



**UNIVERSIDAD DE OVIEDO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Incorporación de cationes de mercurio (II) y n-  
octilamina en la zeolita CBV 500**

**TRABAJO FIN DE MÁSTER**  
**Química y Desarrollo Sostenible**

*Luis Quirós Montes*

**Oviedo, Julio, 2016**

# **Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible**

## **Trabajo Fin de Máster**

**Curso 2015-2016**

D. **Luis Quirós Montes**, Graduado en Química, ha realizado la memoria titulada **“INCORPORACIÓN DE CATIONES DE MERCURIO (II) Y N-OCTILAMINA EN LA ZEOLITA CBV 500”** bajo la dirección del profesor D. Francisco Javier García Alonso, Catedrático de Química Inorgánica del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

El director certifica que la citada memoria ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo bajo su dirección, autorizando su presentación para que sea calificada como **Trabajo Fin de Máster del Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible** correspondiente al curso 2015-2016.

Oviedo, Julio, 2016

Fdo.: Luis Quirós Montes

Fdo.: Prof. Francisco Javier García Alonso

Deseo expresar mi agradecimiento a las personas que han contribuido a la realización del presente Trabajo Fin de Máster.

En primer lugar, al Prof. Francisco J. García Alonso, director del mismo, por su paciencia e inestimable ayuda.

Al Prof. Agustín Costa por la financiación del mismo.

Al Prof. Avelino Corma por proporcionar las muestras.

Al Dr. Daniel Martín-Yerga por la realización de los análisis electroquímicos.

Por último, al Dr. Zakariae Amghouz, del Laboratorio de Microscopia Electrónica de Transmisión de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo, por su tiempo y conocimientos.

Oviedo 2016

# Índice

---

<b>1. Introducción</b> .....	1
Reacción de adsorción de cationes de $\text{Hg}^{2+}$ .....	7
Reacción de formación de pares iónicos Zeolita <sup>-</sup> / Octil- $\text{NH}_3^+$ .....	10
Objetivos.....	12
<b>2. Discusión de Resultados</b> .....	13
2.1. Caracterización de la zeolita Y CBV 500.....	14
2.2. Adsorción de mercurio (II) en la zeolita CBV 500: obtención de la zeolita H-Hg-1 .....	17
2.3. Adsorción sucesiva de mercurio (II) en la zeolita H-Hg-1: obtención de la zeolita H-Hg-3.....	22
2.4. Adsorción de n-octilamina en la zeolita CBV 500: obtención de la zeolita OA-1 .....	26
2.5. Adsorción de n-octilamina en la zeolita H-Hg-1: obtención de la zeolita H-Hg-1- OA .....	28
2.6. Adsorción de mercurio (II) en la zeolita OA-1: obtención de la zeolita OA-1-Hg .....	30
<b>3. Procedimiento Experimental</b> .....	36
3.1. Técnicas empleadas en la caracterización .....	37
3.1.1. Espectroscopía de Infrarrojo.....	37
3.1.2. Resonancia Magnética Nuclear .....	37

3.1.3. Difracción de Rayos X .....	37
3.1.4.- Microscopía Electrónica de Transmisión .....	37
3.1.5. Medidas de pH.....	38
3.2. Preparación de la muestra de la CBV 500 en agua.....	38
3.3. Preparación de la muestra H-Hg-1 .....	38
3.4. Preparación de la muestra H-Hg-3 .....	39
3.5. Preparación de la disolución de n-octilamina.....	40
3.6. Preparación de la muestra OA-1 .....	40
3.7. Preparación de la muestra H-Hg-1-OA .....	41
3.8. Preparación de la muestra OA-1-Hg .....	42
<b>4. Conclusiones.....</b>	<b>43</b>
<b>5. Bibliografía.....</b>	<b>45</b>

# Lista de abreviaturas

---

**NPFT:** Nanopartículas de Fosfato de Titanio

**RMN:** Resonancia Magnética Nuclear

**FTIR:** Infrarrojo por Transformada de Fourier

**mf:** muy fuerte

**f:** fuerte

**m:** media

**d:** débil

**md:** muy débil

**a:** ancha

**h:** hombro

**ATG:** Análisis Termogravimétrico

**DTG:** Análisis Térmico Diferencial

**TEM:** Microscopía Electrónica de Transmisión

**EDX:** Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X

**DRX:** Difracción de Rayos X

# Introducción

---

## ***1. Introducción***

---

Este trabajo se desarrolla dentro del marco de cooperación de nuestro grupo con el del Profesor Agustín Costa, Catedrático en Química Analítica de la Universidad de Oviedo.

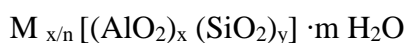
Recientemente, ambos han colaborado en el estudio y utilización de nanopartículas de fosfato de titanio (NPFT) <sup>[1]</sup> como marcas de biosensores (Tesis del Dr. Daniel Martín Yerga – defendida el 6 de Mayo de 2016 <sup>[2]</sup> – y del Lcdo. Javier Carrasco – en fase de redacción). Las partículas constan, en realidad, de un núcleo cristalino de  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  y de una corteza amorfa de hidrógenofosfatos y dihidrógenofosfatos de titanio. Las NPFT pueden cargarse con distintas cantidades de cationes metálicos  $\text{M}^{n+}$  ( $\text{M}^{n+}$ :  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Ag}^+$ ...) por sustitución de los protones de los fosfatos ácidos de las mencionadas nanopartículas. A continuación, se pueden incorporar moléculas con funciones  $\text{NH}_2$  (aminas o proteínas) por formación de pares iónicos fosfato/amonio tras la protonación de los grupos amina por los hidrógenofosfatos y dihidrógenofosfatos. Finalmente los iones metálicos se pueden liberar en medio ácido y su concentración puede ser medida electroquímicamente.

Teniendo en cuenta la existencia de cierta similitud entre las NPFT y las zeolitas parecía razonable seguir un procedimiento análogo al descrito anteriormente utilizando las segundas en lugar de las nanopartículas de fosfato de titanio. La semejanza entre NPFT y zeolitas estriba en que estas últimas intercambian fácilmente iones metálicos <sup>[3]</sup> y disponen de protones susceptibles de ser transferidos a moléculas básicas, <sup>[4]</sup> incluso en la superficie externa de las mismas <sup>[5]</sup>. En concreto, lo que se pretende hacer es introducir en una zeolita un catión metálico y, a continuación, una amina, el primero por intercambio iónico, la segunda por formación de pares iónicos tras su protonación. La zeolita elegida



ha sido la zeolita Y CBV500, debido a que contiene el catión amonio como ion interno, cuya desaparición será fácil seguir por infrarrojo. Como catión metálico se ha escogido el  $\text{Hg}^{2+}$  por ser electroquímicamente activo. Finalmente, se ha decidido emplear como amina la  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$  por ser un modelo apropiado de proteínas y porque se puede seguir fácilmente su presencia por IR y RMN.

Las zeolitas, que son catalizadores de gran impacto en la industria <sup>[6]</sup>, son aluminosilicatos cristalinos que responden a la siguiente formula general:



donde los cationes  $\text{M}^{+n}$  pueden ser muy variados.

Poseen una estructura aniónica formada por tetraedros de  $(\text{SiO}_4)^{-4}$  y  $(\text{AlO}_4)^{-5}$  (Figura 1) que comparten dos, tres o cuatro vértices formando una gran variedad de estructuras <sup>[7]</sup>.

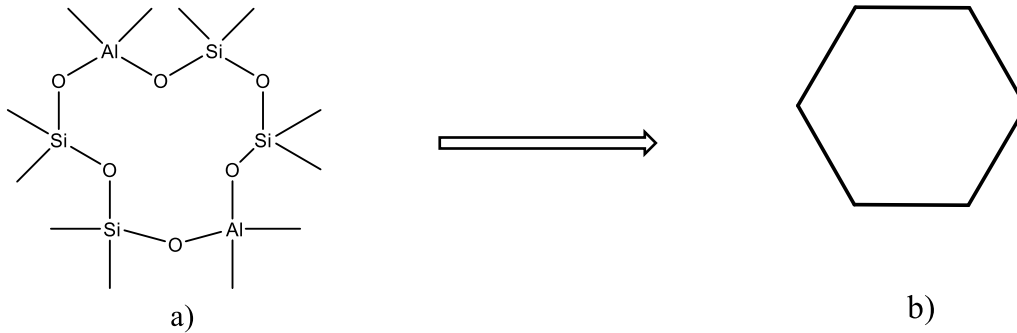


*Figura 1. Tetraedro de  $\text{TO}_4$  ( $T = \text{Si}/\text{Al}$ )*

Las uniones de tetraedros de silicio (IV) son eléctricamente neutras y cuando se unen tridimensionalmente dan lugar al cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ). Sin embargo, la sustitución de algunos silicios por aluminios (III) en la estructura genera una carga negativa que necesita ser compensada. Según la regla de Loewenstein, no puede haber ninguna unión Al-O-Al, por lo que la proporción Si/Al puede ser, como mínimo, de 1 <sup>[8]</sup>.

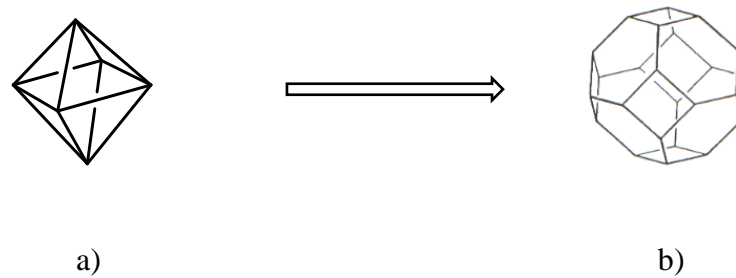
Normalmente, la unión de dos tetraedros se esquematiza mediante una línea recta que representa el puente de oxígeno que los conecta. En la Figura 2, se puede ver un anillo de

6 tetraedros y su simplificación. La intersección entre dos líneas se traduce como un átomo coordinado tetraédricamente [7].



*Figura 2. a) Unión de 4 tetraedros de silicio y dos de aluminio. b) Representación esquemática de a).*

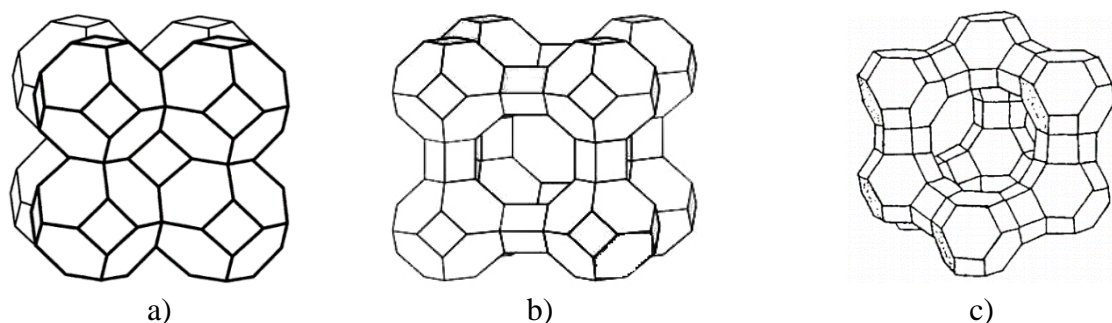
Un gran número de estructuras de zeolitas están basadas en la unión de 24 tetraedros de silicio o aluminio unidos entre sí. En ella, podemos encontrar anillos de 4 y 6 lados formando un octaedro truncado, conocido como unidad de la sodalita o caja- $\beta$ . (Figura 3) [7] [8].



*Figura 3. Paso de un octaedro a) a la unidad de la sodalita b).*

Una unidad de la sodalita se puede unir de diferentes maneras con otras unidades sodalita formando distintos tipos de estructuras, entre ellas destacan: la sodalita (SOD), que está formada por la unión directa de las cajas- $\beta$ ; la zeolita A o LTA (Linde Type A), una zeolita sintética en la que la unidad de la sodalita se une consigo mismo mediante puentes

de oxígeno en los anillos de 4 de lados; y por último, la faujasita (FAU), formada por la unión de la unidad básica por los anillos de 6 lados (Figura 4) <sup>[7][8]</sup>.



**Figura 4.** Estructuras de zeolitas construidas a partir de la unidad de la sodalita a) sodalita (SOD), b) zeolita A (LTA) y c) faujasita (FAU).

Este tipo de empaquetamientos hace que la estructura de la zeolita presente cavidades y túneles. Especialmente, en el caso de la faujasita, el tamaño de la cavidad es mayor que en la sodalita y la zeolita A, es por ello que, en ocasiones, a ésta se le conoce con el nombre de supercaja o caja- $\alpha$  <sup>[7]</sup>. En todas ellas se encuentran cationes, frecuentemente  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$ , provenientes de la reacción de formación de los cristales <sup>[9]</sup> que se encargan de contrarrestar la carga negativa de la estructura anteriormente mencionada. Además, en estos canales también se suelen situar moléculas de agua. Tanto el agua como los cationes tienen un alto grado de movilidad, lo que permite que se produzca un intercambio iónico con gran facilidad. Por eso, a menudo se les llama cationes intercambiables <sup>[7]</sup>.

Las faujasitas se pueden clasificar atendiendo a su composición química. Según sea la proporción Si/Al, se puede diferenciar entre zeolitas X, con bajo contenido en silicio ( $1 < \text{Si/Al} < 1,5$ ), zeolitas Y, con un contenido intermedio en silicio ( $\text{Si/Al} \approx 2,5$ ), y zeolitas ultra estabilizadas o zeolitas USY, con alto contenido en silicio ( $\text{Si/Al}$ : 6 o superior) <sup>[10]</sup>. Una proporción baja en aluminio se traduce en una mayor hidrofobicidad y una disminución en la cantidad de cationes presentes en la estructura, mientras que una

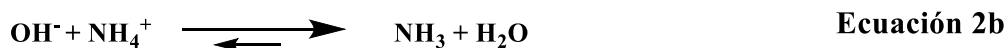
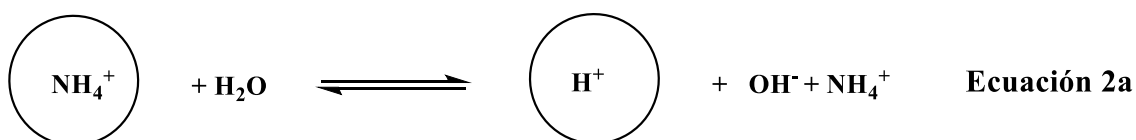
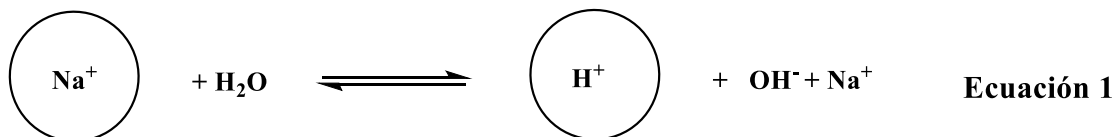
relación Si/Al cercana a la unidad conlleva un aumento en la hidrofiliidad y un incremento de sus propiedades como intercambiador de cationes <sup>[9]</sup>.

Tal como se especificó con anterioridad, en este trabajo se va a utilizar la faujasita Y CBV 500 cuyas características se enuncian en la Tabla 1.

