

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
3 de Noviembre de 2005 (03.11.2005)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2005/102929 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: **C01B 33/26**

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2005/070045

(22) Fecha de presentación internacional:
19 de Abril de 2005 (19.04.2005)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P200400973 22 de Abril de 2004 (22.04.2004) ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS** [ES/ES]; C/ SERRANO, 117, E-28006
MADRID (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **IRIARTE
LECUMBERRI, Pedro, Ignacio** [ES/ES]; ESTACIÓN
EXPERIMENTAL DEL ZAIDÍN, CONSEJO SUPER.
DE INVESTIGA. CIENTÍFICAS, Apdo. de Correos
419, E-18008 GRANADA (ES). **HUERTAS PUERTA,
Francisco, Javier** [ES/ES]; ESTACIÓN EXPERIMEN-
TAL DEL ZAIDÍN, CONSEJO SUPER. DE INVES-
TIGA. CIENTÍFICAS, Apdo. de Correos 419, E-18008
GRANADA (ES). **LINARES GONZÁLEZ, José**
[ES/ES]; ESTACIÓN EXPERIMENTAL DEL ZAIDÍN,
CONSEJO SUPER. DE INVESTIGA. CIENTÍFICAS,

Apdo. de Correos 419, E-18008 GRANADA (ES). **PETIT,
Sabine** [FR/ES]; ESTACIÓN EXPERIMENTAL DEL
ZAIDÍN, CONSEJO SUPER. DE INVESTIGA. CIEN-
TÍFICAS, Apdo. de Correos 419, E-18008 GRANADA
(ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección nacional admisible): AE,
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección regional admisible): ARIPO
(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección
"Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al
principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(54) Title: KAOLINITE-TYPE LAMINATED NANOMATERIAL WITH STRUCTURAL Fe³⁺, PRODUCTION METHOD THEREOF AND USE OF SAME

(54) Título: NANOMATERIAL LAMINADO TIPO CAOLINITA CON Fe³⁺ ESTRUCTURAL, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y UTILIZACIÓN

(57) Abstract: The invention relates to a kaolinite-type laminated nanomaterial which is different from hitherto-known natural and synthetic kaolinite-type materials in that it has a greater Fe³⁺ content incorporated in the structure thereof. The inventive laminated materials are of interest in the catalysis of redox reactions (i.e. organic synthesis, degradation of organic contaminants), as well as in applications derived from the ferromagnetic character thereof. In addition, said materials are of interest for traditional applications involving clay minerals in the pharmaceutical industry (supports, antacids, stomach protectors) since the standard use thereof is combined with the provision of iron. The invention is intended for specialists for whom many other possible applications will be apparent.

(57) Resumen: El objeto de la presente invención es un nanomaterial laminado tipo caolinita que se diferencia de los materiales tipo caolinita tanto naturales como de síntesis conocidos hasta ahora por su mayor contenido en Fe³⁺ incorporado en la estructura. Estos materiales laminados pueden resultar de interés en la catálisis de reacciones redox (i.e. síntesis orgánica, degradación de contaminantes de naturaleza orgánica), así como en aplicaciones derivadas de su carácter ferromagnético, además de presentar interés por las aplicaciones tradicionales de los minerales de arcilla en la industria farmacéutica (soportes, antiácidos, protectores estomacales) al poder complementarse su uso convencional con el de aporte de hierro. Para el especialista al que está dirigida la presente invención, serán evidentes muchas otras aplicaciones.



WO 2005/102929 A1

TITULO**NANOMATERIAL LAMINADO TIPO CAOLINITA CON Fe^{3+} ESTRUCTURAL, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y UTILIZACIÓN.****5 OBJETO DE LA INVENCION**

El objeto de la presente invención es un nanomaterial laminado tipo caolinita que se diferencia de los materiales tipo caolinita tanto naturales como de síntesis conocidos hasta ahora por su mayor contenido en Fe^{3+} incorporado en la estructura.

- 10 Estos materiales laminados pueden resultar de interés en la catálisis de reacciones redox (i.e. síntesis orgánica, degradación de contaminantes de naturaleza orgánica), así como en aplicaciones derivadas de su carácter ferromagnético, además de presentar interés por las aplicaciones tradicionales de los minerales de arcilla en la industria farmacéutica (soportes, antiácidos,
- 15 protectores estomacales) al poder complementarse su uso convencional con el de aporte de hierro. Para el especialista al que está dirigida la presente invención, serán evidentes muchas otras aplicaciones.

ESTADO DE LA TECNICA

- 20 La caolinita es un aluminio-silicato laminar de composición 1:1 que en la naturaleza suele presentar un grado muy bajo de sustituciones isomórficas. Su composición química ideal es $Si_2Al_2O_5(OH)_4$ (fórmula por media celdilla unidad). Este filosilicato dioctaédrico está constituido por láminas apiladas, formadas por la asociación de una capa tetraédrica de sílice y una octaédrica
- 25 de alúmina.

- Además de las aplicaciones convencionales de los caolines, las aplicaciones de los silicatos laminares están creciendo considerablemente en los últimos años. Son unos potentes agentes de regeneración medioambiental,
- 30 aplicándose en el almacenamiento de residuos radiactivos de alta y baja actividad, en la adsorción de pesticidas y en el tratamiento de residuos tóxicos de aguas residuales industriales. Asimismo, tienen un gran potencial en su aplicación al desarrollo de Tecnologías Limpias, como intercambiadores de

iones y en procesos químicos de catálisis heterogénea (soporte de catalizadores y catalizadores por sí mismos). También existe un gran interés en estos sólidos para minimizar las cantidades de aditivos contaminantes en los sondeos petrolíferos, además de otras aplicaciones en cosmética y medicina.

5

La aplicación industrial como catalizador o soporte de catalizadores se basa en su elevada capacidad de adsorción y el carácter ácido de su superficie. Existen catalizadores específicos y optimizados para la degradación del petróleo crudo en refinerías. Sin embargo, estos catalizadores son de elevado coste económico.

10

Una forma de preparar materiales de alto poder oxidante es la síntesis directa de minerales con alto contenido en hierro. Las arcillas impregnadas o apilaradas con hierro se han usado para diversas reacciones de oxidación.

15

En muestras naturales el máximo grado de sustitución isomórfica de Fe^{3+} por Al cuantificado hasta el momento corresponde a caolinitas con hasta el 3% de Fe^{3+} estructural ($\text{Si}_2\text{Al}_{1.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_5(\text{OH})_4$). Por otro lado, la síntesis de nanomateriales laminares, tipo caolinita sustituidas con Fe^{3+} , ha sido tema de estudio durante las últimas décadas. Tras largos ensayos de síntesis (Calvert, 1981, Tesis Doctoral; Petit, 1990, Tesis Doctoral) en donde se ha intentado la síntesis de estos nanomateriales desde el término puro alumínico ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) hasta el puro férrico ($\text{Si}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), la cantidad de Fe^{3+} máxima que se ha conseguido incorporar en la estructura corresponde al material de fórmula $\text{Si}_2\text{Al}_{1.82}\text{Fe}_{0.18}\text{O}_5(\text{OH})_4$ (Petit y Decarreau, 1990, Clay Minerals, 25, 181-196).

20

25

EXPLICACION DE LA INVENCION

El objeto de la presente invención es un nanocompuesto laminar tipo caolinita de fórmula general $\text{Si}_2\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_5(\text{OH})_4$ en el cual x esta comprendido entre 0,20 y 0,60.

30

En dicho material el Fe^{3+} está incorporado en su totalidad en posiciones octaédricas en la estructura y presenta las siguientes características:

a) un diagrama de difracción de rayos-X característico de una caolinita, manifestado por la presencia de las reflexiones de este mineral al usar la difracción en polvo de rayos-X y en el cual la reflexión (001) localizada aproximadamente a $12^{\circ} 2\theta$ para la radiación de $\text{CuK}\alpha$ en el diagrama de difracción de rayos-X realizado al agregado orientado no experimenta variación en su posición tras someter el agregado orientado a solvatación con etilenglicol.

b) un espectro de infrarrojos donde se diferencian las bandas correspondientes a las vibraciones de enlace tanto de flexión como de tensión de una caolinita y además se observan las bandas de absorción de tensión y flexión del enlace $\text{Fe}^{3+}\text{OHAl}$, localizadas a 3598 y 881 cm^{-1} respectivamente.

c) cuando se somete a análisis térmico diferencial y termogravimétrico se observa una reacción endotérmica de deshidroxilación de la estructura a temperaturas comprendidas entre los 450 y 600°C .

d) las imágenes de la estructura del nanocompuesto obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con fuente de emisión de campo (SEM-FEG), así como mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y a alta resolución (HRTEM) muestran que:

- Los agregados de partículas de caolinita no presentan ordenaciones preferenciales, las partículas o agregados de partículas están interconectados entre si por una fina membrana y en todos los casos se observa una alta porosidad.

- La morfología de las partículas individuales de caolinita puede ser la característica de caolinita (hábitos hexagonales) de alrededor de $40 \times 50\text{ nm}$ (largo x ancho) o de morfología elongada, curvada o no, con un desarrollo preferencial sobre el eje b alcanzando en este caso alrededor de 250 nm de largo.

- Las partículas de caolinita están constituidas por al menos 25 láminas apiladas en el eje c, lo que corresponde a aproximadamente 180 \AA .

30

Los resultados obtenidos por resonancia paramagnética electrónica (EPR) muestran que los materiales sintetizados son ferromagnéticos.

Constituye igualmente un objeto de la presente invención un procedimiento de obtención de un nanocompuesto laminado tipo caolinita que comprende las siguientes etapas:

- 5 a) preparación de soluciones de partida de sales inorgánicas de Fe y Al en concentraciones comprendidas entre 10^{-6} mol·L⁻¹ y la concentración de saturación de ambas sales y mezcla de las mismas en medio ácido.
- 10 b) coprecipitación de una solución de un silicato, hidratado o no, a concentración comprendida entre 10^{-6} mol·L⁻¹ y la concentración de saturación del correspondiente silicato mediante adición de la solución ácida de sales de Fe y Al obtenida en la etapa anterior durante un periodo de tiempo comprendido entre 1 segundo y 200 horas.
- 15 c) eliminación del sobrenadante y lavado del gel obtenido en la etapa anterior.
- d) secado del material obtenido tras la etapa de lavado.
- e) pulverización del material una vez seco.

20 obteniéndose un material no cristalino altamente reactivo. Las sales inorgánicas utilizadas preferidas son preferentemente cloruros y el medio ácido es una solución de HCl.

Con objeto de convertir el material obtenido (no cristalino) en un nanomaterial cristalino se le somete a un tratamiento hidrotermal en las siguientes condiciones:

- 25 a) temperatura comprendida entre 100 y 500 °C.
- b) relación sólido-líquido comprendida entre 1:1 y 1:1000 (peso/volumen).
- c) presión comprendida entre 1 y 400 atm.
- d) periodo de tiempo comprendido entre 1 día y 1 año, empleando como solución hidrotermal aquella que asegure un pH comprendido entre 3 y 11.5.

Los nanocompuestos laminares objeto de la presente invención pueden utilizarse:

- como catalizadores en reacciones redox, preferentemente en reacciones de síntesis orgánica y de degradación de contaminantes de naturaleza orgánica
- como nanocompuestos conductores
- en aplicaciones magnéticas
- para aportar Fe^{3+} en compuestos farmacéuticos

10 BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

Figura 1: Diagramas de Rayos X de caolinitas férricas sintetizadas a 225 °C a partir de materiales de partida en los que difiere la cantidad de Fe^{3+} . **KAF28**, preparado a partir del gel según ejemplo 1. **KAF42**, preparado a partir del gel según ejemplo 2. **KAF54**, preparado a partir del gel según ejemplo 3. **KAF54_{ext.}**,
15 diagrama de Rayos-X obtenido tras someter a la muestra KAF54 al proceso de extracción de oxi-hidróxidos de Fe^{3+} . A la izquierda, preparaciones orientadas de las muestras **KAF28**, **KAF42** y **KAF 54**, AD: secadas al aire y EG: solvatadas con etilen-glicol.

Figura 2: Espectros de FTIR de caolinitas férricas sintetizadas a 225 °C a partir de materiales de partida en los que difiere la cantidad de Fe^{3+} . **KAF28**, preparado a partir del gel según ejemplo 1. **KAF42**, preparado a partir del gel según ejemplo 2. **KAF54**, preparado a partir del gel según ejemplo 3. **KAF54_{ext.}**,
25 espectro obtenido tras someter a la muestra KAF54 al proceso de extracción de oxi-hidróxidos de Fe^{3+} . A la izquierda ventana espectral en la región de las vibraciones de tensión de los enlaces en los que participan los grupos OH^- , y a la derecha ventana espectral en la región de las vibraciones de flexión de los enlaces en los que participan los grupos OH^- .

Figura 3: Diagramas de ATD de las muestras **KAF28**, **KAF42** y **KAF54**. Obsérvese la variación en la temperatura del pico endotérmico al aumentar la cantidad de Fe^{3+} presente en la muestra.

Figura 4: Imagen obtenida por FE-SEM de la muestra **KAF28** donde se aprecia la textura de panel de abejas de los agregados de partículas de caolinita férrica y la alta porosidad de la muestra.

- 5 **Figura 5:** Imagen obtenida por FE-SEM de la muestra **KAF42** donde se aprecian las distintas morfologías de las partículas que forman agregados.

Figura 6: Imagen obtenida por TEM de la muestra **KAF28** donde se aprecian partículas de caolinita férrica con hábitos hexagonales (señaladas en la imagen). Arriba a la derecha imagen SAED de estas partículas típica de
10 filosilicatos laminares.

Figura 7: Imagen obtenida por TEM de la muestra **KAF28** donde se aprecian partículas elongadas de caolinita férrica con terminaciones hexagonales. En
15 todas las partículas elongadas se observa un desarrollo preferencial a lo largo del eje b.

Figura 8: Imagen obtenida por TEM de la muestra **KAF54** donde se aprecian partículas elongadas curvadas. La curvatura de estas partículas en ocasiones
20 aparenta formar círculos. La imagen de difracción corresponde a los listones rígidos ligados a estas partículas curvadas identificándose difracciones características de caolinita.

Figura 9: Imagen obtenida por HRTEM de la muestra **175KAF54** (ejemplo 4)
25 de un empaquetamiento a 7 Å correspondiente a un cristal de caolinita formado por aproximadamente 25 láminas.

Figura 10: Diagramas de Rayos X del material reactivo preparado según
ejemplo 1.

30

Figura 11: Diagramas del análisis térmico diferencial y termogravimétrico del material reactivo preparado según ejemplo 1.

Figura 12: Imagen obtenida por microscopía electrónica de transmisión del material obtenido según ejemplo 1.

Figura 13: Imagen obtenida por microscopía electrónica de transmisión del material obtenido según ejemplo 3.

Figura 14: Diagramas de Rayos X de caolinitas férricas sintetizadas a 150, 175 y 200 °C a partir del material de partida obtenido en el ejemplo 1. Sobre la muestra sintetizada a 200 °C (200KAF28) se exponen los índices de Miller para las reflexiones de caolinita.

