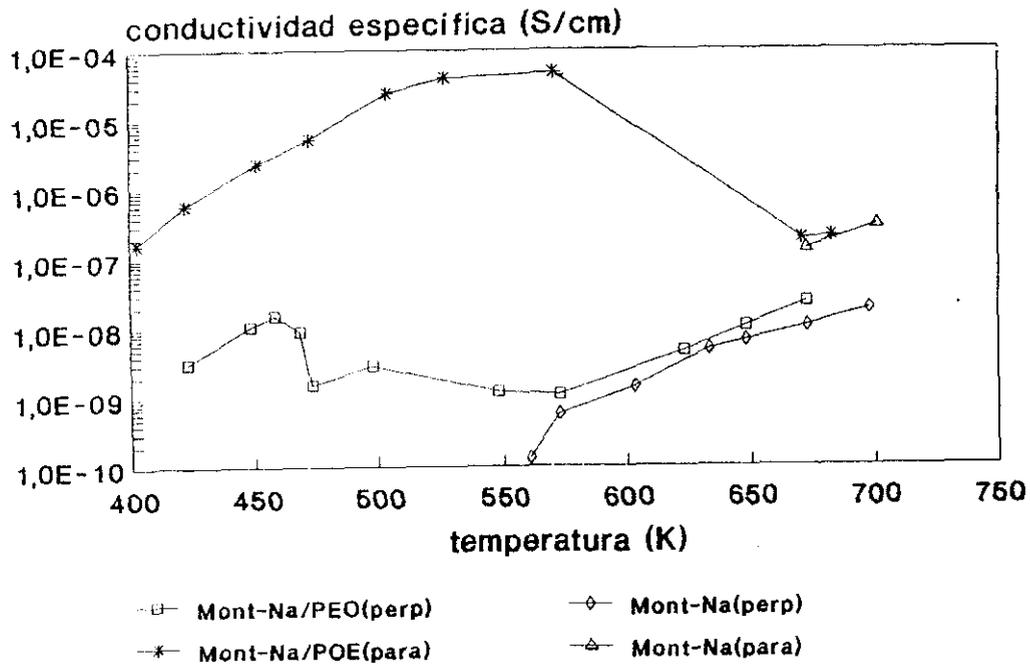
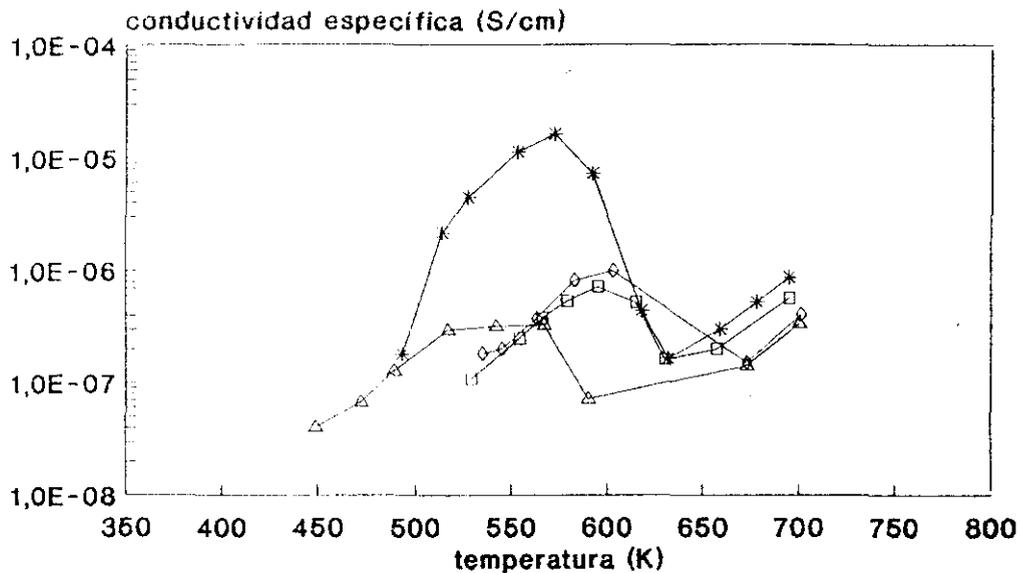


FIGURA 5.8. Variación de la conductividad específica con la temperatura en los compuestos mont-Na y mont-Na/POE, medidas en perpendicular (perp) y paralelo (para) al plano definido por las láminas del silicato.

posible a los defectos de carga (capa octaédrica), y que por tanto al dificultarse la movilidad de los mismos, puede producir una disminución de la conductividad del material.

Por lo que respecta a los compuestos de intercalación de especies oxietilénicas macrocíclicas, en la FIGURA 5.9 se ilustra un ejemplo representativo, en el que se muestran variaciones de la conductividad específica frente a la temperatura, para los éteres corona 12C4, 15C5, 18C6 y DB24C8 intercalados en montmorillonita-Na⁺. En estos compuestos se observa un comportamiento bastante similar al encontrado en los compuestos de intercalación de POEs, en el sentido de que la conductividad es mucho mayor en los materiales intercalados que en el silicato de partida. También en estos casos, la conductividad aumenta con la temperatura alcanzándose un valor máximo, que depende de la naturaleza del compuesto intercalado, a partir del cual y tras la eliminación de los éteres corona, se recupera el valor de la conductividad específica del silicato.

Como ha podido verse, la conductividad de los diferentes materiales de intercalación en montmorillonita-Na⁺, depende de la naturaleza del compuesto oxietilénico. El grado de asociación entre el catión y la especie intercalada debe facilitar o restringir la movilidad del ion Na⁺, y por lo tanto los valores más elevados de conductividad deben corresponder a los compuestos en que la interacción catión/ligando sea más débil. Este sería el caso del compuesto de intercalación de polioxietileno en montmorillonita-Na⁺, al cual corresponde la conductividad iónica más elevada. Puede suponerse que la mayor influencia en las variaciones observadas de conductividad están relacionadas con el entorno de oxígenos en interacción con los iones Na⁺. En efecto, representando (FIGURA 5.10) los valores máximos de la conductividad específica determinada en los distintos materiales de intercalación frente al calor de adsorción por UOE de los compuestos oxietilénicos, se observa una tendencia que indica que la conductividad aumenta cuando disminuye la energía de interacción ligando-catión normalizada a UOE. Si tenemos en cuenta los valores del calor de adsorción interlamina de los distintos compuestos oxietilénicos (# 3.3.1.), y admitimos



□ mont-Na/12C4 ◇ mont-Na/15C5
 △ mont-Na/18C6 * mont-Na/DB24C8

FIGURA 5.9. Variación de la conductividad específica con la temperatura en los compuestos de intercalación de los éteres corona 12C4, 15C5, 18C6 y DB24C8 en mont-Na E, medidas paralelo al plano definido por las láminas del silicato.

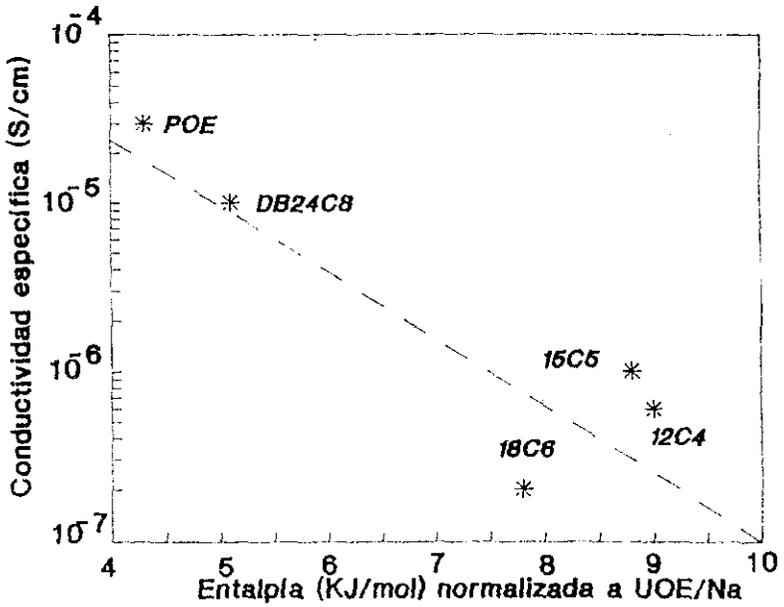


FIGURA 5.10. Variación de la conductividad específica máxima determinada en diferentes compuestos de intercalación de especies oxietilénicas en mont-Na en función de la entalpía del proceso de adsorción de dichos compuestos normalizada a UOE por catión.

que la entalpía de formación del complejo está directamente relacionada con dichos valores, puede deducirse una correlación de los mismos con los valores de la conductividad específica (TABLA 5.1).

TABLA 5.1

Valores de conductividad específica máxima en paralelo (σ_{\parallel}), entalpía del adsorción por unidad oxietilénica (UOE/Na⁺), número de cationes libres (C_l) e incremento de espaciado basal (Δd) para diferentes compuestos de intercalación de especies oxietilénicas en montmorillonita-Na⁺.

| compuesto oxietilénico | σ_{\parallel} , (S/cm) | $-\Delta H$ por UOE/Na ⁺ (KJ/mol) | C _l (%) | Δd , (Å) |
|------------------------|-------------------------------|--|--------------------|------------------|
| 12C4 | $3 \cdot 10^{-7}$ | 9,0 | 0 | 8,1 |
| 15C5 | $1 \cdot 10^{-6}$ | 8,8 | 24 | 4,1 |
| 18C6 | $3 \cdot 10^{-7}$ | 1,8 | 22 | 6,1 |
| DB24C8 | $2 \cdot 10^{-5}$ | 5,1 | 50 | 8,1 |
| POE | $5 \cdot 10^{-4}$ | 4,3 | 0 | 8,0 |

No obstante, resulta difícil establecer el grado de participación de los cationes asociados a los ligandos y de los cationes libres en el mecanismo de conducción. En efecto, no ha podido correlacionarse la variación de conductividad con el porcentaje de cationes "libres" (C_l en TABLA 5.1), puesto que, por ejemplo en los compuestos de intercalación de POE y 12C4 todos los cationes se encuentran asociados al compuesto oxietilénico y la conductividad es mas alta que en otros casos donde existe un alto porcentaje de iones Na⁺ libres. De aquí que pueda deducirse que en el mecanismo de conducción están implicados todos los cationes interlaminares, estén o no asociados a los compuestos oxietilénicos intercalados. Por último, en contra de lo que cabía esperar, no parece que la expansión de las láminas influya de forma importante sobre la conductividad de estos materiales. La expansión de las láminas, que es variable para los distintos compuestos de intercalación, puede favorecer la movilidad de los iones interlaminares, pero

no parece ser decisiva, como puede deducirse de la TABLA 5.1 donde se compara el valor de la expansión interlaminar en cada compuesto (Δd_c) con el de la conductividad. Así por ejemplo, el compuesto montmorillonita- Na^+ /12C4 con una expansión interlaminar del mismo orden que la de los compuestos montmorillonita- Na^+ /DB24C8 y montmorillonita- Na^+ /POE, es sin embargo unas 100 veces más elevada en estos últimos compuestos. Todos estos datos apoyan la conclusión de que es el grado de asociación catión-ligando el efecto controlante de la movilidad interlaminar y por tanto de la conductividad específica del sistema.