Nombre	Catión	Si/Al total	Si/Al estructural	Lado de la celda	V micro (cm <sup>3</sup> /g)	V meso (cm <sup>3</sup> /g)
CBV 500	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.5	2.5	24.6 Å	0.31	0.03

*Tabla 1. Descripción de la zeolita CBV 500.*

Aunque formalmente el catión interior es el ion amonio, la zeolita contiene algo de sodio <sup>[11]</sup>, por lo que al preparar una suspensión de zeolita en agua, esta adquiere un pH básico, tal como se indica en la Ecuación 1, debido al intercambio del catión sodio del interior por protones del agua, generándose OH<sup>-</sup> en la suspensión.



Naturalmente, también se generaría un medio básico al intercambiar el ion amonio por los protones del agua, como se muestra en las Ecuaciones 2a y 2b. Como se verá más adelante, en nuestro caso, la sustitución del ion amonio por protones no parece ser muy efectiva en estas condiciones dado que el infrarrojo de la zeolita CBV 500 tras estar un día en agua muestra una señal muy intensa de ion amonio en su interior. En cualquier

caso, esta basicidad generada por la propia zeolita tendrá consecuencias para la incorporación del catión mercurio (II).

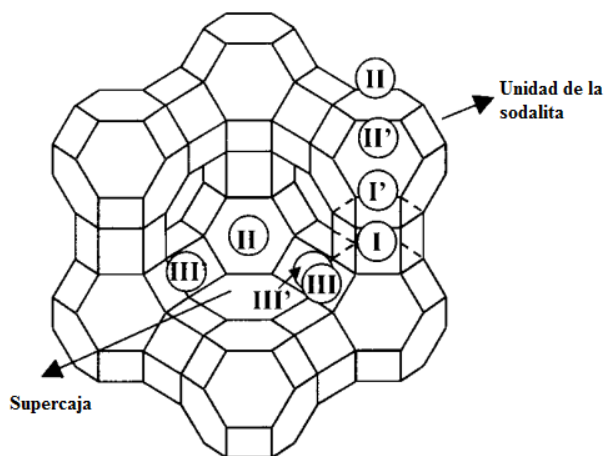
En la caracterización de las zeolitas se suele dar la relación Si/Al total y la relación Si/Al estructural. Si no coinciden es porque hay aluminio extra en la superficie (ese aluminio se contabiliza en la relación Si/Al total pero no en la estructural) <sup>[12]</sup>. El volumen microporoso y mesoporoso se pueden calcular a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno <sup>[13]</sup>. En nuestro caso resulta evidente que apenas hay mesoporos. (De acuerdo con la IUPAC se habla de microporos cuando el tamaño del poro es inferior a 2 nm. Los mesoporos tienen un diámetro entre 2 y 50 nm. Finalmente los macroporos poseen una anchura superior a 50 nm).

### **Reacción de adsorción de cationes de Hg<sup>2+</sup>**

La primera reacción química que se pretende llevar a cabo con las zeolitas es un intercambio iónico. En este tipo de sólidos, la reacción afecta al interior más que a la superficie. Lo que va a ocurrir es una sustitución de los cationes presentes en las cavidades por los que se encuentran en disolución hasta que se alcance el equilibrio, siempre manteniéndose la neutralidad de la carga eléctrica. Parece lógico pensar que, al tener una carga negativa distribuida por la zeolita, solo vayan a entrar en la estructura los cationes de la sal en disolución que se utilice para realizar el intercambio iónico pero, en realidad, también pueden entrar los aniones, eso sí, a la vez que la cantidad estequiométrica de cationes que compensen la carga. Al contrario que estos últimos, los aniones no tienen libertad de movimiento dentro de la zeolita <sup>[3]</sup>.

Volviendo al caso de las faujasitas, las moléculas o átomos que se encuentran en su interior se pueden coordinar a diferentes sitios en la estructura: los SI se encuentran dentro de los prismas hexagonales que conforman las uniones de las unidades de la sodalita; los SI' y SII' están situadas en los anillos de 6, dentro de la caja-β; los SII se localizan en los

anillos de 6 por la parte interna de la supercaja; para terminar, las posiciones SIII y SIII' se hallan también en el interior de la caja- $\alpha$ , en los ciclos de 4 (Figura 5) <sup>[14]</sup>. Las posiciones SI suelen estar ocupadas por los iones que prefieren altos números de coordinación y son incompatibles con la ocupación simultánea de las SI'. Las SII' normalmente se encuentran libres <sup>[7]</sup>.

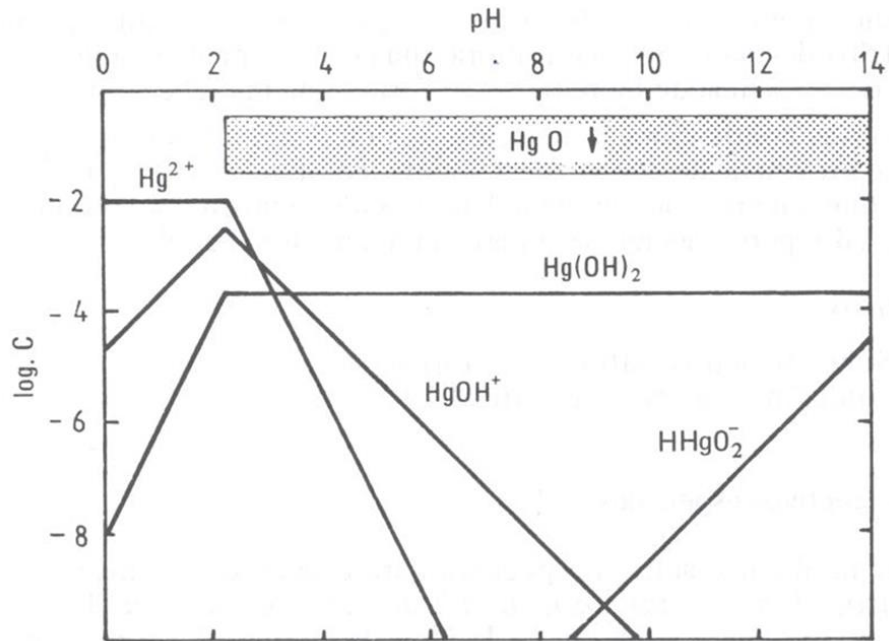


*Figura 5. Posiciones en la estructura de la faujasita.*

Cabe notar, que la sustitución de todos los cationes intercambiables es un proceso difícil ya que puede haber algunos de ellos que se encuentren fuertemente anclados a alguna de las posiciones anteriormente descritas. Además, el proceso de difusión de los cationes en el interior de la zeolita depende de la concentración y la temperatura <sup>[3]</sup>.

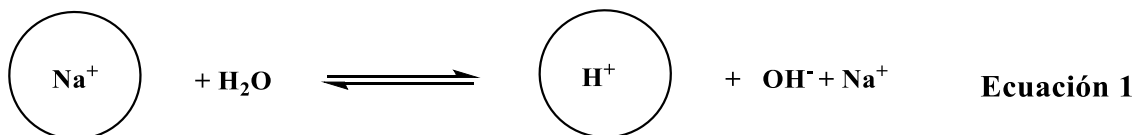
Tal como se señaló con anterioridad, el catión que nosotros deseamos introducir es el mercurio (II) dado que es electroquímicamente activo. En la bibliografía se han descrito bastantes procesos de adsorción de mercurio (II) en disolución acuosa por parte de distintos tipos de zeolitas <sup>[15]</sup>, incluso de zeolitas Y <sup>[16]</sup>, pero en todos ellos los autores no estudian la zeolita una vez que se ha incorporado el catión metálico, excepto Sarbak <sup>[17]</sup>. Este autor observó, mediante estudios de infrarrojo y de difracción de rayos X, que la introducción mercurio (II) en las zeolitas NaX y NaY (zeolitas X e Y con sodio como catión interno) provocaba una destrucción de la estructura cristalina de las zeolitas <sup>[17]</sup>.

Además, se dio cuenta de que había que trabajar a pH ácido para prevenir la precipitación de óxido de mercurio (II) como sólido en la suspensión antes de poder reaccionar con las zeolitas. En efecto, el óxido HgO precipita incluso a pH ácido como se puede observar en el diagrama Log C vs. pH para Hg (II) a una concentración 0.01M (Figura 6).



**Figura 6.** Diagrama Log C vs. pH para Hg<sup>2+</sup> (10<sup>-2</sup> M). (Es la figura X-7 de la Referencia 18). En las abscisas está el valor del pH de la disolución, en ordenadas el logaritmo de la concentración de las distintas especies que hay en disolución: Hg<sup>+2</sup>, Hg(OH)<sub>2</sub>... o precipitadas como HgO.

Puesto que Sarbak trabaja con las zeolitas NaX y NaY se entiende que el pH de la suspensión que resulta al añadir estas zeolitas será básico, tal como indica la Ecuación 1.



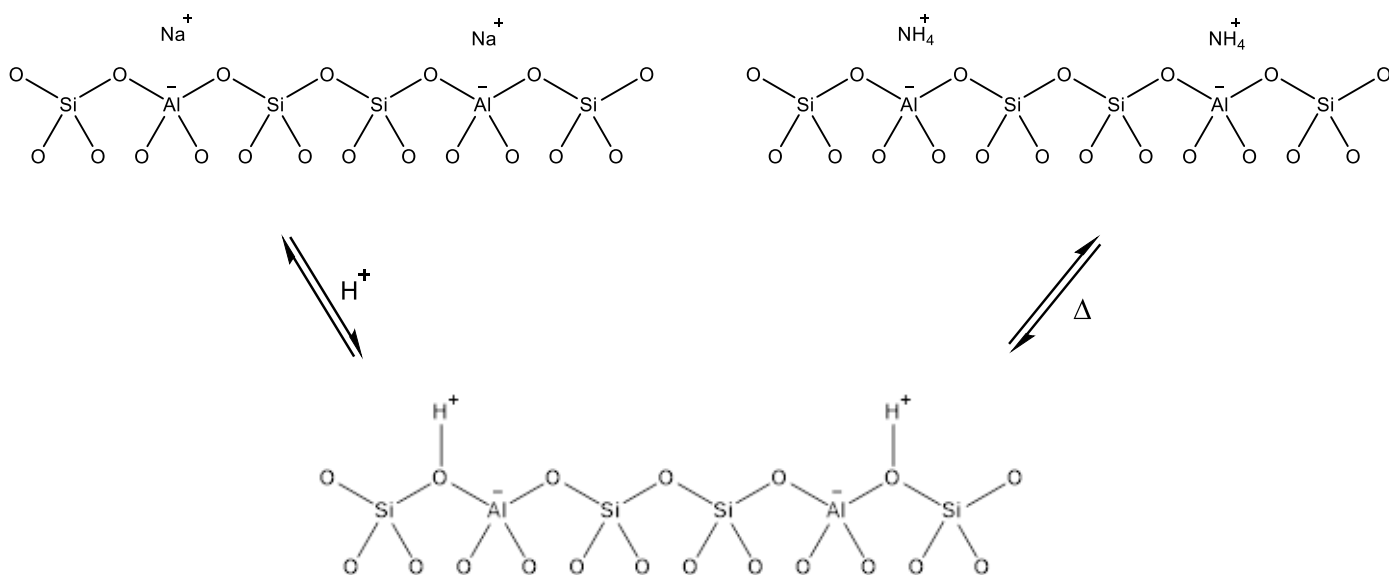
Por tanto para que el HgO no precipite en la suspensión impidiendo que el Hg<sup>2+</sup> se intercambie por los Na<sup>+</sup> del interior de las zeolitas debe añadirse ácido hasta que el pH

permita que haya mercurio (II) disuelto en la suspensión de la zeolita (el pH no debe ser muy bajo porque en ese caso se destruiría la zeolita).

Con todo, Sarbak detectó la formación de HgO dentro de las zeolitas tras producirse el intercambio  $\text{Na}^+/\text{Hg}^{2+}$ .

### Reacción de formación de pares iónicos Zeolita<sup>-</sup> / Octil-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>

Antes de estudiar la posible protonación de la octilamina es conveniente tener una idea de la acidez de las zeolitas. El interés por la acidez está justificado porque muchas de las reacciones catalíticas de las zeolitas están ligadas a su acidez, por ello no es de extrañar que haya abundancia de literatura sobre el tema <sup>[19]</sup>. La acidez tipo Brønsted está ligada a los grupos Si-O(H)-Al <sup>[4]</sup>. Tales especies se generan al intercambiar el catión metálico interno, generalmente sodio, por un protón externo, o bien calentando el ion amonio interno (Figura 7).



*Figura 7. Generación de puntos ácidos de Brønsted en la zeolita.*



Se han desarrollado diversos métodos para medir la fortaleza de la acidez Brønsted de los distintos puntos ácidos dentro de una zeolita, entre otros <sup>[4]</sup>:

1.- La energía de desprotonación  $A-H \rightarrow A^- + H^+$ ;

2.- La fortaleza del enlace O-H medida mediante infrarrojo y/o RMN de <sup>1</sup>H. Así, contrariamente a lo que pudiera parecer, el enlace O-H de los grupos silanoles Si-OH es bastante covalente como indican sus bandas de tensión en el IR, superiores a 3695 cm<sup>-1</sup> y no presenta carácter ácido. Por el contrario los OH ácidos suelen dar bandas en la zona 3650-3550 cm<sup>-1</sup>.

3.- Interacción del ácido de Brønsted A-H con una base B:  $A-H + B \rightarrow AH-B$  (enlace de hidrógeno) o  $A-H + B \rightarrow A^- + BH^+$  (transferencia de hidrógeno). De hecho, el corrimiento en el número de ondas de las bandas IR características de las moléculas (básicas) adsorbidas al interactuar con el ácido AH da una idea precisa del tipo de interacción. Nótese que lo que se busca en este trabajo es la protonación de una amina, por lo que este punto es particularmente relevante.

Etc.

Otro punto importante es saber cuántos puntos ácidos hay en la superficie de las zeolitas, pues es previsible que las proteínas y aún las aminas voluminosas solo puedan unirse a los ácidos más externos. En este sentido se han desarrollado varios métodos para medir dicha acidez empleando bases voluminosas por ejemplo 2,6-di-tert-butilpiridina o trifenilfosfina <sup>[5]</sup>.

## **Objetivos**

En definitiva, los objetivos de este trabajo, que debe ser necesariamente visto como meramente exploratorio en el campo del empleo de las zeolitas como marcas de biosensores, se reducen a los siguientes:

- 1.- Encontrar las condiciones idóneas para que se produzca el intercambio de iones amonio de la zeolita Y CBV 500 por los cationes  $\text{Hg}^{2+}$ ,
- 2.- Caracterizar hasta donde sea posible la zeolita que resulta después del intercambio de iones,
- 3.- Incorporar posteriormente la N-octilamina por reacción directa y tratar de averiguar cómo es el enlace formado.

# D

## iscusión de Resultados

---

## 2. Discusión de Resultados

### 2.1. Caracterización de la zeolita Y CBV 500

Como ya se ha comentado anteriormente, se ha elegido la zeolita Y CBV 500 porque contiene cationes amonio en su interior, tal como revela la presencia de la intensa banda característica de deformación  $\text{NH}_4^+$  hacia  $1401\text{ cm}^{-1}$  (junto con la banda de tensión N-H hacia  $3195\text{ cm}^{-1}$ ) en su espectro de infrarrojo FTIR (Figura 8).

