



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 362 597**

② Número de solicitud: 200931250

⑤ Int. Cl.:  
**C01B 33/44** (2006.01)  
**C02F 1/42** (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **23.12.2009**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **08.07.2011**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**08.07.2011**

⑰ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)** (Titular al 80 %)  
**c/ Serrano, 117**  
**28006 Madrid, ES**  
**Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia** (Titular al 20 %)

⑱ Inventor/es: **Orta Cuevas, María del Mar;**  
**Alba Carranza, María Dolores;**  
**Castro Arroyo, Miguel Ángel;**  
**Pazo Zaruma, Mery Carolina y**  
**Pavón González, Esperanza**

⑳ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑳ Título: **Nanogalerías de organomicas, procedimiento de obtención y su aplicación en descontaminación.**

㉑ Resumen:

Nanogalerías de organomicas, procedimiento de obtención y su aplicación en descontaminación.

La presente invención se refiere a un filosilicato que comprende láminas de micas de alta carga expansibles e, intercalados entre dichas láminas, cationes de (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) alquildecilamonio. La presente invención también se refiere al procedimiento de adsorción de dichos cationes de alquildecilamonio entre las láminas de mica, y a su uso en la descontaminación de contaminantes orgánicos.

ES 2 362 597 A1

**DESCRIPCIÓN**

Nanogalerías de organomicas, procedimiento de obtención y su aplicación en descontaminación.

5 La presente invención se refiere a un filosilicato que comprende láminas de micas de alta carga expansibles e, intercalados entre dichas láminas, cationes de (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) alquildecilamonio. La presente invención también se refiere al procedimiento de adsorción de dichos cationes de alquildecilamonio entre las láminas de mica, y a su uso en la descontaminación de contaminantes orgánicos.

10 **Estado de la técnica anterior**

La nanociencia y los nanomateriales se han identificado en todo el mundo como claves para inaugurar una nueva generación de dispositivos, con propiedades y funcionalidades revolucionarias. Los sólidos nanoestructurados basados en silicatos laminares de la familia de las esmectitas (filosilicatos) son materiales de interés creciente basado en sus características estructurales y sus aplicaciones funcionales. Entre estos compuestos, los nanocompuestos de polímero-arcilla que implican diferentes polímeros y sustratos inorgánicos (esmectitas) se han estudiado ampliamente. En este sentido, el conocimiento de la adsorción de tensioactivos catiónicos por silicatos laminares es de gran importancia debido al uso extenso de estos compuestos en actividades domésticas e industriales, (W.M. Linfield, In Cationic surfactants; Jungermann, Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1970), y a la presencia de dichos silicatos en suelos, subsuelos y sedimentos.

Además, estudios recientes han sugerido el uso potencial de tensioactivos catiónicos en el remedio de subsuelos y acuíferos contaminados, (Jaynes, W. F.; Boyd, S. A. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1991, 55, 43 y Burris, D. R.; Antworth, C. P. *J. Contam. Hydrol.* 1992, 10, 325). La síntesis de organomicas con una alta concentración de cationes tensioactivos en la interlámina y una composición homogénea de la misma que minorice la presencia de cationes inorgánicos, asegura un ambiente hidrófobo apropiado para la exitosa eliminación de contaminantes orgánico en medios acuosos. Sin embargo, la tecnología de adsorción en la eliminación de compuestos orgánicos requiere establecer condiciones de operación adecuadas (tipo de reactor (lecho empacado o lecho fluidizado ó por lotes), tipo de solvente, rango de concentraciones del compuesto orgánico y tamaño de partículas). Por ejemplo, el rango de concentraciones del fenol, benceno y tolueno utilizado se encuentra entre 20-200 mg/l. Los solutos orgánicos como los fenoles muestran fuerte adsorción por el soluto, sin embargo también se manifiestan efectos competitivos con el agua (solvente). La adsorción también puede estar afectada por efectos intrapartículas.

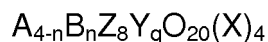
Es bien conocido que la adsorción de tensioactivos en sustratos minerales está regida principalmente por interacciones electrostáticas e hidrófobas (Cases, J. M.; Villieras, F. *Langmuir*, 1992, 8, 1251), y que los factores principales que intervienen son en primer lugar las interacciones electrostáticas entre el grupo de cabeza del tensioactivo y la superficie, en segundo lugar la interacción entre las colas y por último la repulsión electrostática entre los grupos de cabeza.

40 **Descripción de la invención**

La presente invención propone una alternativa al estado de la técnica actual, proporcionando un filosilicato de alta capacidad de intercambio catiónico para la descontaminación de compuestos orgánicos.

45 La presente invención proporciona un filosilicato que comprende láminas de mica e, intercalados entre dichas láminas, cationes de (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) alquildecilamonio. La presente invención también proporciona un procedimiento para la adsorción de los cationes de alquildecilamonio entre las láminas de mica, y a un uso de dicho filosilicato en la descontaminación de contaminantes orgánicos.

50 Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un filosilicato de fórmula I:



55

(I)

60 donde A es sodio, potasio o cualquiera de sus combinaciones,

B es un catión de alquildecilamonio (C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>),

Y se selecciona de entre aluminio, magnesio, hierro o cualquiera de sus combinaciones,

65 Z se selecciona de entre silicio, aluminio, hierro (III), titanio o cualquiera de sus combinaciones,

X se selecciona de entre flúor, hidróxido, oxígeno, cloro o cualquiera de sus combinaciones,

## ES 2 362 597 A1

n es entre 1 a 4, y

q es entre 4 y 6.

5

El término “alquilo” se refiere, en la presente invención, a cadenas alifáticas, lineales o ramificadas, preferiblemente lineales, que tienen de 6 a 22 átomos de carbono. Más preferiblemente el grupo alquilo tiene entre 12 y 18 átomos de carbono y aún más preferiblemente entre 14 y 16 átomos de carbono.

10 En una formulación preferida Y es magnesio.

En otra formulación preferida Z es una combinación de silicio y aluminio, estando en una realización más preferida ambos, silicio y aluminio en la misma proporción, es decir  $Z_8$  es  $[\text{Si}_4\text{Al}_4]$ .

15 X es preferiblemente flúor.

Una organomica en una formulación preferida es una organo-fluoromica de fórmula  $A_{4-n}B_n[[\text{Si}_4\text{Al}_4][\text{Mg}_6]\text{O}_{20}\text{F}_4]$ .

20 Preferiblemente A es sodio, y n, en el caso de una sustitución completa del alquildecilamonio por el sodio, es preferiblemente igual a 4.

B es preferiblemente el catión de ( $\text{C}_{14}$ - $\text{C}_{16}$ ) alquildecilamonio.

25 La estructura cristalina de este material consiste en capas bidimensionales (grosor: 0,94-0,98 nm) formadas por fusión de dos láminas tetraédricas de sílice con una lámina octaédrica de compartición de aristas de magnesio. El apilamiento posterior de estas capas conduce a huecos o galerías de van der Waals. Estas galerías (referidas alternativamente como interláminas) están ocupadas por cationes  $\text{Na}^+$ , que compensan la deficiencia de carga que se genera por sustitución isomorfa de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  en la lámina tetraédrica. El espacio interlaminar puede modificarse por reacciones de intercambio iónico que afectan al intercambio de cationes inorgánicos por moléculas tensoactivas para formar una organomica altamente cargada, en la presente invención el tensoactivo es un alquildecilamonio.

30 En la presente invención se entiende como “tensoactivo” sustancias que reducen la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases, mediante la adsorción de estas moléculas en la interfase. Estas propiedades se deben a su estructura: los tensoactivos se componen de una parte hidrófoba y un resto hidrófilo, lo que los convierte en moléculas antipáticas. Según las propiedades de disociación del tensoactivo en presencia de agua se clasifican en iónicos o no-iónicos; y dentro de los iónicos según la carga que posea la parte que presenta la actividad de superficie serán aniónicos, catiónicos o anfóteros. En la presente invención la molécula tensoactiva empleada es n- alquildecilamonio, catiónica.

40 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere al uso de un filosilicato según se ha descrito anteriormente, como intercambiador catiónico para la descontaminación de contaminantes orgánicos.

Dichos contaminantes orgánicos preferiblemente se seleccionan de la lista que comprende contaminantes orgánicos no iónicos (NOCs), herbicidas, fungicidas, tintes e insecticidas. Más preferiblemente los NOCs se seleccionan de la lista que comprende benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, (conocidos como BETEX) y fenol.

Preferiblemente el contaminante orgánico está en medio acuoso.

50 El éxito del uso del filosilicato de la presente invención como descontaminante depende, por tanto, de la sustitución de cationes inorgánicos y de la estabilidad del complejo mica-tensoactivo. Siendo la capacidad de descontaminación mayor cuanto mayor sea la sustitución de los cationes, es decir, será mejor descontaminante cuando n es 4, que cuando n es 3, 2 ó 1, decreciendo su capacidad intercambiadora de cationes según decrece n.

55 Se entiende por “capacidad de intercambio catiónico” (CIC) como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber a un determinado pH. En concreto, en la presente invención preferiblemente se trabaja a pH neutro, para no modificar la estructura del silicato.

La capacidad de intercambio de cationes se satisface completamente cuando  $\text{C}_{14}$ -Mica-4 y  $\text{C}_{16}$ -Mica-4.