5.3. Membranas basadas en los compuestos de intercalación

5.3.1. Diseño de las membranas

El diseño de membranas operativas basadas en los materiales de intercalación de compuestos oxietilénicos en montmorillonita (muestra homioónica sódica), ha entrañado grandes dificultades, debido fundamentalmente a deficiencias mecánicas y a la dificultad de obtener el material en forma de capa continua, requisitos indispensables para un eficaz comportamiento como membrana. Tras diversos ensayos, se ha conseguido preparar una serie de materiales de naturaleza organo-inorgánica con unas propiedades de membrana que suponen una innovación de interés potencial en la separación iónica.

La primera dificultad que se presenta reside en la propia constitución de la montmorillonita- Na^+ de partida ya que, estando formada por agregados de partículas microcristalinas, presentan una escasa resistencia mecánica y, debido a la rápida adsorción de agua, que lleva a un importante hinchamiento de la arcilla, se produce un demoronamiento de la misma después de permanecer cierto tiempo en contacto con la solución electrolítica, en particular cuando se trata de soluciones diluidas. No obstante, se ha observado que la aparición de este problema puede frenarse cuando en la montmorillonita se intercala un compuesto macrocíclico, como el DB24C8,

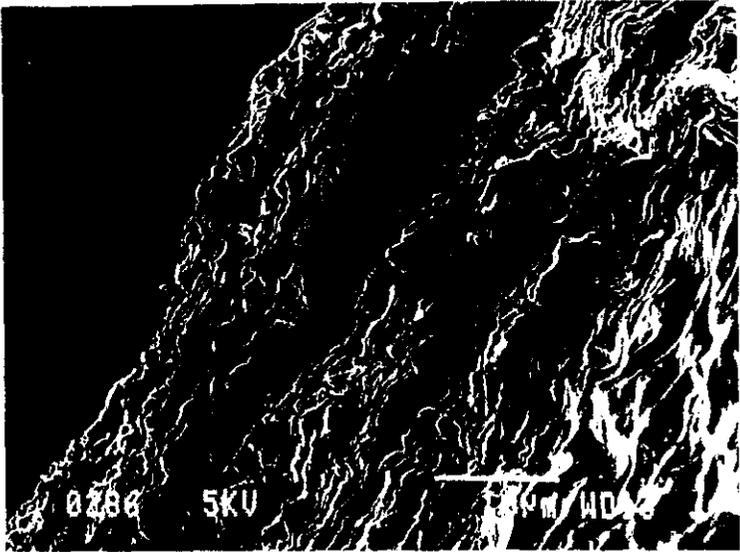
debido al carácter fuertemente hidrofóbico que confieren al material los anillos bencénicos del compuesto orgánico intercalado. La falta de operatividad práctica de estos sistemas radica sin embargo en su escasa consistencia mecánica que conlleva al deterioro progresivo del material.

La FOTOMICROGRAFIA 5.1. (MEB) muestra el corte transversal de un film de montmorillonita; el apilamiento de agregados laminares se encuentra relativamente bien ordenado, pero se aprecian claramente discontinuidades y microcanales entre partículas, por donde puede pasar libremente el electrolito.

Para tratar de mejorar la resistencia mecánica de las muestras, se procedió inicialmente a compactarlas aplicando una presión elevada (700 MPa). Con esta operación se consigue sólo una mejora parcial, y en pocas horas, el material expuesto a los electrolitos sufre una degradación inaceptable.

Teniendo en cuenta los problemas expuestos anteriormente, para el diseño de las membranas basadas en los compuestos de intercalación hemos optado por utilizar un soporte que impida la disgregación de las laminas del silicato, cuando éste sea puesto en contacto con el electrolito. Se sabe que existen algunos recubrimientos orgánicos que son relativamente permeables al agua, por lo que se ha aprovechado esta propiedad para utilizar dichos recubrimientos como soporte inerte. En una primera serie se ha ensayado el recubrimiento con películas de poliestireno; con este polímero no se consiguen resultados suficientemente satisfactorios, posiblemente por no lograrse recubrimientos de espesor y homogeneidad adecuados.

Finalmente, hemos recurrido a la utilización de polibutadieno (PB), recubrimiento que ha sido ampliamente utilizado como modelo teórico en los laboratorios de protección anticorrosiva y que, según la bibliografía estudiada (LEIDHEISER, 1981), podía presentar propiedades interesantes para ser aprovechadas en nuestras membranas. Así, la FIGURA 5.11 ilustra esquemáticamente la estructuración de las membranas compuestas utilizadas.



FOTOMICROGRAFIA 5.1. Imagen obtenida por MEB de un agregado orientado (film) de montmorillonita-Na.

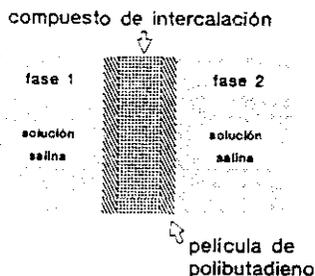
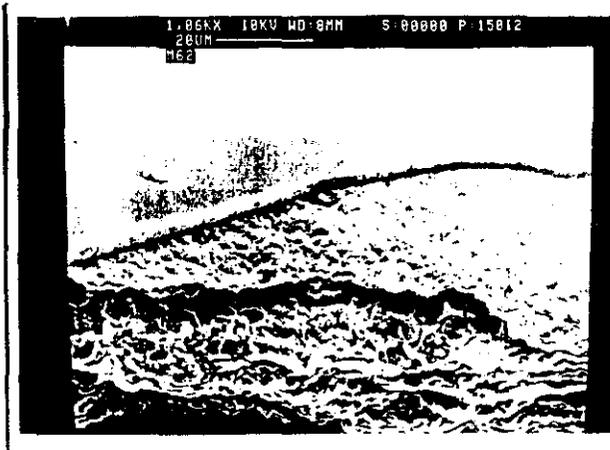
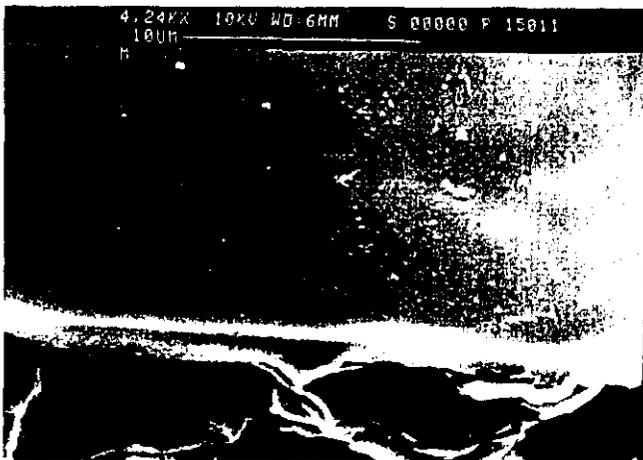


FIGURA 5.11. Esquema de las membranas compuestas utilizadas en este trabajo.

El método de aplicación del recubrimiento de PB consiste en depositar una capa del polímero en cada una de las caras de la muestra, operando según se describe en la parte experimental (# 2.4.8.). A continuación se somete a un tratamiento térmico (160 °C) durante tres horas a la atmósfera, para acelerar el proceso de curado del recubrimiento polimérico, lo que procura de este modo una buena adherencia entre el recubrimiento orgánico y la superficie de montmorillonita. Siguiendo estos procedimientos se consiguen membranas con un espesor (1 a 5 μm por cada una de las caras) de recubrimiento homogéneo y aceptable para el estudio de las propiedades de membrana del sistema. Las FOTOMICROGRAFIAS 5.2 corresponden a las imágenes obtenidas por MEB en las que se muestra bajo dos perspectivas (a y b) la capa continua de polibutadieno recubriendo al material de intercalación (en este caso concreto el compuesto montmorillonita- $\text{Na}^+/\text{18C6}$); destaca la *perfecta adhesión y homogeneidad del recubrimiento polimérico*. Las FOTOMICROGRAFIAS 5.3 corresponden a la imagen obtenida por la técnica LMS del material anterior, donde se aprecia un corte transversal de la membrana mostrando nuevamente la homogeneidad (zona blanca) del recubrimiento de polibutadieno en cada una de las dos caras de la membrana (a y b).



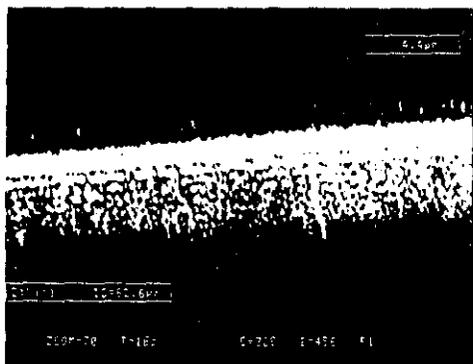
a



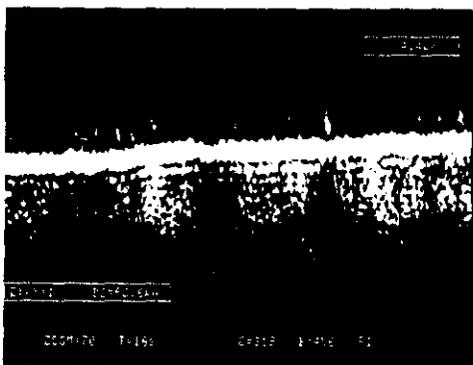
b

FOTOMICROGRAFIAS 5.2.

a) Imágenes obtenidas por MEB mostrando la morfología de la capa continua de polibutadieno recubriendo un film del compuesto de intercalación montmorillonita-Na/18C6
b) Detalle en el que se muestra la adhesión y homogeneidad del recubrimiento polimérico.



a



b

FOTOMICROGRAFIAS 5.3. Imágenes obtenidas por LMS ilustrando el corte transversal de un film del compuesto de intercalación montmorillonita-Na⁺/18C6 recubierto por ambas caras con polibutadieno.
 a) Recubrimiento muy homogéneo correspondiente a la cara menos rugosa del film.
 b) Recubrimiento adaptado a la superficie rugosa.