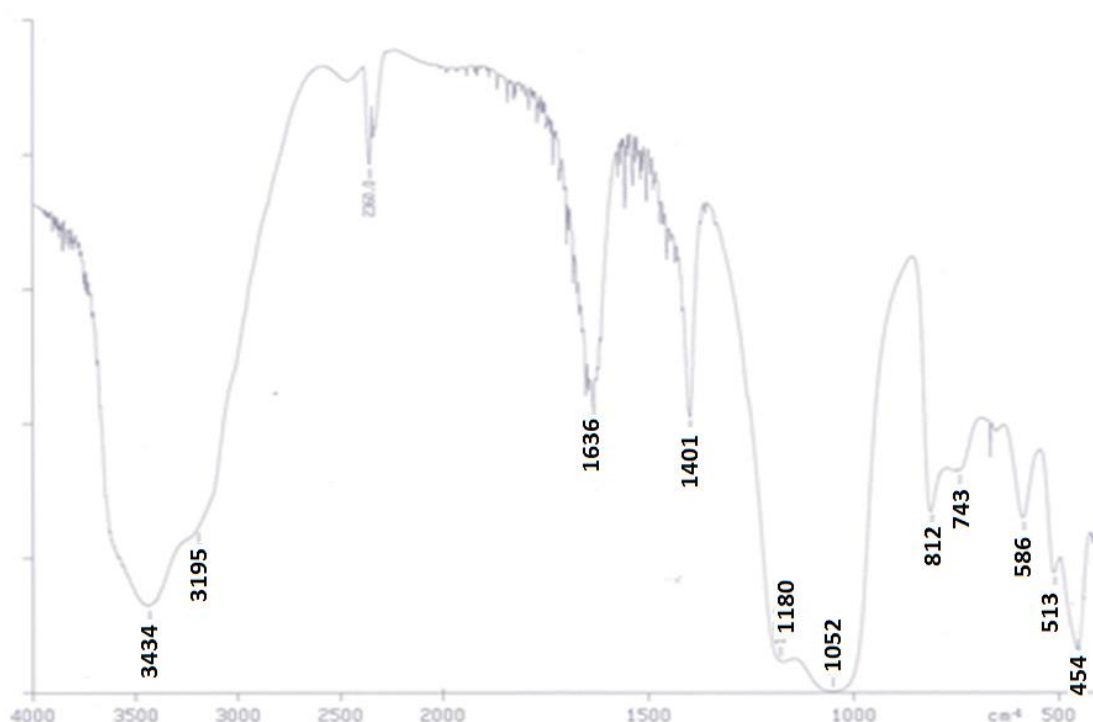


Figura 8. Espectro de FTIR de la zeolita CBV 500.

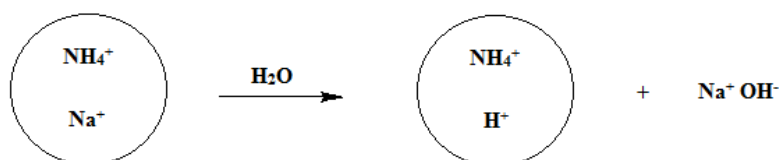
Las bandas de tensión (O-H) y deformación (HOH) del agua a  $3434$  y  $1636\text{ cm}^{-1}$  también son fácilmente reconocibles. Las bandas de tensión O-H de los silanoles, Si-OH, que aparecen sobre  $3750\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  [19c], estarán tapadas por las señales anchas del agua. Las demás bandas son debidas a los grupos  $\text{TO}_4$  (T= Si, Al) Para su determinación se podría utilizar como guía la Tabla 2 [20]:

Vibraciones internas de los tetraedros (cm <sup>-1</sup> )	Vibraciones entre tetraedros (cm <sup>-1</sup> )
Tensión asimétrica 1250-920	Anillo doble 650-500
Tensión simétrica 720-650	Tensión asimétrica 1150-1050
Deformación 500-420	Tensión simétrica 870-750

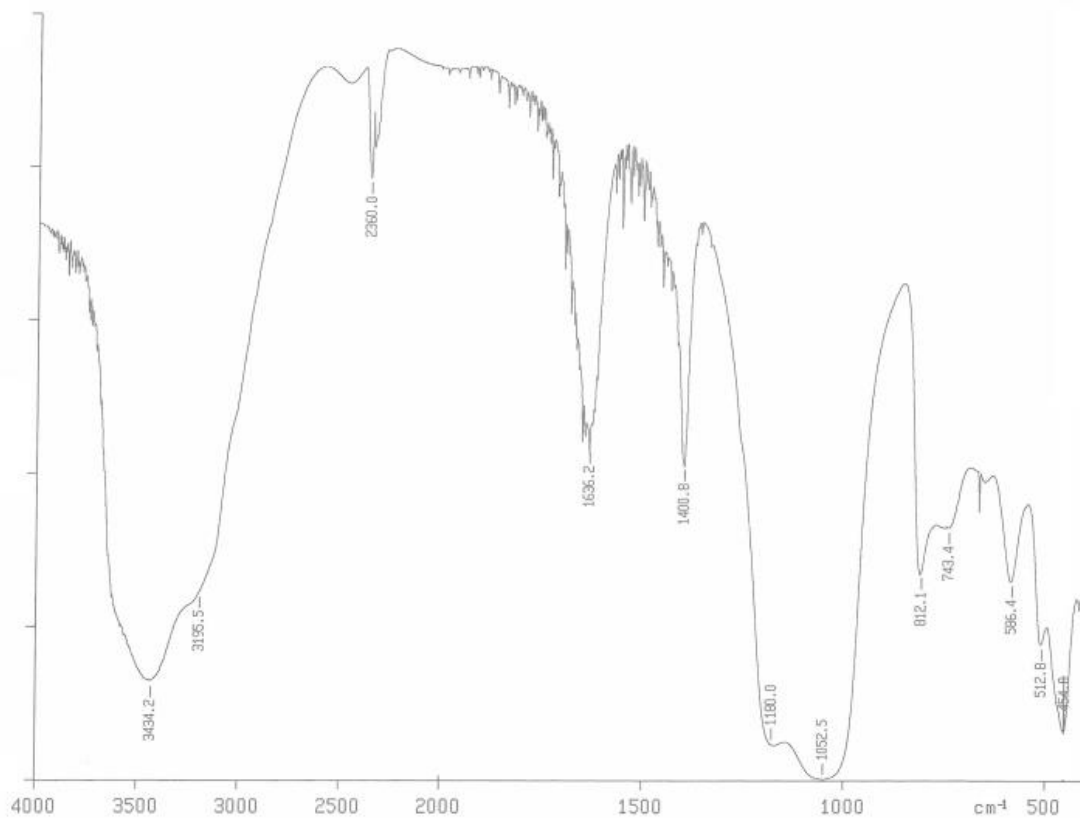
*Tabla 2. Frecuencias para la estructura de las zeolitas.*

Teniendo en cuenta los datos reflejados en ella, una posible asignación pudiera ser la siguiente: 1180 cm<sup>-1</sup>, tensión asimétrica interna de los TO<sub>4</sub>; 1052 cm<sup>-1</sup>, tensión asimétrica entre tetraedros; 812 cm<sup>-1</sup>, tensión simétrica entre tetraedros; 454 cm<sup>-1</sup> deformación T-O; siendo las demás difícilmente asignables.

A su vez, la existencia de cationes Na<sup>+</sup> fue confirmada al disponer una suspensión de la zeolita en agua a temperatura ambiente durante 24 horas y midiendo el pH de la disolución resultante después de decantar el sólido. El pH obtenido es ligeramente básico (7,3). Este hecho sumado a que la banda a 1401 cm<sup>-1</sup> permanece intacta (Figura 10), indica que básicamente lo que ha ocurrido es la reacción indicada en la Figura 9:

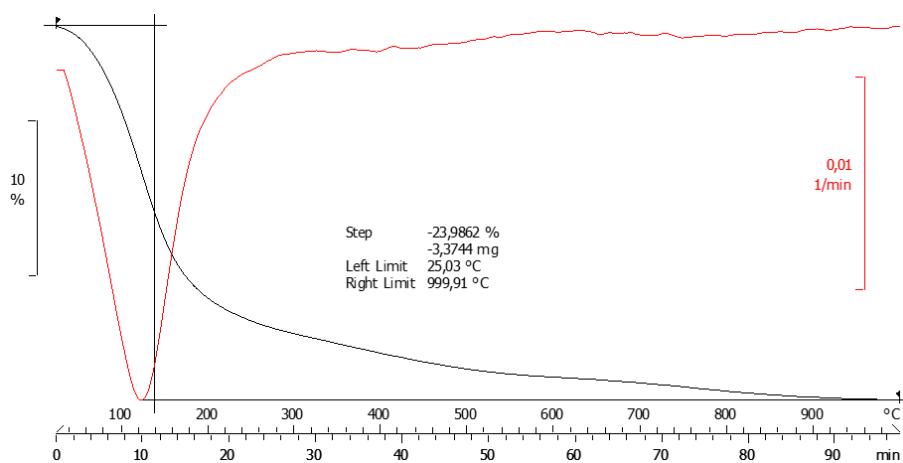


*Figura 9. Reacción de intercambio sobre la zeolita y la formación del pH básico de la disolución.*



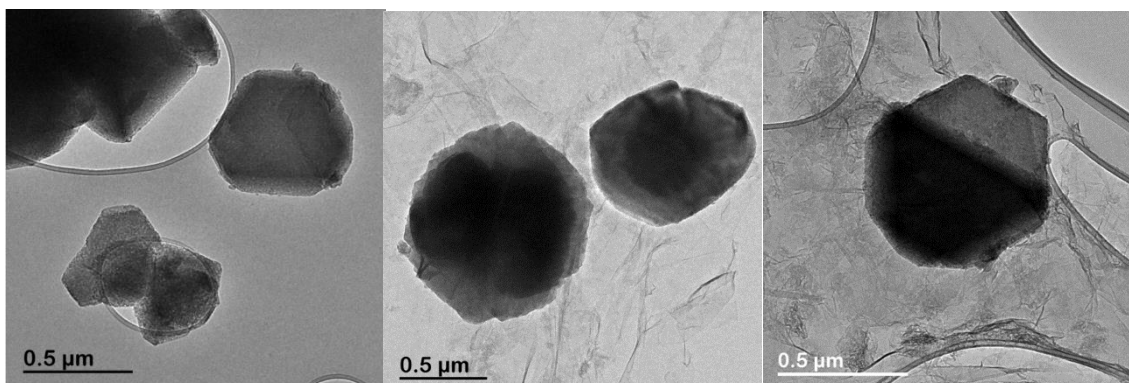
**Figura 10.** Espectro de FTIR de la zeolita CBV 500 después de agitar durante un día a temperatura ambiente.

Aun así, el ATG (Figura 11) revela la escasa presencia de iones amonio ya que sólo se observa una pequeña desorción para estos entre 200 y 300 °C, mientras que es manifiesta la pérdida de agua retenida en el interior de la zeolita (por debajo de 200°C) [21].



**Figura 11.** ATG/DTG de la CBV 500.

Viendo las imágenes obtenidas por TEM (Figura 12), se puede observar que estamos en presencia de cristales que presentan, en su gran mayoría, forma hexagonal y cuyo tamaño cae en el rango de las micras.



*Figura 12. Figura 13. Imágenes de TEM de distintos cristales de la zeolita CBV 500.*

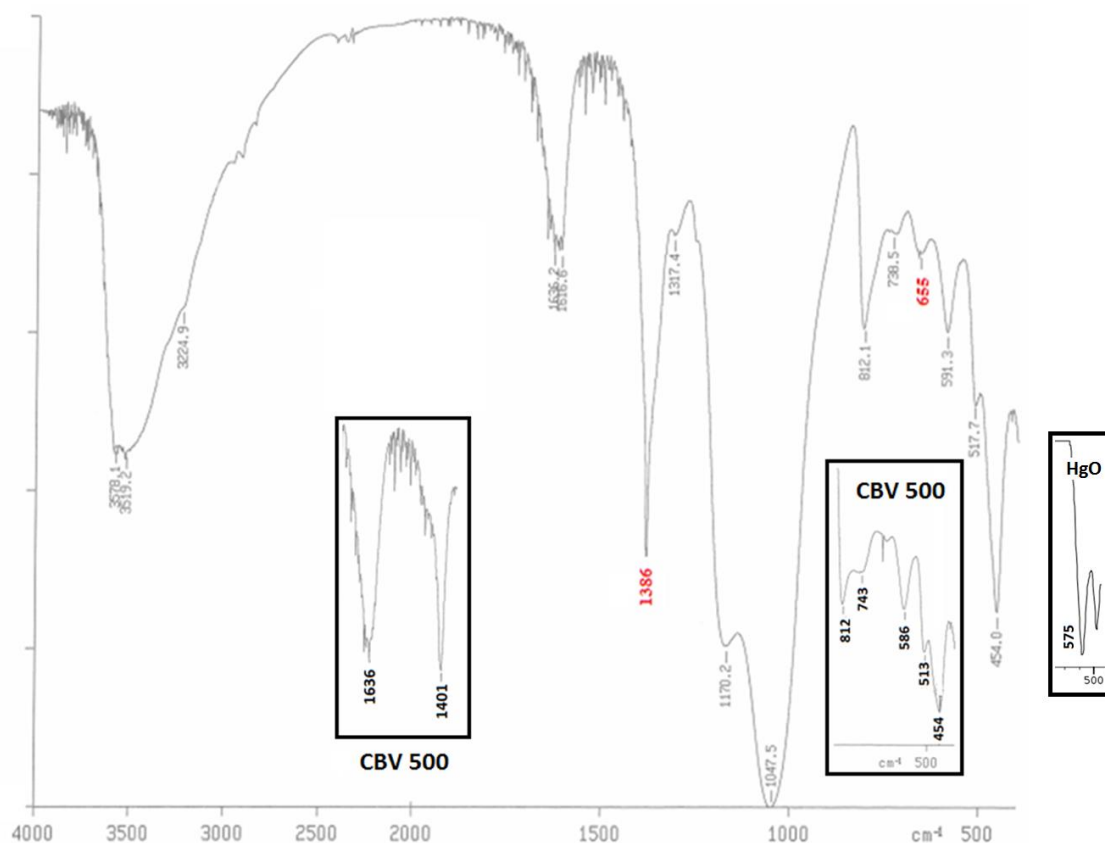
## **2.2. Adsorción de mercurio (II) en la zeolita CBV 500: obtención de la zeolita H-Hg-1**

Debido al pH que se genera en la disolución, cuando a 40 mg zeolita se le añaden 59 mg nitrato de mercurio (II) en agua desionizada y se agita durante un día a 50°C se forma en el fondo del matraz de reacción un sólido naranja, muy probablemente HgO.

En cambio, cuando se calienta a 50°C una suspensión de CBV 500 (100 mg) en 45 mL de agua desionizada, a la que se le ha añadido, además de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (147 mg, 0.43 mmol) y  $\text{HNO}_3$  hasta conseguir un pH de 3,7 (unas seis gotas de una disolución 0,01 M), se obtiene H-Hg-1 como sólido blanco. El sólido se centrifuga, se lava tres veces con 5 mL de agua y una vez con 5 mL etanol y se seca a vacío durante un día a temperatura ambiente.

En el espectro de FTIR de H-Hg-1 (Figura 13), se pueden observar cambios en la zona 820-420  $\text{cm}^{-1}$  que, como se había mencionado anteriormente, corresponde con las

vibraciones asociadas a los tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$ . La modificación más evidente es el crecimiento de la banda a  $655 \text{ cm}^{-1}$ , sin duda debido a cambios estructurales promovidos por el intercambio de cationes (compárese con la imagen insertada en el centro de la Figura 14).