60 Entre los silicatos laminares, la mica sintética altamente cargada usada para la síntesis de organomicas es  $\text{Na}_4[\text{Si}_4\text{Al}_4][\text{Mg}_6]\text{O}_{20}\text{F}_4$  (Na-Mica-4). El silicato como tal tiene las galerías (referidas alternativamente como interlámina) ocupadas por cationes  $\text{Na}^+$ . El espacio interlaminar se puede modificar a través de reacciones de intercambio iónico en las que es posible el intercambio de cationes inorgánicos por moléculas de tensoactivo y puede sintetizarse una organomica altamente cargada, lo que confiere una alta capacidad de hinchamiento e intercambio iónico, lo que la hace potencialmente útil para la eliminación de contaminantes perjudiciales como cationes radiactivos, metales pesados, compuestos orgánicos y biomoléculas.

## ES 2 362 597 A1

La reacción de intercambio entre cationes de sodio y alquildecilamonio provoca un aumento en la separación basal (desde 36,26 Å (C<sub>12</sub>) hasta 46,02 Å (C<sub>18</sub>)). Por tanto, la separación basal depende directamente de la longitud del eje de alquilamonio y del ángulo de inclinación ( $\alpha$ ) con la superficie sólida; los valores de  $\alpha$  calculados en los ejemplos de la presente invención para la Cn-Mica-4 muestra que el ángulo de inclinación aumenta cuando disminuye la longitud de la cadena de alquilo, esto permite que el tensioactivo se aloje en un paquete cerrado y ordenado.

Un aumento en la longitud de la cadena de alquilo implica una concentración de protones más elevada y en consecuencia interacciones bipolares más intensas. Como se describe en los ejemplos, se muestra una alta capacidad de la organomica descrita en la presente invención para la eliminación de contaminantes orgánicos. Siendo la capacidad de sorción del tolueno y el benceno acusadamente superior que las mostradas por organoarcillas y organosuelos.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un filosilicato según se ha descrito anteriormente, que comprende las etapas:

- a. Protonación de los grupos amino neutros de alquildecilamonio (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>),
- b. adición a la disolución de la etapa (a) de una mica de fórmula II,



(II)

A, Y, Z, X y q toman los valores descrito con anterioridad,

- c. adición al producto obtenido en la etapa (b) en un medio líquido y posterior centrifugado,
- d. secado del sólido obtenido en la etapa (c) a temperatura ambiente, siendo dicha temperatura superior a 15°C.

La mica, de fórmula II, empleada es preferiblemente una fluoromica de fórmula Na<sub>4</sub>[[Si<sub>4</sub>Al<sub>4</sub>][Mg<sub>6</sub>]O<sub>20</sub>F<sub>4</sub>] (Na-Mica-4).

Para optimizar la generación de nanogalerías organofílicas en la Na-Mica-4, se efectúa una reacción de intercambio catiónico entre la mica y un exceso de la sal de alquildecilamonio.

En una formulación preferida la etapa (c) se repite al menos 2 veces, con el mismo o distinto medio líquido.

Por ejemplo, en la etapa (c) en el caso de realizarse dos veces consecutivas, en la primera se adiciona agua caliente desionizada, se agita y posteriormente se centrifuga la suspensión formada, la etapa (c) se repite, pero en este caso se adiciona al producto obtenido anteriormente una mezcla de etanol-agua (en relación 1:1) se deja en agitación una hora y posteriormente se separa por centrifugación el precipitado de organomica. Se repiten los procesos de lavado hasta asegurar que la muestra está libre de cloruros.

La protonación de la etapa (a) se realiza preferiblemente en medio ácido, pudiendo ser cualquier ácido o compuesto con la capacidad de ceder protones a la amina, es decir, cualquier ácido prótico. En la presente invención se usa más preferiblemente ácido clorhídrico, preferiblemente una disolución diluida, en una concentración de 0,1 M.

En la presente invención se entiende por "ácido prótico", aquel ácido con la capacidad de ceder protones según el pH en que se encuentre.

Las etapas (a), (b) o ambas, se realizan preferiblemente en caliente durante tiempos entre 1 y 5 horas, y a temperaturas en el intervalo entre 50 y 80°C.

La etapa (c) también se puede realizar por mezclado en caliente de la etapa (c) durante tiempos entre 10 min y 2 horas, y a temperaturas en el intervalo entre 20°C y 70°C.

El centrifugado de la etapa (c) se realiza preferiblemente entre 7000-9000 r.p.m. durante tiempos entre 20 y 30 min y a temperaturas entre 4 y 12°C.

Por otra parte, el medio líquido empleado en la etapa (c) se selecciona preferiblemente entre agua, un alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> o cualquiera de sus combinaciones. Más preferiblemente cuando es un alcohol se selecciona de la lista que comprende: metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol y hexanol. Y aún más preferiblemente el alcohol es etanol.

El secado de la etapa (d) se realiza preferiblemente a temperaturas entre 15 y 30°C.

Se proporciona en la presente invención una intercalación optimizada de mica de alta carga expansible con alquildecilamonio (longitud de cadena entre 12 y 18). Se han formado nanogalerías organofílicas y se ha ensayado su capacidad para eliminar contaminantes orgánicos como los NOCs, más concretamente los contaminantes orgánicos sobre los que se ha ensayado han sido el fenol, benceno y tolueno.

También se ha caracterizado la mica hinchada altamente cargada con iones de n-alquildecilamonio con longitudes variables de cadena de alquilo por espectroscopia IRTF y RMN, en conjunción con difracción por rayos X y estudios de análisis térmico, lo que ha proporcionado una nueva visión experimental de la estructura en la interlámina y el estado de fase del alquildecilamonio-Mica-4 intercalado. En la presente invención se muestran claramente que la proporción en masa de tensioactivo intercalado y la separación "d" aumentan con la longitud de cadena de alquilo. Así, las galerías de mica se expanden lo necesario para alojar tensioactivos intercalados. El empaquetado de tensioactivos es bastante ordenado a temperatura ambiente, en concordancia con la alta densidad del material orgánico en la galería. Se ha observado una doble conformación todo *trans* con un cierto grado de conformación *gauche* para C<sub>12</sub>-Mica-4, en la que la densidad es menor. Estos materiales experimentan una transformación a temperaturas por encima de 160°C que conduce a una conformación de tipo líquido y, por tanto, a una fase más desordenada y a la expansión de la galería.

El objetivo de la presente invención es la optimización de una síntesis de un complejo mica-tensioactivo. Como la estructura y propiedades del espacio de la interlámina del silicato modificados con moléculas orgánicas dependen de la longitud de cadena del tensioactivo, se intercala mica hinchada altamente cargada con cationes de n-alquildecilamonio (RNH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> con una longitud variable de cadena de alquilo. Con el fin de comprender la estabilidad térmica y el mecanismo de degradación de micas altamente cargadas modificadas orgánicamente, se investigan en profundidad la estabilidad, la estructura fina y la evolución de especies gaseosas de Mica-4 de alquildecilamonio usando técnicas de análisis termogravimétrico (ATG), espectroscopia de infrarrojo de transformadas de Fourier (IRTF), difracción de rayos X *in situ* y resonancia magnética nuclear de estado sólido (RMN RAM).

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

### Descripción de las figuras

- Figura 1. Muestra los difractogramas de DRX de Na-Mica-4 y sus organomicas.
- Figura 2. Muestra los espectros IR/TF de las organomicas.
- Figura 3. Muestra los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de la Na-Mica-4 y la C<sub>n</sub>-Mica-4.
- Figura 4. Muestra los espectros de RMN de <sup>13</sup>C con desacoplamiento de protones de la Na-Mica-4 y la C<sub>n</sub>-Mica-4.
- Figura 5. Muestra los espectros de RMN de <sup>29</sup>Si de la Na-Mica-4 y la C<sub>n</sub>-Mica-4.
- Figura 6. Muestra el empaquetamiento y organización molecular de C<sub>n</sub>-Mica-4.
- Figura 7. Muestra los ATD-TG de C<sub>n</sub>-Mica-4.
- Figura 8. Muestra los difractogramas de DRX a temperatura variable de C<sub>n</sub>-Mica-4.
- Figura 9. Muestra la evolución del espacio basal de C<sub>n</sub>-Mica-4 con la temperatura.

### Ejemplos

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad de la mica de alta carga expansible con alquildecilamonio intercalado entre sus láminas, procedimientos de síntesis, caracterización y su efectividad como descontaminante de compuestos orgánicos.

#### Ejemplo 1

##### Síntesis de la fluoromica: Na-Mica-4

Se sintetizó Na-Mica-4 por el procedimiento de fusión de NaCl siguiendo un procedimiento similar al descrito en Alba, M.D.; Castro, M. A.; Naranjo, M.; Pavón, E. *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 2867. Su capacidad de intercambio de cationes (CIC) es de 468 mequiv/100 g y su fórmula estructural es Na<sub>4</sub>[Si<sub>4</sub>Al<sub>4</sub>]Mg<sub>6</sub>O<sub>20</sub>F<sub>4</sub>·nH<sub>2</sub>O. Los materiales de partida empleados fueron SiO<sub>2</sub> (Sigma; CAS n° 112945-52-5, pureza del 99,8%), Al(OH)<sub>3</sub> (Riedel-de Haën; CAS n° 21645-51-2, pureza del 99%), MgF<sub>2</sub> (Aldrich; CAS n° 20831-0, pureza del 98%) y NaCl (Panreac; CAS n° 131659, pureza del 99,5%). Se observó la formación de Na-Mica-4 hidratada pura cuando se usó un procedimiento óptimo de pulverización. Las alquilaminas primarias octadecilamina (CAS n° 124-30-1, pureza del ≥99%), hexadecilamina

## ES 2 362 597 A1

(CAS n° 143-27-1, pureza del  $\geq 99\%$ ), tetradecilamina (CAS n° 2016-42-4, pureza del  $\geq 98,5\%$ ) y dodecilamina (CAS n° 124-22-1, pureza del  $\geq 99,5\%$ ) se obtuvieron de Sigma-Aldrich.