5.3.2. Caracterización de las membranas por espectroscopia de impedancia

Cuando la membrana presenta la suficiente resistencia iónica y buenas propiedades dieléctricas, los datos de impedancia representados en el plano complejo, en forma de diagramas de Nyquist, muestran una semicircunferencia casi perfecta, con su centro situado en un punto del eje real. Estos resultados se interpretan con ayuda de un circuito equivalente (FIGURA 5.12), constituido por una resistencia R_i , que representa a la resistencia iónica de la membrana, asociada en paralelo a un condensador C_g , asignado a la capacidad geométrica de la membrana. En estas condiciones, el diámetro de la semicircunferencia coincidirá con el valor que presenta la resistencia iónica y, con ayuda de la relación $C_g = 1/(\omega_p R_i)$, a partir del punto máximo de la semicircunferencia, se podrán determinar los valores de la capacidad geométrica. La señal de corriente alterna aplicada se repartirá, de esta forma, entre los dos ramales del circuito equivalente, en función de la frecuencia angular de dicha señal. A bajas frecuencias los condensadores prácticamente no conducen la señal de corriente alterna, por lo que la impedancia se deberá exclusivamente a la resistencia iónica de la membrana. En el otro extremo, la componente capacitiva de la impedancia será tanto mayor cuanto mayor sea la frecuencia de la señal aplicada llegando a cortocircuitar a la resistencia, en tanto que a frecuencias intermedias, tanto la componente capacitiva como la resistiva participan en la respuesta del sistema, por lo que el diagrama de impedancia traza una semicircunferencia cuando se varía la frecuencia de la señal aplicada.

La capacidad de la membrana (C_g) se calcula de acuerdo con la ECUACION 5.6, que relaciona dicha capacidad con la resistencia R_i . Los valores de C_g calculados para diferentes membranas, basadas en los compuestos de intercalación de compuestos oxietilénicos en montmorillonita- Na^+ y recubrimientos con polibutadieno, son del orden de 10^{-9} a 10^{-6} F. Estos valores son mucho más elevados que los del PB puro ($\approx 10^{-12}$ F; LEIDHEISER, 1987) y de la montmorillonita- Na^+ deshidratada ($\approx 10^{-11}$ F), lo cual se atribuye a la adsorción de agua por la membrana. Es importante señalar que C_g

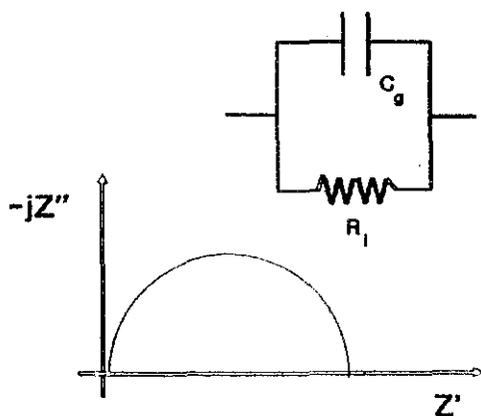


FIGURA 5.12. Diagrama de impedancia característico de las medidas electroquímicas de las membranas, y circuito equivalente asociado a dicho diagrama.

permanece invariable con el tiempo de exposición al electrolito, como se ha comprobado para los distintos materiales ensayados, a diferencia de otras membranas, y en particular de PB puro (LEIDHEISER, 1987). Es interesante el estudio de las variaciones que experimentan los valores de la capacidad de la membrana, ya que permite estimar indirectamente la cantidad de agua absorbida por estos sistemas (STANDISH y LEIDHEISER 1981; LINDQVIST, 1985) en función, por ejemplo, de la naturaleza del compuesto oxietilénico intercalado. De esta forma se puede conocer la evolución de los cambios producidos en las propiedades dieléctricas de las membranas. La cantidad de agua retenida por un sistema heterogéneo complejo, como son las membranas compuestas objeto de este estudio, puede ser estimado a partir de los valores de C_g de acuerdo con la expresión empírica:

$$x_s = 100 \log (C_s/C_{s0}) / \log 80$$

ECUACION 5.12

(LINDQVIST, 1985). Suponiendo un valor de la constante dieléctrica del medio próximo al correspondiente al agua pura (válido para sistemas con un alto contenido en H₂O), en una membrana tipo PB[montmorillonita-Na⁺/18C6]PB, con espesor del recubrimiento de PB = 1 μm, el porcentaje de agua retenida (x_s) resulta ser de alrededor del 175% en peso (referido al peso inicial de la membrana). En nuestro caso, la adsorción de agua debe producirse muy rápidamente en los instantes iniciales de contacto con las soluciones salinas; en dichos instantes se produce una evolución tan rápida de los elementos del circuito equivalente, que no es posible obtener diagramas de impedancia bien definidos.

Por otro lado, C_s varía directamente con el espesor del recubrimiento de PB; así por ejemplo, en una membrana basada en el compuesto de intercalación montmorillonita-Na⁺/18C6, el valor de C_s varía de 5·10⁻⁶ a 2·10⁻⁹ F en recubrimientos de 1 μm a 12 μm, respectivamente. Este hecho, indica que el componente polimérico es el que tiene mayor influencia en las propiedades dieléctricas de la membrana. No obstante, se aprecian algunas diferencias en el valor de C_s, dependiendo de la naturaleza del compuesto oxietilénico intercalado. Así, para membranas basadas en diferentes compuestos de intercalación, los valores de C_s (TABLA 5.2) más altos corresponden a los materiales que poseen mayores entalpías de formación de los complejos interlaminares (#3.3.1.); la asociación del ligando oxietilénico al catión interlaminares (Na⁺ en este caso) evita la entrada de moléculas de agua al espacio interlaminares del filosilicato. En membranas basadas en montmorillonita-Na⁺ (no intercalada) el valor de C_s es cero, de acuerdo con la fuerte adsorción de moléculas de agua que caracteriza a este tipo de arcillas (formación de geles); de esta manera el sistema llega a alterarse tan profundamente que se comporta como una resistencia pura, dejando pasar al electrolito prácticamente sin impedimento y perdiendo por tanto las propiedades características de una membrana.

TABLA 5.2

Valores de la capacidad (C) de membranas del tipo PB[compuesto de intercalación]PB (recubrimiento de PB de 1 μm) puestas en contacto con una solución de NaCl 0,5N

| compuesto de intercalación | c, (Faradios) |
|---|---------------------|
| montmorillonita-Na ⁺ | 0 |
| montmorillonita-Na ⁺ /PCE | $1,0 \cdot 10^{-6}$ |
| montmorillonita-Na ⁺ /18C6 | $5,5 \cdot 10^{-6}$ |
| montmorillonita-Na ⁺ /DS24C8 | $1,5 \cdot 10^{-6}$ |
| montmorillonita-Na ⁺ /C222 | $4,9 \cdot 10^{-6}$ |

La resistencia iónica de la membrana depende no sólo de la naturaleza intrínseca del material que la compone, sino también de la naturaleza del electrolito con el que está en contacto. En relación con la naturaleza de la membrana, el espesor del recubrimiento de polibutadieno es un importante factor que influye directamente sobre la aptitud de los iones para atravesar dicha membrana. Es importante remarcar el drástico cambio que experimentan los valores de la conductividad de estas membranas con respecto a las películas de polibutadieno puras con espesor similar. Así, para recubrimientos de polibutadieno de 2 a 10 μm (de 1 a 5 μm por cada cara), sobre un film del compuesto 18C6/montmorillonita, los valores de R, son del orden de 10^3 a $10^4 \Omega$, mientras que los valores típicos de una película de polibutadieno pura, del mismo espesor, son de un orden de magnitud comprendido entre 10^7 y $10^{11} \Omega$ (LEIDHEISER, 1987). Se puede explicar este comportamiento, teniendo en cuenta la modificación de la permeabilidad iónica del polibutadieno provocada por la liberación de disolventes durante la preparación de la membrana. Efectivamente, el recubrimiento de polibutadieno se deposita sobre el material de intercalación a partir de una disolución de tolueno. Inicialmente, el disolvente será adsorbido por el silicato montmorillonita-Na⁺ o por sus compuestos de intercalación, y posteriormente, será expulsado al exterior cuando se calienta el material, en

la operación de curado del polibutadieno. Este proceso debe afectar a la textura del recubrimiento de polibutadieno de forma que ésta sea muy diferente a la que presenta habitualmente, es decir, cuando se deposita sobre superficies no microporosas.

En el estado actual del trabajo, una limitación importante es la preparación de las membranas con recubrimientos de PB de idénticas propiedades de permeabilidad; esto conduce a una falta de reproducibilidad de los parámetros R_i y C_s . De aquí que este deba ser uno de los puntos principales para la optimización futura de la membranas aquí estudiadas. No obstante, adoptando un mismo método preparativo, se ha observado que el espesor de la capa de polibutadieno afecta sensiblemente a los valores de conductividad iónica a través de la membrana. Así, por ejemplo, en una membrana basada en montmorillonita- Na^+ /18C6 con recubrimientos de PB de 1, 3 y 5 μm puesta en contacto con una solución de NaCl 0,5 N los valores de R_i son 166, 1350 y 1830 Ω , respectivamente, mostrando que a medida que aumenta el espesor decrece la facilidad al paso de iones. También el espesor del recubrimiento polimérico afecta a un parámetro muy importante relacionado con las propiedades de membrana: el tiempo de estabilización. Este parámetro se deduce del "plateau" a que tiende R_i con el tiempo de contacto de la membrana con la solución del electrolito. La cinética de este proceso, muestra en todos los casos una brusca caída inicial del valor de R_i , que imposibilita su correcta determinación con los aparatos convencionales de medida de impedancia. Excluyendo los valores iniciales sometidos a fuerte imprecisión en la medida, al cabo de varias horas se alcanza una estabilización de la resistencia iónica. Así por ejemplo, la FIGURA 5.13 ilustra la cinética del proceso de estabilización de una membrana tipo: PB[montmorillonita- Na^+ /18C6]PB en contacto con una solución 0,01N de NaCl. Las condiciones elegidas para las experiencias desarrolladas con las membranas implican trabajar siempre con sistemas que suponemos equilibrados, es decir, con valores de R_i invariables con el tiempo. En estas condiciones hemos comprobado el carácter reversible de la resistencia iónica al paso de iones en función de la concentración del electrolito (NaCl); la FIGURA 5.14, muestra la fuerte disminución de R_i a medida que aumenta la

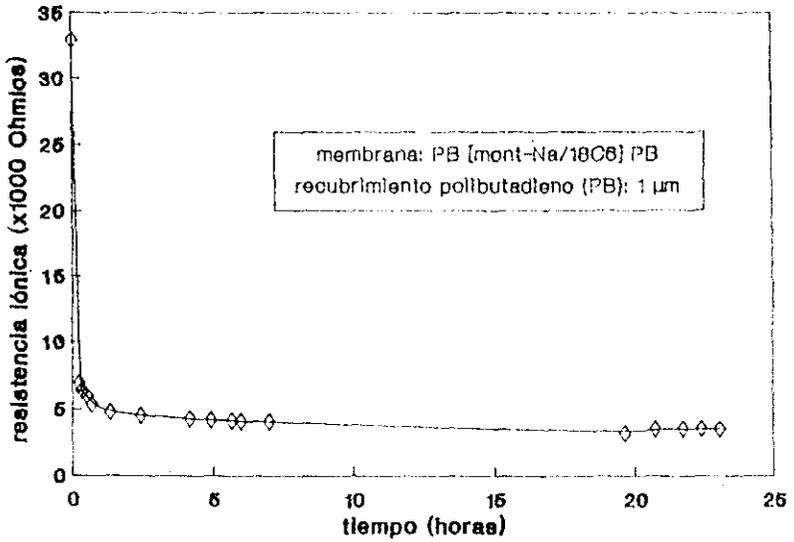


FIGURA 5.13. Cinética correspondiente a la estabilización de los valores de resistencia iónica (R_i) de una membrana del tipo PB(mont-Na/IRC6)PB, (espesor PB: 1 μm) en contacto con una solución acuosa de NaCl 0.01N.