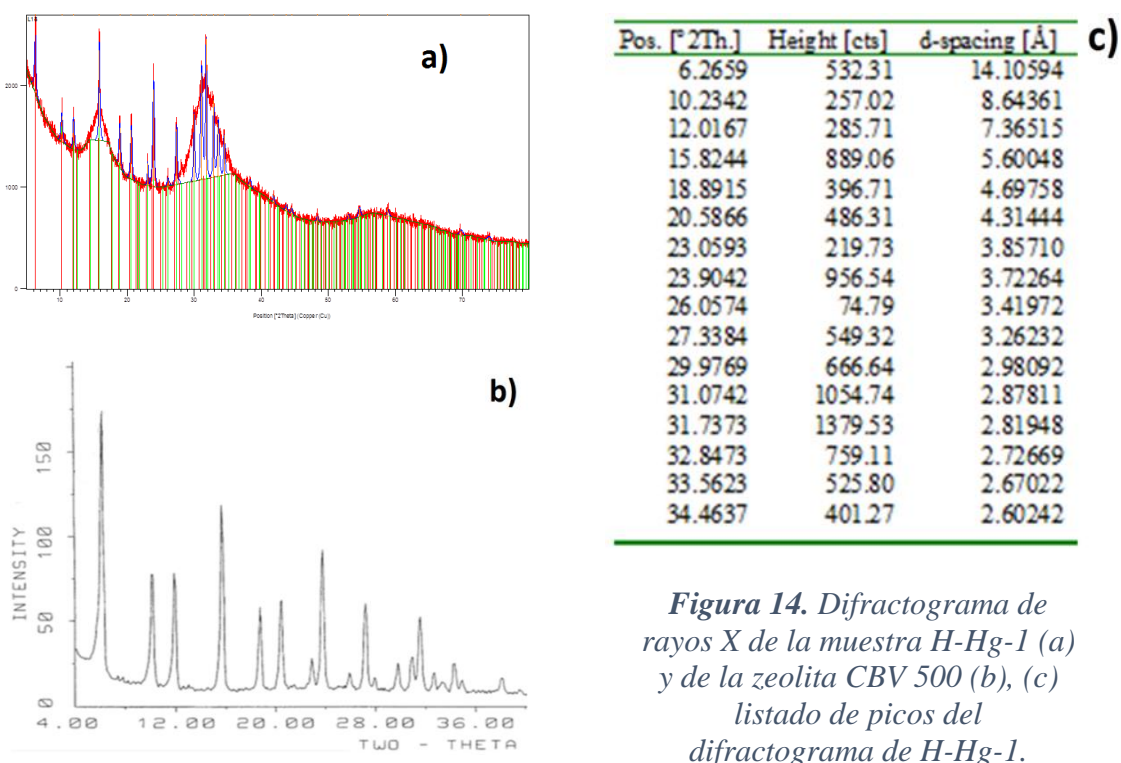
**Figura 13.** Espectro de FTIR de la muestra H-Hg-1. En las imágenes insertadas a la izquierda y en el centro se pueden observar fragmentos del espectro de infrarrojo de la zeolita CBV500. En la imagen insertada de la derecha se puede ver las bandas del espectro de infrarrojo del óxido de mercurio (II).

De otro lado, se esperaba ver en esta misma zona alguna banda hacia  $575 \text{ cm}^{-1}$  debida al  $\text{HgO}$  [22], (véase imagen insertada a la derecha de la Figura 13) dado que al moler H-Hg-1 con KBr (para medir su espectro de infrarrojo) se observa la aparición de un color cetrino que pudiera ser debido a la formación de óxido de mercurio dentro de la zeolita. Dado que no se aprecia nada significativo en torno a  $575 \text{ cm}^{-1}$ , probablemente haya muy poco  $\text{HgO}$  o quizás el color tenga otro origen, que es lo más probable a la vista de lo que se discutirá más adelante. Además, se puede ver cómo la banda correspondiente a los



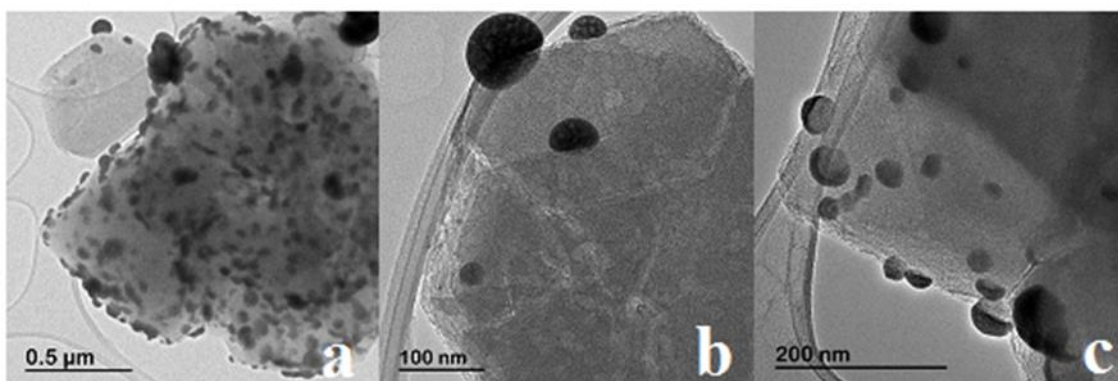
iones amonio (a  $1401\text{cm}^{-1}$  en el espectro de infrarrojo de CBV 500, véase imagen insertada a la izquierda en Figura 13) aparentemente se ha desplazado a menores frecuencias,  $1386\text{ cm}^{-1}$ , y ha cambiado de formato, lo puede corresponderse con un cambio en la coordinación del ion  $\text{NH}_4^+$  en el interior de la zeolita <sup>[23]</sup>. Otra banda importante es la que se encuentra a  $1317\text{ cm}^{-1}$  que puede corresponderse con la frecuencia de tensión del anión nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). De ser correcta esta asignación, ello implicaría que también han entrado los aniones en la estructura de la zeolita, algo que no es tan infrecuente <sup>[3]</sup>.

En la Figura 14 se han recogido los difractogramas de rayos X de H-Hg-1 (Figura 14-a) y de las zeolitas de partida CBV 500, (Figura 14-b) <sup>[24]</sup>. De su mera comparación se desprende que la introducción de mercurio en la zeolita acarrea un fuerte descenso de cristalinidad, fenómeno observado con anterioridad en la zeolita X <sup>[17a]</sup> y en la zeolita Y aunque no tan pronunciado <sup>[17b]</sup>. La Figura 14 se complementa con un listado de picos del difractograma de H-Hg-1.



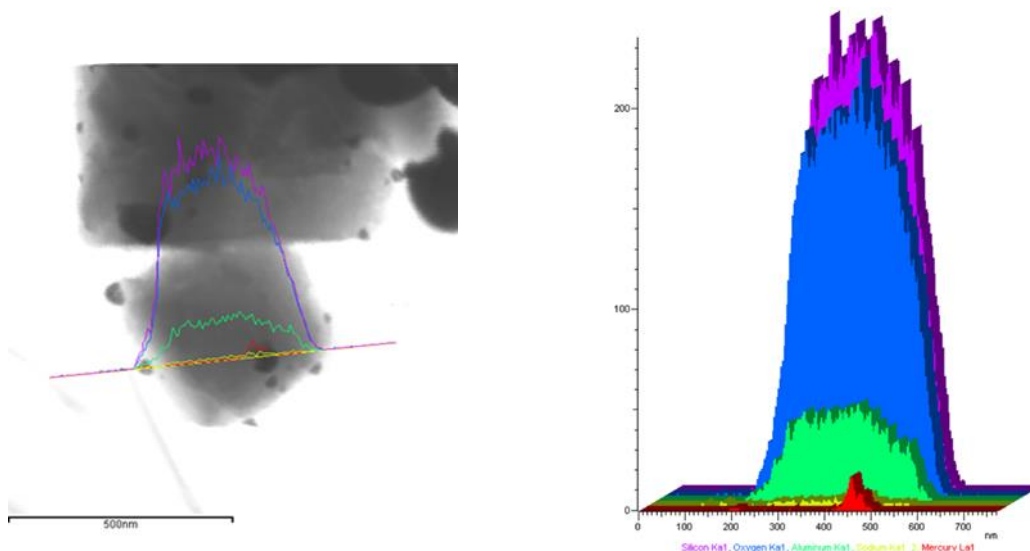
*Figura 14. Difractograma de rayos X de la muestra H-Hg-1 (a) y de la zeolita CBV 500 (b), (c) listado de picos del difractograma de H-Hg-1.*

Las imágenes de la muestra H-Hg-1 tomadas por TEM (Figura 15) son llamativas por la aparición de manchas oscuras de forma esférica, y, desde luego difieren bastante de las imágenes de la zeolita de partida CBV 500 (Figura 12).



*Figura 15. Imágenes de TEM de diferentes cristales de la muestra H-Hg-1.*

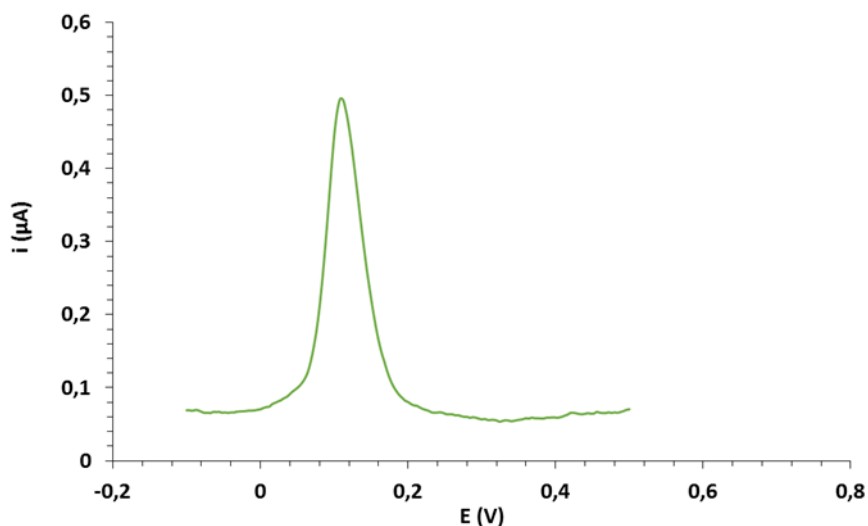
El espectro de EDX asociado al TEM indica claramente que las manchas oscuras contienen mercurio, (color rojo en el corte transversal de la Figura 16).



*Figura 16. Espectro de EDX de una partícula de la muestra H-Hg.1.*

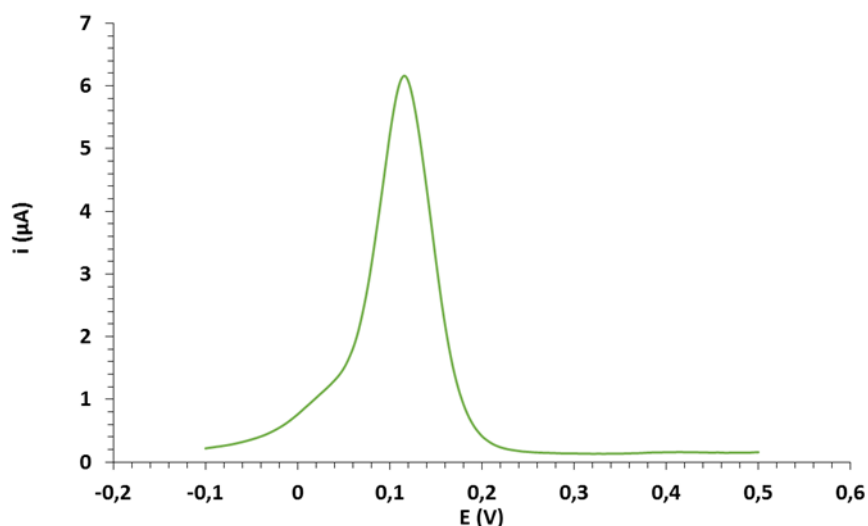
El aspecto esférico de las manchas sugiere la posibilidad de que se trate de mercurio metálico. Por ello se realizaron medidas electroquímicas específicas para confirmar tal hipótesis. Pues bien, cuando se aplica un potencial positivo sobre un electrodo de carbono

a una suspensión de la muestra H-Hg-1, se puede observar una corriente de oxidación que se corresponde con el paso de mercurio metálico a mercurio (II) (Figura 17) confirmando así la presencia de éste.



*Figura 17. Voltamperometría de pulso diferencial: barrido desde -0,1 hasta +0,5 V sobre electrodos modificados con 4  $\mu\text{L}$  de una dispersión acuosa de la muestra H-Hg-1 (1 mg/mL) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M.*

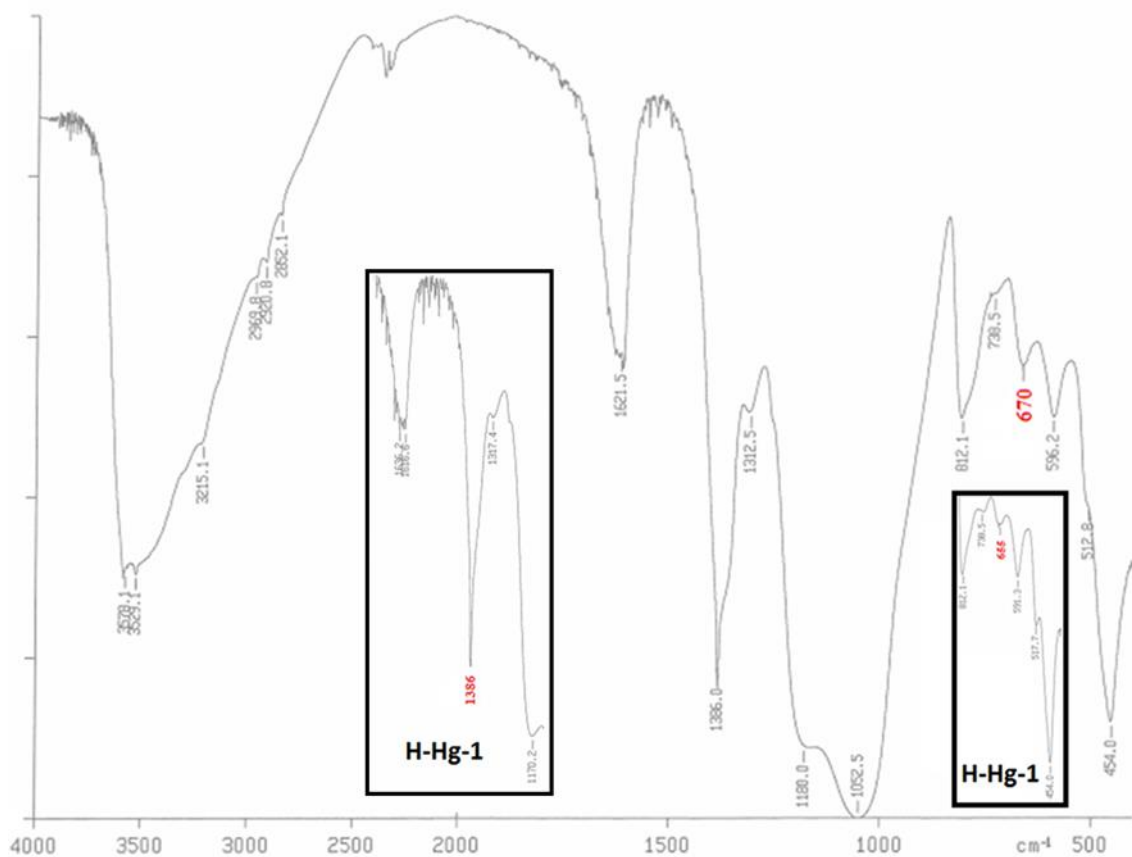
Si, a la misma muestra, se le aplica primero un potencial negativo constante durante 60 segundos provocando la reducción total del metal a su estado de oxidación más bajo, y a continuación se mide la corriente de oxidación del total (Figura 18), se puede observar que la señal obtenida es mayor que la anterior, en la que no se realizaba un proceso de reducción antes de la medida. Este hecho solo se explica si en la muestra también hay mercurio en estado de oxidación positivo, probablemente +2.