### 5 Ejemplo 2

#### *Preparación de organomicas*

10 Las organomicas se prepararon mediante una reacción de intercambio de cationes entre la mica y un exceso de sal de alquilamonio (2 CIC de Na-Mica-4). Así, las aminas primarias se disolvieron en una cantidad equivalente de HCl (0,1 M) y se agitó la mezcla resultante durante 3 h a 80°C. A continuación se mezcló la disolución de alquilamonio con 0,6 g de Na-Mica-4 y se agitó durante 3 h a 80°C. Después de este tiempo se añadió agua caliente desionizada, se agitó la mezcla durante 30 min a 50°C y se centrifugó la suspensión. Se disolvió el producto en una mezcla de etanol-agua caliente (1:1) y se agitó durante 1 h, a continuación se centrifugó y se secó el precipitado a temperatura ambiente.

15

### Ejemplo 3

#### *Procedimientos de caracterización*

20

La dimensión de las galerías y el empaquetamiento del alquildecilamonio se exploraron mediante Difracción de Rayos X (DRX) y resonancia magnética nuclear. Se realizaron experimentos de RMN-RAM de pulso simple (PS) en el Servicio de Espectroscopia del ICMS (CSIC-US, Sevilla, España) usando un espectrómetro Bruker DRX400 equipado con una sonda multinuclear. Las muestras en polvo se empaquetaron en rotores circonia de 4 mm de diámetro y se giraron a 10 kHz bajo el ángulo mágico. Se obtuvieron espectros de  $^1\text{H}$  usando anchuras de pulso típicas de  $\pi/2$  de 4,1  $\mu\text{s}$  y un tiempo de espera entre pulsos de 5 s. Se adquirieron espectros RMN de  $^{29}\text{Si}$  a una frecuencia de 79,49 MHz, usando una anchura de pulso de 2,7  $\mu\text{s}$  (longitud de pulso  $\pi/2 = 7,1 \mu\text{s}$ ) y un tiempo de espera entre pulsos de 3 s. Se registraron espectros RMN de  $^{13}\text{C}$  a 104,26 MHz con desacoplamiento de protones, una anchura de pulso de 2,5  $\mu\text{s}$  (longitud de pulso  $\pi/2 = 7,5 \mu\text{s}$ ) y un tiempo de espera entre pulsos de 2 s. Los valores de desplazamiento químico se refieren en ppm con respecto a tetrametilsilano.

25

Se obtuvieron patrones de difracción de rayos X (DRX) en el laboratorio de rayos X CITIUS (Universidad de Sevilla, España) en un instrumento Bruker D8 Advance, equipado con una fuente de radiación Cu K $\alpha$  que funcionaba a 40 kV y 40 mA. Se obtuvieron difractogramas en el intervalo  $2\theta$  de 1-70° con un tamaño de paso de 0,05° y un tiempo de paso de 3,0 s.

30

Se monitorizó el efecto de la temperatura en el hinchamiento de la interláminas de mica mediante análisis térmico y análisis en polvo de rayos X a temperatura variable (DRXTV). Se registraron los patrones de DRXTV en el laboratorio de rayos X CITIUS (Universidad de Sevilla, España) en un difractor Bruker D8 Advance (Bruker, Alemania) provisto de una cámara de alta temperatura (Antón Paar XRK 900, Austria) y de un detector sensible a la posición (Bruker Vantec PSD, Alemania) en el intervalo de temperaturas de 30-480°C a una velocidad de calentamiento de 5°C·min $^{-1}$  (ánodo: Cu; tensión: 40 kV; corriente: 40 mA; geometría  $\theta:\theta$  que combina configuración de espejos Göbel de divergencia; detector: rendijas radiales Soller; velocidad de barrido: 1,583°  $2\theta/\text{min}$ ; tamaño de paso: 0,025°; tiempo de paso: 0,1 s). En el portamuestra se pesaron aproximadamente 100 mg de muestra.

35

Para determinar el carácter hidrófobo de las galerías en la alquildecilamonio- Mica-4 ( $\text{C}_n$ -Mica-4), se realizaron medidas simultáneas de TG/ATD en el Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola (Universidad de Sevilla, España) usando un instrumento NETZSCH (STA 409 PC/PG) equipado con un termopar Pt/Pt-Rh para medida directa de la temperatura en el crisol de muestra/referencia desde temperatura ambiente a 900°C (velocidad de calentamiento: 10°C min $^{-1}$ ). Se usaron aproximadamente 150 mg de muestra y la referencia para ATD fue óxido de aluminio puro.

40

Se registraron los espectros IRTF en el intervalo 4.000-300 cm $^{-1}$ , en el Servicio de Espectroscopia de ICMS (CSIC-US, Sevilla, España), se prepararon pastillas mezclando las muestras con KBr (1 mg de muestra/100 mg KBr), usando el espectrómetro Nicolet (modelo 510P) con una resolución nominal de 4 cm $^{-1}$ .

45

#### *Resultados y discusión de la caracterización*

Para investigar la estructura y las propiedades de las moléculas de alquilamonio adsorbidas en Na-Mica-4 fue necesario asegurar que el intercambio de cationes fue completo y a continuación se evaluó la cantidad de tensioactivo en forma de pares iónicos. La última se monitorizó mediante ATG, que es un procedimiento adecuado para detectar moléculas orgánicas enlazadas y no enlazadas. El intercambio completo de los cationes inorgánicos se aseguró consiguiendo una pérdida de masa en el ATG equivalente al CIC de la mica en casos en que era posible la descomposición completa de la materia orgánica. Se analizó la descomposición térmica de alquilamonio-Mica-4 en dos regiones bien separadas: la primera, entre 30 y 170°C, correspondiente a la pérdida de agua de hidratación, y la segunda hasta aproximadamente 900°C, correspondiente a descomposición de tensioactivo.

50

# ES 2 362 597 A1

TABLA 1

*Moléculas de agua y tensioactivos por célula unidad*

|                 | <b>molc H<sub>2</sub>O/<br/>u.c<sup>a</sup></b> | <b>molc C<sub>n</sub>/u.c<sup>b</sup></b> |
|-----------------|---|---|
| Na              | 3,28  | 0,6                                       |
| C <sub>12</sub> | 0,52  | 3,63                                      |
| C <sub>14</sub> | 0,03  | 3,97                                      |
| C <sub>16</sub> | 0,09  | 3,90                                      |
| C <sub>18</sub> | 0,07  | 4,78                                      |

[a] calculado a partir de la pérdida de peso entre 30°-170°C

[b] calculado a partir de la pérdida de peso entre 170°-900°C

En la Tabla 1 puede encontrarse un análisis cuantitativo de los datos de ATG. La cantidad de agua en la interlámina se determinó a partir de la pérdida de peso en el intervalo de temperatura de 30-170°C. Así, mientras que Na-Mica-4 tenía un contenido de agua de hasta 3,28 moléculas por célula unidad, el contenido de agua en C<sub>12</sub>-Mica-4 disminuyó a 0,52 moléculas y por debajo de 0,1 moléculas por célula unidad para C<sub>n</sub>-Mica-4 (14 ≤ C<sub>n</sub> ≤ 18). La pérdida de peso entre 170 y 900°C correspondió a la deshidroxilación del armazón de aluminosilicato y descomposición del tensioactivo. Teniendo en cuenta que se trata de una fluoromica, puede despreciarse la cantidad de grupos hidroxilos estructurales (únicamente 0,6 molc/cu), se puede calcular el número de moléculas de alquilamonio adsorbidas por la mica a partir de la pérdida de peso en esta región. Los resultados indican que tuvo lugar la sorción de alquilamonio pero que la satisfacción de la CIC (4 moléculas de tensioactivo catiónico por célula unidad) dependía de la longitud de cadena de alquilo:

(i) La CIC no se satisface totalmente en C<sub>12</sub>-Mica-4, lo que explica la pérdida residual de peso en el intervalo de temperatura de 30-170°C;

(ii) La capacidad de intercambio de cationes se satisface completamente en C<sub>14</sub>-Mica-4 y C<sub>16</sub>-Mica-4;

(iii) La capacidad de intercambio de cationes se satisface completamente y tiene lugar una adsorción adicional, un exceso del 20% por mol, más allá de la CIC en C<sub>18</sub>-Mica-4. Es probable que los cationes adicionales de alquilamonio que superan la capacidad de intercambio de mica sean adsorbidos entre las láminas de silicato debido a interacciones de van der Waals entre cadenas de alquilo. Como la atracción de van der Waals es proporcional al número de grupos -CH<sub>2</sub>- (1-1,5 kJ por -CH<sub>2</sub>-), este efecto se hace más pronunciado conforme aumenta la longitud de la cadena.