Figura 15: Diagramas de Rayos X de caolinitas férricas sintetizadas a 150, 175 y 200 °C a partir del material de partida obtenido en el ejemplo 2.

Figura 16: Diagramas de Rayos X de caolinitas férricas sintetizadas a 150, 175 y 200 °C a partir del material de partida obtenido en el ejemplo 3.

Figura 17: Ventanas espectrales de FTIR en las zonas de tensión (izquierda) y flexión (derecha) de las vibraciones de enlace en las caolinitas férricas sintetizadas a 150, 175 y 200 °C a partir del material de partida obtenido en el ejemplo 3.

Figura 18: Evolución del pH de distintas soluciones hidrotermales con el tiempo en contacto con el material de partida obtenido según ejemplo 3.

25

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Es un objetivo de la presente invención proporcionar nanomateriales tipo caolinita que posean contenidos en Fe^{3+} estructural mayores que en las muestras naturales y notablemente superiores a aquellos que hasta la fecha se han podido sintetizar.

30

De acuerdo con lo anterior, se proporciona un procedimiento para la preparación de nanomateriales tipo caolinita con altos contenidos en Fe^{3+}

estructural, basando este procedimiento en una reacción de coprecipitación entre reactivos que aseguren la incorporación de las cantidades deseadas de Fe^{3+} a un material no cristalino altamente reactivo, y que posteriormente al ser tratado hidrotermalmente bajo condiciones precisas dé lugar a la formación del nanomaterial caolinitico con un contenido en Fe^{3+} preestablecido.

Los reactivos preferidos para la reacción de coprecipitación son soluciones de sales de Fe y Al, hidratadas o no, que se adicionarán sobre una solución de algún silicato, hidratado o no. La concentración en las soluciones de las sales y del silicato conviene que sea desde 10^{-6} molar hasta la concentración de saturación del compuesto en cuestión.

Preferiblemente, las sales de Fe y Al empleadas pueden ser haluros y como fuente de Silicio se puede emplear la sal sódica de metasilicato. Por ejemplo se pueden adicionar soluciones de cloruros de Al y Fe (III) sobre una solución de metasilicato sódico, todas ellas en concentraciones entre $10^{-1} - 10^{-3}$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Las cantidades globales de cada una de las soluciones de sales de Fe y Al, vendrán impuestas por la relación atómica del material caolinitico que se quiera obtener. Así se considerará como fórmula general para los cálculos de las cantidades de partida de cada una de las soluciones de las sales metálicas la fórmula por media celdilla unidad de una caolinita con sustituciones en la capa octaédrica de Al por Fe^{3+} . Esta es $\text{Si}_2\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_5(\text{OH})_4$.

La cantidad total de la solución del silicato puede calcularse según la relación atómica de la fórmula por media celdilla unidad expuesta anteriormente. Pero no tiene que ser necesariamente la correspondiente a la estequiometría de caolinita. La cantidad de metasilicato puede oscilar entre la necesaria para obtener un compuesto de formula $\text{Si}_{0.25}\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_w(\text{OH})_x$ y $\text{Si}_{20}\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$.

Preferiblemente, la cantidad total de solución de silicato es la correspondiente al doble de la necesaria para obtener un material no cristalino de composición estequiométrica con una caolinita. Es decir, los cálculos de la cantidad de silicato se harían atendiendo a la siguiente fórmula $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{Fe}_x\text{O}_5(\text{OH})_4$.

El proceso de coprecipitación se debe llevar a cabo a un pH determinado. Este pH debe estar comprendido entre 1 y 9. Para ello junto a los reactivos se adiciona un ácido en concentración adecuada. La concentración del ácido conviene que sea desde $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ hasta el ácido concentrado.

Preferiblemente, el proceso de coprecipitación se llevará a cabo con el ácido correspondiente al anión de la sal empleada como fuente de los metales, en concentración similar a la de las sales y se adicionará la cantidad necesaria para que el pH de coprecipitación esté comprendido entre 5-6.

La reacción se realiza a temperatura conveniente y durante un periodo de tiempo suficiente como para permitir la conversión en el material no cristalino reactivo.

Preferiblemente, el material no cristalino reactivo se obtendrá por reacción de coprecipitación a una temperatura de 15-50 °C durante un periodo de tiempo comprendido entre 1 segundo y 100 horas, hasta que se observe la formación de una masa sólida precipitada y el sobrenadante permanezca transparente.

Después se retira el líquido sobrenadante, y conviene que el sólido precipitado se lave mediante aclarado con agua hasta que no pueda detectarse en el eluido sales del anión correspondiente a la sal empleada como aporte de Fe^{3+} y Al. Posteriormente el sólido conviene deshidratarlo, lo cual puede realizarse mediante el uso de una combinación adecuada de temperatura y tiempo. Por ejemplo, puede formarse el sólido no cristalino reactivo tras

deshidratarlo a una temperatura comprendida entre 40-60 °C durante periodos de tiempo de 40-100 horas.

El material no cristalino altamente reactivo y seco preparado por el
5 procedimiento específico anterior es un polvo más o menos rojo (dependiendo de la cantidad de Fe incorporada), y que no presenta segregaciones o nódulos de óxidos, incluso a la escala de observación del microscopio electrónico de transmisión (figuras 12 y 13). Su diagrama de polvo de difracción de Rayos X no presenta picos de difracción atribuibles a estructuras cristalinas (figura 10).
10 Una composición química de un material no cristalino reactivo determinada por fluorescencia de Rayos X de un material cuya composición preestablecida debía ser %SiO₂: 54.47; %Al₂O₃: 17.33; %Fe₂O₃: 8.98 (resto hasta 100% agua y Na₂O), es %SiO₂: 54.28; %Al₂O₃: 17.41; %Fe₂O₃: 9.81 (resto hasta 100% agua y Na₂O).

15

Una vez preparado el material no cristalino altamente reactivo (a partir de ahora, material de partida), una cantidad conveniente de éste se somete a tratamiento hidrotermal en contacto con una solución. La relación sólido:líquido (peso : volumen) puede variar en el intervalo 1:1 y 1:1000. La relación preferida
20 sólido:líquido está comprendida entre 1:100 y 1:150, de forma que se pueda obtener una alta cantidad de sólido (lo que dependerá también del volumen de los reactores hidrotermales), pero que siempre se asegure que el sólido reaccionará convenientemente con la solución hidrotermal de forma que se produzca la máxima transformación del material de partida en el nanomaterial
25 deseado.

La solución hidrotermal empleada puede ser cualquiera que asegure un pH entre 3 y 11.5. Preferentemente, y con el fin de asegurar un alto grado de pureza del producto obtenido se usará aquella que introduzca en el sistema la
30 menor cantidad de elementos que puedan interferir por medio de reacciones colaterales con los elementos que constituirán el nanomaterial caolinítico. Por ejemplo, puede formarse el producto deseado empleando agua desionizada como solución hidrotermal, siempre y cuando el material de partida haya sido

lavado convenientemente y de esta forma eliminada la mayor cantidad de sodio posible, debido a que el Na remanente interferirá en el tratamiento hidrotermal elevando el pH hasta valores que pueden no ser los óptimos. Se considera como pH óptimo aquel comprendido entre 4-6.

5

Como reactores hidrotermales se puede emplear cualquier contenedor de un material lo menos reactivo posible y que permita que se lleve a cabo la reacción hidrotermal a la temperatura deseada, durante el tiempo estimado y que mantenga lo más constante posible la relación sólido : líquido preestablecida. Por ejemplo, se pueden emplear reactores de teflón recubiertos con una carcasa de acero.

10

La reacción se realiza a temperatura conveniente y durante un periodo de tiempo suficiente como para permitir la conversión del material no cristalino de partida en el nanomaterial cristalino deseado. Para la reacción de conversión en el nanomaterial deseado son satisfactorias las condiciones de presión convencionales. Sin embargo, la transformación del material de partida al nanomaterial caolinítico deseado puede realizarse mediante el uso de una combinación adecuada de temperatura, presión y tiempo de reacción, dado los reactivos adecuados. Por ejemplo, puede formarse el nanomaterial deseado mediante la reacción hidrotermal a temperaturas de 150 °C, durante un periodo de tiempo de hasta 1 año. Como alternativa el material de partida y la solución hidrotermal pueden hacerse reaccionar durante periodos de tiempo más cortos (i.e. dos meses) a temperaturas más elevadas (i.e. 225 °C) y a presión de vapor de la solución hidrotermal empleada a la temperatura correspondiente.

20

25

La estructura cristaloquímica de los nanomateriales caoliníticos formados según la metodología mencionada anteriormente se ha analizado por DRX (difracción de Rayos X) y FTIR (espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier).

30

El diagrama de difracción de Rayos X para una caolinita generalmente presenta un primer pico centrado a $12^\circ 2\theta$ para la radiación de Cu ($K\alpha$),

correspondiente a la reflexión (001). En caolinita, este pico no experimenta variación en su posición tras someter la muestra a saturación en atmósfera de etilen-glicol. En todos los casos, los materiales obtenidos coinciden con este comportamiento propio de caolinita. Por otro lado, una caolinita a ángulos
5 mayores en el diagrama de difracción presenta un conjunto de reflexiones a distintos ángulos, las cuales son también observadas en los diagramas de difracción de los nanomateriales obtenidos (ver figura 1). No se observan picos de difracción atribuibles a la presencia de subproductos de reacción.

10 El espectro de IR de una caolinita está caracterizado por la presencia de bandas de absorción tanto en la ventana espectral de las vibraciones de enlaces de tensión, como en la zona de las vibraciones de enlaces de flexión. Todas las bandas atribuidas a las vibraciones de enlace de una caolinita se han identificado en los espectros de los materiales obtenidos (ver figura 2).
15 Particularmente, en los materiales obtenidos se identifican dos bandas, a 3598 y 881 cm^{-1} , atribuidas en la literatura científica a las vibraciones de tensión y flexión respectivamente del enlace Al-OH-Fe³⁺. Esto indica que el Fe³⁺ se ha incorporado en la estructura de los nanomateriales caoliníticos en posiciones octaédricas, y que comparte capas octaédricas con átomos de Al (no se
20 observan capas octaédricas ocupadas exclusivamente con Fe³⁺), lo que permite definir la distribución catiónica del Fe y Al en estos materiales como homogénea a escala laminar.

La estabilidad térmica de los nanomateriales caoliníticos formados según
25 la metodología mencionada anteriormente se ha analizado por TG (termogravimetría) y ATD (análisis térmico diferencial).

El termograma del ATD de una caolinita posee una banda endotérmica entre 450 – 600 °C, debida a la reacción de deshidroxilación de la estructura.
30 La temperatura del punto de inflexión de esta banda se puede relacionar con la estabilidad térmica del mineral. Esta banda se observa en todos los termogramas de los nanomateriales obtenidos y a temperaturas comprendidas en el intervalo característico para caolinita (ver figura 3). Obsérvese que a

medida que aumenta la cantidad de Fe^{3+} incorporada en la estructura el mínimo de la banda endotérmica tiene lugar a menor temperatura.

La cantidad de nanomaterial formado se puede estimar a partir de los
5 datos de TG considerando el porcentaje en peso de los grupos hidroxilos en caolinita (5%). Teniendo en cuenta el exceso de sílice incorporado al sistema (para asegurar una alta incorporación de Fe en la estructura de los nanomateriales formados), la cantidad de nanomaterial formado está comprendido entre el 70 – 85 % de la máxima cantidad de material que se
10 podría formar.

La morfología de los nanomateriales caoliníticos formados según la metodología mencionada anteriormente se ha analizado por FE-SEM (microscopía electrónica de barrido de emisión de campo) y TEM (microscopía
15 electrónica de transmisión).

A la escala del FE-SEM se observa que las partículas del material formado se encuentran formando agregados (ver figuras 4 y 5). No se observa una ordenación regular de las partículas en el seno de los agregados. Los
20 agregados aparecen interconectados por medio de una fina membrana lo que le confiere una textura que recuerda a aquella de un panel de abejas (honeycómbica). La porosidad del material es elevada.

A escala de TEM se observan partículas de morfología hexagonal
25 (marcadas sobre figura 6), así como otras morfologías menos habituales en caolinitas naturales como son las partículas elongadas (figura 7) o elongadas curvadas (figura 8), donde en todas ellas se observa un mayor desarrollo cristalino a lo largo del eje b. Las imágenes de SAED (microdifracción electrónica de área seleccionada) que acompañan a las figuras 6 y 8 muestran
30 que las partículas estudiadas son de caolinita. Las dimensiones de las partículas de caolinita varían en función a su morfología. Las partículas hexagonales observadas son en todos los casos inferiores de 40 x 50 nm (largo x ancho). En el caso de las partículas elongadas la dimensión en el eje b puede

alcanzar hasta los 250 nm. A la escala de HRTEM (microscopía electrónica de transmisión de alta resolución) se han llegado a identificar partículas con hasta 25 láminas apiladas (ver figura 9), lo que corresponde aproximadamente a 180 Å a lo largo del eje c.

5

Los análisis químicos a nivel de partícula se realizaron por medio de AEM (microscopía electrónica analítica). Esta técnica consiste en acoplar a un microscopio electrónico de transmisión un sistema de análisis, en este caso un EDS (espectrómetro de energía dispersada). Esto permite obtener resultados de análisis cuantitativo a escala de partícula, pudiendo diferenciar entre las partículas del material a estudiar y agregados de material de partida no transformado.

En todas las partículas analizadas, se comprobó que, las capas tetraédricas de las partículas de caolinita estaban exclusivamente ocupadas por Si. La composición de las capas octaédricas era mixta entre Fe^{3+} y Al. La cantidad de Fe^{3+} analizado en las partículas de caolinita era muy próxima a la cantidad inicialmente preestablecida. La máxima desviación estándar del número de átomos de Fe^{3+} analizados es de 0.08.

20

Con el fin de asegurar si todo el Fe^{3+} cuantificado por AEM corresponde a Fe^{3+} estructural en las partículas de caolinita, o si por el contrario parte del Fe^{3+} está presente como micronódulos de oxihidróxidos de Fe^{3+} adsorbidos sobre las superficies de las partículas de caolinita y no observables a escala de TEM, se realizó un proceso secuencial de extracción de Fe^{3+} utilizando como extractantes soluciones de TMM (ácido oxálico y oxalato de amonio) (6 extracciones) y CBD (citrato-bicarbonato-ditionito) (5 extracciones), operando en oscuridad cuando el proceso lo requiere y analizando los extractos por AAS (espectrometría de absorción atómica).

30

La cantidad de Fe^{3+} cuantificada en el total de los 11 extractos era, en todos los casos, inferior al 0.2 % del total de Fe incorporado inicialmente en la preparación de los materiales de partida. En consecuencia, se admite que

prácticamente la totalidad del Fe^{3+} se incorpora a la estructura de los nanomateriales formados.

El carácter magnético de los nanomateriales obtenidos se evaluó por
5 EPR (resonancia paramagnética electrónica) operando a baja temperatura. Los resultados obtenidos caracterizan al material obtenido como ferromagnético.