*Figura 18. Voltamperometría de pulso diferencial: reducción a -1 V durante 60 s. Barrido desde -0.1 a +0.5 V sobre electrodos modificados con 4  $\mu\text{L}$  de una dispersión acuosa de la muestra H-Hg-1 (1 mg/mL) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M.*

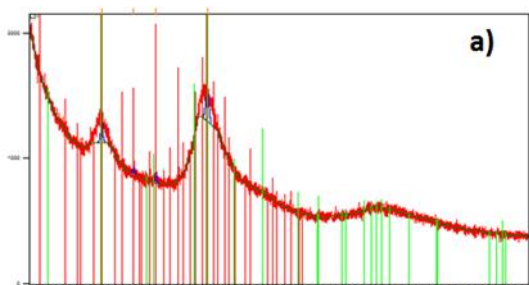
### **2.3. Adsorción sucesiva de mercurio (II) en la zeolita H-Hg-1: obtención de la zeolita H-Hg-3.**

Dado que si repite la operación de intercambio catión interno/catión externo varias veces se logra introducir más del externo <sup>[17b]</sup>, pareció oportuno llevar a cabo la repetición del proceso de adsorción de mercurio (II) sobre la muestra H-Hg-1, realizando dos ciclos más, consiguiendo así una nueva zeolita, la H-Hg-3. El color que presenta el sólido es grisáceo, lo que puede indicar la presencia de mercurio metálico en el sólido. Como se puede ver en el espectro de FTIR (Figura 19), la banda correspondiente a las vibraciones de la estructura de los tetraedros de Si/Al, a  $670\text{ cm}^{-1}$ , ha crecido más aún que cuando solamente se cargaba una vez (compárese con la imagen insertada a la derecha en Figura 19), lo que hace suponer que ha entrado más mercurio. También se puede observar que la banda atribuida a los cationes amonio sigue presente y a la misma frecuencia que cuando la zeolita se había cargado una sola vez, a  $1386\text{ cm}^{-1}$ , por lo que la coordinación de éstos es idéntica en este caso. Así mismo se puede ver que han entrado más nitratos ya que ha crecido la banda de  $1312\text{ cm}^{-1}$ .

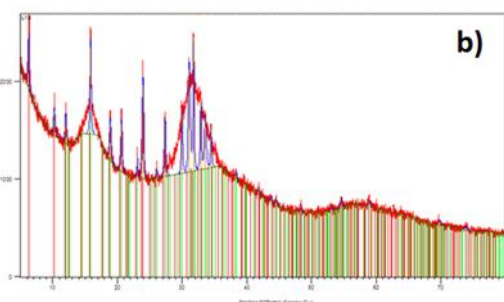


*Figura 19. Espectro de FTIR de la muestra H-Hg-3. En las imágenes insertadas se pueden observar fragmentos del espectro de infrarrojo de la H-Hg-1.*

El difractograma de la muestra H-Hg-3 (Figura 20-a) indica que su estructura cristalina ha sufrido un nuevo deterioro si se la compara con el difractograma de H-Hg-1 (Figura 20-b).

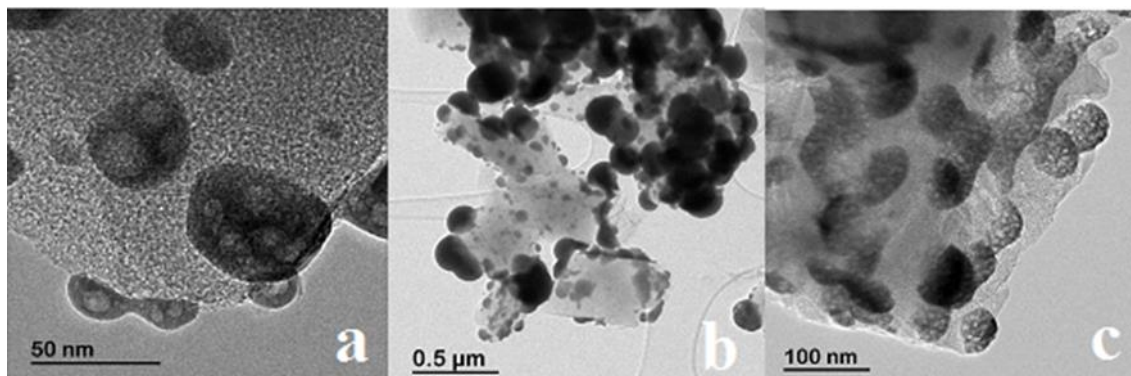


Pos. [° 2Th.]	Height [cts]	d-spacing [Å]
15.8287	204.70	5.59896
20.6386	61.02	4.30371
23.9710	96.26	3.71242
31.6811	244.61	2.82434



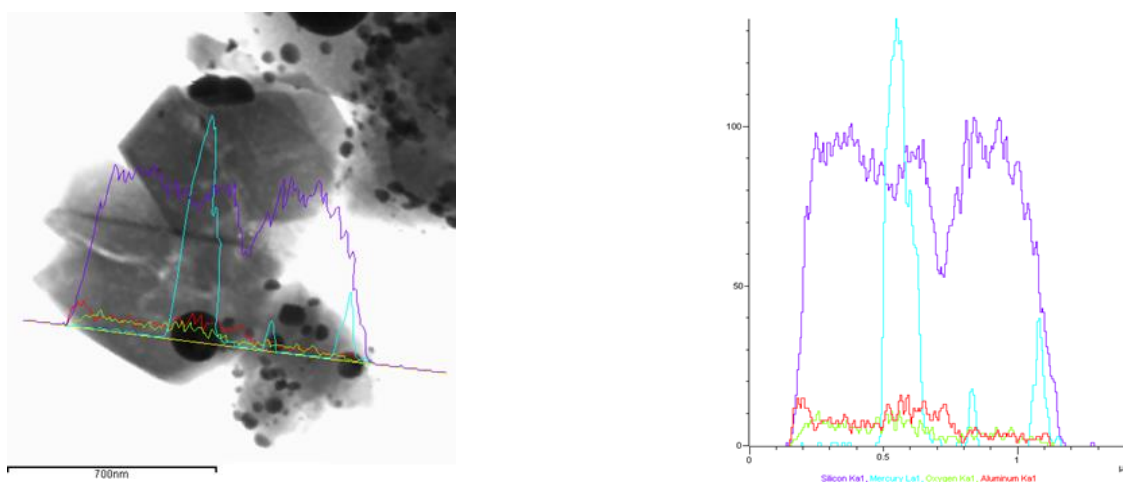
*Figura 20. Difractograma de polvo de (a) H-Hg-3 y (b) H-Hg-1. Además se ha incluido de la lista de picos correspondiente a H-Hg-3.*

En las micrografías TEM de H-Hg-3 (Figura 21) vuelven a aparecer manchas negras, algunas claramente esféricas, lo que hace sospechar que de nuevo habrá mercurio metálico dentro de la zeolita.



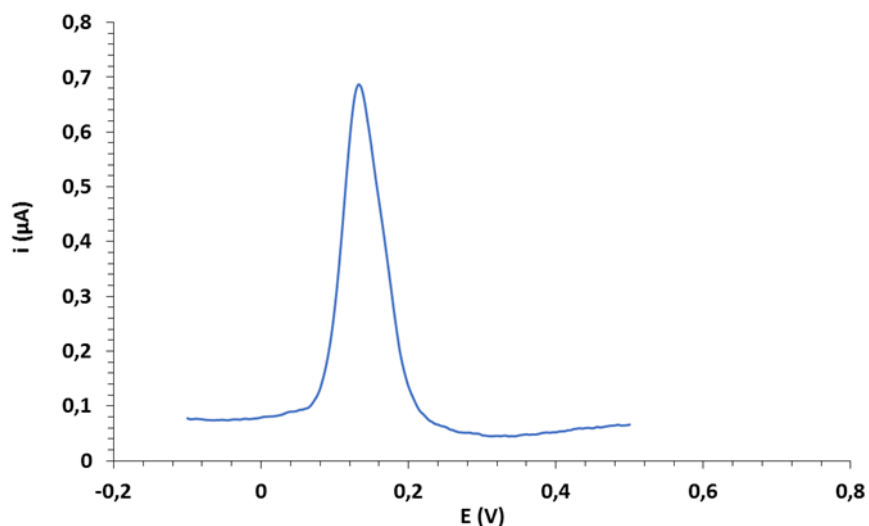
*Figura 21. Imágenes de TEM de diferentes cristales de la muestra H-Hg-3.*

El análisis por EDX (Figura 22) confirma que efectivamente hay mercurio, (color azul turquesa en el corte transversal de la Figura 22) en los puntos negros (aunque no es posible determinar en qué estado de oxidación).



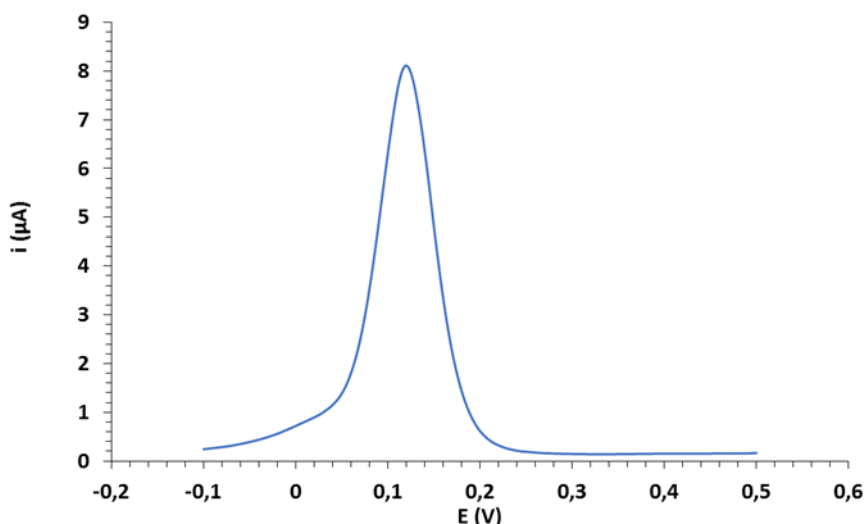
*Figura 22. Análisis por EDX de una partícula de la muestra H-Hg-3. La concentración de mercurio viene dado por la línea de color azul turquesa.*

Los análisis electroquímicos corroboran la existencia de mercurio elemental (Figura 23). La intensidad es mayor que la observada para el caso de la H-Hg-1 pero no tanto como cabría esperar atendiendo a las imágenes del TEM.



*Figura 23. Voltamperometría de pulso diferencial: barrido desde -0,1 hasta +0,5 V sobre electrodos modificados con 4  $\mu$ L de una dispersión acuosa de la muestra H-Hg-3 (1 mg/mL) en  $H_2SO_4$  0.1 M.*

Como ocurriera en el caso precedente, si antes del barrido se aplica un potencial negativo durante 60 segundos, provocando la reducción total del mercurio en el estado de oxidación más alto, para después medir la corriente de oxidación (Figura 24), se puede observar que ésta es mayor. Esto indica que en la zeolita, además de mercurio metálico, hay Hg en un estado de oxidación positivo. También se obtiene una mayor intensidad que en el caso de la H-Hg-1 pero, otra vez, no tan alto como se esperaría a la vista de las imágenes del microscopio electrónico.



**Figura 24.** Voltamperometría de pulso diferencial: reducción a -1 V durante 60 s. Barrido desde -0.1 a +0.5 V sobre electrodos modificados con 4 μL de una dispersión acuosa de la muestra H-Hg-3 (1 mg/mL) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M.

#### 2.4. Adsorción de n-octilamina en la zeolita CBV 500: obtención de la zeolita OA-1

A continuación se trató de incorporar la n-octilamina, a la zeolita. Para ello, se agitó a temperatura ambiente una suspensión de CBV 500 (40 mg) con 2,4 mL de una disolución 0,24M de N-octilamina en una mezcla etanol/agua (50% v/v) durante 24 horas. El sólido blanco obtenido, OA-1, se centrifugó, se lavó tres veces con 5 mL de una mezcla etanol/agua (50% v/v) y una más con etanol para después secar a vacío durante un día a temperatura ambiente.

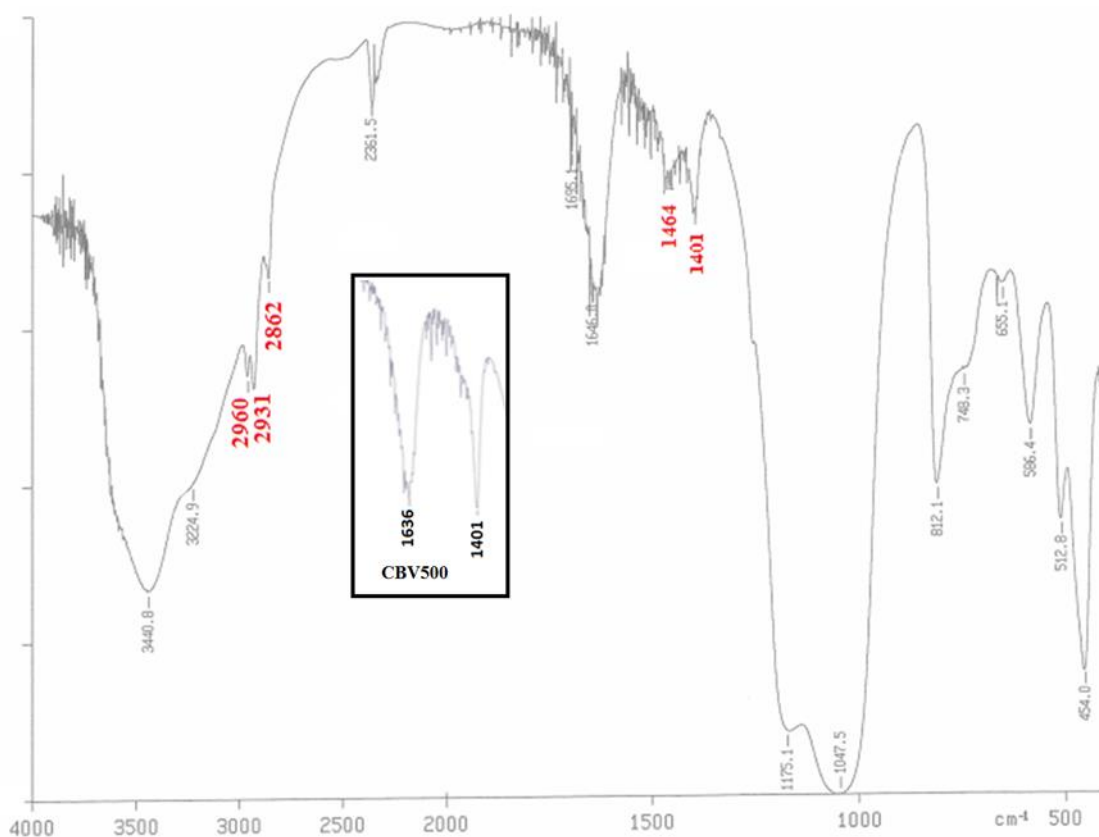
En el espectro de FTIR realizado (Figura 25) se pueden ver bandas características de los grupos CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> del grupo octilo a 2960, 2931, 2862 y 1464 cm<sup>-1</sup> [25]. Así mismo, se puede ver como la banda correspondiente a los cationes amonio (a 1401 cm<sup>-1</sup> en CBV 500, véase imagen insertada en la Figura 25) ha bajado en intensidad notablemente, hasta casi desaparecer, lo que se entiende bien si se considera que el ion amonio es más ácido (pKa = 9.24) que el de un alquilamonio RNH<sub>3</sub><sup>+</sup> (pKa = 10-11) [26]. Por ello es de esperar que la octilamina se protonará a expensas del ion amonio generándose octilamonio, que



quedará atrapado por la zeolita, liberándose amoníaco. Dado que el NH<sub>3</sub> es volátil acabará marchándose, por lo que la reacción se desplazará casi completamente a la derecha.