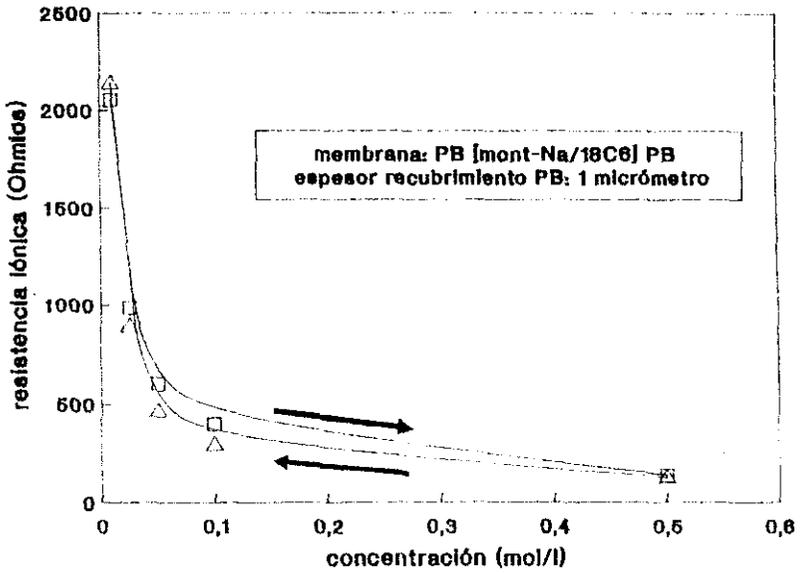


FIGURA 5.14. Variación de los valores de la resistencia iónica (R_i) de una membrana del tipo PB(mont-Na/18C6)PB, (espesor PB: 1 μ m) con la concentración del electrolito (NaCl 0,01N-0,5N).

concentración (de 0,01N a 0,5N), comprobándose que cuando decrece dicha concentración la resistencia aumenta recuperándose el valor inicial. El fenómeno de histéresis es mínimo, lo que indica la operatividad del sistema al poderse recuperar la membrana.

En relación con la naturaleza del electrólito, de gran interés por la potencial selectividad iónica, se han estudiado comparativamente las variaciones de conductividad iónica en presencia de distintas soluciones salinas, una serie homoaniónica (cloruros) de distintos elementos (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$), operando con la membrana basada en el compuesto de intercalación del 18C6 en montmorillonita- Na^+ recubierto con PB. De forma general se aprecia (FIGURA 5.15) que el transporte a través de la membrana está más impedido (valores más elevados de R_i) en aquellos electrólitos constituidos por iones voluminosos. Tanto los cationes (por ejemplo, catión tetrabutilamonio) como los aniones (tetrafenilbotato) se ven afectados en este sentido.

El paso de este tipo de iones debe de estar limitado esencialmente por la textura microporosa atribuible al recubrimiento de PB (efecto "tamiz iónico"). Este efecto queda claramente puesto de manifiesto cuando a un sistema equilibrado, constituido por una membrana PB[montmorillonita- Na^+ /18C6]PB en contacto con una solución 0,01N de NaCl, localizado en la célula electroquímica de medida, se añaden cantidades crecientes de criptando C222; en estas condiciones se observa (FIGURA 5.16) un fuerte aumento de la resistencia iónica de la membrana hasta alcanzar un "plateau" para cantidades añadidas ligeramente superiores a las necesarias para acomplejar a todos los iones en solución. El complejo C222/NaCl en medio acuoso es muy estable ($-\Delta H = 31,88 \text{ KJ/mol}$; $\log K = 3,9$) (IZATT y col., 1985) de forma que puede admitirse que todos los iones Na^+ se encriptan en el ligando formando un macrocatión muy voluminoso, impedido estéricamente para atravesar la membrana. Debe señalarse que el aumento de resistencia no es debido a cambios en la conductividad de la solución electrolítica tras la adición del criptando, ya que el valor de R_i (resistencia iónica de la solución salina) apenas varía (912 Ω en la solución de NaCl; 968 Ω en la misma solución

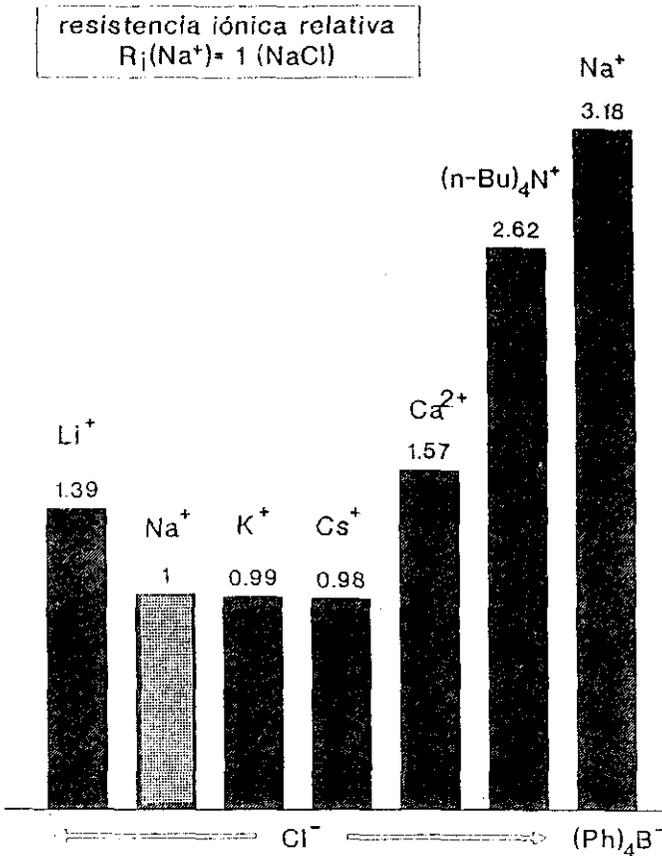


FIGURA 5.15. Resistencia iónica relativa de una membrana del tipo PB(mont-Na/18C6)PB, (espesor PB: 1 μm) en contacto con diferentes electrolitos de concentración 0.01N, referida al valor de R_i correspondiente a la membrana en contacto con NaCl 0.01N.

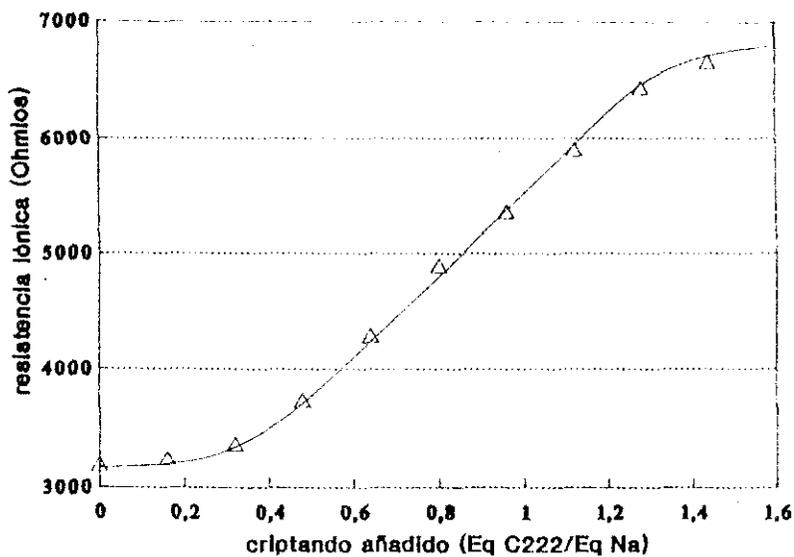


FIGURA 5.16. Variación de la resistencia iónica (R_i) de una membrana del tipo PB(mont-Na/18C6)PB, (espesor PB: 1 μ m) en contacto con una solución acuosa de NaCl 0.01N a la cual se añaden cantidades crecientes del criptando C222.

con el criptando).

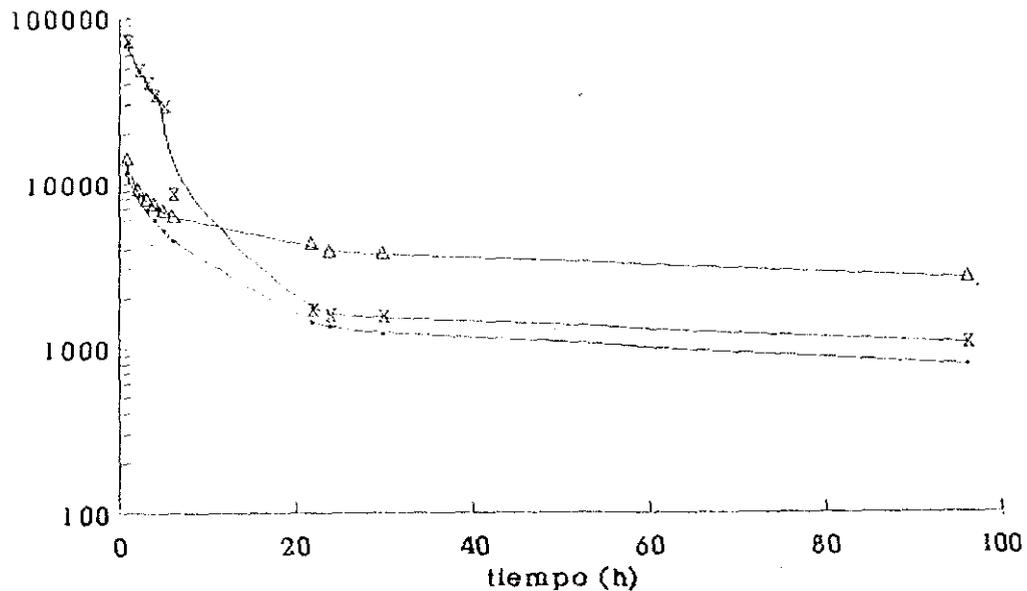
Por otra parte, de acuerdo con los datos mostrados en la FIGURA 5.15, la membrana no muestra una selectividad marcada hacia los iones alcalinos, a excepción del Li^+ , en cuyo caso la resistencia iónica es mayor que la del Na^+ , tomada como referencia. La dificultad de transporte del Li^+ a través del polibutadieno puro se ha explicado en base a la mayor energía de hidratación del ión Li^+ que asociado a su esfera de hidratación ve dificultada su movilidad en el seno del polímero (LEIDHEISER, 1967). Aumentando el espesor del recubrimiento de PB en la membrana, se observa todavía una diferencia más acentuada mostrando un comportamiento próximo al del PB puro. En este sentido, la FIGURA 5.17 muestra la variación de la resistencia iónica de membranas "PB[montmorillonita- Na^+ /18C6]PB" donde el espesor de cada una de las capas de PB es de $5 \mu\text{m}$, frente al tiempo de contacto con soluciones 0,5N de cloruros de Li^+ , Na^+ y K^+ . De esta forma, las membranas estudiadas tienden a valores de R_i estables que siguen la secuencia:

$$R_i(\text{Li}^+) > R_i(\text{Na}^+) \approx R_i(\text{K}^+) \approx R_i(\text{Cs}^+)$$