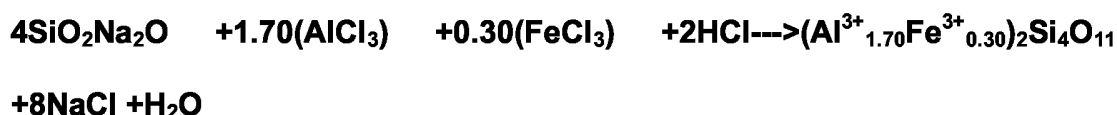
MODO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION (Ejemplos)

10 **Ejemplo 1:** Preparación de un gel reactivo usado como material de partida para la obtención de materiales de quimismo teórico: $\text{Si}_2 \text{Al}_{1.70} \text{Fe}_{0.30} \cdot n \text{Na}_2\text{O} \cdot m \text{H}_2\text{O}$.

A partir de los productos sólidos comerciales $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se preparan soluciones acuosas de FeCl_3 y AlCl_3 en concentración aproximada
15 de $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La concentración real de estas soluciones se determina por titulación de las mismas con AgNO_3 , el cual ha sido previamente valorado con un patrón primario (NaCl). Paralelamente, se prepara una solución de metasilicato sódico en concentración similar a las anteriores. En este caso la concentración real de la solución se calcula por fotometría visible, midiendo la
20 concentración de silicio.

La reacción del proceso de coprecipitación que se produce como consecuencia de la neutralización de la solución alcalina de metasilicato sódico y la solución de cloruros acidificada, obedece a la reacción teórica siguiente:

25



A partir de esta reacción se calculan las cantidades estequiométricas de
30 cada uno de los elementos constituyentes del material de partida y con ello el volumen exacto a adicionar de las distintas soluciones previamente preparadas. Los cálculos se realizan para obtener una cantidad suficiente de

gel que permita realizar los análisis necesarios para caracterizar el gel y para las posteriores transformaciones en el material deseado. Una cantidad conveniente son 10 gramos. Así, para obtener 10 g de gel con el quimismo arriba especificado se requieren 203.5 mL de solución de Cl_3Al $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 30 mL de solución de Cl_3Fe $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y 470 mL de metasilicato sódico.

La cantidad de disolución de HCl a adicionar se calcula de forma similar al resto de soluciones, es decir, atendiendo a la estequiometría de la reacción. En el caso aquí expuesto la cantidad de disolución de HCl necesaria es de 49 mL de HCl $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

A continuación, se mezclan las dos soluciones de cloruros metálicos y la de HCl. Esta solución de cloruros se adiciona lentamente al vaso de precipitados que contendrá la solución de metasilicato sódico, que se encuentra en constante agitación magnética. En este momento se apreciará la formación de un gel. Aunque el proceso de coprecipitación es casi inmediato, se considera conveniente esperar para asegurar que la reacción se produzca en su totalidad. Un tiempo adecuado son 24 horas. La temperatura durante el proceso de coprecipitación fue de $32 \text{ }^\circ\text{C}$.

Transcurrido el proceso de coprecipitación, el sobrenadante se elimina por centrifugación, y posteriormente se lava el gel con agua destilada. El proceso de lavado se repite varias veces hasta que no se detecte la presencia de cloruros en el agua de lavado (test con AgNO_3). En este caso el proceso de lavado se repitió 4 veces.

El gel obtenido se lleva a sequedad en estufa a temperatura no elevada, $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Una vez seco el material se pulveriza y se reserva en un ambiente lo menos reactivo posible para su posterior utilización.

El material sólido obtenido resulta ser un polvo visualmente homogéneo sin la presencia de distintas fases obtenidas por procesos de coprecipitación fraccionada. El análisis químico del gel, efectuado por fluorescencia de Rayos-

X, al compararlo con el quimismo teórico que se pretendía obtener demuestra que el método empleado es adecuado para obtener materiales de alta reactividad con el quimismo predefinido (ver tabla 1).

Composición	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%Na ₂ O	%PPC	Total
Teórica	55.14	20.46	4.55	3.97	15.09	100
Experimental	55.00	20.87	5.10	3.97	15.09	100.03

5

TABLA 1: PPC: pérdidas por calcinación a 1000 °C. K₂O, MnO, CaO, TiO₂, P₂O₅ < 0.05%. Para el cálculo de la composición teórica se han usado los porcentajes de Na₂O y PPC correspondientes a los valores experimentales ya que no pueden ser preestablecidos al depender ambos valores de las condiciones de lavado del material y del porcentaje de humedad ambiental.

10

El diagrama de difracción de rayos-X del gel no presenta picos atribuibles a la presencia de fases cristalinas, observándose exclusivamente una banda centrada a 3.25 Å correspondiente a material no cristalino rico en sílice (figura 10).

15

El análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) del material obtenido (figura 11) tampoco revela la presencia de estructuras cristalinas en el seno del material. Se observa la presencia de la banda de deshidratación del gel desdoblada en dos efectos distintos, con mínimos a 61 y 118 °C. El proceso de deshidroxilación del gel es continuo hasta aproximadamente 600 °C. La transformación a fases de alta temperatura presenta un pico a aproximadamente 950 °C asociado a la formación de mullita y gamma-alúmina y otras fases equivalentes de hierro.

20

25

Las observaciones realizadas por microscopía electrónica de transmisión (figura 12) no muestran zonas de segregación de ninguno de los elementos constituyentes del gel. El material obtenido está constituido por granos o masas de material amorfo más o menos compactas de tamaño que varía desde la décima de micra de diámetro hasta pocos nanómetros. Las zonas oscuras

30

observadas en la imagen corresponden a zonas de mayor densidad de granos ya que los datos de análisis realizados por AEM no permitieron deducir la existencia de zonas enriquecidas en algún elemento.

- 5 **Ejemplo 2:** Preparación de un gel reactivo usado como material de partida para la obtención de materiales de quimismo teórico: $\text{Si}_2 \text{Al}_{1.60} \text{Fe}_{0.40} \cdot n \text{Na}_2\text{O} \cdot m \text{H}_2\text{O}$.

A partir de los productos sólidos comerciales $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y AlCl_3 anhidro, se preparan soluciones acuosas de FeCl_3 y AlCl_3 en concentración aproximada
10 de $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Paralelamente, se prepara una solución de metasilicato sódico en concentración similar a las anteriores.

Para la obtención de aproximadamente 10 gramos del material reactivo se requieren 92.75 mL de solución de Cl_3Al $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 22.05 mL de solución
15 de Cl_3Fe $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ y 230.75 mL de metasilicato sódico $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La cantidad de HCl a adicionar es de 48 mL de HCl $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Seguidamente se mezclan las dos soluciones de cloruros metálicos y la de HCl. Esta solución de cloruros se adiciona lentamente al vaso de
20 precipitados que contendrá la solución de metasilicato sódico la cual se encuentra en constante agitación magnética. El proceso de coprecipitación se extiende durante 100 horas. La temperatura del proceso de coprecipitación fue de $38 \text{ }^\circ\text{C}$.

25 Transcurrido el proceso de coprecipitación, el sobrenadante se elimina por centrifugación, y posteriormente se lava el gel 3 veces con H_2O destilada. El proceso de lavado se repite hasta no detectarse la presencia de cloruros en el agua de lavado (test con AgNO_3).

30 El gel obtenido se lleva a sequedad en estufa a una temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Una vez seco el material se pulveriza y se reserva en un ambiente lo menos reactivo posible para su posterior utilización.

El material sólido obtenido es un polvo, visualmente homogéneo sin la presencia de distintas fases. El análisis químico del gel, efectuado por fluorescencia de Rayos-X, al compararlo con el quimismo teórico que se pretendía obtener, demuestra que el método empleado es adecuado para obtener materiales de alta reactividad con este quimismo predefinido (ver tabla 2).

Composición	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%Na ₂ O	%PPC	Total
Teórica	53.64	18.49	6.63	4.77	15.50	100
Experimental	54.38	18.62	7.55	4.77	15.50	100.82

TABLA 2: PPC: pérdidas por calcinación a 1000 °C. K₂O, MnO, CaO, TiO₂, P₂O₅ < 0.05%. Para el cálculo de la composición teórica se han usado los porcentajes de Na₂O y PPC correspondientes a los valores experimentales ya que no pueden ser preestablecidos al depender ambos valores de las condiciones de lavado del material y del porcentaje de humedad ambiental.

Ejemplo 3: Preparación de un gel reactivo usado como material de partida para la obtención de materiales de quimismo teórico: Si₂ Al_{1.50} Fe_{0.50} · nNa₂O · mH₂O.

Se mezclan minuciosamente 171.1 mL de ClAl₃ 0.2 mol·L⁻¹, 58.8 mL de ClFe₃ 0.2 mol·L⁻¹ y 48 mL de HCl 0.1 mol·L⁻¹. La mezcla se adiciona lentamente sobre 461.2 mL de solución de metasilicato sódico 0.2 mol·L⁻¹ que se encuentra en constante agitación magnética a temperatura ambiente. La reacción se deja que transcurra hasta que la fracción sólida haya sedimentado completamente. El sobrenadante se elimina por centrifugación, y el sólido decantado se lava repetidas veces hasta total eliminación de cloruros (test con AgNO₃), típicamente se realizan 3 – 4 lavados. El producto obtenido se lleva a sequedad en estufa a 40 °C durante 48 horas y posteriormente se pulveriza. La cantidad obtenida de producto es de 10.83 g. El material obtenido es un sólido no cristalino sin segregación de ninguno de sus elementos constituyentes como muestran las observaciones realizadas por TEM (figura 13) y los análisis

realizados por AEM. Se observan distintos tamaños de grano indicativo de distintos grados de compactación de los granos en el seno del gel.

Los análisis realizados por fluorescencia de Rayos-X del gel (tabla 3) muestran que el quimismo del material es muy próximo al preestablecido (teórico).

Composición	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	%Fe ₂ O ₃	%Na ₂ O	%PPC	Total
Teórica	54.47	17.33	8.98	4.04	14.42	100
Experimental	54.28	17.41	9.81	4.04	14.42	99.96

TABLA 3: PPC: pérdidas por calcinación a 1000 °C. K₂O, MnO, CaO, TiO₂, P₂O₅ < 0.05%. Para el cálculo de la composición teórica se han usado los porcentajes de Na₂O y PPC correspondientes a los valores experimentales ya que no pueden ser preestablecidos al depender ambos valores de las condiciones de lavado del material y del porcentaje de humedad ambiental.

Ejemplo 4: Síntesis de caolinita con Fe sustituyendo a Al en posiciones octaédricas a partir del material reactivo obtenido según ejemplo 1 a 225 °C y 60 días de reacción (referencia del material: KAF28).

220 mg del material de partida seco (que considerando el contenido en agua del gel son 254 mg) obtenido según el ejemplo 1 se introducen en un reactor de teflón con 30 mL de agua destilada (relación sólido/líquido = 1/136 peso/volumen). El reactor está recubierto con una carcasa de acero inoxidable con cierre a presión y un sistema de seguridad que incluye un disco anticorrosión y otro antioxidación. Posteriormente el reactor se introduce en una estufa a 225 °C (± 2 °C) durante 60 días. La presión en el interior del reactor es de 25 atm. Y el pH final de la experiencia 5.09.

Transcurrido el tiempo fijado de reacción hidrotermal, el reactor se saca de la estufa y se deja enfriar por ventilación forzada hasta temperatura ambiente. Inmediatamente se procede a la separación de la fracción sólida y

líquida para evitar precipitaciones de sílice u otras fases. La separación se lleva a cabo mediante centrifugación.

5 La fase sólida se lava 3 veces con agua desionizada por centrifugación para eliminar los posibles coloides formados durante el enfriamiento y depositados sobre el material sólido. Posteriormente el sólido se seca en estufa a 40 °C y se disgrega por molienda. El material obtenido corresponde al aquí referenciado como KAF28.

10 El diagrama de DRX realizado sobre el material KAF28 muestra que la única fase mineral obtenida es caolinita (figura 1), sin evidencias de ninguna otra fase estable o metaestable. El espectro de infrarrojos de esta muestra (figura 2) posee las bandas de vibración de tensión y flexión de los enlaces en los que están implicados oxígenos típico de caolinita, diferenciándose además
15 las bandas localizadas a 3598 y 881 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de tensión y flexión respectivamente del enlace AlOHFe^{3+} , indicando que el hierro se ha incorporado en posiciones octaédricas compartiendo láminas con átomos de aluminio.

20 El análisis a escala de partícula del material obtenido muestra que la cantidad de Fe^{3+} incorporada en las partículas de caolinita es bastante próxima a la inicialmente deseada, con un valor medio de 0.32 átomos de hierro de cada 2 átomos octaédricos y una desviación estándar de 0.05 (tabla 4). En todos los análisis el contenido en SiO_2 es superior al esperado debido al
25 exceso incorporado de metasilicato sódico para aumentar el rendimiento de la reacción. La fórmula general del material obtenido corresponde a $\text{Si}_2\text{Al}_{1.68}\text{Fe}_{0.32}\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Análisis	%SiO₂	%Al₂O₃	%Fe₂O₃	Al^{VI*}	Fe^{VI*}
1	58.1	21.6	4.8	1.75	0.25
2	64.2	28.9	7.3	1.72	0.28
3	67.8	29.5	8.8	1.68	0.32
4	60.5	28.4	7.6	1.71	0.29
5	62.2	26.4	9.1	1.64	0.36
6	61.5	24.4	8.8	1.63	0.37
7	59.4	27.5	10.3	1.61	0.39
Media				1.68	0.32
Dev. Std.				0.05	0.05

TABLA 4: * Proporciones atómicas de Al y Fe³⁺ recalculadas para una composición octaédrica tipo (Al + Fe³⁺) = 2. Na y Ca no detectados.

- 5 **Ejemplo 5:** Síntesis de caolinita con Fe sustituyendo a Al en posiciones octaédricas a partir del material reactivo obtenido según ejemplo 2 a 225 °C y 60 días de reacción (referencia del material: KAF42).

220 mg del material de partida seco obtenido según el ejemplo 2 se introducen en un reactor de teflón con 30 mL de agua destilada. Posteriormente el reactor se introduce en una estufa a 225 °C (± 2 °C) durante 60 días. La presión en el interior del reactor es de 25 atm. Y el pH final de la experiencia 4.97.

15 Transcurrido el tiempo fijado de reacción hidrotermal, el reactor se saca de la estufa y se deja enfriar por ventilación forzada hasta temperatura ambiente. Inmediatamente se procede a la separación de la fracción sólida y líquida para evitar precipitaciones de sílice u otras fases. La separación se lleva a cabo mediante centrifugación. La fase sólida se lava 3 veces con agua desionizada por centrifugación.

20 El sólido se seca en estufa a 40 °C y se disgrega por molienda. El material obtenido corresponde al aquí referenciado como KAF42.