De otro lado no se observa ningún cambio en la zona 850-400 cm<sup>-1</sup>, lo que probablemente indique que el intercambio se produce sin grandes cambios estructurales.

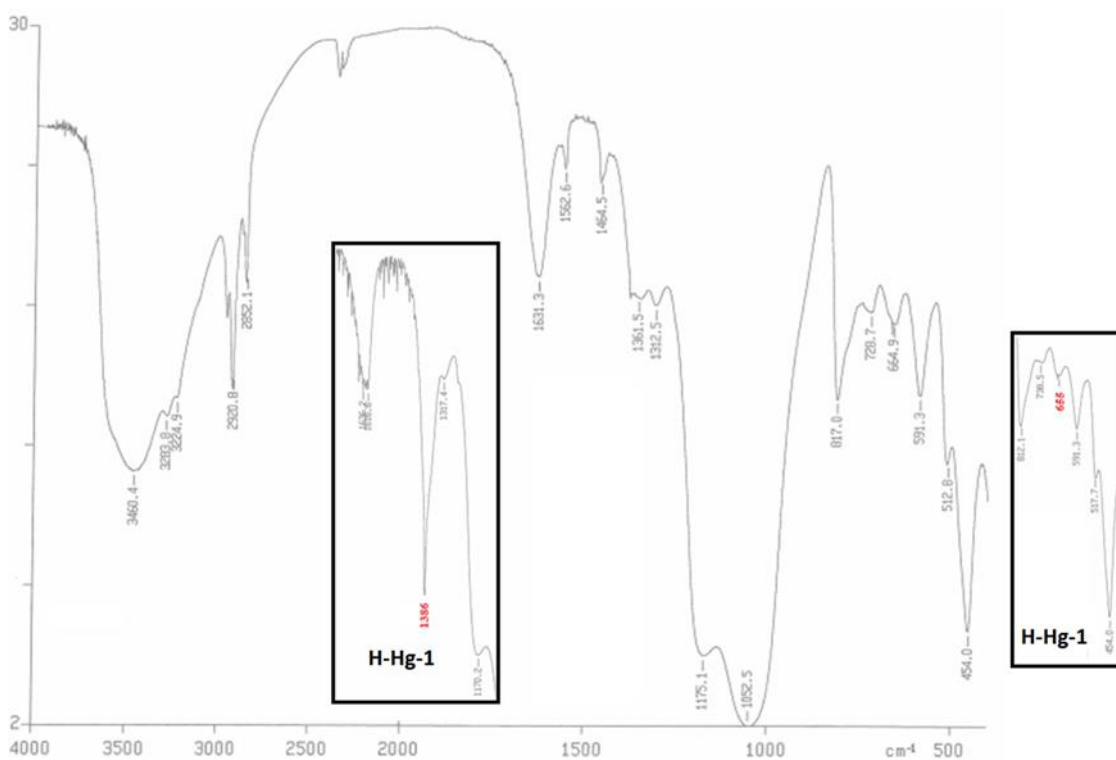


*Figura 25. Espectro de FTIR de la muestra OA-1. En la imagen insertada se muestra un fragmento del espectro de IR de la zeolita CBV500.*

## 2.5. Adsorción de n-octilamina en la zeolita H-Hg-1: obtención de la zeolita H-Hg-1-OA

Una vez comprobado que la octilamina es retenida por la zeolita, se intentó adicionar la misma amina a la zeolita que contiene mercurio, H-Hg-1. Para ello, se sigue un procedimiento similar al descrito en la **Sección 2.4**, exceptuando que se emplea H-Hg-1 en vez de CBV500, obteniéndose un sólido blanco, H-Hg-1-OA.

Su espectro de FTIR se recoge en la Figura 26. En él se puede observar la aparición de bandas de intensidad apreciable a 2960, 2920, 2852 y 1465  $\text{cm}^{-1}$  debidas a grupos  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  de la octilamina.



*Figura 26. Espectro de FTIR de la muestra H-Hg-1-OA. En las imágenes insertadas se recogen fragmentos del espectro de infrarrojo de H-Hg-1.*

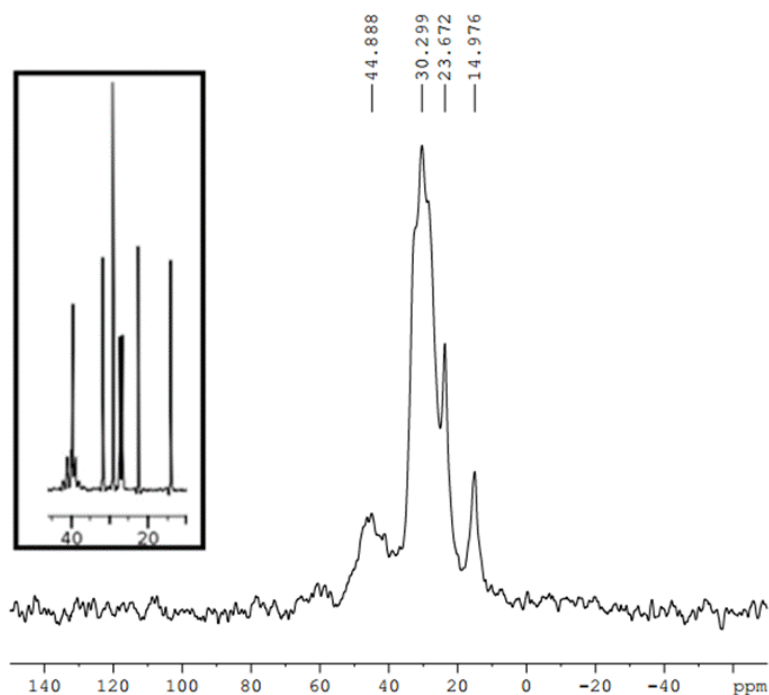
También se puede observar que la banda a  $1386 \text{ cm}^{-1}$  del espectro de H-Hg-1 (Figura 26 imagen insertada a la izquierda) atribuida al ion amonio ha disminuido drásticamente de intensidad en el espectro de infrarrojo de H-Hg-1-OA. La baja concentración del  $\text{NH}_4^+$

en la zeolita es fácil de explicar si se admite que, de nuevo, la octilamina extrae el catión amonio protonándose ella a catión octilamonio según la reacción ya descrita (Ecuación 3).

La formación del ion octilamonio viene avalado por las bandas de tensión NH hacia  $3200\text{ cm}^{-1}$  y la banda de deformación  $\text{NH}_2$  a  $1526\text{ cm}^{-1}$  (de grupos  $\text{RNH}_3^+$ ).

Por otro lado, sigue subsistiendo la señal hacia  $1312\text{ cm}^{-1}$  atribuida a los iones nitrato y sobre todo la zona de  $850\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  no ha alterado su formato (compárese con la imagen insertada a la derecha de la Figura 26) por lo que parece que la introducción de la amina no ha modificado el esqueleto interno de la zeolita.

Que la amina se encuentra protonada quedó demostrado al realizarle un espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de sólido a la muestra, obteniéndose el espectro que se puede ver más abajo (Figura 27). En él se pueden observar cuatro picos, a 14,98, 23,67, 30,30 y 44.89 ppm, que se corresponden con la forma que tendría el espectro de cloruro de octilamonio.



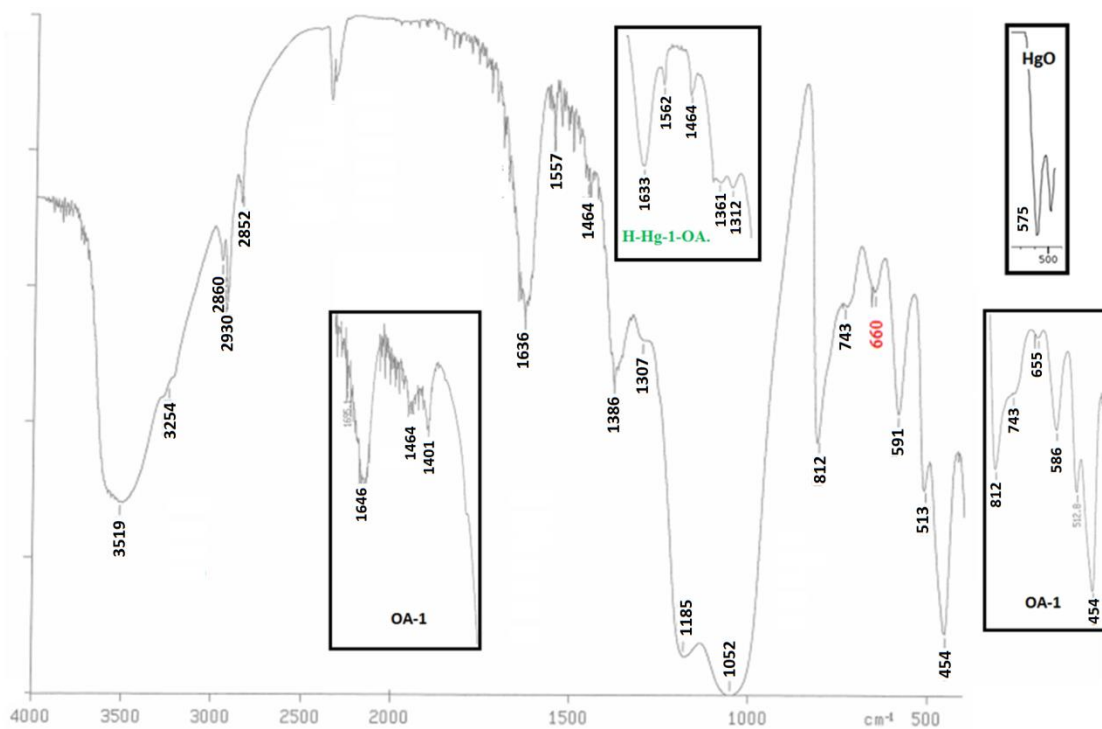
**Figura 27.** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de la muestra H-Hg-1-OA. En el recuadro se adjunta el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  del cloruro de octilamonio, en  $\text{CDCl}_3$  (Bio-Rad Laboratories, obtenido a través del buscador Sci-finder)

## 2.6. Adsorción de mercurio (II) en la zeolita OA-1: obtención de la zeolita OA-1-Hg

Por último, y con objeto de adquirir información complementaria, se añadió nitrato de mercurio (II) a la muestra OA-1 siguiendo un procedimiento análogo al llevado a cabo para la preparación de la muestra H-Hg-1 pero sin la necesidad de añadir HNO<sub>3</sub>, quizás debido al pH ácido propio del agua saturada de CO<sub>2</sub> y a la ausencia de sodio en el interior de la zeolita, también sustituido por el catión octilamonio. Se obtuvo así la zeolita OA-1-Hg como un sólido blanco.

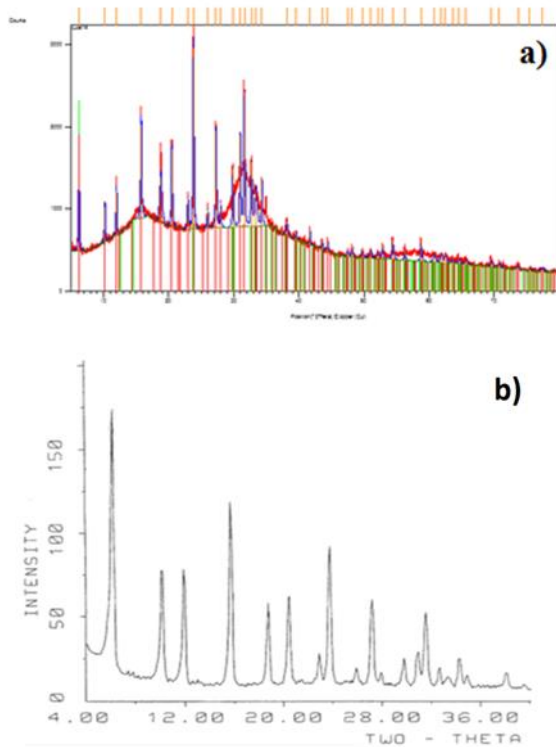
En el espectro de FTIR de OA-1-Hg (Figura 28) se puede apreciar en el aumento de la banda a 660 cm<sup>-1</sup> al pasar de OA-1 (ver imagen insertada a la derecha de la Figura 29) a OA-1-Hg. También se pueden observar las bandas atribuibles al catión octilamonio: 2960, 2930, 2852, 1562 y 1462 cm<sup>-1</sup> (el pico a 1562 cm<sup>-1</sup> atribuido a deformación NH<sub>2</sub> del grupo RNH<sub>3</sub><sup>+</sup> no se detectaba bien en OA-1, imagen insertada a la izquierda, pero sí en H-Hg-1-OA, imagen insertada en el centro). La intensidad de las señales de octilamonio en el espectro de OA-1-Hg es ligeramente inferior a la que tienen en el espectro de infrarrojo de OA-1, por lo que parece que el mercurio haya sustituido algunos cationes de la octilamina.

Así mismo se puede observar el cambio de sitio de la banda atribuida al ion amonio a 1401 cm<sup>-1</sup> de OA-1 (imagen insertada a la izquierda de la Figura 28) a 1386 cm<sup>-1</sup> en OA-1-Hg. De otro lado reaparece la señal a 1307 cm<sup>-1</sup> atribuida a los iones nitrato.



**Figura 28.** Espectro de FTIR de la muestra OA-1-Hg. En las imágenes insertadas se recogen fragmentos del espectro de infrarrojo de la OA-1 (izquierda y derecha abajo), de la H-Hg-1-OA (centro) y del HgO (derecha arriba)..