Resulta interesante observar como la membrana que ha estado expuesta a la solución de LiCl durante varios días, y que presentaba una resistencia iónica estabilizada en torno a un valor de 2650Ω , experimenta una disminución de R_i , que pasa a ser de 2040Ω , si se sustituye la solución electrolítica de LiCl por otra de NaCl de la misma concentración, en pocos minutos. Si se extrae de la célula la solución de NaCl y se vuelve a poner nuevamente la solución de LiCl en contacto con la membrana, se observa como en poco tiempo la membrana recupera el valor inicial de su resistencia iónica.

5.3.3. Mecanismo de transporte a través de las membranas

La información que las medidas de impedancia nos suministran incide de forma inmediata en la conductividad iónica (o en la resistencia) del sistema. Recordemos que este sistema está compuesto por dos fases



--- sol. NaCl 0,5 N -x- sol. KCl 0,5 N -△- sol. LiCl 0,5 N

FIGURA 5.17. Variación con el tiempo de los valores de la resistencia iónica (R_i) de una membrana del tipo PB(mont-Na/18C6)PB, (espesor PB: 5 μ m) en contacto con diferentes electrolitos (LiCl; NaCl; KCl) de concentración 0.01N.

electrolíticas (fases 1 y 2) de idéntica concentración y volumen, separadas por la interfase constituida por el material del cual queremos evaluar sus características como membrana (FIGURA 5.11). El hecho de que exista una conductividad iónica, siempre menor que la del electrólito, indica que este tiene acceso a la interfase poniendo en contacto las fases 1 y 2. De aquí que la mayor o menor facilidad de transporte iónico a través de la interfase, que viene reflejada por los distintos valores de R , determinados, indique la diferente aptitud del material para actuar como membrana iono-selectiva, y que por tanto, a partir de las medidas de impedancia podamos tener información sobre el mecanismo de transporte. El modo operatorio adoptado (identidad entre las fases 1 y 2, sistema de medida mediante 4 electrodos, etc.) implica la ausencia de gradientes de potencial químico entre las dos fases electrolíticas; por lo tanto, puede admitirse que el paso de iones tiene lugar indistintamente y en idéntica extensión entre ambas fases, a partir del momento en que el sistema se encuentre equilibrado. Debe de señalarse que si hubiese gradiente entre las fases 1 y 2 (que es como operan en la práctica las membranas) el transporte de iones se efectuaría sólo de una de las fases a la otra, tendiéndose a igualar los potenciales químicos entre ambas.

Hemos discutido en la Introducción General cuales son los tipos básicos postulados para explicar los mecanismos de transporte de masa a través de membranas. La hipótesis de partida en el diseño de las membranas basadas en materiales de intercalación de compuestos oxietilénicos en silicatos laminares, objeto del presente estudio, toma como base la implicación de este tipo de compuestos en mecanismos de transporte asistido. Así, los éteres corona o el polioxietileno podrían asegurar una asociación con los iones en solución facilitando su transferencia entre las dos interfaces del componente activo de la membrana (montmorillonita/compuesto oxietilénico). Hemos visto, que este componente por si solo no reúne las propiedades adecuadas que se requieren para actuar como membrana, y que se precisa la presencia de un soporte polimérico (en este caso constituido por los recubrimientos de polibutadieno). Idealmente, estos recubrimientos deberían actuar como soportes inertes, siendo el material de intercalación el que regularía exclusivamente el proceso de transporte iónico a través de la membrana. Sin

embargo, el método de preparación de la membrana modifica las características del PB de forma que se aumenta fuertemente la permeabilidad iónica, posiblemente por la creación de "canales a escala molecular" en la eliminación del disolvente, de acuerdo con los valores relativamente bajos de la resistencia iónica determinada mediante EIE. Así, la selectividad iónica observada podría ser explicada, al menos parcialmente, admitiendo la existencia de un efecto de tamiz. La migración del electrólito a través de los canales de la membrana seguiría en nuestro caso un mecanismo de tipo difusional que podría ser incluido en el primer tipo de mecanismo básico (transporte pasivo) propuesto por Strathman (STRATHMAN, 1966). Según este modelo (FIGURA 1.1) sería el recubrimiento de PB el elemento controlante del paso del electrolito impuesto por el tamaño de los canales creados en el polímero; así, tomando como referencia el paso de cloruro sódico entre las fases 1 y 2, se observa cómo electrólitos con iones más voluminosos (tetrabutilamonio y tetrafenilborato) (FIGURA 5.15) ven frenado su transporte a través de la membrana.

El mecanismo de transporte asistido, implicaría la participación del compuesto de intercalación como fase activa (FIGURA 1.1). Debe tenerse en cuenta que dada la gran cantidad de agua retenida por la membrana puede suponerse que esta fase se encuentra en estado coloidal facilitándose su actuación. Centrándonos en el ejemplo del compuesto de montmorillonita- Na^+ /18C6, el éter corona, que puede actuar como acomplejante de iones, e incluso la arcilla por sus propiedades de cambiador iónico, pueden potencialmente actuar como transportadores; se sabe que ambos son selectivos en su interacción con iones. Así, el 18C6 no puede formar complejos con cationes como el tetrabutilamonio y el Ca^{2+} , por lo que el transporte de los mismos a través de la membrana se vería desfavorecido, lo que está de acuerdo con las observaciones experimentales realizadas.

Aunque parece que existen argumentos tanto en pro como en contra de ambos tipos de mecanismos (transporte pasivo y transporte asistido), no se puede asegurar cuál predomina, si bien las diferencias encontradas en el valor de R, cuando se cambia el electrólito NaCl por Na(Ph), B parecen indicar

que el efecto de tamiz de la película de polibutadieno es el más importante. Así mismo, el comportamiento de la membrana frente al paso de iones Li^+ parece estar asociado a la naturaleza de la capa del polibutadieno. Estos resultados apoyarían una mayor participación de un mecanismo de transporte pasivo en estas membranas, frente al mecanismo de transporte asistido.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- 1) Se ha puesto de manifiesto la capacidad que presentan los compuestos oxietilénicos de cadena abierta como los polietilenglicoles (PEGs) y polioxietilenos (POEs) de masa moleculares comprendidas entre $6 \cdot 10^2$ y $6 \cdot 10^6$ u.m.a., para intercalarse en filosilicatos del tipo de las esmectitas a partir de disoluciones en disolventes orgánicos polares.
- 2) La intercalación de los compuestos oxietilénicos (éteres corona y POEs) conlleva el reemplazamiento total o parcial de la esfera de hidratación de los cationes interlaminares del filosilicato; ambos componentes (catión-compuesto oxietilénico) permanecen asociados por interacciones del tipo ión-dipolo.
- 3) Los materiales de intercalación de POE resultantes, presentan un orden de apilamiento que depende de la naturaleza del catión y/o del tamaño de la cadena polimérica; en estos compuestos de intercalación el POE mantiene su estructura helicoidal.
- 4) Los materiales de intercalación de los compuestos polioxietilénicos en muestras homogéneas de montmorillonita conservan la capacidad de intercambio catiónico del silicato anfitrión sin que se aprecien fenómenos de desintercalación; en ciertos casos (por ejemplo, Na^+ por NH_4^+ , y viceversa) se producen cambios reversibles orden-desorden en el apilamiento.
- 5) El proceso de adsorción interlaminares de compuestos oxietilénicos (éteres corona o polioxietileno) es más exotérmico que el correspondiente a la formación del complejo en medio homogéneo; este hecho ha sido explicado teniendo en cuenta la naturaleza diferente del entorno en que se forma el complejo interlaminares (esfera de solvatación, restricciones estéricas, ubicación de las sustituciones isomórficas del silicato, ...).

6) A partir de los valores del desplazamiento químico de la señal RMN (^{23}Na) se ha determinado que existe una competencia entre los oxígenos de las láminas del silicato y los oxígenos del compuesto oxietilénico intercalado para coordinarse a los cationes interlaminares, como por ejemplo el ión Na^+ .

7) Las medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica indican que los materiales de intercalación de compuestos oxietilénicos en filosilicatos exhiben propiedades de conductividad iónica asociada al catión interlaminar (Na^+ , Li^+) mucho más elevadas que la del silicato no intercalado, manteniendo la anisotropía de dicha propiedad inherente al material laminar.

8) La conductividad iónica de los materiales de intercalación viene controlada por el grado de interacción catión-ligando, el cual está a su vez relacionado con la energía de formación del complejo interlaminar determinada a partir de datos de microcalorimetría.

9) En los materiales de intercalación de polioxietileno, la conductividad iónica (exclusivamente catiónica) es del orden de magnitud de la determinada en complejos de dicho polímero con sales metálicas, presentando la ventaja con respecto a estos últimos sistemas, de que la conductividad es operativa a temperaturas mucho más elevadas.