El diagrama de DRX realizado sobre el material KAF42 muestra que la única fase mineral obtenida es caolinita (figura 1). El espectro de infrarrojos de esta muestra (figura 2) posee las mismas bandas que las observadas para el material del ejemplo 4, incluidas las del enlace AlOHFe^{3+} .

5

El análisis a escala de partícula del material obtenido, muestra que la cantidad media de Fe^{3+} incorporada en las partículas es de 0.41 átomos de hierro de cada 2 átomos octaédricos con una desviación estándar de 0.03 (tabla 5). En todos los análisis el contenido en SiO_2 es superior al esperado debido al exceso incorporado de metasilicato sódico para aumentar el rendimiento de la reacción. La fórmula general del material obtenido corresponde a $\text{Si}_2\text{Al}_{1.59}\text{Fe}_{0.41}\text{O}_5(\text{OH})_4$.

10

Análisis	% SiO_2	% Al_2O_3	% Fe_2O_3	$\text{Al}^{\text{VI}*}$	$\text{Fe}^{\text{VI}*}$
1	59.3	28.2	10.8	1.61	0.39
2	57.7	27.9	12.6	1.55	0.45
3	56.4	24.2	9.9	1.59	0.41
4	56.9	27.1	9.7	1.63	0.37
5	68.6	23.0	10.0	1.57	0.43
6	57.1	22.7	8.8	1.60	0.40
7	66.6	19.3	8.2	1.57	0.43
Media				1.59	0.41
Dev. Std.				0.03	0.03

15 **TABLA 5:** * Proporciones atómicas de Al y Fe^{3+} recalculadas para una composición octaédrica tipo $(\text{Al} + \text{Fe}^{3+}) = 2$. Na y Ca no detectados.

Ejemplo 6: Síntesis de caolinita con Fe sustituyendo a Al en posiciones octaédricas a partir del material reactivo obtenido según ejemplo 3 a 225 °C y
20 60 días de reacción (referencia del material: KAF54).

220 mg del material de partida seco obtenido según el ejemplo 3 se introducen en un reactor de teflón con 30 mL de agua destilada. Posteriormente

el reactor se introduce en una estufa a 225 °C (± 2 °C) durante 60 días. La presión en el interior del reactor es de 25 atm. Y el pH final de la experiencia 5.02.

5 Transcurrido el tiempo fijado de reacción hidrotermal, el reactor se saca de la estufa y se deja enfriar por ventilación forzada hasta temperatura ambiente. Inmediatamente se procede a la separación de la fracción sólida y líquida para evitar precipitaciones de sílice u otras fases. La separación se lleva a cabo mediante centrifugación. La fase sólida se lava 3 veces con agua
10 desionizada por centrifugación.

El sólido se seca en estufa a 40 °C y se disgrega por molienda. El material obtenido corresponde al aquí referenciado como KAF54.

El diagrama de DRX realizado sobre el material KAF54 muestra que la
15 única fase mineral obtenida es caolinita (figura 1). El espectro de infrarrojos de esta muestra (figura 2) posee las mismas bandas que las observadas para el material del ejemplo 4, incluidas las del enlace AlOHFe^{3+} .

El análisis a escala de partícula del material obtenido, muestra que la
20 cantidad media de Fe^{3+} incorporada en las partículas es de 0.51 átomos de hierro de cada 2 átomos octaédricos con una desviación estándar de 0.08 (tabla 6). En todos los análisis el contenido en SiO_2 es superior al esperado debido al exceso incorporado de metasilicato sódico para aumentar el rendimiento de la reacción. La fórmula general del material obtenido
25 corresponde a $\text{Si}_2\text{Al}_{1.49}\text{Fe}_{0.51}\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Análisis	%SiO₂	%Al₂O₃	%Fe₂O₃	Al^{VI*}	Fe^{VI*}
1	62.7	21.9	14.5	1.41	0.59
2	58.2	21.6	15.4	1.38	0.62
3	54.2	21.9	13.9	1.42	0.58
4	50.8	27.6	13.7	1.52	0.48
5	55.6	25.7	10.9	1.57	0.43
6	55.1	29.7	10.9	1.62	0.38
7	57.2	24.9	13.0	1.50	0.50
8	55.8	27.7	14.6	1.50	0.50
Media				1.49	0.51
Dev. Std.				0.08	0.08

TABLA 6: * Proporciones atómicas de Al y Fe³⁺ recalculadas para una composición octaédrica tipo (Al + Fe³⁺) = 2. Na y Ca no detectados.

5

Ejemplo 7: Síntesis de caolinita con Fe sustituyendo a Al en posiciones octaédricas a partir del material reactivo obtenido según ejemplo 3 a 175 °C y 60 días de reacción (referencia del material: 175KAF54).

10 220 mg del material de partida seco obtenido según el ejemplo 3 se introducen en un reactor de teflón con 30 mL de agua destilada. Posteriormente el reactor se introduce en una estufa a 175 °C (± 2 °C) durante 60 días. La presión en el interior del reactor es de 8.7 atm. Y el pH final de la experiencia 5.30.

15

Transcurrido el tiempo fijado de reacción hidrotermal, el reactor se saca de la estufa y se deja enfriar por ventilación forzada hasta temperatura ambiente. Inmediatamente se procede a la separación de la fracción sólida y líquida para evitar precipitaciones de sílice u otras fases. La separación se lleva a cabo mediante centrifugación. La fase sólida se lava 3 veces con agua desionizada por centrifugación.

20

El sólido se seca en estufa a 40 °C y se disgrega por molienda. El material obtenido corresponde al aquí referenciado como 175KAF54.

El diagrama de DRX realizado sobre el material 175KAF54 muestra que la única fase mineral obtenida es caolinita (figura 16). El espectro de infrarrojos de esta muestra (figura 17) posee las mismas bandas que las observadas para el material del ejemplo 4, incluidas las del enlace AlOHFe^{3+} . En las figuras 14, 15 y 16 se muestran los diagramas de DRX de otras muestras obtenidas a 150 °C (150KAF28, 150KAF42, 150KAF54), 175 °C (175KAF28, 175KAF42) y 200 °C (200KAF28, 200KAF42, 200KAF54) las cuales no serán ejemplificadas a continuación dada la similitud del método de obtención con las ya expuestas.

Ejemplo 8: Cuantificación de la cantidad de Fe^{3+} analizado por AEM que está presente en las partículas de caolinita férrica en forma de oxi-hidróxidos de Fe^{3+} y no como hierro estructural en el material. Ejemplo con la muestra KAF54 (muestra obtenida con la máxima cantidad de Fe^{3+}).

Con el fin de asegurar si el Fe^{3+} se ha incorporado dentro de la estructura de la caolinita, o si forma parte del gel sin transformar o nanofases de oxi-hidróxidos de Fe asociadas a los cristales de caolinita, las muestras se sometieron a un proceso de extracción secuencial de material amorfo, material de baja cristalinidad y de oxi-hidróxidos de Fe. Para ello se utilizaron como extractantes TAMM (ácido oxálico y oxalato de amonio) y posteriormente CBD (solución de citrato-bicarbonato-ditionito), según método descrito por Jeanroy (Tesis Doctoral, 1983) y modificado por Dahlgren (Quantitative Methods in Soil Mineralogy, SSSA, 1994). El TAMM es una solución tamponada a pH 3.2, fotosensible, por lo que debe ser empleada en la oscuridad. Esta solución disuelve el material amorfo y los óxidos de Fe de baja cristalinidad. El CBD es una solución tamponada a 7.3, capaz de destruir totalmente los óxidos de Fe de alta cristalinidad.

Para asegurar la total extracción de las diferentes fases, los ataques se repitieron 6 veces en el caso de la solución TAMM y 5 veces con la solución

CBD. El tiempo de espera entre cada repetición fue de 15 minutos en todos los casos. Después de cada ataque, la solución resultante se analizó por espectrometría de absorción atómica (AAS). En la tabla 7 se dan las concentraciones de Si, Al y Fe determinadas en los extractos en cada una de las etapas de extracción.

	Etapas	Si (mmol L⁻¹)	Al (mmol L⁻¹)	Fe (mmol L⁻¹)
TAMM	T ₁	0,04	0,19	0,01
	T ₂	0,04	0,03	<l.d.
	T ₃	0,04	0,01	<l.d.
	T ₄	0,03	<l.d.	<l.d.
	T ₅	0,04	<l.d.	<l.d.
	T ₆	0,04	<l.d.	<l.d.
	Total (T₁-T₆)	0,23	0,23	0,01
CBD	T ₇	0,19	0,28	2,29
	T ₈	0,13	0,19	0,59
	T ₉	0,16	0,15	0,18
	T ₁₀	0,14	0,10	0,04
	T ₁₁	0,13	0,10	0,01
	Total (T₇-T₁₁)	0,75	0,82	3,11

TABLA 7: Concentraciones de Si, Al y Fe(III) en solución tras la extracción secuencial con solución de TAMM (T1-T6) y con solución de CBD (T7-T11). < l.d. menor del límite de detección.

10

La cantidad total de Fe³⁺ disuelto es despreciable frente a la inicial, los 3.12 mmol L⁻¹ (cantidad total de Fe extraído) corresponde al 0.2 % del hierro total en el material de partida.

15

Tras el proceso de extracción secuencial, el sólido recuperado se analizó por DRX y FTIR. El diagrama de difracción de Rayos-X (figura 1, muestra KAF54_{ext}) demuestra que la caolinita no se atacó y que incluso la resolución de las reflexiones (*hkl*) mejora notablemente respecto a la muestra original debido a la eliminación de muy pequeñas cantidades de material amorfo depositado

sobre los cristales. El estudio por espectroscopía infrarroja (figura 2, muestra KAF54_{ext}) muestra que las bandas correspondientes a las vibraciones de enlace AlOHFe³⁺ se conservan después del tratamiento.

- 5 **Ejemplo 9:** Determinación del rango de pH del tratamiento hidrotermal adecuado para la obtención de caolinitas férricas. Estudio de la evolución del pH con distintas soluciones hidrotermales.

220 mg del material de partida obtenido según ejemplo 3 se introdujeron
10 en 11 reactores con 30 mL de distintas soluciones. Las soluciones hidrotermales empleadas fueron de NaOH a distintas concentraciones ($1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Los reactores se sometieron a temperatura de 200 °C y cada 24 horas los reactores
15 se sacaban de la estufa, se enfriaban por ventilación forzada, y se efectuaba la medida del pH a temperatura ambiente. El proceso se alargó hasta que en los productos obtenidos se observaba la formación de caolinita, o cuando el pH no era adecuado la formación de otras fases, el tiempo del estudio fue de 10 días. En la figura 18 se muestra la evolución del pH para cada una de las
20 experiencias realizadas.

Se puede observar sobre el gráfico que durante las primeras horas del tratamiento se produce una caída del pH causada por la liberación de protones que provienen del material de partida. Este efecto es muy notable en las
25 experiencias realizadas hasta pH inicial de 11.5, que coinciden con las experiencias en las que el producto obtenido es caolinita. A partir de las 200 horas del tratamiento, el pH se estabiliza en estas experiencias en torno a valores comprendidos entre 4-6, rango aquí determinado como óptimo para la obtención de este tipo de materiales.

REIVINDICACIONES

1.- Nanocompuesto laminar tipo caolinita de fórmula general:



5

caracterizado porque x esta comprendido entre 0,20 y 0,60.

2.- Nanocompuesto laminar tipo caolinita según la reivindicación 1, caracterizado porque en dicho material el Fe^{3+} está incorporado en su totalidad en posiciones octaédricas en la estructura.

10

3.- Nanocompuesto laminar tipo caolinita según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque presenta:

- Un diagrama de difracción de rayos-X característico de una caolinita, manifestado por la presencia de las reflexiones de este mineral al usar la difracción en polvo de rayos-X.

15

- Un diagrama de difracción de rayos-X donde la reflexión (001) localizada aproximadamente a $12^\circ 2\theta$ para la radiación de $\text{CuK}\alpha$ en el diagrama de difracción de rayos-X realizado al agregado orientado no experimenta variación en su posición tras someter el agregado orientado a solvatación con etilen-glicol.

20

- Un espectro de infrarrojos donde se diferencian las bandas correspondientes a las vibraciones de enlace tanto de flexión como de tensión de una caolinita y además se observan las bandas de absorción de tensión y flexión del enlace $\text{Fe}^{3+}\text{OHAl}$, localizadas a 3598 y 881 cm^{-1} respectivamente.

25

4.- Nanocompuesto laminar tipo caolinita según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque cuando se somete a análisis térmico diferencial y termogravimétrico se observa una reacción endotérmica de deshidroxilación de la estructura a temperaturas comprendidas entre los 450 y 600°C .

30

5.- Nanocompuesto laminar tipo caolinita según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque las imágenes de la estructura del nanocompuesto obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con fuente de emisión de campo (SEM-FEG), así como mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y a alta resolución (HRTEM) muestran que los agregados de partículas de caolinita no presentan ordenaciones preferenciales y las partículas o agregados de partículas están interconectados entre si por una fina membrana, estando constituidas las partículas de caolinita por al menos 25 láminas apiladas en el eje c.

10

6.- Nanocompuesto laminar tipo caolinita según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque los materiales sintetizados son ferromagnéticos a la vista de los resultados obtenidos por resonancia paramagnética electrónica (EPR)

7.- Procedimiento de obtención de un nanocompuesto laminado tipo caolinita según las reivindicaciones 1-6 que comprende las siguientes etapas:

a) preparación de soluciones de partida de sales inorgánicas de Fe y Al en concentraciones comprendidas entre 10^{-6} mol·L⁻¹ y la concentración de saturación de ambas sales y mezcla de las mismas en medio ácido.

b) coprecipitación de una solución de un silicato, hidratado o no, a concentración comprendida entre 10^{-6} mol·L⁻¹ y la concentración de saturación del correspondiente silicato mediante adición de la solución ácida de sales de Fe y Al obtenida en la etapa anterior durante un periodo de tiempo comprendido entre 1 segundo y 200 horas.

c) eliminación del sobrenadante y lavado del gel obtenido en la etapa anterior.

d) secado del material obtenido tras la etapa de lavado.

e) pulverización del material una vez seco.

obteniéndose un material no cristalino altamente reactivo.

30

- 8.- Procedimiento de obtención de un nanocompuesto laminado tipo caolinita según la reivindicación 7, caracterizado porque las sales inorgánicas utilizadas son preferentemente cloruros y el medio ácido es preferentemente una solución de HCl.
- 5
- 9.- Procedimiento de obtención de un nanocompuesto laminado tipo caolinita según la reivindicaciones 6 y 7, caracterizado porque el material no cristalino obtenido se somete a un tratamiento hidrotermal en las siguientes condiciones:
- 10
- a) temperatura comprendida entre 100 y 500 °C.
 - b) relación sólido-líquido comprendida entre 1:1 y 1:1000 (peso/volumen).
 - c) presión comprendida entre 1 y 400 atm.
 - d) periodo de tiempo comprendido entre 1 día y 1 año, empleando como solución hidrotermal aquella que asegure un pH comprendido entre 3 y 11.5 obteniéndose un nanomaterial cristalino.
- 15
- 10.- Utilización de un nanocompuesto laminar según las reivindicaciones 1-2 como catalizador en reacciones redox, preferentemente en reacciones de síntesis orgánica y de degradación de contaminantes de naturaleza orgánica.
- 20
- 11.- Utilización de un nanocompuesto laminar según las reivindicaciones 1-2 como nanocompuesto conductor.
- 12.- Utilización de un nanocompuesto laminar según las reivindicaciones 1-2 en aplicaciones magnéticas.
- 25
- 13.- Utilización de un nanocompuesto laminar según las reivindicaciones 1-2 para aportar Fe^{3+} en compuestos farmacéuticos.