La Figura 1 muestra la evolución de los patrones de DRX para los híbridos en función del número de carbonos en su cadena de alquilo. La separación basal de Na-Mica-4 es de 12,0 Å, que corresponde a Na<sup>+</sup> en el espacio de la interlámina rodeado por una monocapa de agua. La reacción de intercambio entre cationes de Na<sup>+</sup> y alquilamonio provoca un aumento en la separación basal (d<sub>001</sub>) de 36,26 Å (C<sub>12</sub>) hasta 46,02 Å (C<sub>18</sub>). Por otra parte, es posible observar hasta cinco reflexiones 00l en C<sub>18</sub>-Mica-4. La secuencia única y bien ordenada del orden 00l sugiere una distribución homogénea de los cationes de alquilamonio en la interlámina. La ausencia de separación interestratificada no integral mantiene una buena concordancia con una distribución de cargas homogénea en la capa de mica. Finalmente, el patrón de DRX de C<sub>18</sub>-Mica-4 muestra una reflexión en 2,6° 2θ debido a alquilamonio en forma de pares iónicos. Esta observación mantiene una buena concordancia con el exceso del 20% en moles por encima de la CIC observada por ATG.

Es notable que todas las organomicas muestran una separación de interláminas mucho mayor que las observadas en esmectita o vermiculita. Los iones de alquilamonio en el espacio de la interlámina de vermiculita pueden adquirir disposiciones distintas: una conformación de monocapa lateral (13,8 Å), una conformación de bicapa lateral (17,7 Å), una capa pseudotrimolecular (21,7 Å) y estructuras de tipo parafina (>22,0 Å). La transición entre configuraciones puede calcularse sobre la base de las consideraciones geométricas. Así, se producen transiciones de una capa/dos capas y de dos capas/tres capas si el área por ion de alquilamonio (A<sub>c</sub>) es igual o doble que el área equivalente (A<sub>e</sub>) (1,27)-(4,50)·n + 14 = λ[a·b]/ξ, en la que λ = A<sub>c</sub>/A<sub>e</sub>, ξ = densidad de cationes de interlámina (carga media de lámina en eq/(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) y a y b son parámetros reticulares. La intercalación de moléculas de alquilamonio en mica

## ES 2 362 597 A1

sintética conduce a una fase interestratificada, con las reflexiones 001 en 39,6 y 43,8 Å asignadas a la superestructura de la estructura de bicapa en paralelo y estructura de capa pseudo-triple, respectivamente. Por tanto, la mica sintética consiste en capas 1:1 alternas regularmente con carga alta y baja.

5 La Tabla 2 enumera algunos parámetros relacionados con limitaciones estéricas, una comparación del área de las láminas de la mica por molécula de alquilamonio y el área en sección transversal del catión [ $A_c = 5,67 \times C_n + 14$  (Å<sup>2</sup>)]. Es evidente que las moléculas de alquilamonio en la interlámina no pueden formar disposiciones de capas en paralelo en cada espacio de galería de la mica. El valor alto de espaciado basal mostrado por Mica-4 (Figura 2) puede explicarse si se considera una disposición inclinada que implica cadenas dobles todo *trans*. La separación basal en tal caso dependerá directamente de la longitud del eje de alquilamonio y del ángulo de inclinación ( $\alpha$ ) con la superficie sólida, que puede calcularse a partir de la separación basal experimental usando la ecuación:  $d_{001} = 2 \times [(n_c - 1) \times 1,26 + 1,31] \times \sin \alpha + 9,4$  (Å). Los valores o calculados para C<sub>n</sub>-Mica-4 se incluyen también en la Tabla 2, que muestra que el ángulo de inclinación aumenta cuando disminuye la longitud de la cadena de alquilo. Esto permite que el tensioactivo se aloje en un paquete cerrado y ordenado. A continuación se muestran evidencias experimentales que respaldan este modelo.

TABLA 2

*Parámetros geométricos y de paquete de la organomica*

|   | C12  | C14  | C16  | C18  |
|---|------|------|------|------|
| <b>Densidad de cationes interlaminares/celda unidad de Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub></b> | 3,63 | 3,97 | 3,90 | 4,78 |
| <b>Altura de galerías (nm)</b>  | 2,69 | 3,11 | 3,41 | 3,66 |
| <b>Longitud de la cadena (nm)</b>   | 1,52 | 1,77 | 2,02 | 2,28 |
| <b>Ángulo de inclinación (°)</b>  | 62,5 | 60,9 | 57,1 | 53,0 |
| <b>Área de la capa/molécula (nm<sup>2</sup>)</b>  | 0,14 | 0,12 | 0,13 | 0,10 |
| <b>Área en sección transversal de la cadena (nm<sup>2</sup>)</b>                        | 0,82 | 0,93 | 1,05 | 1,16 |

Se usó espectroscopia IRTF, RMN RAM <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C para sondear directamente la conformación molecular de las cadenas intercaladas y proporcionar una mejor visión de la estructura de la interlámina.

La Figura 2 muestra dos regiones de los espectros de IRTF de C<sub>n</sub>-Mica-4. Todas las C<sub>n</sub>-Mica-4 tienen espectros de IRTF similares, con dos bandas en 2.919 y 2.848 cm<sup>-1</sup> debidas a  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  y  $\nu_s(\text{CH}_2)$  y una banda en 2.954 cm<sup>-1</sup> debida a  $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ . La banda aproximadamente en 1.469 cm<sup>-1</sup> se asigna a  $\delta(\text{CH}_2)$ .

Es bien conocido que las frecuencias de tensión de C-H se ven afectadas significativamente por cambios conformacionales en las cadenas de alquilo y las interacciones cadena-cadena laterales. El valor de  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  es sensible a la proporción de conformación *gauche/trans* y a la densidad de empaquetado de cadena de metileno, que cambia a alta frecuencia cuando aumenta el número de conformaciones *gauche* a lo largo de la cadena de hidrocarburos (desorden de cadenas). Aquí no se observan cambios de esta banda en función de la longitud de cadena de alquilo, aunque existe un ensanchamiento progresivo en el paso de C<sub>12</sub>-Mica-4 a C<sub>18</sub>-Mica-4. La espectroscopia IR proporciona una superposición ponderada de las absorciones *trans* y *gauche* debido a solapamiento de las señales para todos los grupos de metileno a lo largo de la longitud de la cadena completa, que da como resultado unas bandas de sorción anchas. En otras palabras, se observa un cambio en el máximo de sorción sólo después de que se alcance a una cierta población *gauche*, lo que conduce a un reconocimiento tardío de la transformación.

La estructura adicional y la información de estado de fase pueden obtenerse a partir de la posición y la forma del modo  $\delta(\text{CH}_2)$  ya que esta banda es sensible a las interacciones de intercadena y a la disposición de los paquetes de cadena. La sorción observada aproximadamente a 1.469 cm<sup>-1</sup> es característica de una fase parcialmente ordenada en la que las cadenas son móviles mientras mantienen un cierto orden de orientación.



## ES 2 362 597 A1

La disminución de la altura de la galería (de 36,6 Å en C<sub>18</sub> a 26,9 Å en C<sub>12</sub>) se acompaña de una disminución en la densidad de empaquetamiento cuando las cadenas no están totalmente en conformación todo *trans* pero adoptan progresivamente una estructura más desordenada. Una disposición inclinada que contiene cadenas todo *trans*, aunque coherente con las medidas de DRX, parece inequívoca a la vista de los datos de IR, y la adopción progresiva de una estructura más desordenada en C<sub>12</sub>-Mica-4 podría explicar el ángulo de inclinación anómalo de C<sub>12</sub> calculado a partir de la separación basal.

La Figura 3 muestra los espectros de RMN RAM <sup>1</sup>H de Na-Mica-4 y C<sub>n</sub>-Mica-4. El espectro de Na-Mica-4 muestra una señal ancha en δ = 4,5 ppm debido al agua implicada en hidratación de Na<sup>+</sup> en la interlámina. La presencia de iones de alquilamonio en el espacio interlamilar conduce a los siguientes cambios:

(i) la señal a aproximadamente δ = 4,5 ppm deja de observarse. Una ausencia de agua de la interlámina es indicativa del carácter hidrófobo del espacio interlamilar después de la incorporación de iones de alquilamonio. A pesar de la pequeña pérdida de peso observada en las primeras regiones del gráfico de ATG para C<sub>12</sub>-Mica-4, no se detecta señal a aproximadamente δ = 4.5 ppm debido a la baja porción de protones de agua en comparación con protones de cadena de alquilo (1:100).

(ii) aparecen dos conjuntos de nuevas señales, uno aproximadamente a δ = 7,5 ppm debido a los protones de la cabeza del tensioactivo (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) y una señal ancha aproximadamente a δ = 1 ppm debido a los protones de la cadena de alquilo. Sin embargo, mientras la señal de frecuencia mínima aparece como una banda ancha en C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>, existe una señal estrecha y bien resuelta para C<sub>12</sub>. El comportamiento especial del ion de alquilamonio con la longitud de cadena más corta es una combinación de varios factores:

- Un aumento en la longitud de la cadena de alquilo implica una concentración de protones más elevada y en consecuencia interacciones dipolares más intensas.

- La cadena de alquilo adopta una estructura progresivamente más ordenada, según se observa previamente por espectroscopia IR, que no permite el promedio de las interacciones dipolares.