10) Los compuestos de intercalación pueden utilizarse para obtener nuevas membranas compuestas (organo-inorgánicas) aplicando recubrimientos poliméricos (polibutadieno); las membranas así obtenidas muestran una selectividad iónica importante que depende de la naturaleza de los iones (radio iónico) que componen el electrolito.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

ALGER M.S.M. (1989)

"Polymer Science Dictionary", Elsevier Science Publisher LTD, Londres

ANDREI M. y COWIE J.M.G. (1991)

"Polymer electrolytes based on poly-phosphazene with pedant 12-crown-4 groups and monovalent salts"

"3rd. International Symposium on Polymer Electrolytes", Extended abstracts, pág. 39, Annecy (Francia)

ANNABI-BERGAYA F. (1978)

"Organisation de molecules polaires adsorbées par la montmorillonite"

Tesis Doctoral, Universidad de Orleans (Francia)

ARBIZZANI C., MARINANGELI A.M. y MASTRAGOSTINO M. (1991)

"Polymer-based lithium rechargeable batteries. I. Poly N-(3,6-dioxheptyl) pyrrole with $(\text{PEO-SEO})_{26}\text{LiClO}_4$ "

Synthetic Metals, 41-43, 1147

ARMAND M.B. (1983)

"Polymer solid electrolytes. An overview"

Solid State Ionics, 9&10, 745

ARMAND M.B. (1986)

"Polymer electrolytes"

Annu. Rev. Mater. Sci., 16, 245

ARMAND M.B. (1990)

"Polymer with ionic conductivity"

Adv. Mater., 2, 278

- ARMAND M.B., CHABAGNO J.M. y DUCLOT M.J. (1979)
"Fast Ion Transport in Solids". P. Vashista, J.N. Mundy y G.K. Shenoy
Eds., North-Holland, Nueva York, pag. 131-136
- ARMSTRONG R.D., COVINGTON A.K. y EVANS G.P. (1983)
"Mechanistic studies of the valinomycin-based potassium-selective electrode
using AC impedance methods"
J. Electroanal. Chem., 159, 33
- ARMSTRONG R.D. y ASHASSI-SORKABI H. (1987)
"Mobility of Na⁺ in PVC membranes containing valinomycin and di-benzo-1-
crown-6"
Electrochimica Acta, 32, 135
- ARMSTRONG R.D. y HORAVAI G. (1990)
"Review article. Properties of PVC based membranes used in ion-selective
electrodes"
Electrochim. Acta, 35, 1
- ARMSTRONG R.D., HANDYSIDE J.M. y JOHNSON B.W. (1990)
"Factors determining ionic currents in PVC protective coatings"
Corrosion Science, 30, 569
- BALKANSKI M. y DELMAS C. (1989)
"Solid State Ionics", CEE technical report, DGXII
- BARNES W.H. y ROSS S. (1936)
"The diffraction of X-rays by the higher polyethylene glycols and by
polymerized ethylene oxides"
J. Am. Chem. Soc., 58, 1129
- BLUMBERG A.A., POLLACK S.S. y HOEVE C.A.J. (1964)
"A poly(ethylene oxide)-mercuric chloride complex"
J. Polym. Sci. (A), 2, 2499

BONANOS N., STEELE R.C.H. y BUTLER E.P. (1987)

"Applications of Impedance Spectroscopy" en "Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems", Ross McDonald, ed., John Wiley & Sons, Nueva York.

BOUKAMP B.A. (1989)

"Equivalent Circuit (EQUIVCRT.PAS)", Users Manual, 2ª ed., Universidad de Twente, Report CT89/214/12B, Enschede, Holanda

BOWER C.A. y GSCHWEND F.B. (1952)

"Ethylene glycol reaction by soils as a measure of surface area and interlayer swelling"

Soil Sci. Soc. Am. Proc., 16, 342

BRINDLEY G.W. (1966)

"Ethylene glycol and glycerol complexes of smectites and vermiculites"

Clay Min., 6, 237

BRUCE P.G. y WEST A.R. (1983)

"The A-C conductivity of polycrystalline LISICON, $\text{Li}_{2-x}\text{Zn}_x\text{GeO}_4$, and a model for intragranular constriction resistances"

J. Electrochem. Soc., 130, 662

BRUNAUER S., EMMET P.M. y TELLER R.E. (1938)

"Adsorption of gases in multimolecular layers"

J. Am. Chem. Soc., 60, 309

BUSCHMANN H.J. (1985)

"Stabilitätskonstanten und thermodynamische werte für die bildung von 2:1-komplexen von kronenethern mit alkali und eardalkali-ionen in methanol"

Chem. Ber., 118, 2746

BUSCHMANN H.J. (1986a)

"The macrocyclic and cryptate effects. 5. Complexation of alkali ions by macrocyclic and bicyclic ligands in methanol"

Inorg. Chim. Acta, 125, 31

BUSCHMANN H.J. (1986b)

"Complexation of alkali and alkaline-earth cations by polyoxyethylenes in methanol"

Makromol. Chem., 187, 423

CALVET R. y MAMY J. (1971)

"Sur la nature des charges responsables de la conductivité électrique des argiles"

C.R. Acad. Sci. Paris, 273, 1251

CAPUANO F., CROCE F. y SCROSATI B. (1991)

"Composite polymer electrolytes"

J. Electrochem. Soc., 138, 1918

CARTER D.L., HEILMAN M.D. y GONZALEZ C.L. (1965)

"Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals"

Soil Sci., 100, 356

CASABO J., PEREZ-JIMENEZ C., ESCRICHE LL., ALEGRET S., MARTINEZ-FABREGAS E. y TEIXIDOR F. (1990)

"Silver (I) ion selective electrode based on dithiamacrocycles"

Chem. Lett., 7, 1107

CASABO J., ESCRICHE LL., ALEGRET S., JAIME C., PEREZ-JIMENEZ C., MESTRES L., RIUS J., MOLINS E. MIRAVITLLES C. y TEIXIDOR F. (1991)
"Pyridine-based macrocycles containing N, O, and S and their use as ion-selective electrodes. Crystal structure of 15-aza-6-oxa-3,9 dithiabicyclo [9.3.1] pentadeca-1(15),11,13-triene and (15-aza-6-oxa-3,9 dithiabicyclo [9.3.1] pentadeca-1(15),11,13-triene) dichloro copper(II)"
Inorg. Chem., 30, 1893

CASAL B. (1983)

"Estudio de la interacción de compuestos macrocíclicos (éteres corona y criptandos) con filosilicatos"

Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid

CASAL B., RUIZ-HITZKY E., SERRATOSA J.M. y FRIPIAT J.J. (1984)

"Vibrational spectra of ammonium ions in crown-ether-NH₄⁺-montmorillonite complexes"

J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 80, 2225

CASAL B. y RUIZ-HITZKY E. (1985)

"Estudio por espectroscopia IR y UV de la adsorción interlaminar de poliéteres macrocíclicos en filosilicatos"

Opt. Pura Apl., 18, 49

CASAL B. y RUIZ-HITZKY E. (1986)

"Interlayer adsorption of macrocyclic compounds (crown-ethers and cryptands) in 2:1 phyllosilicates. I. Isotherms and kinetics"

Clay Min., 21, 1

CASAL B., RUIZ-HITZKY E., VAN VAECK L. y ADAMS F.C. (1988)

"Laser microprobe mass spectrometry (LMMS) of intracrystalline crown ether and cryptand complexes in layer silicates"

J. Incl. Phenom., 6, 107

CHANDRA S., HASHMI S.A. y PRASAD G. (1990)

"Studies on ammonium perchlorate doped polyethylene oxide polymer electrolyte"

Solid State Ionics, 40, 651

CHATANI Y. y OKAMURA S. (1987)

"Crystal structure of poly(ethylene oxide)-sodium iodide complex"

Polymer, 28, 1815

CHOURABI B. y FRIPIAT J.J. (1981)

"Determination of tetrahedral substitutions and interlayer surface heterogeneity from vibrational spectra of ammonium in smectites"

Clays and Clay Min., 29, 260

COWIE J.M.G. y SADAGHIANIZDEH K. (1988a)

"Ion conduction in mixtures of salts and polyphosphazenes with pendant 16-crown-5 ether groups"

Makromol. Chem. Rapid Commun., 9, 387

COWIE J.M.G. y SADAGHIANIZDEH K. (1988b)

"The effect of spacer length on the conductivity of poly [bis (1,4,7,10,13-pentaoxacyclohexadecane) oxa-phosphazene]-sodium perchlorate mixtures"

Polym. Commun., 29, 126

COWIE J.M.G. y CREE S.H. (1989)

"Electrolytes dissolved in polymers"

Annu. Rev. Phys. Chem., 40, 85

CYGAN A., LUBOCH E. y BIERNAT J.F. (1988)

"The effect of substituents in macrocyclic polyethers containing aromatic rings on ion-selective electrode properties"

J. Incl. Phenom. & Mol. Recogn. Chem., 6, 215

DAVISON W.H.T. (1955)

"Infrared spectra and crystallinity. Part III. Poly(ethylene glycol)"
J. Chem. Soc., 3270

DIAMOND S. y KINTER E.B. (1958)

"Surface area of clay minerals as derived from measurements of glycerol retention"
Clays and Clay Min., 5, 334

DIETHICH B., LEHN J.M. y SAUVAGE J.P. (1973)

"Cryptates. XI. Complexes macrobicycliques: formation, structure, propriétés"
Tetrahedron, 29, 1647

DOBLER M., DUNITZ J.D. y SEILER P. (1974)

"Hydrated sodium thiocyanate complex of 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane"
Acta Crystallogr., 30B, 2741

DOMINGUEZ L. y MEYER W.H. (1988)

"Solid polyelectrolites"
Solid State Ionics, 28-30, 941

DRIOLI E. (1991)

"Inorganic membranes in the food processing and industrial water treatment"
"3^d International Congress on Inorganic Membranes". Extended abstracts, pág. 118, Montpellier (Francia)

DUPON R., WHITEMORE D.H. y SHRIVER D.F. (1981)

"Transference number measurements for the polymer electrolyte poly(ethylene oxide) NaSCN"
J. Electrochem. Soc., 128, 715

EINSET A.G., SCHLINDWEIN W.S., LATHAM R.J., LINDFORD R.G. y PYNENBURG (1991)

"Investigation of ZnBr₂-PEO polymer electrolytes characteristics"

J. Electrochem. Soc., 138, 1569

EVANS J., VICENT C.A. y BRUCE P.G. (1987)

"Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes"

Polymer, 28, 2324

FARMER V.C. (1971)

"The characterization of absorption bands in clay by infrared spectroscopy"

Soil Sci., 112, 62

FELIU S., GALVAN J.C. y MORCILLO M. (1990)

"The charge transfer reaction in Niquist diagrams of painted steel"

Corrosion Science, 20, 1

FERNANDEZ E. y FARIÑA F. (1987)

"Nomenclatura de la Química Orgánica (I.U.P.A.C.). Secciones A, B, C, D, E, F y H". Editores: Consejo Superior de Investigaciones Científicas y Real Sociedad Española de Química, Madrid

FETON D.E., PARKER J.M. y WRIGHT P.V. (1973)

"Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide)"

Polym., 14, 589

FIGUEIREDO GOMES C. (1988)

"Argilas. O que são e para que servem". Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa

FRIPIAT J.J., JELLI A., PONCELET G. y ANDRE J. (1965)

"Thermodynamic properties of adsorbed water molecules and electrical conduction in montmorillonites and silica"

J. Phys. Chem., 69, 2185

FRIPIAT J.J., CHAUSSIDON A. y JELLI A. (1971)

"Chimie-Physique des Phénomènes de Surface. Applications aux Oxydes et aux Silicates". Masson et Cie., Ed., Paris

GABRIELLI C. (1984)

"Identification of electrochemical processes by frequency response analysis", Technical Report 004/83; Universidad P. y M. Curie, Paris

GILES C.H., McEWAN T.H., NAKHAMA S.N. y SMITH D. (1960)

"Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids"

J. Chem. Soc., 3973

GONZALEZ-GARCIA S., SANCHEZ-CAMAZANO M. y DIOS-CANCELA G. (1967)

"Complejos de adsorción de la montmorillonita con dimetilsulfóxido"

An. Edaf. Agrobio., 26, 1255

GREEN-KELLY R. (1952)

"Irreversible dehydration in montmorillonite"

Clay Min. Bull., 1, 221

GUTIERREZ E. (1989)

"Reacciones de transposición en espacios intracrystalinos de materiales inorgánicos. Activación por microondas"

Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid

HENDRICKS S.B. (1942)

"Lattice structure of clay minerals and some properties of clays"
J. Geolog., 50, 276

HERZBERG G. (1945)

"Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand ed.,
Nueva York

HOFFMAN U., ENDEL K. y WILL D. (1933)

"Kristallstruktur und quelling von montmorillonite"
Z. Krist., 86, 106

HOFFMAN U. y KLEMEN (1950)

"Verlust der austauschfähigkeit von lithiumionen an bentonit durch"
Z. Anorg. Chem., 262, 95

HUNTER C.C., SINCLAIR D.C., WEST A.R. y HOOPER A. (1988)

"A.C. Impedance studies of the lithium/polymer electrolyte interface in
solid-state lithium cells"
J. Power Source. 24, 157

IRVINE J.T.S., SINCLAIR D.C. y WEST A.R. (1990)

"Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy"
Adv. Mater., 2, 132

ITOH T., SDEKI K., KOHM K. y KOSEKI K. (1969)

"Immobilization of polymeric electrolytes in a microporous membrane"
J. Electrochem. Soc., 136, 3551

IWAMOTO R., SAITO Y., ISHIHARA H. y TADODORO H. (1968)

"Structure of poly(ethylene oxide) complex. II. Poly(ethylene oxide)-
mercuric chloride complex"
J. Polym. Sci. Part 2, 6, 1309

IZATT R.M. y CHRISTENSEN J.J. (Editores), (1979 y 1981)

"Progress in Macrocyclic Chemistry", Vol. I y II. John Wiley & Sons ed., Nueva York

IZATT R.M., BRADSHAW J.S., NIELSEN S.A., LAMB J.D. y CHRISTENSEN J.J. (1985)

"Thermodynamic and kinetic data for cation-macrocycle interaction"
Chem. Rev., 85, 271

IZATT R.M., CLARK G.A., LAMB J.D., KING J.E. y CHRISTENSEN J.J. (1986)

"Log K, ΔH and $T\Delta S$ values for the reaction of several uni and bivalent metal ions with several unsubstituted cyclic polyethers and their benzo substituted derivates"
Thermochim. Acta, 97, 115

IZATT R.M., LINAH G.C., BIERNAT J.F., BOCHENSKA M., BRUENING R.L., BRADSHAW J.S. y CHRISTENSEN J.J. (1989)

"Proton-ionizable crown compounds. 17. Transport studies of alkali metal ions in a $H_2O-CH_2Cl_2-H_2O$ liquid membrane system by macrocycles containing two sulfoamide groups derived from o- and m-phenylene diamine"
J. Incl. Phenom. & Mol. Recogn. Chem., 7, 487

KATO Y., WATANABE M. y OGATA N. (1990)

"Ionic transport number of network PEO electrolytes"
Solid State Ionics, 40&41, 632

KAWADA T., TOKOKAWA H. y DOKIYA M. (1988)

"Ionic conductivity of montmorillonite/alkali salt mixtures"
Solid State Ionics, 28-30, 210

KIMURA K., MAEDA T., TAMURA H. y SHONO T. (1979)

"Potassium-selective PVC membranes electrodes based on bis and poly(crown ether)s"

J. Electroanal. Chem., 95, 91

KIMURA K. y SHONO T. (1982)

"Use of crown ethers in liquid chromatography"

J. Liq. Chromatog., 5, 223

KIMURA K., HARINO H., NAKAJIMA M. y SHONO T. (1985)

"Drastic effect of crown complexing cation in reversed-phase liquid chromatography using poly(crown ether)-immobilized silica"

Chem. Lett., 747

KINTER E.B. y DIAMOND S. (1958)

"Gravimetric determination of monolayer glycerol complexes of clay minerals"

Clays Clay Min., 5, 318

KIPLING J.J. (1965)

"Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes". Academic Press ed., Londres

KUUTTI L.M.A. y SEPPÄLÄ J.V. (1990)

"Conformational analysis of some ion-conducting helix polyethers by molecular modelling"

Solid State Ionics, 39, 151

LAMB J.D., IZATT R.M., SWAIN C.S. y CHRISTENSEN J.J. (1960)

"A systematic study of the effect of macrocycle ring size and donor type on the log K, ΔH , and ΔS of reactions at 25°C in methanol of mono and divalent cations with crown ethers"

J. Am. Chem. Soc., 102, 475

LAPERCHE V., LAMBERT J.F., PROST R. y FRIPIAT J.J. (1990)
"High-resolution solid-state NMR of exchangeable cations in interlayer surface of a swelling mica: ^{23}Na , ^{111}Cd and ^{133}Cs vermiculites"
J. Phys. Chem., 94, 8821

LEHN J.M. y SAUVAGE J.P. (1971)
"Cation and cavity selectivities of alkali and alkaline-earth "cryptates""
Chem. Comm., 440

LEIDHEISER H.Jr. (ed.) (1981)
"Corrosion Control by Organic Coatings", National Association of Corrosion Engineers, Houston

LEIDHEISER H.Jr. (1987)
"Cathodic delamination of polybutadiene from steel. A review"
J. Adhes. Sci. Technol., 1, 79

LINDQVIST S.A. (1985)
"Theory of dielectric properties of heterogeneous substances applied to water in a paint film"
Corrosion (NACE), 41, 69

LOGUET-ESCARD J., MERING J. y BRINDLEY G.W. (1960)
"Analyse des profils des bandes de diffraction bidimensionnelle dans la montmorillonite. Influence des cations échangeables"
C.R. Acad. Sci. Paris, 251, 106

LUCA V., CARDILE C.M. y MEINHOLD R.H. (1969)
"High-resolution multinuclear NMR study of cation migration in montmorillonite"
Clay Min., 24, 115

MAEGDEFRAU E. y HOFFMAN V. (1937)

"Die kristallstruktur des montmorillonits"

Z. Krist., 98, 299

MARTIN R.T. (1955)

"Ethylene glycol reaction by clays"

Soil Sci. Soc. Am. Proc., 19, 160

MASHALL C.E. (1935)

"Layers lattice and base-exchange clays"

Z. Krist., 91, 433

McCALLUM J.R. y VICENT C.A. (1989)

"Polymer Electrolyte Reviews-2". Ed. Elsevier, Amsterdam

McDONALD J.R. (1987)

"Impedance Spectroscopy. Emphasizing Solid Materials and Systems". John

Wiley & Sons Inc., Nueva York

McDONALD J.R. y FRANCESCHETTI D.R. (1991)

"Precision of impedance spectroscopy estimates of bulk, reaction rate, and diffusion parameters"

J. Electroanal. Chem., 307, 1

McEWAN D.M.C. (1951)

"X-Ray Identification an Crystal Structures of Clay Minerals. "cap. 4

"Montmorillonite Minerals (Montmorilloids)". Ed. G.B. Brindley, Londres

McKENZIE R.C. (ed.) (1970)

"Differential Thermal Analysis", Academic Press, Londres y Nueva York

MERING J. (1975)

"Soil Componets. Vol. II. Inorganic Components". cap. 4 "Smectites". Ed.

J.E. Giesiking, Springer-Verlag, Nueva York

MERING J. y OBERLIN A. (1967)

"Electron-optical study of smectites"

Clay & Clay Min. (15th Nat. Conf.), 27, 3

MICHAUX G. y REISSE J. (1982)

"Solution thermodynamic studies. Enthalpy-entropy compensation for the complexation reaction of some crown ethers with alkaline cation: a quantitative interpretation of the complexing properties of 18-crown-6"

J. Am. Chem. Soc., 104, 6895

MORF W.E. (ed.) (1981)

"The Principles of the Ion-Selective Electrodes and of Membranes Transport", Elsevier, Nueva York

MORTLAND M.M. (1970)

"Clay organic complexes and interactions"

Adv. Agronomy, 22, 75

MUDLER W.H. y SLYTERS J.H. (1988)

"An explanation of depressed semi-circular arcs in impedance plots for irreversible electrode reactions"

Electrochim. Acta, 30, 303

MURPHY D.W. y CHIRSTIAN P.A. (1979)

"Solid estate electrodes for high energy bateries"

Science, 205, 651

NAKAMOTO K. (1963)

"Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 2ª ed., Wiley ed., Nueva York

NAKAMURA T., YUMOTO Y. y IZUTSU K. (1982)

"Potentiometric study of thermodynamic parameters of complexing of lithium ion-basic aprotic solvents and sodium ion-macrocyclic polyethers in acetonitrile"

Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 1850

NORRISH K. (1954)

"The swelling of montmorillonite"

Discuss. Faraday Soc., 18, 126

OBERLIN A. y MERING J. (1962)

"Observations en microscopie et microdiffraction electronique sur la montmorillonite-Na"

J. Microscopie, 1, 107

OXTON I.A., KNOP O. y FALK M. (1975a)

"Infrared spectra of the ammonium ion in crystals. I. Ammonium hexachloroplatinate (IV) and hexachlorotellurates (IV)"

Can. J. Chem., 53, 2675

OXTON I.A., KNOP O. y FALK M. (1975b)

"Infrared spectra of the ammonium ion in crystals. II: The ammonium ion in trigonal environments, with a consideration of hydrogen bonding"

Can. J. Chem., 53, 3394

PAPKE B.L., RATNER M.A. y SHRIVER D.F. (1981)

"Vibrational spectroscopy and structure of polymer electrolytes. poly(ethylene oxide) complexes of alkali metal salts"

J. Phys. Chem. Solids, 42, 493

PAPKE B.L., RATNER M.A. y SHRIVER D.F. (1982)