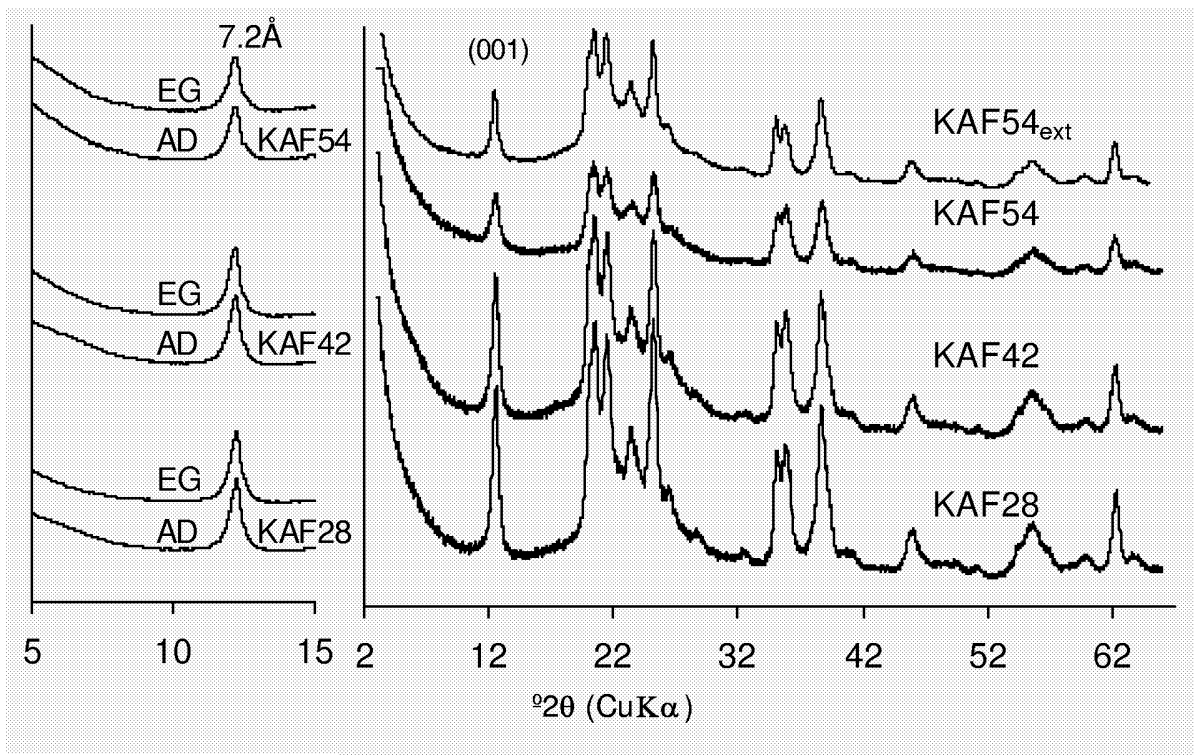


Figura 1

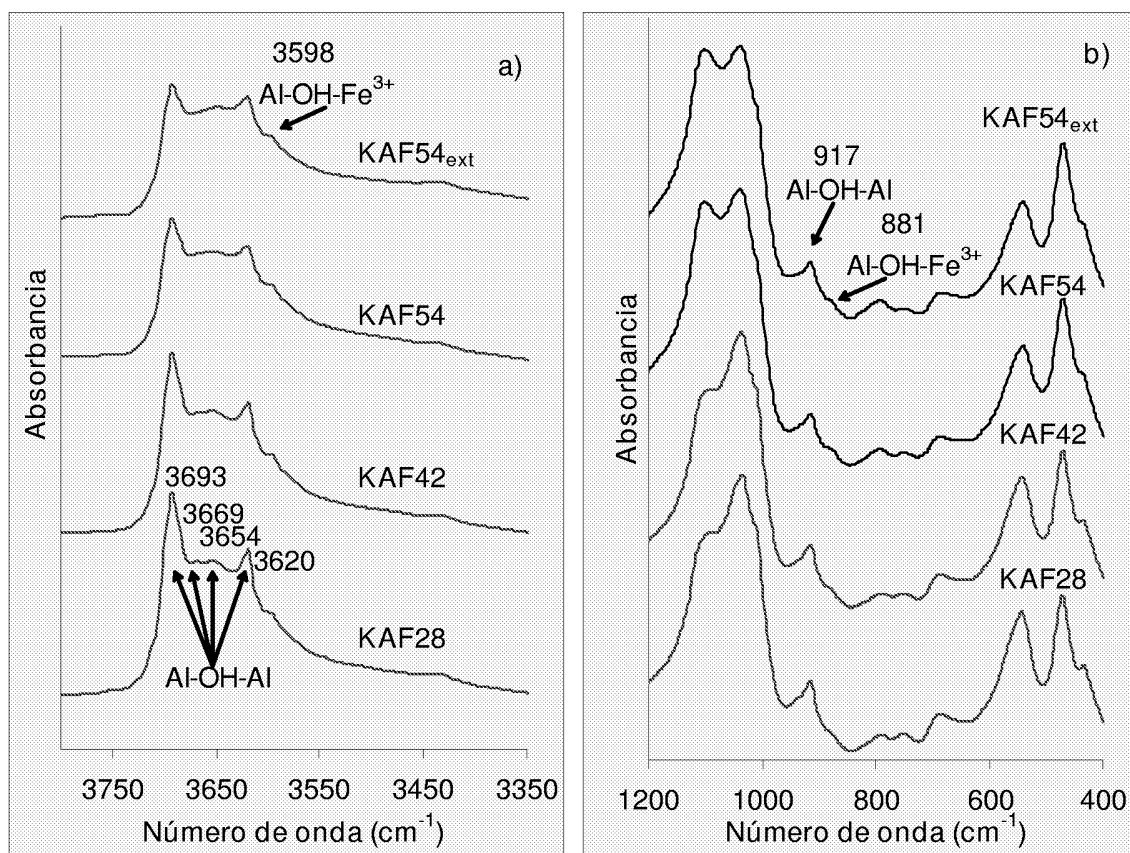


Figura 2

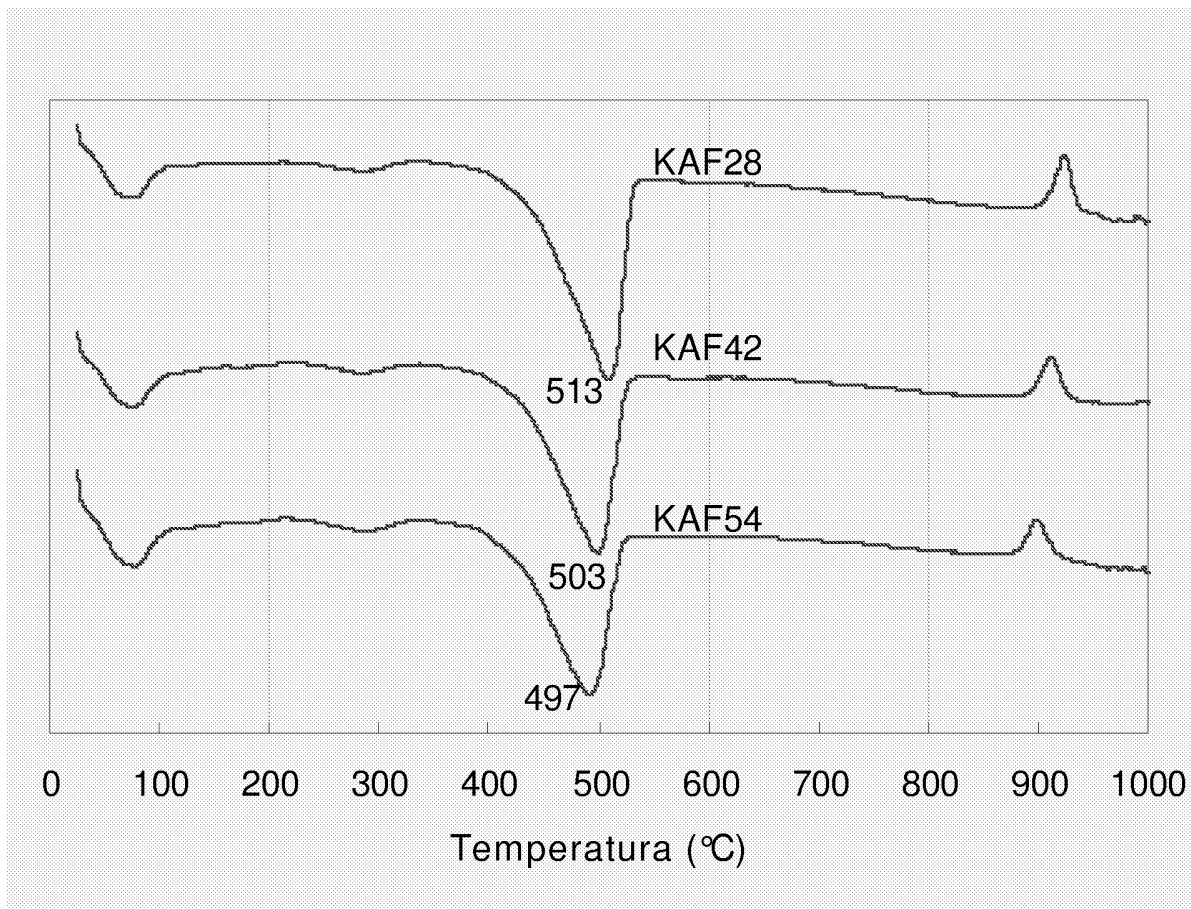


Figura 3

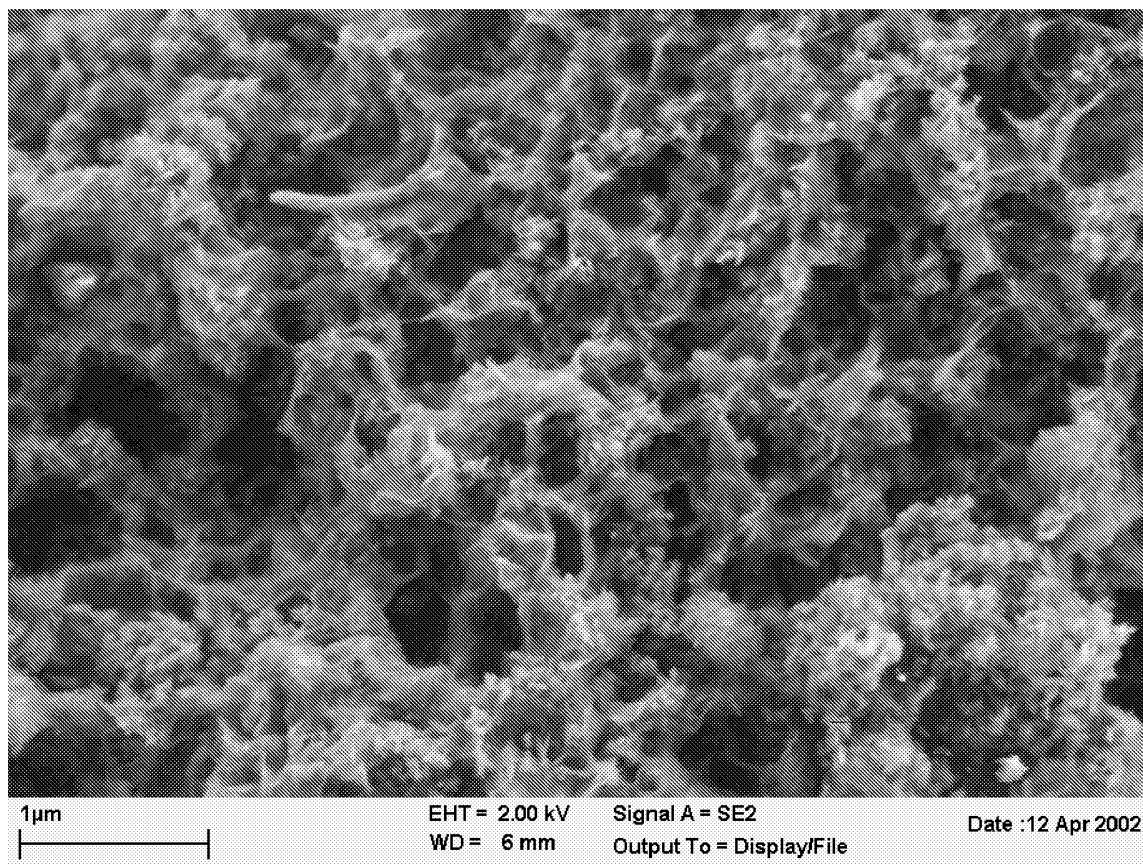


Figura 4

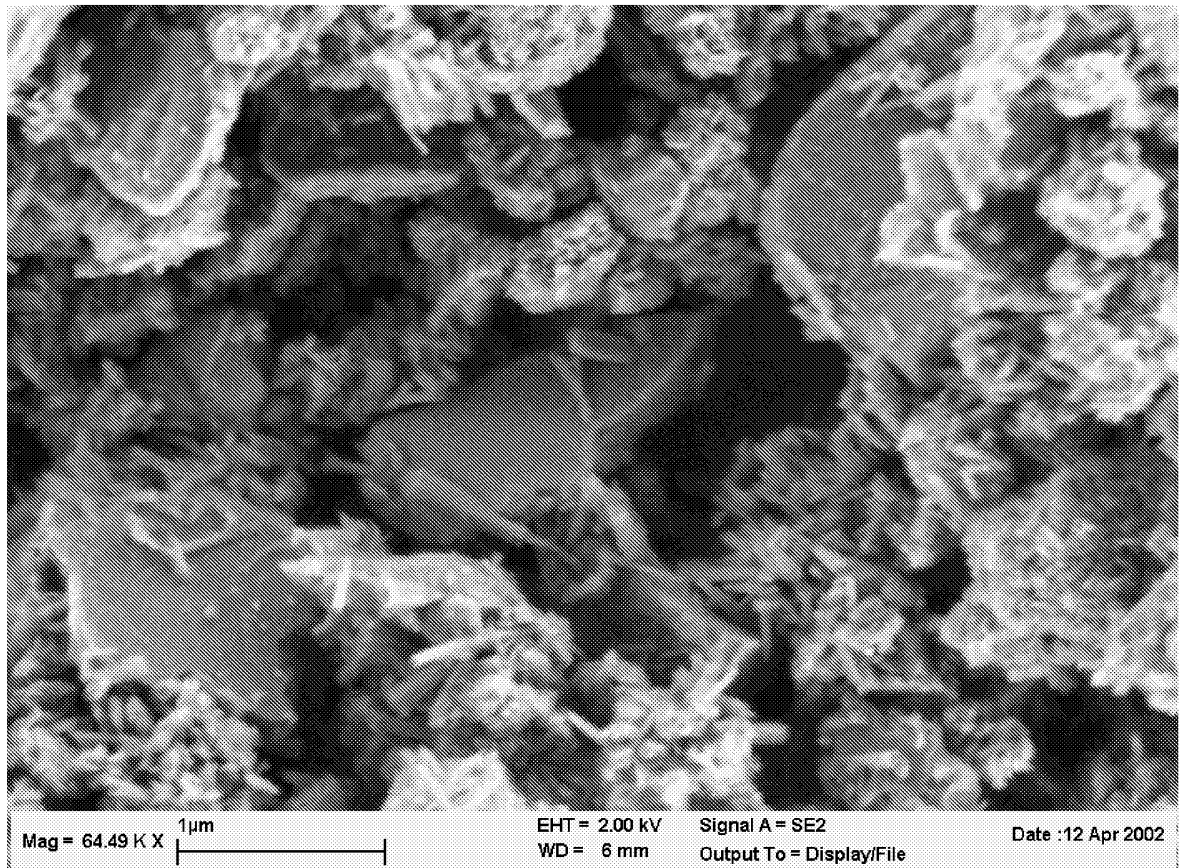


Figura 5

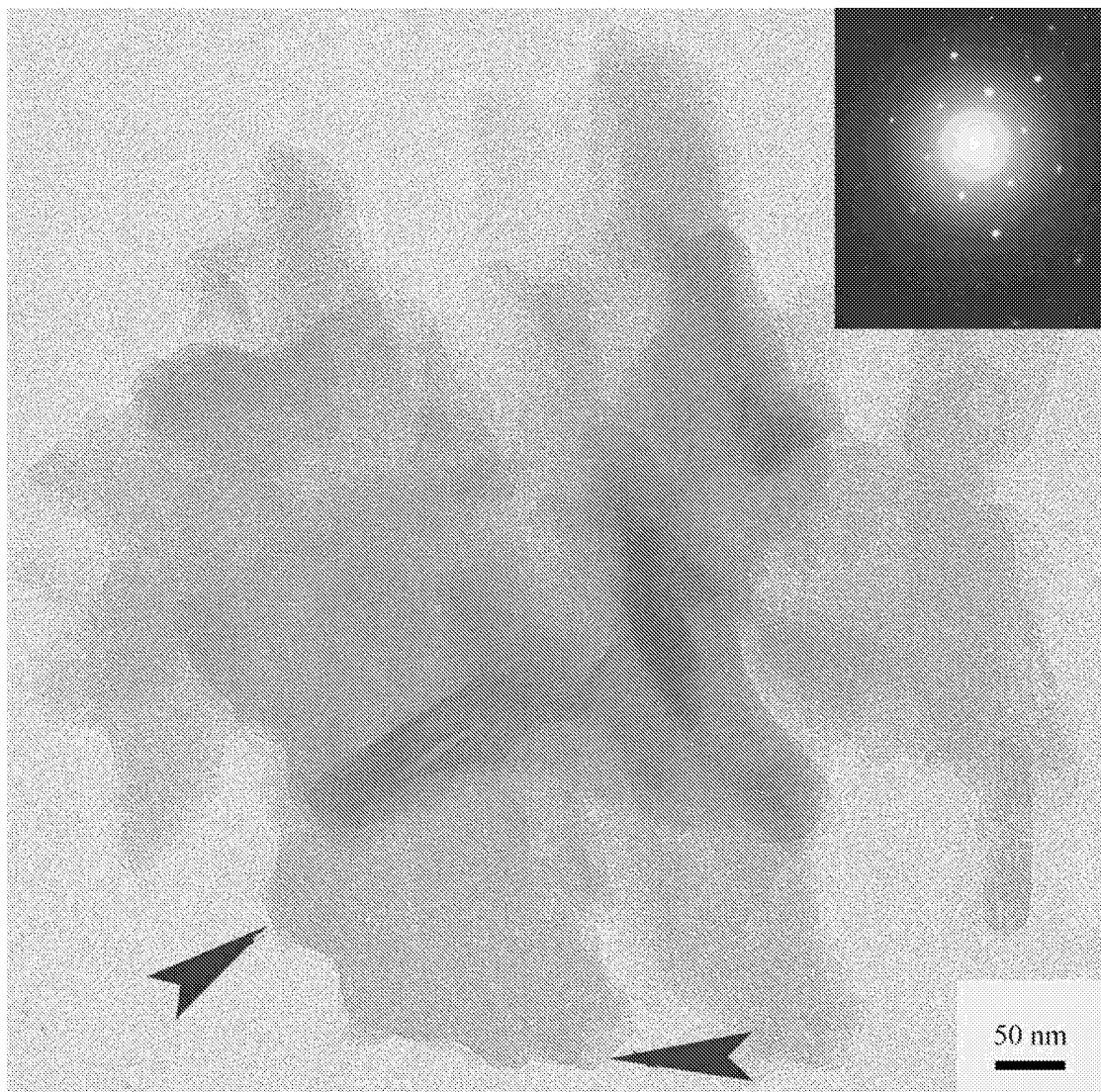


Figura 6

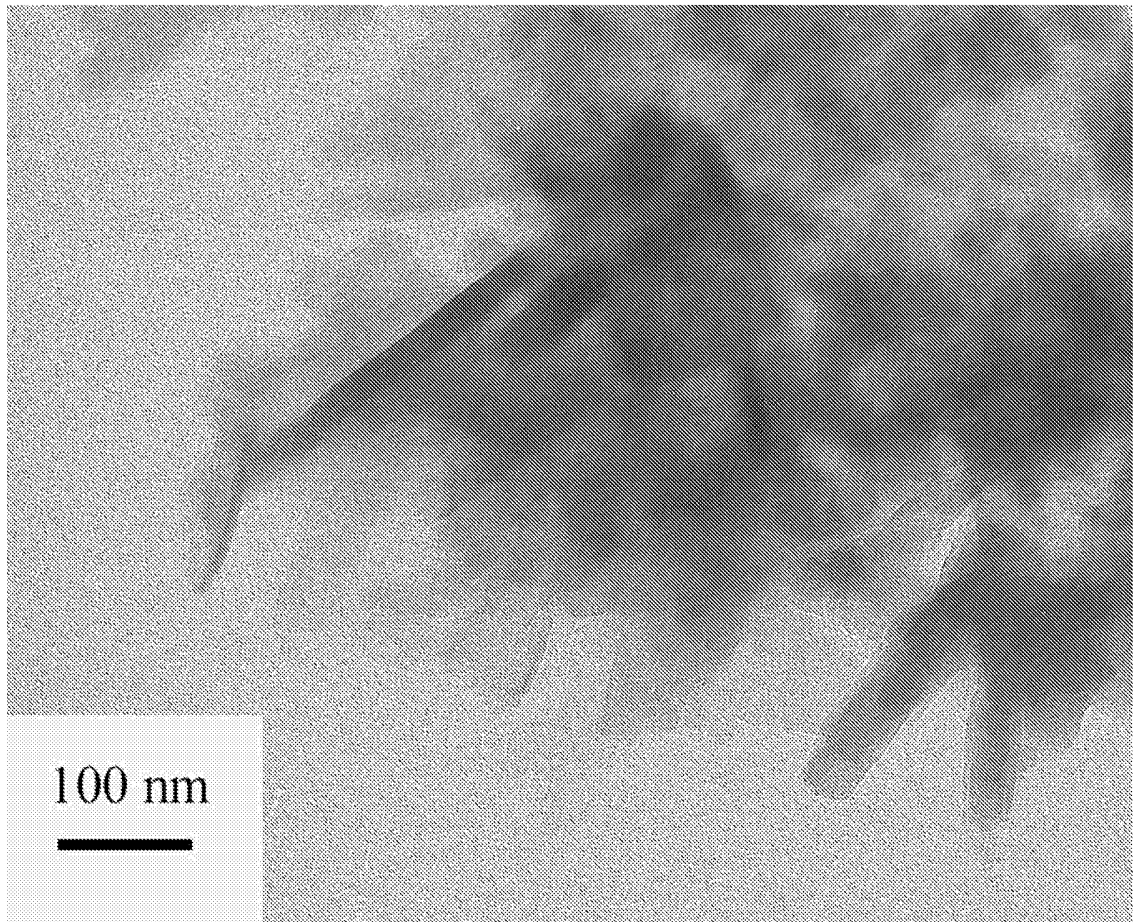


Figura 7

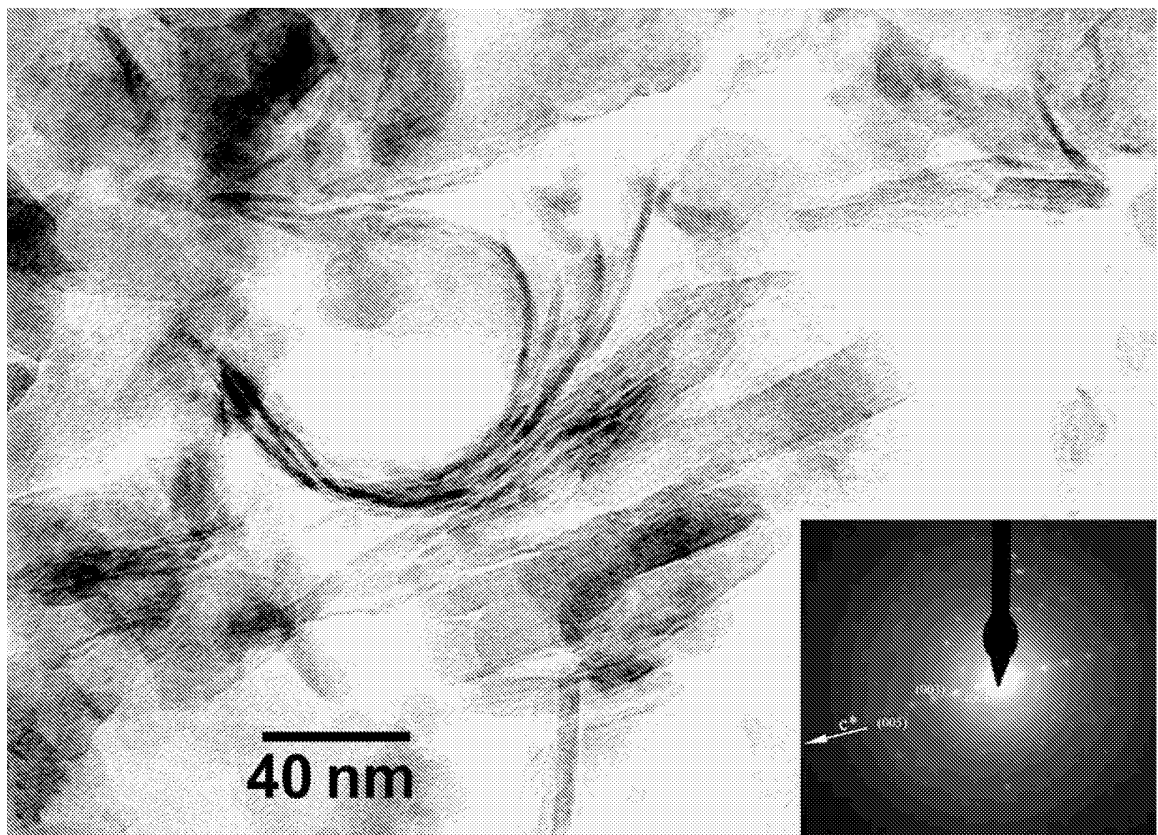


Figura 8

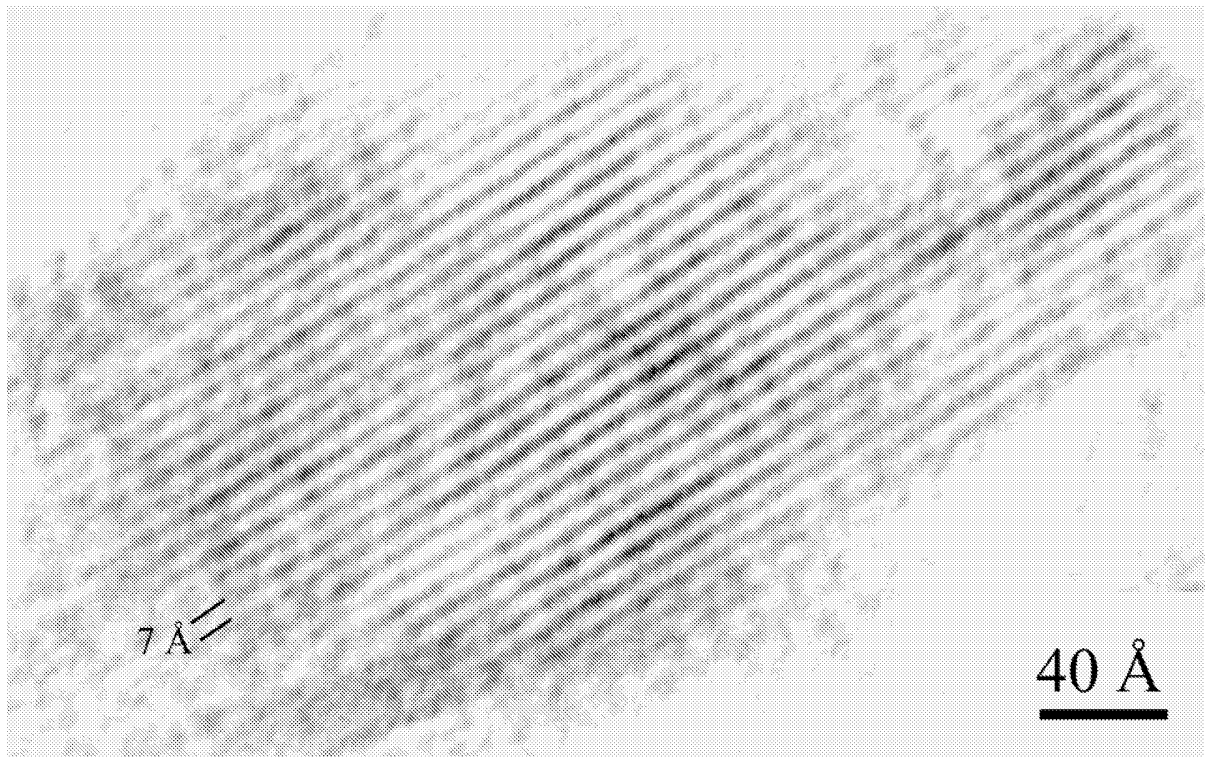


Figura 9

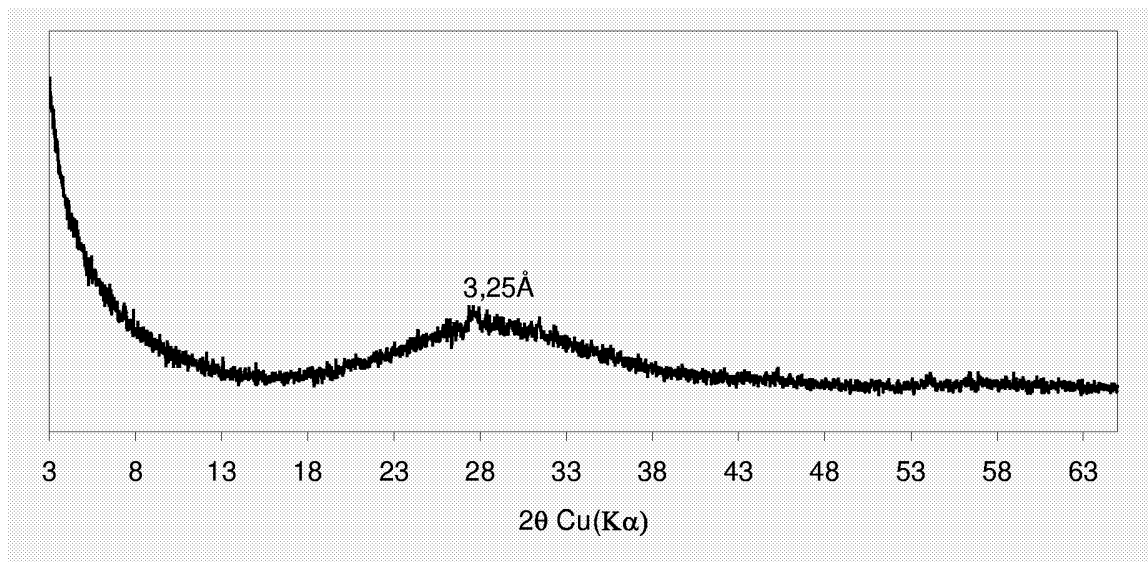


Figura 10

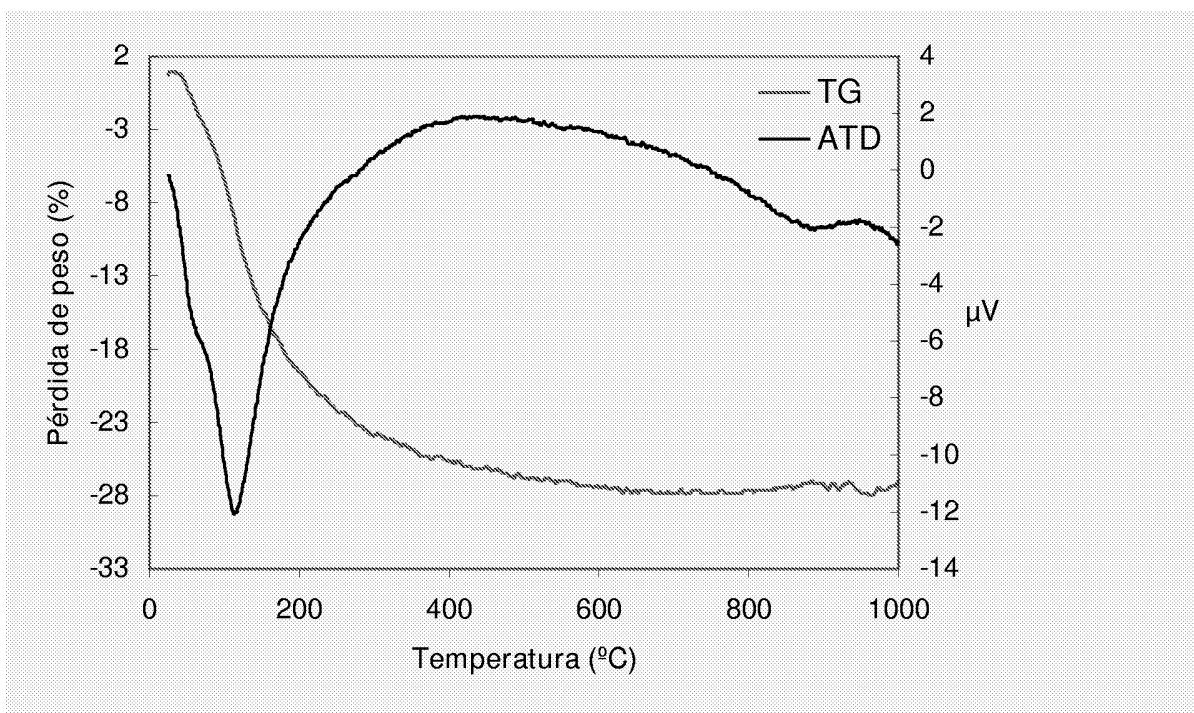


Figura 11

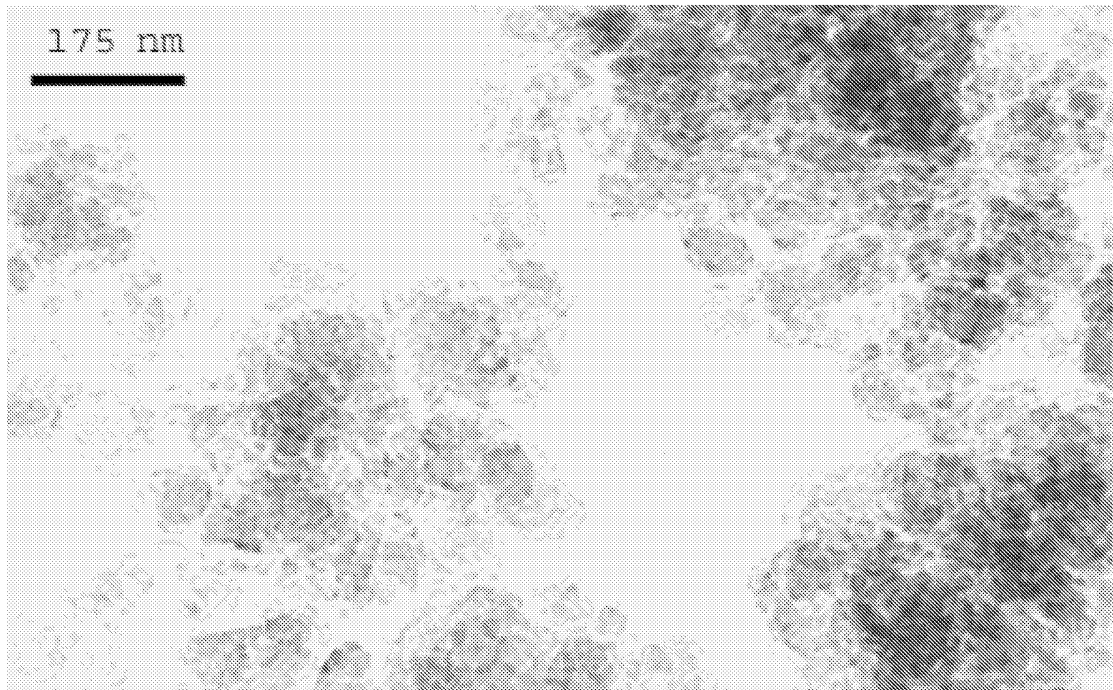


Figura 12

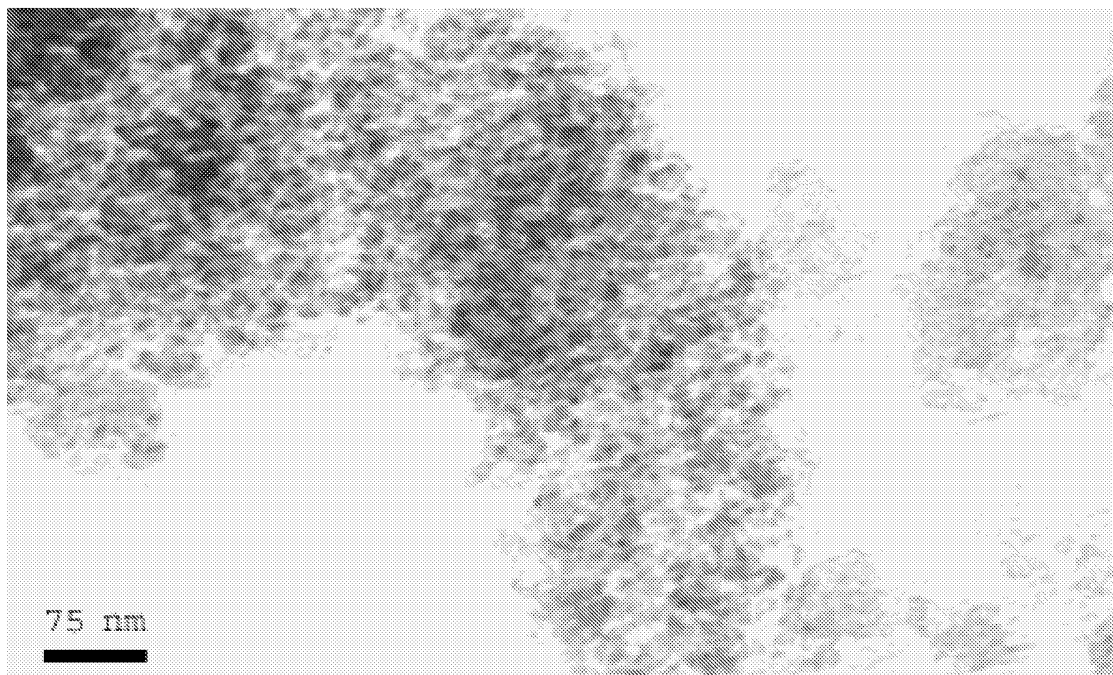


Figura 13

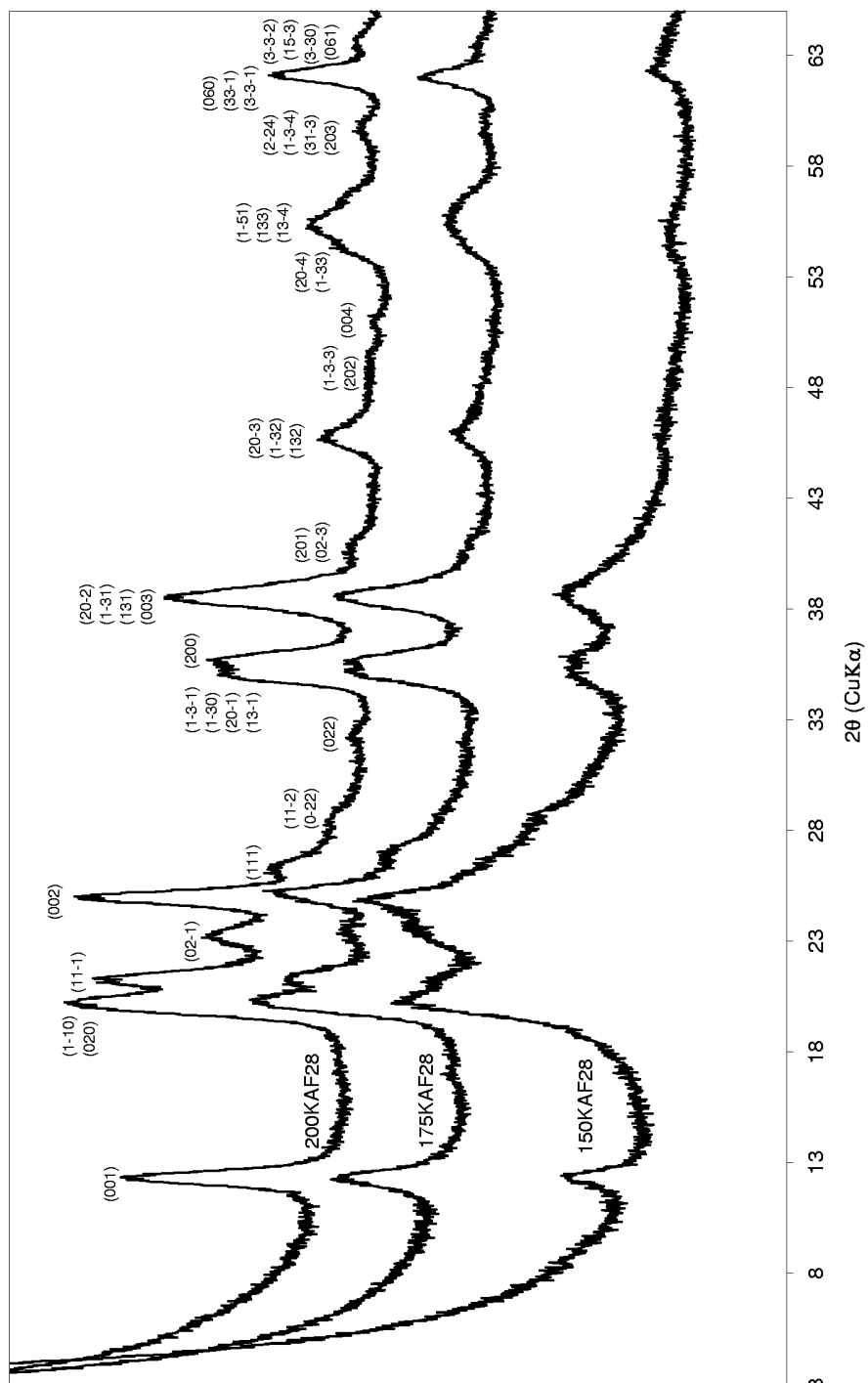


Figura 14

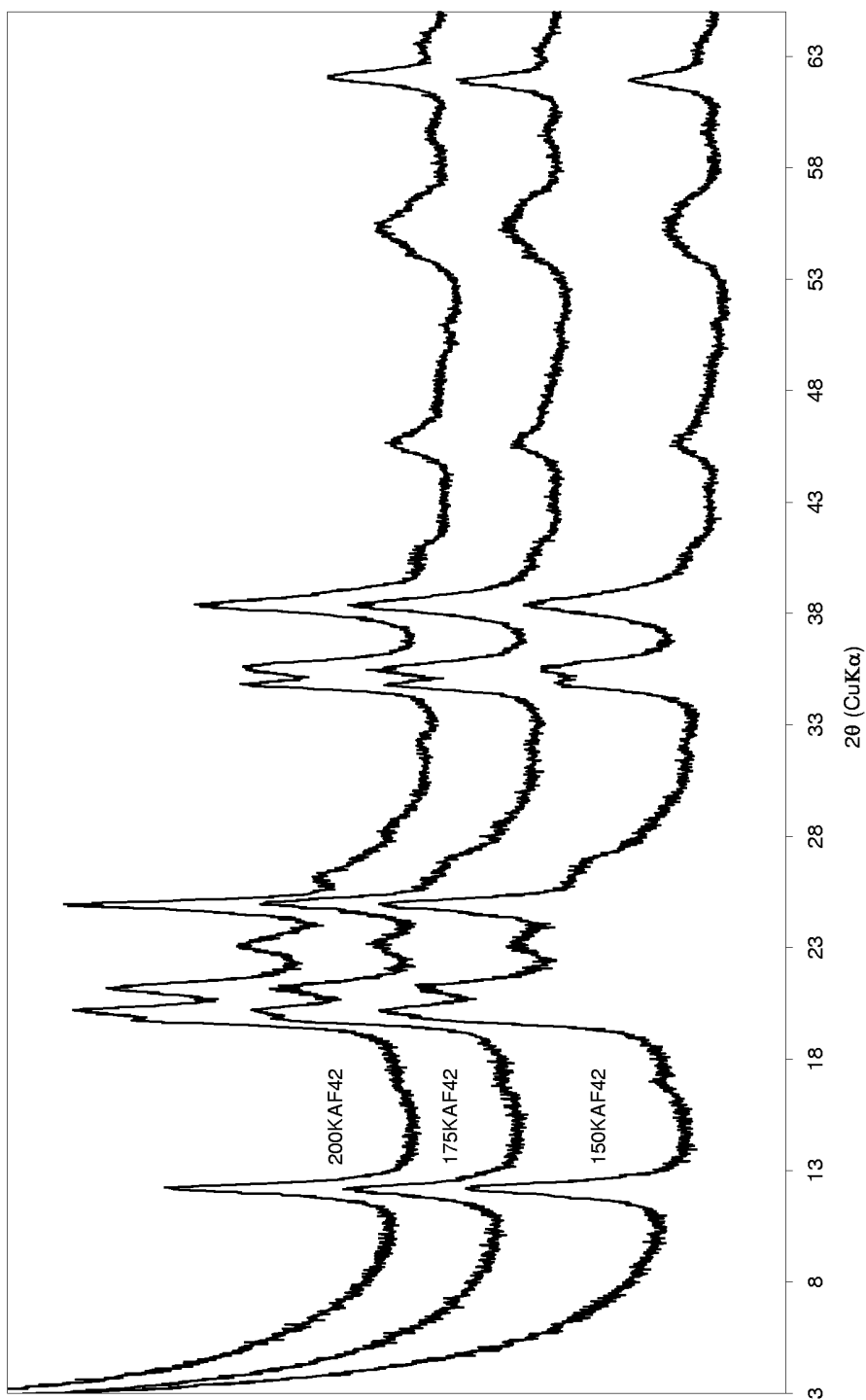


Figura 15

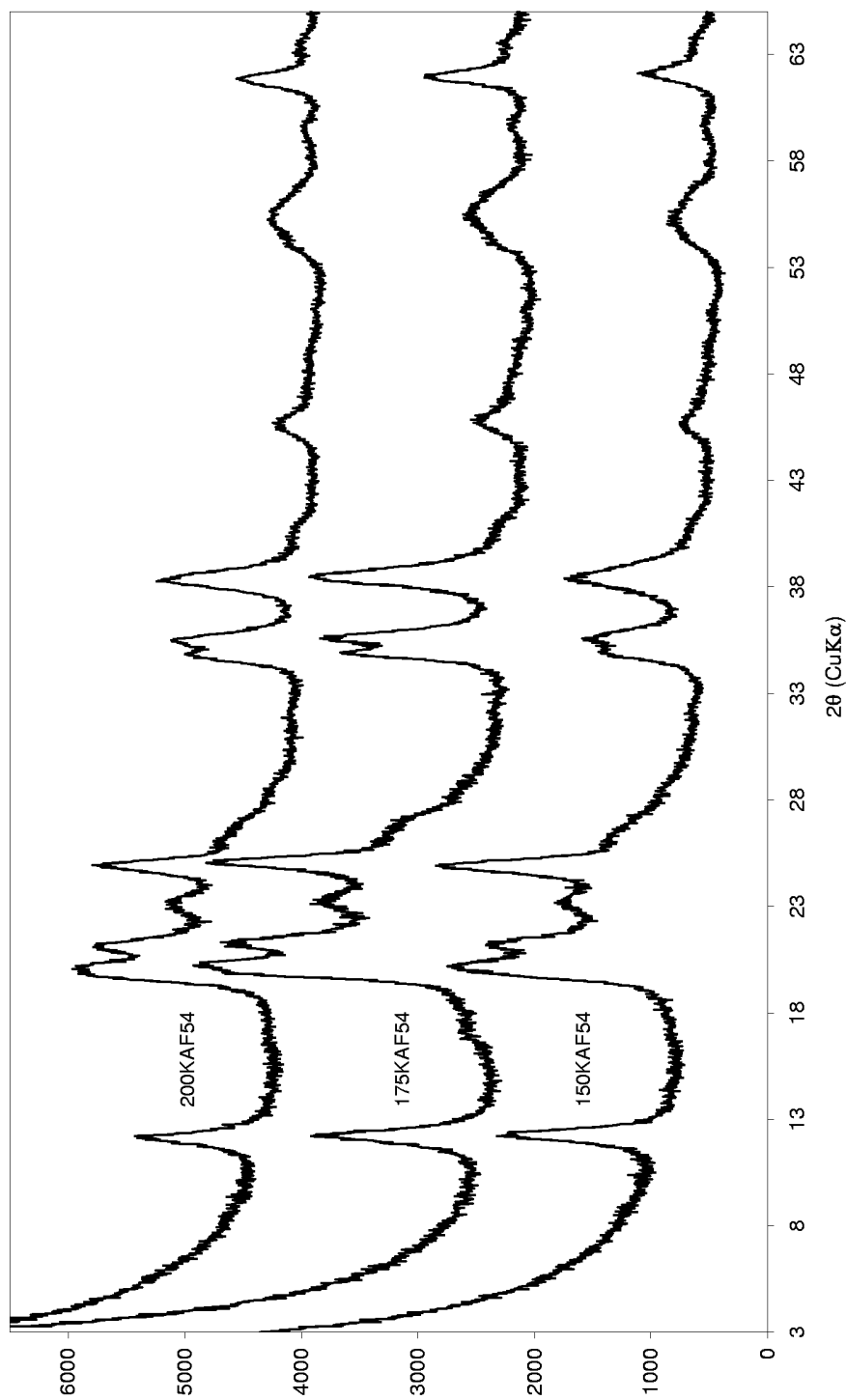


Figura 16