Se usó espectroscopia RMN <sup>13</sup>C para sondear la estructura, la conformación y la dinámica de las cadenas de alquilo. Los resultados obtenidos complementan a los resultados de IRTF y ofrecen una visión de la heterogeneidad conformacional y de las diferencias en los paquetes de cadena en interfaces. La Figura 4 muestra los espectros RMN RAM <sup>13</sup>C de C<sub>n</sub>-Mica-4. El grupo metilo terminal (C<sub>n</sub>) de las cadenas de alquilo aparece aproximadamente a δ = 15 ppm, mientras que el carbono C<sub>n-1</sub> (último grupo de metileno) aparece aproximadamente a δ = 25 ppm. Los otros grupos CH<sub>2</sub> (C<sub>2</sub>-C<sub>n-2</sub>) no están bien resueltos y dan origen a una señal que aparece aproximadamente a δ = 33 ppm, lo que indica la presencia de un dominio todo *trans* altamente ordenado. El carbono del CH<sub>2</sub>(C<sub>1</sub>) aparece como una señal ancha aproximadamente a δ = 40 ppm.

Un análisis detallado de las resonancias de <sup>13</sup>C proporcionó información relativa a la conformación molecular y el empaquetado. La anchura de la resonancia de C<sub>1</sub>, por ejemplo, se incrementó enormemente para cadenas de alquilo con más de 12 átomos de carbono, indicando así una movilidad reducida para este átomo. Estos cambios son más perceptibles para los grupos metileno (C<sub>2</sub>-C<sub>n-2</sub>), para que aparezca un hombro a una frecuencia menor (δ ≈ 30 ppm), indicando con ello que la cadena de alquilo está predominantemente en conformación todo *trans* (desplazamiento químico de aproximadamente δ = 33 ppm) pero existe como un promedio dinámico entre las conformaciones *gauche* y *trans*. Resulta más evidente para C<sub>12</sub>-Mica-4. Finalmente, se observan dos señales en δ = 16 y 28 ppm en los espectros de C<sub>12</sub>-Mica-4 y C<sub>18</sub>-Mica-4. Estas señales se deben probablemente al ion de alquilamonio que está presente como un par iónico, según se anticipa en el análisis de ATG de C<sub>18</sub>-Mica-4.

Se registraron espectros de RMN de <sup>29</sup>Si para conseguir mayor visión de la estructura de la mica (Figura 5). Los espectros de RMN de <sup>29</sup>Si contienen una banda ancha en el intervalo de δ = -70 a -95 ppm, que es compatible con la existencia de cuatro entornos simples Q<sup>3</sup>(mAl) (0 ≤ m ≤ 3), según se espera para aluminosilicatos en capas 2:1. Sin embargo, mientras el espectro de Na-Mica-4 es coherente con los referidos previamente para esta mica, las señales de C<sub>n</sub>-M-4 se desplazan 2,5 ppm hacia las frecuencias inferiores. Previamente se había observado un desplazamiento similar de las frecuencias de <sup>29</sup>Si en Mica-4 intercambiadas con diferentes cationes inorgánicos y se ha explicado proponiendo que los cationes forman un complejo de esfera interna en el que el catión se coordina con moléculas de agua y átomos de oxígeno a partir de la arcilla. La semejanza entre todos los espectros de C<sub>n</sub>-Mica-4 refuerza la configuración propuesta de doble *trans*, con la parte polar del tensioactivo cerca del plano de oxígeno basal. Todos los espectros de <sup>29</sup>Si muestran intensidades de pico relativas similares, demostrando así que el procedimiento de intercambio no altera la distribución de Si y Al.

Todos los resultados anteriores indicaron que las moléculas de alquilamonio se empaquetan cola con cola en una disposición bimolecular, con los extremos de cadena de dos moléculas opuestas situados uno a continuación del otro. El grosor de la película orgánica, según se calcula a partir del ángulo de difracción de rayos X, es mayor que la longitud de una molécula de alquilamonio extendida pero menor que el grosor de una capa bimolecular orientada ortogonalmente a la superficie del sustrato. Un ángulo de inclinación de 50-51° permite una interacción óptima de los grupos de NH<sub>3</sub><sup>+</sup> por medio de tres enlaces de hidrógeno con los átomos de oxígeno de la superficie. Sin embargo, previamente se ha referido que este ángulo aumenta a aproximadamente 65° en arcillas altamente cargadas. Este aumento del ángulo se ve facilitado por la incorporación de la fracción de NH<sub>3</sub><sup>+</sup> en el hueco pseudo hexagonal, según

se demuestra por el desplazamiento de las señales de RMN  $^{29}\text{Si}$ . La configuración más desordenada y el ángulo de inclinación anómalo observados para  $\text{C}_{12}$ -M-4 pueden explicarse por el hecho de que el empaquetado molecular de la cadena es bajo y una proporción considerable de configuración *gaucheltrans* coexiste con la configuración *todo trans*.

5 La estabilidad termodinámica de las fases y la dinámica de las cadenas se exploraron mediante ATD y DRX a diferentes temperaturas. Las curvas de ATD en el intervalo de temperatura de 170-900°C (Figura 7) muestran un cambio exotérmico y dos endotérmicos. El primer cambio endotérmico a 339-355°C, que se asocia con una pérdida de peso brusca, se ha asignado anteriormente a la degradación térmica de iones de alquilamonio intercalados, mientras que el cambio exotérmico y el segundo cambio endotérmico, que se acompañan de una pérdida de peso suave, se deben a descomposición de los restantes componentes orgánicos.

10 La degradación térmica del catión de alquilamonio intercalado es característica de cada  $\text{C}_n$ -Mica-4, con la temperatura de degradación en aumento con la longitud de cadena de alquilo.  $\text{C}_{18}$ -Mica-4 experimenta una degradación en dos etapas en el intervalo de temperatura de 300-425°C, que pueden relacionarse con la presencia simultánea de iones de alquilamonio intercambiados y de pares iónicos en esta mica.

15 Se observa un pequeño cambio endotérmico por debajo de 170°C en  $\text{C}_n$ -Mica-4 ( $12 \leq n \leq 16$ ), aunque en esta región es evidente sólo una pequeña pérdida de peso para  $\text{C}_{12}$ . Esto se debe al hecho de que la CIC no se satisface en  $\text{C}_{12}$ -Mica-4. Finalmente,  $\text{C}_{18}$ -Mica-4 muestra varios cambios endotérmicos a temperaturas diferentes a la de deshidratación, lo que podría deberse a la eliminación de moléculas orgánicas no adsorbidas o débilmente adsorbidas.

20 También se observa picos exotérmicos discretos, en el rango de temperaturas entre 61 y 165°C en las curvas de ATD de  $\text{C}_{18}$ -Mica-4, relacionados con la pérdida de agua de hidratación, que se encuentra más fuertemente enlazada a la estructura.

25 Los patrones de DRX medidos a temperatura creciente (Figura 8) muestran que las reflexiones 001 cambian a ángulos menores aproximadamente a 160°C. La estructura expandida completa y la secuencia bien ordenada de las reflexiones 00l se mantienen hasta 280°C, después de lo cual las reflexiones 001 se desplazan progresivamente a un ángulo mayor y sus anchuras aumentan debido a una pérdida de orden de largo alcance y descomposición del tensoactivo, según se observa anteriormente en ATD.

30 En la Figura 9 se representa la dependencia de la temperatura de  $d_{001}$  para la organomica. A temperatura ambiente, las moléculas de alquilamonio se empaquetan cola con cola en una disposición bimolecular, con los extremos de cadena de dos moléculas opuestas dispuestos uno a continuación del otro. El grosor aumentado de la película orgánica indica un aumento en el volumen de las moléculas confinadas y una disminución en su densidad. La separación basal aumenta con el aumento en el número de grupos de metileno (4,3% en  $\text{C}_{12}$  y 7,6% en  $\text{C}_{18}$ ). Se ha comunicado anteriormente un aumento gradual de la separación de  $d_{001}$  de HDTMA-esmeclita hasta 200°C y se atribuyó a cambios conformacionales en las cadenas de alquilo. La temperatura asociada con este cambio conformacional aumenta cuando se incrementa la longitud de la cadena de alquilo.

35 Se observa una disminución brusca en la separación basal a temperaturas entre 220 y 235°C, dependiendo de la naturaleza del tensoactivo, una temperatura similar a la de la pérdida brusca de peso (véase Figura 7). Esta reducción en la altura de las galerías se debe a descomposición del catión alquilamonio, que conduce a moléculas más pequeñas en el espacio de la interlámina. La separación basal final de las organomicas está comprendida entre 20 Å para  $\text{C}_{18}$  y 15 Å para  $\text{C}_{12}$ .

#### Ejemplo 4

##### 50 *Efectividad de la organomica como descontaminante*

Para evaluar la capacidad de sorción de contaminantes orgánicos estándar de la Mica intercambiada con octadecilamonio ( $\text{C}_{18}$ -Mica-4). Se efectuaron ensayos de sorción por lotes en frascos de vidrio de 250 ml, equilibrando 0,1 g de organomica con 100 ml de soluciones en agua/etanol (90% p/p) de tolueno, benceno o fenol. Las concentraciones iniciales ( $C_i$ ) se prepararon añadiendo cantidades del compuesto orgánico (tolueno, benceno o fenol) de 0,2, 0,4, 0,6, 1,0, 1,5 y 2,0 moles por gramo de organomica y se disolvió en mezcla de agua/etanol (90% p/p). Se recogieron los sobrenadantes en frascos de vidrio y se almacenaron a 4°C hasta el análisis. Los espectros UV-Vis se registraron en un espectrómetro Shimadzu UV-2101 PC a temperatura ambiente.