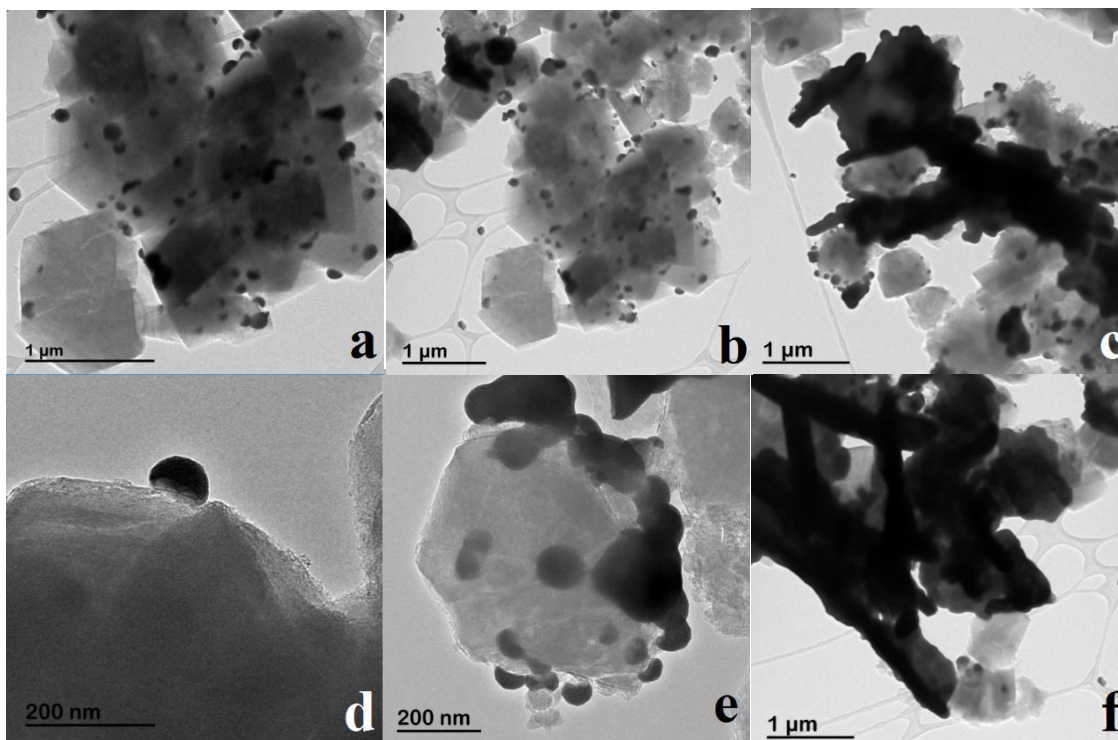
En el difractograma de la muestra OA-1-Hg (Figura 29-a) se puede ver que la destrucción de la estructura de la zeolita es menor si se compara con las que se han estudiado en los apartados anteriores. Además, también se puede apreciar, por comparación con el producto de partida (Figura 30-b), que no hay ninguna refracción nueva que permita identificar qué especie de mercurio se tiene en la zeolita.



Pos. [°2 $\theta$ ]	Height [cts]	FWHM [°2 $\theta$ ]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
6.2256	1005.07	0.2007	14.19728	45.57
10.1946	424.26	0.2007	8.67712	19.24
11.9675	532.71	0.2007	7.39535	24.16
15.7578	1137.25	0.2007	5.62399	51.57
18.8087	557.04	0.4015	4.71808	25.26
20.4984	945.16	0.2007	4.33282	42.86
22.9522	372.05	0.2007	3.87486	16.87
23.8065	2205.34	0.2007	3.73770	100.00
25.9706	224.43	0.2007	3.43094	10.18
27.2317	1192.15	0.2007	3.27485	54.06
27.9553	295.85	0.2007	3.19171	13.42
29.8502	727.54	0.2007	2.99227	32.99
30.9731	1131.36	0.2007	2.88727	51.30
31.6282	1646.22	0.2007	2.82895	74.65
32.7011	796.39	0.2007	2.73855	36.11
33.3883	437.47	0.4015	2.68374	19.84
34.3316	563.32	0.2007	2.61212	25.54
38.1681	163.29	0.2676	2.35793	7.40
39.5606	79.59	0.2007	2.27809	3.61
41.7008	168.77	0.2007	2.16598	7.65
43.5732	107.49	0.2676	2.07715	4.87
44.3683	133.78	0.2007	2.04176	6.07
47.5014	60.83	0.2676	1.91414	2.76
48.1263	125.77	0.2007	1.89074	5.70
49.7533	95.22	0.2007	1.83266	4.32
51.0036	95.15	0.4015	1.79065	4.31
52.1071	81.10	0.2676	1.75528	3.68
52.7936	176.77	0.2007	1.73406	8.02
54.2936	234.98	0.2676	1.68677	10.66
56.2069	127.80	0.2007	1.63658	5.79
58.7455	259.60	0.2007	1.57177	11.77
60.7507	96.24	0.4015	1.52461	4.36
61.8091	100.70	0.4015	1.50102	4.57
62.5004	103.93	0.2676	1.48607	4.71
63.5545	82.37	0.2007	1.46394	3.73
64.5228	106.45	0.2007	1.44429	4.83
65.6139	53.37	0.4015	1.42289	2.42
69.4552	105.40	0.2007	1.35329	4.78
70.7528	63.83	0.3346	1.33162	2.89
73.6535	68.52	0.2007	1.28619	3.11
75.4085	31.59	0.2676	1.26055	1.43
77.3265	34.85	0.6528	1.23299	1.58

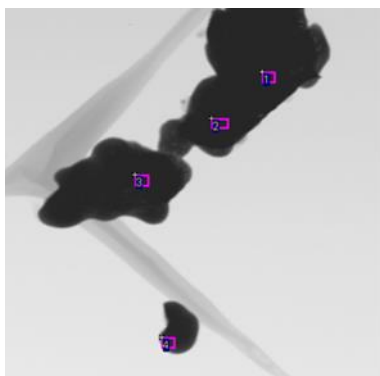
**Figura 29.** DRX de la muestra OA-1-Hg (a) y de la CBV 500 (b). Además se ha incluido de la lista de picos correspondiente a OA-1-Hg.

Las imágenes de TEM (Figura 30) permiten detectar señales más oscuras que según el EDX del TEM contienen mercurio. El formato de las manchas oscuras ya no es esférico sino irregular.



*Figura 30. Imágenes de TEM de la muestra OA-1-Hg.*

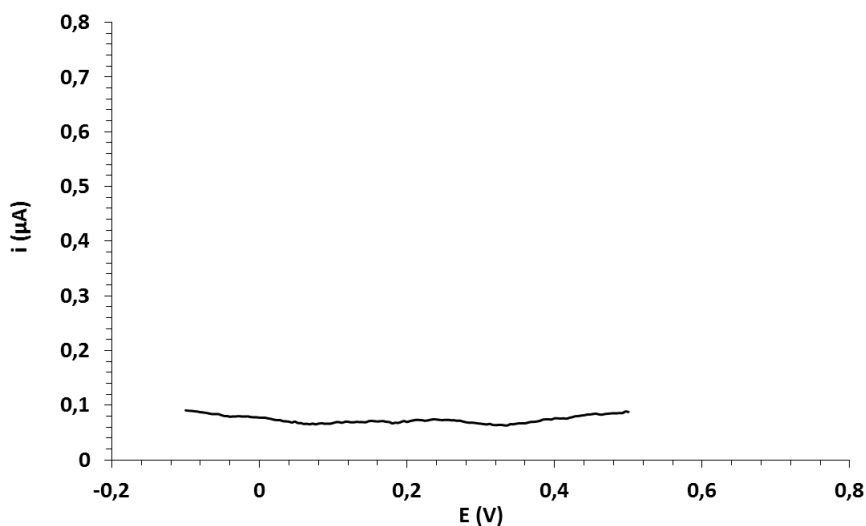
El mencionado análisis por EDX (Figura 31) a partículas aisladas encontradas en la muestra (que se pueden apreciar en la Figura 30-a y Figura 30-b) muestran que están formadas por casi la misma cantidad de oxígeno que de mercurio, lo que hace pensar que se trata de óxido de mercurio (HgO). Nótese que la existencia de HgO no ha sido detectada ni por la difracción de rayos X (no se ha encontrado ningún pico en el difractograma de OA-1-Hg claramente atribuible al HgO) <sup>[27]</sup> ni en su espectro de infrarrojo (Figura 28) donde no se observa ninguna banda a  $575\text{ cm}^{-1}$  característica del óxido mercúrico (imagen insertada arriba a la derecha). Con todo hay precedentes para la incorporación de óxido de mercurio (II) dentro de la zeolita al tratar la zeolita Y con  $\text{Hg}^{2+}$  <sup>[17b]</sup>.



Espectro	Oxígeno	Silicio	Mercurio
1	47,16	5,66	47,19
2	48,39	6,79	44,83
3	35,34	4,69	59,97
4	42,10	1,18	56,72

*Figura 31. Análisis por EDX de partículas aisladas encontradas en la muestra OA-1-Hg.*

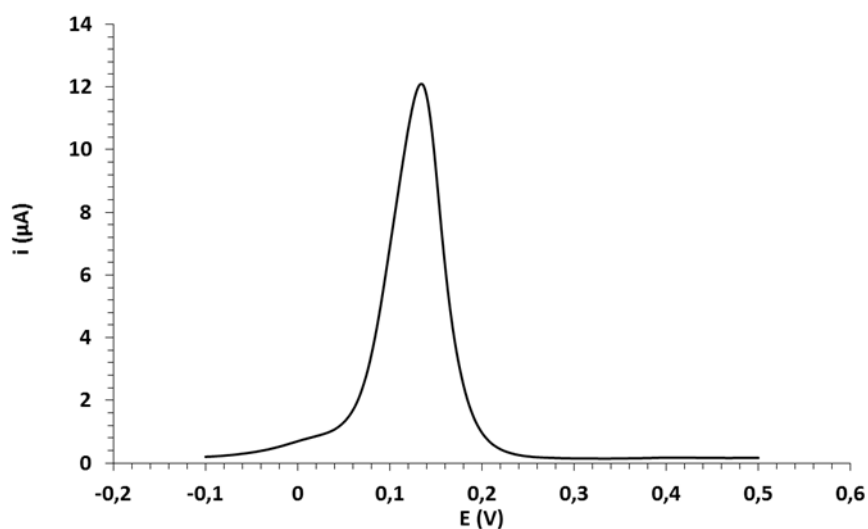
Como en los casos anteriores se procedió a la realización de un análisis electroquímico. Sorprendentemente, en este caso no se observa corriente de oxidación alguna (Figura 32) cuando se aplica directamente un potencial positivo sobre el electrodo. Esto significa que no existe nada de mercurio metálico en la zeolita. Todo él se encuentra en un estado de oxidación mayor.



*Figura 32. Voltamperometría de pulso diferencial: barrido desde -0,1 hasta +0,5 V sobre electrodos modificados con 4 µL de una dispersión acuosa de la muestra OA-1-Hg (1 mg/mL) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M.*



Si a la misma muestra se le aplica un potencial negativo durante 1 minuto, provocando la reducción de todo el mercurio presente y, a continuación, se mide la corriente de oxidación de éste, se obtiene el máximo valor de intensidad de todas las muestras medidas (Figura 33). Esto quiere decir que no hay absolutamente nada de mercurio elemental, todo se encuentra en un estado de oxidación más alto,



**Figura 33.** Voltamperometría de pulso diferencial: reducción a  $-1$  V durante 60 s. Barrido desde  $-0.1$  a  $+0.5$  V sobre electrodos modificados con  $4 \mu\text{L}$  de una dispersión acuosa de la muestra OA-1-Hg ( $1 \text{ mg/mL}$ ) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0.1$  M.

**P**rocedimiento

Experimental

---

## ***3. Procedimiento Experimental***

---

### **3.1. Técnicas empleadas en la caracterización**

#### **3.1.1. Espectroscopía de Infrarrojo**

Los espectros de FTIR han sido registrados en un espectrómetro *Perkin-Elmer Paragon 1000 FTIR*.

Se registró la zona comprendida entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$  y fueron realizados en KBr.

La energía correspondiente a las absorciones se expresa en  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **3.1.2. Resonancia Magnética Nuclear**

El espectro de RMN de sólido ha sido medido en el servicio de caracterización del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del CSIC en un espectrómetro *Avance III 400 de Bruker*.

Los valores de los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se expresan en partes por millón (ppm).

#### **3.1.3. Difracción de Rayos X**

Los difractogramas de rayos X presentes en este trabajo han sido llevados a cabo en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo, mediante el uso de un difractómetro de rayos X "*Bruker D8 Discover*".

#### **3.1.4. Microscopía Electrónica de Transmisión**

Las micrografías y los microanálisis presentes en este trabajo han sido obtenidos en un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) "*JEOL JEM-2100*", perteneciente a los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.

Las muestras previamente a su análisis son dispersadas en etanol para posteriormente ser depositadas en una rejilla de cobre.

### 3.1.5. Medidas de pH

Las medidas de pH han sido llevadas a cabo con un pH-metro “*Crison micropH 2001*”.

## 3.2. Preparación de la muestra de la CBV 500 en agua

Se dispersan 40 mg de la zeolita CBV 500, en 18 mL de agua desionizada y se agita a temperatura ambiente durante un día. Pasado ese tiempo, se centrifuga el producto obtenido a 10.000 rev/min durante dos minutos. Se decanta y se mide el pH de la solución que ha estado en contacto con la zeolita. Se lava el sólido una vez más con etanol (5 mL), se centrifuga y decanta y se seca a vacío durante un día a temperatura ambiente. El sólido resultante es de color blanco.

**IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$** : **3434**: mf, a,  $\nu$  (O-H) del agua; **3195**: h,  $\nu$  (N-H); **1636**: m,  $\delta$  (HOH); **1400**: f,  $\delta$  ( $\text{NH}_2$ ) del ion  $\text{NH}_4^+$ ; **1180**: mf,  $\nu$  asimétrica interna de los tetraedros ( $\text{TO}_4$ ); **1052**: mf, a,  $\nu$  asimétrica entre los tetraedros ( $\text{TO}_4$ ); **812**: d,  $\nu$  simétrica entre los tetraedros ( $\text{TO}_4$ ); **743**: md, **586**: d, **513**: m,  $\nu$  de los tetraedros ( $\text{TO}_4$ ); **454**: f,  $\delta$  (T-O) de los tetraedros ( $\text{TO}_4$ ).

## 3.3. Preparación de la muestra H-Hg-1

Se suspenden 100 mg de la zeolita CBV 500 junto con 45 mL de agua desionizada llevada a pH = 3,7 con  $\text{HNO}_3$  0,01 M (preparado a partir de ácido nítrico concentrado). A continuación se añade  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (147 mg, 0,43 mmol) y se agita a 50°C durante un día, obteniéndose H-Hg-1 como un sólido blanco. Seguidamente, se separa el sólido por centrifugación a 10.000 rev/min durante 2 minutos. Posteriormente se lava, centrifuga y

decanta sucesivamente con agua desionizada (3x5 mL) y luego con etanol (5 mL). Finalmente se seca a vacío durante un día a temperatura ambiente.

**IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$** : **3519**: f, a, v (O-H) del agua; **3224**: h, v (N-H) del ion amonio; **1636**: d,  $\delta$  (HOH); **1386**: f,  $\delta$  ( $\text{NH}_2$ ) del ion  $\text{NH}_4^+$ ; **1317**: d, v ( $\text{NO}_3^-$ ); **1070**: mf, v asimétrica interna de los tetraedros ( $\text{TO}_4$ ); **1047**: mf, a, v asimétrica entre los tetraedros ( $\text{TO}_4$ ); **812**: d, v simétrica entre los tetraedros ( $\text{TO}_4$ ); **738**: md, **655**: md, **591**: d, **517**: m, v de los tetraedros ( $\text{TO}_4$ ); **454**: f,  $\delta$  (T-O) de los tetraedros ( $\text{TO}_4$ ).