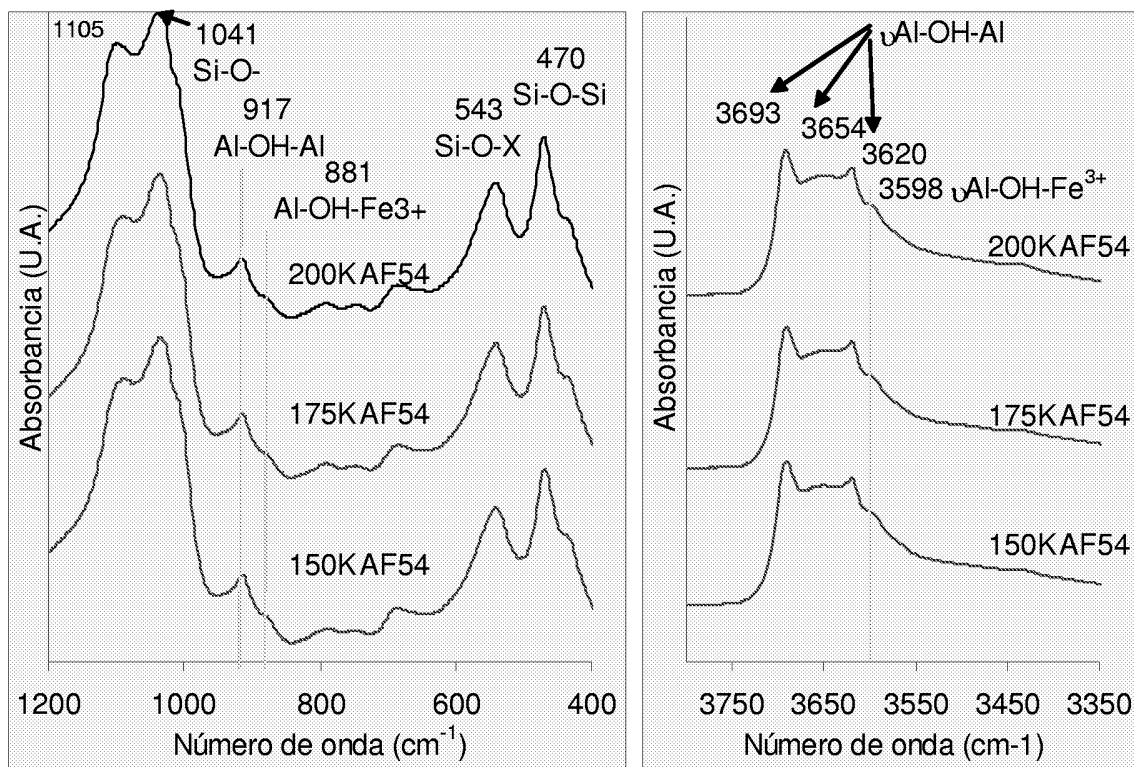


Figura 17

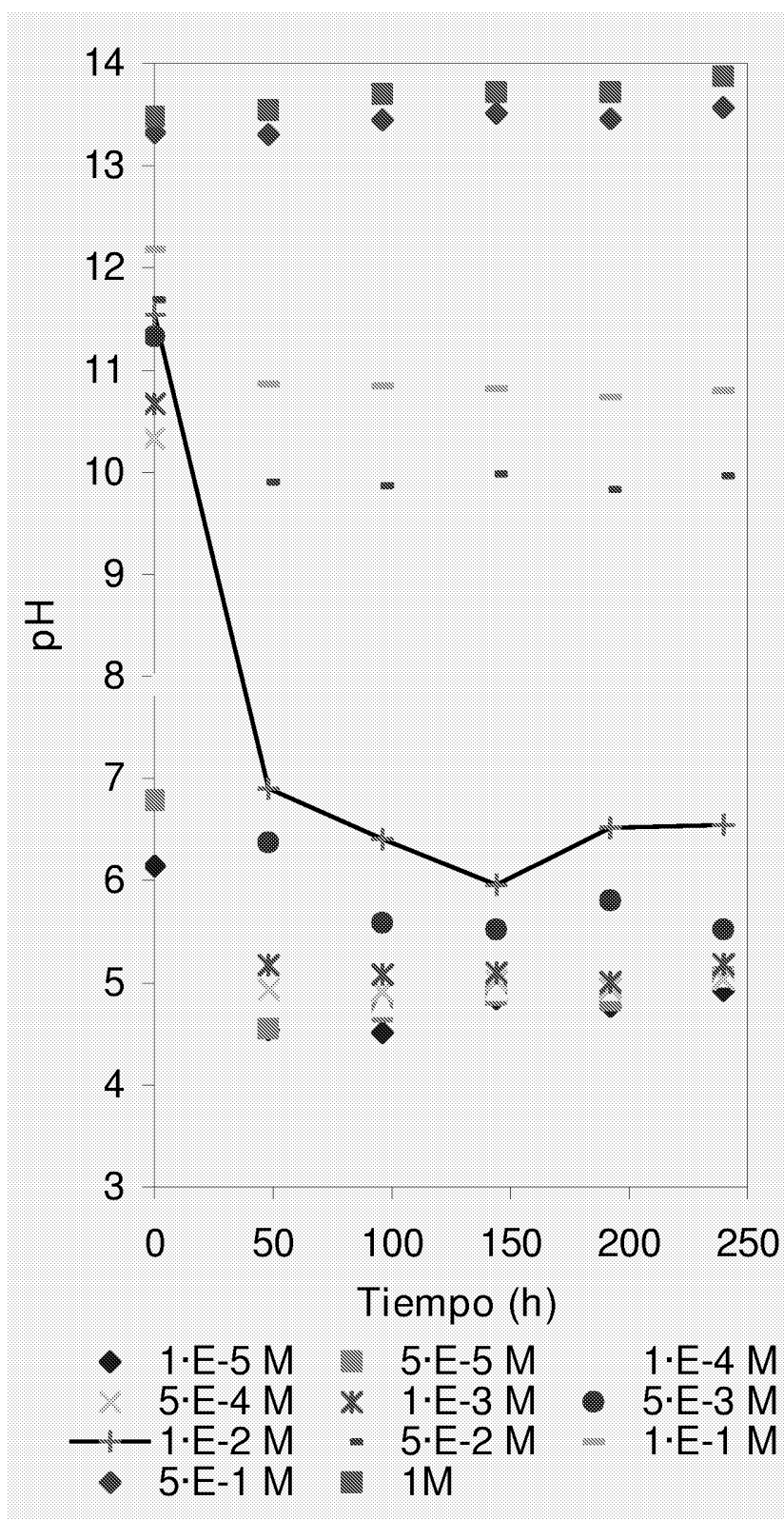


Figura 18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2005/070045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC ⁷ C01B33/26 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC ⁷ C01B, C04B, B01J, B82B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CIBEPAT, EPODOC, WPI, XPESP, HCAPLUS		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	IRIARTE, I. ET AL. "Synthesis of kaolinite with a high level Fe3+ for Al substitution" Clays and Clay Minerals. Febrero 2005. Vol.53 N°1 Páginas 1-10	1-9
A	PETIT, S.; DECARREAU, A. "Hydrothermal (200C°) Synthesis and Crystal Chemistry of Iron-Rich Kaolinites" Clay Minerals. 1990. Vol.25 Pages 181-196	1-9
A	BALAN, E. ET AL. "Quantitative measurement of paramagnetic Fe3+ in kaolinite" Clays and Clay Minerals. 2000. Vol.48 Pages 439-445	1-9