60 Los datos de las isotermas de tolueno, benceno y fenol con porción en  $\text{C}_{18}$ -Mica-4 mostraron un comportamiento no lineal (Tabla 3). El coeficiente de porción normalizado ( $K_{om}$ ) de contaminantes orgánicos tolueno, benceno y fenol indica que el tolueno tiene el grado más alto de afinidad por la superficie de la organomica. Los coeficientes de sorción del benceno son superiores a los mostrados para la sorción en aceite ( $\log K_{om}$  igual a 1,26) y arcillas modificadas HTDMA ( $\log K_{om}$  entre 2 y 2,4), lo que indica que esta organomica es útil potencialmente para la eliminación de benceno. Análogamente, los coeficientes de sorción de tolueno son superiores a los mostrados para la sorción en suelo ( $\log K_{om}$  igual a 1,39) y en suelos modificados con HTDMA ( $\log K_{om}$  entre 2,74 y 2,89), lo que apunta a la prometedora aplicación de  $\text{C}_{18}$ -Mica-4 para la eliminación de tolueno de una solución acuosa. En la Tabla 3 se muestra la cantidad máxima de fenol, benceno y tolueno eliminada de la solución de agua/etanol (90% p/p) en relación con la

## ES 2 362 597 A1

concentración inicial. Estos resultados sugieren que la eliminación de tolueno y benceno se consigue más eficazmente en comparación con las organoarcillas y organosuelos, para alcanzar niveles cercanos al 70% en la concentración inicial. Se observa que los contaminantes orgánicos, benceno y tolueno, se eliminan en mayor proporción cuando están en concentraciones iniciales altas dentro del intervalo de concentraciones estudiadas, al contrario que el fenol.

5

TABLA 3

10

*Coefficiente de porción normalizado ( $K_{om}$ ) y cantidad máxima de sorción de contaminante orgánico en C<sub>18</sub>-Mica-4 con respecto a la concentración inicial*

15

| <b>orgánico</b> | <b><math>K_{om}</math></b> | <b>log <math>K_{om}</math></b> | <b>sorción (%)</b> | <b><math>C_i</math>(g/L)</b> |
|-----------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------|------------------------------|
| <b>Fenol</b>    | 137,61                     | 2,14                           | 5,76               | 0,094                        |
| <b>Benceno</b>  | 3.877,37                   | 3,59                           | 70,14              | 0,188                        |
| <b>Tolueno</b>  | 7.545,84                   | 3,88                           | 72,06              | 0,141                        |

20

25

En conclusión, una mica expansible altamente cargada se ha intercalado, por primera vez, con una familia de n-alkildecilamonios y se han generado nanogalerías organofílicas bien ordenadas. Nuestros experimentos muestran claramente la alta capacidad de este nanocompuesto orgánico-inorgánico para la eliminación de contaminantes orgánicos. La capacidad de sorción del tolueno y el benceno es acusadamente superior que las mostradas por organoarcillas y organosuelos.

30

35

40

45

50

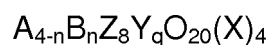
55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Filosilicato de fórmula I:



(I)

donde A es sodio, potasio o cualquiera de sus combinaciones,

B es un (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>)alquildecilamonio,

Y se selecciona entre aluminio, magnesio, hierro o cualquiera de sus combinaciones,

Z se selecciona entre silicio, aluminio, hierro (III), titanio o cualquiera de sus combinaciones,

X se selecciona entre flúor, hidróxido, oxígeno, cloro o cualquiera de sus combinaciones,

n es entre 1 a 4, y

q es entre 4 y 6.

2. Filosilicato según la reivindicación 1, donde Y es magnesio.

3. Filosilicato según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde Z es una combinación silicio y aluminio.

4. Filosilicato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde X es flúor.

5. Filosilicato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el filossilicato es una organo-fluoromica de fórmula  $A_{4-n}B_n[[Si_4Al_4][Mg_6]O_{20}F_4]$ .

6. Filosilicato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde A es sodio.

7. Filosilicato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde n es 4.

8. Filosilicato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde B es un (C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub>)alquildecilamonio.

9. Uso del filossilicato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, como intercambiador catiónico para la descontaminación de contaminantes orgánicos.

10. Uso según la reivindicación 9, donde el contaminante orgánico se selecciona de la lista que comprende contaminantes orgánicos no iónicos (NOCs), herbicidas, fungicidas, tintes e insecticidas

11. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 9 ó 10, donde el contaminante orgánico se selecciona de la lista que comprende benceno, fenol, etilbenceno, tolueno y xileno.

12. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, donde el contaminante orgánico está en medio acuoso.

13. Procedimiento de obtención de un filossilicato según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende las etapas:

a. Protonación de grupos amino neutros de alquildecilamonio (C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>),

b. adición a la disolución de la etapa (a) de una mica de fórmula II,



(II)

A, Y, Z, X y q toman los valores descritos en la reivindicación 1,

## ES 2 362 597 A1

- c. adición al producto obtenido en la etapa (b) en un medio líquido y posterior centrifugado,
- d. secado del sólido obtenido en la etapa (c) a temperaturas superiores a 15°C.

5

14. Procedimiento según la reivindicación 13, donde la mica es de fórmula  $\text{Na}_4[[\text{Si}_4\text{Al}_4][\text{Mg}_6]\text{O}_{20}\text{F}_4]$ .

15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 ó 14, donde la etapa (c) se repite al menos 2 veces, con el mismo o distinto medio líquido.

10

16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, donde la protonación de la etapa (a) se realiza en medio ácido.

17. Procedimiento según la reivindicación 16, donde el medio ácido es ácido clorhídrico diluido.

15

18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, donde el medio líquido de la etapa (c) se selecciona entre agua, un alcohol  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_6$  o cualquiera de sus combinaciones.

20

19. Procedimiento según la reivindicación 18, donde el alcohol se selecciona de la lista que comprende: metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol y hexanol.

20. Procedimiento según la reivindicación 19, donde el alcohol es etanol.

25

21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 20, donde el secado de la etapa (d) se realiza a temperaturas entre 15 y 30°C.