"Conformation and ion-transport models for the structure and ionic conductivity in complexes of polyethers with alkali metal salts"

J. Electrochem. Soc., 29, 1694

PARFITT R.L. y GREENLAND D.J. (1970a)

"The adsorption of poly(ethylene glycols) on clay minerals"

Clay Min., 8, 305

PARFITT R.L. y GREENLAND D.J. (1970b)

"Adsorption of water by montmorillonite-poly(ethylene glycol) adsorption products"

Clay Min., 8, 317

PARK C.H. y SIMMONS H.E. (1968)

"Macrobicyclic amines. I. "Out-in" isomerism of 1(k+2)-diazabicyclo k,l,m alkanes"

J. Am. Chem. Soc., 90, 2428

PARKER J.M., WRIGHT P.V. y LEE C.C. (1981)

"A double helical model of some alkali metal ion-poly(ethylene oxide) complexes"

Polymer, 22, 1305

PAULING L. (1966)

"The Nature of the Chemical Bond", 3ª edición, Cornell University Press, Nueva York

PEDERSEN C.J. (1967)

"Cyclic polyethers and their complexes with metal salts"

J. Am. Chem. Soc., 89, 7017

PEDERSEN C.J. y FRENSDORFF H.K. (1972)

"Macrocyclic polyethers and their complexes"

Angew. Chem. (Intern. Ed.), 11, 16

PLOCHARSKI J. y WIECZOREK W. (1988)

"Poly(ethylene oxide) (PEO) based composite solid electrolyte containing NASICON"

Solid State Ionics, 29-30, 979

PROST (1975)

"Study of clay hydration: the water-mineral interactions and the water retention mechanism. II. Study of a smectite (hectorite)"

Ann. Agron., 26, 463

RATNER M.A. y SHRIVER D.F. (1988)

"Ion transport in solvent-free polymers"

Chem. Rev., 88, 109

RAUSELL-COLOM J.A. y SERRATOSA J.M. (1987)

"Reactions of clays with organic substances" en "Chemistry of Clays and Clay Minerals" pág. 371, A.C.D. Newman ed., Londres

RAVAINE D., SEMINEL A., CHARBOUILLOT Y. y VICENS M. (1984)

"A new family of organically modified silicates prepared from gels"

J. Non-Cryst. Solids, 63, 210

REYNODLS R.C. (1965)

"An X-ray study of an ethylene glycol montmorillonite"

Am. Min., 50, 990

ROSS G.I. y MORTLAND M.M. (1966)

"A soil beidellite"

Soil Sci. Soc. Am. Proc., 30, 337

RUIZ-HITZKY E. y CASAL B. (1978)

"Crown ether intercalations with phyllosilicates"

Nature, 276, 596

RUIZ-HITZKY E. y CASAL B. (1986)

"Intracrystalline complexation by crown ethers and cryptands in clay minerals", en "Chemical Reactions in Organic and Inorganic Constrained Systems", pag. 179, R. Setton ed., D. Reidel Pub. Comp. Holland

SAITO H. y TABETA R. (1987)

"A high resolution ^{23}Na NMR study of sodium complexes with ionophores in solution. Stability of complexes as viewed from displacement of ^{23}Na chemical shifts as referred to those in the solid state"

Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 61

SALUJA P.P.S., OSCARSON D.W., MILLER H.G. y LEBLANC J.C. (1987)

"Rapid determination of surface areas of mineral powders using adsorption calorimetry"

Proc. Int. Clay Conf., Denver 1985, Clay Min. Soc., 267

SERRATOSA J.M. (1965)

"Use of infrared spectroscopy to determine the orientation of pyridine sorbed on montmorillonite"

Nature, 208, 679

SERRATOSA J.M., RAUSELL-COLOM J.A. y SANZ J. (1984)

"Charge density and its distribution in phyllosilicates: effect on the arrangement and reactivity of adsorbed species"

J. Mol. Catal., 27, 225

SHEN-LUO X. y CAMMAN K. (1987)

"Apparent ion-exchange current densities at valinomycin-based potassium ion-selective PVC membranes obtained with an AC-impedance method"

J. Electroanal. Chem., 229, 249

SLADE R.C.T., BARKER J., HIRST P.R. y HALSTEAD T.K. (1987)

"Conduction and diffusion in exchanged montmorillonite clays"

Solid State Ionics, 24, 289

SOMA Y., SOMA M. y HARADA I. (1984)

"The reaction of aromatic molecules in the interlayer of transition-metal ion-exchanged montmorillonites studied by resonance raman spectroscopy. 1. Benzene and p-phenylenes"

J. Phys. Chem., 88, 3034

SØRENSEN P.R. y JACOBSEN T. (1982)

"Conductivity, charge transfer and transport number-an AC-investigation of the polymer electrolyte LiSCN-poly (ethylene oxide)"

Electrochim. Acta, 27, 1671

STAIENER M., HARDY L.C., WHITMORE D.H. y SHRIVER D.F. (1984)

"Stoichiometry formation and conductivity response of amorphous and crystalline complexes formed between poly(ethylene oxide) and ammonium salts: PEO, NH₄SCN and PEO, NH₄SO₃CF₃"

J. Electrochem. Soc., 131, 784

STANDISH J.V. y LEIDHEISER H.Jr. (1981)

"Properties and behavior of corrosion-protective organic coatings as determined by electrical impedance measurements", en "Corrosion Control by Organic Coatings" Leidheiser ed., NACE, Houston

STRATHMANN H. (1983)

"Synthetic Membranes and their Preparation" en "Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications", NATO ASI Series. P.M. Bungay, H.K. Lonsdale y M.N. de Pinho ed., D. Reidel Pub. Com., Dordrecht

STRZECBICKI J. y BARTSCH R.A. (1982)

"Transport of alkali metal cations across liquid membranes by crown ether carboxylic acids"

J. Memb. Sci., 10, 35

SUNG C., SOBARZO M.R. y MERRILL E.W. (1990)

"Synthesis and characterization of polymer networks made from poly(ethylene oxide) and polysiloxane"

Polymer, 31, 556

TABETA R. y SAITO H. (1985)

"A high-resolution ^{13}C NMR study of some ethylene oxide oligomers, cryptands and crown ethers complexed with a variety of metal ions in the solid state. Conformational change of ligand molecules as viewed from the conformation-dependent displacements of ^{13}C chemical shifts"

Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 3215

TABETA R., AIDA M. y SAITO H. (1986)

"A high-resolution solid-state ^{23}Na -NMR study of sodium complexes with solvents, small ligand molecules and ionophores. ^{23}Na chemical shifts as means for identification and characterization of ion-ion, ion-solvent, and ion-ligand interactions"

Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 1957

TADOKORO H., CHATANI Y., YOSHIHARA T., TAHARA S. y MURAHASHI S. (1964)

"Structural studies on polyethers $(-\text{CH}_2)_n\text{O}$. II. Molecular structure of polyethylene oxide"

Makromol. Chem., 74, 109

TAKAHASHI Y., SUMITA I. y TADOKORO H. (1973)

"Structural studies of polyethers. IX. Planar zigzag modification of poly(ethylene oxide)"

J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 11, 2113

TARDY Y., LESNIAK P., DUPLAY J. y PROST R. (1980)

"Etude de l'hydratation des argiles: interactions eau-minéral et mécanisme de la rétention de l'eau. II. Etude d'une smectite (hectorite)"

Ann. Agron., 26, 463

THENG B.K.G. (1974)

"The Chemistry of Clay-Organic Reactions"

Adam Hilger ed., Londres

THENG B.K.G. (1979)

"Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes", Elsevier Sci. Pub.

Com. ed., Nueva York

TRUTER M.R. (1973)

"Structures of organic complexes with alkali metal ions"

Struct. & Bonding, 16, 71

VAN OLPHEN H. (1977)

"An Introduction to Clay Colloid Chemistry" (2ª ed.), John Wiley & Sons

ed., Nueva York

VÖGTLE F. (Ed.) (1982)

"Topics in Current Chemistry. Host Guest Complex Chemistry. II.", Spinger-

Verlag, Berlin-Heidelberg

WANG W.L. y LIN F.L. (1990)

"Behaviour of liquid-like conduction for solid state electrolyte on montmorillonite"

Solid State Ionics, 40&41, 125

WELLS A.F. (1975)

"Structural Inorganic Chemistry", 4ª edición, Oxford University Press,

Londres

WEISS CH.A., KIRKPATRICK R.J. y ALTANER S.P. (1990a)

"The structural environments of cations adsorbed on clays: ¹³³Cs variable-temperature MAS-NMR spectroscopy study of hectorite"

Geochim. Cosmochim. Acta, 54, 1655

WEISS CH.A., KIRKPATRICK R.J. y ALTANER S.P. (1990b)

"Variations in interlayer cation sites of clay minerals as studied by ¹³³Cs MAS nuclear magnetic resonance spectroscopy"

Am. Miner., 75, 970

WEST A.R. (1984)

"Basic Solid State Chemistry", John Wiley & Sons ed., Nueva York

WEST A.R. (1990)

"Solid State Chemistry and its Applications", John Wiley & Sons ed., Nueva York

WIECZOREK W., SUCH K., WYCISLIK H. y PLOCHARSKI J. (1989)

"Modifications of crystalline structure of PEO polymer electrolytes with ceramic additives"

Solid State Ionics, 36, 225

WRIGHT P.V. (1975)

"Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide)"

Br. Polym. J., 7, 319

WRIGHT P.V. (1976)

"An anomalous transition to a lower activation energy for the electrical conduction above the glass-transition temperature"

J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 14, 955

XIE S.L. y CAMMANN K. (1987)

"Apparent ion-exchange current densities at valinomycin-based potassium ion-selective PVC membranes obtained with AC-impedance method"

J. Electroanal. Chem., 229, 249

XIE S.L. y CAMMANN (1988)

"The determination and characterization of apparent ion-exchange currents at PVC/water interfaces"

J. Electroanal. Chem., 245, 117

YOKOYAMA M., ISHIHARA H., IWAMOTO R. y TADOKORO H. (1969)

"Structure of poly(ethylene oxide) complex. III. Poly(ethylene oxide)-mercuric chloride complex. Tipe II."

Macromol., 2, 184

YOSHIHARA T., TADOKORO H. y MURAHASHI S. (1964)

"Normal vibrations of the polymer molecules of helical conformation. IV. Polyethylene oxide and polyethylene -d, oxide"

J. Chem. Phys., 41, 2902

ZAHURAK S.M., KAPLAN M.L., RIETMAN E.A., MURRAY D.W. y CAVA R.J. (1968)

"Phase relationships and conductivity of the polymer electrolytes poly(ethylene oxide)/lithium tetrafluoroborate and poly(ethylene oxide)/lithium trifluoromethane sulfonate"

Macromolecules, 21, 654