A	DELINEAU, T. ET AL. "FTIR reflectances vs. EPR studies of structural iron in kaolinites" Clays and Clay Minerals. 1994. Vol.42 Pages 308-320	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 JUL 2005 (28.07.2005)		Date of mailing of the international search report 12 AUG 2005 812.08.2005)
Name and mailing address of the ISA/ <p align="center">SPO</p>		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ ES 2005/070045

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁷ C01B33/26

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

CIP⁷ C01B, C04B, B01J, B82B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

CIBEPAT, EPODOC, WPI, XPESP, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
P,X	IRIARTE, I. ET AL. "Synthesis of kaolinite with a high level Fe ³⁺ for Al substitution" Clays and Clay Minerals. Febrero 2005. Vol.53 N°1 Páginas 1-10	1-9
A	PETIT, S.; DECARREAU, A. "Hydrothermal (200C°) Synthesis and Crystal Chemistry of Iron-Rich Kaolinites" Clay Minerals. 1990. Vol.25 Páginas 181-196	1-9
A	BALAN, E. ET AL. "Quantitative measurement of paramagnetic Fe ³⁺ in kaolinite" Clays and Clay Minerals. 2000. Vol.48 Páginas 439-445	1-9
A	DELINEAU, T. ET AL. "FTIR reflectances vs. EPR studies of structural iron in kaolinites" Clays and Clay Minerals. 1994. Vol.42 Páginas 308-320	1-9

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

28 Julio 2005 (28.07.2005)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

12 AGOSTO 2005 (12-08-2005)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

O.E.P.M.

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.

Nº de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

V. Balmaseda Valencia

Nº de teléfono + 34 91 3493048