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

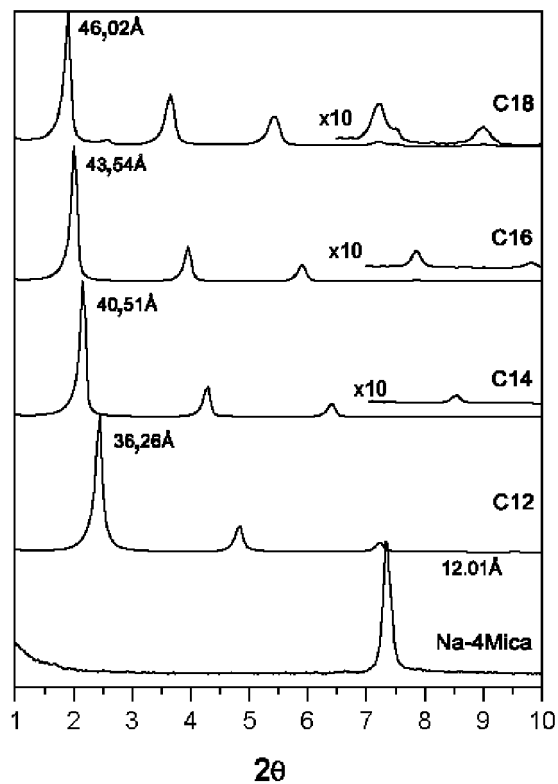


Fig. 2

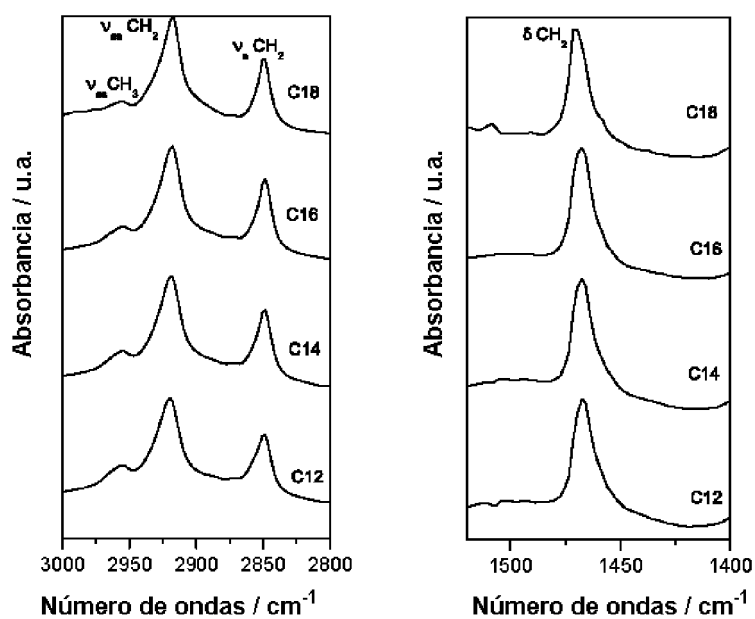


Fig. 3

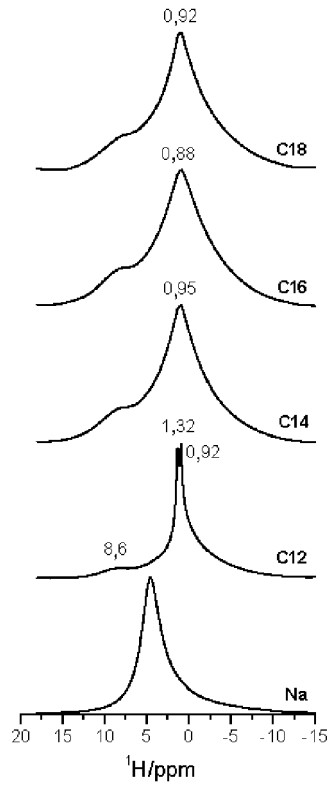


Fig. 4

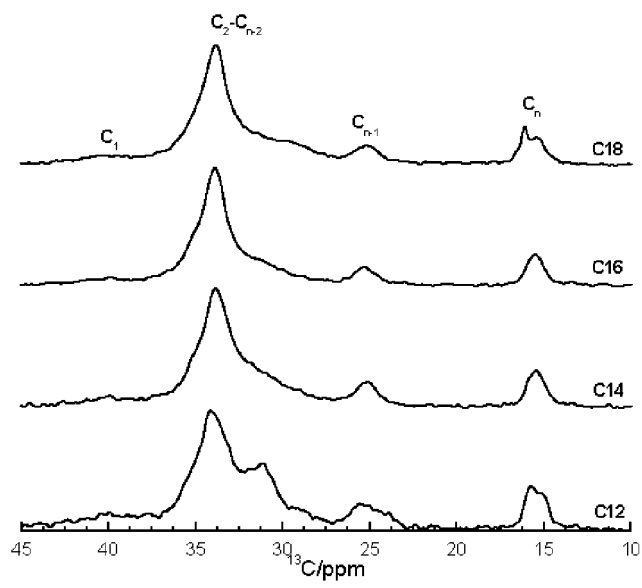


Fig. 5

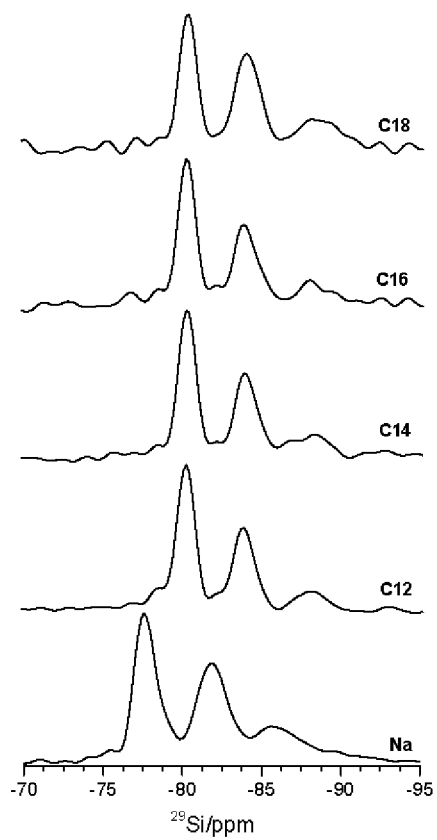


Fig. 6

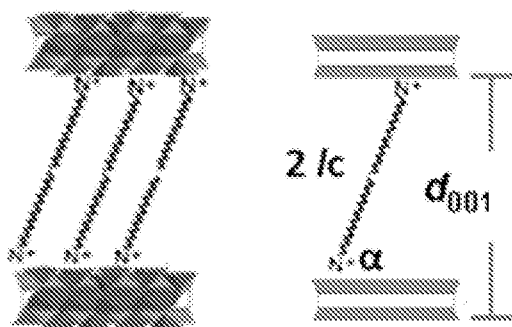




Fig. 7

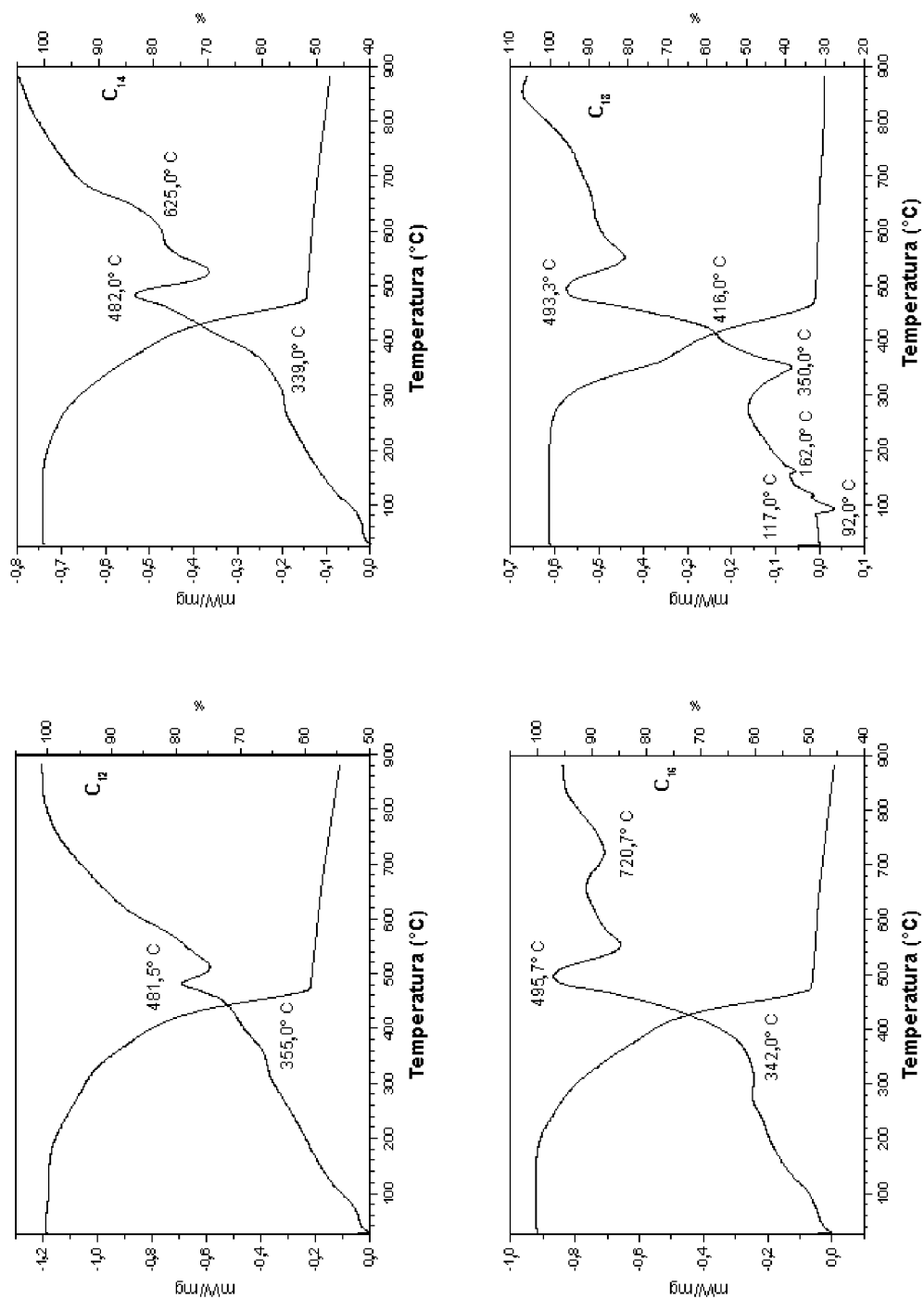
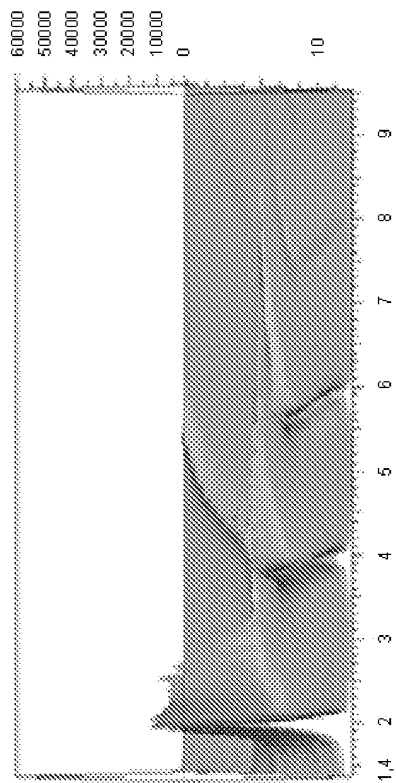
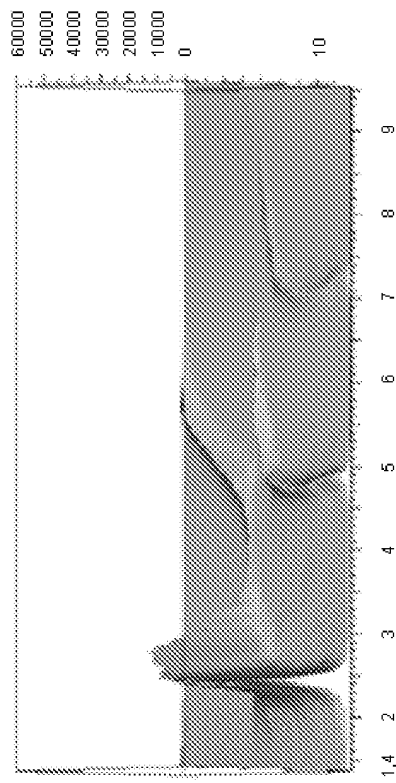