**Difracción de Rayos X (d en Å ( $2\theta$  en  $^\circ$ ))**: **14,10** (6,27); **8,64** (10,23); **7,37** (12,02); **5,60** (15,82); **4,70** (18,89); **4,31** (20,59); **3,85** (23,06); **3,72** (23,90); **3,42** (26,06); **3,26** (27,34); **2,98** (29,98); **2,88** (31,07); **2,82** (31,74); **2,73** (32,85); **2,67** (33,56); **2,60** (34,46); **2,35** (38,31); **2,16** (41,83); **2,07** (43,68); **2,03** (44,54); **1,88** (48,31); **1,73** (53,01); **1,68** (54,62); **1,57** (58,90); **1,35** (69,76); **1,28** (73,94).

#### **3.4. Preparación de la muestra H-Hg-3**

Se toman 90 mg de la muestra H-Hg-1 y se suspenden en 40,5 mL de agua desionizada llevada a pH = 3,7 con  $\text{HNO}_3$  0,01M. A continuación, se añade  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (131 mg, 0,38 mmol). Se agita durante un día a  $50^\circ\text{C}$ , obteniéndose un sólido blanco grisáceo. Seguidamente, se separa el sólido por centrifugación a 10.000 rev/min durante 2 minutos. Posteriormente se lava, centrifuga y decanta sucesivamente con agua desionizada (3x5 mL) y luego con etanol (5 mL). Finalmente se seca a vacío durante un día a temperatura ambiente. La zeolita tiene ahora dos cargas de mercurio (II).

Para realizar la tercera inserción de mercurio se procede de un modo similar. Se toman 80 mg del sólido anteriormente obtenido y se suspenden en 36 mL de agua desionizada llevada a pH = 3,7 con  $\text{HNO}_3$  0,01M. Luego, se añade el nitrato de mercurio (II) monohidratado (117 mg, 0,34 mmol). Se agita durante un día a  $50^\circ\text{C}$ , obteniéndose H-

Hg-3 como un sólido blanco bastante grisáceo. Seguidamente, se separa el sólido por centrifugación a 10.000 rev/min durante 2 minutos. Posteriormente se lava, centrifuga y decanta sucesivamente con agua desionizada (3x5 mL) y luego con etanol (5 mL). Finalmente se seca a vacío durante un día a temperatura ambiente.

**IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$** : **3529**: m, a, v (O-H) del agua; **3215**: h, v (N-H) del ion amonio; **1621**: d,  $\delta$  (HOH); **1386**: f,  $\delta$  ( $\text{NH}_2$ ) del ion  $\text{NH}_4^+$ ; **1312**: d, v ( $\text{NO}_3^-$ ); **1180**: mf, v asimétrica interna de los tetraedros ( $\text{TO}_4$ ); **1052**: mf, a, v asimétrica entre los tetraedros ( $\text{TO}_4$ ); **812**: d, v simétrica entre los tetraedros ( $\text{TO}_4$ ); **738**: md, **670**: d, **596**: d, **512**: h, v de los tetraedros ( $\text{TO}_4$ ); **454**: f,  $\delta$  (T-O) de los tetraedros ( $\text{TO}_4$ ).

**Difracción de Rayos X (d en Å ( $2\theta$  en  $^\circ$ ))**: **5,60** (15,83); **4,30** (20,64); **3,71** (23,97); **2,82** (31,68).

### **3.5. Preparación de la disolución de n-octilamina**

Se toman 2 mL de n-octilamina y se llevan a 100 mL con una mezcla etanol/agua 50% v/v (123,48mM).

### **3.6. Preparación de la muestra OA-1**

Se pesan 40 mg de la zeolita CBV 500 y se suspenden en 2,4 mL de la disolución de N-octilamina preparada en el apartado anterior (123,48mM). Se agita durante un día a temperatura ambiente, obteniéndose OA-1 como un sólido blanco. Seguidamente, se separa el sólido por centrifugación a 10.000 rev/min durante 2 minutos. Posteriormente se lava, centrifuga y decanta sucesivamente con una mezcla etanol/agua 50% v/v (3x5 mL) y luego con etanol (5 mL). Finalmente se seca a vacío durante un día a temperatura ambiente.

**IR (KBr) cm<sup>-1</sup>**: 3440: f, a, v (O-H) del agua; 3224: h, v (N-H) del ion octilamonio; 2960: m, 2931: m, 2862: d, v (CH<sub>2</sub>) de la octilamina; 1646: d, δ (HOH); 1464: d, δ (CH<sub>2</sub>) de la octilamina; 1401: d, δ (NH<sub>2</sub>) del ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; 1175: mf, v asimétrica interna de los tetraedros (TO<sub>4</sub>); 1047: mf, a, v asimétrica entre los tetraedros (TO<sub>4</sub>); 812: d, v simétrica entre los tetraedros (TO<sub>4</sub>); 748: md, 655: d, 586: d, 512: m, v de los tetraedros (TO<sub>4</sub>); 454: f, δ (T-O) de los tetraedros (TO<sub>4</sub>).

### **3.7. Preparación de la muestra H-Hg-1-OA**

Se toman 90 mg del sólido H-Hg-1 y se suspenden en 5,4 mL de la disolución de n-octilamina (123,48mM). Ésta se agita durante un día a temperatura ambiente, obteniéndose H-Hg-1-OA como un sólido blanco. Seguidamente, se separa el sólido por centrifugación a 10.000 rev/min durante 2 minutos. Posteriormente se lava, centrifuga y decanta sucesivamente con una mezcla etanol/agua 50% v/v (3x5 mL) y luego con etanol (5 mL). Finalmente se seca a vacío durante un día a temperatura ambiente.

**IR (KBr) cm<sup>-1</sup>**: 3460: f, a, v (O-H) del agua; 3224: h, v (N-H) del octilamonio; 2960: h, 2920: m, 2852: m, v (CH<sub>2</sub>) de la octilamina; 1631: d, δ (HOH); 1562: d, v (NH<sub>2</sub>) ion octilamonio; 1464: d, δ (CH<sub>2</sub>) de la octilamina; 1361: d, δ (NH<sub>2</sub>) del ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; 1312: d, v (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>); 1175: mf, a, v asimétrica interna de los tetraedros (TO<sub>4</sub>); 1052: mf, a, v asimétrica entre los tetraedros (TO<sub>4</sub>); 817: m, v simétrica entre los tetraedros (TO<sub>4</sub>); 748: m, 664: m, 591: m, 512: h, v de los tetraedros (TO<sub>4</sub>); 454: mf, δ (T-O) de los tetraedros (TO<sub>4</sub>).

**RMN (<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H})**: 14,98, 23,67, 30,30, 44,89 ppm.

### 3.8. Preparación de la muestra OA-1-Hg

Se pesan 66 mg del sólido OA-1 anteriormente obtenido y se suspenden en 29,70 mL de agua desionizada. A continuación, se adiciona el  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (96.11 mg, 0,28 mmol) y se agita durante un día a 50°C, obteniéndose OA-1-Hg como un sólido blanco. Seguidamente, se separa el sólido por centrifugación a 10.000 rev/min durante 2 minutos. Posteriormente se lava, centrifuga y decanta sucesivamente con agua (3x5 mL) y luego con etanol (5 mL). Finalmente se seca a vacío durante un día a temperatura ambiente.

**IR (KBr):** 3519: f, v (O-H) del agua; 3254: m, v (N-H) del ion octilamonio; 2960: h, 2920: d, 2852: d, v ( $\text{CH}_2$ ) de la octilamina; 1636: d,  $\delta$  (HOH); 1557: md, v ( $\text{NH}_2$ ) del ion octilamonio; 1464: d,  $\delta$  ( $\text{CH}_2$ ) de la octilamina; 1386: m,  $\delta$  ( $\text{NH}_2$ ) del ion  $\text{NH}_4^+$ ; 1307: m, v ( $\text{NO}_3^-$ ); 1184: mf, v asimétrica interna de los tetraedros ( $\text{TO}_4$ ); 1052: mf, a, v asimétrica entre los tetraedros ( $\text{TO}_4$ ); 812: f, v simétrica entre los tetraedros ( $\text{TO}_4$ ); 743: m, 660: m, 591: m, 512: h, v de los tetraedros ( $\text{TO}_4$ ); 454: mf,  $\delta$  (T-O) de los tetraedros ( $\text{TO}_4$ ).

**Difracción de Rayos X (d en Å ( $2\theta$  en °)):** 14,20 (6,23); 8,68(10,19); 7,40(11,97); 5,62(15,76); 4,72(18,81); 4,33 (20,50); 3,87 (22,95); 3,73 (23,80); 3,43 (25,97); 3,27 (27,23); 3,19 (27,96); 2,99 (29,85); 2,89 (30,97); 2,83 (31,63); 2,74 (32,70); 2,68 (33,39); 2,61 (34,33); 2,35 (38,17); 2,27 (39,56); 2,16 (41,70); 2,08 (43,57); 2,04 (44,37); 1,91 (47,50); 1,89 (48,13); 1,83 (49,75); 1,79 (51,00); 1,76 (52,11); 1,73 (52,79); 1,68 (54,39); 1,63 (56,21); 1,57 (58,74); 1,53 (60,75); 1,49 (62,50); 1,46 (63,55); 1,44 (64,52); 1,42 (65,61); 1,35 (69,46); 1,33 (70,75); 1,28 (73,65); 1,26 (75,41); 1,23 (77,33).



# C Conclusiones

---

## ***4. Conclusiones***

---

Del trabajo realizado se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Se ha logrado introducir mercurio en las zeolitas CBV 500 en distintas proporciones, por reacción directa con nitrato de mercurio (II) en medio ácido, dando lugar a las zeolitas H-Hg-1 y H-Hg-3, la segunda con más mercurio que la primera.
2. Sorprendentemente, aunque una parte del mercurio ha sido introducido como mercurio (II), otra parte se ha reducido a mercurio elemental.
3. Se puede incorporar octilamina tanto a la zeolita de partida CBV500 para dar OA-1 como a H-Hg-1 para obtener H-Hg-1-OA. En ambos casos la amina está como ion octilamonio.
4. Curiosamente también se puede incorporar mercurio a OA-1, la zeolita que ya lleva incorporada la octilamina. En este caso no se observan rastros de mercurio elemental.
5. La incorporación de mercurio a las zeolitas lleva aparejado una profunda reorganización con pérdida de cristalinidad.

# Bibliografía

---

## 5. Bibliografía

---

- [1] Martín-Yerga, D.; Carrasco-Rodríguez, J; González-García, M. B.; García Alonso, F. J.; Costa-García A.; *Electroanalysis*, **2014**, *26*, 2574-2579.
- [2] Martín-Yerga, D.; *Tesis Doctoral*, 2016.
- [3] Townsend, R. P.; Coker, E. N.; *Studies in Surface Science and Catalysis 137 (Chapter 11, Ion Exchange in Zeolites)*, Elsevier Science B.V., 2001.
- [4] Boronat, M.; Corma, A.; *Catal. Lett.*; **2015**, *145*, 162-172.
- [5] Emdadi, L.; Cheun Oh, S.; Wu, Y.; Oliace, S. N.; Diao, Y.; Zhu, G.; Lui, D.; *Journal of Catalysis*, **2016**, *335*, 165–174.
- [6] Na, K.; Sormorjai, G. A.; *Catal. Lett.*, **2015**, *145*, 193-213.
- [7] Smart, L.; Moore, E.; *Solid State Chemistry. An Introduction*, Second Edition, Chapman & Hall, 1995, UK.
- [8] Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.; *Adsorption by Powders & Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, 1999, UK.
- [9] Tomlinson, A. A. G.; *Modern Zeolites. Structure and Function in Detergents and Petrochemicals*, Trans Tech Publications, 1998, UK.
- [10] Verboekend, D.; Nuttens, N.; Locus, R.; Van Aelst, J.; Verolme, P.; Groen, J. C.; Pérez-Ramírez, J.; Sels, B. F.; *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, *45*, 3331-3352.
- [11] Bertarione, S.; Bonino, F.; Cesano, F.; Damin, A.; Scarano, D.; Zecchina, A.; *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 2580-2589.

- [12] Van Borm, R.; Reyniers, M. F.; Martens, J. A.; Marin, G. B.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, *49*, 10486-10495.
- [13] Zhao, J.; Wang, G.; Qin, L.; Li, H.; Chen, Y.; Liu, B.; *Catalysis Communications*, **2016**, *73*, 98-102.
- [14] Sánchez-Sánchez, M.; Blasco, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 3443-3456.
- [15] <sup>a</sup> Chmielewska, E.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2014**, *299*, 255-260.
- <sup>b</sup> Azizi, S. N.; Dehnavi, A. R.; Joorabdoozha, A.; *Materials Research Bulletin*, **2013**, *48*, 1753-1759.
- <sup>c</sup> Somerset, V.; Petrik, L.; Iwuoha, E.; *Journal of Environmental Management*, **2008**, *87*, 125-131.
- <sup>d</sup> Chojnacki, A.; Chojnacka, K.; Hoffmann, J.; Górecki, H.; *Minerals Engineering*, **2004**, *17*, 933-937.
- [16] Murthy, Z. V. P.; Parikh, P. A.; Patel, N. B.; *Journal of Dispersion Science and Technology*, **2013**, *34*, 747-755.
- [17] <sup>a</sup> Zielinski, S.; Sarbak, Z.; *Crystal Res. & Technol. Vol. 18*, **1983**, *12*, 1505-1511.
- <sup>b</sup> Sarbak, Z.; *Crystal Res. & Technol. Vol. 31*, **1996**, *5*, 601-610.
- [18] Burriel Martí, F.; Arribas Jimeno, S.; Lucena Conde F.; Hernández, J.; *Química Analítica Cualitativa*, 16 Ed., Paraninfo, 1998.
- [19] <sup>a</sup> Corma, A.; *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 559-614.
- <sup>b</sup> Farneth, W. E.; Gorte, R. J.; *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 615-635.
- <sup>c</sup> Bordiga, S.; Lamberti, C.; Bonino, F.; Travert, A.; Thibault-Starzyk, F.; *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 7262-7341.

- [20] Li, C.; Wu, Z.; *Handbook of Zeolite Science and Technology (Chapter 11)*, CRC Press, 2003.
- [21] <sup>a</sup> Chandrasekhar, S.; Pramada, P. N.; *Ceramics International*, **2001**, 27, 351-361.
- <sup>b</sup> Chu, P.; *Journal of Catalysis*, **1976**, 43, 346-352.
- [22] Espectro de Infrarrojo del óxido de mercurio obtenido a través de Scifinder
- [23] <sup>a</sup> Zecchina, A.; Marchese, L.; Bordiga, S.; Pazè, C.; Gianotti, E.; *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 10128-10135.
- <sup>b</sup> Bucko, T.; Hafner, J.; Benco, L.; *J. Chem. Phys. Vol. 120*, **2004**, 21, 10263-10277.
- [24] Pope, T. D.; Kriz, J. F.; Stanciulescu, M.; Monnier, J.; *Applied Catalysis A: General*, **2002**, 233, 45-62.
- [25] <sup>a</sup> Gora-Marek, K.; Tarach, K.; Choi, M.; *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 12266-12274.
- <sup>b</sup> Baker, C.; Gole, J. L.; Brauer, J.; Graham, S.; Hu, J.; Kevin, J.; D'Amico, A. D.; White, M. G.; *Microporous and Mesoporous Materials*, **2016**, 220, 44-57.
- [26] Roth, W. L.; *Acta Cryst.*, **1956**, 9, 277-280.