Fig. 8

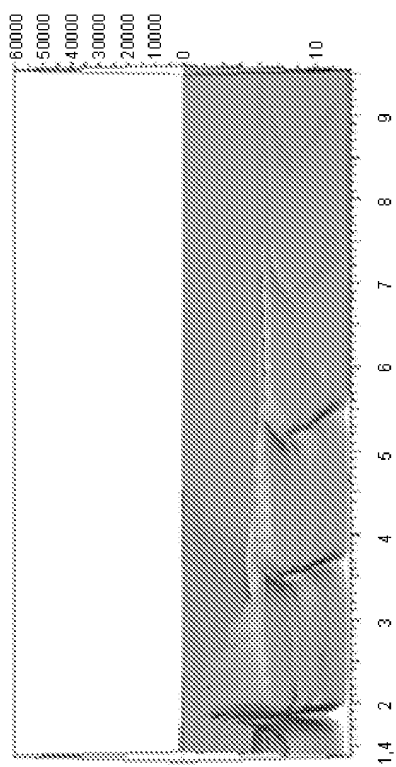
C16



C12



C18



C14

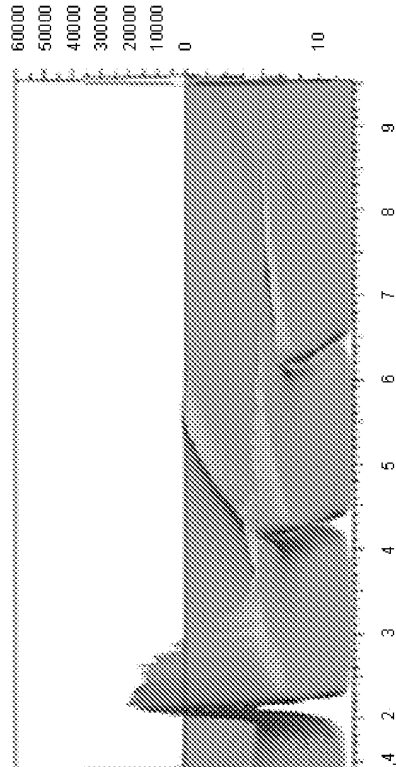
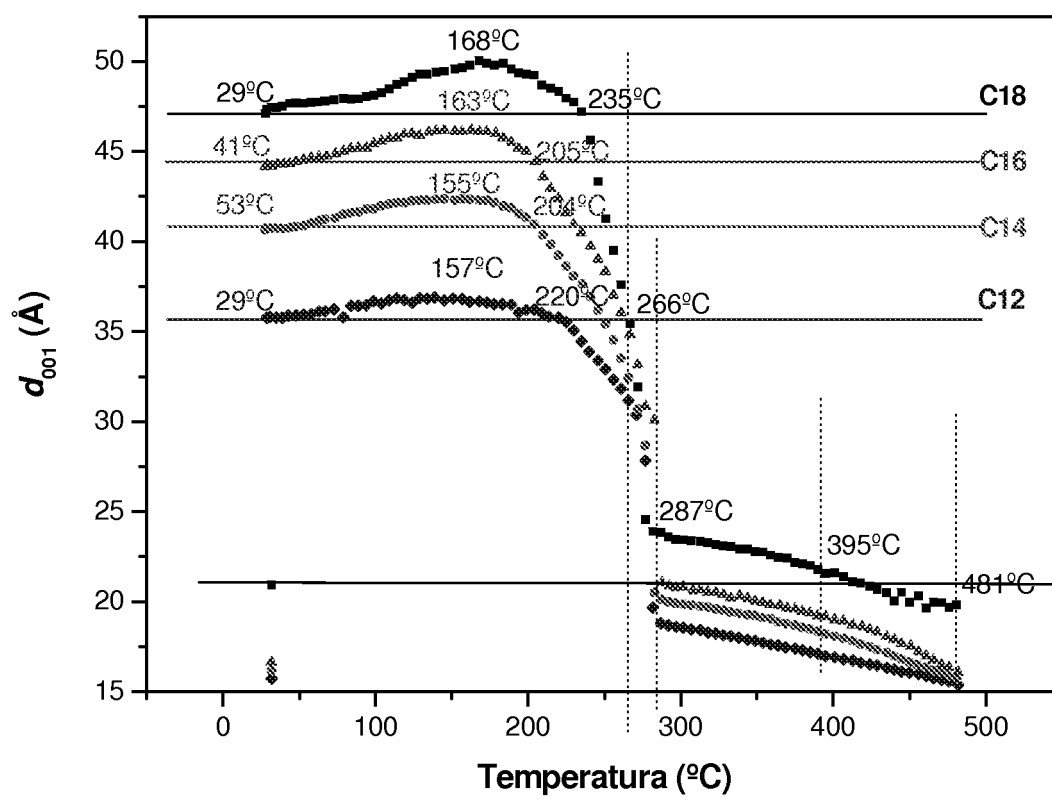


Fig. 9





OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 200931250

②② Fecha de presentación de la solicitud: 23.12.2009

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C01B33/44** (01.01.2006)  
**C02F1/42** (01.01.2006)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | Documentos citados   | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|--|----------------------------|
| X         | WO 03099718 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC et al.) 04.12.2003, página 1, línea 31 – página 8, línea 24.   | 1-4,6-7,13,15-21           |
| A         | EP 0459472 A1 (TOYODA CHUO KENKYUSHO KK) 04.12.1991, página 3, línea 8 – página 5, línea 17.   | 1-21                       |
| A         | ES 2205278 T3 (UNIV SOUTH CAROLINA RES FOUNDA) 01.05.2004, página 2, línea 53 – página 4, línea 29; ejemplo 17, tabla 2.   | 1-21                       |
| A         | WO 0166626 A1 (UNIV MICHIGAN STATE) 13.09.2001, página 1, línea 8 – página 7, línea 18.  | 1-21                       |
| A         | TAMURA, K. et al. "Intercalation of n-alkyltrimethylammonium into swelling fluoro-mica" Clays and Clay Minerals. 1996, Vol. 44, Nº 4, páginas 501-505; introducción; experimental. | 1-21                       |

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
03.02.2011

Examinador  
M. García González

Página  
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, C02F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXT, NPL, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 03.02.2011

**Declaración**

|   |                                   |           |
|---|-----------------------------------|-----------|
| <b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>            | Reivindicaciones 5,8-12,14        | <b>SI</b> |
|   | Reivindicaciones 1-4,6-7,13,15-21 | <b>NO</b> |
| <b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b> | Reivindicaciones 5,8-12,14        | <b>SI</b> |
|   | Reivindicaciones 1-4,6-7,13,15-21 | <b>NO</b> |

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación                 | Fecha Publicación |
|-----------|---|-------------------|
| D01       | WO 03099718 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC et al.) | 04.12.2003        |

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un filosilicato, así como su uso para la eliminación de contaminantes orgánicos en medio acuoso y su procedimiento de obtención.

El documento D01 se refiere a un procedimiento para la preparación de filosilicatos con elevada capacidad de intercambio iónico en el que en primer lugar, partiendo de una fluoromica comercial de fórmula  $\text{Na}_4\text{Si}_8\text{Mg}_6\text{O}_{20}\text{F}_4$  que también puede contener otros metales como Al, se intercambian por completo los cationes  $\text{Na}^+$  por cationes orgánicos, que son compuestos de alquilamonio con cadenas alifáticas de 10 o más átomos de carbono. Dicho intercambio se realiza mediante un procedimiento que implica protonación del catión orgánico con ácido clorhídrico, mezcla con la fluoromica en etanol/agua, filtrado, lavado con etanol/agua y secado al aire a 18°C. (ver página 1, línea 31 - página 2, línea 3; página 4, línea 35 - página 7, línea 30)

En consecuencia, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1-4, 6-7, 13 y 15-21 carece de novedad a la luz de lo divulgado en el documento D01. (Art. 6 LP)

Ninguno de los documentos citados en el IET ni cualquier combinación relevante de los mismos divulga un filosilicato de fórmula  $\text{A}_4\text{-nBn}[\text{Si}_4\text{Al}_4][\text{Mg}_6]\text{O}_{20}\text{F}_4$  en el que B sea un ión alquilamonio de 12 a 18 átomos de carbono, tal y como se recoge en la reivindicación 5 de la solicitud, ni un filosilicato como el definido en la reivindicación 1 en el que B sea un ión alquilamonio de 14 ó 16 átomos de carbono, según se recoge en la reivindicación 8 de la solicitud. Así mismo, tampoco se encuentra divulgado en el estado de la técnica el uso de las órgano-fluoromicas de la invención como intercambiadores iónicos para la descontaminación de contaminantes orgánicos.

En consecuencia, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 5, 8-12 y 14 de la solicitud es nueva y se considera que implica actividad inventiva. (Art. 6 y 8 LP).